

UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

Cu titlu de manuscris


C.Z.U.: 621.382/.383(043)

FURTUNĂ VADIM

**ELABORAREA DISPOZITIVELOR FOTOVOLTAICE PE BAZA
SEMICONDUCTORILOR ORGANICI/ANORGANICI**

**SPECIALITATEA: 134.01
FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR**

Teză de doctor în științe fizice

Conducător științific:  _____

Potlog Tamara, dr. în științe fizico –
matematice, conferențiar universitar

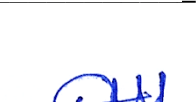
Membrii comisiei
de îndrumare:

 _____

Robu Ștefan, dr. în științe chimice,
conferențiar universitar

 _____

Nicorici Valentina, dr. în științe fizico-
matematice, conferențiar universitar

 _____

Maticiuc Natalia, dr. în filosofie
(chimie și tehnologia materialelor)

Autor:

 _____

Furtună Vadim

CHIȘINĂU, 2022

©Furtună Vadim, 2022

Cuprins

Adnotare	6
Annotation	7
Аннотация	8
Lista abrevierilor	9
Introducere	11
1. Stadiul actual al cercetărilor și realizărilor în domeniul ftalocianinelor metalice	21
1.1 Structura și sinteza ftalocianinelor. Sinteza ZnPc	21
1.2 Noțiuni despre Celulele Solare pe bază de Semiconductori Organici	32
1.2.1 Provocările actuale și progresele recente	40
1.3 Tehnologii de sinteză a straturilor subțiri de ftalocianină de zinc și caracterizarea acestora pentru aplicațiile fotovoltaice	42
1.3.1 Depunerea straturilor subțiri de ZnPc prin metoda evaporării și caracterizarea acestora pentru aplicațiile fotovoltaice	42
1.3.2 Procedee de depunere a straturilor subțiri din soluții chimice	46
1.4 Solubilitatea ftalocianinei de zinc în diferiți solvenți	53
1.5 Concluzii la capitolul 1	55
2. Tehnologia de sinteză a ftalocianinei de zinc și a straturilor subțiri pe baza acestora	57
2.1 Metoda de sinteză a ftalocianinei de zinc.....	57
2.2 Protocolul de măsurare a solubilității	58
2.3 Măsurarea solubilității	59
2.4 Determinarea coeficientului molar de extincție	61
2.5 Tehnologia depunerii straturilor subțiri din soluții	62
2.5.1 Depunerea straturilor subțiri prin centrifugare	62
2.5.2 Calcularea cantității de ZnPc depuse pe substrat prin metoda centrifugării	64
2.5.3 Nucleația și creșterea în straturile de ZnPc/FA obținute prin metoda centrifugării	66
2.5.4 Depunerea straturilor subțiri prin metoda picăturii	68
2.5.5 Nucleația și creșterea în straturile obținute prin metoda picăturii.....	70

2.6 Metode de analiză și cercetare	75
2.7 Concluzii la capitolul 2	77
3. Caracterizarea morfologică, structurală și optică a straturilor subțiri	78
3.1 Morfologia straturilor subțiri de ZnPc procesate din soluție și depuse prin centrifugare	78
3.2 Morfologia straturilor subțiri procesate din soluție și depuse prin metoda picăturii	82
3.3 Analiza structurală a straturilor subțiri prin difracție cu raze X.....	86
3.3.1 Impactul solventului asupra parametrilor structurali	87
3.3.2 Efectul grosimii asupra parametrilor structurali	91
3.3.3 Efectul dopării cu iod asupra parametrilor structurali	94
3.3.4 Efectul tratării termice	98
3.4 Analiza FTIR	103
3.5 Analiza Raman	105
3.6 Analiza XPS	107
3.7 Caracterizarea prin spectroscopie de absorbție moleculară în domeniul ultraviolet și vizibil (UV-VIS)	111
3.8 Concluzii la capitolul 3	115
4. Tehnologia de fabricare a dispozitivelor fotovoltaice cu straturi subțiri de ZnPc și ZnPc:PTCDI procesate din soluții chimice și studiul proprietăților electrice ale acestora.	116
4.1 Tehnologia de fabricare a dispozitivelor fotovoltaice pe baza straturilor procesate.....	116
4.2 Caracteristicile J-U ale structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al de tip diodă Schottky.....	119
4.3 Studierea dependenței capacității de tensiune	125
4.4 Caracteristicile curent-tensiune ale heterojuncțiunilor de volum ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:PTCDI/Al	127
4.5 Concluzii la capitolul 4	133
5. Proprietățile fotoelectrice ale structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/Al și ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/PTCDI/Al. Aplicații în fotovoltaică.....	135
5.1 Formarea și rolul stratului „interfacial” de oxid de aluminiu.....	135
5.2 Proprietățile fotoelectrice ale structurilor de tip Schottky ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I ₂ /Al ...	139
5.3 Proprietățile fotoelectrice ale structurilor pe baza heterojuncțiunii în volum ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/PTCDI/Al	146

5.4	Concluzii la capitolul 5	152
	Concluzii generale și recomandări	153
	Bibliografie	157
	Anexe	174
	Anexa 1. Lista publicațiilor științifice la tema tezei.....	175
	Anexa 2. Metode și tehnici implicate în caracterizarea straturilor subțiri.....	179
	Anexa 3. Date din spectrele IR ale straturilor subțiri de ftalocianină de zinc procesate din soluții.....	186
	Anexa 4. Informații despre subdiviziunea în care a fost elaborată teza; echipamentul folosit din alte subdiviziuni, centre științifice.....	190
	Declarația privind asumarea răspunderii	191
	Mulțumiri	192
	Curriculum Vitae	193

ADNOTARE

la teza de doctorat „**Elaborarea dispozitivelor fotovoltaice pe baza semiconductoarelor organici/anorganici**” prezentată de către **Furtună Vadim**, pentru conferirea titlului științific de doctor în științe fizice, specialitatea **134.01 „Fizica și Tehnologia Materialelor”**, Chișinău, 2022.

Structura tezei: Teza constă din introducere, 5 capitole, concluzii generale și recomandări, 243 surse bibliografice, 146 pagini de text de bază, 93 figuri, 16 tabele și 4 anexe (cu 6 figuri, 2 formule). Rezultatele prezentate în teză au fost publicate în 30 lucrări științifice: 7 articole (dintre care 2 în reviste internaționale cu factor de impact) și 23 rezumate la conferințe științifice internaționale.

Cuvinte cheie: ZnPc, acid formic, PTCDI, iod, heterojoncțiune în volum, structură de tip Schottky, celulă solară, interfață, conversia energiei solare, parametri fotovoltaici.

Domeniul de cercetare: Materiale organice și structuri pentru fotovoltaică, Fizica și Tehnologia Materialelor.

Scopul lucrării: Elaborarea și optimizarea tehnologiei de sinteză din soluții chimice, prin metoda centrifugării și metoda picăturii, a straturilor subțiri pe baza ftalocianinei de zinc, precum și studierea proprietăților structurale și optice ale straturilor obținute, pentru implementarea lor în producerea dispozitivelor fotovoltaice.

Obiectivele cercetării: Elaborarea protocolului de solubilizare a ZnPc și PTCDI; optimizarea regimurilor de sinteză și dopare a straturilor subțiri din soluții chimice, în vederea controlului proprietăților acestora pentru aplicații în fotovoltaică; investigarea corelațiilor existente între microstructură și proprietățile optice; optimizarea tehnologiei de obținere a dispozitivelor fotovoltaice.

Noutatea și originalitatea științifică a lucrării: Elaborarea și optimizarea regimurilor de sinteză a straturilor subțiri din soluții pe bază de ZnPc și PTCDI în FA, precum și a celor de dopare *in situ* a acestor straturi cu I₂; obținerea în premieră, din soluții, a dispozitivelor fotovoltaice de tipul diodei Schottky ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/Al cu valoarea tensiunii de circuit deschis 1.03 V, care e mai înaltă decât în cazul dispozitivelor obținute prin evaporare termică în vid; obținerea în premieră a dispozitivelor fotovoltaice, din soluții, de tipul heterojoncțiune în volum ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂:PTCDI/Al cu randament de conversie 2.4 %; elucidarea mecanismelor de interacțiune dintre solvent (FA), substanțele active (ZnPc, PTCDI) și dopant (I₂) în baza studiului complex al proprietăților morfologice, structurale, vibraționale și optice; stabilirea mecanismelor de transport al purtătorilor de sarcină prin dispozitivele realizate, cercetate la aplicarea câmpului electric și iluminare.

Problema științifică soluționată în această teză de doctorat este elaborarea tehnologiei de fabricare cu costuri de producție reduse a celulelor solare organice pe bază de ZnPc și ZnPc:PTCDI, elucidarea principiilor fizice de funcționare și găsirea de soluții pentru creșterea eficienței de conversie a energiei solare în energie electrică.

Semnificația teoretică a lucrării constă în elucidarea proceselor fizice, care permit controlul efectiv asupra nucleației și creșterii straturilor subțiri din soluții chimice, formarea interfeței structurilor pe bază de ZnPc, de tip dioda Schottky și de tip heterojoncțiune ZnPc:PTCDI și clarificarea nuanțelor procesului de transfer de sarcină electrică de la interfața structurilor.

Valoarea aplicativă constă în elaborarea și optimizarea tehnologiei de preparare a structurilor pe bază de ZnPc de tip diodă Schottky și de tip heterojoncțiune în volum ZnPc:PTCDI (atât nedopate cât și dopate cu iod) cu o eficiență de conversie mai mare decât cea a dispozitivelor obținute prin evaporare termică în vid înalt.

Implementarea rezultatelor: Rezultatele științifice obținute pot fi implementate în procesul instructiv-educativ la Institutul de Cercetare și Inovare al Universității de Stat din Moldova.

ANNOTATION

of the doctoral thesis "**Development of photovoltaic devices based on organic/inorganic semiconductors**", presented by **Furtuna Vadim** for conferring the scientific title of Doctor in Physics, specialty **134.01- "Physics and Material's Technology"**, Chisinau, 2022.

The structure of the thesis: The thesis consists of introduction, 5 chapters, general conclusions and recommendations, 146 basic text pages, 243 bibliographic sources, 16 tables, 93 figures and 4 annexes. The obtained results are published in 30 scientific papers: 7 articles (2 of which are published in international journals with IF) and 23 abstracts at international scientific conferences.

Keywords: ZnPc, formic acid, PTCDI, iodine, bulk heterojunction, Schottky diode, solar cell, interface, solar energy conversion, photovoltaic parameters.

Field of research: organic materials and structures for photovoltaics, Physics and Technology of Materials.

The goal of the thesis: The development and the optimization of the technology of ZnPc based thin films synthesis from chemical solutions, by spin coating and drop casting methods, as well as the study of structural and optical properties of the obtained layers for its implementation in the production of photovoltaic devices.

The objectives of the thesis: The development of the protocol of solubilization for ZnPc and PTCDI; optimization of the synthesis and doping regimes of the thin films in order to control their physical properties for photovoltaic applications; the investigation of the correlations between microstructure and optical properties; the optimization of the technological regime for fabrication of the photovoltaic devices.

Novelty and scientific originality: The development and the optimization of ZnPc and PTCDI thin films synthesis regimes from chemical solution, as well as *in situ* iodine doping regimes of these layers; synthesis for the first time, from solutions, of photovoltaic devices based on ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/Al Schottky diode with the value of open circuit voltage 1.03 V, higher than in the case of devices obtained by thermal evaporation in vacuum; The obtaining for the first time of the photovoltaic devices based on ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂:PTCDI/Al bulk heterojunction with conversion efficiency 2.4%; elucidation of the interaction mechanisms between the solvent (FA), the active substances (ZnPc and PTCDI) and the dopant (I₂) based on the complex study of morphological, structural, vibrational and optical properties; establishing of the transport mechanisms of the electrical carriers through the developed devices at the application of the electric field and light.

Scientific problem solved in this doctoral thesis is the development of manufacturing technology with low production costs of organic solar cells based on ZnPc and ZnPc: PTCDI, the understanding of the physical principles of operation and the finding of solutions to increase the efficiency of solar energy conversion of the devices.

The theoretical significance of the thesis consists in elucidating the physical processes which allow effective control over nucleation and growth of thin layers from chemical solutions, the controlled formation of the interface of structures based on ZnPc Schottky diode and ZnPc:PTCDI bulk heterojunction, and clarifying the nuances of electric charge transfer process from the interface.

The applicative value of the thesis consists in the elaboration and optimization of the technology of the preparation of ZnPc Schottky diode and ZnPc: PTCDI bulk heterojunction devices with a higher conversion efficiency compared to the efficiency of the devices obtained by thermal evaporation in high vacuum.

Implementation of the results: The obtained scientific results can be implemented in the educational process at the Research and Innovation Institute of the State University of Moldova.

АННОТАЦИЯ

диссертации «Разработка фотовольтаических приборов на основе органических/неорганических полупроводников», представленной Вадимом Фуртунэ для присвоения ученой степени доктора физических наук по специальности 134.01 «Физика и технология материалов», Кишинёв, 2022 год.

Структура диссертации: Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов и рекомендаций, списка литературы из 243 публикаций, 146 страниц основного текста, 93 рисунков, 16 таблиц и 4 приложения. Полученные результаты опубликованы в 30 научных работах: 7 научных статей (2 из которых опубликованы в международных журналах с импакт-фактором) и 23 тезисов на международных научных конференциях.

Ключевые слова: ZnPc, муравьиная кислота, PTCDI, иод, объемный гетеропереход, диод Шоттки, граница раздела, преобразование солнечной энергии, фотовольтаические параметры.

Область исследования: органические материалы и структуры для фотоэлектрической энергетики, физика и технология материалов.

Цель работы: разработка и оптимизация технологии синтеза тонких слоев на основе ZnPc из химических растворов, а также исследование структурных и фотоэлектрических свойств полученных слоев для их внедрения в производство фотовольтаических приборов.

Задачи исследования: разработка протокола растворимости ZnPc и PTCDI; оптимизация режима синтеза и легирования тонких слоев с целью управления их свойствами для фотоэлектрических применений; исследование корреляции между микроструктурой и оптическими свойствами; оптимизация технологии получения фотовольтаических приборов.

Новизна и научная оригинальность работы: разработка и оптимизация режимов синтеза тонких слоев из растворов на основе ZnPc и PTCDI в FA, а также легирования *in situ* данных слоев йодом; впервые получены, из раствора, фотовольтаические устройства на основе диода Шоттки ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/Al с величиной напряжения холостого хода 1,03 В, что выше чем у приборов полученных термическим испарением в вакууме и на основе гетероперехода ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂:PTCDI/Al с эффективностью преобразования 2,4%; определены механизмы взаимодействия между растворителем (FA), активными веществами (ZnPc, PTCDI) и примесью (I₂); установлены механизмы токопрохождения через разработанные приборы, при изменении электрического поля и освещении.

Решённая научная проблема: разработана технология производства органических солнечных элементов с низкими затратами на основе тонких слоев ZnPc и ZnPc:PTCDI, установлены физические принципы работы и найдены решения для повышения эффективности преобразования солнечной энергии.

Теоретическая значимость работы состоит в выяснении физических процессов, позволяющие контролировать образование зародышей и рост тонких слоев из химических растворов, формировать границ раздела кристаллитов и процесс переноса электрического заряда через границ раздела.

Прикладное значение состоит из разработки и оптимизации технологии изготовления фотовольтаических приборов на основе ZnPc, диода Шоттки и объемного гетероперехода ZnPc:PTCDI (легированных и нелегированных йодом), с более высокой эффективностью преобразования по сравнению с эффективностью устройств полученных термическим испарением в высоком вакууме.

Внедрение научных результатов: полученные научные результаты могут быть внедрены в учебно-образовательный процесс в Молдавском госуниверситете.

LISTA ABREVIERILOR

AES	spectroscopia de electroni Auger
AF	anhidrida ftalică
AFM	microscopia de forță atomică
BC	banda de conducție
BG	band gap (banda interzisă)
BV	banda de valență
CD	curent direct
CN – PPV	Cyano-Polyphenylene vinylene
CSSA	celule solare pe bază de semiconductori anorganici
CSSO	celule solare pe bază de semiconductori organici
DFT	teoria densității funcționale
DMF	dimetilformamidă
DMPU	<i>N,N'</i> -Dimetilpropilenureea
DMSO	dimetilsulfoxid
DNT	teoria dinamică a nucleației
FA	acid formic
FF	factor de umplere (fill factor)
FI	ftalimidă
FN	ftalonitril
FTIR	spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier
FWHM	lărgimea la semi-înălțime a maximului de difracție
H ₂ Pc	ftalocianină nemetalizată
HDMS	hexametildisilazan
HOMO	highest occupied molecular orbital
IR	infraroșu
ITO	indium tin oxide
J _{sc}	densitatea curentului de scurtcircuit
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MEH – PPV	Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]
MePc	metalfalocianină

NMP	N-metil-2-pirolidona
P3HT	poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)
PANI	polianilină
PEDOT:PSS	poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate
PTCDI	<i>N,N'</i> -Bis(3-pentyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide)
SEM	microscopia electronică de scanare
SO	semiconductor organic
TCN	teoria clasică a nucleației
TFA	acid trifluoroacetic
U_{CD}	tensiunea de circuit deschis
UV	ultraviolet
UV-VIS	ultraviolet-vizibil
VIS-NIR	vizibil – infraroșu apropiat
XPS	spectroscopia de fotoelectroni de raze X
XRD	difracția de raze X
ZnPc	ftalocianină de zinc

Introducere

Actualitatea și importanța problemei abordate

În ultimii ani, a fost înregistrată o creștere considerabilă a interesului față de utilizarea semiconductorilor moleculari organici în electronică. Acest lucru se datorează prețurilor accesibile ale materialelor în cauză, posibilității de a aplica straturile lor subțiri pe substraturi flexibile, de a le depune pe suprafețe mari ș.a. În anii '60 ai secolului precedent, a început o adevărată "explozie" în domeniul cercetării cristalelor moleculare, urmărindu-se obținerea de materiale organice semiconductoare de tip n sau p și investigarea transportului electronic în aceste materiale [1,2]. Cu toate acestea, abia recent a apărut un adevărat „boom” științific și tehnic în legătură cu posibilitatea utilizării materialelor organice în electronică ca o alternativă reală la utilizarea semiconductoarelor tradiționale. Materialele organice sunt considerate promițătoare pentru utilizarea în electronică și fonică datorită tehnologiilor lor de procesare relativ simple, ieftine și diverse, comparativ cu cele ale materialelor anorganice. Cercetările legate de proiectarea, sinteza și studiul proprietăților funcționale ale noilor materiale moleculare organice, în special ale materialelor fotovoltaice, luminescente și fluorofore, determină în mare măsură progresul științific și tehnologic modern. Acestea se numără printre prioritățile științifice globale și sunt implementate intens în întreaga lume. Moleculele și polimerii organici cu proprietăți semiconductoare permit realizarea de dispozitive și circuite electronice cum ar fi tranzistoare cu efect de câmp [2-8], celule solare [9-11], dispozitive de emisie- LED-uri și laseri [12-15], dispozitive de afișaj [16-18] pe o gamă largă de substraturi, inclusiv substraturi flexibile. Există speranța ca electronica organică să ofere o alternativă ieftină bateriilor solare bazate pe siliciu. Conform calculului, costul pentru 1 kW/h produs de bateriile organice ar trebui să fie de 1-2 cenți [19]. Cele mai promițătoare sunt celulele solare în care amestecurile de semiconductori organici de tip p și n sunt utilizate ca material activ, solubil în solvenți organici. Acest lucru permite ca materialele date să fie imprimate pe substraturi polimerice flexibile. Această tehnologie este deja dezvoltată și intensiv folosită de multe companii occidentale [20].

Structura semiconductrilor organici constă în unități moleculare sau polimerice care au ca principală caracteristică legăturile π -conjugate. Acest tip de legături dă naștere unor orbitali delocalizați, care pot fi ocupați sau liberi. Datorită acestei structuri, semiconductorii organici permit transportul electric și interacționează cu lumina. Spre deosebire de semiconductorii anorganici, în cei organici structura solidă se datorează existenței unor interacțiuni slabe, în principal Van der Waals și dipol-dipol, între molecule sau lanțuri polimerice. Dintre semiconductorii moleculari cu conducție de tip p ,

cei mai utilizați sunt: pentacenul (P5), rubenul, structurile moleculare care au la bază inelul tiofen (6T, DH-6T, DH-4T, benzodithiofen: BDT, derivați ai andratiofenului-ADT), ftalocianinele, metal-ftalocianinele ș.a. Multe variante de materiale organice cu conducție de tip *n* se bazează pe oligotiofene cu nivele energetice moleculare modificate prin substituție cu grupări cyan, perfluoroalkyl/aryl și alkyl/arylcarbonyl. O altă clasă de semiconductori organici de tip *n* sunt cei bazați pe naftalen și perylen. Mobilități foarte bune ($2-4.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) s-au obținut pentru fulerene (C60) depuse pe un strat monoatomic de pentacen. S-au realizat progrese semnificative în celulele solare organice prin utilizarea fulerenului C60 ca material acceptor în combinație cu ftalocianine metalice. Cele mai fiabile sunt sistemele C60/MPc (M = Cu, Zn) care indică eficiența conversiei luminii de 2,0-2,5% [21]. Unii autori au obținut o eficiență de conversie de cca 4,56% pentru sistemul C60/ftalocianină de zinc (ZnPc) [22]. Astăzi se cercetează intens în domeniul celulelor fotovoltaice multijonctiune (în general cu jonctiune triplă sau cvadruplă) folosite mai ales în lumină concentrată și al celulelor perovskite care au avut o creștere semnificativă a eficienței într-un interval mic de timp, crescând de la 12% în 2013 la aproape 17% în 2020, datorită utilizării în fabricație a stratului transportator de goluri pe baza ftalocianinei de zinc [23]. Celulele perovskite sunt pline de promisiuni, dar posedă și unele neajunsuri, cum ar fi stabilitatea slabă la condițiile ambientale și recorduri menționate pentru eșantioane cu suprafațe de câțiva milimetri pătrați. Deci, problema dezvoltării noilor materiale cu proprietăți absorbante puternice, realizate prin tehnici cu cost redus și cu eficiența de conversie ridicată, rămâne încă nerezolvată.

Compușii organici și asociațiile supramoleculare stau la baza obținerii noilor materiale pentru energia fotovoltaică. Din gama largă de compuși organici, drept combinații ce posedă excelente molecule donoare de purtători de sarcină electrică, pot fi evidențiate metalftalocianinele nesubstituite (MePc), precum și cele modificate/funcționalizate. De obicei, celulele solare pe bază de ftalocianine sunt produse prin depunere din vapori, în pofida faptului că depunerea din soluții (de exemplu prin spin-coating sau drop-casting) este mai ieftină și oferă mai multe posibilități de control asupra structurii peliculelor. Prin depunerea din soluții, diferiți parametri (precum temperatura, solventul ș.a.) pot afecta formarea autoorganizată a structurii în procesele de nucleație și creștere din timpul cristalizării. Motivul pentru care metoda depunerii din vapori este mai frecvent utilizată, rezidă în solubilitatea scăzută a MePc-lor în majoritatea solventilor. Mai mult decât atât, procesele de nucleație și creștere a agregatelor de metalftalocianine din soluții sunt foarte complicate și încă nu sunt pe deplin elucidate. Pentru prepararea peliculelor de MePc din soluții, este necesară găsirea solventilor potriviți și optimizarea tehnicilor de depunere, precum drop-casting (depunere din picături pe substrat fixat) și

spin-coating (depunere din picături pe substrat mobil). Este necesară înțelegerea proceselor de nucleație și creștere, agregare, precipitare, cristalizare și utilizarea acestor cunoștințe pentru producerea nanostructurilor calitative de care depind performanțele celulelor solare pe bază de semiconductri organici (CSSO). Ftalocianinele alcătuiesc un grup numeros de substanțe sintetice, analogice porfirinelor naturale, precum clorofila, hemul din sânge și altele. Aceste combinații atrag atenția deosebită a cercetătorilor deja de mai bine de 90 de ani. În decursul acestui interval de timp au fost sintetizați și identificați mii de noi liganzi ftalocianinici și de complecși ai acestora cu metalele aflate în diferite stări de oxidare, care se cercetează intens în cadrul chimiei organice, fizice și celei a compușilor coordinativi. Printre altele, aceste combinații sunt propuse în calitate de modele moleculare pentru studierea comportamentului porfirinelor naturale în diverse procese fotofizice și fotochimice. Interesul ridicat, manifestat față de ftalocianine se explică prin multitudinea proprietăților utile ale acestora. Deja a devenit tradițională utilizarea acestor combinații în calitate de coloranți și pigmenți fotostabili [24], precum și în calitate de catalizatori în procesele chimice, electrochimice și fotochimice [25]. Există perspectiva de utilizare a lor în electrofotografiere și imprimarea cu jet, în fotodiagnoza și terapia bolilor oncologice [26], în calitate de materiale pentru senzori de detecție a gazelor nocive ș.a.

În calitate de materiale acceptoare de electroni, pentru obținerea dispozitivelor fotovoltaice cu dublu strat, multistrat și cu heterojuncțiuni în volum, cele mai frecvent utilizate sunt fulerenul (C_{60}) și derivații funcționali ai acestuia, datorită afinității lor electronice înalte și a performanțelor promițătoare ale dispozitivelor produse. Fulerenele precum $PC_{71}BM$ sunt esențiale ca material acceptor de electroni în bulk – heterojuncțiunile performante ale celulelor solare, însă materialele date absorb foarte slab lumina vizibilă, micșorând volumul fracțiunii ocupate de materialul donor cu putere mare de absorbție. Mai mult decât atât, fulerenele au o capacitate mică de tunelare, restricționând dezvoltarea sistemelor conjugate pentru multe structuri electronice atractive creării tensiunilor mai înalte. Cercetări recente au fost efectuate în vederea înlocuirii acestor fulerene cu molecule organice care ar contribui la o mai bună tunelare electronică și o mai bună absorbție a luminii. S-a constatat că, pe lângă alți candidați, în calitate de potențiale materiale acceptoare de electroni pot servi derivații perilenului [27], care posedă o bună stabilitate chimică și o înaltă afinitate pentru electroni.

Interesul deosebit față de ftalocianine și derivații perilenului este confirmat de publicarea numeroaselor articole științifice, manuale, reviste și monografii. Dintre monografiile internaționale, necesită subliniere lucrările [28-30] ș.a. Întrebările legate de sinteza și cercetarea ftalocianinelor sunt analizate detaliat în numeroasele ediții ale „The Porphyrin Handbook” [31] și în jurnalul specializat

„Journal of Porphyrins and Phthalocyanines”, care se editează începând cu anul 1997. Interesul cercetărilor fundamentale și al celor aplicative pentru materialele date se datorează, îndeosebi, potențialului de aplicare a acestora pentru producerea și designul dispozitivelor fotovoltaice. Prin urmare, cercetarea acestor materiale este pe deplin justificată de proprietățile lor fizico-chimice promițătoare pentru contribuția la soluționarea, cel puțin parțială, a anumitor probleme medicale și energetice actuale.

În lucrarea dată, dintre multitudinea posibilităților de sinteză a dispozitivelor fotovoltaice, a fost selectată și aplicată metoda de sinteză bazată pe procesarea materialelor semiconductoare organice din soluții chimice. Pentru producerea dispozitivelor de tip Schottky, în calitate de material semiconductor de bază a fost utilizată substanța organică ZnPc (ftalocianina de zinc). Pentru producerea hetero-joncțiunilor în volum, în calitate de donor de electroni s-a utilizat ftalocianina de zinc, iar derivatul funcțional al perilenului – PTCDI a fost utilizat ca acceptor de electroni.

Scopul și obiectivele tezei

Lucrarea are ca scop principal elaborarea și optimizarea tehnologiei de sinteză din soluții chimice, prin metoda centrifugării și metoda picăturii, a straturilor subțiri pe baza ftalocianinei de zinc, precum și studierea proprietăților structurale și optice ale straturilor obținute, pentru implementarea lor în producerea dispozitivelor fotovoltaice.

Pentru atingerea scopului propus au fost stabilite următoarele obiective:

- Elaborarea protocolului de solubilizare a ftalocianinei de zinc și a PTCDI;
- Optimizarea regimurilor de sinteză a straturilor subțiri din soluții chimice prin metoda centrifugării și metoda picăturii, pornind de la studiul morfologiei, structurii și compoziției chimice a straturilor sintetizate;
- Studierea condițiilor de dopare a straturilor subțiri, în vederea controlului proprietăților acestora pentru aplicații în fotovoltaică;
- Investigarea corelațiilor existente între microstructură și proprietățile optice;
- Elaborarea dispozitivelor fotovoltaice de tip Schottky pe baza straturilor de ftalocianină de zinc procesate din soluții și studiul proprietăților electrice și fotoelectrice ale acestora;
- Elaborarea dispozitivelor fotovoltaice de tip heterojoncțiune în volum pe baza straturilor cu compoziție mixtă de ftalocianină de zinc și PTCDI; studiul proprietăților electrice și fotoelectrice ale acestora.

Noutatea și originalitatea științifică a rezultatelor:

În premieră au fost obținute următoarele rezultate:

- A fost demonstrată experimental posibilitatea și eficiența utilizării solventului FA (acid formic) pentru procesarea straturilor subțiri de ftalocianină de zinc și a straturilor cu compoziție mixtă ZnPc:PTCDI, aplicabile în elaborarea dispozitivelor fotovoltaice.
- Au fost elaborate și optimizate regimurile tehnologice de sinteză a straturilor semiconductoare prin procesare din soluții și s-au obținut straturi subțiri pe bază de ZnPc și PTCDI atât dopate, cât și nedopate prin metodele centrifugării și picăturii;
- S-a demonstrat posibilitatea dopării cu iod, în soluții, a straturilor de ZnPc și a straturilor cu compoziție mixtă de ZnPc și PTCDI.
- S-au descris mecanismele proceselor de nucleație și creștere a straturilor subțiri ZnPc/FA și ZnPc:PTCDI/FA, atât dopate cât și nedopate cu iod;
- A fost efectuat studiul complex al proprietăților morfologice, structurale, vibraționale și optice ale straturilor subțiri de ZnPc și ale materialelor compozite ZnPc:PTCDI nedopate și dopate cu I₂ și s-au elucidat mecanismele de interacțiune dintre solvent, substanțele active și dopant.
- S-au obținut, prin procesare din soluții chimice, dispozitive fotovoltaice de tipul diodei Schottky ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/Al cu valoarea tensiunii de circuit deschis 1.03 V și densitatea curentului de scurtcircuit 8.2 μA/cm², valori mai înalte decât cele ale dispozitivelor de tip diodă Schottky obținute prin evaporare termică în vid;
- S-au obținut, prin procesare din soluții, dispozitive de tipul heterojoncțiune în volum ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂:PTCDI/Al cu randament de conversie 2.4 %.

Importanța teoretică și valoarea aplicativă

Structurile studiate în această lucrare sunt de mare interes pentru electronica organică. Importanța teoretică a tezei este determinată de faptul că rezultatele obținute contribuie la dezvoltarea cunoștințelor fundamentale despre proprietățile fizice ale structurilor semiconductoare organice bazate pe complexe supramoleculare de ftalocianină metalică. Contribuțiile semnificative aduse în domeniul auto-asamblării au facilitat înțelegerea principiilor din spatele interacțiunilor intermoleculare și, prin urmare, au condus la dezvoltarea de noi materiale funcționale. Setul de date stabilit în această lucrare între morfologia, structura și proprietățile optice ale straturilor subțiri de ZnPc pure, ZnPc:I₂, ZnPc:PTCDI și ZnPc:I₂:PTCDI procesate din soluție, sunt importante pentru căutarea țintită a compușilor ftalocianinici cu conductivitate înaltă, necesari pentru optimizarea parametrilor și a designului dispozitivelor optoelectronice moderne. De asemenea, formarea interfeței structurilor de tip dioda Schottky pe baza de ZnPc și a celor de tip heterojoncțiune în volum pe bază de ZnPc:PTCDI,

stabilirea conexiunii între structura acestor straturi pe suprafața ITO și clarificarea nuanțelor procesului de transfer de sarcină electrică de la interfața structurilor, pot fi folosite nu numai în realizarea celulelor solare organice ci și pentru a îmbunătăți caracteristicile tranzistoarelor cu efect de câmp pentru afișaje ș.a.

Rezultate științifice principale înaintate spre susținere

- Impactul solventului protic FA asupra moleculelor de ZnPc, constă în fixarea prin mecanism donor – acceptor a cationilor de hidrogen, formați în rezultatul disocierii acidului formic, la atomii punte de azot din molecula de ftalocianină de zinc și adsorbția anionilor de formiat la atomul central de zinc, rezultată cu formarea complexilor ZnPc-formiat.
- Doparea *in situ* a ftalocianinei de zinc cu iod, implică interacțiunea moleculelor de ZnPc și a celor de I₂ cu solventul protic FA, rezultată cu formarea anionilor I⁻ și I₃⁻ care, alături de moleculele de iod, cationii de hidrogen și anionii de formiat, participă la reorganizarea structurală și complexarea ftalocianinei de zinc în straturile procesate. Formarea complexilor ZnPc(HCOO⁻)_x, ZnPc(HCOO⁻)_xI_y și ZnPcI_x contribuie la lărgirea benzii interzise a ZnPc de la 1,39 eV până la 1,65eV și 1,85 eV.
- Tratarea termică a straturilor subțiri cu compozițiile ZnPc/FA, ZnPc:I₂/FA și a celor cu compoziții mixte ZnPc:PTCDI/FA, ZnPc:PTCDI:I₂/FA contribuie la îmbunătățirea morfologiei suprafețelor acestora prin reducerea rugozității lor și mărirea dimensiunilor nanogranulelor (~0.3 μm → ~0.9 μm), procesul fiind însoțit de eliminarea iodului molecular la temperaturi mai mari de 100 °C, eliminarea componentei perilenice PTCDI odată cu tranziția ZnPc în faza stabilă β în intervalul de temperaturi 200-300 °C și desorbția ionilor de formiat la temperaturi de peste 300 °C.
- Formarea complexilor ZnPc-formiat și doparea cu iod asigură îmbunătățirea absorbției straturilor subțiri procesate din soluții, lărgind și deplasând benzile solvatocromice B și Q ale ftalocianinei de zinc spre lungimi de undă mai mari ($\Delta\lambda_B \sim 100$ nm, $\Delta\lambda_Q \sim 120$ nm), fapt ce permite utilizarea acestor straturi pentru fabricarea dispozitivelor de tip Schottky cu eficiență de conversie mai înaltă decât a celor obținute din straturi depuse prin evaporare termică în vid.
- Valorile înalte, de ordinul miliamperilor/cm², ale densității curentului de scurtcircuit pentru dispozitivele fotovoltaice bazate pe heterojoncțiuni în volum, cu structurile ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:PTCDI/Al și ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂:PTCDI/Al se datorează transferului de electroni de la complexii ZnPc(HCOOH)_x și ZnPc(HCOOH)_xI_y, care acționează în calitate de donori de electroni, către componenta acceptoare PTCDI în timpul penetrării și absorbției luminii în stratul semiconductor al dispozitivului fotovoltaic.

Aprobarea rezultatelor științifice

Rezultatele științifice obținute au fost raportate și discutate la următoarele conferințe naționale/internaționale:

- 8th and 9th International Conference MSCMP, Chișinău, R. Moldova, 2016 și 2018;
- Salonul Internațional al Inovării și Cercetării Științifice Studentești „Cadet INOVA '17” și „Cadet INOVA '18” Sibiu, România, 2017 și 2018;
- Salonul Internațional de Invenții și Inovații „Traian Vuia 2017”, Timișoara, România, 2017
- International Salon of Research, Innovation and Technological Transfer „Inventica 2017” and „Inventica 2018”, Iași, România, 2017 și 2018;
- Le cinquième Colloque Francophone PLUridisciplinaire sur les Matériaux, l'Environnement et l'Electronique (PLUMEE 2017), Bacău, România, 2017;
- Expoziția Internațională Specializată „Infoinvent 2017” și „Infoinvent 2019” Chișinău, R. Moldova, 2017 și 2019;
- Conferința Științifică Națională cu Participare Internațională „Integrare prin Cercetare și Inovare”, Chișinău, R. Moldova, 2017 și 2018;
- 38th Research World International Conference, Tokyo, Japonia, 2017;
- Târgul Internațional de Inventică și Educație Creativă pentru Tineret „ICE-USV”, ediția a II-a și a IV-a, Suceava, România, 2018 și 2020;
- European Exhibition of Creativity and Innovation „EuroInvent”, Iași, România, 2019;
- 3rd International Conference on Applied Surface Science „ICASS 2019”, Pisa, Italia, 2019;
- Salonul Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii „PRO INVENT”, Ediția a XVIII-a, Cluj-Napoca, România, 2020
- The Ith International Exhibition „InventCor”, 17-19 decembrie, Deva, România, 2020.

Rezultatele științifice prezentate la expozițiile naționale și internaționale au fost apreciate cu:

- 10 medalii de aur
- 2 medalii de argint
- O distincție ELITE INNOVATOR

și sunt autentificate prin două **brevete de invenție**:

1. **FURTUNĂ, Vadim, DUCA, Dumitru, POTLOG, Tamara.** *Procedeu de obținere a diodei Schottky pe bază de ZnPc.* Brevet de invenție 4535 (13) C1, H01L 29/872 (2006.01); H01L 21/04 (2006.01); H01L 31/0236 (2006.01). Universitatea de Stat din Moldova. Nr. depozit A 2016 0129. Data depozit 24.11.2016. Publicat 30.11.2017. În BOPI nr.11, 2017, p.32

2. **FURTUNĂ, Vadim, POTLOG, Tamara.** *Procedeu de obținere a heterojoncțiunii de volum pe bază de ftalocianină de zinc.* Brevet de invenție 4638 (13) C1, H01L 21/04 (2006.01); H01L 21/18 (2006.01); H01L 21/20 (2006.01); H01L 31/0236 (2006.01); H01L 21/04 (2006.01). Universitatea de Stat din Moldova. Nr. depozit A 2018 0010. Data depozit 19.02.2018. Publicat 30.06.2019. În BOPI nr.6, 2019, pp. 46-47.

Publicații la tema tezei: Rezultatele principale, obținute pe parcursul efectuării cercetărilor științifice asupra tezei de doctorat, au fost publicate în 30 lucrări științifice: 7 articole (dintre care 2 în reviste internaționale cu factor de impact) și 23 rezumate la conferințe științifice internaționale (Lista publicațiilor este inclusă în **Anexa 1** a tezei date).

Sumarul capitolelor tezei:

Lucrarea dată include: un capitol în care este analizată literatura în domeniul de specialitate și 4 capitole care includ rezultatele originale obținute în urma cercetărilor realizate. Teza constă din introducere, 5 capitole, concluzii, recomandări și bibliografie. Conține 196 pagini, dintre care, 146 pagini text de bază, 93 figuri, 16 tabele, bibliografie cu 243 titluri și 4 anexe (cu 6 figuri, 2 formule).

Capitolul 1, „*Stadiul actual al cercetărilor și realizărilor în domeniul ftalocianinelor metalice*”, conține o trecere în revistă a progresului recent din domeniul semiconductorilor organici pe baza metalftalocianinelor. Sunt prezentate proprietățile generale ale ftalocianinelor metalice, o atenție deosebită atrăgându-se asupra structurii, polimorfismului și metodelor de sinteză a acestora. În acest capitol de asemenea sunt descrise principalele tipuri de celule solare pe bază de semiconductori organici. Totodată este realizată o sinteză a rezultatelor obținute la cercetarea proprietăților electrice și fotoelectrice a structurilor similare materialelor de studiu analizate în teză și a celulelor solare pe baza lor. Sunt analizate avantajele și dezavantajele principalelor metode de depunere a straturilor semiconductoare subțiri și solubilitatea ftalocianinei de zinc în diferiți solvenți.

Capitolul 2, „*Tehnologia de sinteză a ftalocianinei de zinc și a straturilor subțiri pe baza acesteia. Metode de analiză și cercetare*”, conține contribuțiile personale aduse în obținerea ftalocianinei de zinc și sinteza straturilor subțiri pe baza acesteia. În el este descrisă metoda de sinteză a ZnPc, cu utilizarea ftalonitrilului în calitate de precursor. Sunt indicați parametrii protocolului de măsurare a solubilității ZnPc în solvenții aleși pentru cercetare și sunt descrise considerentele care au stat la baza selectării acidului formic (FA) în calitate de solvent principal. De asemenea sunt relatate detaliile de obținere a straturilor subțiri din soluții prin metoda centrifugării și cea a picăturii, apoi

sunt explicate mecanismele de nucleație și creștere în straturile obținute. În secțiunea finală a capitolului sunt prezentate succint tehnicile de investigare folosite la caracterizarea proprietăților materialelor și a dispozitivelor studiate. Sunt trecute în revistă principalele metode de analiză folosite pentru investigările topografiei și rugozității suprafețelor, morfologiei, compoziției și structurii probelor, precum Microscopia de Forță Atomică – AFM, Microscopia electronică cu baleiaj cuplată cu spectroscopia de raze X prin dispersie de energie (SEM-EDX), Difrakția de raze X – XRD. Pentru evidențierea principalelor grupări funcționale din structura moleculară a materialelor s-a utilizat spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR). Spectroscopia vibrațională Raman este o metodă complementară spectroscopiei FT-IR și s-a folosit pentru a studia vibrațiile moleculare ale legăturilor chimice prezente în probe. Analiza elementală, identificarea speciilor atomice prezente în probă, compoziția chimică a suprafețelor materialelor obținute și identificarea stărilor de oxidare ale acestora a fost studiată cu spectroscopia de fotoelectroni cu raze X (XPS). Spectrele de absorbantă ale probelor au fost măsurate în intervalul de lungime de undă 200-1100 nm cu spectrofotometria UV-VIS și s-au studiat modificările produse în molecule ca urmare a tranzițiilor electronice induse de radiația din domeniile ultraviolet și vizibil. Pentru dispozitivele realizate s-au studiat caracteristicile curenți-tensiune la întuneric și iluminare cu sursă de tensiune Keithley de model 4200-SCS și simulator solar. Sistemul de caracterizare a eficienței cuantice externe include sursa de lumină (lampa Xenon 100W), monocromator (domeniu de lungimi de undă 350-1100 nm, lățimea benzii spectrale 5 nm), detector, controler “beam chopper” cu amplificator, software specific și celula de calibrare.

Capitolul 3, „*Caracterizarea morfologică, structurală și optică a straturilor subțiri*”, include studiul morfologiei suprafeței straturilor subțiri depuse din soluții, utilizând tehnicile AFM și SEM. Tot aici sunt descrise și analizate caracteristicile structurale ale straturilor subțiri de ZnPc/FA, ZnPc:I₂/FA ZnPc:PTCDI/FA și ZnPc:PTCDI:I₂/FA și dependența acestor caracteristici de condițiile de sinteză. Din difractogramele XRD înregistrate s-au identificat fazele curenți, s-au determinat parametrii celulei elementare, dimensiunea medie a cristalitelor cu ajutorul formulei Scherrer și stresul rezidual. Pentru identificarea elementelor chimice și a speciilor prezente în straturile subțiri s-a utilizat tehnica spectroscopiei de fotoelectroni de radiații X (XPS). Pentru verificarea și confirmarea mecanismelor de interacțiune dintre particulele prezente în soluțiile de sinteză și pentru caracterizarea compoziției și a proprietăților chimico-structurale ale straturilor subțiri sintetizate, a fost efectuată analiza spectrelor FTIR pe diapazonul 400 – 2000 cm⁻¹ pentru toate probele sintetizate și pe diapazonul 400-4000 cm⁻¹ pentru soluția saturată de ZnPc/FA. Datele FTIR obținute au permis interpretarea la nivel calitativ a principalelor schimbări structurale, dar și punctarea unor detalii de

finețe ce evidențiază gradul de ordonare, respectiv modificarea raportului indicilor de cristalinitate în cadrul acestor tipuri de materiale. Pentru confirmarea prezenței speciilor de iod în straturile subțiri dopate, a fost utilizată spectroscopia Raman cu detector, cu lungime de undă a luminii de excitare de 532 nm. În secțiunea finală a acestui capitol sunt incluse și analizate spectrele de absorbție ale straturilor subțiri de ZnPc/FA, ZnPc:I₂/FA ZnPc:PTCDI/FA și ZnPc:PTCDI:I₂/FA, înregistrate cu ajutorul spectrofotometrului Jasco V-670. Spectrele de absorbție UV-VIS ale straturilor realizate prezintă în general două benzi largi de energie. Este analizată contribuția iodului și a componentei perilenice PTCDI asupra absorbanței straturilor subțiri procesate.

În prima parte a **Capitolului 4**, „*Tehnologia de fabricare a dispozitivelor fotovoltaice cu straturi subțiri de ZnPc și ZnPc:PTCDI procesate din soluții chimice și studiul proprietăților electrice ale acestora*”, este descrisă tehnologia de fabricare a dispozitivelor fotovoltaice pe baza straturilor subțiri procesate din soluții, urmată de descrierea problemei contactelor metalice și a măsurilor întreprinse pentru soluționarea acesteia. Tot în acest capitol sunt descrise proprietățile electrice ale structurilor de tip diodă Schottky ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al și a heterojuncțiunilor în volum ITO/PEDOT:PSS/ZnPc: PTCDI/Al, cu stratul de ZnPc atât dopat, cât și nedopat. Pentru interpretarea datelor experimentale ale ambelor tipuri de dispozitive realizate a fost utilizat modelul curentului limitat de sarcina spațială.

Capitolul 5, „*Proprietățile fotoelectrice ale structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/Al și ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/PTCDI/Al. Aplicații în fotovoltaică*” cuprinde studiul proprietăților fotoelectrice a structurilor de tip diodă Schottky ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/Al și a heterojuncțiunilor în volum ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂:PTCDI/Al. Prin studiul caracteristicilor curent-tensiune la iluminare s-au determinat curentul de saturație I_{sc} , tensiunea de circuit deschis, U_{CD} , rezistența serie R_s , rezistența șunt R_{sh} și factorul diodic n . Pentru măsurarea caracteristicilor spectrale ale heterostructurilor a fost folosită instalația echipată în laborator, ce conține monocromatorul cu domeniul lungimilor de undă 0.36 – 2.8 μm care permite determinarea contribuției componentelor celulei solare la formarea fotocurentului. În particular este analizat și descris impactul oxigenului atmosferic adsorbit în straturile active asupra densității curentului de scurtcircuit, precum și influența stratului de Al₂O₃ interpus între stratul semiconductor procesat și electrodul de aluminiu asupra tensiunii de circuit deschis. Tot în acest capitol este prezentată evoluția în timp a parametrilor fotovoltaici ai dispozitivelor obținute, este abordată problema fiabilității acestor dispozitive și sunt trasate anumite direcții metodologice de perspectivă.

1. Stadiul actual al cercetărilor și realizărilor în domeniul ftalocianinelor metalice

1.1 Structura și sinteza ftalocianinelor. Sinteza ZnPc.

Istoria ftalocianinelor începe din anii '90 ai secolului al XIX-lea, când chimistul german Adolf Pinner, la sinteza iminoeterilor din dinitrili aromatici, a observat o colorare albastră intensă a masei reactante, dar nu a acordat mare importanță acestei observații. Sunt cunoscute și alte exemple de obținere surprinzătoare a ftalocianinelor, fără analiza profundă a acestora. Un caz particular îl reprezintă procesul de încălzire a *o*-cianobenzamidei și a *o*-dibromobenzenului cu cianură de cupru, la barbotarea amoniacului prin topitura de anhidridă ftalică în aparatul de fier [32]. Totuși, până în anii '30 ai secolului XX, în literatura de specialitate nu erau careva date concrete despre structura combinațiilor obținute.

Părinte al chimiei acestor clase de substanțe este considerat chimistul englez Reginald Patrick Linstead, al cărui grup de cercetători științifici a sintetizat ftalocianina, combinațiile ei complexe cu multe metale și a efectuat primele cercetări fundamentale cu scopul stabilirii structurilor acestora [33-35]. Anume de către Linstead a fost introdus în literatura de specialitate termenul „ftalocianină”.

Aceste lucrări au impulsionat puternic vaste investigații ale ftalocianinelor, care au dus la descoperirea unui șir de proprietăți fizico-chimice unice ale lor, de un deosebit interes științific și practic [30, 36-40].

La baza structurii ftalocianinei se află tetraazoporfina (Figura 1.2), care este, după structură, analogică porfinei (Figura 1.1). Porfina stă la baza, larg răspândiților în lumea vie, pigmenti-porfirinici (clorofila, hemul din sânge ș.a), dar ftalocianina reprezintă o tetrabenzoporfirazină.

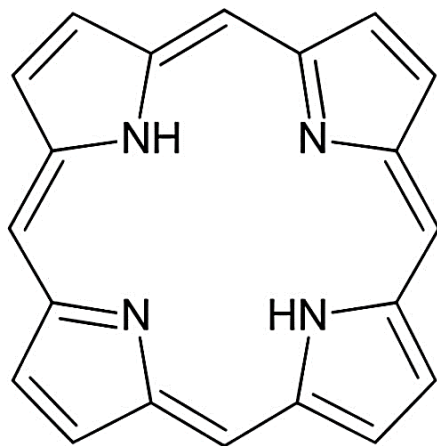


Fig. 1.1. Formula de structură a porfinei.

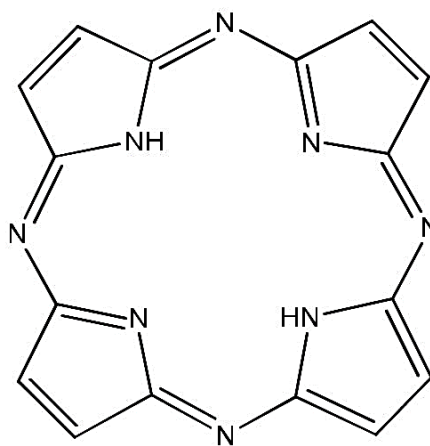


Fig. 1.2. Tetraazoporfina.

În literatura tehnico-științifică, de obicei, se indică formula ftalocianinei (Figura 1.3) și a metalftalocianinei (Figura 1.4) cu legăturile π fixate. Prin asta se sugerează că electronii π sunt delocalizați pe tot conturul de conjugare electronică.

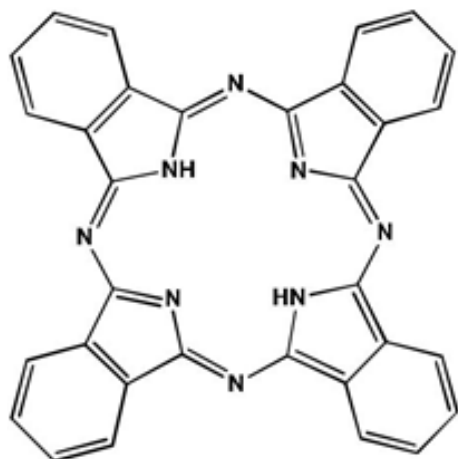


Fig. 1.3. Structura ftalocianinei (H_2Pc).

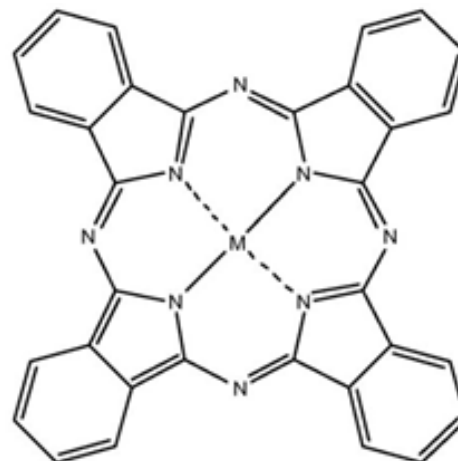


Fig. 1.4. Metalftalocianină ($MePc$).

În continuare, la scrierea formulelor de structură ale ftalocianinei și ale derivaților ei, ne vom folosi de formula prezentată în Figura 1.3 (propusă de Linstead) și de denumirea tradițională „ftalocianină”, cu toate că, conform nomenclurii IUPAC ftalocianina are denumirea 5,28:14,19 - diimino-7,12:26,21-dinitrilotetrabenzo[c,h,m,r][1,6,11,16] tetraazacicloeucozină. Conform datelor lui Linstead [41] molecula ftalocianinei (Figura 1.3) și a metalftalocianinei (Figura 1.4) este alcătuită din patru fragmente izoindolice, care împreună cu cei patru atomi de azot ce le leagă, formează un sistem inelar din 16 atomi de carbon și azot, succesivi. Se presupunea, de asemenea, că molecula de ftalocianină posedă o structură planară, analogic porfinei. Analizele XRD efectuate de Robertson [42, 43], în fond, au confirmat veridicitatea formulei de structură propuse de Linstead. Potrivit datelor oferite de aceste cercetări, molecula de ftalocianină este plană și are simetrie D_{2h} . Legăturile chimice, care alcătuiesc macroinelul intern din 16 atomi, în ftalocianină sunt mai scurte decât în porfină. Deosebit de puternic se scurtează legăturile, formate de atomii-punte ai azotului. Ei tind să se aranjeze sub un unghi drept, îngustând astfel spațiul de coordinare, în timp ce unghiul legăturilor corespunzătoare în porfină este de aproape 120° . Datele referitoare la structura geometrică a H_2Pc , obținute prin metoda neutronografică [44], diferă puțin de cele oferite de Robertson, însă tendința indicată de schimbare a dimensiunilor în sfera de coordinare la trecerea de la porfine la ftalocianină este aceeași.

Molecula de ftalocianină reprezintă un sistem multicontur conjugat. După cum se vede din Figura 1.5, în molecula de ftalocianină există sistemele π - electronice conjugate, în interior (cu participarea atomilor de azot pirolici și cei de tip punte) și în exterior (cu participarea inelelor benzenice). Împreună acestea alcătuiesc sistemul π - electronic în molecula de ftalocianină. Din punct-



Fig. 1.5. Distribuția densității electronice în molecula de H₂Pc.

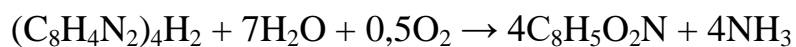
ul de vedere al proprietăților cromofore, de importanță principală este sistemul π - electronic al macrociclului, iar inelele benzenice au asupra ei o acțiune perturbativă. Pe baza analizei datelor fizice, în particular ale celor provenite din cercetările XRD și spectrale, sistemul conjugat al ftalocianinei poate fi prezentat conform formulei din Figura 1.6. Caracterul aromatic, atât al ftalocianinei necomplexate cu metal [45], cât și al metalocomplexelor ei, în particular al ftalocianinelor de cobalt [46], zinc [47] și fier [48], se confirmă prin „calibrarea” legăturilor în moleculă. Lungimile legăturilor C-N în fragmentele izoindolice ale macroinelului oscilează între 1.73 – 1.38 Å și sunt foarte aproape după lungime de cele ale tuturor celor 24 de legături în fragmentele benzenice (1.38 – 1.43 Å).

Lungimile legăturilor C-N cu atomii punte de azot, se află în limitele 1.31 -1.34 Å. Totodată, lungimile tuturor celor opt legături C-C între macrociclu și inelele benzenice, sunt esențial mai mari și au valorile 1.46 – 1.49 Å, adică se apropie de lungimea legăturii σ (1.54 Å). Aceasta vorbește despre faptul că conjugarea între sistemele π – electronice ale macrociclului și ale celor patru inele benzenice nu este foarte mare, adică în moleculă există sistemele aromatice cuazi autonome ale celor patru inele benzenice și ale macrociclului intern (alcătuit din 16 atomi), în care numărul de electroni proprii (optsprezece) corespund totodată regulii lui Hückel.



Fig. 1.6. Sistemul Conjugat al H₂Pc.

Prezența a doi atomi iminici de hidrogen în molecula de ftalocianină este demonstrată chimic, prin metoda oxidării ftalocianinei cu sulfatul de ceriu în acidul sulfuric diluat, la temperatura camerei. S-a constatat că la un mol de H₂Pc se absorb 0.5 mol de oxigen, cu formare de ftalimidă și amoniac, în timp ce metalftalocianinele nu absorb oxigenul. Prin urmare, în molecula de ftalocianină se conțin doi atomi de hidrogen la atomii iminici de azot [49].



Aceste date sunt confirmate de reacția de schimb deuteriu. La sinteza deuterofthalocianinei 2/18 din cantitatea totală de hidrogen din ftalocianină este substituită ușor de către deuteriu, în timp ce, la aceleași condiții, în ftalocianina de cupru schimbul nu are loc.

Astfel, nu încapă îndoială că doi din cei 18 atomi de hidrogen din molecula de H₂Pc se deosebesc după proprietățile lor de ceilalți 16, ceea ce corespunde formulei din Figura 1.3.

Totuși, până în prezent rămâne discutabilă întrebarea despre poziția atomilor iminici de hidrogen în molecula de ftalocianină. Datele oferite de diverse cercetări fizico-chimice în această direcție permit să fie delimitate două puncte de vedere. Unul din ele, propus de Linstead, se bazează pe localizarea atomilor de hidrogen la doi atomi de azot din interiorul ciclului. În lucrările [50-54] pe baza datelor spectroscopiei IR și XRD, prin difracția neutronilor pe cristalele de H₂Pc se deduc concluzii privitoare la localizarea fiecărui atom de H la unul din atomii intraciclici de azot, adică se

confirmă existența structurii H-localizate cu simetria ipotetică D_{2h} . Printre altele, trebuie să menționăm că aceste metode de cercetare scot în evidență starea statică a moleculei în fază solidă. Însă, acest model nu poate explica specificul multor proprietăți fizico-chimice ale ftalocianinei.

Un alt model presupune aflarea protonilor în câmpul tuturor celor patru atomi intraciclici de azot (Figura 1.7). Acest punct de vedere a fost împărtășit de Enderman [55]. Berezin a propus formula ftalocianinei din Figura 1.8, în care cei 16 electroni π ai macrociclului și cei 24 electroni π ai inelelor benzenice se indică prin puncte la atomii de carbon și azot, ceea ce sugerează mișcarea electronilor pe o orbită plană a macrociclului [56].

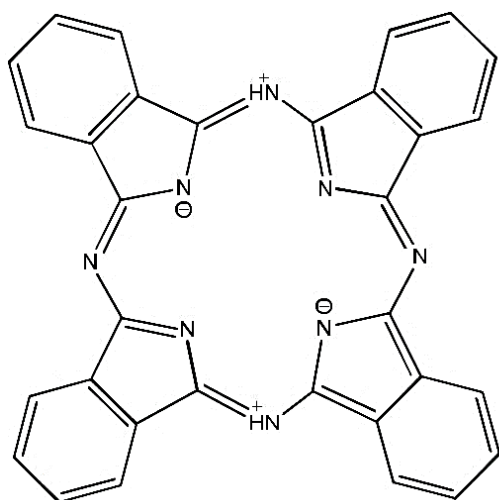


Fig. 1.7. Modelul lui Enderman.

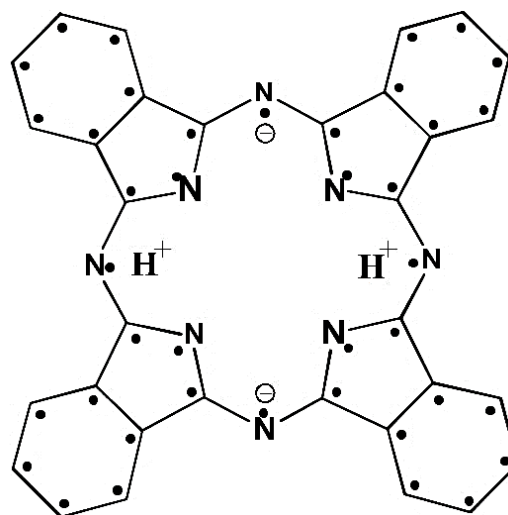


Fig. 1.8. Modelul lui Berezin.

Cu semnul \ominus sunt notați electronii, care au survenit în rezultatul ionizării interne a doi atomi iminodonori. În conformitate cu formula din Figura 1.8, protonii se află simultan în câmpul electrostatic creat de trei atomi de azot, șase electroni π ai fiecărui inel benzenic alcătuiesc nori π -electronici proprii (stabili) care participă la o interacțiune foarte slabă cu electronii π ai macroinelului, iar cei 18 electroni π ai macroinelului alcătuiesc un sistem aromatic autonom, independent de inelele benzenice, care se supune regulii lui Hückel.

Electronii proprii π ai macroinelului împreună cu alți doi electroni de ionizare completează nouă orbitali de legătură (ψ_{π}) ai macroinelului. Din ei, orbitalul cu cea mai înaltă energie A_{1g} răspunde de distribuția uniformă a densității electronice pe toate legăturile C-N. Ftalocianinei libere îi răspund 9 π -orbitali de antilegătură (ψ_{π^*}), care, în virtutea specificului sistemelor aromatice π -conjugate, nu rămân vacanți. Poziția relativ joasă a orbitalilor după energie asigură completarea lor cu electroni- n de pe orbitalii care nu leagă heteroatomii. Această completare este doar parțială în legătură cu conver-

sia $\pi \leftrightarrow \sigma$ a electronilor- n [36].

În baza analizei datelor spectrale și a altor caracteristici fizice, se poate concluziona în privința celei mai mari probabilități de veridicitate a formulei ftalocianinei, apropiată de cea propusă de Berezin, în care echivalența celor patru atomi intraciclici de azot se atinge pe seama legăturii tri-centrale a atomilor de hidrogen.

În lucrarea [36] se aduc o serie de argumente în favoarea structurii propuse: protonarea nu în centrul moleculei de H_2Pc , dar după *mezo*-atomul de azot, insolubilitatea H_2Pc în majoritatea solvenților organici ș.a.

Trebuie menționat faptul că specificul structurii electronice a ftalocianinei permite presupunerea influenței puternice a factorilor exteriori atât asupra caracteristicii energetice a legăturilor N-H, cât și asupra structurii geometrice a moleculei în ansamblu. Este foarte probabil că în cercetările prin metodele spectroscopiei IR, XRD și la neutronografie, se utilizează probe în care ftalocianina posedă o structură H-localizată. Datele, însă, referitoare la capacitatea de reacționare sunt obținute în condițiile influenței factorilor externi, în care trebuie să se stabilizeze structura H-delocalizată. După cum au arătat calculele chimico-cuantice [57], diferența de energie între structurile localizată și delocalizată nu este mare (50 kJ/mol), deaceia modificări mici în interacțiunile intermoleculare pot duce la deformarea formei geometrice a moleculei de ftalocianină, corespunzătoare trecerii unei structuri în alta.

Astfel, cu considerența ideii despre structura centrului de reacție în liganzii tetrapirolici, indicați în lucrările [36-39], trebuie delimitate patru modele de bază.

1. Structura (legată) localizată (SL), în care atomii de hidrogen sunt uniți prin legături covalente de atomii de azot ai inelelor pirolice opuse și sunt dispuși pe axa ce trece prin acești atomi de azot (Figura 1.9).
2. Structura delocalizată (SD), în care atomii de hidrogen formează legături tri-centrice cu doi atomi de azot ai inelelor pirolice aminice și *mezo*-atomii de azot (Figura 1.10).
3. Structura cu legături de hidrogen (SH) (intermediară între structurile SL și SD), în care fiecare din atomii de hidrogen formează legătură covalentă cu atomul de azot al unuia din inelele pirolice vecine și legătură de hidrogen cu atomii de azot ai altui inel pirolic (Figura 1.11).
4. Structura ionică (SI), în care doi protoni sunt poziționați în câmpul dianionului ligandului tetrapirolic (Figura 1.12).

Prezența a doi atomi iminici de hidrogen în molecula de H_2Pc permite ca această substanță să fie

considerată un acid dibazic slab, capabil de formare a derivaților cu metalele. La momentul actual sunt obținute complexe ale ftalocianinei cu aproape toate metalele din sistemul periodic al elementelor chimice [40,49,58]. În afară de aceasta, complexe cu ftalocianina pot forma elementele cu proprietăți nemetelice clar pronunțate, precum fosforul, stibiul, arsenul ș.a [59]. Un interes particular trezește întrebarea despre natura legăturii chimice dintre atomul central de metal și atomii de azot ce îl înconjoară. După caracterul acestei legături toate metalftalocianinele se împart în labile și stabile.

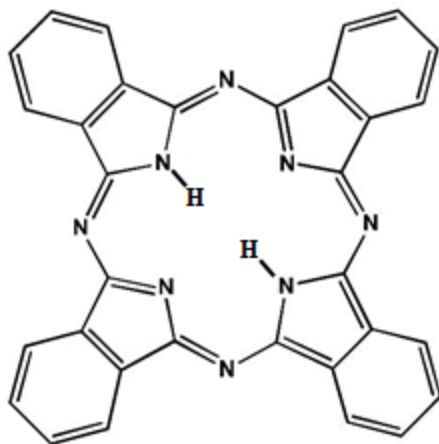


Fig. 1.9. Structura localizată a Pc.

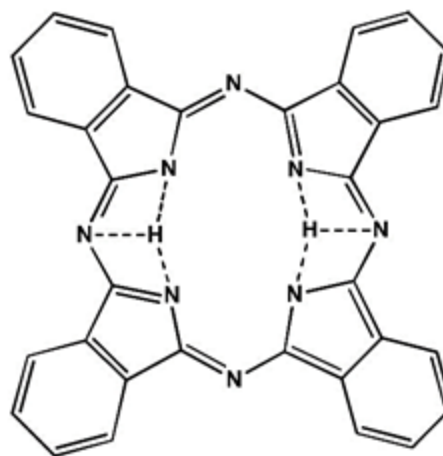


Fig. 1.10. Structura delocalizată a Pc.

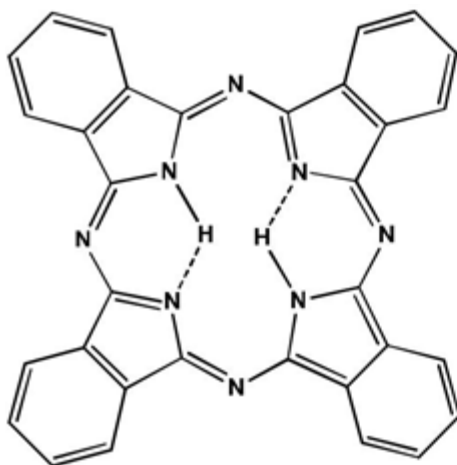


Fig. 1.11. Structura cu legături de hidrogen a Pc.

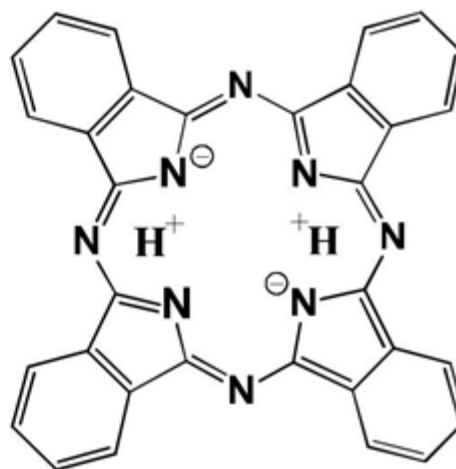


Fig. 1.12. Structura ionică a Pc.

Dacă legătura Me-N se limitează, în principal, la interacțiunea electrostatică, atunci se formează complexe labile cu tip de legătură ionică. La acest tip se referă ftalocianinele metalelor alcaline, precum și cele de Ca, Mg, Sr, Cd, Hg(II), Sn(II), Sb(III), Mn(II), As(III). Dacă, însă,

interacțiunea electrostatică este însoțită de completarea orbitalilor vacanți s , p_x , p_y , și $(n-1)d_{x^2-y^2}$ sau $d_{x^2-y^2}$ ai cationului, cu σ – electronii atomilor centrali de azot, atunci se formează complexe stabile. La acestea se referă complexe de cupru, zinc, cobalt, nichel, fier și ale altor metale. Legăturile ce se formează în acest caz sunt atât de puternice, încât metalocomplexele practic nu schimbă ionii de metal cu protonii nici chiar în acid sulfuric de concentrațiile 2 -7 M [60].

Prin analiza XRD, Harrison și Assur [61] au confirmat presupunerea teoretică [62], că orientarea absolut coaxială a moleculelor de ftalocianină în monocristal nu este cea mai convenabilă energetic și, pe exemplul ftalocianinei de cupru, au arătat că în această clasă de compuși axa de aranjare a moleculelor este înclinată față de verticală.

MePc-le pot exista în patru modificații cristaline – două α (stabilă și instabilă), β și γ , care se deosebesc după nuanța culorii și proprietăți [63]. La sinteza MePc prin orice metodă se formează modifiacția β , care poate trece ușor în modifiacția α la precipitarea MePc cu apă din soluția de H_2SO_4 sau la sublimarea ei în vid la o temperatură mai mică de $200\text{ }^\circ\text{C}$. La o încălzire mai sus de $200\text{ }^\circ\text{C}$ sau sub acțiunea solvenților organici modifiacția instabilă α din nou trece în β . Modificațiile MePc – lor se deosebesc prin structura rețelei cristaline. Așa, de exemplu, moleculele de CuPc sunt distribuite în cristale atât ca α - cât și ca β - modifiacții în paralel, formând teancuri verticale (Figura 1.13). În cris-

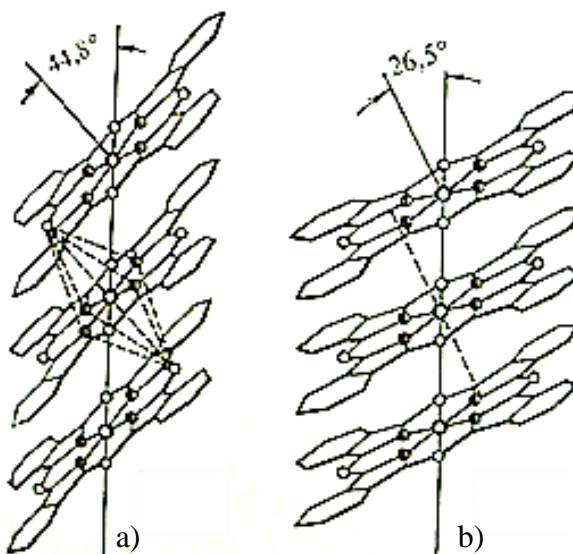


Fig. 1.13. Schema de aranjare reciprocă a moleculelor de MePc în cristale
a) Modifiacția β ; b) Modifiacția α .

talele cu modifiacție β , moleculele așezate paralel sunt distribuite în teanc sub unghiul de 44.8° față de orizontală, iar în cristalele cu modifiacție α – sub unghiul de 26.5° . Din această cauză se deosebesc

distanțele dintre atomii de cupru în teancurile modifațiilor α și β , precum și între verticalele ce trec prin atomii de cupru. Există, de asemenea și deosebiri în aranjarea reciprocă a teancurilor. În Figura 1.13 este arătată schema de aranjare reciprocă a moleculelor de CuPc în teancurile modifațiilor α și β . Toate modifațiile cristaline ale CuPc au culoare albastră de diferite nuanțe: modifația instabilă α – roșiatic, modifația stabilă α – verzuie, modifația α – încă mai verde.

Metalftalocianinele sunt produsele de reacție a ftalonitrilului cu un metal sau o sare a acestui metal. Diferiți precursori precum anhidrida ftalică, acidul ftalic sau ftalimida pot fi utilizați pentru reacția de cicloteramerizare, dar ei necesită o sursă adițională de azot precum ureea. În afară de aceste metode, ele mai pot fi de asemenea obținute prin reacția *o* – cianobenzamidei cu un metal sau prin reacția ftalocianinelor necomplexate cu un metal sau cu o sare metalică. În Figura 1.14 sunt indicați precursorii diferiți, pentru sinteza MePc-ilor. Ftalonitrilul asigură o reacție curată și la sfârșitul reacției se obțin ftalocianine pure. Anhidrida ftalică este cel mai frecvent utilizat precursor, datorită costului său scăzut [64].

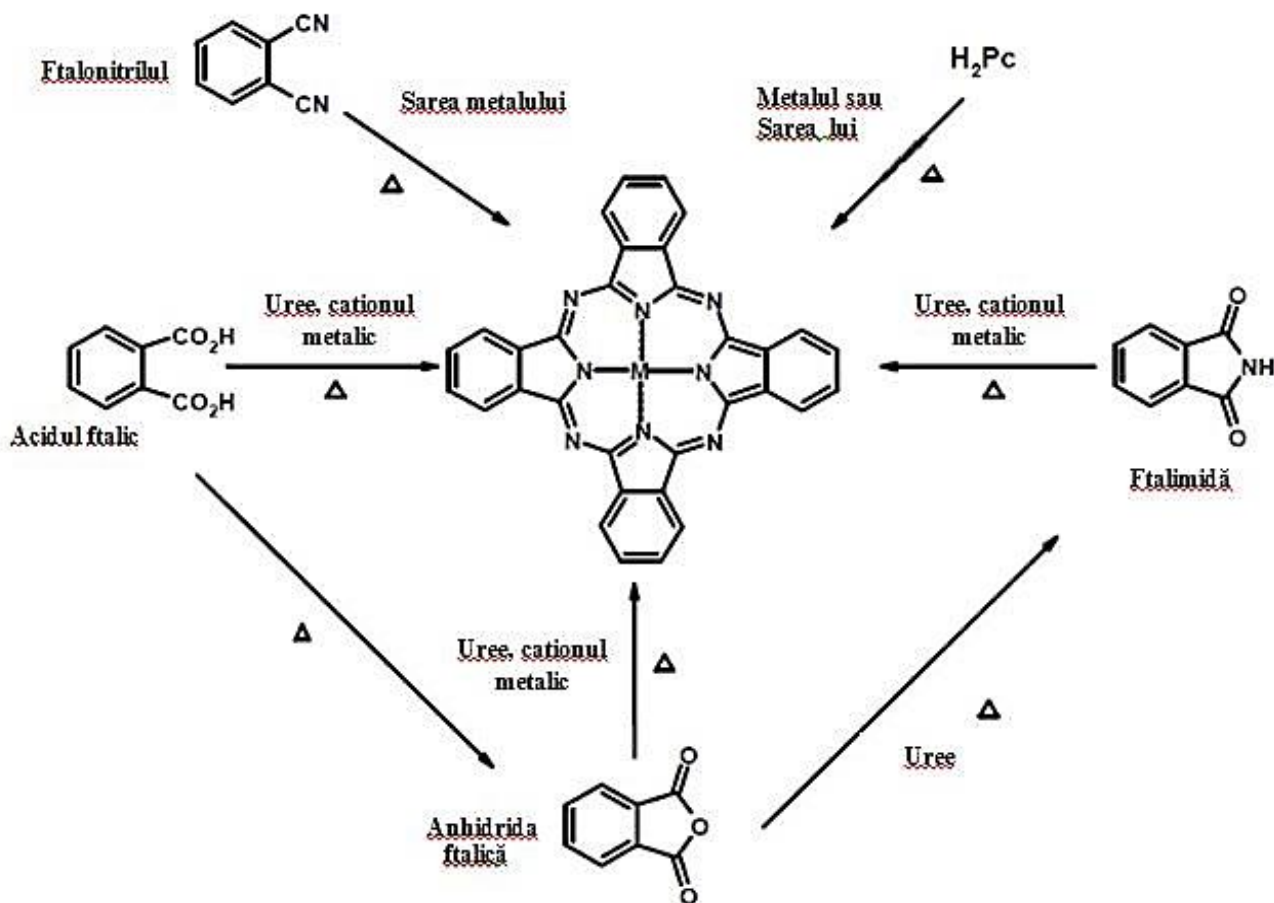


Fig. 1.14. Schema de sinteză a metalftalocianinelor din diferiți precursori.

În metoda convențională, ftalocianinele pot fi sintetizate într-un mediu solvent cu temperatură înaltă de fierbere, precum nitrobenzenul, triclorobenzenul, dimetilformamida (DMF), dimetilsulfoxidul (DMSO), iar molibdatul de amoniu sau cel chinolinic este cel mai efectiv catalizator în aceste sinteze [65].

În ultimii ani, iradierea cu microunde este utilizată ca metodă alternativă de sinteză pentru majoritatea proceselor de sinteză organică. Aceasta este atractivă din cauza asigurării timpului de reacție mai scurt, micșorării pierderilor de compuși organici și de solvenți cu temperatura înaltă de fierbere. Micșorarea înaltei energii de activare și acuratețea procesului sunt alte avantaje ale iradierii cu microunde. În această metodă încălzirea este asigurată de radiația cu microunde și este distribuită prin conducție, traversând containerul ce conține soluție în metoda tradițională. Mișcarea microundelor este distribuită de către forțele polare și deaceia apa este utilizată ca mediu de reacție. Utilizarea apei permite difuzia sărurilor în procesul redox, iar faza amestecată permite, de asemenea, difuzia sării necesare pentru cursul reacției și astfel precursorul poate fi utilizat în exces.

Erdoğmuş [66] a studiat ftalocianinele de zinc substituite, în condiții convenționale. Mai întâi, 4-nitroftalonitrilul a fost substituit cu derivați ai fenolului în DMF. Pentru această substituție, mixtura a fost agitată timp de 30 min la temperatura camerei; apoi K_2CO_3 a fost adăugat în sistem, pe porții, într-o perioadă de timp de 4 ore. În atmosferă de argon, agitația a mai continuat alte 24 de ore la temperatura camerei. La sfârșitul acestei perioade, mixtura a fost purificată într-un container cu un conținut de 400 mL de apă cu gheață. Precipitatul a fost filtrat, spălat cu apă și metanol, iar apoi, uscat. Metanolul a fost utilizat pentru recristalizare și produsul final a fost obținut după uscare în cuptor.

Cui și colaboratorii săi [67], au sintetizat complexe de ftalocianină în DMF, în condiții tradiționale. Ei au utilizat solvenți cu temperatură înaltă de fierbere, precum 1 - cloronaftalină, nitrobenzen, și 1,2 - diclorobenzen. Pentru sinteză a fost utilizată metoda cu anhidridă ftalică. După agitarea mixturii de anhidridă ftalică, uree, clorură de zinc și molibdat de amoniu timp de aproximativ o oră, aceasta a fost introdusă într-o autoclavă și încălzită la $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ timp de trei zile sub presiune autogenă. Etapa de purificare a inclus spălarea cu HCl și extracția pentru 24 de ore. În final, complexul a fost recristalizat în DMF și a fost obținut complexul $[ZnPc(H_2O)] \cdot 2DMF$. În acest studiu, ei au obținut complexe de ftalocianină de zinc, utilizând metoda tradițională de sinteză a ftalocianinei de zinc cu solvent, care necesită un timp lung pentru desfășurarea procesului.

Necesitatea unui timp îndelungat pentru proces și a solvenților cu temperatură înaltă de fierbere, sunt dăunătoare pentru mediu și reprezintă dezavantaje ale metodei de sinteză organică, deaceia în ultimele decenii metoda iradierii cu microunde a fost utilizată ca o alternativă. Acest proces de

alternativă include două etape: prepararea precursorilor potriviți pentru sinteza ftalocianinelor, urmată de ciclotetramerizare [68].

Membrii echipei conduse de Csokai [68] au preparat derivații ftalonitrilului ca precursori ai ftalocianinelor, care au rezultat din procesul de ciclizare în prezența microundelor. În experimentele lor a fost utilizat un reactor de microunde echipat cu o sticlă pyrex rotativă, care de asemenea includea un modul de control al puterii. Ciclizarea derivaților ftalonitrilului în ftalocianine a avut loc cu Zn(OAc) în 1,8 – diazobiciclo [5.4.0] undec -7-enă (DBU) în 3-5 min. După răcirea produsului de reacție, acesta a fost precipitat în MeOH și purificat prin coloana cromatografică. Prin această metodă, ei au obținut ftalonitrilul substituit.

Seven și alții [69], au studiat sinteza ftalocianinelor nemetalizate prin metoda microundelor. Ei au pornit de la 4-nitroftalonitril, după reacția cu derivații dimetil-fenolului, ciclotetramerizarea având loc în prezența litiului drept catalizator și n – pentanolul ca solvent. Mixtura de reacție a fost supusă iradierii cu microunde la 440 W putere pentru 10 min. Pentru comparație, ei, de asemenea, au utilizat metoda convențională, dizolvând precursorul ftalonitrilului în n – pentanol și încălzindu-l în atmosferă de argon. După adăugarea litiului reacția a continuat timp de 24 ore și apoi au urmat pași similari de purificare. Ei au concluzionat că iradierea cu microunde este mai efektivă, mai rapidă și mai eficientă energetic.

Shaabani [70], împreună cu colaboratorii săi, au sintetizat ftalocianinele nemetalizate și cele complexate cu Ni, Cu, Co, Zn, Pd, Pt și Ru. Pentru sinteza ftalocianinelor nemetalizate, ftalonitrilul ca precursor, hexametildisilazanul (HDMS) și (NH₄)₂SO₄ în calitate de catalizator și DMF ca solvent, au fost iradiate. După filtrare, produsul solid recuperat a fost spălat cu metanol și dizolvat în acid sulfuric. Apoi a fost turnat în apă și precipitat, apoi filtrat și spălat cu apă distilată, după care a fost uscat în cuptor. Pentru următoarea purificare el a fost extras din metanol. Pentru a obține diferiți precursori ai ftalocianinei au fost utilizați ftalonitrilul (FN), ftalimida (FI) și anhidrida ftalică (AF). HDMS și acidul para-toluensulfonic (p - TsOH) au fost utilizați în calitate de catalizatori. De această dată, produsul brut obținut a fost spălat cu apă rece și acetonă. Rezultatele spectrometriei UV-VIS și FTIR au confirmat că ftalocianina nemetalizată și alte tipuri de metalo-ftalocianine au fost obținute prin metoda cu implicare a microundelor.

Echipa de cercetători condusă de Jung [71], a sintetizat ftalocianinele de Cu, Mn, Al, Co și Zn în condițiile solventului liber sub acțiunea microundelor. Anhidrida ftalică, ureea și clorura de metil au fost materialele brute, iar molibdatul de amoniu – catalizator. Balonul de reacție a fost echipat cu un termocuplu, un condensator de reflux și un agitator dirijat. După încălzirea acestora până la 120 °C cu

o rată de 5 °C/min, au fost ulterior încălzite până la 170 °C și 230 °C cu o rată de 2°C/min. Sistemul a fost menținut la aceste temperaturi, variindu-le încontinuu de la 0.5 până la 4 ore, agitându-le în permanență. Produsul a fost spălat cu metanol, filtrat, tratat cu acid sulfuric, iar altă probă cu NaOH și apoi spălat cu apă până când soluția a devenit neutră. După filtrare, a fost uscată la 105 °C. Imaginile SEM au arătat că diferite tipuri de metalftalocianine prezentau diferite morfologii, datorită reactivității diferite a clorurilor de metale.

Villemin și colaboratorii săi [72], au sintetizat diferite tipuri de metalftalocianine (Mg, Zn, Cd, Cu, Ni, Pd, Pt, Co, Fe, Ru, Rh, Ti, Cr, Mn, V, Mo, U, Eu), utilizând metoda microundelor. Mai mult decât atât, pentru reacțiile în fază uscată, a fost utilizat pentru sinteză un cuptor cu microunde modificat. Ca materiale inițiale au fost utilizate ftalonitrilul și anhidrida tetracloroftalică. Mai întâi, metalftalocianinele au fost sintetizate direct din ftalonitril și sarea hidratată a metalului, care trebuia nu doar să asigure activarea materialelor brute, dar și să ajute difuzarea sării fără utilizarea solventului organic, utilizând microunde timp de 5-15 minute. Produsul a fost spălat cu apă, acetonă și diclorometan, apoi uscat la presiune. Etapa de extracție a fost efectuată cu acetoneitril și uscarea la 110 °C. Experimente similare au fost efectuate pentru cazul anhidridei ftalice. Cu toate acestea, doar clorurile ftalocianinelor de Fe, Co, Cu au fost obținute. În aceste experimente, a fost introdusă și ureea în sistem, ca sursă de azot și produsul final a fost spălat cu soluție de HCl de 1M, iar apoi neutralizată cu soluție de NaOH de 1M și, în final, spălată cu apă. Apoi a fost aplicată o etapă de extracție similară și, ulterior, produsul a fost uscat. Rezultatele spectroscopiei UV-VIS și FTIR au arătată că în toate cazurile au fost obținute metalo-ftalocianine, însă cuptorul cu microunde modificat, echipat cu o unitate de amestecare și un evaporator rotativ, a dat cele mai bune randamente.

1.2 Noțiuni despre Celulele Solare pe bază de Semiconductori Organici.

Celulele Solare pe bază de Semiconductori Organici (CSSO), numite uneori și celule solare plastice, reprezintă un tip de dispozitive fotovoltaice care utilizează electronica organică (o ramură a electronicii care se ocupă cu polimerii organici conductori și cu moleculele organice mici, ce posedă proprietăți de absorbție a luminii și conductivitate a purtătorilor de sarcină electrică, capabile să producă electricitate, convertind energia luminii solare în energie electrică).

Majoritatea substanțelor utilizate în CSSO sunt procesabile în soluții și sunt ieftine, ceea ce asigură costul mai mic de producție și mărirea volumului acesteia. Combinate cu flexibilitatea moleculelor organice, CSSO au un potențial cost-efectiv pentru aplicațiile fotovoltaice. Coeficientul

optic de absorbție al moleculelor organice este înalt, astfel încât o cantitate mică de material poate absorbi o cantitate mare de lumină, de obicei cu lungime de undă de ordinul sutelor de nanometri. Principalele dezavantaje ale CSSO sunt eficiența scăzută, stabilitatea joasă și puterea mică, comparativ cu celulele fotovoltaice pe bază de semiconductori anorganici (CSSA) precum cele de siliciu.

O celulă fotovoltaică este o diodă semiconductoare care convertește energia luminii incidente în energie electrică. În dependență de banda interzisă a materialului absorbant de lumină, celulele fotovoltaice pot converti atât fotonii de energie joasă ai radiației infraroșii (IR), cât și fotonii de energie înaltă ai radiației ultraviolete (UV). O caracteristică comună moleculelor mici și polimerilor organici, utilizați ca materiale absorbante de lumină în fenomenele fotovoltaice, este prezența sistemelor conjugate. Un sistem conjugat, după cum s-a menționat și mai sus, se formează atunci când atomii de carbon sunt uniți prin legături duble și simple alternante. Electronii de pe orbitalii p_z delocalizează și formează legătură delocalizată între orbitalul π de legătură cu orbitalul π^* de antilegătură. Orbitalul π delocalizat este cel mai înalt orbital molecular ocupat (HOMO, de la highest occupied molecular orbital), iar orbitalul π^* este cel mai de jos orbital neocupat (LUMO, de la lowest unoccupied molecular orbital). În fizica semicondutorilor organici HOMO are rolul benzii de valență (BV), în timp ce LUMO – al benzii de conducție (Figura 1.15). Energia de separație între nivelele energetice

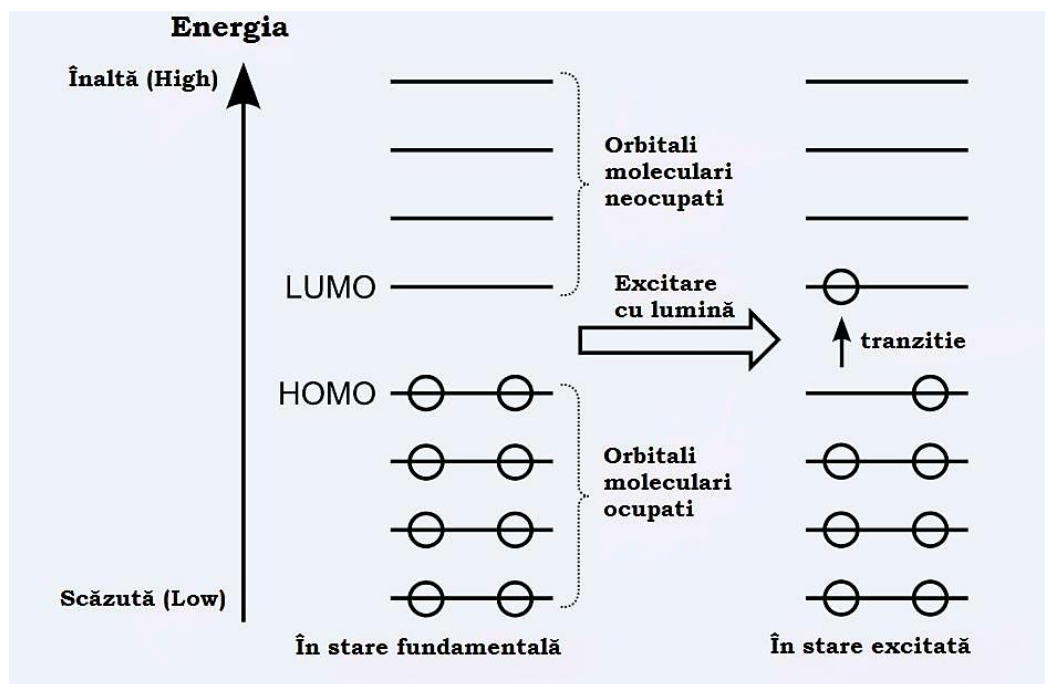


Fig. 1.15. Tranziția unui electron de pe HOMO pe LUMO în rezultatul excitării moleculei cu lumină.

HOMO și LUMO este considerată banda interzisă a materialului organic (E_g) și este, de obicei, de ordinul 1-4 eV [73] (Figura 1.16).

Toată lumina cu energia mai mare decât lărgimea E_g a materialului poate fi absorbită, deși fotonii absorbiți ai căror energie este mai mare decât lărgimea E_g vor ceda excesul de energie sub formă de căldură, reducând tensiunea de circuit deschis și eficiența de conversie a energiei solare în energie electrică. Când aceste materiale absorb un foton, se creează o stare excitată limitată la o moleculă sau la o regiune a unui lanț polimeric. Starea excitată poate fi privită ca un exciton. În heterojoncțiuni, câmpurile efective disociază excitonii, cauzând prăbușirea electronului din banda de conducție a moleculei absorbante în banda de conducție a moleculei acceptoare. Este necesar ca materialul acceptor să aibă o bandă de conducție mai mică decât cea a materialului absorbant [74-77].

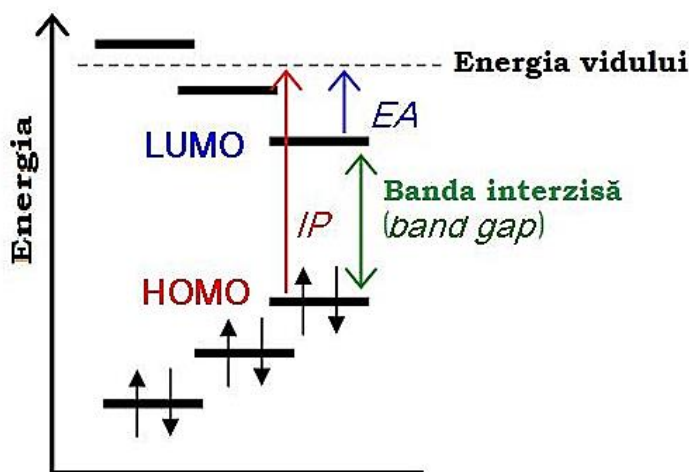


Fig. 1.16. Energia de separație între nivelele energetice HOMO și LUMO.

Pe parcursul evoluției fotovoltaicii organice au fost elaborate diferite tipuri de CSSO. În continuare, se vor prezenta principalele tipuri, însoțite de o succintă descriere.

- **Celula cu un strat de semiconductor organic (SO)**

Celulele fotovoltaice unistrat reprezintă cea mai simplă formă de CSSO. Acest tip de celule se confecționează prin dispunerea de tip sandwich a materialului organic semiconductor între două conductoare metalice.

De obicei, dispunerea se realizează între un strat de ITO (indium tin oxide) care posedă un lucru de extracție electronică înalt și un strat de aluminiu, magneziu sau calciu, care au lucrul de extracție mic. Structura de bază a unei astfel de celule este ilustrată în **Figura 1.17**. Diferența dintre lucrurile de extracție electronică dintre cei doi conductori creează un câmp electric în stratul organic. Când stratul organic absoarbe lumina, electronii sunt excitați și tranzitează pe LUMO, lăsând golurile

pe HOMO, formând astfel excitonii. Potențialul creat de diferența lucrurilor de extracție, ajută la disocierea excitonului, transportând electronii spre electrodul pozitiv (un conductor electric utilizat pentru a face contactul cu partea nemetalică a circuitului), iar golurile spre electrodul negativ [74-76]. În anul 1958 a fost descoperit efectul fotovoltaic la o celulă bazată pe ftalocianina de magneziu, care dezvoltă un fotovoltaj de 200 mV [78] într-o structură Al/MgPc/Ag cu o eficiență fotovoltaică de 0.01 %, la o iluminare cu lumină de lungime de undă 690 nm [79].

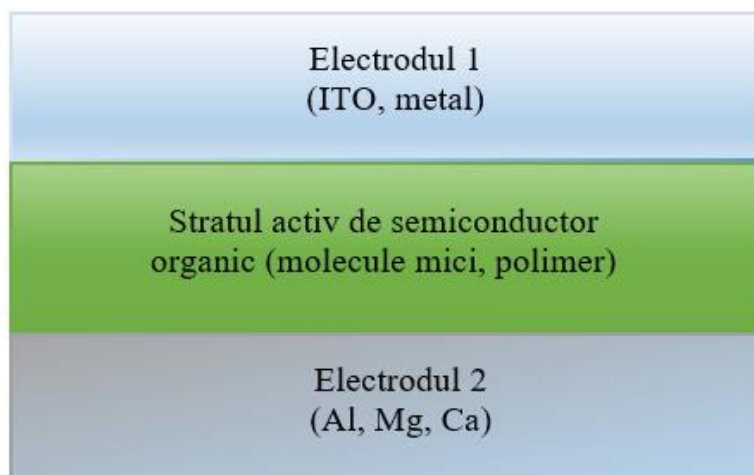


Fig. 1.17. Schiță a unei celule solare organice unistrat.

Pentru producerea dispozitivelor fotovoltaice de tipul dat au fost de asemenea utilizați polimeri conjugați, precum polianilină (PANI), poliacetilenă ș.a.

Celulele solare unistrat au o eficiență cuantică scăzută ($< 1\%$) și o mică eficiență de conversie a energiei solare ($< 0.1\%$). O problemă majoră a lor constă în aceea că câmpul electric rezultat din diferența lucrurilor de extracție între cei doi electrozi conductori este arareori suficient pentru a disocia excitonii. Adesea, electronii recombină cu golurile fără să ajungă la electrod.

- **Celule cu două straturi de semiconductor organic**

Celulele cu dublu strat conțin două straturi de SO situate între electrozii conductori (Figura 1.18). Cele două straturi au diferită afinitate pentru electroni și energie de ionizare, prin urmare forța electrostatică este generată la interfața dintre ele. Materialele sunt alese astfel încât să creeze o diferență de potențial mare, suficientă ca aceste câmpuri electrice locale să fie puternice pentru a diviza excitonii mult mai eficient decât în celulele unistrat. Stratul cu afinitate electronică înaltă și potențial de ionizare înalt este acceptoric de electroni, iar celălalt strat este donator de electroni. Această structură mai este numită și heterojuncțiune donator – acceptor planară [74-77].

Pot fi aduse mai multe exemple de astfel de structuri. De exemplu fulerenul (C_{60}) are afinitate electronică înaltă, făcându-l un bun acceptor. Structura fotovoltaică cu dublu strat $C_{60}/MEH-PPV$ posedă un factor de umplere de 0.48 și o eficiență de conversie a energiei solare de 0.04% la iluminare monocromatică. Celulele PPV/C_{60} au afișat la o eficiență cuantică externă monocromatică de 9 %, o eficiență a coversiei de energie solară de 1% și un factor de umplere de 0.48.

Derivații perilenului indică o înaltă afinitate pentru electroni și stabilitate chimică. Un strat de ftalocianină de cupru ($CuPc$) în calitate de donator de electroni și unul de derivați carboxilici ai perilenului ca acceptor de electroni, au permis fabricarea unei celule cu factorul de umplere 0.65 și o eficiență a conversiei de putere de 1 % la iluminarea simulată AM2 [80].

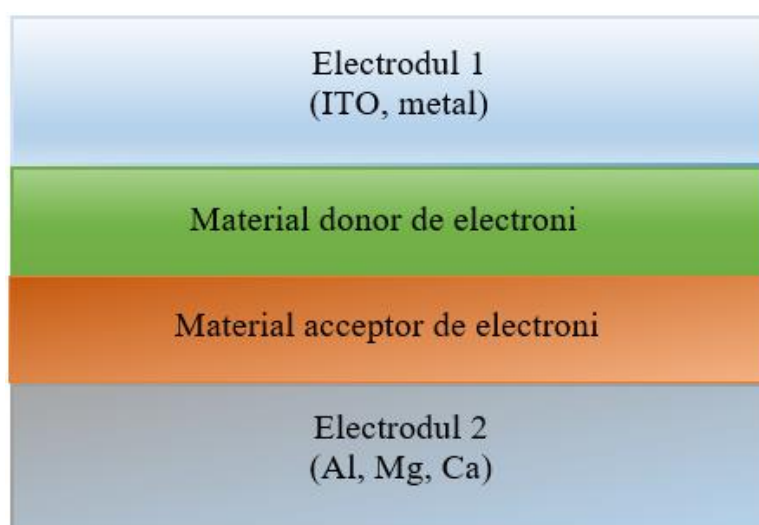


Fig. 1.18. Schiță a unei celule solare cu două straturi de SO.

Lungimea de difuzie a excitonilor în materialele electronice organice este de obicei de ~ 10 nm. Pentru ca majoritatea excitonilor să difuzeze la interfața straturilor și să fie divizați în purtători de sarcină, grosimea stratului trebuie să fie de același ordin cu lungimea de difuzie. Totuși, stratul de polimer trebuie să aibă, de obicei, o grosime mai mică de 100 nm pentru a absorbi suficientă lumină. La o grosime mare, doar o fracțiune mică de excitoni pot ajunge la interfața heterojoncțiunii.

- **Celule cu trei sau mai multe straturi discrete (multistrat)**

Celulele multistrat conțin mai multe straturi de SO între electrozii conductori. În Figura 1.19 este prezentată o schiță - exemplu a unei astfel de celule. Evident, arhitectura dispozitivelor de tipul dat se elaborează cu considerența: tipurilor concrete de materiale cu proprietăți electronice donoare/acceptoare care se depun într-o anumită succesivitate în dispozitiv, valorile lungimii de difuzie a excitonilor în materialele organice, proprietățile optice și fotoelectrice ale materialelor din straturi, rezistențele electrice și alte particularități ale electrozilor, precum și o serie de multe alte considerente.

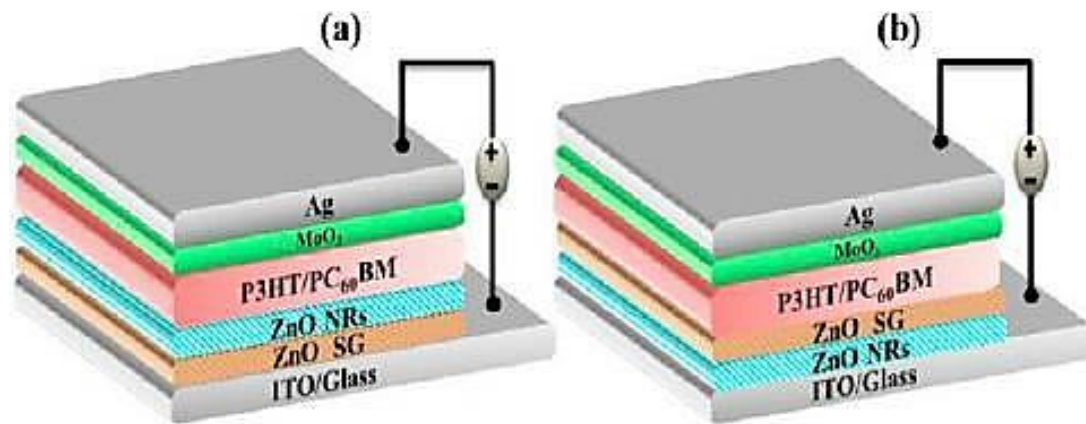


Fig. 1.19. Schiță-exemplu de celulă multistrat, ce diferă prin succesivitatea straturilor de oxid de zinc [81].

Eficiența de conversie a unor astfel de dispozitive se ridică pînă la 8.4 %, fiind capabile să producă tensiune de circuit deschis înaltă și o densitate ridicată a curentului de scurtcircuit, la absorbția luminii din spectrul vizibil.

- **Heterojoncțiuni în volum (bulk)**

Heterojoncțiunea în volum (BHJ) posedă un strat de absorbție care constă dintr-un amestec de materiale donoare și acceptoare. Domeniul de dimensiuni al acestui amestec este de ordinul nanometrilor, permițând excitonilor cu timp scurt de viață să ajungă la interfață și să disocieze datorită interfeței donor – acceptoare cu arie mare [82]. Cu toate acestea, heterojoncțiunile în volum eficiente necesită menținerea dimensiunilor într-un domeniu suficient de larg, formând o rețea permeabilă care permite materialelor donoare să ajungă la electrodul transportor de goluri (anodul, în Figura 1.20) și materialelor acceptoare să ajungă la electrodul transportor de electroni (catodul). Fără această rețea permeabilă, sarcinile ar putea fi capturate în domeniul donor-acceptor bogat, suferind recombinarea. Față de structurile fotoactive în straturi, heterojoncțiunile în volum au avantajul că pot fi confecționate destul de groase, asigurând absorbția fotonilor fără dificultatea de procesare, păstrând un nivel de performanță similar.

Heterojoncțiunile în volum sunt cel mai frecvent obținute prin metoda picăturii sau metoda centrifugării, din soluția ce conține cele două componente amestecate, permițând apoi separarea celor două faze, de obicei utilizând o etapă de uscare. Cele două componente sunt astfel întrepătrunse într-o rețea ce conectează cei doi electrozi [83]. Morfologia nanostructurală a heterojoncțiunilor în volum tinde să fie dificil de controlat, dar este critică pentru performanțele fotovoltaice.

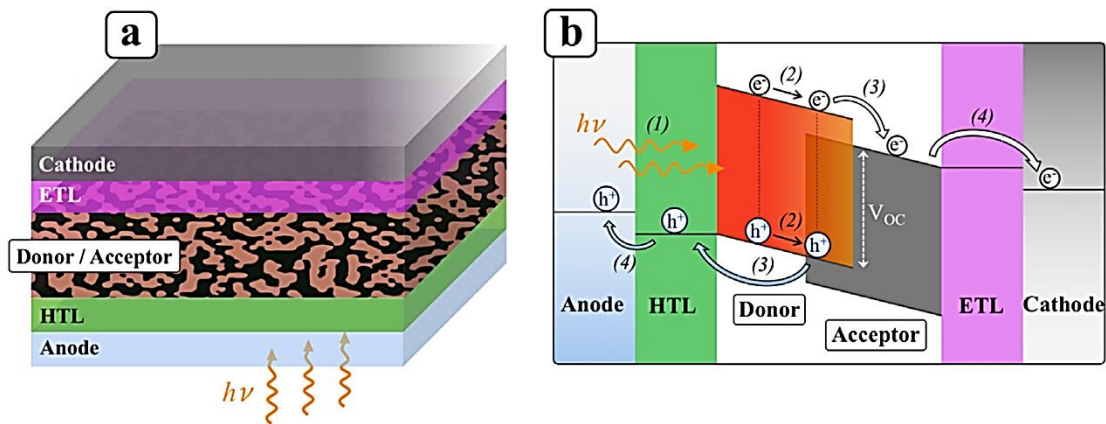


Fig. 1.20. Structura generală a dispozitivului (a) și diagrama energetică a celulei solare corespunzătoare unei singure heterojoncțiuni în volum (b) [84].

După capturarea unui foton, electronii se mișcă spre domeniile acceptoare, apoi sunt transportați prin dispozitiv și colectați la un electrod, iar golurile se mișcă în direcția opusă și sunt colectate la celălalt electrod. Dacă dispersia celor două materiale este prea fină, transportul de sarcină prin strat va fi sărac [85].

În majoritatea heterojoncțiunilor de tipul dat se utilizează două componente, cu toate că au fost explorate dispozitive de acest tip și cu trei componente. Al treilea component, un polimer donor de tip *p*, acționează pentru a absorbi lumina în diferite regiuni ale spectrului solar. Aceasta, teoretic sporește cantitatea de lumină absorbită. Aceste celule ternare operează prin unul din cele trei mecanisme distincte: transportul de sarcină, transferul de energie, sau mișcarea purtătorilor în paralel.

În cazul transferului de sarcină, ambii donori contribuie direct la generarea sarcinilor libere. Golurile traversează doar un domeniu donor înainte să fie colectate la anod. În cazul transferului de energie, doar un donor contribuie la producerea golurilor. Al doilea donor acționează, exclusiv pentru a absorbi lumina, transferând energie suplimentară primului material donor. În cel de-al treilea mecanism, ambii donori produc excitoni independent, care apoi migrează spre interfața donor/acceptor și disociază [86].

În calitate de exemple putem sublinia fullerenele precum C_{60} și derivații lor, care sunt utilizate ca materiale acceptoare de electroni în celulele fotovoltaice pe baza heterojoncțiunilor în volum. O celulă cu amestec de MEH-PPV și derivatul C_{60} funcționalizat, în calitate de heterojoncțiune, iar ITO și Ca în calitate de electrozi [87] a arătat o eficiență cuantică de 29 % și o eficiență de conversie a energiei solare în energie electrică de 2.9 % la iluminare monocromatică. Înlocuirea MEH – PPV cu P3HT a produs un randament cuantic de 45% la polarizare inversă de 10V [87,88]. Următoarele

progrese în modificarea acceptorului electronic s-au conturat prin crearea unor dispozitive cu o eficiență de conversie de 10.61%, utilizând amestecul de PC₇₁BM drept acceptor de electroni și PTB7-Th ca donor de electroni [89].

Amestecurile polimer/polimer au fost de asemenea utilizate pentru crearea heterojoncțiunilor fotovoltaice dispersate (adică în volum). Un amestec de CN – PPV și MEH – PPV cu electrozi de aluminiu și ITO, au atins eficiența de conversie de 1 % și un factor de umplere de 0.38 [90,91].

Celulele fotovoltaice sensibilizate cu coloranți, pot fi de asemenea considerate exemple importante de heterojoncțiuni în volum.

Dezavantajul celulelor solare pe baza heterojoncțiunii în volum constă în faptul că fullerenele precum PC₇₁BM sunt esențiale ca material acceptor de electroni, însă acestea absorb foarte slab lumina vizibilă, micșorând volumul fracțiunii ocupate de materialul donor cu putere mare de absorbție. Mai mult decât atât, fullerenele au o capacitate mică de tunelare, conducând la restricții plasate în dezvoltarea sistemelor conjugate pentru multe structuri electronice atractive creării tensiunilor de scurt-circuit mai înalte. Cercetări recente au fost efectuate în vederea înlocuirii acestor fullerene cu molecule organice care ar contribui la o mai bună tunelare electronică și o mai bună absorbție a luminii [92]. Derivații tetracarboxilici diimidici ai perilenului (PTCDI) alcătuiesc o familie de semiconductori organici de tip *n*, stabili în aer și cu importante proprietăți acceptoare de electroni. De asemenea, aceste substanțe asigură o bună mobilitate a purtătorilor de sarcină, sunt procesabile în soluții și posedă o bună absorbantă a luminii din regiunea de mijloc a spectrului vizibil [93]. Datorită acestor proprietăți, reprezentații familiei date de substanțe organice sunt potențiali concurenți ai fullerenelor în producerea dispozitivelor fotovoltaice.

- **Heterojoncțiuni gradate**

În acest tip de heterojoncțiuni, materialul donor și cel acceptor sunt dispuse gradual, astfel încât se creează un gradient care contribuie la optimizarea transferului de sarcină electrică și îmbunătățește astfel semnificativ performanța dispozitivului fotovoltaic comparativ cu cea a dispozitivului cu heterojoncțiune planară și uniform amestecată [94,95]. O celulă cu amestec de CuPc și C₆₀ dispuse gradual indică o eficiență cuantică de 50 % și o eficiență a conversiei de energie solară de 2.1 %, în condiții de iluminare solară AM1.5 [96].

- **Joncțiuni continue**

Similar heterojoncțiunilor gradate, conceptul de joncțiuni continue propune realizarea tranziției graduale de la donorul de electroni la acceptorul de electroni. Cu toate acestea, materialul

acceptor este preparat direct din polimerul donator într-o etapă de modificare ulterioară post – polimerizării [97].

1.2.1 Provocările actuale și progresele recente

Dificultățile asociate de celulele fotovoltaice organice includ eficiența lor cuantică scăzută, comparativ cu cea a dispozitivelor fotovoltaice pe bază de semiconductori anorganici. Aceasta se datorează absorbției insuficiente a luminii de către straturile active cu grosimea de ordinul a 100 nm. Instabilitatea provocată de procesele de oxidare și reducere, recristalizarea și variațiile de temperatură pot, de asemenea, să ducă la degradarea dispozitivelor și să micșoreze fiabilitatea lor. Aceasta se produce la diferite niveluri în dispozitive cu diferite compoziții și în această direcție se fac multe cercetări active [98].

Alți factori importanți includ difuziunea anevoioasă a excitonilor, separarea și colectarea de sarcină care este afectată de prezența impurităților.

- **Mobilitatea și transportul purtătorilor de sarcină**

În special pentru heterojoncțiunile în volum ale celulelor solare, înțelegerea transportului purtătorilor de sarcină este esențială pentru îmbunătățirea eficienței fotovoltaicii organice. Recent, dispozitivele cu heterojoncțiuni în volum au dezechilibrat mobilitatea purtătorilor de sarcină, unde mobilitatea golurilor este cu cel puțin un ordin de magnitudine mai mică decât cea a electronului. Aceasta duce la construcția unui spațiu de sarcină și micșorează factorul de umplere și eficiența de conversie a dispozitivului [99]. Datorită posesiei unei mobilități scăzute, heterojoncțiunile fotovoltaice trebuie să fie proiectate cu posesia în ele a straturilor active subțiri, pentru a evita recombinarea purtătorilor de sarcină, care este în detrimentul absorbției și eficienței procesului. Anumite simulări au demonstrat că, în scopul de a avea celule solare cu heterojoncțiuni în volum cu un factor de umplere mai înalt de 0.8 și o eficiență cuantică externală mai înaltă de 90 %, este necesară descreșterea constantei ratei de recombinare bimoleculară, sau mărirea mobilității purtătorilor [100].

- **Efectul morfologiei straturilor subțiri**

După cum am descris mai sus, heterojoncțiunile în volum cu materiale organice donoare – acceptoare au o eficiență cuantică înaltă, comparativ cu heterojoncțiunile planare, deoarece în BHJ este mult mai probabil pentru un exciton cu lungimea sa de difuzie să ajungă la interfață. Morfologia stratului semiconductor, de asemenea poate avea un efect drastic asupra eficienței cuantice a dispozitivului. Suprafețele dure și prezența golurilor în strat pot cauza creșterea rezistenței și șansa de scurt – circuitare. Morfologia stratului și, ca rezultat, eficiența cuantică, pot fi îmbunătățite prin

tratarea termică a dispozitivului, după acoperirea lui cu un strat metalic gros de aproximativ 1000 Å la catod. Stratul metalic de deasupra peliculei organice aplică anumită tensiune mecanică (stress) asupra peliculei organice, care ajută la prevenirea relaxării morfologice a acesteia. Acest lucru duce la obținerea unor pelicule mai dens ambalate și în același timp permite formarea unei interfețe între fazele separate donoare și acceptoare întrepătrunse, în interiorul peliculei organice.

- **Heterojuncțiuni cu creștere controlată**

Separarea sarcinilor electrice se produce la interfața materialelor donoare / acceptoare (Figura 1.21). În timpul deplasării spre electrod, o sarcină poate fi capturată și/sau recombinaată în materialul

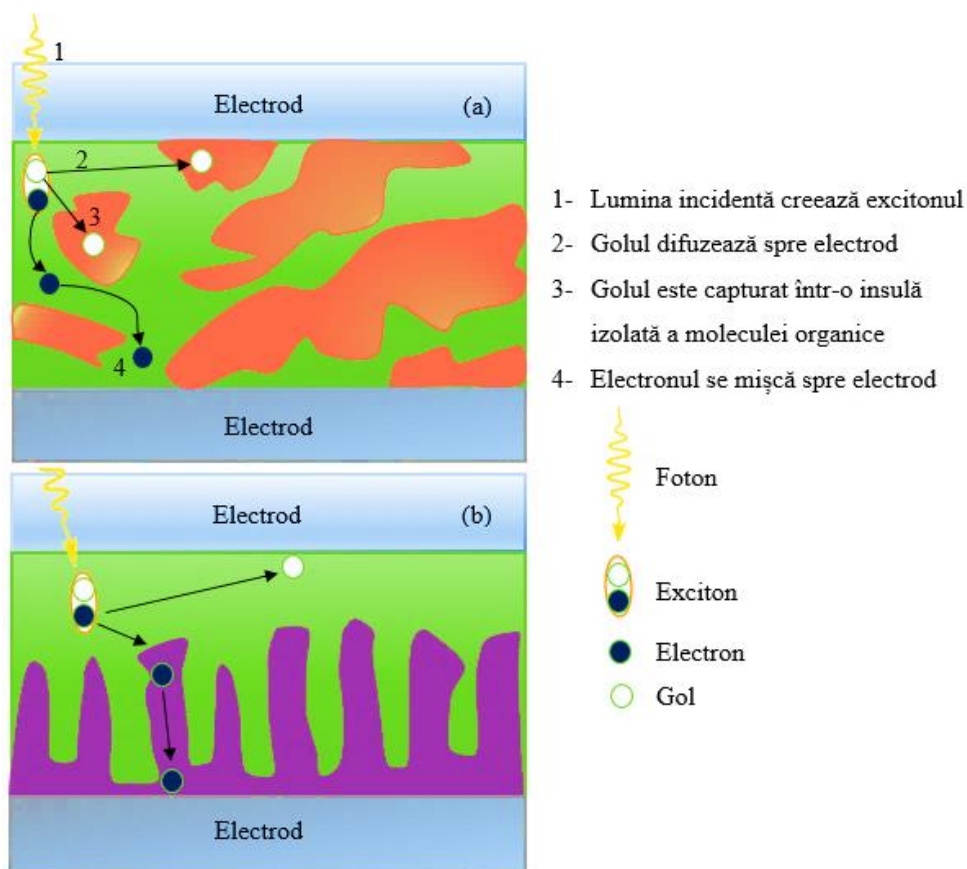


Figura 1.21 Heterojuncțiune cu creștere dezordonată (a); heterojuncțiune cu creștere controlată (b).

organic întrepătruns dezordonat, cauzând micșorarea eficienței dispozitivului. Creșterea controlată a heterojuncțiunilor asigură un control mai bun în ceea ce privește poziția materialelor donoare – acceptoare, soldat cu mărirea randamentelor dispozitivelor fotovoltaice.

Așadar, alegerea potrivită a parametrilor de procesare, cu scopul de a controla mai bine structura, este foarte dezirabilă.

- **Utilizarea tandemului de semiconductori organici și anorganici în producerea dispozitivelor fotovoltaice**

Cercetări și studii recente au fost făcute pentru obținerea primelor celule cu straturi hibride în tandem. Din cauza faptului că celulele solare organice posedă o bandă interzisă mai înaltă decât cele tradiționale, precum cele din siliciu sau CIGS (Cu-In-Ga-Se), ele pot absorbi fotonii de energie înaltă fără a pierde multă energie datorită termalizării, operând astfel o tensiune de circuit deschis mai înaltă. Fotonii de energie joasă și cei de energie înaltă care sunt absorbiți, trec prin partea superioară a celulei solare organice și sunt absorbiți ulterior în partea de jos a celulei anorganice. Prin aplicarea tandemului rezultă celule care îmbunătățesc eficiența de ansamblu a celor anorganice existente [101]. Multe cercetări au fost făcute pentru a confecționa astfel de celule cu tandem hibrid, inclusiv cercetări în depunerea electrozilor de înaltă transparență care mențin o rezistență de contact scăzută [102].

1.3 Tehnologii de sinteză a straturilor subțiri de ftalocianină de zinc și caracterizarea acestora pentru aplicațiile fotovoltaice.

Ftalocianinele și metalftalocianinele sunt potrivite pentru utilizarea în confecționarea dispozitivelor fotovoltaice, mai ales datorită faptului că posedă o înaltă stabilitate chimică și termică. Multe tipuri dintre acestea au fost sintetizate [64-72] și se utilizează într-o largă varietate de domenii precum celulele solare, sinteza coloranților, sinteza catalizatorilor, terapia fotodinamică ș.a. Dintre acestea, ftalocianina de zinc (ZnPc) este un semiconductor organic promițător pentru aplicațiile fotovoltaice. Cea mai mare parte din lumina incidentă în spectrul vizibil este absorbită și contribuie efectiv la fotogenerarea purtătorilor de sarcină.

Actualmente se cunosc mai multe modalități de depunere a straturilor subțiri de ZnPc. În principiu, metodele existente se reduc la două modalități de depunere: evaporarea termică și depunerea din soluții. În cele ce urmează, vor fi prezentate unele date cu privire la proprietățile fotovoltaice ale straturilor de ZnPc, obținute în rezultatul investigațiilor experimentale și teoretico-științifice din ultimii ani.

1.3.1. Depunerea straturilor subțiri de ZnPc prin metoda evaporării și caracterizarea acestora pentru aplicațiile fotovoltaice

În lucrările de depunere a peliculelor prin evaporare rapidă, efectuate de Senthilarasu și echipa sa [103], s-a utilizat ZnPc de puritate 98%, achiziționată de la Fluka Chemie, fără o purificare ulterioară. Au fost depuse straturi de ZnPc de diferite grosimi (28 Å până la 168 Å) pe substraturi de

sticlă foarte bine curățită, prin evaporare rapidă sub o presiune de 10^{-6} Torr. Difractogramele au scos în evidență natura cristalină a substanței; au fost indexate diferite peak-uri majore (maxime) de difracție, evaluate valorile distanței interplanare și comparate cu datele standard din tabelul ICDD pentru ZnPc monoclinic. În lucrările date, s-a constatat o bună proximitate între valorile calculate ale distanței interplanare d și valorile standard, pentru unghiurile de difracție corespunzătoare. Au fost obținute aproape toate peak-urile corespunzătoare structurii ZnPc monoclinic.

În Figura 1.22 (a și b) sunt indicate difractogramele pentru straturile subțiri de ZnPc depuse prin evaporare rapidă, acestea fiind de o culoare albastră închisă, cu o bună aderență pe substrat. Straturile depuse la temperatura camerei ($T_s = 303$ K) s-au dovedit a fi de natură amorfă (Fig.1.22 a),

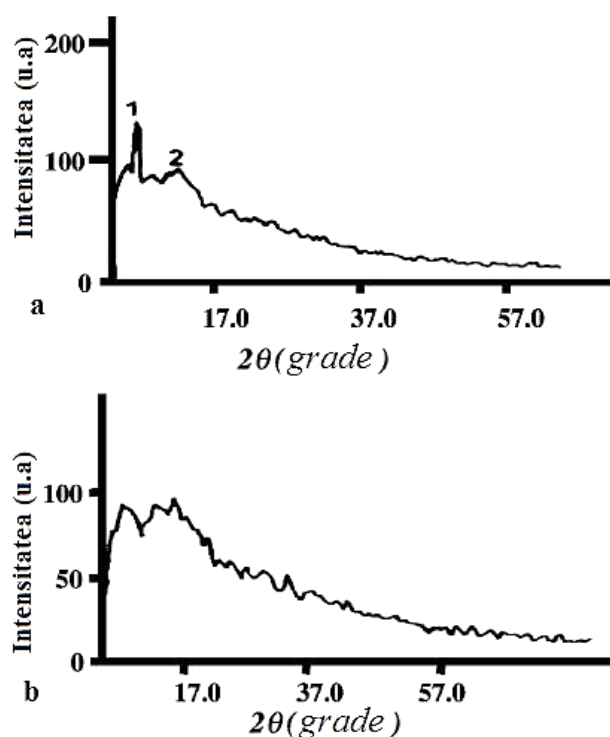


Fig. 1.22. Difractograma XRD pentru peliculele de ZnPc evaporate la temperaturile substratului $T_s = 303$ K (a) și $T_s = 373$ K (b) [103].

iar cele depuse la o temperatură mai înaltă a substratului ($T_s = 373$ K) s-au dovedit a fi policristaline, prezentând mai multe maxime de difracție (Figura 1.22 b). Pozițiile maximelor de difracție ale straturilor subțiri au fost comparate cu cele din tabelele standard JCPDS-ICDD și au relevat structura monoclinică a ZnPc. Maximul de difracție situat la $2\theta = 6.8^\circ$ în difractograma XRD corespunde unei distanțe interplanare de 1.29 nm. Uyeda [104,105] și Debe [106] au sugerat că structura cristalină a

peliculelor de ZnPc depuse prin evaporare în vid este monoclinică și distanța de 1.3 nm între planele (200) corespunde formei α -ZnPc.

Pentru verificarea aplicabilității dispozitivelor și elaborarea joncțiunilor cu diverse materiale, autorii au analizat detaliat suprafețele straturilor obținute. Analizele de suprafață, au relevat o distribuție uniformă a grosimii. Micrografurile SEM au indicat prezența unor suprafețe netede, o natură cristalină a peliculelor depuse și o dimensiune a cristalitelor mai mică de 100 nm, care contribuie la o lărgire a peak-urilor în difractogramele XRD. În vederea unei analize mai detaliate a topografiei suprafețelor a fost utilizată metoda AFM. Din reprezentările tridimensionale obținute pentru straturile de ZnPc a fost posibilă constatarea unei distribuții omogene a domeniilor cristaline. Prin analiza secțională a straturilor în diferite puncte, s-a demonstrat, de asemenea și o topografie regulată (Figura 1.23). Totodată, a fost demonstrat că dimensiunile cristalitelor variază în limitele 50-200 nm, majoritatea din ele având diametrul de cca 90 nm. [103]

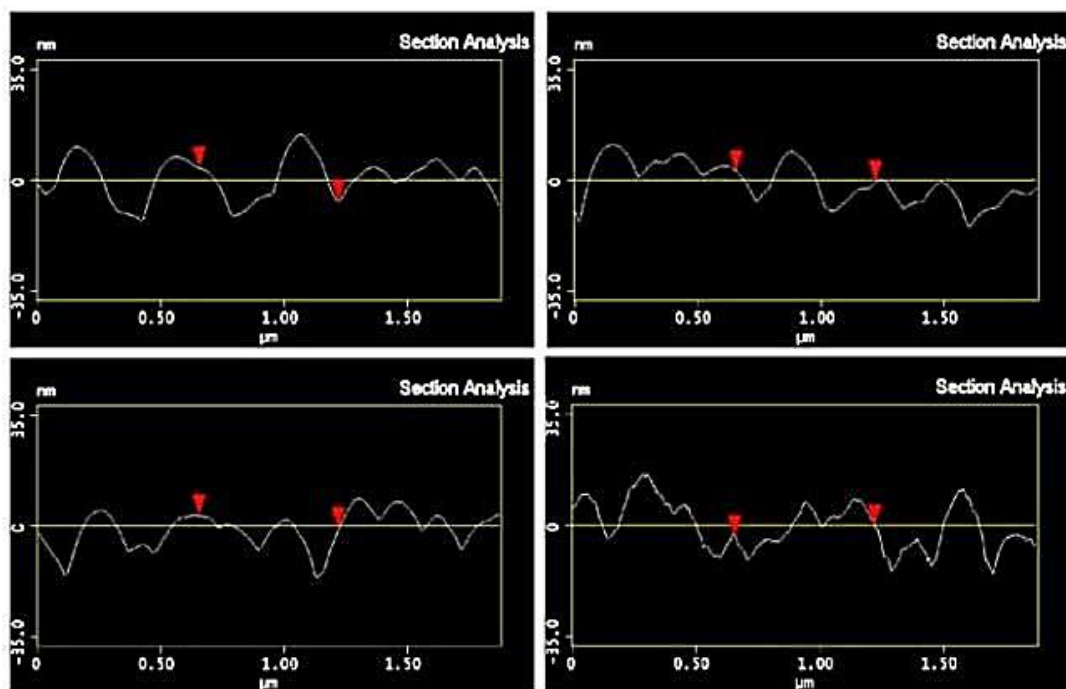


Fig. 1.23. Analiza secțională AFM a stratului subțire de ZnPc depus prin evaporare termică [103]

Spectrul de absorbantă al peliculelor de ZnPc depuse prin evaporare pe substrat de sticlă a relevat prezența a două benzi energetice: una din ele este numită banda Q, care este echivalentă benzii α pentru porfirine și alta este numită banda B, care este echivalentă benzii γ (sau Soret) în porfirine [107]. Originile benzilor Q și B sunt în tranziția de pe a_{1u} pe e_g și, respectiv, de pe b_{2u} pe e_g [104].

Maximele din spectrul de absorbție se află la lungimile de undă 330 nm și 690 nm. Maximul de absorbție la 690 nm corespunde benzii Q, în timp ce maximul de la 330 nm corespunde benzii B [108].

Spectrele de transmitanță pentru straturile de ZnPc de diferite grosimi au relevat faptul că transmitanța descrește odată cu mărirea grosimii peliculei. Din valorile de transmitanță, au fost calculate valorile indicelui de refracție n și ale coeficientului de extincție k , utilizând metoda iterativă. A fost construit graficul dependenței α^2 de energia fotonilor și s-a constatat că acest material relevă doar tranziții directe permise.

Așadar, s-a constatat că ZnPc în formă de pulbere posedă o structură cristalină. Straturile subțiri de ZnPc obținute prin evaporare rapidă relevă o natură amorfă dacă sunt depuse la o temperatură a substratului egală cu temperatura camerei (303 K), dar cristalinitatea lor crește odată cu mărirea temperaturii substratului. Analizele XRD au relevat natura cristalină a acestora. Din analizele SEM și AFM, s-a demonstrat că particulele au o distribuție omogenă, iar suprafața este destul de netedă. Din analizele termale s-a observat că faza se schimbă din alfa în beta în jurul valorii de 538K. Din analizele optice s-a dovedit că peliculele posedă un coeficient de absorbție înalt chiar și la grosimi mai mari. Tranzițiile optice în ZnPc s-au dovedit a fi permise și directe. Lărgimea benzii interzise s-a dovedit a fi în jurul valorii de 1.97 eV. Astfel, deoarece peliculele de ZnPc relevă o bună absorbție în regiunea vizibilă a spectrului electromagnetic, această substanță este un bun candidat pentru confecționarea dispozitivelor fotovoltaice.

În lucrările cercetătorilor G.D. Sharma, S.G. Sangodkar, M.S. Royb [109] s-a investigat influența iodului asupra proprietăților electrice și fotoelectrice ale peliculelor de ZnPc depuse prin evaporare termică în vid. Au fost fabricate dispozitive subțiri de tip sandwich Al/ZnPc/ITO și Al/ZnPc_{dopat cu iod}/ITO cu aria de 0.5 cm², prin depunerea secvențială în vid a ZnPc peste substratul de ITO și apoi a Al peste stratul de ZnPc. Doparea cu I₂ a fost efectuată prin sublimarea cristalelor de iod în vid la 10⁻³ Torr, care a asigurat difuziunea moleculelor de iod în interiorul peliculei de ZnPc. Stratul de Al a fost depus imediat peste stratul de ZnPc dopat, prin metoda evaporării termice în vid.

Analiza comparativă a caracteristicilor curent-tensiune a scos în evidență îmbunătățirea parametrilor dispozitivelor fotovoltaice datorită dopării cu iod și creșterea eficienței de conversie de la 0.016% către 0.15% la iluminare cu lumină albă de intensitate 10 mW/cm². S-a presupus că mecanismul posibil de fotogenerare a purtătorilor de sarcină electrică este transferul excitonului de la ZnPc la complexul iodurat format, deplasând un gol în ZnPc și un electron în complex, care sunt separate în câmpul creat din regiunea de epuizare. S-a concluzionat că doparea cu iod a ftalocianinei

de zinc (ZnPc) sporește concentrația golurilor și a acceptorilor ionizați în stratul semiconductor, micșorând bariera de potențial și lărgimea stratului de epuizare.

Investigațiile asupra proprietăților fotovoltaice ale straturilor de ftalocianină nemetalizată și a celor de ZnPc depuse prin evaporare termică, efectuate de către cercetătorii Fu-Ren Fan și Larry R. Faulkner [110, 111], s-au soldat cu constatarea unei eficiențe cuantice maxime de 14% și a unui randament de conversie de aproape 1% pentru dispozitivele cu strat activ de ZnPc și catod din indiu. Acești cercetători au subliniat clar că valorile parametrilor fotovoltaici și, prin urmare, eficiența integrală de conversie a dispozitivelor, depind semnificativ de materialul catodului. S-a constatat că o deosebită importanță, în afară de valoarea lucrului de extracție, o posedă și rezistența metalului la oxidare, iar prezența unui strat de oxid interpus între electrodul metalic și stratul activ de semiconductor organic micșorează probabilitatea de tunelare a electronilor spre electrodul dat, diminuând astfel valorile curenților. Aceeași idee a dependenței eficienței de ansamblu a dispozitivelor de materialul catodului este relevată în lucrările cercetătorilor Zahoor Ul Islam, Muhammad Tahir ș.a. [112] care, utilizând electrozi de argint în calitate de catod au reușit să obțină valori mai mari ale curenților și o eficiență maximă de 1.28% pentru dispozitive cu strat activ de ZnPc depus prin evaporare termică în vid înalt.

Cercetări ale dispozitivelor fotovoltaice unistrat, cu două straturi și multistrat, pe bază de ftalocianină de zinc termic evaporată, au fost întâlnite și analizate în mai multe lucrări științifice [113-117]. Printre dezavantajele procedeele utilizate putem evidenția necesitatea evaporării și dopării ZnPc în vid și necesitatea utilizării fulleranelor în calitate de materiale acceptoare în dispozitivele cu dublu strat și multistrat, ceea ce duce la un sinecost foarte ridicat al produsului. Totodată, după ieșirea din funcțiune a dispozitivelor fotovoltaice nu mai este posibilă depunerea altor pelicule de semiconductor organic peste substratul de ITO (sau oricare alt substrat), deoarece la etapa de depunere a stratului de ZnPc prin evaporare termică, o parte din molecule difuzează în substrat și, astfel, este imposibilă curățirea ideală a substratului, în vederea reutilizării lui.

1.3.2. Procedee de depunere a straturilor subțiri din soluții chimice

O metodă alternativă de depunere a straturilor semiconductoare subțiri, care ar evita confruntarea cu o parte din dezavantajele indicate mai sus, o constituie metoda depunerii din soluții. Actualmente sunt cunoscute și înregistrate diverse aplicații ale acestei metode atât pentru procesarea semiconductorilor anorganici [118-121], cât și a celor organici [122-126]. Metoda dată, oferă posibilitatea procesării straturilor semiconductoare în condiții ambientale, excluzând costurile

suplimentare legate de necesitatea creării vidului. Totodată, această metodă oferă mai multe posibilități de control asupra dinamicii de creștere, a compoziției și a morfologiei straturilor subțiri, prin operarea eficientă cu: concentrațiile soluțiilor utilizate, turațiile substraturilor în cazul depunerii straturilor semiconductoare prin centrifugare, variația concentrației dopantului *in situ*, variația temperaturii mediului de procesare ș.a. Posibilitatea variației concentrației dopantului *in situ*, facilitează cercetarea ulterioară a contribuției acestuia asupra concentrației golurilor, care, la rândul lor, posedă o contribuție evidentă asupra fotocurentului generat de dispozitivele fotovoltaice fabricate. Un alt avantaj, deosebit de important, oferit de metoda dată, constă în posibilitatea obținerii heterojuncțiunilor în volum prin procesarea materialelor cu proprietăți electronice donoare și a celor cu proprietăți electronice acceptoare în același solvent, sau în mixturi concrete de solvenți compatibili. În fine, potrivit ultimelor cercetări [127], metoda dată permite obținerea soluțiilor printabile de materiale semiconductoare, fapt ce oferă posibilitatea producerii în serie a dispozitivelor fotovoltaice cu un sinecost redus și cu o eficiență integrală satisfăcătoare pentru cerințele actuale.

Principalele procedee de depunere a straturilor subțiri din soluții sunt: centrifugarea (spin coating), depunerea cu picătura pe substrat fix (drop casting, dropping), printarea, acoperirea prin scufundare (dip coating și tehnica Langmuir-Blodgett) și pulverizarea (spray pyrolysis). Ținând cont de faptul că prin ultimele două din procedeele sus-numite se obțin straturi de ZnPc prea subțiri pentru elaborarea dispozitivelor fotovoltaice, precum și de lipsa instalațiilor de printare a soluțiilor în laboratorul nostru de cercetare, o atenție deosebită s-a atras asupra tehnicilor de depunere prin centrifugare și dropping, care oferă mai multe posibilități de control asupra grosimii straturilor subțiri.

1.3.2.1. Depunerea straturilor subțiri prin centrifugare

Centrifugarea permite depunerea, din soluții, de straturi subțiri uniforme pe un substrat plat. O cantitate de soluție în exces este plasată pe un substrat care se rotește cu o viteză unghiulară ridicată, în jurul unei axe care este perpendiculară pe suprafața de acoperire, ce contribuie la împrăștierea soluției cu ajutorul forței centrifuge. Grosimea peliculei obținute depinde de viscozitatea soluției, viteza substratului și durata timpului de centrifugare. Acești parametri controlabili, permit obținerea prin centrifugare a straturilor subțiri uniforme, active și eficiente în dispozitivele fotovoltaice. Toate aparatele de depunere a straturilor subțiri prin centrifugare folosesc un design de tip „vas închis”. Deși nu este un mediu etanș, capota de evacuare permite doar evacuarea minimă a fluidelor în procesul de centrifugare. Combinat cu orificiul inferior de evacuare situat sub mandrina de rotație, capacul de evacuare devine parte a unui sistem pentru a minimiza turbulențele aleatoare nedorite. Astfel de

sisteme posedă două avantaje distincte: uscarea lentă a materialului din strat și minimizarea susceptibilității acestuia la variațiile de umiditate atmosferică.

Rata lentă de uscare oferă avantajul creșterii uniformității grosimii peliculei de-a lungul substratului. Fluidul se usucă în timp ce se deplasează spre marginea substratului în timpul procesului de centrifugare. Aceasta poate duce la apariția neuniformităților de grosime a peliculei, în cazul în care viscozitatea fluidului variază radial, de la centrul substratului spre exterior. Prin încetinirea ratei de uscare, viscozitatea tinde spre o valoare constantă de-a lungul substratului.

Rata de uscare, și, prin urmare, grosimea finală a peliculei este afectată de umiditatea ambientală. Variația umidității relative cu doar câteva procente poate cauza mari schimbări în grosimea peliculei. Prin efectuarea procesului de centrifugare într-un sistem închis, în mediul incintei sunt reținuți vaporii solventului însuși, ceea ce tinde să minimizeze efectele influenței variațiilor minore de umiditate. La sfârșitul centrifugării, când capacul este înlăturat are loc eliminarea și evacuarea completă a vaporilor de solvent.

Un alt avantaj important al design-ului menționat, constă în reducerea susceptibilității peliculei la variațiile în fluxul de aer de deasupra substratului (turbulenței) în timpul procesului de centrifugare.

Dispozitivul de centrifugare poate fi programat la diferite turații. Excesul de soluție de pe substrat este eliminat datorită centrifugării, forțând lăsarea unei pelicule subțiri pe suprafața plachetei.

Procesul acoperirii prin centrifugare include patru etape: Depunerea soluției peste substrat, inițierea (accelerarea sau spin up), centrifugarea (spin off), evaporarea (Figura 1.24).

În prima etapă (Figura 1.24 a) se depune cu pipeta o cantitate excesivă de soluție peste substratul fixat (depunere statică) sau aflat în rotație ușoară (depunere dinamică), pentru a evita discontinuitățile de acoperire.

La etapa inițierii (spin up), substratul este accelerat până la turația programată (Figura 1.24 b). Forțele centrifugale apărute datorită rotației cauzează formarea în lichid a unui front de undă orientat spre marginile substratului. În rezultat, o parte din soluție este expulzată, iar peste substrat rămâne așternut un strat subțire uniform. Accelerarea substratului până la turația programată poate, de asemenea, afecta proprietățile peliculei depuse. Deoarece materialul din strat începe să se usuce în prima parte a ciclului de centrifugare, este important să se controleze cu precizie accelerația.

La etapa centrifugării (spin off), substratul se rotește încontinuu la turația programată (1500 - 8000 rpm), asigurându-se astfel expulzarea completă a excesului de solvent de pe suprafața substratului, subțierea stratului depus și mărirea viscozității acestuia (Figura 1.24c).

Evaporarea este procesul complex în care o parte din solventul aflat în exces este absorbit în

atmosferă și are un rol important în subțierea peliculei depuse prin centrifugare (Figura 1.24 d). Este necesară o analiză atentă a corelației dintre viteza de evaporare a solventului și turație, în vederea obținerii peliculelor calitative, fără defecte. Grosimea peliculei este aproximativ invers proporțională cu rădăcina patrată din viteza de centrifugare.

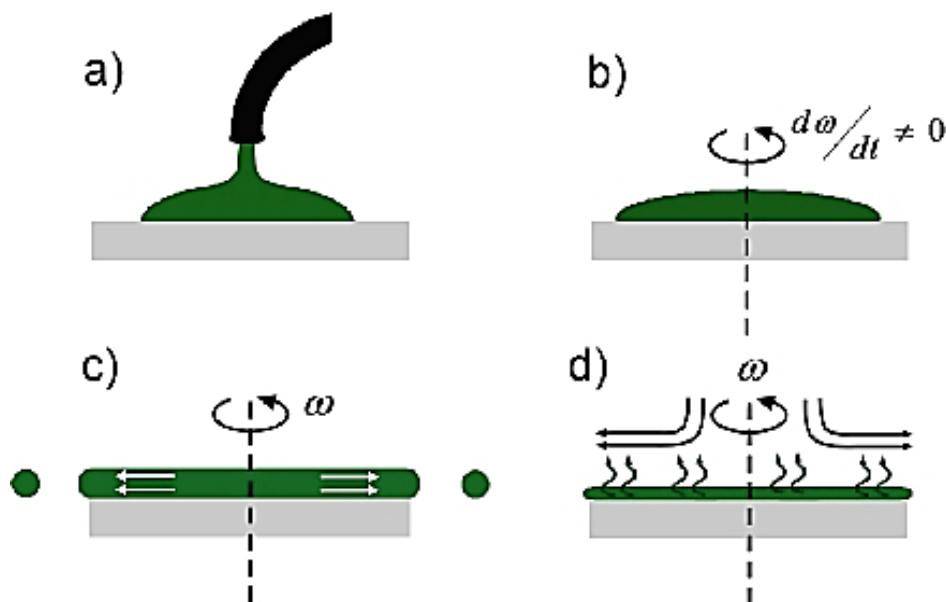


Fig. 1.24. Etapele depunerii stratului subțire prin centrifugare [128].

Viteza de uscare a peliculei în timpul procesului de centrifugare este dependentă de natura fluidului însuși (de volatilitatea sistemelor de solvenți utilizate), precum și de temperatura și umiditatea aerului care înconjoară substratul în timpul procesului. Este, de asemenea, foarte important ca fluxul de aer și turbulența asociată deasupra substratului să fie minimizată, ori, cel puțin, să fie adusă la o rată constantă în timpul procesului de centrifugare.

Ecuția diferențială care descrie variația în timp a înălțimii stratului depus prin centrifugare are forma:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -2Kh^3 - E, \quad (1.1)$$

unde E este rata de evaporare a solventului, iar K este coeficientul corespunzător etapei de centrifugare, care depinde de turație și viscozitatea lichidului.

Înainte de a rezolva această ecuație în mod explicit, Meyerhofer a presupus că stadiile inițiale ale procesului de aplatizare sunt dominate în întregime de fluxul de soluție expulzat de pe substrat, în timp ce stadiile finale sunt dominate, practic în întregime, de rata de evaporare. [129] El a stabilit punctul de tranziție la condiția când rata de evaporare și rata fluxului devin egale. Acesta poate fi

considerat un punct fluid-dinamic în procesul de acoperire prin centrifugare, după care evaporarea depinde de acum de turația substratului, ω . Prin urmare

$$E = C\sqrt{\omega} \quad (1.2)$$

unde constanta de proporționalitate C , trebuie să fie determinată din condițiile experimentale specifice. Trebuie remarcat faptul că această dependență radicalică se respectă atunci când fluxul de aer de deasupra substratului de filare este laminar. [130]

Karpitschka și colab. de asemenea au rezolvat ecuația (1.1) în mod analitic, pentru o rată constantă a evaporării solventului. Potrivit lor, cantitatea de material depusă pe unitate de suprafață la finele procesului de centrifugare în pelicula uscată este [131]:

$$\Gamma = \frac{N(h \rightarrow 0)}{A} \approx 0.8c_0 \left(\frac{E}{K}\right)^{\frac{1}{3}} \approx c_0 \left(\frac{E}{3\nu}\right)^{\frac{1}{3}} \omega^{-\frac{2}{3}} \quad (1.3)$$

Aici N este cantitatea de material, iar A este aria suprafeței substratului. Ecuația (1.3) indică asupra faptului că cantitatea materialului depus poate fi controlată, cunoscând concentrația inițială (c_0) a soluției, rata de evaporare a solventului (E) și turația (ω).

▪ **Avantajele metodei de acoperire prin centrifugare:**

- 1) Grosimea stratului subțire poate fi ușor modificată, prin modificarea vitezei de rotație și a concentrației soluției.
- 2) Pot fi obținute straturi subțiri cu o înaltă uniformitate a grosimii.
- 3) Distribuția materialului din stratul subțire depus este omogenă.
- 4) Straturile subțiri obținute au o foarte bună adeziune la substrat.

▪ **Dezavantajele metodei:**

- 1) Substraturile de dimensiuni mari nu întotdeauna pot fi centrifugate la o rată suficient de mare.
- 2) Cantități mari de soluție sunt expulzate de pe substrat.
- 3) Obținerea unui strat subțire semiconductor, necesită intervale relativ mari de timp (3-4 ore, în funcție de tipul materialului depus și grosimea solicitată).

▪ **Riscurile obișnuite asociate tehnicii de acoperire prin centrifugare.**

❖ *Formarea cometelor*

Acestea se produc, de obicei, atunci când particulele solide relativ mari împiedică curbele normale de curgere a soluției pe placa de filare. Cu excepția etapei accelerării, debitul este, în mod normal, neted și radial (având un gradient în viteza radială guvernat de echilibrul dintre forțele prezente și constrângerile de viscozitate). Prezența cometelor poate fi redusă sau eliminată, prin efectuarea

procedeului într-un mediu cât mai curat și prin filtrarea cu rigurozitate a soluției înainte de etapa depunerii peste substrat.

❖ *Apariția striaiților*

Striațiile sunt linii de grosime variată orientate radial în pelicula depusă. De obicei, ele sunt dispuse periodic la distanțe de 50-200 micrometri. Orientarea acestora corespunde direcției principale a fluxului de fluid de pe substrat. Apariția lor se datorează efectelor tensiunii de suprafață determinate de evaporare. Evaporarea mai rapidă a solvenților mai ușor volatili poate condiționa o mărire a concentrației apei sau a altor specii mai puțin volatile din stratul depus. Dacă tensiunea superficială a acestui strat este mai mare decât cea a soluției inițiale, atunci tensiunea superficială superioară trage efectiv materialul la intervale regulate și spațiile între ele sunt mai în măsură să se evapore, cauzând apariția reliefului de suprafață. Aceasta se datorează așa-numitului efect Marangoni [132].

❖ *Marcările mandrinei*

Acestea pot apărea datorită „comunicării” termice între soluția pe partea de sus a plachetei și mandrina metalică care fixează placheta cu ajutorul vidului. Astfel, un rol foarte important revine conductivității termice a materialului substratului. Plăcile de siliciu, datorită conductivității termice înalte, vor avea diferențe de grosime mai mici comparativ cu sticla sau plasticul.

❖ *Sensibilitatea la mediu*

Dacă acoperirea prin centrifugare se efectuează în mediul ambiant, este posibil ca acesta să aibă o anumită influență asupra calității stratului depus. O variabilă foarte importantă, după cum s-a menționat mai sus, este umiditatea aerului. În multe soluții apa este un component important, deoarece variația concentrației vaporilor din aer are impact asupra calității straturilor depuse. Aceasta poate provoca apariția rugozităților, microcracarea peliculei la uscarea ulterioară, formarea striaiților exagerate în peliculă etc. Evident, este necesar un control riguros al atmosferei din incinta în care se plasează substratul, pentru a minimiza efectele sensibilității la mediu.

❖ *Efectele de margine*

La marginile substratului au loc mai multe efecte, care pot crea dificultăți din mai multe considerente. În primul rând, efectele tensiunii de suprafață împiedică detașarea de placă a soluției care curge radial spre exterior. Astfel o mică „margine” de lichid poate rămâne fixată în jurul întregului perimetru, rezultând acoperiri mai groase în această zonă de margine. În plus, în cazul substraturilor care nu sunt rotunde, mai ales în cazul celor de formă patrată sau dreptunghiulară, fluxul de aer pe părțile proeminente (colțurile) va fi perturbat. Deși fluxul poate fi în continuare laminar, stratul depus va avea grosimi diferite în aceste regiuni de colț.

1.3.2.2. Depunerea straturilor subțiri prin metoda picăturii

Metoda dată se bazează pe utilizarea soluțiilor de substanțe organice/anorganice cu puternic caracter de autoasamblare și constă în depunerea cu picătura a soluției selectate, peste substratul aflat în repaus în poziție strict orizontală (Figura 1.25).

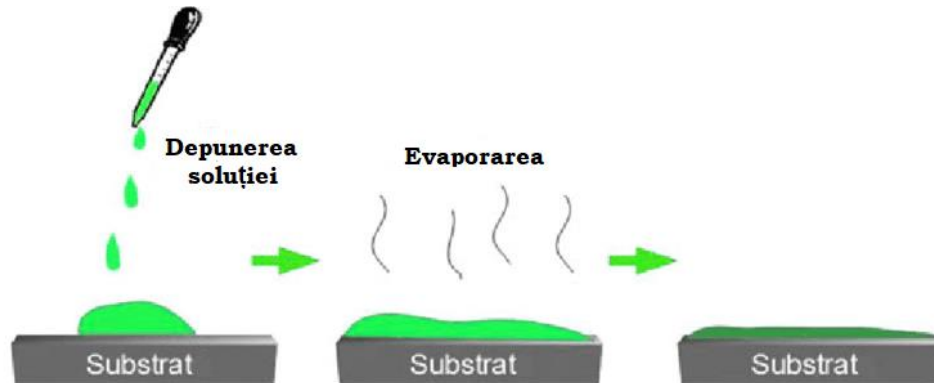


Fig. 1.25. Etapele depunerii stratului subțire prin metoda picăturii.

Odată cu evaporarea solventului, variația concentrației substanței dizolvate devine forța motrice pentru procesul de nucleație. În timp ce evaporarea continuă, se formează cristalite care se asociază între ele și se depun peste substrat. Dimensiunile cristalitelor, puritatea, cristalinitatea și morfologia acestora depind puternic de rata de evaporare a solventului, de umectarea substratului și de procesul de uscare. Grosimea peliculei și proprietățile acesteia depind de volumul și de concentrația soluției depuse peste substrat.

Pentru această tehnică este preferabilă selecția solventilor volatili care umectează substratul.

▪ **Avantajele metodei.**

- 1) Simplitatea. Aplicarea metodei necesită un interval relativ scurt de timp pentru depunerea soluțiilor pe substraturi, fără intervenții ulterioare până la uscarea completă la temperatura camerei.
- 2) Aspectul economic. Spre deosebire de metoda centrifugării, în metoda dată, practic, nu sunt pierderi de material.
- 3) Permite obținerea mult mai facilă a straturilor de grosimi mai mari decât cele obținute prin metoda centrifugării.

▪ **Dezavantajele metodei**

- 1) Limitări în acoperirea suprafețelor mari;
- 2) Dificultăți în controlarea grosimii și uniformității peliculei.

Argumentele încurajatoare de ordin economic și tehnologic, aduse în favoarea procesării straturilor semiconductoare din soluții chimice, au impulsionat studierea detaliată a solubilității ZnPc în diferiți solvenți.

1.4. Solubilitatea ftalocianinei de zinc în diferiți solvenți.

În introducerea s-a atras atenția asupra solubilității scăzute a ftalocianinelor și metalftalocianinelor. În vederea selectării solventului potrivit pentru ZnPc, a fost necesară o analiză riguroasă a datelor existente în literatura de specialitate cu privire la solubilitatea acestei substanțe în diferiți solvenți. În lucrarea [133] au fost investigate solubilitățile metalftalocianinelor nesubstituite în diverse categorii de solvenți și unele proprietăți ale soluțiilor respective. Rezultatele obținute pentru ZnPc sunt indicate în Tabelul 1.1.

Tabelul 1.1. Concentrația maximă a ftalocianinei de zinc și valorile CMA^a în diferiți solvenți [133]

№	Solventul/ (Abrevierea)	Furnizor	Puritatea solventului, %	Densitatea solventului kg·m ⁻³	C _{max} (ZnPc) mol·kg ⁻¹	Coefficientul Molar de Absorbție ^a
1	FA	Fisher Scientific	99.5	1220	3.02·10 ⁻¹	-
2	PA	Fisher Scientific	99	1680	b	-
3	SA	Sigma- Aldrich	99.99	1840	-	2.4
4	TFA	Acros Organics	99	1535	2.19·10 ⁻³	-
5	STOR	BASF	90	1027	9.19·10 ⁻⁴	3.1
6	EMIM	Iolitec	99	1024	3.1·10 ⁻⁵	-
7	Acetonă	J.T. Baker	99.5	790	b	-
8	ACN	Merck	99.95	786	3.65·10 ⁻⁶	-
9	Anisol	SAFC	99	995	2.8·10 ⁻⁶	-
10	Benzen	Roth	99.5	880	b	-
11	CBZ	Sigma- Aldrich	99.8	1106	b	-
12	TCM	Chemsolute	99.5	1490	b	-
13	Decanol	Alfa Aesar	98	825	5.33·10 ⁻⁵	-
14	Dioxan	Acros Organics	99	1034	1.27·10 ⁻⁴	-
15	DMAC	Fisher Scientific	99.97	940	9.96·10 ⁻⁴	2
16	DMF	AppliChem	99	994	b	2.7
17	DMPU	Alfa Aesar	98	1060	5.59·10 ⁻³	2
18	DMSO	Merck	99.9	1100	5.58·10 ⁻⁴	2.1
19	EtOH	VWR	99.8	790	2.38·10 ⁻⁶	1.6
20	EtOAc	Chemsolute	99.5	900	b	-
21	IPA	Chemsolute	99.7	785	1.53·10 ⁻⁶	-
22	MeOH	J.T. Baker	99.8	790	1.23·10 ⁻⁶	-
23	NMP	Roth	99.8	1026	6.92·10 ⁻³	-
24	THF	Sigma-Aldrich	99.9	890	7.97·10 ⁻⁴	-
25	Toluen	Acros Organics	99	866	b	-

a - unitatea de măsură pentru coeficientul molar de absorbție : 10⁵L·mol⁻¹·cm⁻¹.

b- solubilitate extrem de mică (C_{max}(ZnPc) < 10⁻⁸ mol·kg⁻¹)

S-a constatat că ZnPc, în pofida solubilității relativ scăzute, posedă totuși o solubilitate puțin mai înaltă în solvenții indicați, comparativ cu celelalte MePc. Pentru ZnPc, în solvenții convenționali, de obicei iese în evidență banda Q de absorbție. În solvenți acizi, banda Q se lărgște, scindează și apar alte benzi de absorbție (Figura 1.26). Lărgirea benzii Q în solvenți acizi este similară pentru MgPc și alte MePc. Hanke și colaboratorii au arătat că energia de activare pentru descompunerea FA în prezența ZnPc este puțin mai mare decât în cazurile prezenței CuPc, FePc, NiPc și CoPc [134,135].

În privința solubilității, Nyokong și colaboratorii au sugerat că în prima interacțiune cu transfer de sarcină dintre ZnPc și soluție, electronul este centrat mai degrabă în inelul de ftalocianină decât la atomul de zinc [136,137]. Pentru solvenții mai slabi, concentrația de saturație a fost estimată cu un coeficient molar de absorbție mediu de $(2.2 \pm 1.1) \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Soluțiile de ZnPc s-au dovedit a fi destul de stabile (de ordinul săptămânilor).

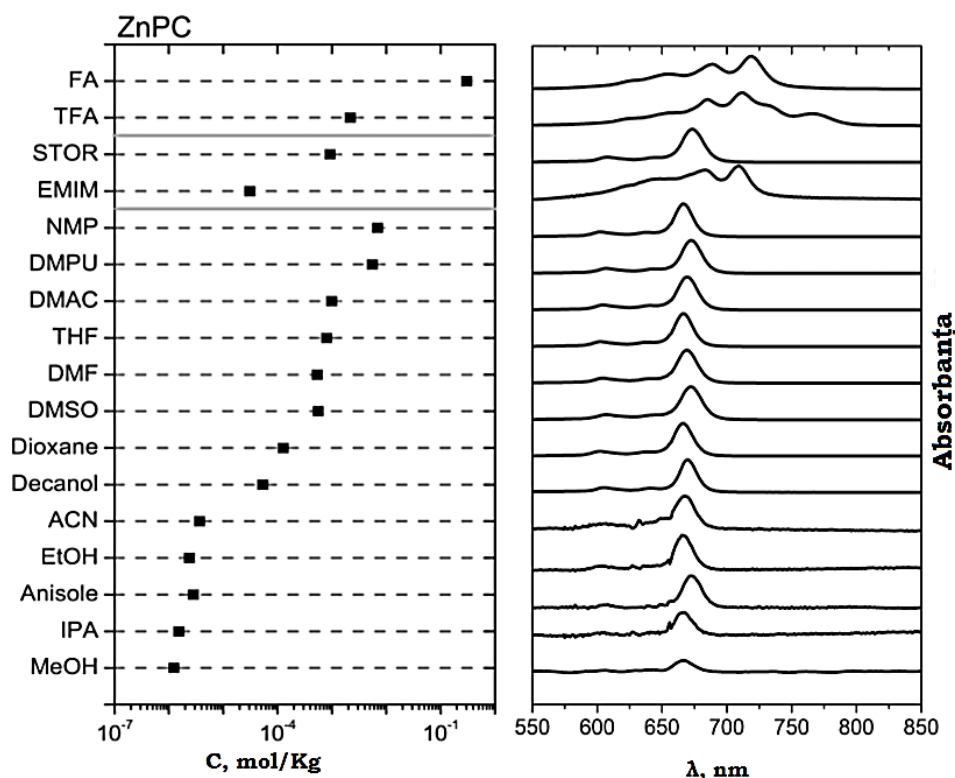


Fig. 1.26. Banda Q de absorbție a ZnPc în diferiți solvenți.

Reieșind din datele obținute în [133] referitoare la concentrațiile soluțiilor saturate de ZnPc și valorile coeficientului molar de absorbție, deducem că cei mai eficienți solvenți pentru dizolvarea ftalocianinei de zinc și obținerea straturilor semiconductoare prin procesare din soluții sunt acidul formic (FA), acidul trifluoroacetic (TFA), *N,N'*-Dimetilpropilenurea (DMPU), *N*-metil-2-pirolidona

(NMP) și Dimetilsulfoxidul (DMSO). Totodată, având în vedere nivelul de toxicitate înalt al DMPU și NMP pentru mediul ambiant și organism, care limitează efectuarea lucrărilor doar în echipamente de înaltă protecție pentru ochi, piele și căile respiratorii, solvenții dați a fost excluși, din start, din lista substanțelor cu care urmau să fie efectuate cercetările.

Așadar, după o analiză preliminară, au fost selectați trei solvenți (FA, TFA și DMSO) pentru obținerea straturilor subțiri de ftalocianină de zinc prin procesare din soluții. În lucrarea [138] se atrage atenția asupra faptului că soluțiile de ZnPc/TFA sunt stabile, însă clusterile formate în rezultatul procesării sunt voluminoase și prea rarefiate, astfel încât straturile obținute nu sunt potrivite pentru obținerea dispozitivelor fotovoltaice. Reieșind din aceste considerente, în cercetările din cadrul acestei teze de doctorat, urmau să fie utilizați doar doi solvenți (FA și DMSO) pentru procesarea straturilor subțiri de ZnPc din soluții. Verificarea experimentală a solubilității ftalocianinei de zinc, determinarea concentrațiilor soluțiilor saturate și a coeficientului molar de extincție (absorbție), necesita alcătuirea, în primă instanță, a protocolului de măsurare a solubilității.

1.5 Concluzii la capitolul 1

1. Problema diminuării costurilor de producere a energiei electrice prin conversiune fotovoltaică poate fi rezolvată prin utilizarea semiconductorilor organici și elaborarea unor tehnologii mai simple și mai puțin costisitoare de fabricare a dispozitivelor fotovoltaice.
2. Tehnologiile bazate pe procesarea soluțiilor chimice oferă mai multe posibilități de control asupra dinamicii de creștere, a compoziției și a morfologiei straturilor subțiri, prin operarea eficientă cu concentrațiile soluțiilor, turațiile substraturilor în cazul depunerii straturilor semiconductoare prin centrifugare, variația concentrației dopantului *in situ*, variația temperaturii mediului de procesare, ș.a.
3. Ftalocianina de zinc posedă o înaltă stabilitate chimică și termică, precum și proprietăți structurale și fotoelectrice optime pentru aplicațiile fotovoltaice, iar datorită solubilității și absorbivității optice mai pronunțate a acestei substanțe în solvenții FA și DMSO, acești solvenți sunt principalii candidați pentru procesarea straturilor subțiri de ZnPc din soluții.
4. Înlocuirea heterojoncțiunilor planare cu heterojoncțiuni în volum, în celulele solare organice, prin procesarea materialelor cu proprietăți electronice donoare și a celor cu proprietăți electronice acceptoare în același solvent, sau în mixturi concrete de solvenți compatibili, va conduce la îmbunătățirea separării în purtători liberi a excitonilor.
5. Parametrii dispozitivelor fotovoltaice pe bază de ZnPc depind considerabil de lucrul de extrac-

ție electronică al materialului catodului și de rezistența materialului dat la oxidare.

6. Structura cristalină a semiconductorilor organici trebuie să asigure suprapunerea orbitalilor moleculelor vecine pentru a permite migrarea purtătorilor de sarcină de la o moleculă la alta.
7. Controlul proprietăților interfeței metal-semiconductor organic și al interfeței heterojoncțiunii în volum contribuie la îmbunătățirea performanțelor dispozitivelor fotovoltaice.

Reieșind din datele analizate, s-a propus pentru soluționare *problema științifică* de elaborare a tehnologiei de fabricare, cu costuri de producție reduse, a celulelor solare organice pe bază de ZnPc și ZnPc:PTCDI prin procesare din soluții chimice, elucidarea principiilor fizice de funcționare și găsirea de soluții pentru creșterea eficienței de conversie a energiei solare în energie electrică.

Lucrarea are ca **scop** principal elaborarea și optimizarea tehnologiei de sinteză din soluții chimice, prin metoda centrifugării și metoda picăturii, a straturilor subțiri pe baza ftalocianinei de zinc, precum și studierea proprietăților structurale și optice ale straturilor obținute, pentru implementarea lor în producerea dispozitivelor fotovoltaice.

Pentru atingerea scopului propus au fost stabilite următoarele **obiective**:

- Elaborarea protocolului de solubilizare a ftalocianinei de zinc și a PTCDI;
- Optimizarea regimurilor de sinteză a straturilor subțiri din soluții chimice prin metoda centrifugării și metoda picăturii, pornind de la studiul morfologiei, structurii și compoziției chimice a straturilor sintetizate;
- Studierea condițiilor de dopare a straturilor subțiri, în vederea controlului proprietăților acestora pentru aplicații în fotovoltaică;
- Investigarea corelațiilor existente între microstructură și proprietățile optice;
- Elaborarea dispozitivelor fotovoltaice de tip Schottky pe baza straturilor de ftalocianină de zinc procesate din soluții și studiul proprietăților electrice și fotoelectrice ale acestora;
- Elaborarea dispozitivelor fotovoltaice de tip heterojoncțiune în volum pe baza straturilor cu compoziție mixtă de ftalocianină de zinc și PTCDI; studiul proprietăților electrice și fotoelectrice ale acestora.

2. Tehnologia de sinteză a ftalocianinei de zinc și a straturilor subțiri pe baza acesteia. Metode de analiză și cercetare.

2.1 Metoda de sinteză a ftalocianinei de zinc.

Pornind de la intenția micșorării costurilor de elaborare a dispozitivelor fotovoltaice, inițial s-au efectuat multiple încercări experimentale de înlocuire a ftalocianinei de zinc achiziționate de la Sigma Aldrich cu ZnPc obținută în Laboratorul de Sinteză Organică al USM. Urmează o descriere succintă a metodei aplicate pentru sinteza ftalocianinei de zinc și analiza rezultatelor obținute.

La soluția formată din 1.7 g (11 mmol) de ftalonitril și 7 ml de nitrobenzen se adaugă 272 mg (2.75 mmol) de clorură de zinc, 2 mg oxid de molibden (VI) și 1-2 picături de DBU. Amestecul reactant se încălzește la temperatura de 250 °C timp de 3 ore. S-a controlat cromatografic consumul ftalonitrilului. Se obțin 1.4 g (68%) de ftalocianină după purificare. Schema reacției de sinteză a ZnPc este prezentată în Figura 2.1. Curățirea s-a efectuat prin sublimarea ftalocianinei de zinc la o presiune reziduală de 10^{-3} mm Hg și temperatura de 500 °C.

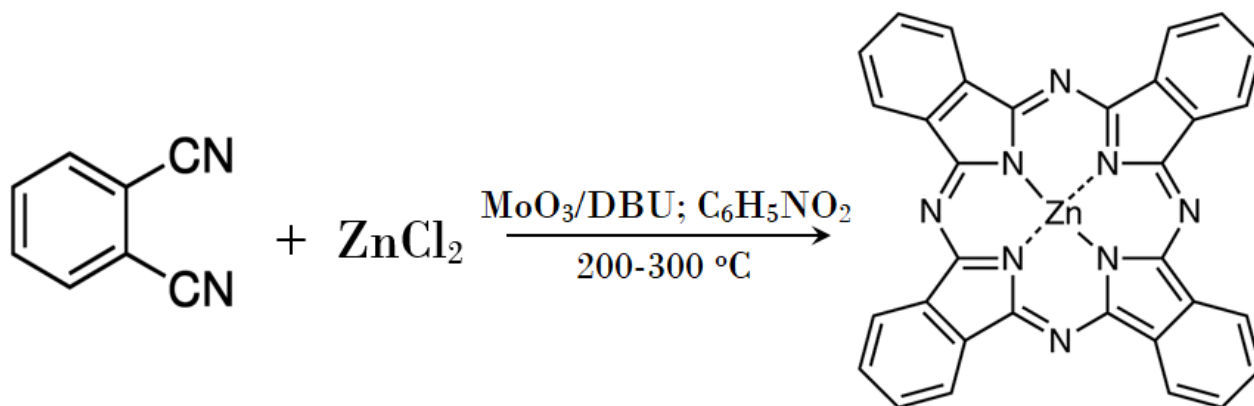


Fig. 2.1. Schema reacției de sinteză a ftalocianinei de zinc.

În Figura 2.2 este prezentat spectrul FTIR pentru ftalocianina de zinc obținută în laboratoarele de sinteză ale USM prin metoda descrisă. Pentru comparație în figură este ilustrat și spectrul FTIR al pulberii de ZnPc procurate de la Sigma-Aldrich. În ambele spectre observăm prezența minimului pronunțat situat la 735 cm^{-1} , corespunzător vibrațiilor de îndoire în afara planului pentru gruparea C-H. Miniumul situat la 1150 cm^{-1} corespunde vibrațiilor de îndoire în plan pentru gruparea C-H, iar minimul situat la 1390 cm^{-1} se datorează vibrațiilor de întindere C-C și al celor de îndoire a grupării nonpirolice C-N. Miniumul situat la 1498 cm^{-1} corespunde vibrațiilor de întindere a grupării C-N. Proximitatea evidentă dintre spectrele prezentate în figură relevă calitatea bună a ftalocianinei de zinc sintetizate și vorbește despre eficiența destul de înaltă a metodei aplicate, sub aspect calitativ. Pe de

altă parte, valoarea de 68% a randamentului de sinteză vorbește despre eficiența satisfăcătoare a metodei aplicate, sub aspect cantitativ. Investigațiile experimentale comparative asupra solubilității ZnPc sintetizate și, respectiv, a solubilității ftalocianinei de zinc procurate, au relevat valori practic

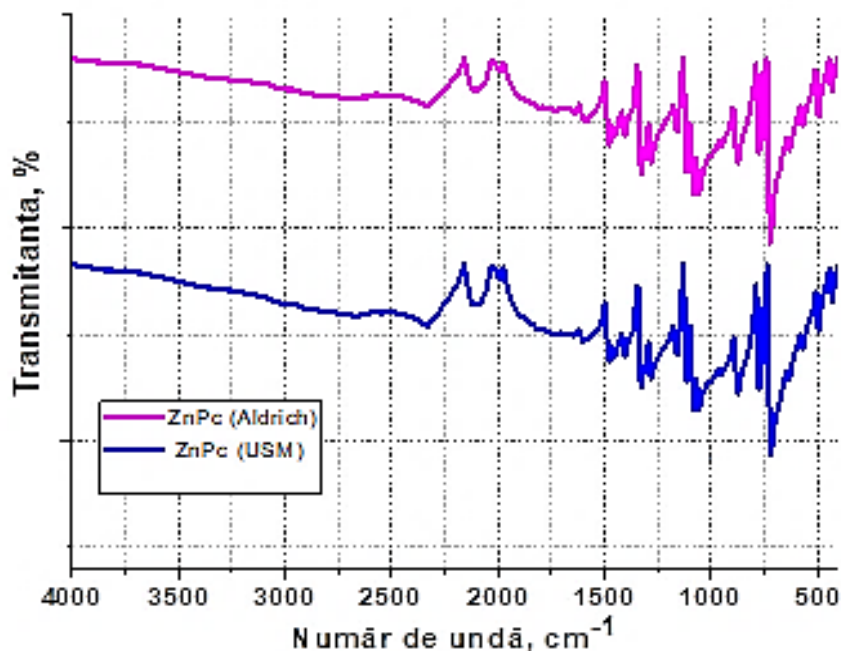


Fig. 2.2. Spectrele FTIR ale ftalocianinei de zinc sintetizate în laborator și a pulberii de ftalocianină de zinc procurate de la Sigma-Aldrich.

egale ale concentrațiilor ZnPc în soluțiile saturate. Rezultatele acestor investigații au confirmat încă odată eficiența metodei aplicate pentru sinteza catalitică a ftalocianinei de zinc din ftalonitril și nitrobenzen, sub aspect calitativ. Pe de altă parte, s-a demonstrat experimental că dispozitivele fotovoltaice obținute prin procesarea ZnPc sintetizate posedă randamente de conversie a energiei solare în energie electrică cu cca 40% mai mici decât cele obținute din ZnPc procurată. Acest fapt se datorează, probabil, diferențelor structurale mici, dar semnificative, relevate în spectrele FTIR prin deosebirea dintre picurile din jurul valorii de 760 cm⁻¹ (Figura 2.2). Din aceste considerente, pentru investigațiile ulterioare s-a utilizat ZnPc achiziționată de la Sigma Aldrich, lăsând loc pentru îmbunătățirea ulterioară a metodei descrise.

2.2 Protocolul de măsurare a solubilității.

Verificarea experimentală a solubilității ftalocianinei de zinc în solvenții selectați, precum și determinarea concentrațiilor soluțiilor saturate și a coeficientului molar de extincție (absorbție), necesită alcătuirea, în primă instanță, a protocolului de măsurare a solubilității. Pentru un anumit volum de fiecare solvent, separat, a fost luată pentru dizolvare câte o cantitate de ZnPc care depășea

limitele de solubilitate indicate în literatura de specialitate, evitând astfel probabilitatea obținerii soluțiilor nesaturate. Ulterior, soluțiile cu un conținut excesiv de ZnPc au fost sonificate timp de 30 minute într-un agitator cu ultrasunet de tip XPD360, pentru a asigura dizolvarea până la saturație a ftalocianinei de zinc în solvenții indicați. După aceasta, soluțiile obținute au fost lăsate, la temperatura camerei, timp de 24 ore pentru separarea soluției saturate de excesul de solut prin precipitare. Parametrii protocolului de solubilitate utilizat în lucrarea dată sunt indicați în Tabelul 2.1.

Tabelul 2.1. Parametrii protocolului de solubilitate

Parametrii protocolului de solubilitate	
Temperatura	20 °C ± 0.5 °C
Excesul substanței solide	Cantitate mică în exces
Agitator	Aparat ultrasonic, Model-tip XPD360
Timpul de agitație	30 minute
Modul de separare a fazelor	Sedimentare
Timpul de sedimentare	24 h
Măsurarea coeficientului molar de extincție și a concentrației soluțiilor saturate.	Spectro-fotometria UV-VIS, cu aplicarea legii Lambert-Beer

După precipitarea excesului de solut și filtrarea soluției, au fost efectuate măsurările spectroscopice necesare pentru stabilirea solubilității și a coeficientului molar de extincție.

2.3 Măsurarea solubilității.

Concentrațiile soluțiilor saturate și valorile coeficientului molar de extincție au fost determinate în urma măsurărilor spectroscopice efectuate, cu aplicarea legii Beer-Lambert, care exprimă legătura dintre absorbanta A_λ , concentrația soluției c , coeficientul molar de extincție ϵ_λ pentru speciile absorbante la lungimea de undă λ și distanța l parcursă de lumină.

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda c l \quad (2.1)$$

Pentru determinarea concentrațiilor de ZnPc în soluțiile saturate obținute, a fost utilizată banda de absorbție Q. Cu toate că forma și poziția benzii Q depind de tipul solventului utilizat, totuși pozițiile relative ale acestora rămân practic constante [133] și, de obicei, coeficientul molar de extincție nu variază drastic.

Potrivit literaturii, ZnPc prezintă un spectru de absorbție cu două benzi principale electronice, banda Q, cu un maxim în jurul valorii de 672 nm și banda B (Soret) având maximul la aproximativ 350 nm. Banda Q, la rândul său, manifestă o structură vibronică cu maxime de vibrație la 608 nm și

644 nm. Spectrul de absorbție pentru soluția de ZnPc/DMSO cu concentrația de 5×10^{-6} M este prezentat în Figura 2.3 a. Se observă o bandă de absorbție intensă a compusului ZnPc, având maximul la aproximativ 672 nm. Studiul intensității curbelor de absorbție de la 672 nm prezintă o bună liniaritate în funcție de concentrația ZnPc (Figura 2.3 b).

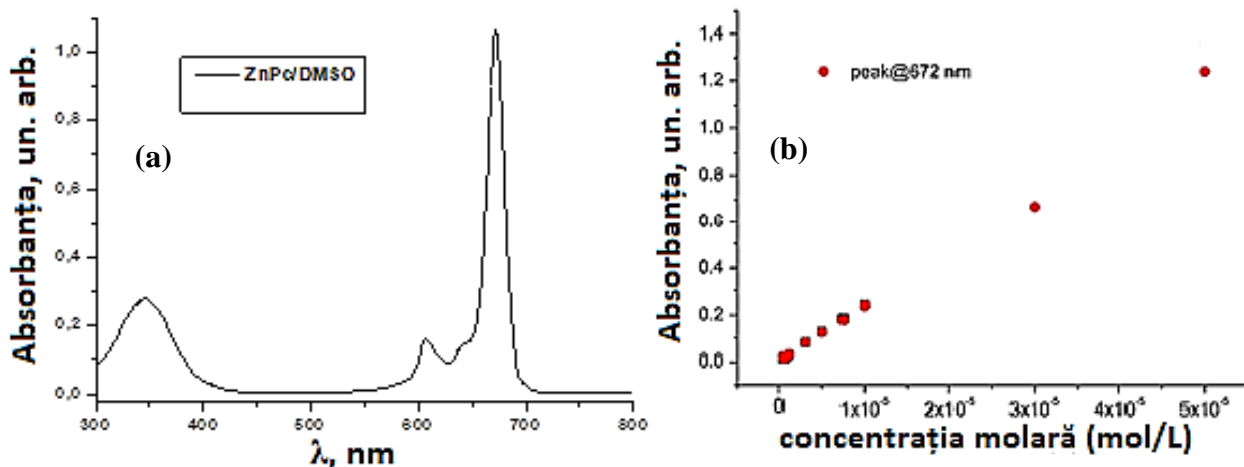


Fig. 2.3. Spectrul de absorbție al soluției de ZnPc/DMSO (a) și curba de calibrare (b).

În cazul soluțiilor acide (FA, TFA), după cum s-a indicat și în subcapitolul 1.4, banda solvatocromică Q scindează și pentru măsurarea solubilității este luat în calcul doar coeficientul molar de extincție corespunzător celei mai pronunțate tranziții (Figura 2.4 a).

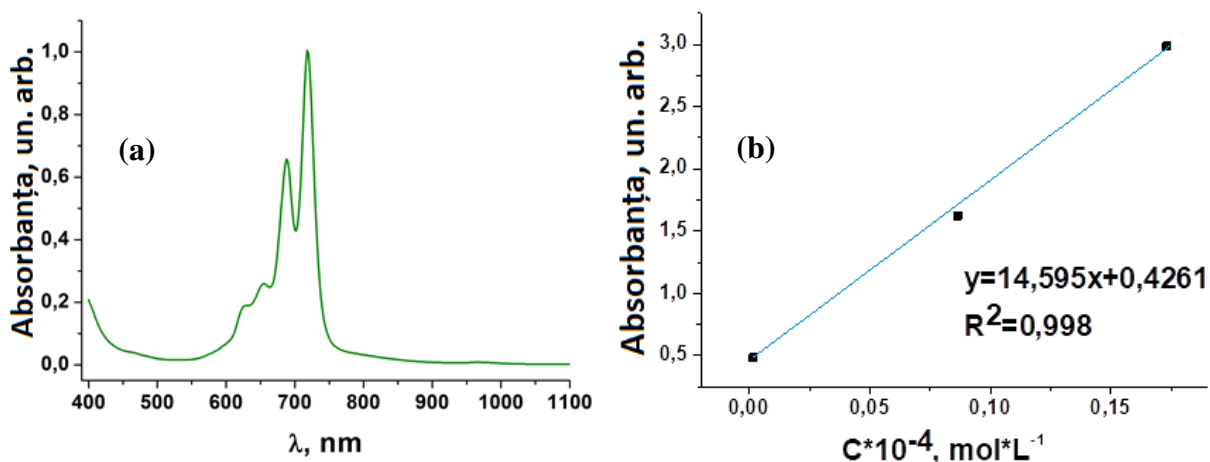


Fig. 2.4. Spectrul de absorbție al soluției de ZnPc/FA diluată de 400 ori (a) și curba de calibrare (b) cu ecuația dreptei (y) și eroarea de măsurare (R^2).

Pentru determinarea concentrației soluției saturate de ZnPc/FA au fost utilizate datele corespunzătoare benzii solvatocromice de absorbție Q pentru trei soluții de concentrație cunoscută, cu ajutorul cărora a fost alcătuită curba de calibrare (Figura 2.4 b). Pentru a asigura liniaritatea

dependenței absorbanței de concentrație în curba de calibrare, soluția saturată de ZnPc/FA obținută în baza protocolului de solubilitate din Tabelul 2.1, a fost diluată de 400 ori. Spectrul de absorbție (Figura 2.4 a) obținut pentru această soluție, confirmă scindarea benzii solvatocromice Q.

Ulterior, a fost alcătuită și ecuația dreptei pentru curba de calibrare, utilizând datele din spectrul de absorbție pentru trei soluții de ZnPc/FA de concentrație cunoscută la lungimea de undă 718 nm, unde a fost înregistrat maximul de absorbție (Figura 2.4 b).

Pentru soluția de concentrație necunoscută, care a fost obținută prin diluare de 400 ori din soluția saturată, a fost înregistrată pentru absorbantă o valoare a intensității egală cu 2.002. Apoi, utilizând ecuația obținută pentru curba de calibrare (Figura 2.4 b), a fost calculată valoarea concentrației molare pentru soluția dată.

$$y = 2.002 \quad (2.2)$$

$$x = \frac{2.002 - 0.4261}{14.595} = 0.108 \quad (2.3)$$

Deci, pentru soluția în cauză se obține valoarea concentrației molare

$$C_{M'}(\text{ZnPc}) = 0.108 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

iar pentru soluția saturată de ZnPc/FA, se obține, respectiv:

$$C_M(\text{ZnPc}) = 43.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.32 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3},$$

cu o eroare relativă medie de cca 2%. Principalele surse de erori sistematice care au generat această valoare a erorii relative medii sunt: 1) Eroarea instrumentală a balanței analitice de model JA -1003C, cu care s-au efectuat măsurările de masă pentru ZnPc ($\pm 1\text{mg}$) și 2) Erorile comise la măsurarea volumelor de solvent FA, utilizate pentru prepararea soluției saturate, precum și a celor utilizate pentru diluările repetate ale soluțiilor.

Constatăm că valoarea obținută a concentrației soluției saturate de ZnPc în acid formic este mai mică decât cea indicată în literatura de specialitate [133]. Cel mai probabil, diferența acestor valori ale concentrației de ZnPc se datorează purităților diferite ale solvenților utilizați. În lucrarea de referință s-a utilizat FA de puritate 99.5% , furnizat de Fisher Scientific, iar în cercetările experimentale din cadrul acestei teze s-a utilizat FA de puritate 98%, furnizat de Sigma Aldrich.

2.4. Determinarea coeficientului molar de extincție.

Coeficientul molar de extincție a fost determinat, aplicând în ecuația (2.1), care guvernează legea Beer-Lambert, valorile concrete pentru: concentrația molară a soluției obținute prin diluarea de 400 ori a soluției saturate de ZnPc/FA și lățimea cuvei.

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{A_{\lambda}}{cl} = \frac{2.002}{0.108 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \times 1 \text{ cm}} = 1.85 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (2.4)$$

Valoarea obținută este în bun acord cu datele indicate în literatura de specialitate. Această valoare înaltă a coeficientului molar de extincție confirmă absorbanța foarte bună a luminii pe diapazonul spectral corespunzător benzii solvatochrome Q de către soluția saturată de ZnPc/FA și încurajează utilizarea acestui tip de soluție în procesarea straturilor semiconductoare subțiri de ZnPc pentru elaborarea dispozitivelor fotovoltaice.

2.5. Tehnologia depunerii straturilor subțiri din soluții.

2.5.1. Depunerea straturilor subțiri prin centrifugare

Pentru depunerea straturilor subțiri prin centrifugare s-a utilizat dispozitivul de model VTC-100 PA. Schema procesului este prezentată în Figura 2.5.

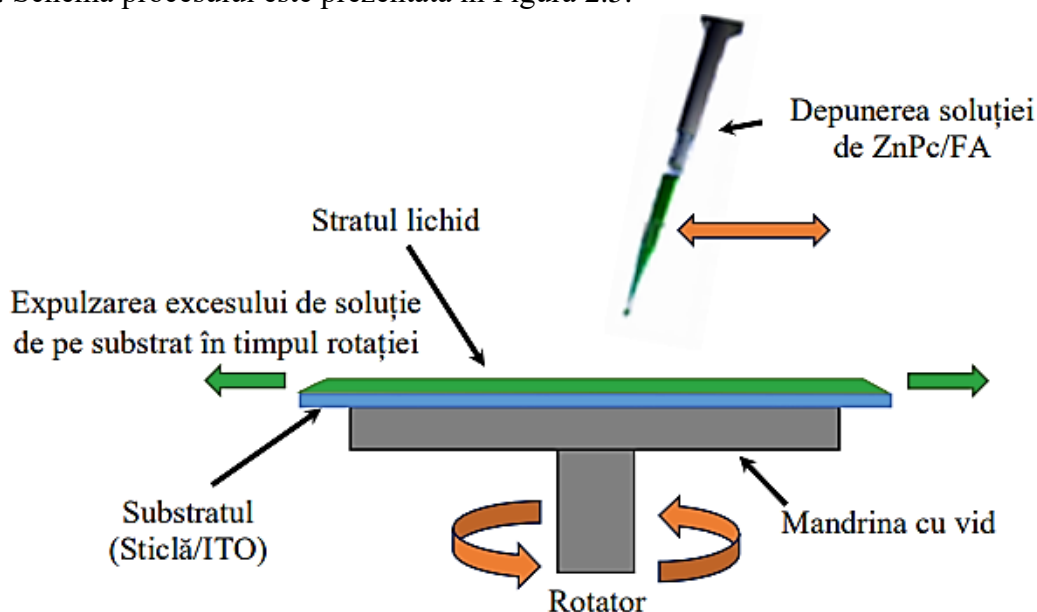


Fig. 2.5. Schema procesului de depunere a straturilor subțiri din soluții de ZnPc/FA nedopate/dopate cu iod, la temperatura camerei, prin metoda centrifugării, la turația 2500 rot/min.

Timpul de centrifugare (t_c) începe odată cu depunerea soluției pe substrat și se sfârșește la momentul evaporării complete a solventului din stratul depus (Figura 2.6). Inițial se depune o picătură de soluție de ZnPc/FA peste substratul aflat în mișcare de rotație. La început, stratul lichid de soluție se subțiază datorită acțiunii forțelor centrifuge, apariția cărora este cauzată de accelerarea substratului (subțiere hidrodinamică). La această etapă evaporarea nu are o influență semnificativă, deoarece concentrația soluției în strat rămâne practic aceeași (c_0). Ulterior, subțierea hidrodinamică încetează și la momentul de tranziție (t_0) subțierea peliculei continuă numai datorită evaporării acidului formic (solventul FA). Punctul de tranziție este considerat momentul, când ratele subțierii hidrodinamice și a celei evaporative devin egale iar h_0 este grosimea stratului lichid la momentul dat. Timpul la care

are loc tranziția este numit timp de tranziție (t_0), timpul în care se produce suprasaturarea soluției de ftalocianină de zinc este numit timp de suprasaturare (t_s), iar intervalul de timp în care se termină evaporarea și se precipitează solutul (ZnPc) este numit timp de uscare (t_u).

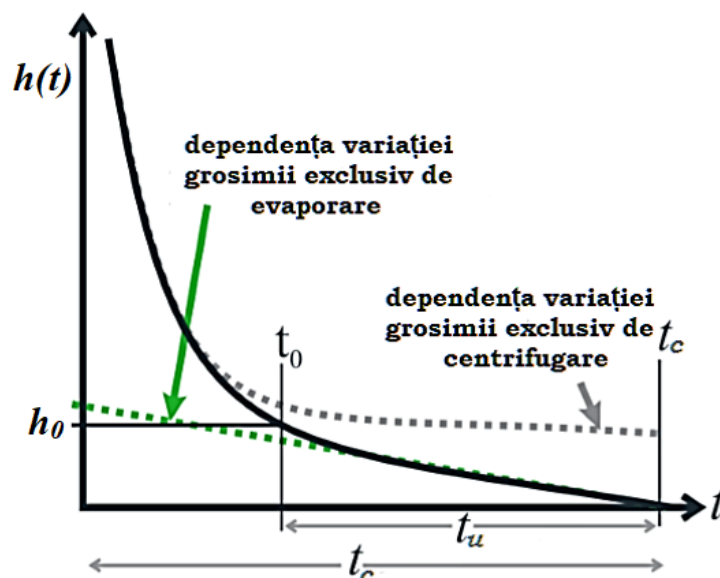


Fig. 2.6. Variația grosimii în funcție de viteza de centrifugare și rata de evaporare.

Datorită subțierii evaporative a peliculei după momentul t_0 , concentrația soluției tinde să se mărească. În apropierea interfeței lichid-vapori, concentrația este mai mare datorită evaporării. Ulterior, solutul difuzează, mărind concentrația peste tot în volumul stratului lichid.

Numărul lui Sherwood (S_h) este o măsură a concurenței dintre difuziune și evaporare în stratul lichid [131] și se exprimă prin expresia matematică:

$$S_h = \frac{E \cdot h_0}{D}, \quad (2.5)$$

unde E reprezintă rata evaporării, h_0 - grosimea stratului la momentul de tranziție, iar D - difuziunea. Atunci când Numărul lui Sherwood este cu mult mai mare decât unitatea, evaporarea în procesul de subțiere este cu mult mai efectivă decât difuziunea. Prin urmare concentrația în apropierea interfeței lichid-vapori este semnificativ mai înaltă decât oriunde în volumul stratului de soluție. Soluția poate deveni suprasaturată în această regiune și în acest caz moleculele de solut tind să se asocieze în agregate/clustere de ZnPc (clusterizare la suprafață). După evaporarea completă a solventului, agregatele obținute se precipitează pe substrat.

Atunci când Numărul lui Sherwood este cu mult mai mic decât unitatea, difuziunea este atât de efectivă încât concentrația în lichidul ce se evaporă este aproape omogenă. Concentrația la interfața

lichid-vapori rămâne în creștere constantă, însă datorită difuziunii ftalocianinei de zinc, concentrația acesteia crește, de asemenea și în apropierea substratului. Prin urmare, soluția în apropierea substratului poate deveni suprasaturată la fel ca în regiunea interfeței lichid-vapori. Odată cu creșterea concentrației în regiunea substratului până la suprasaturare (Δc), moleculele de ZnPc depășesc bariera de nucleație și se asociază în agregate (clusterizează) în apropierea substratului. După evaporarea completă, pe substrat se formează pelicula de semiconductor.

2.5.2. Calcularea cantității de ZnPc depus pe substrat prin metoda centrifugării

Soluția de ftalocianină de zinc a fost aproximată cu o mixtură alcătuită dintr-un solvent lichid newtonian, volatil și solutul (ZnPc) nevolatil. Rata evaporării a fost considerată constantă. Cantitatea de material depozitată pe substrat a fost calculată reieșind din concentrația soluției saturate (c_0) și grosimea stratului (h_0) la momentul de tranziție, care depinde de rata de evaporare a FA și de viteza de rotație a substratului.

Karpitschka și colaboratorii [131] au stabilit expresia de calcul a grosimii stratului la momentul de tranziție:

$$h_0 = \sqrt[3]{\frac{3\nu \cdot E}{2\omega^2}} \quad (2.6)$$

Viscozitatea dinamică (absolută) a acidului formic la 20 °C este $\eta = 1.773 \text{ cP} = 1.773 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ [139], iar densitatea FA de 98 % utilizat $\rho = 1225 \text{ kg/m}^3$, de unde putem deduce viscozitatea cinematică din relația clasică

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = \frac{1.773 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}}{1225 \text{ kg/m}^3} = 1.447 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.7)$$

Ghani și colaboratorii, prin măsurări repetate de reflectometrie au dedus rata de evaporare a acidului trifluoroacetic din soluția de ftalocianină de cupru în procesul de centrifugare [138], ca fiind de ordinul $E \sim 0.5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ la o turație de 35 rps. Dat fiind faptul că, în genere, rata de evaporare a unui lichid este direct proporțională cu presiunea vaporilor saturați ai acestuia, iar raportul presiunilor de vapori pentru TFA și FA [140] este $P_{\text{TFA}}/P_{\text{FA}} \approx 2.4$, se poate considera, într-o primă aproximare, că rata de evapoare FA din soluția de ZnPc posedă o valoare de ordinul $E \sim 0.25 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ la turația de 42 rps, iar $t_u \sim 1.6 \text{ s}$. Astfel, prin substituirea acestor parametri în (2.6) obținem:

$$h_0 = \sqrt[3]{\frac{3 \times 1.447 \times 10^{-6} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \cdot 25 \times 10^{-8} [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]}{2 \times 42^2 [\text{s}^{-2}]}} = 6.7 \times 10^{-6} [\text{m}] \quad (2.8)$$

Astfel, aplicând (1.3) a fost posibilă stabilirea cantității de ZnPc depusă pe suprafața substratului:

$$\Gamma = \frac{N(h \rightarrow 0)}{A} = h_0 c_0 \approx 6.7 \times 10^{-6} [m] c_0 \quad (2.9)$$

Așadar, la valori constante ale temperaturii și ratei de evaporare, cantitatea de ZnPc depusă pe substrat depinde direct de concentrația soluției utilizate și de rădăcina cubică din pătratul turației ($\omega^{2/3}$), dintre care o influență mai mare o posedă anume concentrația soluției.

Pentru clarificarea ulterioară a proceselor de nucleație și creștere, experimental au fost preparate șapte soluții de concentrații diferite, diluând probe alicote concrete din soluția saturată de ZnPc/FA. Valorile concentrațiilor acestor soluții, precum și valorile Γ calculate pentru fiecare caz aparte, sunt indicate în Tabelul 2.2.

Tabelul 2.2. Concentrațiile soluțiilor depuse prin centrifugare și valorile Γ .

№	Concentrația molară a soluției, $mol \cdot m^{-3}$	Γ , $10^{-6} mol \cdot m^{-2}$
1	4.32	28.944
2	2.16	14.472
3	1.08	7.236
4	0.432	2.894
5	0.216	1.447
6	0.0864	0.578
7	0.0432	0.289

În Figura 2.7 este prezentată imaginea reală a acestor soluții.

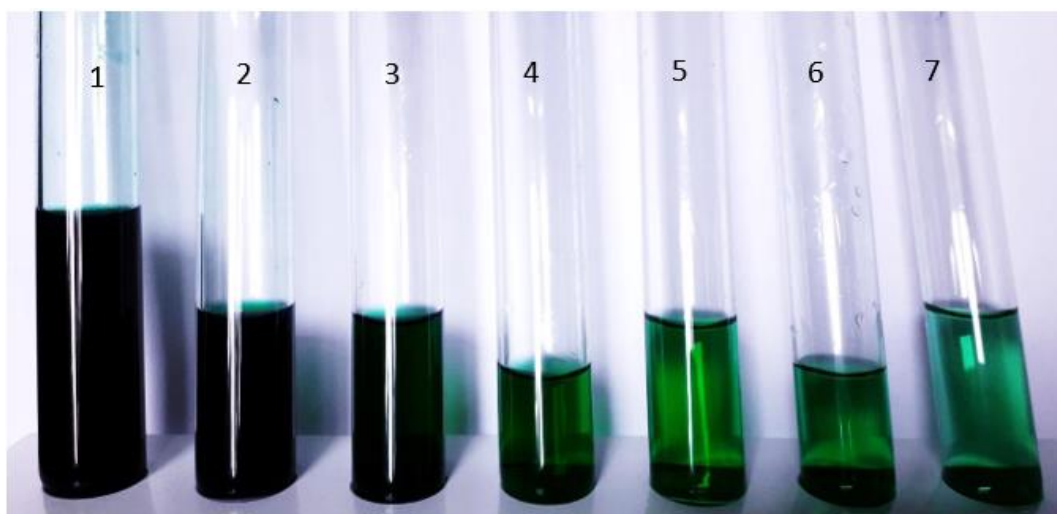


Fig. 2.7. Soluțiile 1-7 de ZnPc/FA, cu concentrațiile 4,32 - 0,0432 $mol \cdot m^{-3}$.

Din imagine se vede clar că odată cu mărirea gradului de diluare a soluțiilor se atenuează culoarea acestora. Diluarea probelor alicote din soluția saturată a fost efectuată cu solvent FA de concentrație 98%.

2.5.3. Nucleația și creșterea în straturile de ZnPc/FA obținute prin metoda centrifugării

Variația concentrației, suprasaturarea, difuziunea și evaporarea solventului sunt parametrii care posedă cele mai importante roluri în procesul de nucleație și creștere a straturilor de ZnPc (pur și dopat) pe parcursul centrifugării. Acești parametri, pot fi considerați, într-o primă aproximare, niște funcții de timp pentru soluțiile concrete utilizate. În calculele efectuate, timpul este o variabilă care începe în momentul de tranziție t_0 și se termină în momentul uscării t_u . Pentru orice interval de timp (δt), t este timpul rezidual, definit matematic prin relația $t = t_u - \delta t$. Mai sus a fost specificat că valoarea timpului de uscare a fost estimată $t_u \sim 1.6$ s.

Timpul în care soluția devine suprasaturată este numit timp de suprasaturație (t_s), iar concentrația corespunzătoare este numită concentrație de suprasaturație (c_s).

Aplicând la relația Stokes-Einstein [141] a fost estimată valoarea coeficientului de difuzie D , pentru ZnPc/FA :

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta a} = \frac{1.38 \times 10^{-23} [J \cdot K^{-1}] \times 293 [K]}{3 \times 3.14 \times 1.773 \cdot 10^{-3} [Pa \cdot s] \times 10^{-9} m} \approx 2.42 \times 10^{-10} [m^2 \cdot s^{-1}], \quad (2.10)$$

unde a este diametrul moleculei de ZnPc, estimat ca fiind de ~ 1 nm.

Ulterior, a fost calculată valoarea Numărului lui Sherwood:

$$S_h = \frac{E \cdot h_0}{D} = \frac{25 \times 10^{-8} [m \cdot s^{-1}] \times 6.7 \times 10^{-6} [m]}{2.42 \times 10^{-10} [m^2 \cdot s^{-1}]} = 6.9 \times 10^{-3} \quad (2.11)$$

Dat fiind faptul că $S_h \ll 1$, rezultă că difuziunea predomină asupra ratei de evaporare și este atât de efectivă încât concentrația în lichidul ce se evaporă este aproape omogenă.

Datorită evaporării FA și nevolatilității ZnPc la temperatura dată, înălțimea stratului scade, condiționând micșorarea volumului soluției și, prin urmare, mărirea concentrației solutului. Într-o primă aproximare, subțierea stratului lichid este direct proporțională ratei de evaporare a solventului (E). Grosimea stratului poate fi considerată o funcție de timp:

$$h(t) = E \times t = E(t_u - \delta t) \quad (2.12)$$

Aplicând (2.9) în ecuația (2.12) pentru grosime, poate fi calculată variația concentrației ZnPc în strat datorită evaporării, ca funcție de timp:

$$c(t) = \frac{N}{V} = \frac{N}{h(t) \times A} = \frac{\Gamma}{E \times t}, \quad (2.13)$$

unde V este volumul stratului lichid, iar N – numărul moleculelor de ZnPc din stratul lichid. Datorită nevolatilității ZnPc la temperatura dată, N este constant și independent de solvent. A este de asemenea constantă și nu variază odată cu subțierea stratului. După suprasaturare, concentrația medie de

suprasaturare în strat se menține constantă datorită faptului că moleculele de ZnPc încep să se asocieze (clusterizeze) în agregate. Deci, evaporarea condiționează mărirea concentrației solutului, iar clusterizarea – mișorarea concentrației, asigurându-se astfel un echilibru responsabil de menținerea constantă a concentrației de suprasaturare, iar diagrama funcției $c(t)$ oferă informații despre rata de agregare a moleculelor de ZnPc (deci, rata de nucleație și creștere în stratul depus). Este evident că odată cu creșterea concentrației solutului în soluție, variază și distanța dintre moleculele de ZnPc. Această dependență poate fi exprimată din (2.13) pentru volumul mediu per moleculă

$$\bar{d}(t) \approx \sqrt[3]{\frac{V}{N}} = \sqrt[3]{\frac{1}{c \cdot N_A}} \quad (2.14)$$

$$\bar{d}(t) \approx \sqrt[3]{\frac{25 \times 10^{-8} [m \cdot s^{-1}]}{6.022 \times 10^{23} [mol^{-1}]} \times \frac{t}{\Gamma}} \approx 0.75 \times 10^{-10} \left[mol^{\frac{1}{3}} \cdot m^{\frac{1}{3}} \cdot s^{-\frac{1}{3}} \right] \sqrt[3]{\frac{t}{\Gamma}} \quad (2.15)$$

Potrivit datelor din literatura de specialitate [138] distanța dintre moleculele de MePc în soluția suprasaturată este de cca 10 ori mai mare decât distanța dintre ele în cristal, iar durata obișnuită pentru autoorganizarea moleculelor în cristal este de ordinul nano-, microsecundelor [142,143]. Difuziunea moleculelor în acest interval de timp este efectivă pe o rază de aproximativ 100 nm. Dincolo de această regiune, poate apărea un gradient de concentrație, care, pe alocuri, poate condiționa o creștere a concentrației peste limita de suprasaturare, favorizând formarea noilor nuclee. Deși concentrația medie de suprasaturație este constantă datorită faptului că $S_h \ll 1$, asocierea moleculelor de ZnPc (clusterizarea) influențează, pe alocuri, concentrația. La suprasaturație, mărirea concentrației (Δc) cauzează depășirea barierei de nucleație de către moleculele de ZnPc și formarea nucleelor (Fig. 2.8).

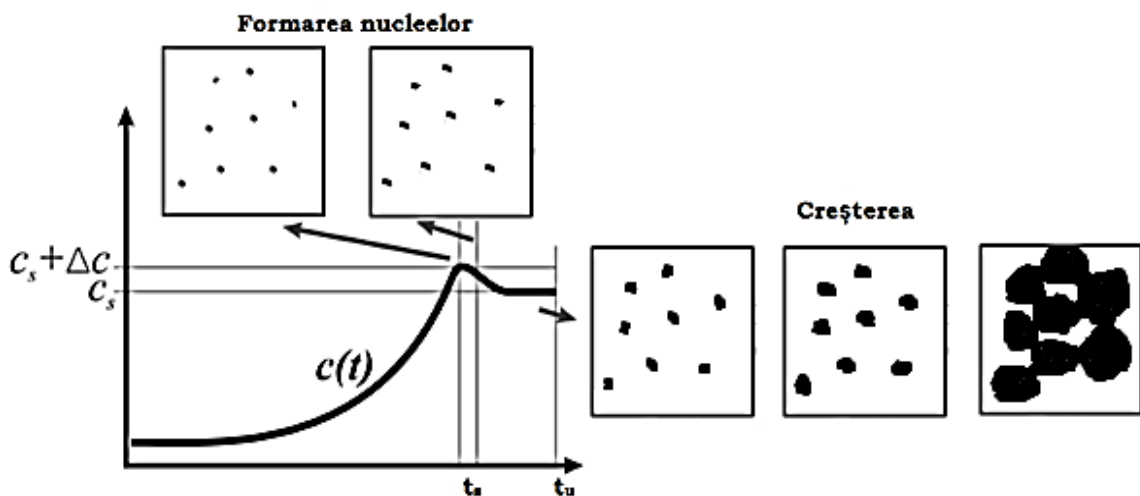


Fig. 2.8. Nucleația și creșterea în straturile de ZnPc/FA, depuse prin centrifugare.

Din figură observăm că nanogranulele în care evoluează nucleeele pe parcursul procesului de creștere posedă forme insulare, sugerând că ratele de creștere tridimensională a acestora sunt aproximativ egale. Stabilirea formelor nanogranulelor și estimarea ratelor de creștere a acestora pe diferite direcții, au fost posibile în urma cercetărilor AFM, care vor fi descrise detaliat în capitolul următor.

După formarea nucleelor, nanogranulele de ZnPc (pur, dopat, sau combinat cu PTCDI) cresc spontan. Atunci când se formează și cresc nanogranulele, concentrația soluției din regiunea apropiată lor descrește ușor și rămâne la valoarea $\sim c_s$, [144] datorită faptului că moleculele din altă regiune a stratului lichid difuzează în regiunea aceasta. Deci, concentrația locală este determinată de rata de creștere și cea de difuziune a ZnPc.

2.5.4. Depunerea straturilor subțiri prin metoda picăturii

Pentru obținerea straturilor subțiri prin metoda picăturii au fost preparate următoarele tipuri de soluții:

- I.** Soluții de ZnPc/FA de diferite concentrații;
- II.** Soluții saturate de ZnPc/FA dopate cu I₂/FA în diferite proporții;
- III.** Soluții saturate de ZnPc/FA combinate în volum, în diferite proporții, cu PTCDI/FA;
- IV.** Soluții saturate de ZnPc/FA dopate cu I₂/FA și combinate în volum, în diferite proporții, cu PTCDI/FA;
- V.** Soluții saturate de ZnPc/DMSO.

De asemenea, în urma investigațiilor practice de solubilizare a ftalocianinei de zinc, contrar datelor din Tabelul 1.1, un solvent „de perspectivă” părea a fi dimetilformamida (DMF), deaceia pentru depunerea straturilor subțirii s-au utilizat și soluții saturate de ZnPc/DMF.

Straturile semiconductoare subțiri cu cele mai bune proprietăți pentru aplicațiile fotovoltaice au fost procesate din soluțiile cu FA în calitate de solvent. Detaliile experimentale de procesare a acestor straturi sunt indicate în Tabelul 2.3. Aceste straturi sunt uniforme și posedă o bună aderență la substrat. Doparea cu iod și adăugarea PTCDI s-au realizat *in situ* utilizând același solvent FA. Această tehnică a asigurat controlul mult mai eficient al nivelului de dopare cu iod, decât în cazul dopării în vid a straturilor procesate. Încercările de dopare *in situ* cu utilizarea soluțiilor de iod în etanol de puritate 98%, au eșuat din cauza agregării foarte rapide a ftalocianinei de zinc imediat după adăugarea soluției alcoolice de I₂ în soluția de ZnPc/FA. De asemenea, au fost efectuate încercări de introducere a unei cantități mai mari de PTCDI în soluțiile de ZnPc/FA prin intermediul

diclorometanului (în care PTCDI posedă o solubilitate mai înaltă), însă aceste încercări au eșuat din cauza incompatibilității solvenților.

Tabelul 2.3. Straturi obținute prin metoda picăturii.

№ stratului	Modul de obținere a stratului		
	Compoziția soluției	№ volumelor de soluție depuse pe substrat, ml	Temperatura de tratare a stratului subțire, °C
1A	Soluție saturată de ZnPc/FA	2	20
1B	Soluție saturată de ZnPc/FA	2	100
1C	Soluție saturată de ZnPc/FA	2	200
1D	Soluție saturată de ZnPc/FA	2	300
1E	Soluție saturată de ZnPc/FA	2	400
1F	Soluție saturată de ZnPc/FA	1	20
1G	Soluție saturată de ZnPc/FA	3	20
1H	Soluție saturată de ZnPc/FA	4	20
2A	ZnPc/FA + I ₂ /FA, 4:1*	2	20
2B	ZnPc/FA + I ₂ /FA, 4:1	2	100
2C	ZnPc/FA + I ₂ /FA, 4:1	2	200
2D	ZnPc/FA + I ₂ /FA, 4:1	2	300
2E	ZnPc/FA + I ₂ /FA, 4:1	2	400
3A	ZnPc/FA+ PTCDI/FA, 4:1	2	20
3B	ZnPc/FA+ PTCDI/FA, 4:1	2	100
3C	ZnPc/FA+ PTCDI/FA, 4:1	2	200
3D	ZnPc/FA+ PTCDI/FA, 4:1	2	300
3E	ZnPc/FA+ PTCDI/FA, 4:1	2	400
3F	ZnPc/FA+ PTCDI/FA, 1:4	2	200
3G	ZnPc/FA+ PTCDI/FA, 2:3	2	200
3H	ZnPc/FA+ PTCDI/FA, 3:2	2	200
4A	ZnPc/FA+ PTCDI/FA+I ₂ /FA, 4:1:1	2	20
4B	ZnPc/FA+ PTCDI/FA+I ₂ /FA, 4:1:1	2	100
4C	ZnPc/FA+ PTCDI/FA+I ₂ /FA, 4:1:1	2	200
4D	ZnPc/FA+ PTCDI/FA+I ₂ /FA, 4:1:1	2	300
4E	ZnPc/FA+ PTCDI/FA+I ₂ /FA, 4:1:1	2	400

* - cifrele indică raportul molar al componentelor: ZnPc, PTCDI, I₂

Remarcabil este și faptul că la tratarea termică a straturilor subțiri ce conțineau PTCDI, la temperaturi de peste 200 °C se producea sublimarea și eliminarea acestui component din probe.

În afară de straturile subțiri sintetizate conform Tabelului 2.3, au fost sintetizate și un număr impunător de straturi subțiri procesate în solvenții DMF și DMSO, însă datorită interconexiunii slabe dintre nanogranulele acestora și a aderenței lor deosebit de slabe la substraturi, la nivel microscopic aceste straturi subțiri relevau o coeziune slabă a unităților de creștere și se măcinau, astfel încât, chiar și din studiul la nivel microscopic al morfologiei acestora era clară ineficiența și inaplicabilitatea lor pentru obținerea dispozitivelor fotovoltaice (Figura 2.9 b).

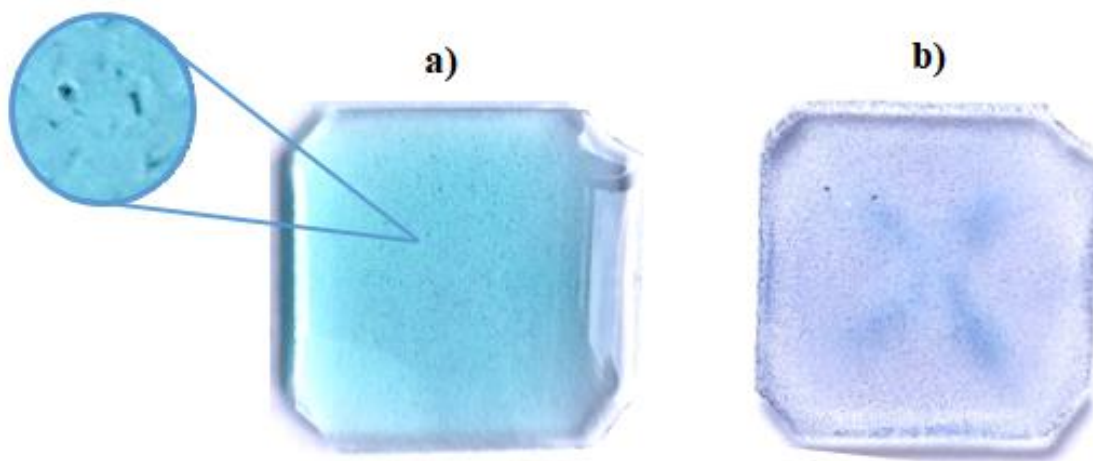


Fig. 2.9. Strat de ZnPc procesat în DMSO, după o oră de la depunerea prin metoda picăturii (a) și după uscare (b).

S-a constatat experimental că calitatea proastă a straturilor subțiri procesate din acești doi solvenți era cauzată de modul specific de agregare a particulelor constituente în soluțiile de ZnPc/DMF, ZnPc/DMSO, care era determinat de prevalarea interacțiunilor intermoleculare și adsorbția lor relativ slabă pe substrat (Figura 2.9 a). Imaginea mărită a stratului subțire de ZnPc procesat în DMSO, după o oră de la depunerea prin metoda picăturii relevă clar formarea unor granule rarefiate pe parcursul volatilizării moleculelor de solvent, fapt ce denotă prevalarea forțelor de coeziune dintre moleculele de ZnPc comparativ cu cele de adeziune dintre ZnPc și substrat.

2.5.5. Nucleația și creșterea în straturile obținute prin metoda picăturii

Variația concentrației, suprasaturarea, difuziunea și evaporarea solventului rămân a fi parametrii care guvernează procesul de nucleație și creștere a stratului de ZnPc (pur, dopat și/sau combinat cu PTCDI), după acoperirea prin picurare a substratului cu soluția saturată corespunzătoare. În cadrul acestei metode, parametrii dați, de asemenea pot fi considerați, într-o primă aproximare, niște funcții de timp pentru soluțiile concrete utilizate. Totodată, dat fiind faptul că procesul de nucleație decurge pe suprafața substratului (nucleație eterogenă), un rol foarte important revine și fenomenelor de tensiune interfacială între sistemul lichid (soluția) și substrat (σ_{sl}), sistemul lichid și aer (σ_{vl}), substrat și aer (σ_{sv}) (Figura 2.10) precum și defectelor de suprafață.

Procesul începe cu depunerea prin picurarea soluției saturate (care conține unitățile de creștere (molecule și ioni)) peste substrat, la o rată stabilă a fluxului. Prezența tensiunilor interfaciale asigură menținerea sistemului lichid pe substrat, în anumite limite. Totodată, pentru menținerea soluției pe

substrat, este foarte important ca în timpul depunerii picăturilor de soluție, să nu fie depășită o anumită valoare critică a unghiului de contact (θ). În timpul evaporării moleculelor de solvent (FA), crește concentrația moleculelor de solut (ZnPc pur/dopat, sau combinat cu PTCDI), soluția devine suprasaturată și se micșorează considerabil distanța dintre moleculele de solut.

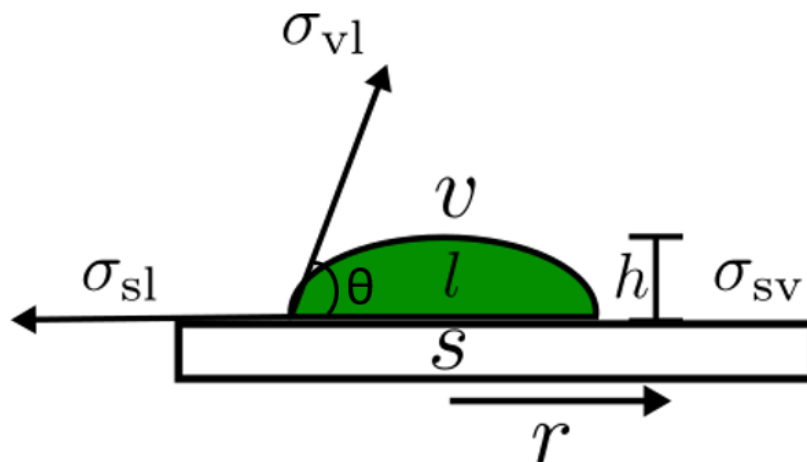


Fig. 2.10. Imagine a unei picături de soluție depuse pe substrat prin metoda drop casting. θ –unghiul de contact, S -substratul solid, l - picătura de lichid, v -mediul gazos(vapori), r -raza picăturii, h - înălțimea picăturii, și tensiunile interfaciale solid-lichid (σ_{sl}), lichid-vapori(σ_{vl}), solid-vapori (σ_{sv}).

După adsorbția pe substrat a anumitor unități de creștere, de ele se ciocnesc alte unități de creștere care difuzează prin sistemul lichid, asociindu-se în cluster (Figura 2.11).

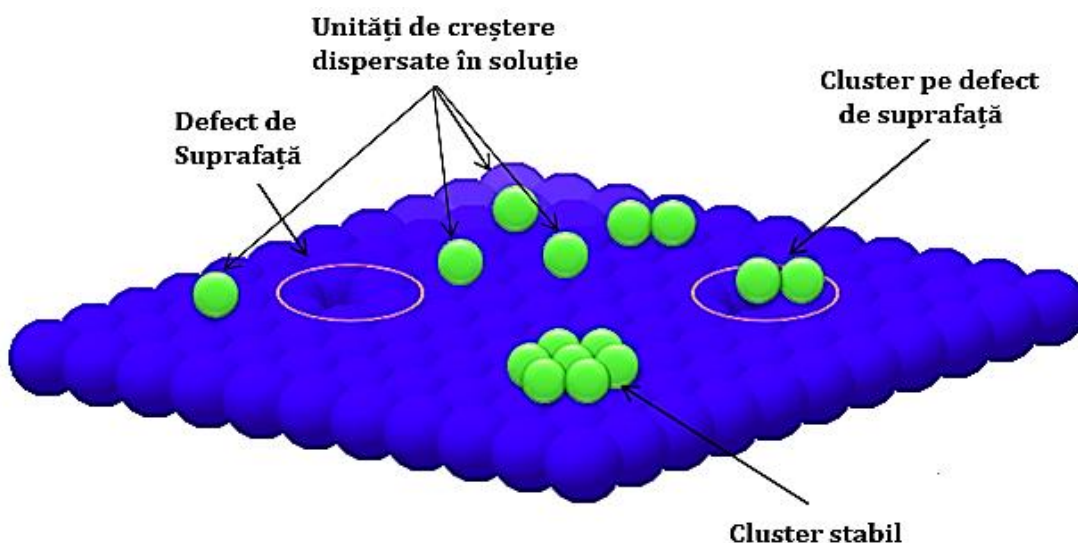


Fig. 2.11. Clusterizarea unităților de creștere pe suprafața substratului.

Conform Teoriei Clasice a Nucleației (TCN), atunci când suficient de multe unități de creștere (peste valoarea critică) se acumulează concomitent într-o anumită regiune, începe procesul propriu-zis de nucleație și apariția unei faze materiale noi. Potrivit TCN, rata de nucleație omogenă (R) este o funcție exponențială de forma:

$$R = N_s Z j \exp \left[\frac{-\Delta G^*}{k_B T} \right], \quad (2.16)$$

în care N_s este numărul sectoarelor/centrelor de nucleație, j este rata cu care moleculele se alipesc la nucleu, Z este factorul Zeldovich, care redă probabilitatea ca un nucleu aflat la vârful barierei de nucleație să treacă mai degrabă într-o fază nouă, decât să se dizolve, k_B este constanta lui Boltzmann, T – temperatura absolută, iar ΔG^* reprezintă bariera de energie liberă pentru nucleație. Așadar, (2.16) este o ecuație de tip Arrhenius pentru viteza de reacție, care poate fi redată simplificat în forma:

$$R = A \exp \left[\frac{-\Delta G^*}{k_B T} \right], \quad (2.17)$$

în care A este o constantă cinetică pentru reacție. [145,146]

TCN are la bază trei aproximări esențiale:

- Nucleul poate fi descris ca având aceeași structură, densitate și compoziție ca și faza cristalină stabilă;
- Moleculele sunt considerate sferice și creează un nucleu de asemenea de formă sferică cu limite bine definite;
- Interfața nucleu-sursă este plană, indiferent de dimensiunea critică a clusterului.

Pentru a înțelege dacă nucleația este rapidă sau lentă este necesară calcularea $\Delta G(r)$. TCN presupune că, chiar și pentru un nucleu de dimensiuni microscopice al fazei noi, putem scrie expresia pentru variația energiei libere ca suma a doi termeni, unul dintre care este proporțional volumului nucleului, iar altul – ariei suprafeței acestuia.

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_v + 4 \pi r^2 \sigma \quad (2.18)$$

În (2.18) primul termen este termenul de volum care implică aproximarea că nucleul are forma sferică de rază r , iar Δg_v (care este întotdeauna negativ) este diferența de energie liberă pe unitate de volum între faza în care se produce nucleația (soluția suprasaturată) și faza nouă care apare în rezultatul procesului de nucleație. Al doilea termen este proporțional suprafeței nucleului, iar σ este tensiunea superficială a interfeței dintre nucleu și mediul în care se află și este întotdeauna pozitiv. Pentru valori mici ale lui r , al doilea termen este dominant și $\Delta G(r) > 0$, iar pentru r mai mare decât o anumită valoare critică $\Delta G(r) < 0$, deoarece r^3 variază mult mai rapid decât r^2 (Figura 2.12). În

condițiile experimentului nostru energia liberă este energia Gibbs, deoarece procesul decurge la presiune și temperatură constantă. Așadar, aderarea noilor molecule la nucleele de dimensiuni mai mari decât dimensiunea critică, micșorează energia liberă și formarea acestora este, deci, mult mai probabilă. Rata la care decurge procesul de nucleație este proporțională probabilității formării nucleului critic care este reprezentată de bariera de energie liberă pentru nucleație

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3|\Delta g_v^2|} \quad (2.19)$$

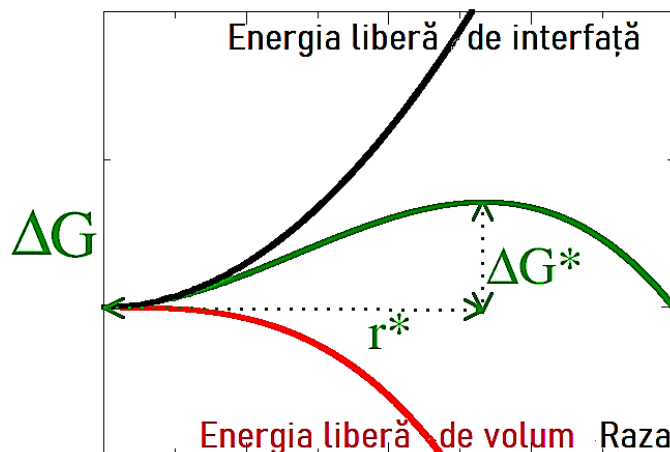


Fig. 2.12. Diagrama de variație a energiei libere. [147]

Într-un strat subțire sintetizat prin metoda acoperirii prin picătură, procesul de nucleație este unul eterogen și decurge la suprafața substratului sau pe impuritățile prezente în sistemul lichid. În acest caz bariera de nucleație este cu mult mai mică decât în cazul nucleației omogene, pentru că o parte din suprafața nucleului este situată pe suprafața substratului sau pe impuritatea pe care decurge procesul de nucleație. Astfel, se micșorează al doilea termen din ecuația (2.18) din cauză că aria suprafeței nucleului este mai mică decât a unei sfere (cum este în cazul nucleației omogene).

Energia liberă necesară pentru procesul de nucleație eterogenă este egală cu produsul dintre energia liberă necesară pentru nucleația omogenă și o funcție dependentă de valoarea unghiului de contact:

$$\Delta G^{eterogenă} = f(\theta)\Delta G^{omogenă} , \quad (2.20)$$

în care

$$f(\theta) = \frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{4} \quad (2.21)$$

Aproximările TCN permit stabilirea satisfăcătoare a ratei de nucleație, însă necesită anumite extensiuni și modificări pentru predicția, modelarea și descrierea fenomenelor din experiment. Căutarea celor mai bune adaptări ale TCN a contribuit la apariția noilor modele utilizate pentru descrierea sistemelor specifice sau a mediilor, precum EMLD (Extended Modified Liquid Drop), Teoria Dinamică a Nucleației (DNT), Teoria Densității Funcționale (DFT) ș.a. [148-152] În teoria clasică, precum și în modificările sale, un anumit cluster este caracterizat de un singur parametru - numărul de molecule din componența sa. Într-o serie de lucrări [153-155] Reiss și colaboratorii săi au pus în discuție o formă alternativă de caracterizare a clusterului. Ei au sugerat că un cluster trebuie să fie caracterizat nu doar de numărul de particule i din el, dar și de volumul său, v . Prin urmare, dinamica unui astfel de i, v - cluster devine bidimensională (contrar TCN în care este unidimensională) și poate fi descrisă în sistemele binare. În baza acestor argumente Weakliem și Reiss [156] au prezentat Modelul de Picătură Lichidă Modificat (MPLM) și au dezvoltat simulări Monte Carlo extensive pentru calcularea energiei libere a i, v - clusterelor. Combinarea modelelor EMLD și DNT, creează o extensie pentru TCN, în conformitate cu care, energia de nucleație este corelată cu numărul monomerilor din sistem.

În linii generale, procesul de sinteză a straturilor subțiri prin metoda acoperirii prin picătură, care implică etapa de depunere, evaporarea solventului, asocierea în clustere a unităților de creștere, nucleația și creșterea, până la etapa tratării termice este schițat în Figura 2.13.

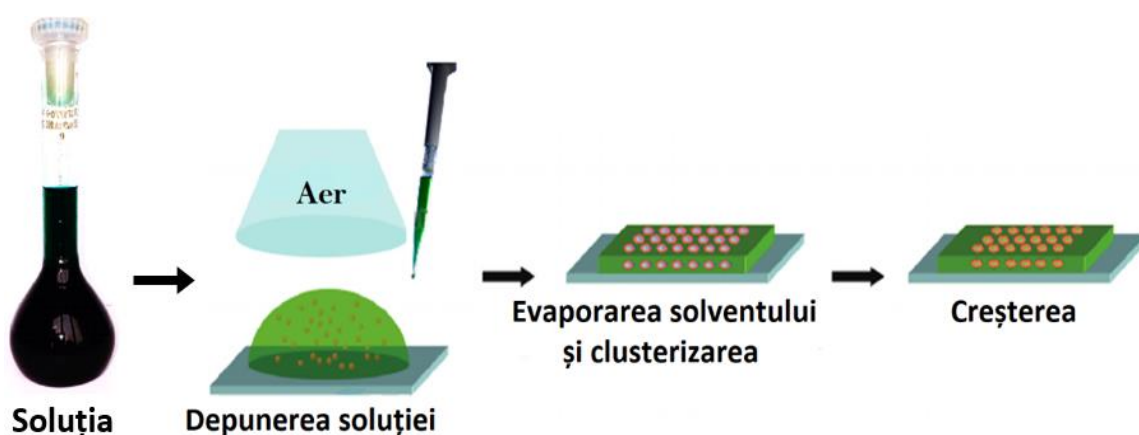


Fig. 2.13. Etapele procesului de sinteză a straturilor subțiri prin metoda picăturii.

Dat fiind faptul că, pe de o parte, straturile se obțin prin metoda picăturii, iar pe de altă parte, condițiile în care se obțin sunt departe de a fi ideale și este certă prezența anumitor tipuri de impurități în ele, conchidem cu certitudine că procesul de nucleație, în cazul nostru, este unul eterogen.

2.6 Metode de analiză și cercetare.

Pentru studiul topologiei suprafeței straturilor subțiri depuse prin centrifugare a fost utilizat microscopul de forță atomică Park Systems, de model XE7. Măsurările au fost efectuate în cadrul Centrului Regional Interdisciplinar Științifico-Educațional pentru Studiul Materialelor Avansate „CaRISMA”, USM.

Pentru studiul morfologiei straturilor subțiri depuse prin metoda picăturii, au fost efectuate măsurări SEM, utilizând microscopul electronic cu scanare de model VEGA TS 5130, în cadrul Centrului Național de Studiu și Testare a Materialelor al UTM.

Pentru investigarea impactului solventului protic FA asupra parametrilor structurali ai materialelor din straturile procesate, s-a efectuat analiza prin difracție de raze X, utilizând difractometrul PA Nalytical, model Empyrean, în cadrul Centrului Regional Interdisciplinar Științifico-Educațional pentru Studiul Materialelor Avansate „CaRISMA”, de la Facultatea de Fizică și Inginerie a Universității de Stat din Moldova. Pentru investigarea efectului grosimii, efectului dopării cu iod și a efectului tratării termice asupra parametrilor structurali ai materialelor din straturile depuse prin metoda picăturii, au fost efectuate măsurări XRD în cadrul Institutului de Cercetări Electronice al Universității din Shizuoka, Japonia. Analiza de fază a probelor s-a realizat pe baza spectrelor de difracție cu radiații X, înregistrate cu ajutorul difractometrului Bruker-AXS D8 Advance, într-un montaj θ - 2θ , folosind radiația $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 40 mA, $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). Metodologia de calculare a distanțelor interplanare, a dimensiunilor cristalitelor și a abaterii axei c a cristalitelor de la direcția normală la substrat, este descrisă în secțiunea A2.1 din Anexa 2 a acestei lucrări.

Pentru înregistrarea spectrelor Raman a fost utilizat spectrometrul Raman Renishaw, cu design-ul confocal ce încorporează o apertură pinhole ajustabilă, ce permite o rezoluție de ordinul micronilor și se pot analiza probele în adâncime pe straturi individuale. Pentru excitarea probelor a fost folosit laser cu lungimea de undă a radiației emise de 532 nm. Măsurările au fost efectuate în cadrul Institutului de Cercetări Electronice al Universității din Shizuoka, Japonia. Schema instalației este prezentată în secțiunea A2.2 din Anexa 2.

Structura moleculară a materialelor sintetizate a fost investigată prin spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR), în regiunea spectrală $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, utilizând un spectrometru Bruker ALPHA Platinum-ATR cu o rezoluție de 4 cm^{-1} , în modul de reflecție totală atenuată (A.T.R.). Măsurările au fost efectuate în cadrul Institutului de Cercetări Electronice al Universității din Shizuoka, Japonia.

Pentru măsurarea transmittanței în intervalul de frecvență $400\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$ au fost utilizate spectrometrele FTIR (Bruker IFS 66 v/S & Vertex 80 V). Toate măsurările pentru transmittanță au fost efectuate cu rezoluția de 4 cm^{-1} și rata de scanare a probei de 100 scanări/s. Absorbanța a fost măsurată cu spectrometrul JASCO V-670 pe intervalul de lungimi de undă de la 350 nm până la 900 nm. Măsurările au fost efectuate în cadrul Institutului de Cercetări Electronice al Universității din Shizuoka, Japonia. Descrierea instalației și detaliile de măsurare sunt prezentate în secțiunea A2.3 din Anexa 2.

Spectrele XPS au fost înregistrate cu ajutorul sistemului integrat CISSY (vezi secțiunea A2.4 din Anexa 2), în cadrul Helmholtz-Zentrum Berlin, Germania. Datorită sistemului de vid ultraînalt al CISSY, unii dintre pașii cruciali ai preparării celulelor solare cu straturi subțiri pot fi realizate în sistem, permițând transferul direct de la preparare la camera de analiză, evitând contaminarea, însă straturile semiconductoare au fost procesate în Laboratorului „Materiale Organice/Anorganice în Optoelectronică” al USM și este evident că la transportarea probelor a avut loc contaminarea acestora cu oxigen molecular și alte specii prezente în atmosferă, înainte de măsurare.

Schema instalației cu care au fost realizate măsurările prelabile ale caracteristicilor curent-tensiune pentru structurile realizate, este prezentată în secțiunea A2.5 din Anexa 2. Măsurările au fost efectuate în cadrul Laboratorului „Materiale Organice/Anorganice în Optoelectronică”, Facultatea de Fizică și Inginerie, USM. Măsurările asupra dispozitivelor fotovoltaice cu straturile semiconductoare depuse prin metoda picăturii, au fost efectuate la aparatul pentru caracterizarea electrică de model Keithley 4200-SCS, în cadrul Laboratorului de Cercetări Științifice „Fizica Semiconductorilor”, ICI, USM.

2.7 Concluzii la capitolul 2

1. A fost sintetizată ZnPc din soluția de ftalonitril și nitrobenzen, în prezență de ZnCl₂, oxid de molibden(VI) și DBU. Curățirea s-a efectuat prin sublimarea ftalocianinei de zinc la o presiune reziduală de 10⁻³ mm Hg și temperatură de 500 °C.
2. Structura ZnPc sintetizate a fost confirmată cu ajutorul spectroscopiei FTIR prin prezența minimelor situate la 735 cm⁻¹, 1150 cm⁻¹, 1390 cm⁻¹ și altele, prin comparație cu cele prezente în spectrul pentru pulberea de ZnPc procurată.
3. A fost elaborat protocolul de măsurare a solubilității, utilizând spectrul de absorbție al soluției sintetizate. S-a determinat solubilitatea ZnPc în FA (98%), concentrația soluției saturate și coeficientul molar de extincție. Valoarea concentrației molare pentru soluția saturată de ZnPc/FA constituie 4.32 mol · m⁻³, iar ε_λ are valoarea de 1.85 · 10⁵ L · mol⁻¹ · cm⁻¹.
4. Au fost preparate soluții de ZnPc/FA cu concentrațiile molare 0.0432 mol · m⁻³ - 4.32 mol · m⁻³, pentru clarificarea ulterioară a proceselor de nucleație și creștere.
5. Au fost preparate soluții saturate de ZnPc/FA, (ZnPc + I₂)/ FA, (ZnPc + PTCDI)/FA și (ZnPc + I₂ + PTCDI)/FA pentru sinteza straturilor subțiri semiconductoare, prin metoda centrifugării și metoda acoperirii prin picătură.
6. Valoarea estimată a coeficientului de difuzie *D*, pentru ZnPc/FA atinge 2.42 × 10⁻¹⁰, iar valoarea numărului Sherwood este 6.9 × 10⁻³. Conform datelor obținute, rata de difuzie a particulelor predomină asupra ratei evaporării solventului în straturile depuse prin metoda centrifugării.
7. Au fost sintetizate straturi semiconductoare subțiri cu grosimile 2.1 - 8 μm pentru măsurările ulterioare AFM, XRD, FTIR, RAMAN, XPS, UV-VIS.
8. Analiza preliminară a mecanismelor de nucleație și creștere în straturile subțiri obținute prin centrifugare și prin metoda picăturii, din perspectiva TCN, DNT, EMLD și DFT, denotă că procesul de nucleație este unul eterogen și decurge la suprafața substratului și pe impuritățile prezente în sistemul lichid, bariera de nucleație fiind astfel cu mult mai mică decât în cazul nucleației omogene.

3. Caracterizarea morfologică, structurală și optică a straturilor subțiri

3.1 Morfologia straturilor subțiri de ZnPc procesate din soluție și depuse prin centrifugare.

În continuare, în baza imaginilor AFM, se va explica morfologia nanogranulelor de ZnPc, din straturile subțiri obținute prin centrifugarea pe substrat de sticlă a câte 1 ml soluție de ZnPc/FA de concentrații diferite (conform Tabelului 2.2), precum și maniera de creștere a acestora.

În Figura 3.1 sunt prezentate imaginile AFM ale straturilor obținute prin centrifugarea a câte 1 ml soluție de ZnPc/FA de concentrații diferite, pe substrat de sticlă. În (1) este prezentată imaginea AFM pentru sticlă, pe o suprafață de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, iar în (2) – (6) – imaginile AFM, pe aceeași suprafață de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, pentru straturile subțiri obținute din soluțiile de ZnPc/FA de concentrațiile indicate pe imaginile corespunzătoare. Trebuie menționat faptul că, pentru fiecare caz aparte, volumul de 1 ml soluție de ZnPc/FA a fost depus prin metoda centrifugării, picurând soluția succesiv, la intervale de timp de aproximativ 2 s.

- 1) Suprafața sticlei, spre deosebire de cea a SiO_2 [138], este reliefată, distanța dintre „piscurile” și „depresiunile” acesteia variind în limitele a cca 10 nm.
- 2) Pentru cantitatea cea mai mică de material pe unitate de suprafață, de $0.28944 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ (pentru soluția de ZnPc de concentrația cea mai mică) se observă formarea unor agregate (clustere, nanogranule) rarefiate, mici, cu diametrul în jurul valorii de 80 nm. Este remarcabil faptul că la picurarea succesivă pe substrat a soluției de aceeași concentrație, nu se mărește numărul de nanogranule, ci crește ușor înălțimea acestora, până la aproximativ 95 nm.
- 3) Pentru o cantitate dublă de material pe unitate de suprafață observăm creșterea numărului de agregate, precum și o dublare a dimensiunilor planare ale acestora, înălțimea lor rămânând aproximativ aceeași.
- 4) Pentru cantitatea de material de $2.8944 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ observăm creșterea semnificativă a numărului de agregate, precum și a dimensiunilor spațiale ale acestora. Remarcăm prezența nanogranulelor de dimensiuni mai mici (cu diametrul mediu de aproximativ 80 nm) printre cele cu dimensiuni spațiale mai mari (al căror diametru mediu este de aproximativ 250 nm), pentru care, pe de altă parte, observăm o tendință de limitare a creșterii tridimensionale.
- 5) Pentru stratul obținut prin procesarea soluției cu concentrația $1.08 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, la cantitatea de material pe unitate de suprafață de $7.236 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ continuă creșterea numărului de nanogranule, micșorându-se semnificativ distanța dintre ele. Observăm tendința de asociere a agregatelor și de creștere a lor până la aproximativ aceeași înălțime (270 nm) și aceleași dimensiuni planare (250nm x 250nm).

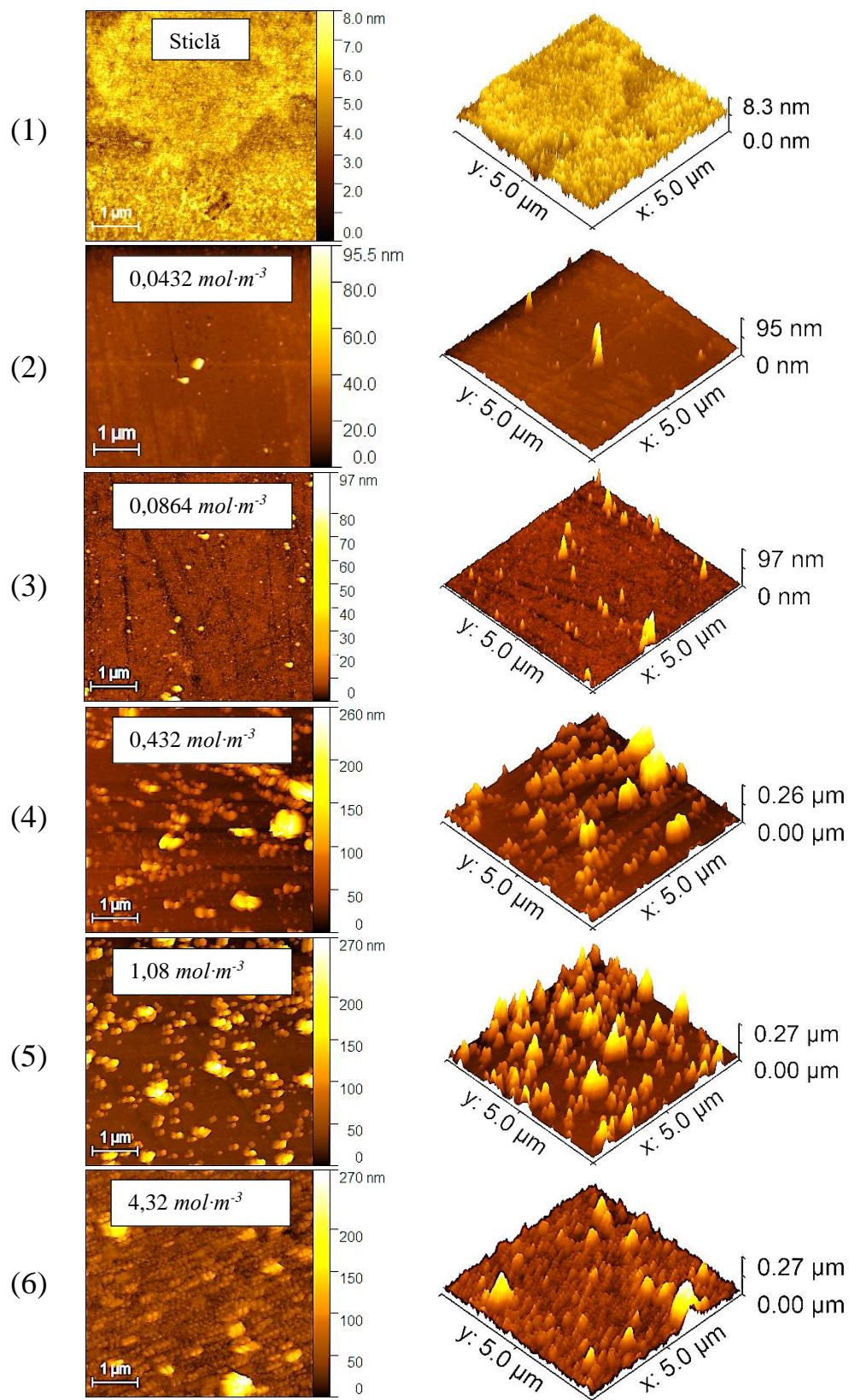


Fig. 3.1. Imagini AFM pentru straturile de ZnPc depuse prin centrifugare din soluții de ZnPc/FA de concentrații diferite.

6) Pentru stratul obținut prin procesarea soluției saturate de ZnPc/FA, observăm interconexiunea dintre nanogranulele din strat, înălțimea acestora tinzând spre aceeași limită (270 nm).

Adsorbția Langmuir presupune interacțiunea moleculelor cu substratul, celelalte interacțiuni considerându-se neglijabile. Analizând formele și dimensiunile nanogranulelor din imaginile prezentate în Figura 3.1, deducem că moleculele de ZnPc interacționează atât cu substratul cât și între ele, ceea ce sugerează prezența unui mecanism cooperant, sigmoidal de adsorbție. [157]

Analizând geometria moleculei de ZnPc, putem prezenta 6 direcții de interacțiune a acesteia cu mediul (Fig. 3.2 a). Interacțiunile intermoleculare, paralele planelor moleculare, sunt, în principiu, de tip van der Waals și vor fi numite în continuare k_{mm} (Fig. 3.2 b). Pentru un mediu omogen, interacțiunile intermoleculare de tip van der Waals sunt de aceeași intensitate. Interacțiunile intermoleculare, perpendiculare planelor moleculare, sunt, în fond, interacțiuni de tip π - π și vor fi numite aici $k_{\pi\pi}$ (Fig. 3.2 c), iar interacțiunile moleculelor cu substratul vor fi numite k_{ms} (Fig. 3.2 d).

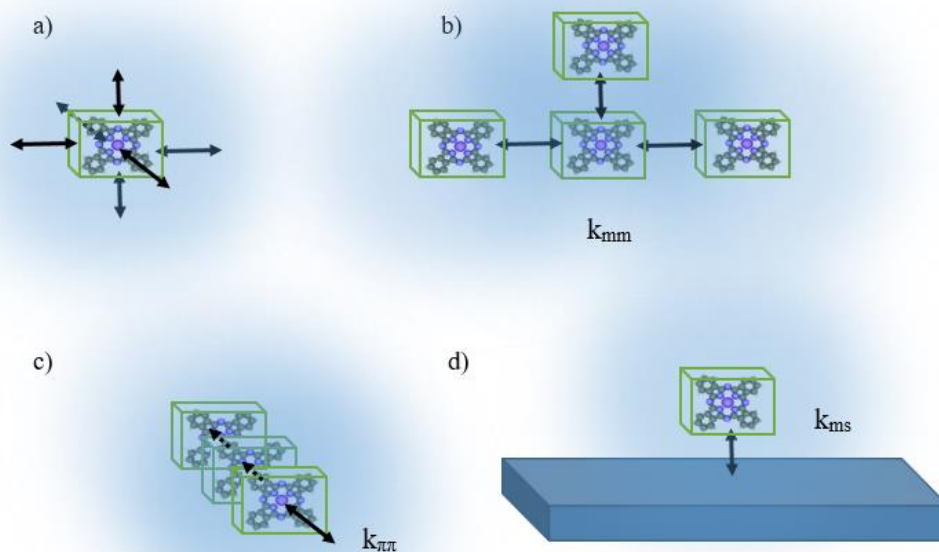


Fig. 3.2. Schemele de interacțiune intermoleculară și cu substratul a moleculelor de ZnPc.

Valorile lui k indică asupra intensității interacțiunilor, de care nemijlocit depind formele nanogranulelor. De exemplu, dacă toate interacțiunile ar avea același ordin de mărime, moleculele ar clusteriza în toate direcțiile cu aceeași probabilitate, formând clustere de volum cu aceeași lungime, lățime și înălțime.

După cum s-a specificat mai sus în baza măsurărilor, odată cu mărirea cantității de material pe unitate de suprafață cresc și dimensiunile nanogranulelor, tinzând spre o anumită limită, iar la mărirea ulterioară a cantității de material, printre nanogranulele de dimensiuni mari apar nanogranule mai mici, care tind spre aceeași limită de creștere tridimensională. Rata de creștere a acestora în lungime este definită într-o primă aproximare conform relației:

$$R_L = \frac{\Delta(L)}{\Delta^2 \sqrt{(\Sigma\Gamma)}} \quad (3.1)$$

unde $\Delta(L)$ reprezintă creșterea în lungime a nanogranulelor, iar $(\Sigma\Gamma)$ reprezintă numărul de molecule pe suprafață [138]. Potrivit datelor din măsurările AFM de rezoluție înaltă pentru stratul procesat din soluția cu concentrația molară a ZnPc de $1.08 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, în care nanogranulele au ajuns la limita de creștere menționată putem estima, într-o primă aproximare, că acestea au o valoare medie a lungimii de aproximativ 180 nm (Figura 3.3). De asemenea, valoarea medie a lățimii acestora poate fi considerată aproximativ aceeași. Analogic ratei de creștere a nanogranulelor în lungime, putem reda rata de creștere a acestora în lățime conform relației:

$$R_W = \frac{\Delta(W)}{\Delta^2 \sqrt{(\Sigma\Gamma)}}, \quad (3.2)$$

unde $\Delta(W)$ reprezintă creșterea în lățime a nanogranulelor, iar $(\Sigma\Gamma)$ reprezintă numărul de molecule pe suprafață.

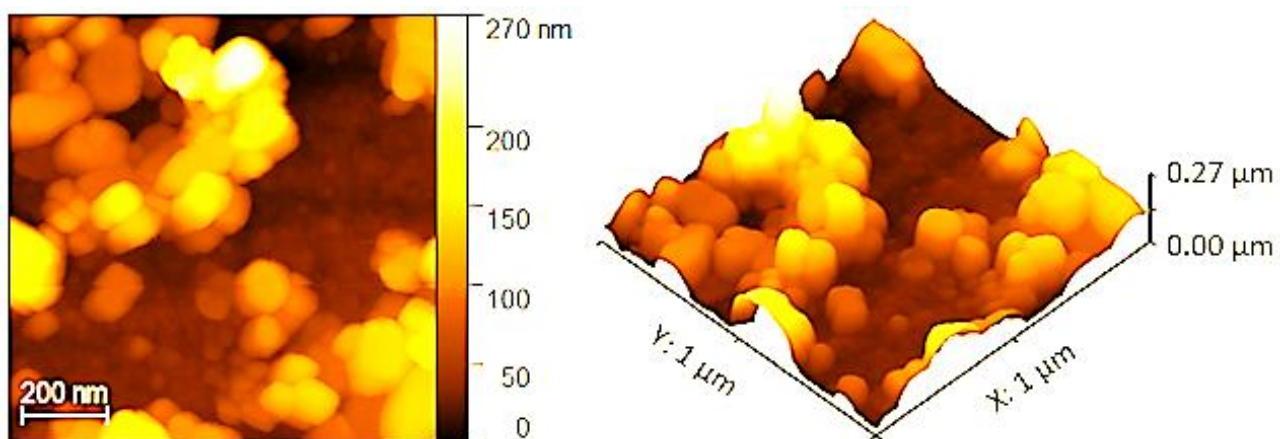


Fig. 3.3. Imaginea AFM de rezoluție $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ pentru stratul obținut prin procesarea soluției de ZnPc/FA cu concentrația $1.08 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$.

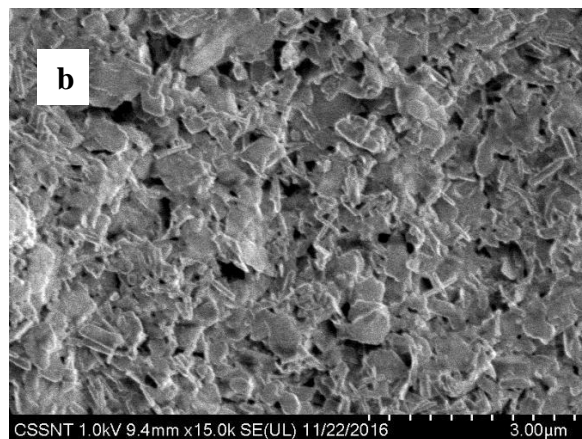
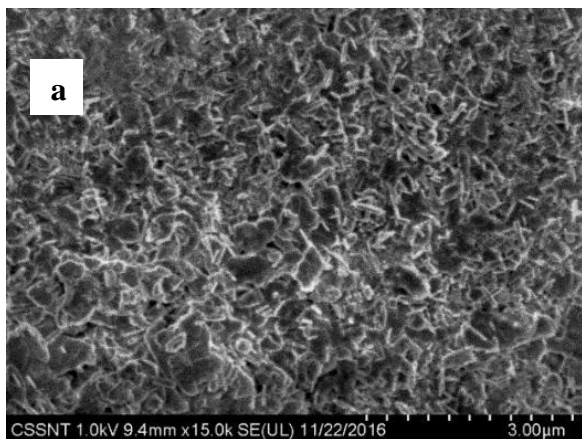
O relație analogică este valabilă și pentru rata de creștere a nanogranulelor în înălțime:

$$R_H = \frac{\Delta(H)}{\Delta^2 \sqrt{(\Sigma \Gamma)}} \quad (3.3)$$

Efectuarea exactă a calculelor cu aplicarea formulelor (3.1) – (3.3) necesită o realizare a măsurărilor la o rezoluție încă mai înaltă (5-50 nm), ceea ce reprezintă o problemă dificilă. Așadar, la etapa actuală a fost posibilă estimarea cu aproximație a ratelor de creștere a nanogranulelor în lungime, lățime și înălțime, ca fiind $R_L \approx R_W \approx 1.4 [\mu\text{mol}^{-1/2}]$ și $R_H \approx 1.6 [\mu\text{mol}^{-1/2}]$. Astfel, deducem că în procesul de nucleație și creștere a nanogranulelor în straturile procesate din soluție de ZnPc/FA interacțiunile de tip van der Waals dintre moleculele de ZnPc (k_{mm}) sunt de același ordin de mărime cu interacțiunile dintre moleculele de ZnPc și substrat (k_{ms}), iar interacțiunile dintre moleculele de ZnPc, perpendicular planelor moleculare, sunt mai pronunțate. Aceste informații permit creșterea controlată a straturilor subțiri prin varierea concentrațiilor soluțiilor de ZnPc/FA și sugerează că utilizarea soluțiilor saturate este cea mai rentabilă pentru asigurarea interconexiunii mai rapide și mai eficiente dintre nanogranulele din straturi.

3.2 Morfologia straturilor subțiri procesate din soluție și depuse prin metoda picăturii.

În baza imaginilor SEM se va iniția explicarea morfologiei și a manierei de creștere a nanogranulelor din straturile subțiri obținute prin metoda picăturii. În Figura 3.4 sunt prezentate imaginile SEM pentru câteva straturi subțiri depuse prin metoda drop casting (conform Tabelului 2.3), analiza cărora oferă posibilitatea explicării preliminare a mecanismelor de interacțiune intermoleculară și a celor de interacțiune a moleculelor cu substratul. De asemenea, aceste imagini oferă posibilitatea observării tendinței de variație a dimensiunilor nanogranulelor (și a distanțelor dintre ele) în funcție de grosimile straturilor subțiri și în funcție de temperatură, precum și a tendinței de îmbunătățire a morfologiei și a cristalității straturilor subțiri la mărirea temperaturii.



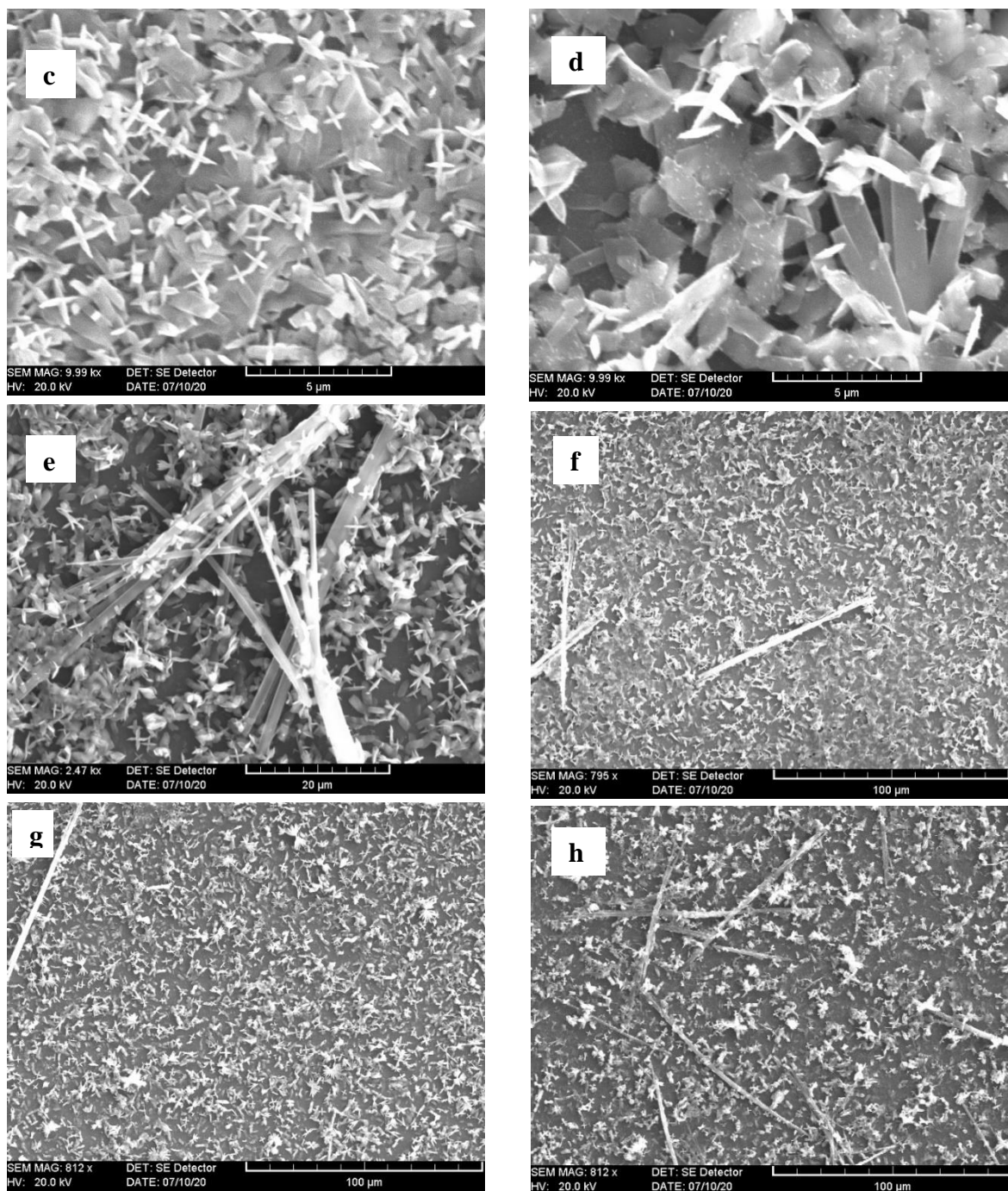


Fig. 3.4. Imaginile SEM pentru straturile depuse prin metoda picăturii

a) Stratul 1F depus din 1 volum soluție saturată de ZnPc/FA, netratat termic; b) Stratul 1H: 4 volume soluție saturată de ZnPc/FA, netratat termic; c) Stratul 2A: 2 volume soluție saturată de ZnPc/FA dopată cu I_2 în raport molar 4:1, netratat termic; d) Stratul 2C: 2 volume soluție de ZnPc/FA dopată cu I_2 în raport molar 4:1, tratat în aer la 200 °C ; e) Stratul 3A: 2 volume soluție de ZnPc/FA cu PTCDI în raport molar 4:1 f) Stratul 3B: 2 volume soluție de ZnPc/FA cu PTCDI în raport molar 4:1, tratat în aer la 100 °C; g) Stratul 3C: 2 volume soluție de ZnPc/FA cu PTCDI în raport molar 4:1, tratat în aer la 200 °C; h) Stratul 4A: 2 volume soluție de ZnPc/FA cu PTCDI și I_2 în raport molar 4:1:1, netratat termic .

În Figura 3.4 a este prezentată imaginea SEM pentru stratul subțire 1F, la o rezoluție de $3\mu\text{m}$, iar în Figura 3.4 b este prezentată, la aceeași rezoluție, imaginea SEM pentru stratul 1H. La fel ca în straturile subțiri sintetizate prin metoda centrifugării, vedem că în aceste straturi nanogranulele posedă aproximativ aceeași creștere în lungime, lățime și înălțime, sugerând faptul că interacțiunile intermoleculare de tip van der Waals k_{mm} și $k_{\pi\pi}$, precum și a celor dintre molecule și substrat k_{ms} , sunt de aproximativ același ordin. Ambele imagini relevă o suprafață destul de netedă a straturilor sintetizate, interconexiunea dintre nanogranule și o textură favorabilă pentru aplicațiile fotovoltaice. Totodată, din analiza comparativă a acestor două imagini, observăm tendința de mărire a dimensiunilor nanogranulelor (de la $\sim 0.3\mu\text{m}$ la $\sim 0.5\mu\text{m}$) odată cu mărirea grosimii peliculelor.

Imaginile SEM de rezoluție $5\mu\text{m}$ din Figurile 3.4 c și 3.4 d corespund straturilor subțiri 2A și 2C din același Tabel 2.3. În primul rând, din analiza comparativă a acestor două imagini, observăm clar tendința de îmbunătățire a texturii și a morfologiei suprafeței straturilor subțiri prin reducerea rugozității și mărirea dimensiunilor nanogranulelor ($0.3\mu\text{m}$ - $0.9\mu\text{m}$) la mărirea temperaturii. În al doilea rând, observăm că și doparea cu iod posedă o anumită influență asupra morfologiei și a texturii straturilor subțiri, însă explicarea acesteia necesită o analiză mai riguroasă și va fi efectuată în baza difractogramelor XRD, în subcapitolul 3.3.

În Figurile 3.4e, 3.4f și 3.4g sunt prezentate imaginile SEM pentru straturile subțiri 3A, 3B și 3C, la rezoluții mai joase (20 și $100\mu\text{m}$). În toate aceste trei imagini se observă clar prezența unei „faze” noi care este distribuită sub forma unor microgranule aciforme printre nanogranulele formate la clusterizarea ZnPc. Apariția acestei faze noi se datorează prezenței PTCDI pe lângă ZnPc în straturile subțiri. Imaginile sunt realizate la o rezoluție mai joasă pentru a cuprinde o suprafață puțin mai mare a straturilor subțiri respective, astfel încât să fie posibilă observarea anume a microgranulelor de tip nou, deoarece ele sunt mai rarefiate, dar posedă o lungime mai mare. Notabil este faptul că la mărirea temperaturii de tratare a probelor se mărește distanța dintre aceste microgranule. De exemplu în pelicula 3C, care a fost tratată timp de jumătate de oră la temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$ în aer, se vede din imaginea prezentată în Figura 3.4 g că faza nouă este foarte rarefiată, iar la temperaturi mai ridicate, s-a constatat că ea în genere dispare, datorită sublimării PTCDI din probe.

Pentru stratul subțire 4A care a fost sintetizat la temperatura de $20\text{ }^\circ\text{C}$ vedem din imaginea SEM din Figura 3.4 h o densitate mai mare a microgranulelor de tip nou, care s-au dovedit a fi în concordanță cu așteptările.

Analizând formele și dimensiunile nanogranulelor din imaginile prezentate în Figura 3.4, deducem că moleculele de ZnPc și cele de PTCDI interacționează atât cu substratul cât și între ele, ceea ce sugerează prezența unui mecanism cooperant, sigmoidal de adsorbție.

Conform geometriei moleculei de PTCDI, la fel ca în cazul ZnPc putem prezenta 6 direcții de interacțiune a acesteia cu mediul (Figura 3.5 a). Interacțiunile intermoleculare PTCDI-PTCDI, para-

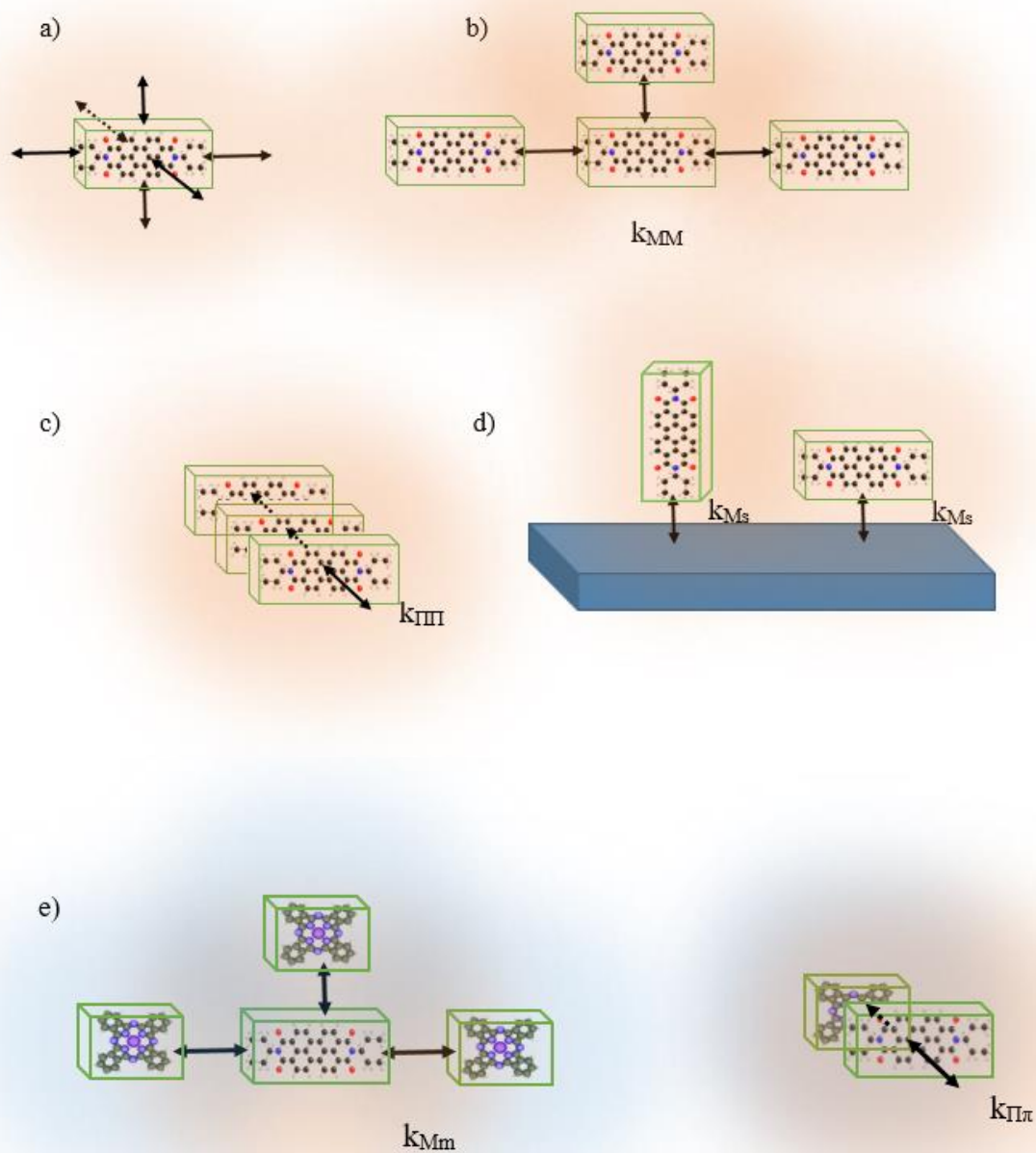


Fig. 3.5. Schemele de interacțiune intermoleculară și cu substratul a moleculelor de PTCDI și ZnPc.

lele planelor moleculare, sunt, în principiu, de tip van der Waals și vor fi notate în continuare k_{MM} (Figura 3.5 b). Interacțiunile intermoleculare PTCDI-PTCDI, perpendiculare planelor moleculare,

sunt de tip π - π și vor fi numite aici k_{III} (Figura 3.5 c), iar interacțiunile moleculelor de PTCDI cu substratul vor fi numite k_{Ms} (Figura 3.5 d). Interacțiunile intermoleculare PTCDI-ZnPc, de-a lungul planelor moleculare, vor fi notate k_{Mm} (Figura 3.5 e), iar cele perpendiculare planelor moleculare vor fi notate, respectiv, prin $k_{II\pi}$ (Figura 3.5 f).

Analizând formele nanogranulelor, relevate de imaginile SEM din Figura 3.4, precum și tipurile de interacțiuni dintre moleculele prezente în sistemele analizate, deducem că în procesul de nucleație și creștere a nanogranulelor de ZnPc în straturile procesate prin metoda picăturii din soluție de ZnPc/FA interacțiunile de tip van der Waals dintre moleculele de ZnPc (k_{mm}) sunt de același ordin de mărime cu interacțiunile dintre moleculele de ZnPc și substrat (k_{ms}) precum și cu interacțiunile dintre moleculele de ZnPc, perpendicular planelor moleculare ($k_{\pi\pi}$). Doparea cu iod favorizează o ușoară amplificare a intensității interacțiunilor k_{mm} și k_{ms} pentru moleculele de ZnPc, care contribuie la o ușoară alungire a agregatelor și la îmbunătățirea texturii straturilor. De asemenea, o contribuție evidentă asupra îmbunătățirii morfologiei și a cristalinității straturilor subțiri o posedă tratarea termică.

În cazul prezenței componentei PTCDI în soluțiile depuse pe substraturi, judecând după formele aciforme ale microgranulelor, deducem că cele mai pronunțate sunt interacțiunile intermoleculare de tip k_{MM} , fiind urmate în intensitate de interacțiunile de tip k_{Ms} , iar interacțiunile de tipul k_{ms} , k_{mm} și $k_{\pi\pi}$ rămân practic la același ordin de mărime. Interacțiunile de tip k_{III} , sunt aproximativ de același ordin de mărime cu cele de tip $k_{\pi\pi}$ și mai slabe decât cele de tipul k_{MM} . Interacțiunile de tipul k_{Mm} și cele de tipul $k_{II\pi}$, se manifestă la hotarul dintre fazele distincte ZnPc/PTCDI și despre tăria lor este destul de greu de judecat doar în baza imaginilor SEM, deaceia se impune necesitatea efectuării unei analize mai profunde în baza difractogramelor XRD. Evident, toate tipurile de interacțiuni nominalizate se intensifică pe parcursul eliminării prin evaporare a moleculelor de solvent din soluțiile depuse pe substraturi (datorită măririi concentrațiilor componentelor din sistemele disperse) și tind spre o anumită limită, până la finalizarea procesului de creștere la temperatura camerei. De asemenea, ele variază în funcție de temperatură datorită dependenței energiei cinetice a moleculelor de parametrul dat.

3.3 Analiza structurală a straturilor subțiri prin metoda difracției razelor X.

În urma studiului efectuat asupra morfologiei straturilor subțiri sintetizate prin centrifugare și drop casting, au rămas deschise întrebările referitoare la modul de interacțiune a moleculelor de ftalocianină de zinc și a celor de PTCDI cu solventul FA, modul de orientare a particulelor constituente în nano- și microgranulele din straturi, amplificarea dimensiunilor nanogranulelor la

mărirea grosimii straturilor subțiri, efectul tratării termice a straturilor subțiri asupra variației parametrilor structurali ai acestora, modul de interacțiune a iodului cu solventul și celelalte componente prezente în sistemele disperse. Acestea și o serie de alte întrebări vor fi clarificate în această secțiune pe baza datelor din difractogramele XRD.

3.3.1 Impactul solventului asupra parametrilor structurali

Pulberea de ftalocianină de zinc (procurată de la Sigma Aldrich și utilizată fără purificare ulterioară) din care au fost sintetizate toate straturile subțiri, se prezintă în faza cristalină β [158].

În Figura 3.6 a sunt prezentate, pentru comparație, difractogramele pentru pulberea de ZnPc și pentru stratul subțire de ftalocianină de zinc procesat din soluție, iar în Figura 3.6 b sunt prezentate

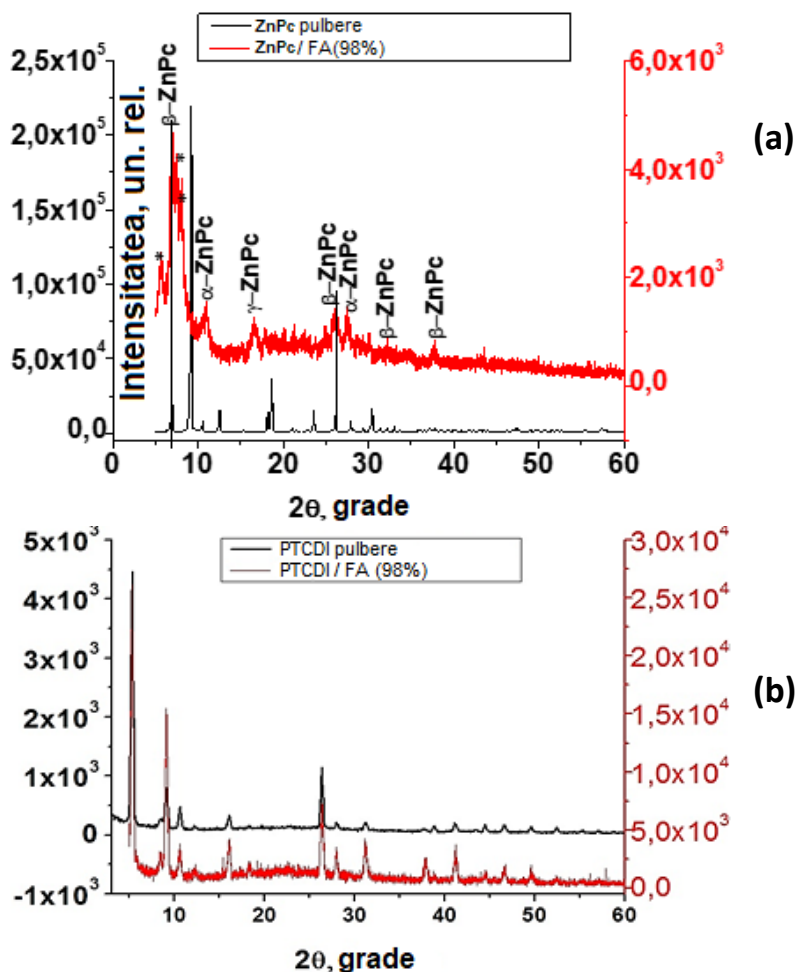


Fig. 3.6. Difractogramele pentru pulberea de ZnPc și stratul subțire de ZnPc/FA (a); Difractogramele pentru pulberea de PTCDI și pentru stratul subțire de PTCDI/FA(b).

difractogramele pentru pulberea de PTCDI și pentru stratul subțire de PTCDI/FA.

În Tabelul 3.1 sunt indicate valorile pentru unghiurile Bragg (θ), distanțele interplanare (d), dimensiunile estimate ale cristalitelor (D), amplitudinile (A) și intensitățile (I) semnalelor, precum și valorile pentru lățimile complete ale maximelor la jumătate din amplitudine (β).

Tabelul 3.1 parametrii structurali pentru pulberea de ZnPc și stratul subțire de ZnPc/FA (1A).

Probele	N_{θ} pisc	2θ	$\sin\theta$	$\cos\theta$	$d, \text{Å}$	$D, \text{Å}$	$A,$ un arb.	$I,$ un arb.	FWHM (β), rad	ϵ
Pulbere de ZnPc	1	6.953	0.061	0.998	12.7092	588.3	3812.44	23814.81	0.002623	0.0108
	2	9.222	0.080	0.997	9.5871	579.9	33289.11	204671.17	0.002666	0.0082
	3	10.547	0.092	0.996	8.3856	581.9	974.85	6008.44	0.002659	0.0072
	4	12.543	0.109	0.994	7.0548	607.9	2025.21	13017.48	0.002550	0.0058
	5	18.165	0.158	0.987	4.8821	582.8	1918.98	11748.31	0.002677	0.0041
	6	18.667	0.162	0.987	4.7521	485.3	6700.82	34138.53	0.003217	0.0048
	7	23.610	0.204	0.979	3.7671	602.0	2028.56	12715.11	0.002615	0.0031
	8	26.130	0.226	0.974	3.4093	583.8	1651.44	9990.74	0.002709	0.0029
	9	27.958	0.241	0.970	3.1904	601.2	944.99	5864.56	0.002641	0.0026
	10	30.454	0.263	0.965	2.9343	511.3	2573.78	13507.89	0.003123	0.0028
ZnPc /FA	1	5.673	0.049	0.999	15.5743	126.1	659.10	882.67	0.012237	0.0617
	2	6.962	0.061	0.998	12.6935	176.3	1617.73	3028.64	0.008754	0.0359
	3	7.489	0.065	0.998	11.8003	250.6	846.62	2252.18	0.006161	0.0235
	4	8.042	0.070	0.998	10.9912	167.7	1060.68	1887.57	0.009209	0.0327
	5	10.759	0.094	0.996	8.2207	59.6	1230.46	776.19	0.025979	0.0689
	6	16.651	0.145	0.989	5.3225	143.5	215.36	325.19	0.010853	0.0184
	7	17.913	0.156	0.988	4.9502	291.2	67.03	205.06	0.005356	0.0084
	8	24.948	0.216	0.976	3.5681	196.7	102.73	209.89	0.008021	0.0090
	9	26.113	0.226	0.974	3.4114	107.6	510.32	569.09	0.014695	0.0158
	10	27.570	0.238	0.971	3.2344	151.1	295.43	461.13	0.010499	0.0006
	11	37.661	0.323	0.947	2.3877	168.9	107.10	182.15	0.009636	0.0070

Toate difractogramele din Figura 3.6 și cele din secțiunile următoare ale capitoului au fost construite în programul ORIGIN, iar pentru analiza maximelor de difracție a fost selectată funcția Gaussiană din program. Valorile pentru distanțele interplanare s-au stabilit în baza formulei lui Bragg (A2.1), pentru $n = 1$ și radiație CuK_α cu $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, iar valorile medii pentru dimensiunile cristalitelor au fost estimate în baza ecuației lui Scherrer (A2.2), în care valoarea constantei Scherrer K , reieșind din analiza formelor particulelor, a fost luată, în mediu, egală cu 1, iar β reprezintă lățimea completă a maximului la jumătatea înălțimii acestuia (vezi Anexa 2). Valorile medii pentru microdistorsiuni (ϵ) au fost stabilite conform formulei:

$$\langle \Delta d/d \rangle = \epsilon = \beta/4\text{tg}\theta \quad [159] \quad (3.4)$$

Difractograma XRD pentru stratul subțire de ZnPc/FA relevă o structură policristalină a acestuia, cu un maxim intensiv de difracție la $2\theta = 6.96^\circ$ și reflexii pronunțate, suprapuse, la $2\theta = 7.48^\circ$ și 8.04° care sugerează o structură cristalină relativ complicată. Maximul situat la unghiul de 6.96° corespunzător valorii $d = 12.6935 \text{ \AA}$ apare datorită planului (110) al β – cristalitelor ce aparțin simetriei monoclinice și grupei spațiale $P2_1/c$ (No.14). [160,161] Reflexiile pronunțate, suprapuse, la $2\theta = 7.48^\circ$ și 8.04° se datorează, cel mai probabil, formării unui nou complex supramolecular $(\text{Zn}(\text{HCOO})_2\text{PcH}_2)$ pe baza migrației și fixării ionilor de formiat la ionul central de zinc din moleculele de ftalocianină de zinc aflate în sistemul dispers, în timpul procesării din soluție. [162,163] Procesul decurge preponderent pe parcursul evaporării moleculelor de solvent din soluția depusă pe substrat. În Figura 3.7 este prezentat mecanismul cel mai probabil de interacțiune a ZnPc cu acidul formic.

Solventul protic FA, fiind un acid monobazic, disociază parțial, într-o singură etapă, cu formare de cationi de hidrogen și anioni de formiat. În timpul difuziunii particulelor prin sistemul dispers și pe parcursul eliminării treptate prin evaporare a moleculelor nedisociate de acid formic, ionii de formiat migrează spre ionul central de zinc din molecula de ZnPc, fiind adsorbiți de către acesta, iar ionii de H^+ , la rândul lor, migrează spre atomii-punte de azot. Acești atomi de azot dispun de câte o pereche de electroni necuplați și servesc în calitate de donori de electroni la formarea legăturii covalente cu mecanism donor-acceptor cu protonii de hidrogen.

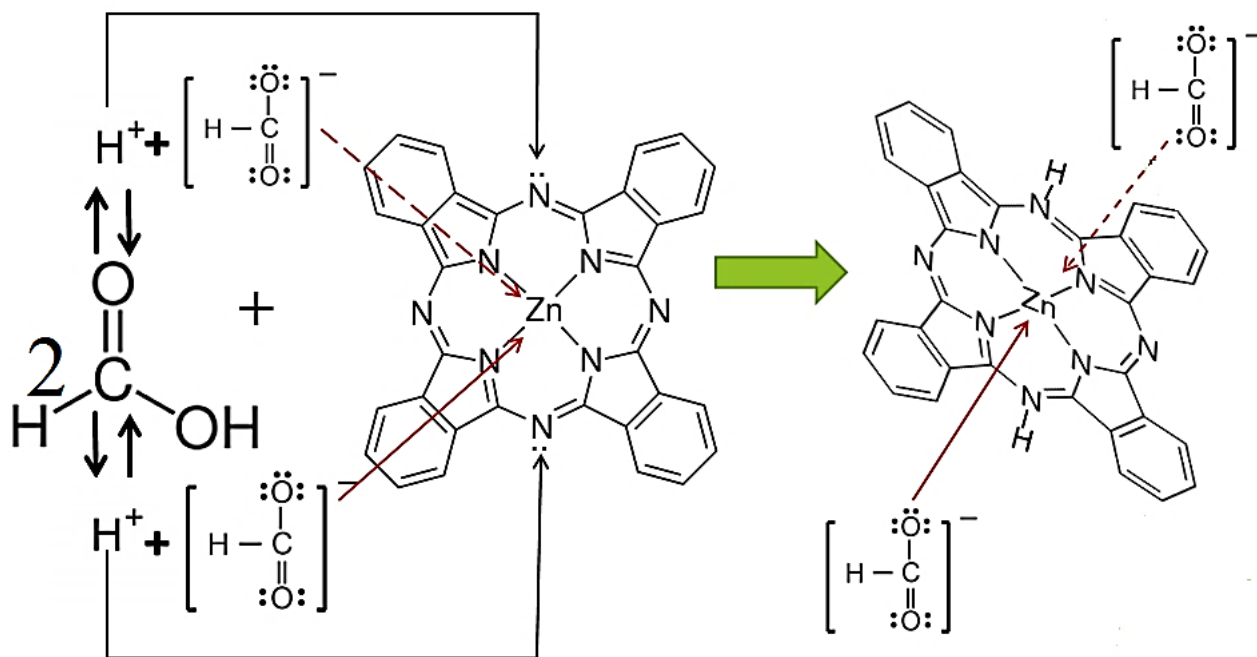


Fig. 3.7. Mecanismul de interacțiune a moleculelor de ZnPc cu solventul (FA).

Datorită dimensiunilor sferei de coordinare și numărului maxim de coordinare pentru ionul central de zinc, de el se pot fixa cel mult 2 ioni de formiat conform modului prezentat în Figura 3.8.



Fig. 3.8. Modul de fixare a ionilor de formiat la atomul central de zinc și fixarea cationilor de hidrogen la atomii de azot nonpirolici din molecula de ZnPc.

Minimul situat la 3359.57 cm^{-1} din spectrul FTIR pentru pulberea dintr-un strat subțire de ZnPc/FA confirmă fixarea ionilor de H^+ la atomii-punte (nonpirolici) de azot, care posedă o densitate electronică mai mare. (Figura 3.9).

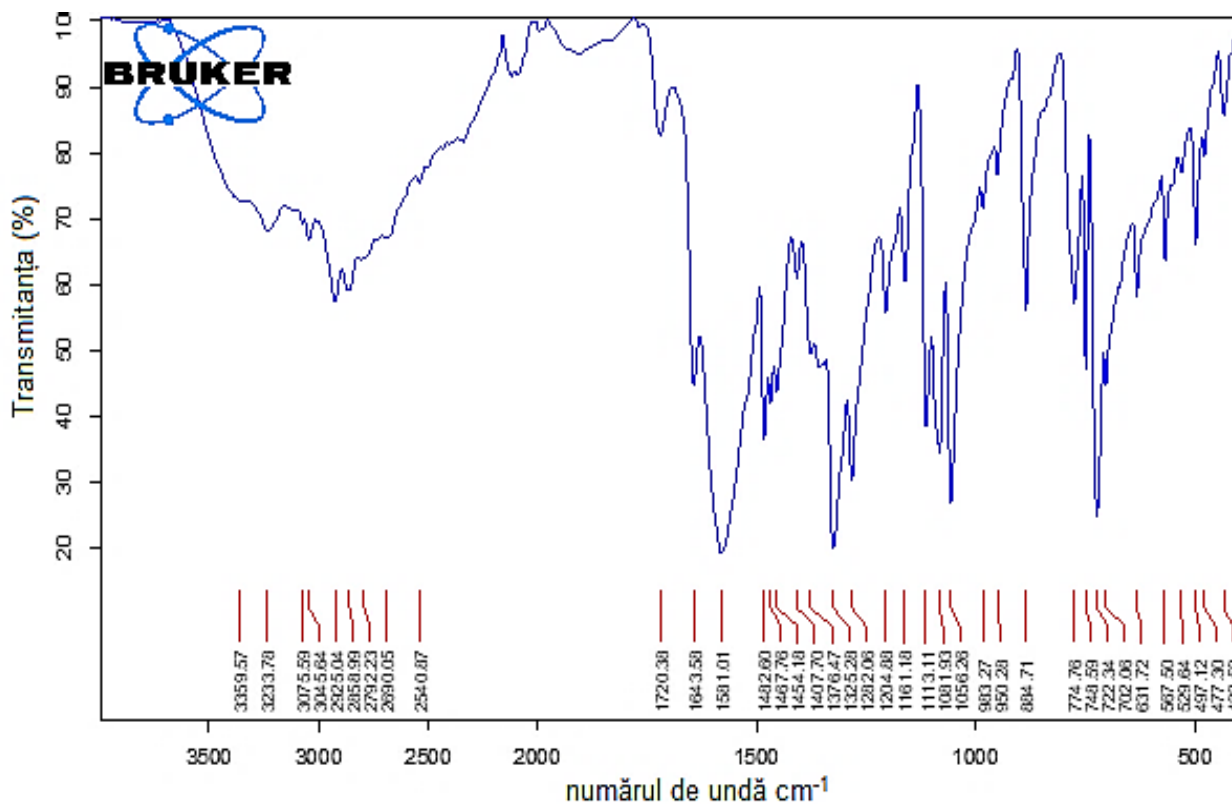


Fig. 3.9. Spectrul FTIR al pulberii dintr-un strat subțire de ZnPc/FA.

Așadar, în primă instanță, difractogramele XRD au relevat faptul că structurile straturilor subțiri sintetizate prin procesarea ZnPc în acid formic se deosebesc semnificativ de structura pulberii de ZnPc, datorită impactului solventului protic FA asupra moleculelor de ftalocianină de zinc.

Difractogramele din Figura 3.6 b, la fel ca cele din Figura 3.6 a, se deosebesc prin intensitatea semnalelor și anume se observă o intensitate mai slabă a semnalelor pentru straturile procesate din soluții. Totodată, din figură vedem că pozițiile maximelor de difracție, atât pentru pulberea de PTCDI cât și pentru stratul subțire de PTCDI/FA, variază neesențial. Astfel, deducem că solventul protic FA posedă un impact neesențial asupra componentei Bis-3-Pentyl-PTCDI.

3.3.2 Efectul grosimii asupra parametrilor structurali

În baza difractogramelor pentru probele 1A, 1F, 1G și 1H din Tabelul 2.3 (netratate termic și depuse din 1,2,3 și respectiv 4 volume de soluție de ZnPc/FA) a fost investigat efectul grosimii asupra parametrilor structurali ai straturilor subțiri de ftalocianină de zinc procesate din soluții (Figura 3.10). Difractogramele din figură demonstrează că în toate straturile procesate la temperatura camerei sunt prezente două faze cristaline, dominante ale ftalocianinei de zinc: α și β . De asemenea, observăm că

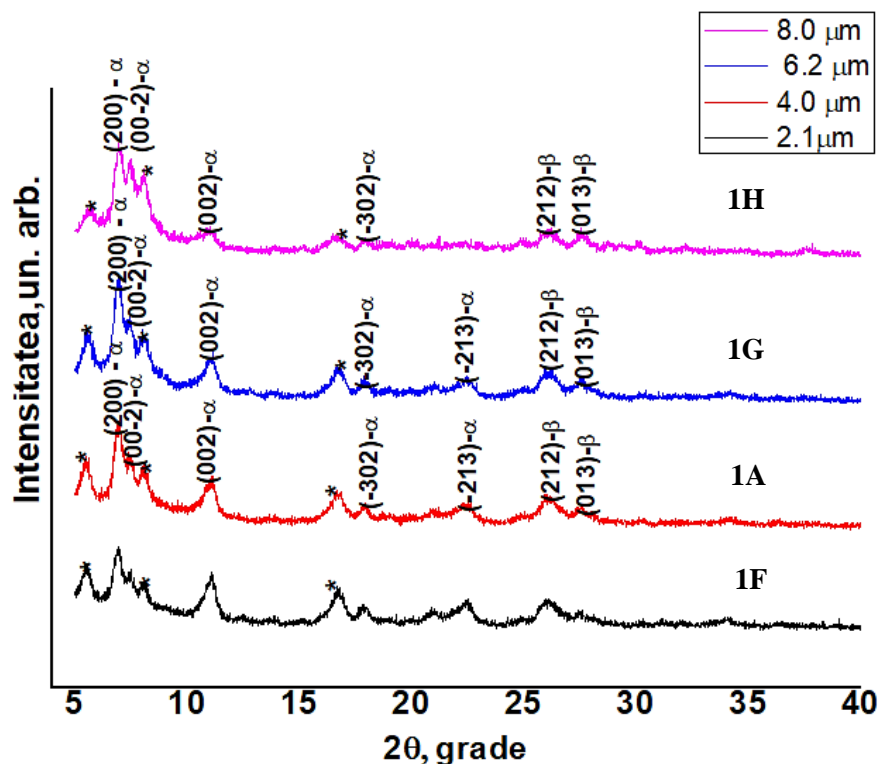


Fig. 3.10. Difractogramele XRD pentru straturile subțiri de ZnPc/FA, de grosimi diferite, depuse pe substrat de sticlă din 1 volum (1F), 2 volume (1A), 3 volume (1G) și 4 volume (1H) de soluție, netratate termic.

pozițiile maximelor de difracție practic nu variază, însă o intensitate mai înaltă a semnalelor este atestată pentru straturile cu grosimi mai mari. Totodată, în toate straturile este relevată prezența complexelor ZnPc-format de către maximele de difracție marcate cu asterisc, situate la $2\theta = 7.48^\circ$, 8.04° și 16.71° .

În Tabelul 3.2 sunt prezentați parametrii structurali corespunzători difractogramelor ilustrate în Figura 3.10. Din tabel vedem că dimensiunile cristalitelor variază în diapazonul 50-255 Å la o variație a grosimilor de la 2.1 μm la 8 μm și observăm o ușoară tendință de mărire a nanogranulelor odată cu mărire grosimii straturilor procesate. Mărire dimensiunilor nanogranulelor se datorează, pe de o parte asocierii unui număr mai mare de molecule de ZnPc la suprasaturație, iar pe de altă parte adsorbției moleculelor din soluțiile depuse peste un strat de ZnPc uscat la nanogranulele prezente în acest strat uscat, după în etapa premergătoare. Valorile mici ale distorsiunilor denotă aranjarea regulată a moleculelor de ZnPc în ambele faze, α și β , prezente la temperatura camerei. Fazele α și β se deosebesc prin unghiurile de înclinare a planelor moleculare față de verticală [63], unghiul format de normala la suprafața planului molecular al ZnPc cu verticala în faza β fiind cu ~ 20 grade mai mic decât cel corespunzător fazei α .

Tabelul 3.2 Parametrii structurali pentru straturile subțiri de ZnPc/FA, de grosimi diferite.

Probele	N	2 θ	θ	sin θ	cos θ	d, Å	D, Å	A, un arb.	I, un arb.	FWHM (β), rad	ϵ
1F	1	5.493	2.747	0.048	0.999	16.0825	205.8	62.09	135.79	0.007493	0.0391
	2	6.905	3.453	0.060	0.998	12.7970	173.7	147.98	272.97	0.008884	0.0364
	3	7.480	3.740	0.065	0.998	11.8147	226.6	59.42	142.94	0.006812	0.0260
	4	8.048	4.024	0.070	0.998	10.9832	196.9	47.82	99.93	0.007843	0.0277
	5	11.012	5.506	0.096	0.995	8.0318	144.0	112.47	171.45	0.010751	0.0277
	6	16.713	8.356	0.145	0.989	5.3031	129.6	99.81	136.10	0.012018	0.0204
	7	17.876	8.938	0.155	0.988	4.9604	182.2	31.63	60.57	0.008559	0.0135
	8	20.952	10.476	0.182	0.983	4.2386	114.1	39.23	46.83	0.013727	0.0185
	9	21.905	10.952	0.190	0.982	4.0564	143.5	30.90	46.30	0.010938	0.0140
	10	22.484	11.242	0.195	0.981	3.9531	157.4	54.89	90.15	0.009978	0.0124
	11	34.012	17.006	0.292	0.956	2.6351	114.0	18.79	21.78	0.014135	0.0115
1A	1	5.483	2.741	0.048	0.999	16.1138	201.5	73.87	158.14	0.007655	0.0397
	2	6.938	3.469	0.060	0.998	12.7374	176.8	189.19	355.24	0.008728	0.0358
	3	7.484	3.742	0.065	0.998	11.8092	237.8	73.98	186.74	0.006492	0.0244
	4	8.053	4.026	0.070	0.998	10.9758	192.7	67.00	136.99	0.008015	0.0284
	5	10.972	5.486	0.096	0.995	8.0611	129.3	104.13	142.55	0.011972	0.0309
	6	16.709	8.354	0.145	0.989	5.3042	137.2	77.49	111.88	0.011351	0.0192
	7	17.889	8.944	0.155	0.988	4.9570	238.7	19.10	47.93	0.006532	0.0103
	8	21.118	10.559	0.183	0.983	4.2058	63.2	57.69	38.13	0.024791	0.0331
	9	22.392	11.196	0.194	0.981	3.9692	110.6	62.58	72.25	0.014196	0.0178
	10	26.132	13.066	0.226	0.974	3.4089	95.6	104.40	103.48	0.016535	0.0177
	11	27.557	13.778	0.238	0.971	3.2359	122.3	37.06	46.82	0.012973	0.0131
	12	34.139	17.070	0.293	0.956	2.6255	150.5	12.58	19.25	0.010711	0.0087
1G	1	5.578	2.789	0.049	0.999	15.8393	205.3	69.24	151.04	0.007513	0.0385
	2	6.935	3.467	0.060	0.998	12.7425	180.7	232.13	445.41	0.008541	0.0351
	3	7.479	3.734	0.065	0.998	11.8332	255.1	81.18	219.80	0.006052	0.0230
	4	8.037	4.019	0.070	0.998	10.9973	170.8	89.89	162.90	0.009043	0.0320
	5	11.021	5.510	0.096	0.995	8.0260	147.6	86.81	135.62	0.010489	0.0269
	6	16.731	8.366	0.145	0.989	5.2972	146.3	69.43	106.90	0.010644	0.0180
	7	17.906	8.953	0.156	0.988	4.9522	230.7	21.48	52.07	0.006761	0.0106
	8	21.011	10.505	0.182	0.983	4.2269	50.0	77.59	40.58	0.031331	0.0422
	9	22.454	11.227	0.195	0.981	3.9584	109.5	62.23	71.08	0.014347	0.0180
	10	26.109	13.054	0.226	0.974	3.4120	93.8	107.61	104.63	0.016855	0.0181
	11	27.575	13.788	0.238	0.971	3.2338	110.7	49.17	56.21	0.014335	0.0145
	12	34.035	17.018	0.293	0.956	2.6333	82.0	25.56	21.31	0.019654	0.0160

3.3.3 Efectul dopării cu iod asupra parametrilor structurali

În baza difractogramelor pentru probele 1F, 2A, 3A și 4A din Tabelul 2.3 a fost investigat efectul dopării cu iod asupra parametrilor structurali ai straturilor subțiri sintetizate prin metoda picăturii (Figura 3.11).

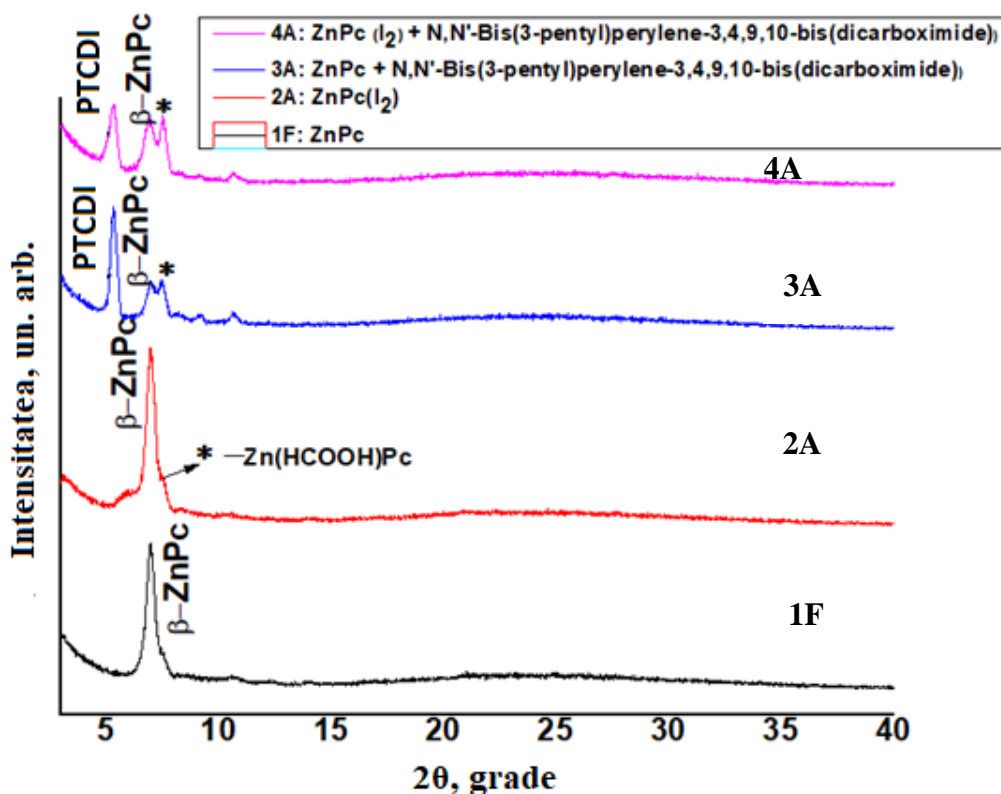


Fig. 3.11. Difractogramele XRD pentru straturile subțiri 1F, 2A, 3A și 4A, netratate termic.

Particularitățile straturilor: 1F este procesat din 1 volum soluție saturată de ZnPc/FA

2A - 2volum soluție saturată de ZnPc: I_2 /FA cu raportul molar ZnPc: I_2 de 4:1

3A- 2volum soluție saturată de (ZnPc +PTCDI)/FA cu raportul molar ZnPc:PTCDI de 4:1

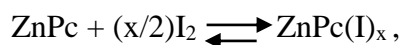
4A- 2volum soluție saturată de (ZnPc: I_2 +PTCDI)/FA; raport molar ZnPc:PTCDI: I_2 de 4:1:1.

Observăm că în toate tipurile de pelicule este prezent complexul supramolecular ZnPc-formiat, relevat la $2\theta = 7.51$ grade, iar prezența iodului cauzează anumite modificări structurale. Maximul situat la $2\theta = 6.96$ grade aparține ZnPc, cel situat la $2\theta = 5.26$ grade aparține PTCDI, iar cel situat la $2\theta = 6.29$ grade aparține complexului ZnPc-FA_x-I_y. În Tabelul 3.3 sunt indicați parametrii structurali corespunzători difractogramelor din Figura 3.11. Datele din tabel indică asupra faptului că doparea cu iod contribuie la o ușoară scădere a dimensiunilor cristalitelor (~10%), sugerând influența iodului asupra micșorării razelor nucleelor în procesele de nucleație și a ratelor de creștere a nanogranulelor.

Tabelul 3.3 Parametrii structurali ai straturilor subțiri netratate termic 1F-procesat din 1 volum soluție saturată de ZnPc/FA), 2A- două volume soluție saturată de ZnPc/FA dopat cu I₂ în raport molar 4:1, 3A – două volume soluție saturată ZnPc/FA combinat cu PTCDI în raport molar 4:1 și 4A- două volume soluție saturată de ZnPc/FA combinat cu PTCDI și dopat cu I₂ în raport molar 4:1:1

Probele	N	2θ	sinθ	cosθ	d, Å	D, Å	I, un. arb.	β, rad	A, un. arb.	ε
1F	1	6.966	0.061	0.998	12.6865	192.7	1419.72	0.008	693.80	0.0328
	2	7.517	0.066	0.998	11.7568	305.7	181.15	0.005	55.82	0.0190
2A	1	6.295	0.055	0.998	14.0362	68.9	176.79	0.022	241.45	0.1001
	2	6.979	0.061	0.998	12.6614	203.1	1707.55	0.007	791.96	0.0287
	3	7.506	0.065	0.998	11.7739	278.1	282.95	0.005	95.85	0.0190
3A	1	5.327	0.046	0.999	16.5853	255.3	1214.81	0.006	447.89	0.0322
	2	6.989	0.061	0.998	12.6438	183.3	401.21	0.008	206.13	0.0327
	3	7.490	0.065	0.998	11.7992	239.4	91.50	0.006	154.04	0.0229
	4	8.060	0.070	0.998	10.9663	73.7	123.54	0.021	158.04	0.0745
	5	9.175	0.080	0.997	9.6353	204.0	100.92	0.007	46.66	0.0218
	6	10.653	0.093	0.996	8.3020	266.7	93.95	0.006	33.26	0.0160
4A	1	5.268	0.046	0.999	16.7706	198.2	661.34	0.007	314.02	0.0380
	2	6.915	0.060	0.998	12.7790	174.6	544.61	0.008	293.73	0.0331
	3	7.513	0.065	0.998	11.7640	272.5	535.03	0.005	184.99	0.0190
	4	8.122	0.071	0.997	10.8827	134.0	69.42	0.012	48.83	0.0423
	5	8.962	0.078	0.997	9.8641	52.9	53.13	0.029	94.75	0.0925
	6	10.698	0.093	0.996	8.2669	173.3	77.12	0.009	42.01	0.0240

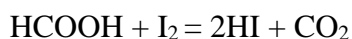
Modificațiile structurale survenite în rezultatul dopării cu iod se datorează unui nou mecanism de interacțiune care implică moleculele și ionii de iod, de rând cu celelalte componente/particule prezente în sistemul dispers. Potrivit publicațiilor [164,165], interacțiunea MePc cu iodul duce la formarea noilor complexe moleculare, conform ecuației:



iar, în conformitate cu rezultatele din lucrarea [166], la dizolvarea I_2 în FA, cel mai probabil, au loc următoarele procese:

1. $HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$
2. $I_2 + HCOO^- \rightarrow HCOOI_2^-$ (proces lent)
3. $HCOOI_2^- \rightarrow HCOOI + I^-$ (proces rapid)
4. $I^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^-$

Pe de altă parte, conform datelor din publicația [167], acidul formic poate reacționa cu iodul conform ecuației:



Reieșind din aceste date prezentate în literatura de specialitate și din datele relevate de difractogramele XRD (Fig. 3.11), a fost stabilit mecanismul de interacțiune prezentat în Figura 3.12.

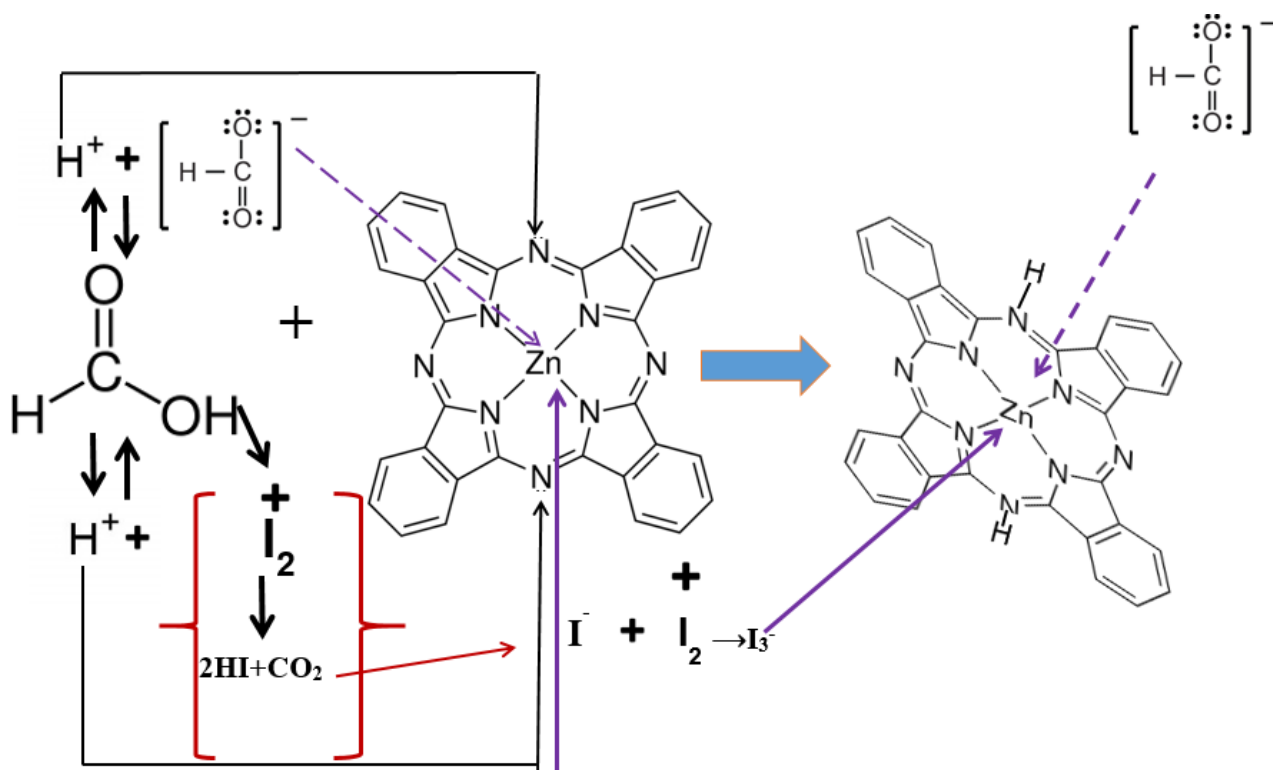


Fig. 3.12. Schema de interacțiune dintre ZnPc și FA cu iodul.

Cationii de H^+ rezultați în urma disociației electrolitice a FA și a cantității mici de HI (obținute la interacțiunea FA cu I_2) migrează spre atomii nonpirolici de azot și se fixează de ei prin legătură covalentă cu mecanism donor-acceptor. O parte din ionii de iodură I^- migrează spre complexul ZnPc-formiat (cel mai probabil către atomul central de Zn, dar este posibil și ca migrația să fie orientată spre

acei atomi de azot-punte care au fost protonați), iar o altă parte interacționează reversibil cu moleculele de iod, formând ionii de triiodură. Culoarea brună a soluției de I_2/FA confirmă prezența moleculelor de I_2 în sistem. Pe parcursul evaporării moleculelor de FA din soluție, distanța dintre moleculele de ZnPc se micșorează și se mărește probabilitatea interconectării lor cu moleculele de iod prin intermediul legăturilor de halogen. Reieșind din datele spațiale din interiorul sistemului, se poate presupune că ZnPc se interconectează cu moleculele de I_2 în plan (Figura 3.13), iar ionul de iodură se poziționează între plane. Conform datelor referitoare la difractogramele de mai sus, distanța interplanară în straturile de ZnPc este de aproximativ 1.2 nm, iar diametrul ionului de I^- este de 0.22 nm. Deci, ionul de iodură se poate situa liber între plane.

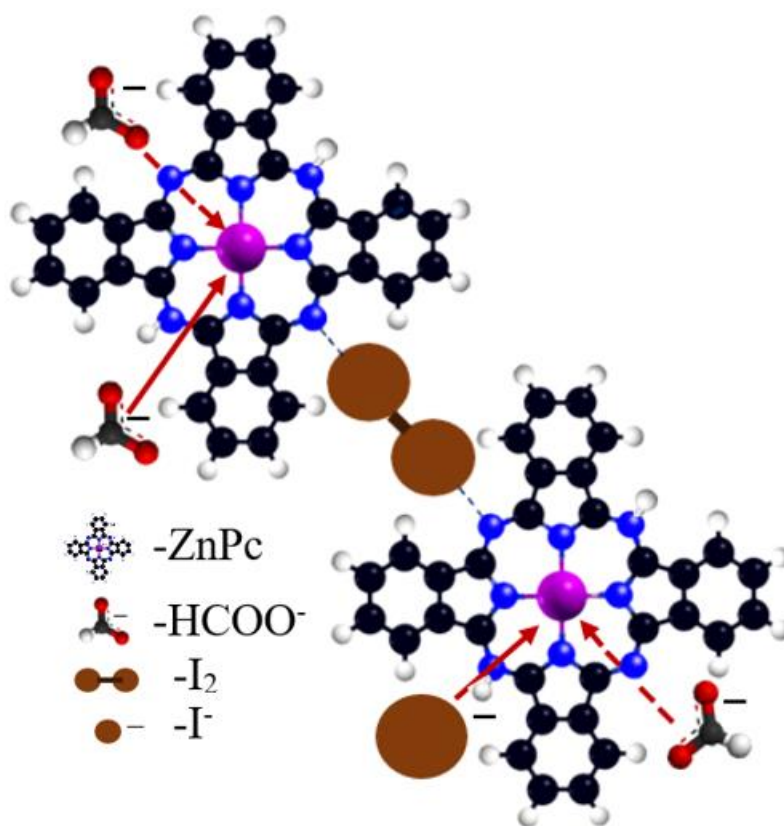


Fig. 3.13. Interacțiunea și interconexiunea moleculelor de ZnPc cu cele de iod prin legături de halogen și migrația ionilor de formiat și iodură spre ionul central de zinc.

Legăturile de halogen pot fi prezente la temperatura camerei și confirmarea formării lor poate fi atribuită prezenței acelor deosebiri în geometriile maximelor pentru ZnPc/ I_2/FA comparativ cu cele pentru ZnPc/FA, care apoi dispar la temperatură înaltă (după cum vom vedea în următoarea secțiune). De asemenea, prezența lor ar putea fi confirmată prin datele FTIR. Iodul, având masa mai mare,

trebuie să vibreze cu frecvență mult mai mică comparativ cu ceilalți atomi, prin urmare, un anumit minim sub 500 cm^{-1} din spectrele FTIR ar trebui să fie atribuit acestor vibrații și ar autentifica mecanismul de interacțiune prezentat [168].

În Figura 3.14 este prezentat mecanismul de interacțiune dintre componentele sistemelor disperse care includ și moleculele de PTCDI.

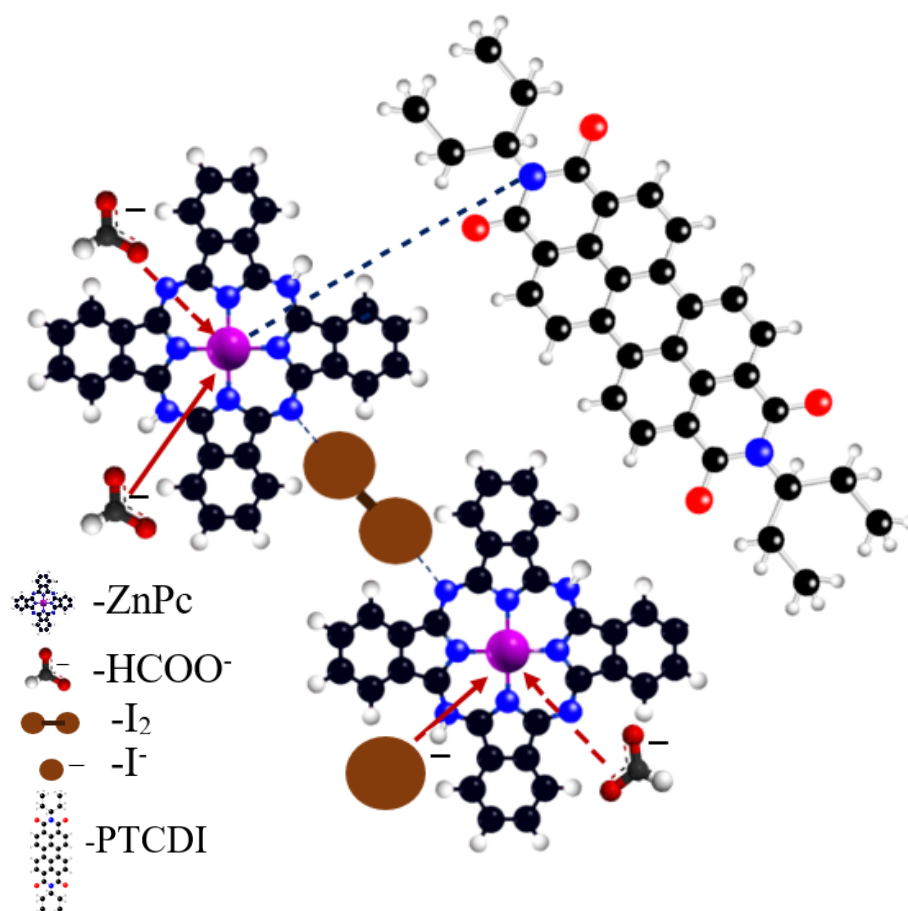


Fig. 3.14. Interacțiunea particulelor din sistemele disperse ce conțin ZnPc, PTCDI și speciile de iod

Difractogramele straturilor subțiri cu compoziție mixtă ZnPc:PTCDI reprezintă o superpoziție a celor pentru componentele sistemului luate separat (Figura 3.11). Datorită intensificării interacțiilor de tip k_{MM} și k_{nm} pe parcursul eliminării moleculelor de solvent din sistemul dispers, se produce treptat separarea și creșterea fazelor distincte de ZnPc și PTCDI.

3.3.4 Efectul tratării termice

În timpul solidificării, la fel ca celelalte metalftalocianine, ZnPc se aliază în teancuri moleculare [169,170] și în funcție de modul de orientare a moleculelor în cristale, variază culoarea

straturilor subțiri. Potrivit datelor din literatura de specialitate, ZnPc este o substanță polimorfă și cele mai frecvente faze în care se poate afla sunt faza metastabilă α (dominantă la temperatura camerei) și faza stabilă β , care se deosebesc între ele prin unghiul de înclinare al planelor moleculare și aranjamentul coloanelor în structurile cristaline. Odată cu creșterea temperaturii, substanța suferă tranziție din faza α în faza stabilă β și experimental s-a stabilit că punctul de tranziție completă și ireversibilă dintr-o fază în alta este temperatura de 538 K. [103]

În Figura 3.15 sunt prezentate difractogramele pentru straturile subțiri 1A și 1E din Tabelul 2.3. După cum se vede, tratarea termică a straturilor subțiri, în atmosferă de hidrogen, la temperatura

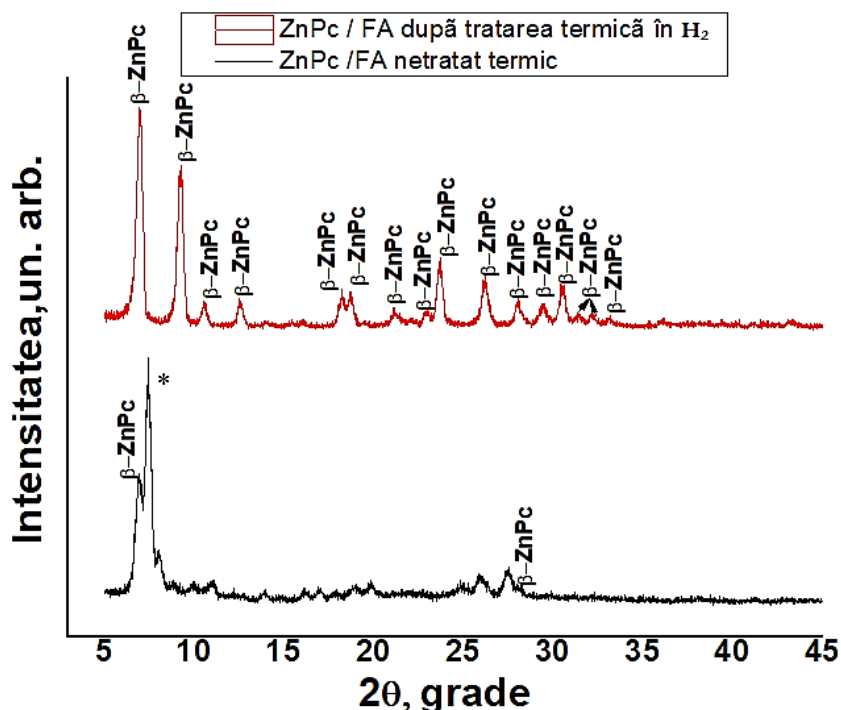


Figura 3.15 Difractogramele XRD pentru straturile subțiri de ZnPc/FA
1A- netratat termic și 1E- tratat la 400 °C.

de 400 °C pe durata unui interval de timp de 30 minute, duce la dispariția complexului $Zn(HCOO)_2PcH_2$ din componența straturilor, fapt care sugerează desorbția completă a ionilor de formiat de la ionul central de zinc la temperatura dată.

În Figura 3.16 sunt prezentate, la o rezoluție mai înaltă, maximele atribuite fazei β și complexului ZnPc-formiat, prezente la temperatura camerei în proba 1A și maximul mai intens care indică asupra prezenței unei singure faze β în proba 1E și asupra absenței complexului

$\text{Zn}(\text{HCOO})_2\text{PcH}_2$. În genere, conform difractogramelor prezentate în Figura 3.15 în stratul subțire tratat la 400°C este prezentă o singură fază cristalină stabilă β .

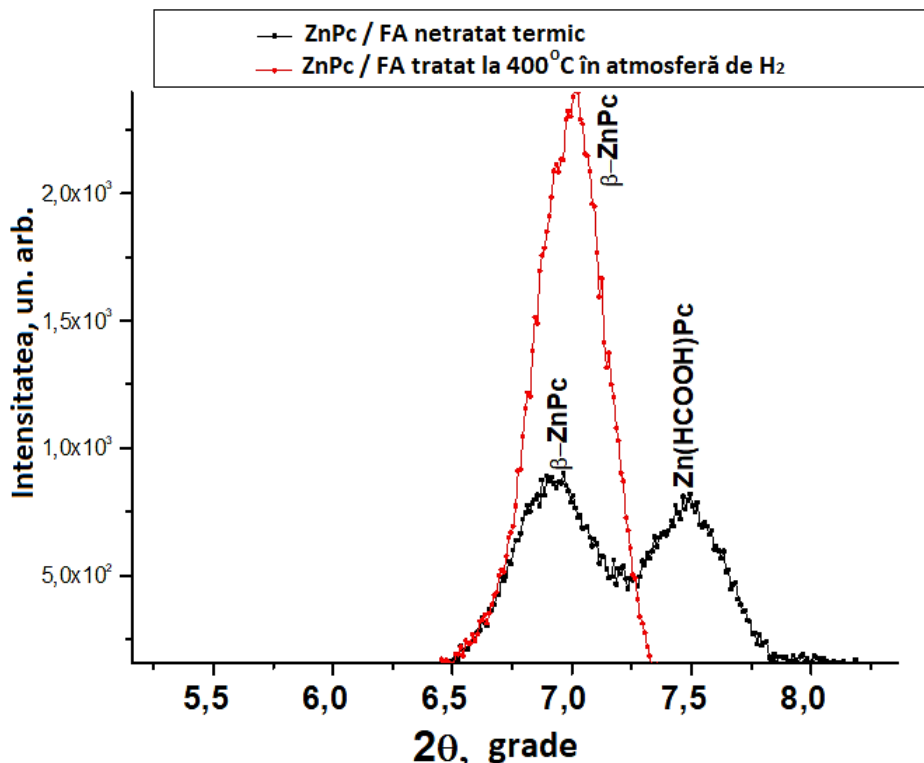


Fig. 3.16. Difractogramele straturilor subțiri 1A (netratat termic) și 1E (tratată la 400°C) în regiunea $5.5\text{--}8$ grade. Dispariția maximului de la $2\theta = 7,5$ grade denotă desorbția ionilor de formiat în rezultatul tratării termice a straturilor subțiri.

În Figura 3.17 sunt prezentate difractogramele pentru straturile subțiri 1A, 1B, 1C, 1D și 1E. Conform datelor relevate din figură, se poate afirma că tranziția de la fazele α - β , la o singură fază stabilă β se produce în intervalul de temperaturi $200\text{--}300^\circ\text{C}$. Tot în acest interval de temperaturi, după cum se poate remarca din difractogramele prezentate în Figura 3.18 a pentru straturile subțiri 3A, 3B, 3C, 3D și 3E, reieșind din dispariția maximelor intense la $2\theta = 5.26$ grade, are loc eliminarea completă prin sublimare a componentei PTCDI din straturile subțiri. Pe de altă parte, reieșind din datele prezentate în difractogramele XRD pentru straturile subțiri 4A, 4B, 4C, 4D, 4E, și din analiza comparativă a difractogramelor pentru probele 3D și 4D, deducem că doparea cu iod posedă o anumită influență asupra păstrării în straturile subțiri a componentei PTCDI chiar și la temperaturi mai mari de 300°C . Acest fapt sugerează în primul rând păstrarea unei anumite cantități de iod (mai probabil cel de tip ionic) în sistemele analizate, iar în al doilea rând indică asupra intensificării interacțiunilor k_{Mm} de la hotarele fazelor ZnPc/PTCDI. Analizând aceste observații, dintr-o perspectivă pur intuitivă

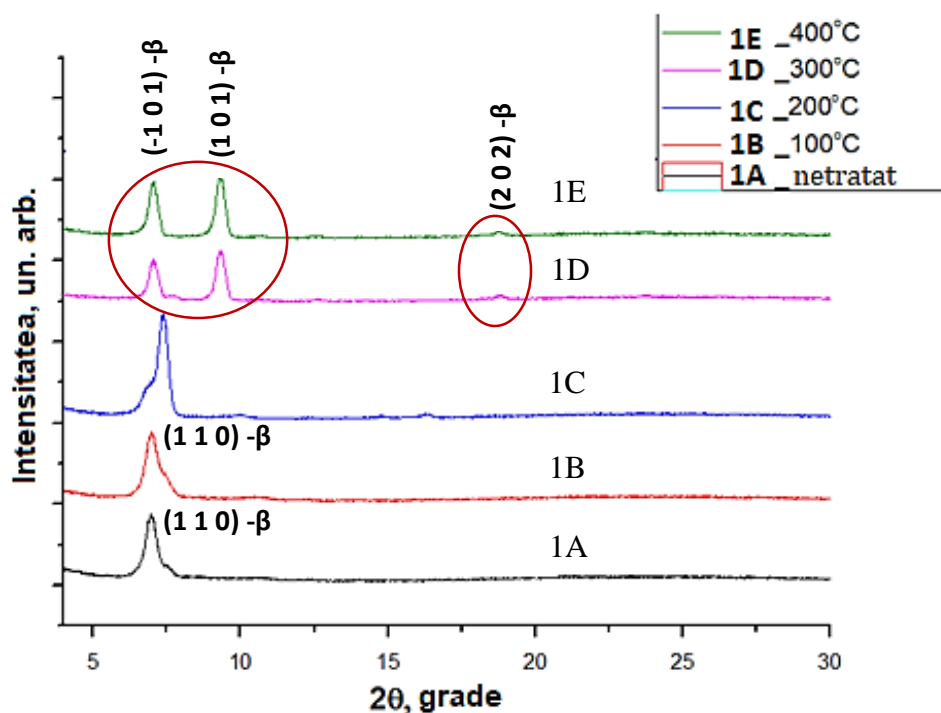


Fig. 3.17. Difractogramele XRD pentru straturile depuse din soluție saturată de ZnPc/FA. 1A- netratat termic, 1B- tratat la 100 °C, 1C- tratat la 200 °C, 1D- tratat la 300°C, 1E- tratat la 400 °C.

putem presupune că stabilizarea fazei β a ftalocianinei de zinc la tratarea termică a straturilor și păstrarea concomitentă a anumitor specii de iod și a componentei perilenice acceptoare Bis-3-pentyl-PTCDI datorită intensificării interacțiunilor de tip k_{Mm} , trebuie să contribuie la facilitarea transferului de sarcină electrică la interfața acestor componente în heterojuncțiunile de volum obținute pe baza straturilor subțiri de tipul dat. Detalii concrete cu privire la aceste supoziții, precum și alte particularități ale transferului de sarcină în structurile obținute, vor fi prezentate la etapa analizei proprietăților fotoelectrice ale dispozitivelor de tip Schottky și heterojuncțiune de volum, în capitolul 5.

După cum se poate remarca din ambele figuri, principalele modificări structurale la tratarea termică a straturilor subțiri procesate se produc pe diapazonul corespunzător 2θ cuprins între 6 și 10 grade. Măsurătorile XRD însă, nu s-au limitat doar pentru intervalul dat, ci intenționat au fost efectuate pe un diapazon mai larg (3-40 grade) pentru a verifica dacă la tratarea termică a probelor nu apar și alte modificări structurale [171, 172]. În difractogramele straturilor tratate la temperaturile 300 și 400 °C observăm apariția maximelor de difracție de intensitate mai joasă la $2\theta = 18^\circ$, care corespund planului cristalografic (202) pentru β -ZnPc [172]. Alte maxime de difracție semnificative nu se atestă pe diapazonul cercetat.

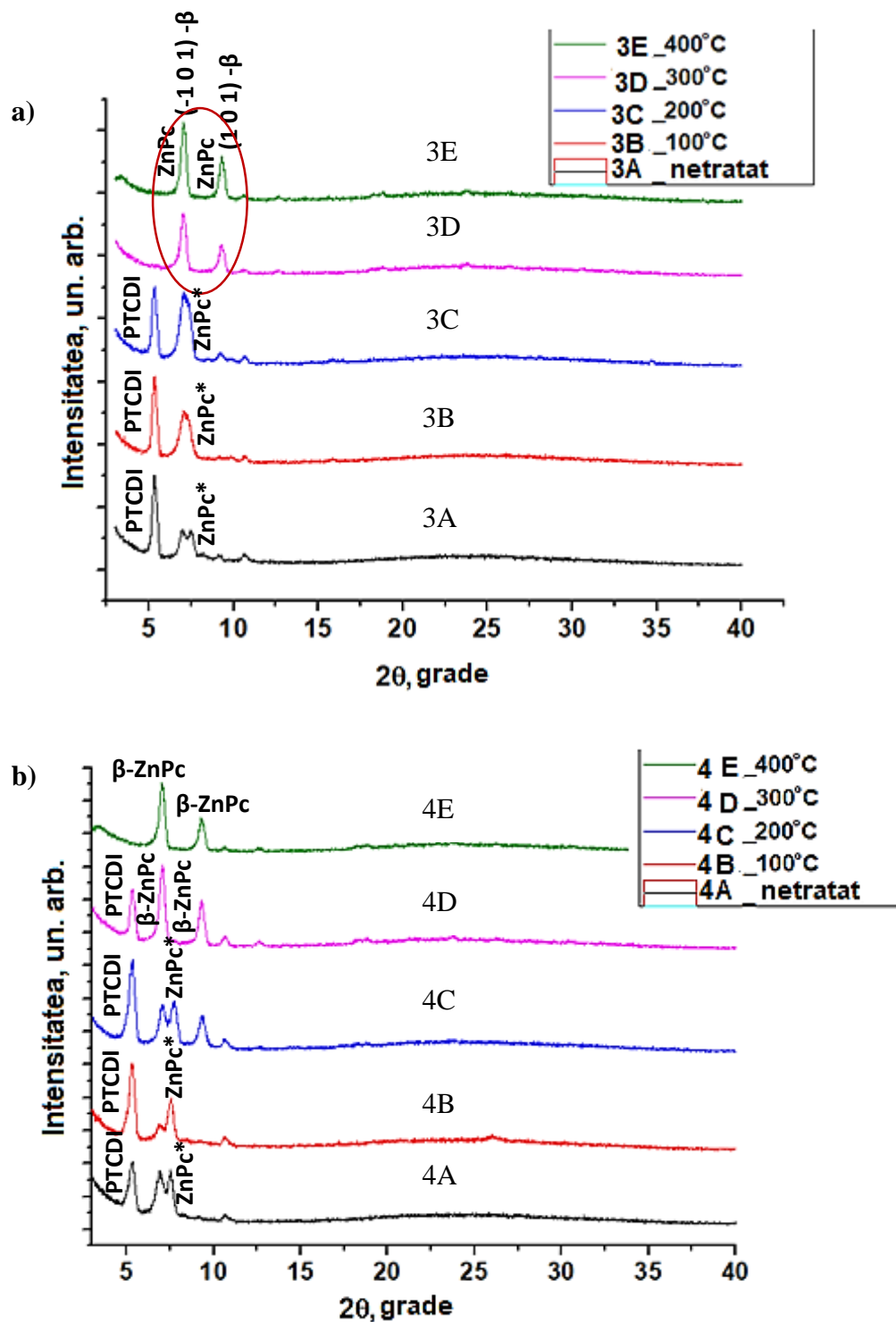


Fig. 3.18. Difractogramele XRD pentru straturile mixte ZnPc:PTCDI, 3A-3E (a) și pentru cele mixte ZnPc:PTCDI dopate cu iod, 4A-4E (b).

După cum se vede din Figurile 3.17 și 3.18, formele difractogramelor pentru straturile subțiri tratate la temperatura de 400 °C, 1E, 2E, 3E și 4E sunt practic identice. Acestea indică asupra prezenței

unei singure faze stabile β pentru ZnPc la 400 °C, relevă desorbția ionilor de formiat de la ionul central de zinc, confirmă eliminarea prin sublimare a componentei active PTCDI la temperatura dată și sugerează asupra distrugerii legăturilor de halogen.

3.4 Analiza FTIR.

Pentru verificarea și confirmarea mecanismelor de interacțiune propuse anterior și pentru caracterizarea compoziției și a proprietăților chimico-structurale ale straturilor subțiri sintetizate, a fost efectuată analiza spectrelor FTIR pe diapazonul 400 – 2000 cm^{-1} pentru toate probele obținute prin metoda picăturii. S-a menționat deja în secțiunea 3.3.1 a acestui capitol că au fost efectuate și unele măsurări pe diapazonul 400 – 4000 cm^{-1} , iar minimul situat la 3359.57 cm^{-1} din spectrul FTIR pentru pulberea dintr-un strat subțire de ZnPc/FA (Figura 3.9) confirmă fixarea ionilor de H^+ la atomii-punte (nonpirolici) de azot, care posedă o densitate electronică mai mare și corespunde vibrațiilor de întindere $\text{N} - \text{H}^+$. În Figura 3.19 sunt indicate spectrele FTIR pentru straturile subțiri 1A, 2A, 3A și 4A din Tabelul 2.3.

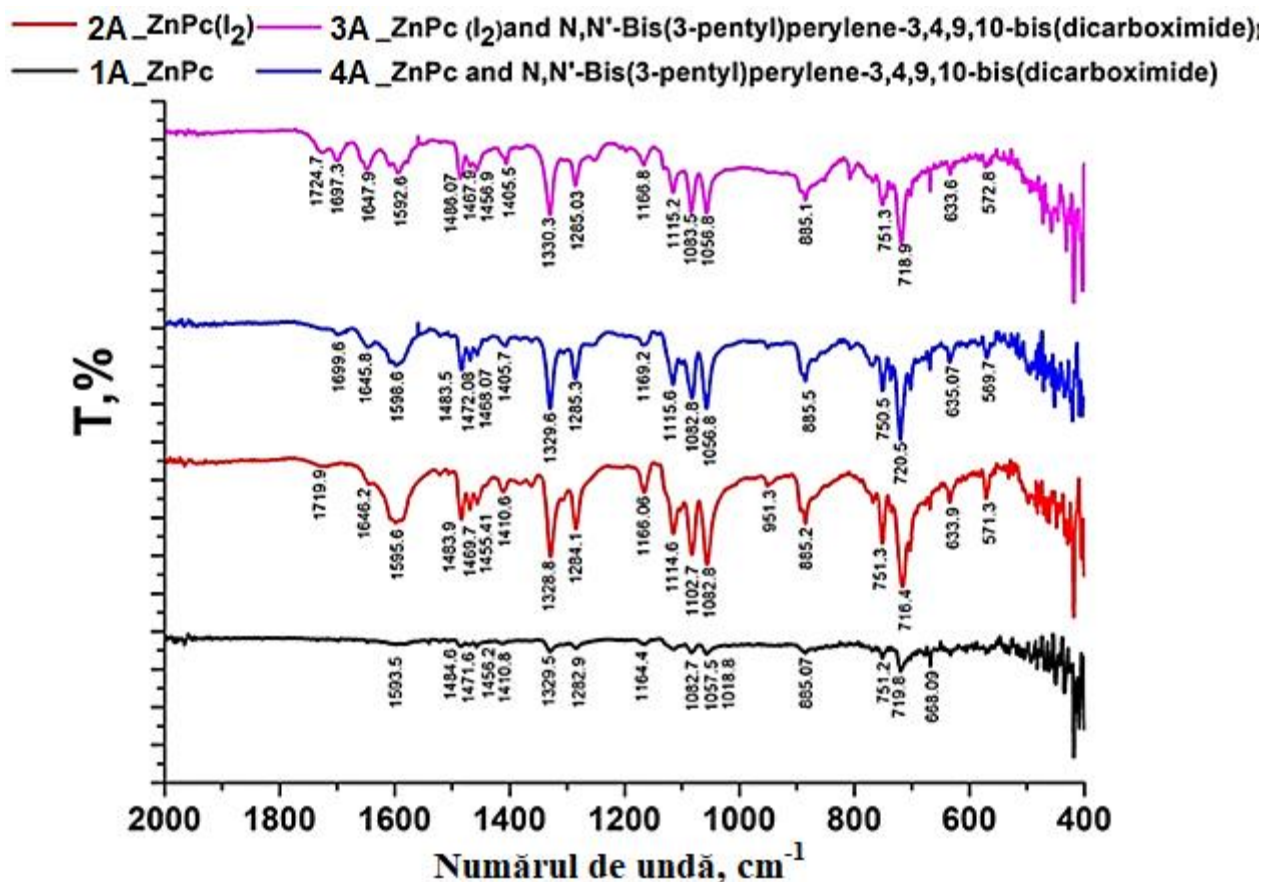


Fig. 3.19 Spectrele FTIR pentru straturile subțiri 1A, 2A, 3A și 4A, netratate termic

Peak-urile pronunțate situate la: 719.8 cm^{-1} pentru stratul subțire de ZnPc/FA nedopat cu iod (1A), 716.4 cm^{-1} pentru cel dopat cu iod (2A), 720.5 cm^{-1} pentru compozitul ZnPc:PTCDI/FA (3A) și 718.9 cm^{-1} pentru complexul supramolecular ZnPc:I₂:PTCDI/FA (4A), corespund vibrațiilor de îndoire pentru gruparea N – H⁺ apărută în rezultatul fixării prin legătură covalentă cu mecanism donor-acceptor a cationilor de hidrogen din sistemul dispers la atomii de azot nonpirolici din moleculele de ZnPc. Micile deplasări ale acestor semnale pentru straturile subțiri dopate cu iod, cel mai probabil, se datorează interacțiunii cationilor fixați cu anionii de iodură și cei de triiodură prezenți în straturi. Peak-urile mai largi, dar mai puțin pronunțate, cu vârfurile situate la 885.1 cm^{-1} , pentru aceleași patru probe, reprezintă o suprapunere a două minime, unul dintre care corespunde conexiunii ionilor de formiat la atomul central de zinc (885 cm^{-1}), iar altul – vibrațiilor de îndoire pentru Zn-N (886.7 cm^{-1}). Tratarea termică a tuturor straturilor subțiri, sintetizate atât prin metoda centrifugării cât și prin cea a picăturii, la temperaturi de 300 °C și mai mari, contribuie la desorbția ionilor de formiat, acest fapt fiind confirmat de îngustarea peak-urilor în cauză și prezența doar a minimelor corespunzătoare vibrațiilor de îndoire pentru Zn – N (Figura 3.20).

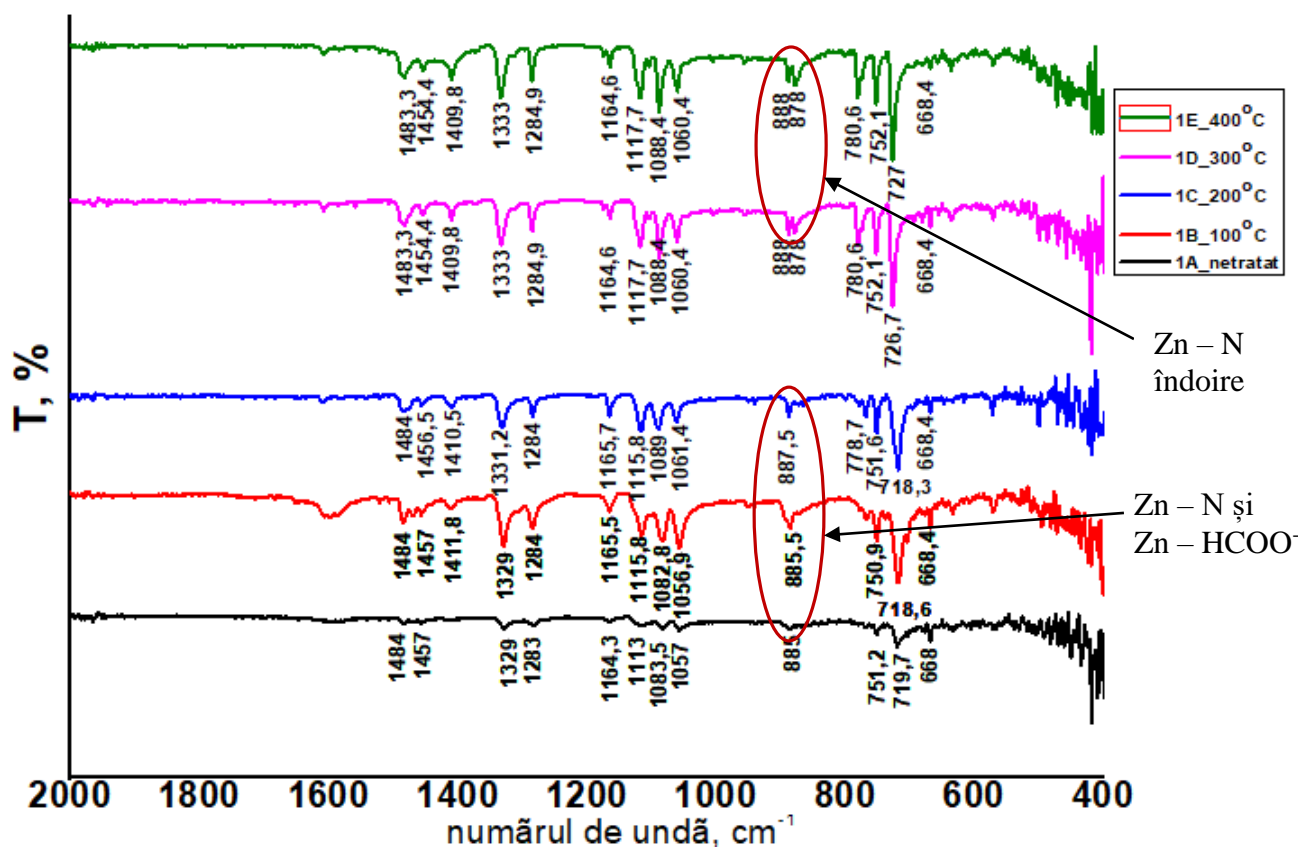


Fig. 3.20. Spectrele FTIR pentru straturile subțiri 1A-1E, procesate din soluție saturată de ZnPc/FA , netratate (1A) și tratate termic la temperaturile 100 °C - 400 °C

Al treilea semnal intensiv, pentru toate probele sintetizate la temperatura camerei, situat în jurul valorii de 1057 cm^{-1} , poate fi atribuit vibrațiilor de îndoire pentru gruparea C – H. Peak-urile intensive situate în jurul valorii de 1329.5 cm^{-1} , corespund vibrațiilor de întindere ale grupărilor C – N în plan pirolitic.

După cum se poate remarca din Figura 3.19, doparea cu iod contribuie la creșterea în intensitate a semnalelor și o ușoară deplasare a lor spre frecvențe mai joase, cu aproximativ $2-3\text{ cm}^{-1}$. Spectrele FTIR pentru straturile subțiri dopate cu iod conțin minime situate la 571.3 și 633.9 cm^{-1} , care pot fi atribuite prezenței ionilor de iodură. Pozițiile celorlalte peak-uri și semnificațiile lor sunt indicate în Anexa 3.

3.5 Analiza Raman.

Pentru confirmarea prezenței speciilor de iod în straturile subțiri dopate, a fost efectuată analiza Raman la o lungime de undă a luminii de excitare de 532 nm . S-a constatat că în urma dopării cu iod toate semnalele Raman pentru ZnPc se micșorează (Figura 3.21).

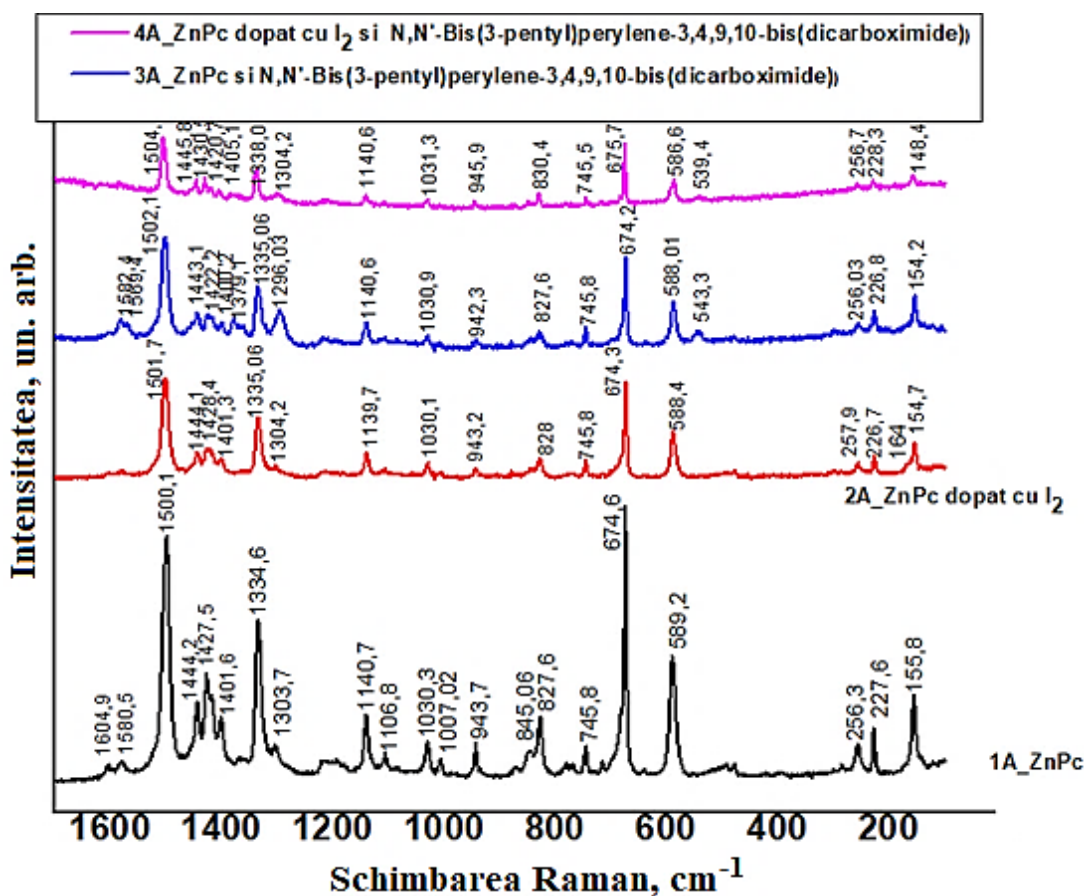


Fig. 3.21. Spectrele Raman pentru straturile subțiri 1A, 2A, 3A și 4A, netratate termic.

Confirmarea prezenței complexului $ZnI_2(HCOO)_2PcH_2$ este relevantă de semnalul situat la 164 cm^{-1} . O astfel de bandă a fost observată în mai multe publicații. [173,174] În afară de aceasta, doparea cu iod contribuie la lărgirea semnalului corespunzător vibrațiilor de întindere a fragmentului izoindolic la 1335 cm^{-1} și la dispariția semnalului corespunzător vibrațiilor de întindere a fragmentului pirolic la 1580 cm^{-1} .

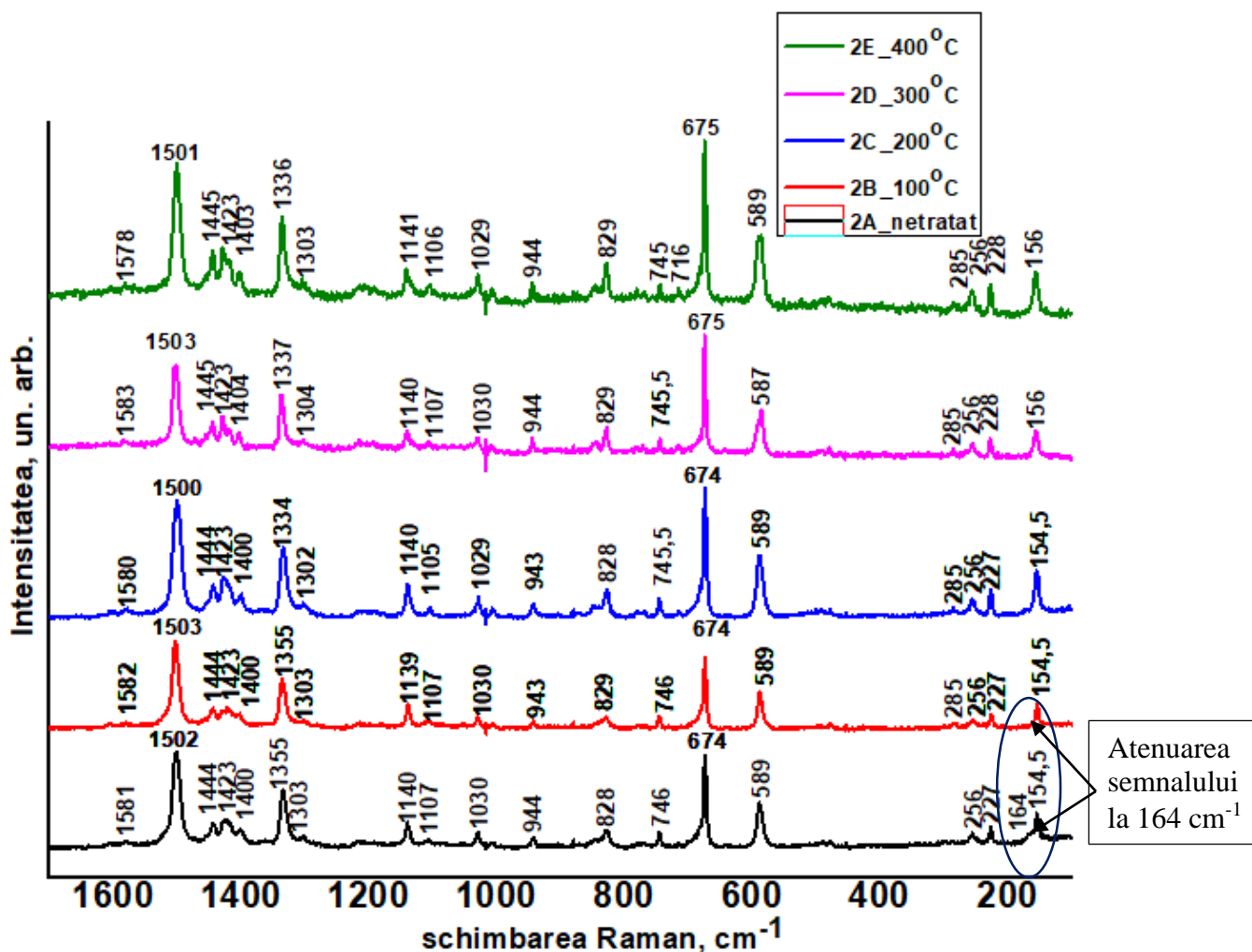


Figura 3.22. Spectrele Raman pentru straturile subțiri 2A, 2B, 2C, 2D și 2E procesate din soluție saturată de $ZnPc/FA$ și dopate cu iod în raport molar 4:1, netratate (2A) și tratate termic la temperaturile $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pentru stratul subțire dopat cu iod și tratat termic la o temperatură de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pe durata unui interval de timp de 30 minute s-a înregistrat o atenuare a semnalului poziționat la 164 cm^{-1} (Figura 3.22), iar pentru cele tratate la temperaturi mai mari a fost constatată dispariția acestui semnal. Aceste constatări sugerează eliminarea iodului molecular din straturile subțiri, și desorbția treptată a ionilor de iodură din complexul $ZnI_x(HCOO)_yPcH_2$ în timpul tratărilor termice.

3.6 Analiza XPS.

Păstrarea în aer a straturilor subțiri pe bază de ZnPc, neapărat se soldează cu penetrarea și fixarea oxigenului atmosferic în faza solidă de ftalocianină de zinc, unde, după cum vom vedea în capitoul următor, acționează ca acceptor de electroni. [110] Dat fiind faptul că în aceste straturi este posibilă fixarea și a altor particule prezente în atmosferă (care ar putea juca anumite roluri în proprietățile fotoelectrice), pentru clarificarea compoziției elementale a lor s-a aplicat analiza cantitativă XPS. Totodată XPS s-a folosit și pentru identificarea noilor tipuri de legături chimice apărute în straturile subțiri sintetizate. În Figura 3.23 sunt prezentate spectrele XPS pe întregul interval al energiilor de legătură pentru straturile subțiri 1A, 2A, 3A și 4A. În spectrele XPS atestăm prezența peak-urilor caracteristice ale C 1s, O 1s, N 1s, I 3d, și Zn 2p.

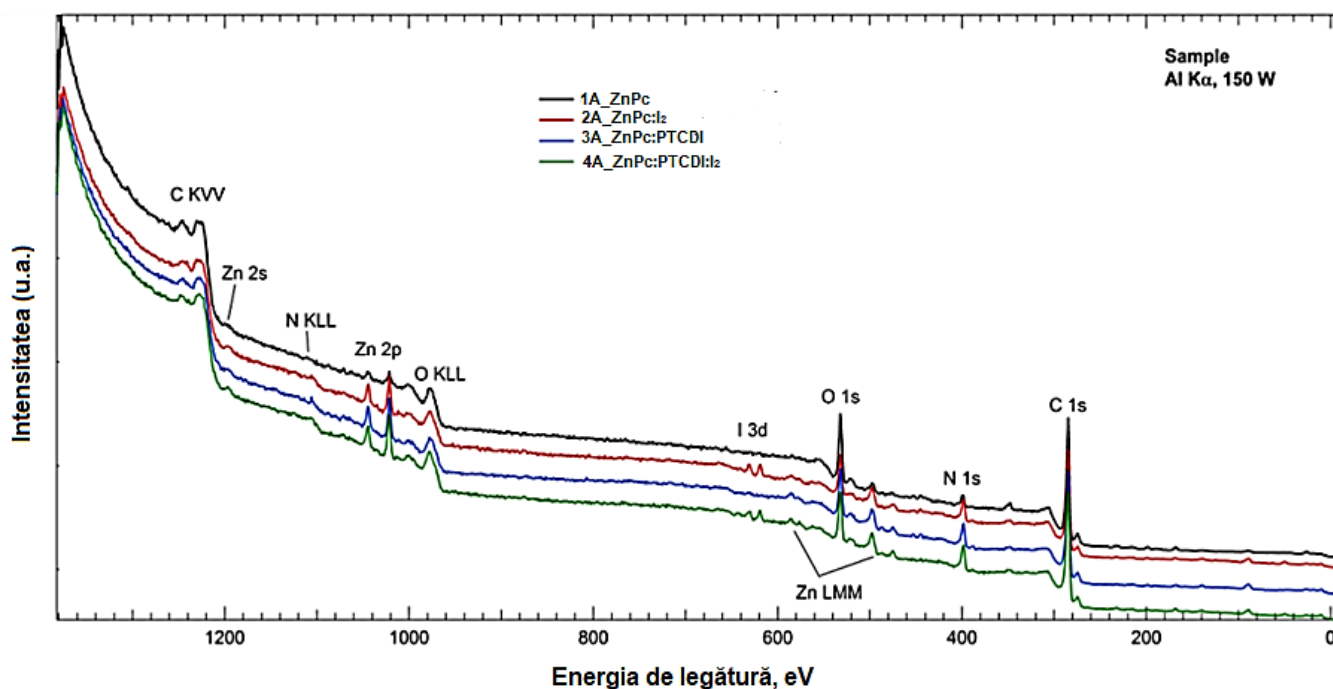


Fig. 3.23. Spectrele XPS pentru straturile subțiri 1A, 2A, 3A și 4A, netratate termic.

Deconvoluția spectrului (peak-ului) îngust al Zn 2p în rezultatul dopării cu iod prezintă o deplasare ușoară (0.2-0.3 eV) spre energia de legătură mai joasă, iar pentru sistemul ZnPc: bis – 3 – pentil – PTCDI - o deplasare ușoară (0.1 eV) spre energia de legătură mai mare (Figura 3.24 b).

Peak-ul pentru energia de legătură, situat la 1021.9 eV corespunde zincului metalic. [175] spectrele N 1s pentru ZnPc și ZnPc:PTCDI dopate și nedopate cu iod, sunt prezentate în Figura 3.25a. Toate spectrele sunt dominate de semnalul puternic situat la energia de legătură 398.2 eV, corespunzător ZnPc.

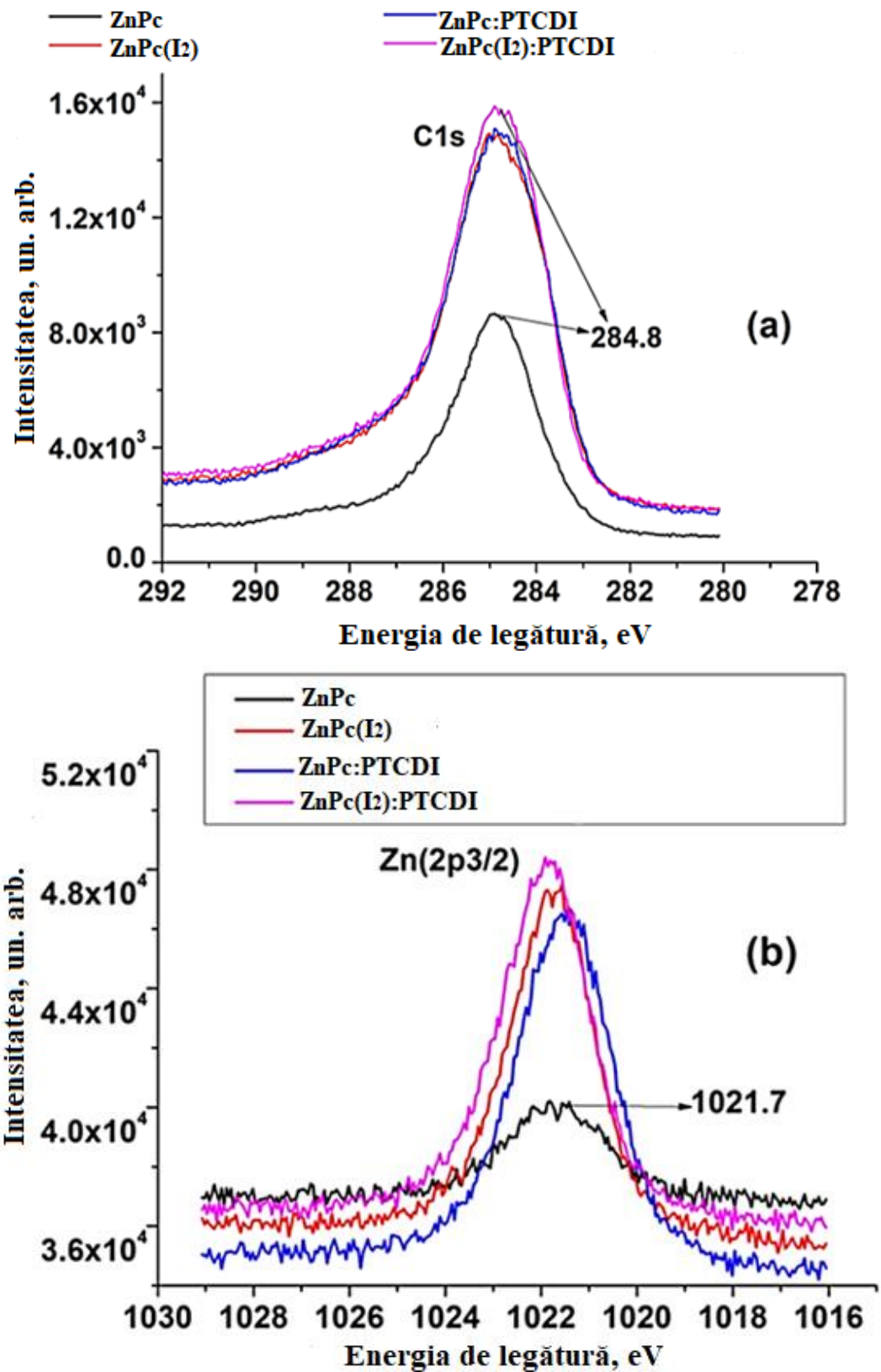


Fig. 3.24. Spectrele XPS ale subnivelor C 1s (a) și Zn 2p (b) pentru straturile subțiri 1A-4A

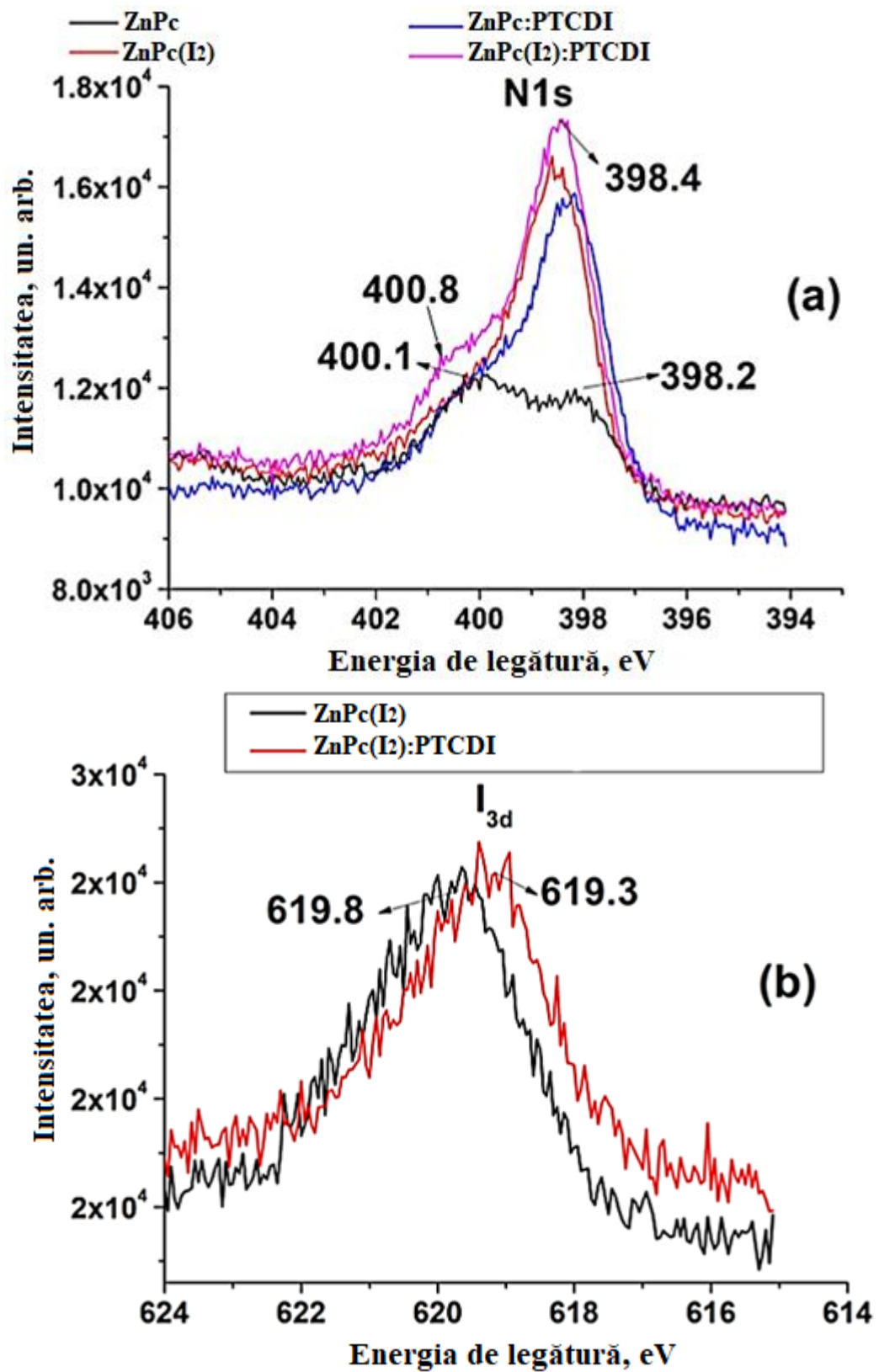


Fig. 3.25. Spectrele XPS ale subnivelului N 1s (a) și I 3d (b) pentru straturile subțiri 1A-4A.

Doparea cu iod, contribuie la o deplasare similară și pentru acest semnal cu 0.1 – 0.2 eV. Al doilea peak, corespunzător N 1s apare la energia de legătură 400.1 eV pentru ZnPc/FA nedopat cu iod și ușor deplasat spre energie de legătură mai mare pentru ZnPcI₂/FA și ZnPcI₂:PTCDI/FA.

Peak-ul pentru energia de legătură 398.4 eV corespunde prezenței – N = C, iar cel situat la 400.8 eV corespunde grupării –HN – C -. [176] Semnalul corespunzător I 3d_{5/2} pentru complexul ZnPcI₂:PTCDI/FA este deplasat cu 0.5 eV comparativ cu ZnPcI₂/FA. Spectrul XPS corespunzător O 1s pentru straturile 1A-4A este prezentat în Figura 3.26.

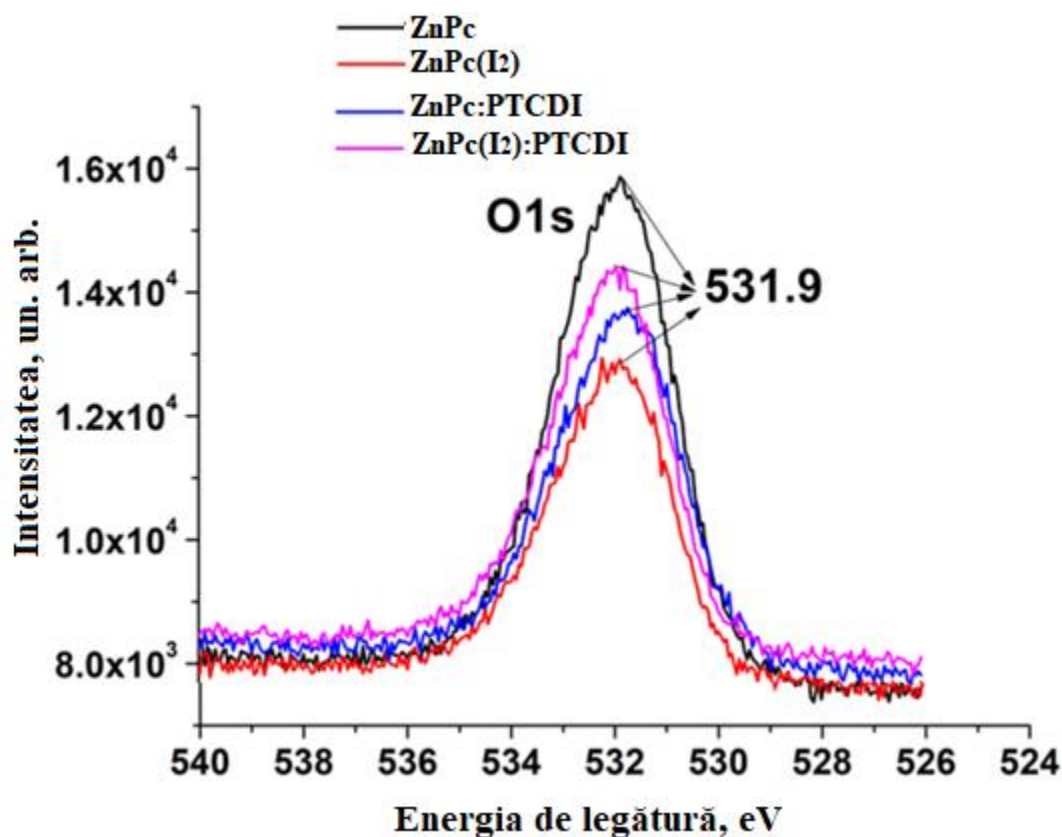


Fig. 3.26. Spectrele XPS ale subnivelului O1s pentru straturile subțiri 1A-4A

Semnalul pentru O 1s situat la 531.9 eV poate fi atribuit conexiunii zincului cu ionul de formiat format în rezultatul disocierii FA și fixării la ionul central din molecula de ZnPc, conform schemei prezentate anterior în Figura 3.8. Nu este exclus însă faptul că un anumit aport în apariția acestor semnale îl posedă speciile oxigenate mobile O₂⁻, O²⁻ și OH⁻, ale căror moduri de formare și roluri se vor explica detaliat în capitolul 5, s-au moleculele de HOH adsorbite din aerul atmosferic.

Rezultatele studiilor XPS asupra straturilor subțiri sintetizate demonstrează că soluțiile de ZnPc/FA și ZnPc:PTCDI/FA interacționează cu cea de I₂/FA obținându-se complexe autoorganizate.

Observațiile asupra straturilor dopate cu iod sugerează și formarea unor complexe tetraedrale de tipul $ZnPcI_2(HCOO)_2PcH_2$. Formarea acestor complexe facilitează transferul sarcinilor fotoinduse de la materialul donator către materialul acceptor [177].

3.7 Caracterizarea prin spectroscopie de absorbție moleculară în domeniul ultraviolet și vizibil (UV-VIS).

În Figura 3.27 (a) sunt prezentate pentru comparație spectrele de absorbție UV-VIS pentru soluțiile saturate de $ZnPc/FA$ și $ZnPc:I_2/FA$, precum și cel pentru stratul subțire de ftalocianină de zinc obținut prin evaporare termică în vid, în volum cuaziînchis.

În spectrul de absorbție pentru stratul subțire de ftalocianină de zinc obținut prin evaporare termică în vid se disting clar cele două benzi solvatocromice Q și B [178-180] Banda Q apare datorită excitării stării fundamentale $a_{1u}(\pi)$ HOMO în $e_g(\pi^*)$ LUMO și scindează în trei peak-uri distincte. Scindarea benzii Q este datorată, probabil, cuplării vibronice în stare excitată. [181, 182] Peak-urile situate la 1.92 și 1.73 eV implică tranzițiile a_{1u} spre e_g și $2a_{2u}$ spre $7e_g$ în macrociclul ftalocianinei de zinc, iar cel situat la 1.65 eV poate fi atribuit tranziției excitonice sau intervalului vibrațional. Apariția benzii solvatocromice Soret - B cu cele două peak-uri situate la 3.39 și 3.72 eV poate fi atribuită tranziției $\pi-\pi^*$. [183] Spectrul absorbției pentru soluția saturată de $ZnPc/FA$ prezintă aceleași benzi de absorbție Q și B, însă acestea sunt mai largi și deplasate spre lungimi de undă mai mari, comparativ cu cele corespunzătoare stratului de $ZnPc$ obținut prin evaporare termică în vid. [184] Cel mai probabil, deplasările benzilor solvatocromice se datorează interacțiunilor ftalocianinei de zinc cu solventul FA, soldate cu formarea complexelor supramoleculare $Zn(HCOOH)_xPc$.

Pentru soluția saturată de $ZnPc$ dopat cu iod în FA constatăm cea mai înaltă intensitate a absorbției și o deplasare a benzilor solvatocromice spre lungimi de undă mai mari. Deplasarea benzii Soret se datorează, probabil, transferului de sarcină dintre unitățile planare de $ZnPc$ și lanțurile dezordonate de iod molecular distribuite în aceleași plane cu moleculele de ftalocianină de zinc. Potrivit datelor din literatura de specialitate, formarea halid-complexelor de $Zn(II)$ este posibilă doar la concentrații mari ale soluțiilor [185, 186].

Spectrele de absorbție prezentate în Figura 3.27 (a) au fost măsurate pentru soluțiile saturate în care $C_M(ZnPc) = 4.32 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$. Pentru a aduce valoarea absorbției la unitate și a asigura aplicabilitatea legii Beer – Lambert, soluțiile în cauză au fost diluate corespunzător. În Figura 3.27 (b) sunt prezentate spectrele de absorbție UV-VIS pentru soluțiile diluate de $ZnPc/FA$, $ZnPc:I_2/FA$, I_2/FA și $ZnPc:I_2$:bis-3-pentyl-PTCDI/FA. Comparând spectrul absorbției pentru mixtura de $ZnPc:I_2$:bis-3-

pentyl-PTCDI/FA cu cele ale subunităților individuale constatăm că ZnPc este mai afectat de FA și iod. Comparativ cu spectrele soluțiilor saturate, cele ale soluțiilor diluate scot în evidență aceleași două benzi solvatocromice principale Q și B pentru ZnPc, însă acestea posedă mai multe scindări ale peak-urilor.

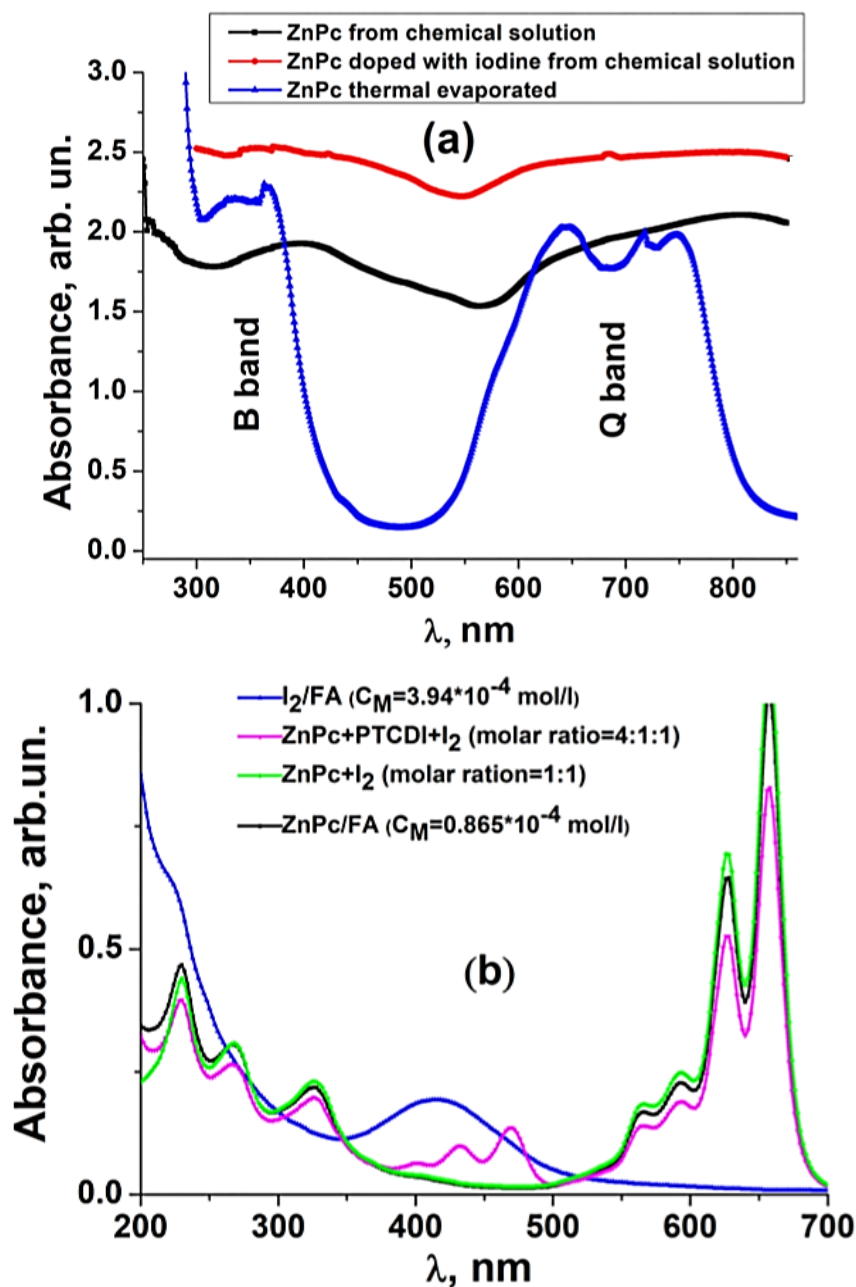


Fig. 3.27. Spectrele de absorbție UV-VIS pentru soluțiile saturate de ZnPc/FA și stratul subțire de ZnPc obținut prin evaporare termică în vid (a); spectrele de absorbție UV-VIS pentru soluțiile diluate ZnPc/FA, I_2/FA , ZnPc: I_2/FA și ZnPc: I_2 :PTCDI/FA (b).

Pentru sistemul molecular ZnPc:I₂:bis-3-pentyl-PTCDI/FA, în afară de benzile caracteristice pentru ZnPc, mai iese în evidență încă o bandă cu trei peak-uri distincte în diapazonul 300-500 nm, care confirmă interacțiunea dintre ZnPc:I₂ și PTCDI. Intensitățile peak-urilor din spectrul de absorbție al mixturii de ZnPc:I₂:bis-3-pentyl-PTCDI în acid formic sunt un pic mai joase decât cele din spectrul ZnPc:I₂/FA (Figura 3.27 b), probabil datorită faptului că în soluții diluate ionul de Zn²⁺ formează complexe slabe cu iodul [187, 188].

Spectrele de absorbantă pentru bis-3-pentyl-PTCDI și pentru mixturile ZnPc:bis-3-pentyl-PTCDI și ZnPc:I₂:bis-3-pentyl-PTCDI în acid formic (m(ZnPc):m(PTCDI) = 2:1) sunt ilustrate în Figura 3.28.

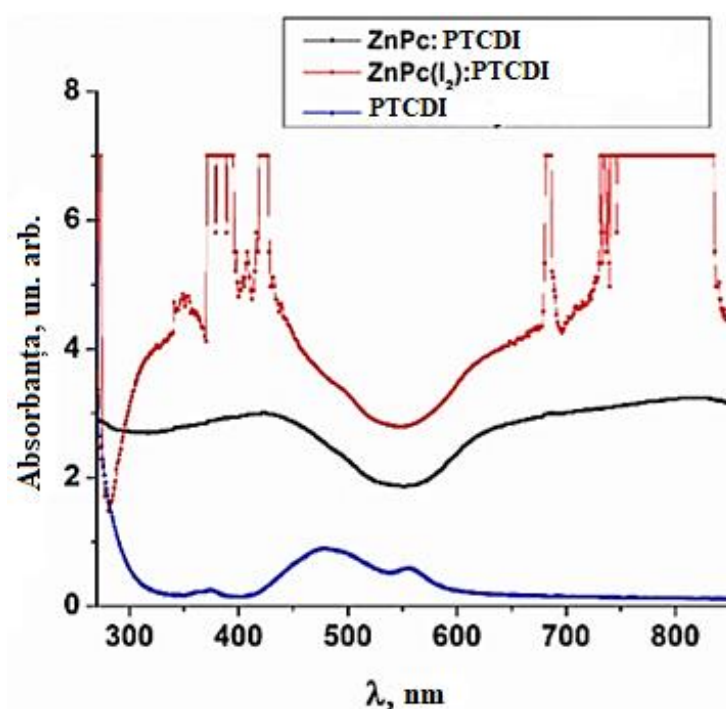


Fig. 3.28. Spectrele de absorbție UV-VIS pentru bis-3-pentyl-PTCDI și pentru mixturile ZnPc:bis-3-pentyl-PTCDI și ZnPc:I₂:bis-3-pentyl-PTCDI în acid formic.

Observăm că spectrul de absorbție al ZnPc:I₂:bis-3-pentyl-PTCDI este mai structurat decât cel al mixturii nedopate cu iod. Totodată, constatăm că doparea cu iod contribuie la creșterea intensității absorbantelor și spectrul prezintă peak-uri mai intense în ambele benzi solvatocromice Q și B. Conform referinței [189], la o rată suficient de înaltă a I:Zn în soluții apoase este posibilă formarea complexelor cu schimbarea coordinării Zn²⁺ de la configurația octaedrală la configurație tetradedrală. Prezența acestor peak-uri bine pronunțate, demonstrează formarea complexului supramolecular datorită autoasamblării ZnPc:I₂ și bis-3-pentyl-PTCDI în soluțiile saturate.

Din spectrele de absorbție optică ale straturilor de ZnPc și ZnPc:I₂ s-a estimat energia benzii interzise E_g , care a fost calculată din graficul de variație a coeficientului de absorbție α , în funcție de energia fotonilor $h\nu$, conform ecuației (A2.4), considerând că tranzițiile de pe HOMO pe LUMO sunt directe (Figura 3.29).

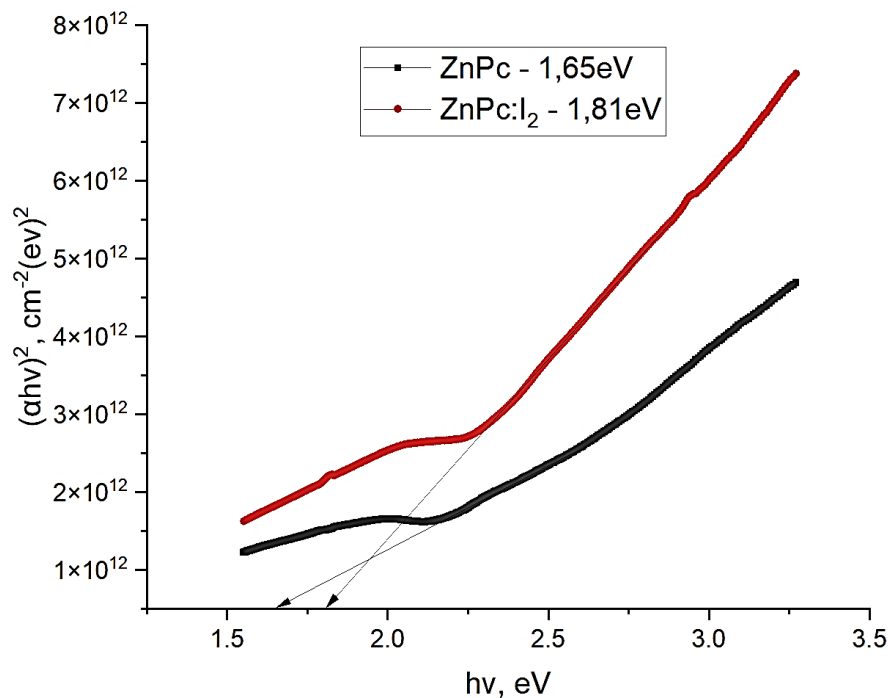


Fig.3.29. Dependența $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pentru straturile de ZnPc și ZnPc:I₂

După cum se poate vedea din figură, doparea cu iod contribuie la lărgirea benzii interzise a ftalocianinei de zinc, sugerând deplasarea nivelului LUMO spre valori mai mari. Prin urmare, valoarea lucrului de extracție din straturile procesate crește în rezultatul dopării lor cu iod. În următoarele capitole vom vedea că această influență este benefică atât pentru dispozitivele de tip Schottky, cât și pentru cele bazate pe heterojoncțiuni în volum. În cazul dispozitivelor fotovoltaice de tip Schottky, creșterea valorii lucrului de extracție din materialul semiconductor contribuie la mărirea tensiunii de circuit deschis, iar în cazul celor bazate pe heterojoncțiuni în volum – la facilitarea transferului de electroni de la materialul donor (ZnPc:I₂) către materialul acceptor de electroni (PTCDI) datorită creșterii intensității câmpului electric din regiunea interfeței.

3.8 Concluzii la capitolul 3

1. În baza modelului de interacțiune solut-solut și solut-substrat au fost analizate și discutate mecanismele de interacțiune intermoleculară și cu substratul ale moleculelor de ZnPc și PTCDI, intensitatea și direcțiile privilegiate ale acestora în procesele de nucleație și creștere. Interacțiunile de tip van der Waals dintre moleculele de ZnPc (k_{mm}) sunt de același ordin de mărime cu interacțiunile dintre moleculele de ZnPc și substrat (k_{ms}), iar interacțiunile dintre moleculele de ZnPc, perpendicular planelor moleculare ($k_{\pi\pi}$), sunt mai pronunțate.
2. Analiza structurală XRD a relevat impactul solventului protic FA asupra moleculelor de ZnPc, care constă în fixarea cationilor de hidrogen la atomii punte de azot din molecula de ZnPc prin mecanism donor-acceptor și adsorbția anionilor de formiat la atomul central de zinc, rezultată cu formarea complexelor ZnPc-formiat.
3. Cu mărirea grosimii straturilor subțiri de la 2.1 μm la 8 μm dimensiunea cristalitelor a crescut de la ~ 50 Å la ~ 256 Å datorită asocierii unui număr mai mare de particule la suprasaturație și adsorbției suplimentare a unităților de creștere la nanogranulele din stratul preliminar depus .
4. Doparea cu iod contribuie la reorganizarea structurală și la formarea complexelor ZnPcI_x, ZnPc(HCOO⁻)_xI_y.
5. În intervalul de temperaturi 200 – 300 °C are loc tranziția ZnPc în faza stabilă β și eliminarea PTCDI din straturile subțiri nedopate cu iod.
6. Analiza FTIR a confirmat fixarea cationilor de hidrogen, formați la disocierea FA, la atomii de azot nonpirolici din molecula de ZnPc și desorbția ionilor de formiat de la ionul central de zinc la temperaturi de peste 300 °C
7. Analiza Raman a confirmat eliminarea iodului molecular din straturile subțiri dopate la temperaturi de peste 100 °C.
8. Analiza XPS a confirmat prezența ionului de triiodură I₃⁻ în straturile subțiri sintetizate și conexiunea iodului cu zincul din molecula de ZnPc (semnalul de la 619.8 eV), autentificând astfel mecanismele de interacțiune propuse pentru particulele prezente în sistemele disperse.
9. Analiza UV-VIS a confirmat că interacțiunea ftalocianinei de zinc cu acidul formic contribuie la deplasarea benzilor solvatocromice B și Q, specifice pentru ZnPc, spre lungimi de undă mai mari ($\Delta\lambda_B \sim 100$ nm, $\Delta\lambda_Q \sim 120$ nm), iar doparea cu iod – la intensificarea absorbției soluțiilor și a straturilor subțiri procesate din soluții, precum și la lărgirea benzii interzise în materialele semiconductoare procesate.

4. Tehnologia de fabricare a dispozitivelor fotovoltaice cu straturi subțiri de ZnPc și ZnPc:PTCDI procesate din soluții chimice și studiul proprietăților electrice ale acestora.

4.1 Tehnologia de fabricare a dispozitivelor fotovoltaice pe baza straturilor procesate.

Pentru producerea prototipurilor dispozitivelor fotovoltaice pe baza straturilor subțiri procesate din soluții chimice, au fost utilizate substraturi de sticlă/ITO cu rezistența $4 \Omega/\square$ care, pentru curățare prealabilă au fost sonificate în acetonă sau în alcool izopropilic, apoi clătite cu apă distilată și uscate în flux de hidrogen, sau direct în bărcuța aparatului de centrifugare. Ulterior, peste substraturile de ITO s-a depus prin centrifugare, la o turație de 1500 rot/min, un strat buffer de PEDOT:PSS de grosime 120 nm. Apoi, peste acest strat, s-au depus, atât prin metoda picăturii cât și prin centrifugare, soluțiile saturate de ZnPc/FA, ZnPc:I₂/FA, ZnPc:PTCDI/FA și ZnPc:I₂:PTCDI/FA, conform algoritmului descris în capitolul 2. După uscarea straturilor subțiri la temperatura camerei, o parte din ele au fost tratate termic conform datelor din Tabelul 2.3. Electrozii de aluminiu au fost depuși prin metoda evaporării termice în vid înalt, din bărcuțe de molibden și/sau wolfram. În scopul estimării parametrilor fotovoltaici au fost efectuate măsurări atât imediat după prepararea dispozitivelor și extragerea lor din vid înalt, cât și după păstrarea acestora în aerul din cameră pentru anumite intervale de timp (2h - 72h → 6 luni).

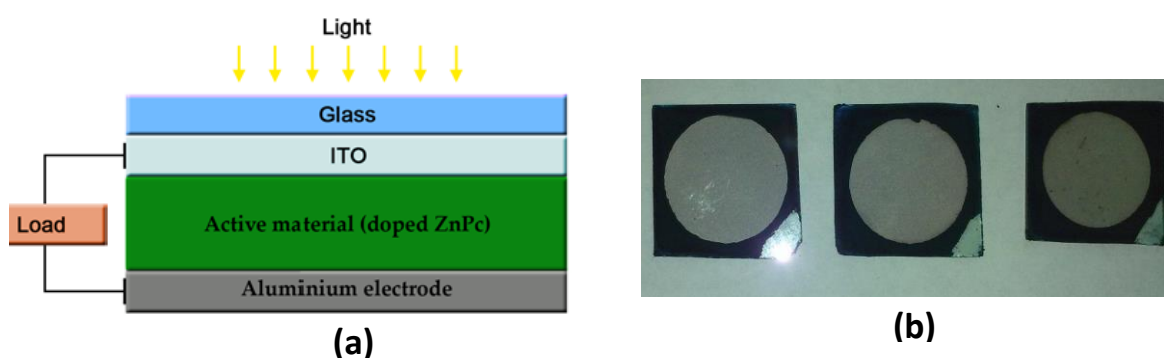


Fig. 4.1. Schema dispozitivului fotovoltaic sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al procesat din soluție (a) și poza a trei dispozitive reale cu structura dată (b).

Inițial au fost efectuate investigații experimentale asupra celulelor solare de tip diodă Schottky, procesate din soluții, cu configurațiile: sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al și sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/Al cu diferite grosimi (2,1μm-8μm) ale straturilor active de

ftalocianină de zinc procesate din soluții cu FA de concentrație 98% în calitate de solvent. În Figura 4.1 este prezentată schema dispozitivului fotovoltaic de tip diodă Schottky și imaginea a trei dispozitive reale de tipul dat.

Ulterior au fost efectuate investigații experimentale asupra dispozitivelor obținute pe baza heterojuncțiunilor în volum sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:PTCDI/Al și sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:PTCDI:I₂/Al. Schema dispozitivului fotovoltaic de tipul “heterojuncțiune în volum” este prezentată în Figura 4.2.

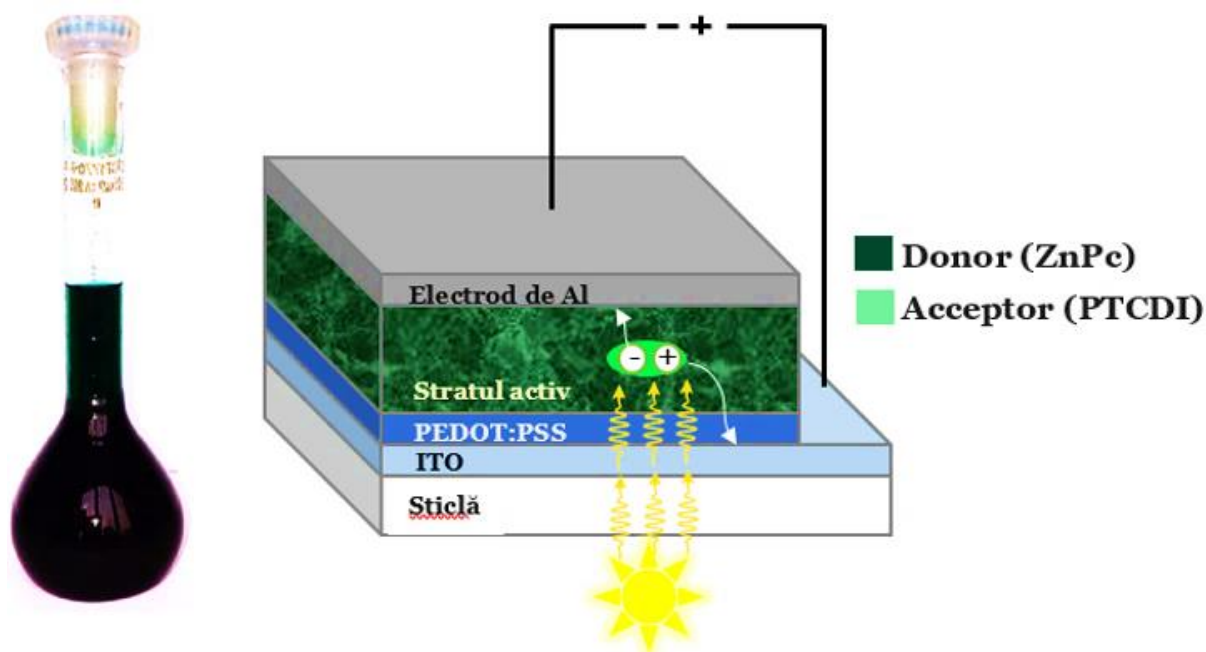


Fig. 4.2. Schema dispozitivului fotovoltaic de tipul „heterojuncțiune în volum” sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:PTCDI/Al, procesat din soluție.

În timpul cercetărilor, din cauza fragilității electrozilor din aluminiu, după câteva măsurări, contactele se deteriorau (Figura 4.3), făcând imposibilă măsurarea ulterioară a parametrilor fotovoltaici. În vederea soluționării acestei probleme a fost propusă verificarea experimentală a următoarelor sugestii:

- Îmbunătățirea contactelor prin tratarea termică a probelor în vid, la diferite temperaturi, în atmosferă de hidrogen și în atmosferă inertă.
- Sudarea la rece a firelor metalice conductoare cu electrozii de aluminiu.

- Utilizarea lipiciurilor conductoare (cu conținut de pulbere metalică ca fază de dispersie) ca element de contact între foliile conductoare și electrozii de aluminiu.

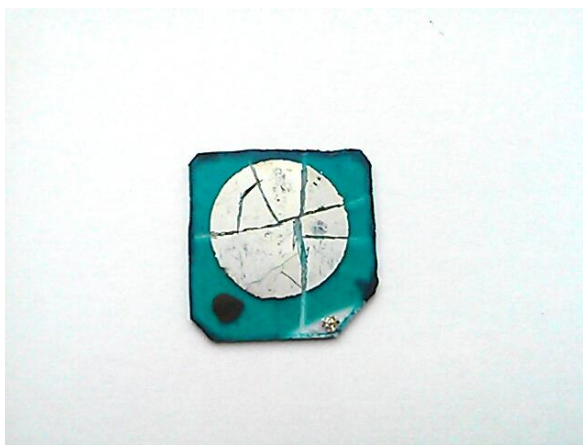


Fig. 4.3. Imagine a unui dispozitiv cu electrodul de Al deteriorat.

Cercetările experimentale au arătat ca tratarea termică a probelor (Figura 4.4) contribuie la îmbunătățirea contactelor dintre electrozii de Al și straturile semiconductoare. Totuși, chiar și după tratarea termică a probelor riscul deteriorării structurilor rămâne deosebit de ridicat.

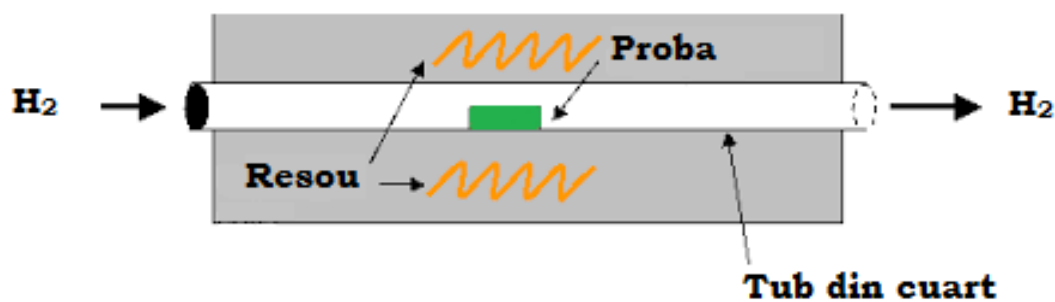


Fig. 4.4. Schema instalației de tratare termică a probelor.

O altă serie de investigații experimentale a arătat că utilizarea lipiciurilor conductoare (cu conținut de pulbere metalică ca fază de dispersie) ca element de contact între foliile conductoare și electrozii de aluminiu este o soluție eficientă pentru problema în cauză. Ca element de legătură a fost utilizat lipiciul cu conținut de pulbere de argint „Contaktol”. Utilizarea adezivului dat, nu afectează, pe termen scurt, parametrii fotovoltaici și fiabilitatea dispozitivelor. Sudarea la rece a firelor metalice conductoare cu electrozii de aluminiu rămâne să fie aplicată în cercetările viitoare.

4.2 Caracteristicile curent-tensiune ale structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al de tip diodă Schottky.

În Figura 4.5 este ilustrată caracteristica J-U a structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al cu stratul de ZnPc/FA atât dopat, cât și nedopat. Aceste structuri prezintă clar comportamentul de rectificare

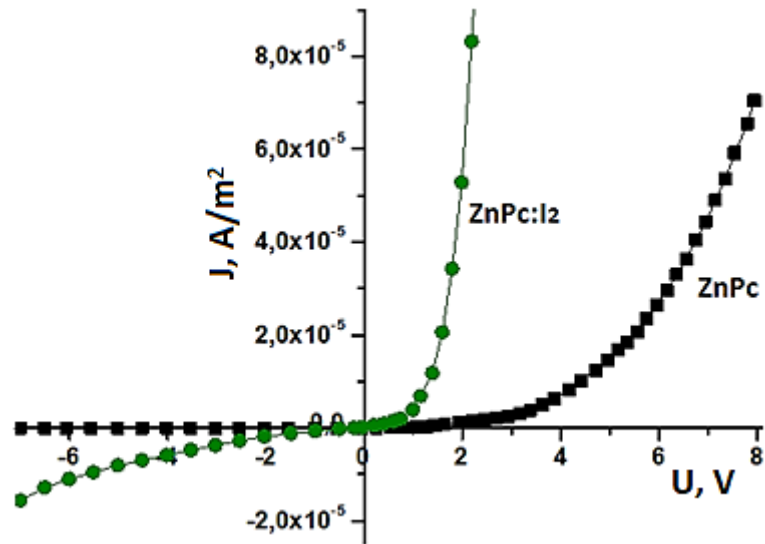


Fig. 4.5. Caracteristicile curent-tensiune ale structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al și ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/Al

la întuneric, care este îmbunătățit de doparea cu iod. Suprafața activă a ZnPc este de aproximativ 1.5 cm², iar grosimea stratului este de aproape 5 μm. Concentrația golurilor în ZnPc este 1.02x10¹¹ cm⁻³, iar în ITO – 2.7x10²⁰ cm⁻³. Aplicând la electrodul de Al tensiune negativă au fost măsurate intensitățile curenților pentru diferite valori ale tensiunii în intervalul de la 0 V la 10 V, la temperatura camerei. Din caracteristicile curent-tensiune la polarizare directă a structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al cu stratul de ZnPc atât dopat, cât și nedopat observăm un comportament asimetric și o îmbunătățire a conductivității electrice după doparea stratului de ZnPc cu iod.

Se observă că la valori mici ale tensiunii directe, curentul variază cu tensiunea după o legitate liniară, iar la valori mari ale tensiunii dependența densității curentului de tensiune este exponențială. Rezistența dinamică R_d se determină experimental din panta liniară a caracteristicii curent-tensiune, conform relației:

$$R_d = \Delta U / \Delta J \quad (4.1)$$

În rezultatul dopării cu iod a ZnPc, rezistența dinamică a structurii ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al a scăzut de la $R_d = 3.8 \cdot 10^4 \Omega \cdot m^2$ la valoarea de $9 \cdot 10^3 \Omega \cdot m^2$. Pentru determinarea mecanismului de transport al curentului prin structurile cercetate s-au reconstruit ramurile directe ale caracteristicii J-U

în scară logaritmică (Figura 4.6). Se observă două pante liniare, care confirmă mecanisme de transport diferite ale purtătorilor de sarcină electrică la aplicarea diferitor valori ale tensiunii directe. Dependența exponențială în intervalul de tensiuni mai înalte poate fi atribuită formării regiunii de sarcină spațială între Al și ZnPc. Observăm că la aplicarea tensiunii peste 0.6 și 1.0 V, la temperatura camerei, efectul de barieră Schottky dispare.

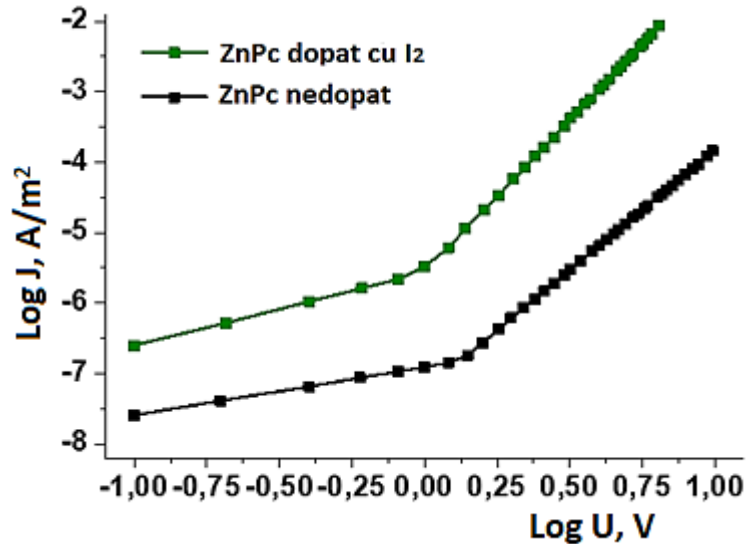


Fig. 4.6. Caracteristica $J-U$ a ramurii directe în scară logaritmică a structurii ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al cu stratul de ZnPc dopat și nedopat.

La polarizare directă, pantele caracteristicilor în intervalul de tensiune de până la aproape 1 V indică valoarea lui m de ordinul unității, ceea ce descrie un mecanism de conducție ohmic. Densitatea curentului în regiunea de conducție ohmică este descrisă de ecuația:

$$J = p_0 e \mu \frac{U}{d}, \quad (4.2)$$

unde concentrația golurilor generate termic (p_0) se determină conform ecuației [190] :

$$p_0 = N_v \exp \left[\frac{-(E_F - E_v)}{kT} \right], \quad (4.3)$$

în care $(E_F - E_v)$ este separarea nivelului Fermi de marginea benzii de valență, iar N_v densitatea stărilor în banda de valență. Substituind (4.3) în (4.2) rezultă densitatea curentului electric:

$$J = N_v e \mu \left(\frac{U}{d} \right) \left[\frac{-(E_F - E_v)}{kT} \right] \quad (4.4)$$

Conform publicațiilor [191-193] valoarea N_v pentru ZnPc este de circa 10^{27} m^{-3} ce corespunde aproximativ unei stări electronice per moleculă. În Figura 4.7 este prezentată dependența $\log(J/U) = f(10^3/T)$ din regiunea ohmică pentru structurile de ZnPc dopate cu iod și pentru cele nedopate. Fig. 4.7 indică un singur nivel de capcană cu energia E_t deasupra marginii benzii de valență.

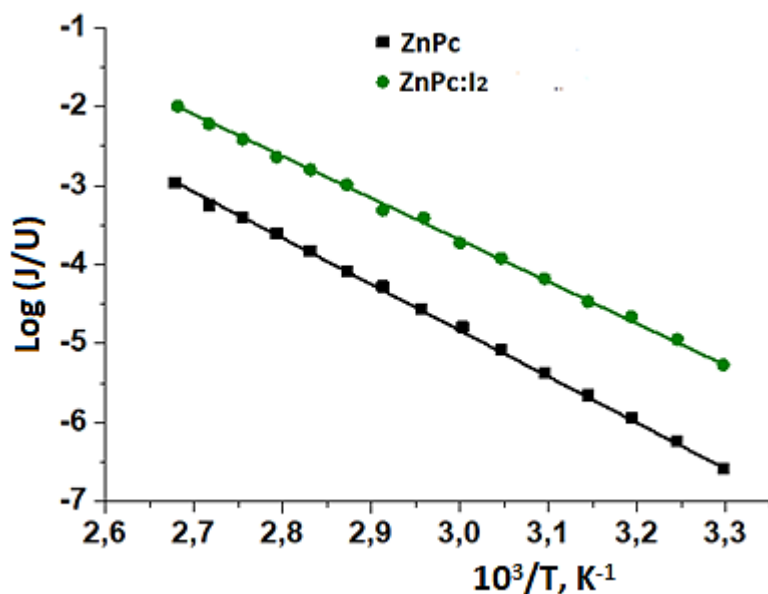


Fig. 4.7. Dependența $\log(J/U) = f(10^3/T)$ din regiunea ohmică a structurii ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al cu stratul de ZnPc dopat și nedopat.

Din pantele caracteristicilor din Fig. 4.7 se determină valoarea lui $(E_F - E_V)$, iar intersecția la $(1/T) = 0$ pe axa curenților ne va oferi valoarea produsului (μN_v) dintre mobilitatea și concentrația golurilor. Aceste valori sunt prezentate în Tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Parametrii electrici E_F , μ și p_o ai structurii ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al cu stratul de ZnPc dopat și nedopat.

Parametrii	ITO/ZnPc/Al	ITO/I ₂ -doped ZnPc/Al
E_F (eV)	0.53	0.47
μ (cm ² /V·s)	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$9.2 \cdot 10^{-1}$
p_o (cm ⁻³)	$5.4 \cdot 10^{11}$	$6.5 \cdot 10^{12}$

Din Tabelul 4.1 observăm că în rezultatul dopării p_o crește cu un ordin, pe când μ crește cu aproximativ două ordine, ceea ce se poate explica prin faptul că pe de o parte iodul acționează ca

acceptor de electroni, iar pe de altă parte contribuie la rearanjarea moleculelor de ZnPc din straturile procesate, facilitând transferul de sarcini prin ele. La polarizare directă (Fig. 4.5), la aplicarea unor tensiuni mai mari decât 1 V se observă o dependență quadratică a densității curentului de tensiune care se descrie de legea puterii sub forma

$$J \sim U^m \quad (4.5)$$

Calculând valoarea indicelui m (indicele m are valori ≥ 2) putem constata că mecanismul de conducție este curentul limitat de sarcina spațială. Valoarea numerică a acestui indice denotă prezența capcanelor din intervalul benzii interzise, dependente de temperatura probei și direcția părtinitoare. Densitatea curentului în această regiune este descrisă de relația [194,195] :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \theta \frac{U^2}{d^3}, \quad (4.6)$$

Unde ε și μ sunt permitivitatea electrică și mobilitatea purtătorilor de sarcină electrică a ftalocianinei de zinc, iar θ reprezintă raportul dintre sarcinile libere și sarcinile legate pe capcane și este descrisă de expresia:

$$\theta = \frac{N_v}{N_{t(s)}} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right), \quad (4.7)$$

unde N_t este concentrația capcanelor al căror nivel energetic este situat în banda interzisă la o distanță energetică E_t față de marginea inferioară a benzii de valență. Atunci densitatea curentului va avea aspectul:

$$J = \left(\frac{9}{8}\right) \varepsilon \mu \frac{N_v}{N_{t(s)}} \frac{U^2}{d^3} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (4.8)$$

Figura 4.8 ilustrează dependența $(J/U^2) = f(10^3/T)$ în regiunea mecanismului de conducție electrică limitat de sarcina spațială. Această dependență reprezintă o linie dreaptă. Din pantă și din intersecția cu axa curentului au fost estimate valorile E_t și $N_{t(s)}$ care sunt prezentate în Tabelul 4.2. Substituirea valorilor obținute ale lui E_t și $N_{t(s)}$ în ecuația (4.7) permite de a calcula rata capcanelor θ [196,197]. Valorile obținute sunt prezentate în Tabelul 4.2. După cum era de așteptat, constatăm că doparea cu iod contribuie la mărirea concentrației capcanelor în straturile subțiri procesate, coborând totodată nivelul energetic al acestora. După cum vom vedea în capitolul următor, alături de speciile de iod, în calitate de capcane acționează și speciile de oxigen prezente în straturile subțiri procesate.

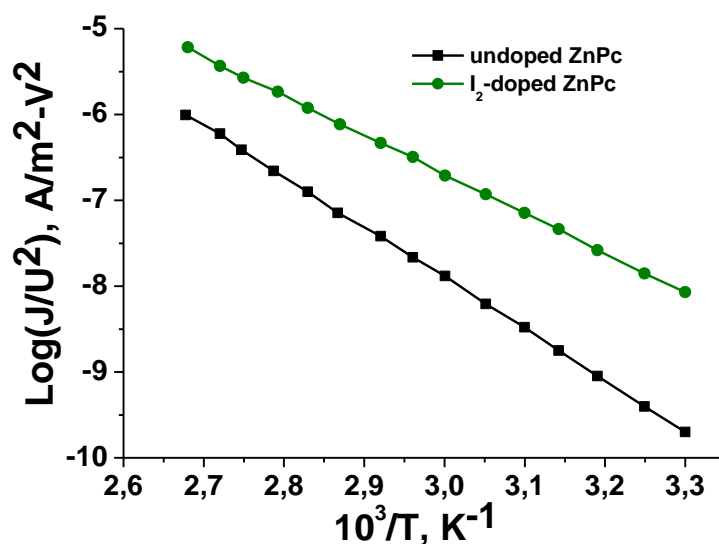


Figura 4.8. Dependența $(J/U^2) = f(10^3/T)$ din regiunea curentului limitat de sarcina spațială a structurii ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al cu stratul de ZnPc dopat și nedopat.

Tabelul 4.2. Parametrii electrici E_t , $N_{t(s)}$ și θ , ai structurii ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al cu stratul de ZnPc dopat și nedopat în regiunea curentului limitat de sarcina spațială.

Parametrii	ITO/ZnPc/Al	ITO/ I_2 -doped ZnPc/Al
E_t (eV)	0.68	0.62
$N_{t(s)}$ (cm^{-3})	$2.2 \cdot 10^{14}$	$1.3 \cdot 10^{16}$
θ	$1.15 \cdot 10^{-6}$	$1.05 \cdot 10^{-8}$

Caracteristicile curent-tensiune la polarizare inversă ilustrate în Figura 4.9 prezintă, de asemenea, informații despre modificările proprietăților electrice ale structurii după dopare. În condițiile polarizării inverse ordinul intensității curentului electric este mult mai mic decât intensitatea curentului direct în regiunea care indică o limitare de sarcina spațială a acestuia ce poate fi explicată ca un tip de conducție Schottky sau Poole-Frenkel [198]. Ecuația generală [199] care descrie densitatea curentului invers are aspectul:

$$J = A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_s}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta_s U^{1/2}}{kT d^{1/2}}\right), \quad (4.9)$$

unde $A^{**} = 1.25 \cdot 10^5 \text{ Am}^2\text{K}^2$ este Constanta Richardson, Φ_s este înălțimea barierei Schottky la interfața electrodului de injecție și β_s este coeficientul de micșorare a câmpului Schottky.

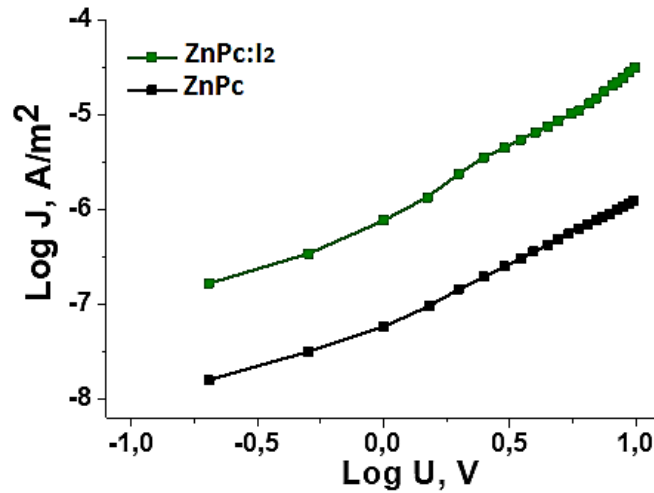


Fig. 4.9. Caracteristica $J-U$ a ramurii inverse în scară logaritmică a structurii ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al cu stratul de ZnPc dopat și nedopat.

Pentru emisia Poole-Frenkel, care reprezintă micșorarea câmpului barierei de la interfața electrodului de injecție, relația curent-tensiune este definită de ecuația:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} U^{1/2}}{kT d^{1/2}}\right), \quad (4.10)$$

unde J_0 este densitatea curentului la tensiuni joase și β_{PF} coeficientul de micșorare a barierei datorită câmpului Poole-Frenkel. Cei doi coeficienți β_s și β_{PF} sunt legați prin ecuația $2\beta_s = \beta_{PF} = (e^3 / \pi \epsilon)^{1/2}$. Înlocuind valoarea permitivității pentru ZnPc ($\epsilon_r = 3.4$) $\epsilon = 3.07 \cdot 10^{-11} \text{ F/m}$, au fost calculate valorile teoretice ale coeficienților la tensiuni joase și înalte $\beta_{PF} = 3.6 \cdot 10^{-5} \text{ eV m}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$ și $\beta_s = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ eV m}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$. Pentru a găsi valorile experimentale ale acestor coeficienți a fost construită dependența $\log J = f(U^{1/2})$. Această dependență este ilustrată în Figura 4.10 și indică două porțiuni liniare distincte din care au fost estimate valorile coeficienților β_s și β_{PF} , care sunt prezentate în Tabelul 4.3.

Așadar, rezultatele experimentale sugerează că în regiunea tensiunilor înalte mecanismul de conducție este controlat de emisia Schottky în regiunea de sarcină spațială, formată la interfața metal-ZnPc. În regiunea tensiunilor joase, valorile β_{PF} diferă de valorile teoretice ale coeficientului Poole-Frenkel. Variația coeficientului β_{PF} în regiunea tensiunilor joase poate să fie atribuită neuniformității dopajului.

Tabelul 4.3 Coeficientul de micșorare a barierei (β_{PF}) pentru structurile ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al cu stratul de ZnPc dopat și nedopat.

Coeficientul	ITO/ZnPc/Al		ITO/I ₂ -doped ZnPc/Al	
	U < 1V	U > 1V	U < 1V	U > 1V
$\beta_{PF}, eV m^{1/2} V^{-1/2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$

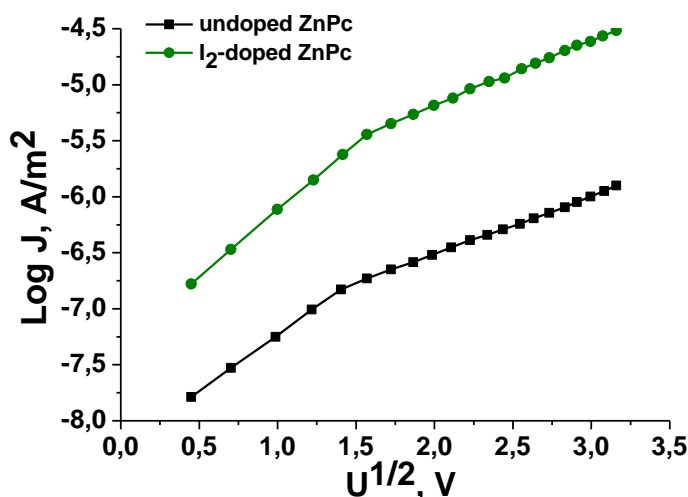


Fig. 4.10. Dependența $\log J = f(U^{1/2})$ a structurii ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al cu stratul de ZnPc dopat și nedopat.

Valorile experimentale ale coeficientului β_{PF} în regiunea tensiunilor înalte sunt în plin acord cu valorile teoretice calculate.

4.3 Studiarea dependenței capacității de tensiune.

Studiarea dependenței capacității de tensiune oferă informație despre potențialul de contact, concentrația impurităților ionizate în materialele componente și grosimea regiunii de sarcină spațială. În Figura 4.11 este ilustrată dependența $1/C^2 = f(U)$ pentru structurile ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al cu stratul de ZnPc dopat și nedopat, la frecvențele 40 și 100 Hz. Capacitatea electrică de barieră depinde de mărimea și polaritatea tensiunii aplicate. Capacitatea dispozitivului crește de la aproximativ $10^{-10} F \cdot cm^{-2}$ la $10^{-8} F \cdot cm^{-2}$, la 40 Hz în rezultatul dopării cu iod. Figura 4.11 prezintă dependența $1/C^2 = f(U)$ la frecvența 40 Hz și 100 Hz pentru structura ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al cu stratul de ZnPc dopat și nedopat. Aceste curbe urmează relația standard Mott-Schottky pentru un dispozitiv simplu de barieră

Schottky. Considerând structura dată un condensator plan și știind capacitatea la tensiune nulă s-a calculat grosimea sarcinii spațiale după relația [200]

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{W}, \quad (4.11)$$

unde $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-14} \frac{F}{cm}$; ϵ_r (ZnPc)=3.4 [201], W- lărgimea regiunii de sarcină spațială. Înălțimea barierei de potențial Φ_b pentru aceste dispozitive a fost calculată din relația:

$$\Phi_b = V_{bi} + KT/e[\ln(N_v/N_a)] \quad (4.12)$$

Concentrația acceptorilor ionizați în straturile de ZnPc dopat și nedopat, potențialul de contact și grosimea regiunii de sarcină spațială, au fost calculate și prezentate în Tabelul 4.4.

Tabelul 4.4 Parametrii electrici N_A , W, Φ_b și V_c ai structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al cu stratul de ZnPc dopat și nedopat.

Parametrii	ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al	ITO/PEDOT:PSS/ZnPc(I ₂)/Al
N_A, cm^{-3}	$8.4 \cdot 10^8$	$4.3 \cdot 10^{12}$
W, nm	59	27
Φ_b , eV	0.93	0.84
V_c , V	0.86	0.82

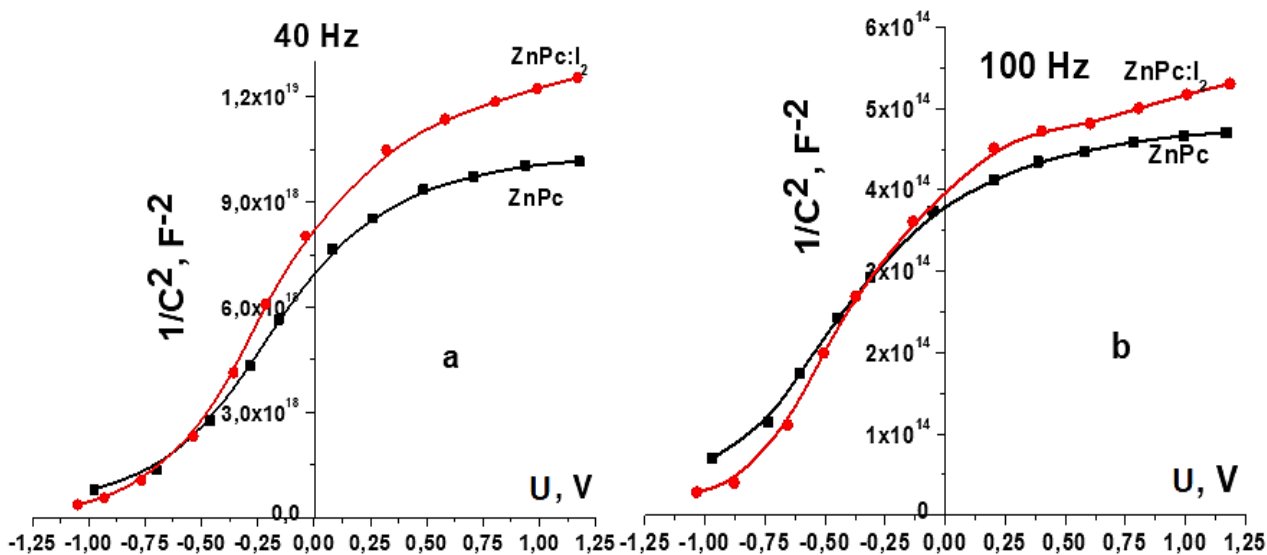
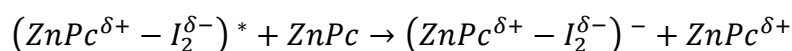
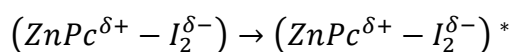


Fig. 4.11. Dependența $C^{-2} = f(U)$ a structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al cu stratul de ZnPc dopat și nedopat la 40 Hz (a) și 100 Hz (b).

La doparea cu iod, concentrația impurităților ionizate crește cu patru ordine de la $10^8 cm^{-3}$ la $10^{12} cm^{-3}$. Această observație este similară cu cea pentru transportul curentului limitat de sarcina

spațială în prezența unui nivel de captare discret. Generarea purtătorilor de sarcină electrică la întuneric în stratul de ZnPc dopat cu I₂ este dominată de interacțiunea dintre molecula de ZnPc și iod. Mecanismul de conducție posibil implică excitația termică a complexilor moleculari (ZnPc^{δ+} – I₂^{δ-}) din starea fundamentală, urmată de transferul de electroni dintr-o moleculă ZnPc necomplexată, pentru a lăsa goluri libere în banda de valență, adică [202, 203]



4.4 Caracteristicile curent-tensiune ale heterojoncțiunilor de volum

ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:PTCDI/Al.

Datorită arhitecturii diferite în comparație cu structurile pe baza a două straturi evaporate, heterojoncțiunile în volum prezintă un transfer mărit de sarcină între moleculele donoare și cele acceptoare deoarece perechile electron-gol se formează în tot volumul. Studiile noastre sunt focalizate pe sistemul ZnPc ca moleculă donoare și perylene bisimide (PTCDI) ca moleculă acceptoare. În Figura 4.12 sunt prezentate ramurile directe ale caracteristicii I-U în scară logaritmică a acestor structuri. Se observă clar că la tensiuni relativ ridicate curbele *I* – *U* sunt neliniare și respectă legea puterii (4.5), cu *m* > 2 la 280 K. Odată cu micșorarea temperaturii factorul puterii *m* crește.

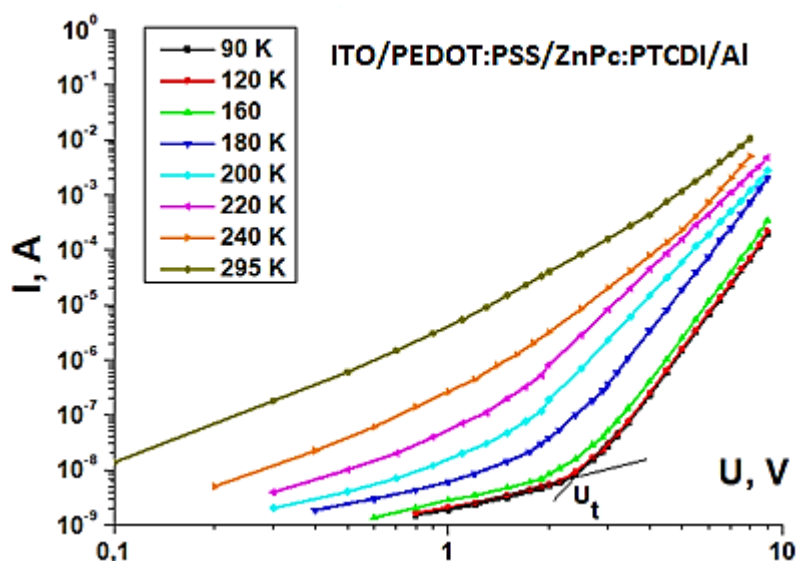


Fig. 4.12. Caracteristicile curent-tensiune ale structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:PTCDI/Al în intervalul de temperatură 90–295 K .

Aceste trăsături ale caracteristicii I-U denotă o distribuție exponențială de stări de captură în banda interzisă. Presupunem că există o distribuție exponențială de stări de captură în banda interzisă, descrisă de o funcție de tipul:

$$\rho(E) = \frac{N_t}{kT_c} \exp\left(-\frac{E}{kT_c}\right), \quad (4.13)$$

unde: $\rho(E)$ este densitatea de capcane pe unitatea de energie și în unitatea de volum, fiind funcție de distanța E de la marginea benzii de conducție sau de valență; T_c este așa numita „temperatură caracteristică”, fiind un parametru specific distribuției de capcane, descriind viteza de descreștere a lui $\rho(E)$ cu energia (o valoare mică a lui T_c arată că distribuția de stări de captură scade rapid cu creșterea energiei, în timp ce o valoare mare a lui T_c indică o scădere lentă a lui $\rho(E)$ când energia crește; de exemplu pentru $T_c \rightarrow \infty$ obținem o distribuție uniformă de stări de captură); N_t/kT_c este densitatea de stări de captură lângă marginea benzii permise sau la marginea benzii de stări de captură. Stabilirea caracteristicii I-U pentru curentul limitat de sarcina spațială în cazul acestei distribuții de capcane se poate face evaluând raportul Θ ce reprezintă fracțiunea din numărul total de purtători injectați rămași liberi și introducând în relația lui Mott și Gurney mobilitatea de drift efectivă $\mu = \mu_0 \Theta$ [204]. Pentru aceasta se impun următoarele ipoteze:

- numai o foarte mică fracțiune din sarcină injectată rămâne liberă pentru a participa la conducție, restul fiind captată de către stările de captură,
- cuasinivelul Fermi E_F reprezintă nivelul de demarcație dintre capcanele adânci considerate populate cu purtători de sarcină și cele superficiale considerate libere, - $T_c > T$.

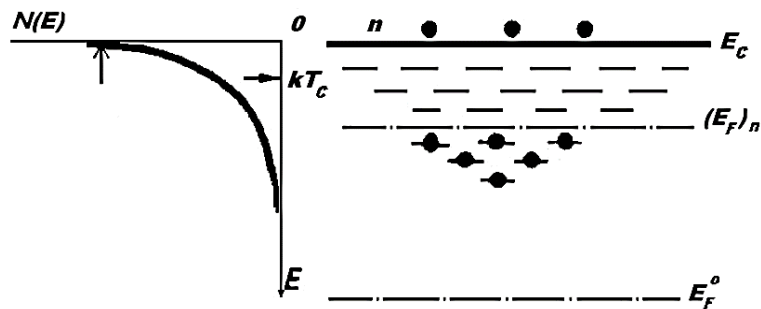


Fig. 4.13. Diagrama de benzi energetice pentru un semiconductor cu distribuție exponențială de stări de captură.

În cazul capcanelor distribuite exponențial în intervalul energetic (E_1 – E_2), (Figura 4.13), concentrația totală de purtători injectați și captați pe ele este dată de:

$$n_{tot} = \int_{E_1}^{E_2} \rho(E) f(E) dE, \quad (4.14)$$

unde $f(E)$ este funcția Fermi-Dirac,

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{kT}}} \quad (4.15)$$

Ținând seama de ipotezele de lucru enunțate mai sus, dacă stările de captură sunt extinse până la infinit ($E_2 \rightarrow \infty$), nivelele stărilor de captură de sub nivelul Fermi sunt complet ocupate ($f(E) = 1$), iar cele de deasupra nivelului Fermi până la marginea E_1 a benzii stărilor de captură sunt practic libere ($f(E) = 0$). Admițând că toți purtătorii de sarcină injectați sunt captați, concentrația totală de purtători injectați este:

$$n_{tot} = \int_{E_F}^{\infty} \frac{N_t}{kT_C} e^{-\frac{E}{kT_C}} dE = N_t e^{-\frac{E}{kT_C}}, \quad (4.16)$$

Dar concentrația de purtători liberi este dată de ecuația:

$$n = N_{ef} e^{-\frac{E}{kT_C}} \quad (4.17)$$

Eliminând nivelul Fermi dintre aceste ecuații se obține relația dintre concentrația de purtători liberi n și concentrația totală de purtători injectați (n_{tot}) exprimată prin ecuația:

$$n = N_{ef} \left(\frac{n_{tot}}{N_t} \right)^{\frac{T_C}{T}} = N_{ef} n_{tot}^{\gamma} N_t^{-\gamma}, \quad (4.18)$$

unde $\gamma = T_C/T$. Cu aceasta raportul Θ dintre concentrația de purtători liberi și concentrația totală de purtători injectați devine:

$$\theta = \frac{N_v}{N_{t(s)}} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right), \quad (4.19)$$

Însă, conform modelului simplificat al lui Rose [205], concentrația totală de purtători injectați este legată de tensiunea aplicată U . Ca urmare raportul Θ devine:

$$\Theta = N_{ef} N_t^{-\gamma} \left(\frac{\varepsilon U}{q d^2} \right)^{\gamma-1}, \quad (4.20)$$

iar densitatea curentului limitat de sarcina spațială în cazul acestei distribuții este:

$$J_{CLSSe} = \frac{9}{8} \varepsilon \mu_0 \Theta \frac{U^2}{d^3} = \frac{9}{8} q \mu_0 N_{ef} \left(\frac{\varepsilon}{q N_t} \right)^{\gamma} \frac{U^{\gamma+1}}{d^{2\gamma+1}} \quad (4.21)$$

Așadar, vedem că în prezența unei distribuții exponențiale de stări de captură, densitatea curentului limitat de sarcina spațială depinde de tensiune după o funcție putere cu exponentul mai mare decât 2 ($\gamma > 1$). Din Figura 4.14 (a, b) se pot distinge două regiuni ale acestor caracteristici și anume: în regiunea tensiunilor joase, sub valoarea tensiunii de tranziție 2.4 V avem un mecanism de conducție ohmic și respectiv, la tensiuni aplicate mai mari, peste tensiunea de tranziție 2.4 V predomină mecanismul de conducție al curenților limitați de sarcină spațială.

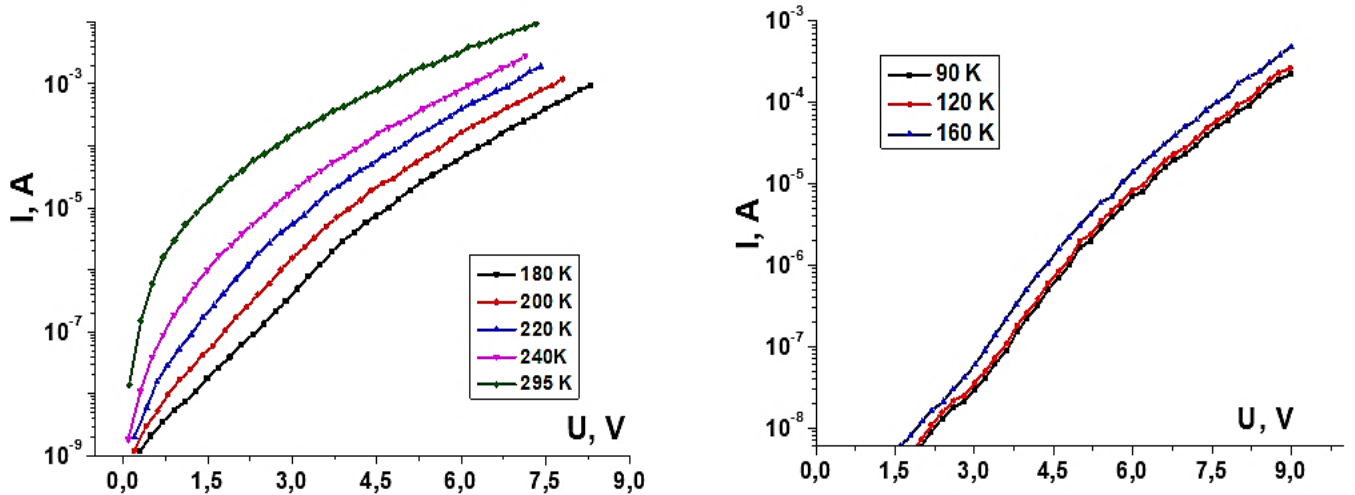


Fig. 4.14. Caracteristicile curent-tensiune ale heterojuncțiunilor de volum ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:PTCDI/Al în intervalul de temperatură (180-295) K (a) și în intervalul de temperatură (90-160) K (b).

La tensiuni mici, este dominant mecanismul de conducție ohmic. Rezistența electrică este de tip activat, dependența de temperatură fiind descrisă de ecuația:

$$R(T) = R_0(T) \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (4.22)$$

unde E_a este energia de activare.

Din panta caracteristicii $\log(J_{CLSSe})=f(\log(U))$ se determină m conform relației:

$$\bar{m} = \frac{d \log(J_{CLSSe})}{d \log(U)}, \quad (4.23)$$

însă

$$\bar{m} = \frac{d \log(J_{CLSSe})}{d \log(U)} = \gamma + 1, \quad (4.24),$$

de unde se poate determina temperatura caracteristică $T_c = T(\bar{m} - 1)$, parametru specific distribuției de stări de captură. Densitatea totală de stări de captură N_t se poate determina fie introducând direct pe γ în una din ecuațiile densității de curent, atunci când se cunoaște mobilitatea purtătorilor de sarcină, fie folosind tensiunea de umplere a stărilor de captură dacă ea poate fi determinată precis din graficul $\log(J_{CLSSe})=f(\log(U))$, în acord cu ecuația tensiunii de umplere a stărilor de captură.

Studii anterioare au arătat că în semiconductorii organici curentul de conducție limitat de sarcina spațială este fie de recombinare pe capcane la temperaturi mai mari, fie de drift (mobilitate) la temperaturi mai mici.

În modelul de drift, mobilitatea este descrisă de legea empirică

$$\mu(E, T) = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Delta_0}{kT}\right) \exp\left[\gamma\left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0}\right)\sqrt{E}\right], \quad (4.25)$$

unde μ_0 este o constantă, Δ_0 este energia de activare când câmpul este zero, k este constanta Boltzmann, T este temperatura absolută, γ este coeficientul Poole – Frenkel, iar $T_0=600$ K.

Pentru a elucida mecanismul de conducție, ecuația (4.21) poate fi simplificată și transcrisă sub forma:

$$J = \frac{q\mu N_V U}{2d} \exp\left[-\frac{E_t}{kT} \ln\left(\frac{q d^2 N_t}{2\epsilon\epsilon_0 U}\right)\right] \quad (4.26)$$

Această ecuație indică dependența densității curentului de temperatură și permite estimarea energiei de activare

$$E_a = \frac{E_t}{k} \ln\left(\frac{q N_t d^2}{2\epsilon\epsilon_0 U}\right) \quad (4.27)$$

Dependența de temperatură a curentului la o tensiune aplicată pentru structura dată, ilustrată în Figura 4.15, prezintă două regiuni liniare distincte, una la un regim de temperatură ridicată și cealaltă la un regim de temperatură scăzută. Panta regimului temperaturii înalte este mai mare decât al regimului de temperaturi joase, fapt ce sugerează că energia de activare este mult mai mare în regim de temperatură ridicată. Aceste rezultate mai departe confirmă că mecanismul de conducție variază între cele două regimuri. Se mai observă că în regiunea cu temperaturi ridicate, 180K...295 K, curbele tind a converge

spre un punct comun. În regiunea temperaturilor joase, 90K...160 K această tendință de a converge într-un punct dispare, indicând un mecanism de conducție modificat.

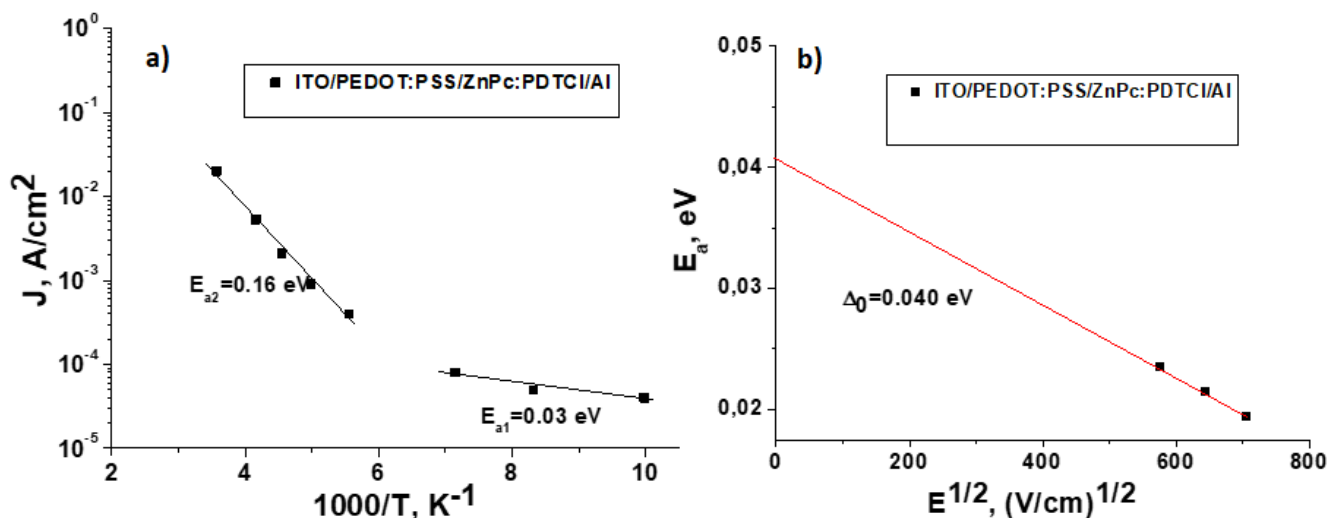


Fig. 4.15. Dependența $\log J=f(10^3/T)$ a structurii ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:PTCDI/Al la 3 V și 6 V (a) și dependența energiei de activare de rădăcina pătrată a intensității câmpului electric în intervalul de temperatură (90...160) K (b).

În consecință, curbele $I-U$ măsurate în intervalul de temperatură de la 90 K până la 295 K au fost analizate în funcție de modelul de capcană, folosind ecuația (4.21) și modelul de mobilitate, folosind ecuația (4.26), așa cum se prezintă în Figura 4.15 (a, b). De la 180 la 295 K, setul de date experimentale se descrie mai bine cu modelul de capcană. Valorile parametrilor în acest caz sunt $\mu = 6.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $N_v = 1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, iar densitatea totală de stări de captură $N_t = 5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Însă modelul utilizat pentru intervalul de temperatură de la 180 K până 295 K este inaplicabil în intervalul de temperatură de la 90 K până la 160 K. Pentru acest interval de temperaturi, comportamentul curbelor se supune modelului mobilității, conform căruia s-au calculat următorii parametri: $\mu_0 = 8.23 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ și $\gamma = 5.4 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{cm}^{-1/2} \text{ V}^{-1/2}$.

4.5 Concluzii la capitolul 4

1. S-a constatat că straturile de ZnPc nedopate și cele dopate cu iod formează bariere Schottky cu contacte ohmice de Al și ITO. Coeficientul de rectificare crește la doparea ZnPc cu iod.
2. Pentru structura ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al cu stratul de ZnPc dopat cu I₂, rezistența $r_d=9 \cdot 10^3 \Omega \cdot m^2$, iar pentru cea cu stratul nedopat atinge valoarea $3.8 \cdot 10^4 \Omega \cdot m^2$.
3. La polarizare directă a structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al cu stratul de ZnPc atât dopat cu I₂ cât și nedopat, la tensiuni de până la aproape 1 V predomină mecanismul de conducție ohmic ($m \sim 1$), iar la tensiuni mai mari decât 1 V mecanismul de conducție este curentul limitat de sarcina spațială ($J \sim U^m$).
4. Cercetarea dependenței curentului de tensiune a demonstrat că în caracteristicile J-U în scară logaritmică a structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:PTCDI/Al la tensiuni relativ ridicate curbele sunt neliniare și la fel respectă legea puterii cu factorul de putere $m > 2$ la 295 K.
5. Coeficientul m crește odată cu micșorarea temperaturii.
6. Pentru interpretarea datelor experimentale a dispozitelor realizate pe baza structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:PTCDI/Al a fost utilizat modelul curentului limitat de sarcina spațială.
7. Din caracteristica $I = f(U)$ la diferite temperaturi de măsurare (90...295)K s-a constatat că în regiunea tensiunilor joase, sub valoarea tensiunii de tranziție $U < 2.4V$ predomină mecanismul de conducție ohmic, iar la tensiuni aplicate mai mari, peste tensiunea de tranziție $U > 2.4V$ predomină mecanismul de conducție al curenților limitați de sarcină spațială cu distribuție exponențială a stărilor de captură.
8. Din dependența de temperatură a curentului de conducție la tensiuni mai mici decât valoarea tensiunii de tranziție se distinge o regiune cu energia de activare $E_a=0.03$ eV care corespunde mecanismului de conducție în bandă.
9. În intervalul de temperatură 180 K - 295 K, setul de date experimentale se descrie mai bine cu modelul curentului limitat de sarcina spațială pe capcane. Valorile parametrilor în acest caz sunt $\mu = 6.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $N_v = 1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, și densitatea totală de stări de captură $N_t = 5,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.
10. Pentru intervalul de temperatură de la 90 K până 160 K este utilizat modelul mobilității care este în plin acord cu datele experimentale, cu parametrii: $\mu_0 = 8.23 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\gamma = 5.4 \cdot 10^{-5} \text{ eV cm}^{-1/2} \text{ V}^{-1/2}$ și $\Delta_0=0.040$ eV.

11. La temperaturi ridicate mecanismul de conducție pentru dispozitivele ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:PTCDI/Al poate fi ilustrat de modelul curentului limitat de sarcina spațială pe capcane cu purtători deplasându-se prin stările extinse. La temperaturi joase, transportul este reglementat de modelul de mobilitate cu purtători de sarcină care trec prin stările localizate.

5. Proprietățile fotoelectrice ale structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/Al și ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/PTCDI/Al. Aplicații în fotovoltaică

5.1. Formarea și rolul stratului „interfacial” de oxid de aluminiu.

În prima parte a capitolului 4 au fost prezentate caracteristicile curent-tensiune, la întuneric, ale structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al cu stratul de ZnPc dopat și nedopat cu iod (Figura 4.3) și au fost stabilite mecanismele de trecere a curentului prin structurile cercetate, însă nu a fost pus în discuție faptul că valorile curenților, la polarizare directă, sunt cu mult mai mici decât cele estimate teoretic. Subliniem aici că acest fapt se datorează prezenței unui strat subțire de oxid de aluminiu situat între electrodul de aluminiu și stratul de semiconductor organic procesat.

O structură de tipul metal/semiconductor, chiar în cazul în care este produsă în vid ultraînalt, include inevitabil un astfel de strat de oxid. [110] Pentru a evita oxidarea ulterioară, mai ales dacă materialele de lucru se oxidează ușor, ar trebui ca toate măsurările să fie de asemenea efectuate în vid ultraînalt. Prin urmare, este evident că după scoaterea din vid a dispozitivelor obținute în lucrarea de față, a avut loc îngroșarea până la o anumită limită a acestui strat pe baza oxidării electrodului de aluminiu în prezența oxigenului atmosferic.

Este bine-cunoscut faptul că peliculele crescute de Al₂O₃ posedă caracteristici curent-tensiune de tipul Schottky [206]. Prin urmare, am analizat caracteristicile de conducție în dispozitivele cercetate, privind/considerând straturile de tip sandwich de oxid de aluminiu și ZnPc/FA (dopat și nedopat) ca pe două rezistoare R_{Al₂O₃} și R_{ZnPc/FA} unite în serie. Astfel, curentul este $J_S = U_{Al_2O_3} / R_{Al_2O_3} = U_{ZnPc/FA} / R_{ZnPc/FA}$, unde S este aria suprafeței electrodului de Al, iar U_{Al₂O₃} și U_{ZnPc/FA} sunt căderile de tensiune pe stratul de oxid și, respectiv, pe cel de ftalocianină de zinc procesat din soluție. Rezistența R_{Al₂O₃} este caracterizată de conducția la emisie Schottky [207] și poate fi scrisă:

$$R_{Al_2O_3} = \frac{U_{Al_2O_3}}{SA^*T^2} \exp \left[\frac{U_b}{kT} - \frac{U_{Al_2O_3} e^{3/2}}{2kT(\pi\lambda_B\epsilon_0\epsilon)^{1/2}} \right] \quad (5.1)$$

Parametrul R_{ZnPc/FA} întrunește mecanismul ohmic de conducție și cel limitat de sarcina spațială și poate lua mai multe forme [208]. Considerăm că purtătorii de sarcină majoritari prin stratul de ZnPc/FA dopat și nedopat continuă să fie golurile, chiar dacă prin stratul de Al₂O₃ curentul este transportat prin intermediul electronilor. Totodată trebuie să adăugăm la modelul dat un mecanism de recombinare rapidă a purtătorilor de sarcină în apropierea interfeței Al₂O₃/ZnPc. Investigațiile experimentale și calculele cu considerența căderii de tensiune esențiale pe stratul de oxid au permis estimarea grosimii stratului de Al₂O₃ la valoarea $\lambda_B \sim 65 \text{ \AA}$ [110].

După cum s-a menționat în capitolul 4, atât la întuneric, cât și la iluminare, măsurările s-au efectuat doar după extragerea imediată a dispozitivelor din vid și după păstrarea lor în aerul din cameră pentru diferite intervale de timp. În rezultatul acestor investigații sistematice, au fost înregistrate o serie de constatări interesante:

1. La păstrarea în aer a tuturor dispozitivelor fotovoltaice obținute, are loc „îmbunătățirea” treptată a performanțelor acestora prin mărirea parametrilor fotovoltaici (J_{SC} și U_{CD}) până la o anumită limită. S-a constatat că intervalele de timp în care se produc aceste mărimi ale parametrilor fotovoltaici, depind de grosimile straturilor semiconductoare, de gradul de dopare cu iod și, în genere, de compoziția lor chimică (raportul molar al componentelor). O parte din aceste constatări pot fi vizualizate în Tabelul 5.1.
2. La măsurarea densității curentului de scurtcircuit J_{SC} , la momentul iluminării (și mai ales la iluminări mai puternice) de fiecare dată se înregistrează o valoare maximă tranzitorie, care apoi, într-un interval de timp ce poate varia de la secunde până la minute (în funcție de compoziția stratului semiconductor și de fluxul luminos) coboară până la o anumită valoare stabilă. Valorile tensiunii de circuit deschis U_{CD} pentru un grad concret de iluminare, rămân practic constante pentru intervale de timp îndelungate (2-4 luni).
3. Răspunsul fotovoltaic, pentru dispozitivele de tip Schottky, este mai rapid și mai pronunțat în cazul iluminării dispozitivelor prin partea de sus, adică dinspre electrodul de aluminiu. La iluminarea dispozitivelor dinspre contactul de jos (ITO), răspunsul fotovoltaic este mai slab și relativ întârziat, însă, indiferent din care parte se produce iluminarea, contactul de aluminiu adoptă de fiecare dată o polaritate negativă la iluminare.
4. Valorile reale/practice ale U_{CD} pentru dispozitivele obținute sunt surprinzător și îmbucurător mai mari (0.8V-1.03V) decât cele estimate (0.6V-0.7V).
5. Electrozii din aluminiu, chiar și la grosimi mai mari de 150 nm, sunt foarte fragili și din această cauză, în timpul măsurărilor există un risc sporit de deteriorare a acestora, făcând imposibilă funcționarea integrală a dispozitivelor fotovoltaice cercetate.

În Tabelul 5.1 se poate urmări evoluția în timp a valorilor J_{SC} și U_{CD} pentru câteva dispozitive fotovoltaice, cu grosimi și modalități diferite de procesare ale straturilor semiconductoare (vezi Tabelul 2.3).

Înainte de a comenta datele indicate în tabelul de mai jos, trebuie să menționăm faptul că pentru asigurarea unui contact eficient între folia de aluminiu și catodul dispozitivelor fotovoltaice (electrodul de aluminiu), după interconectarea lor prin intermediul lipiciului conductor se adăuga peste

folia de aluminiu o anumită cantitate de lipici epoxidic. Încercările de a asigura un contact mai bun prin presare fără lipici epoxidic se soldau, practic de fiecare dată, cu deteriorarea electrodului din aluminiu. Dacă măsurările se efectuau fără adăugarea lipiciului epoxidic peste folia de aluminiu, valorile parametrilor fotovoltaici indicate de instalațiile de măsurare erau semnificativ mai mici. Marja de eroare a datelor prezentate în Tabelul 5.1 este de $\pm 5\%$. Semnul „-” denotă faptul că parametrul fotovoltaic dat nu mai putea fi măsurat pentru dispozitivul respectiv, de cele mai multe ori din cauza deteriorării sale. Iluminarea era efectuată de fiecare dată dinspre contactul/electrodul de aluminiu.

Tabelul 5.1 Evoluția în timp a valorilor J_{sc} și U_{CD} la păstrarea în aer a dispozitivelor fotovoltaice.

Tipul stratului semiconductor		Intervalul de timp după extragerea probelor din vid											
		~1min	10min	0,5h	2h	4h	24h	48h	120h	240h	14Z	30Z	6L
1A	$J_{SC}, \mu A$	20	80	120	100	90	80	60	40	20	12	8	2
	U_{CD}, V	0.6	0.65	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.65	0,65	0.65	0.6	0.6
1D	$J_{SC}, \mu A$	80	200	300	300	280	260	240	-	-	-	-	-
	U_{CD}, V	0.6	0.65	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.65	0,65	0.65	0.6	0.6
1E	$J_{SC}, \mu A$	100	220	400	400	380	360	280	260	-	-	-	-
	U_{CD}, V	0.6	0.65	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0,65	0.65	0.6	0.6
2A	$J_{SC}, \mu A$	50	180	200	192	180	150	120	80	60	40	20	4
	U_{CD}, V	0.9	0.95	1.03	1.02	1	1	0.95	0.92	0,9	0.85	0.8	0.8
2D	$J_{SC}, \mu A$	80	250	450	440	420	400	380	320	-	-	-	-
	U_{CD}, V	0.8	0.9	0.92	0.92	0.9	0.9	0.85	0.8	-	-	-	-
2E	$J_{SC}, \mu A$	120	280	500	480	480	450	400	380	-	-	-	-
	U_{CD}, V	0.82	0.88	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8	-	-	-	-
3A	$J_{SC}, \mu A$	200	540	600	600	580	540	-	-	-	-	-	-
	U_{CD}, V	0.8	0.88	0.9	0.9	0.9	0.8	-	-	-	-	-	-
4A	$J_{SC}, \mu A$	240	650	720	720	680	640	620	540	-	-	-	-
	U_{CD}, V	0.85	0.9	0.92	0.92	0.9	0.9	0.9	0.9	-	-	-	-

Încercările de a construi în formă grafică caracteristicile curent-tensiune la iluminare pentru dispozitivele date nu s-au soldat cu succes, deoarece au fost efectuate și o serie de alte măsurări în care s-a exclus stratul de lipici conductor dintre catod și folia de aluminiu, precum și stratul superior de lipici epoxidic. De asemenea, au fost efectuate măsurări la iluminarea dispozitivelor din ambele părți și, în continuare, vom aduce explicații asupra constatărilor 1-4 care au fost înregistrate în urma investigațiilor experimentale și care au fost enumerate mai sus. Îmbunătățirea comportamentului fotovoltaic al dispozitivelor, la păstrarea acestora în aer, a fost observată și în lucrările altor cercetători [110, 209-211]. În investigațiile minuțioase asupra dispozitivelor pe bază de MgPc cu electrozi din Al și Ag, Fedorov și Benderskii au atribuit aceste îmbunătățiri disociației excitonilor pe centrele formate de către moleculele de oxigen care pătrund în straturile de metalftalocianină și acționează totodată ca

acceptori, mărind astfel conductivitatea volumică a materialului semiconductor. De asemenea, o serie de alte studii au demonstrat că oxigenul este relativ ușor absorbit în straturile de MePc și influențează considerabil conductivitatea electrică a acestora [212-215]. Astfel de îmbunătățiri se produc pe parcursul diferitor intervale de timp (în funcție de compoziția și grosimea stratului) până la o anumită limită, iar la expunerea dispozitivelor la lumină se înregistrează valori maxime tranzitorii ale J_{SC} , care scad până la valori stabile în alte anumite intervale de timp. Principala funcție a oxigenului absorbit este furnizarea de noi stări acceptoare, ceea ce cauzează o deplasare a nivelului Fermi mai aproape de banda de valență. Captarea electronilor de către aceste „capcane de oxigen” contribuie la producerea golurilor în straturile de ZnPc procesate, care, la rândul lor, contribuie la creșterea conductivității electrice a straturilor respective. Speciile anionice ce conțin oxigenul dat, pot lua formele O_2^- , O^{2-} , sau OH^- și ar putea fi mobile, manifestând tendința de a migra spre catodul din aluminiu, oxidându-l treptat până la o anumită limită. Acest strat de oxid format treptat, în corelație cu speciile anionice prezente contribuie la micșorarea treptată a potențialului intern de difuzie V_D , care, după cum au demonstrat măsurările, afectează mai puțin valorile tensiunii de circuit deschis U_{CD} , dar influențează semnificativ asupra celor ale densității curentului de scurtcircuit J_{SC} , manifestându-se sub forma unor semnale tranzitorii. Efectul principal al stratului interfacial de oxid constă în modificarea coeficientului de transmisie pentru tunelarea electronilor. La grosimi mai mici de 40 Å ale stratului dat de oxid de aluminiu, care mai degrabă este unul izolator (sau aproape izolator) decât conductor, tunelarea electronilor prin el se poate produce ușor și fotocurentul nu este serios afectat [216]. Dacă însă, dispozitivele sunt menținute mai mult timp în aer și grosimea stratului de oxid devine mai mare de 40 Å, fotocurentul începe să fie semnificativ diminuat și dependența sa de intensitatea luminii poate deveni neliniară, până la momentul când stratul de oxid atinge valoarea limită de aproximativ 65 Å și fotocurentul atinge o valoare semnificativ mai mică, dar stabilă.

Așadar, conchidem că oxigenul atmosferic, absorbit în straturile procesate de ZnPc (dopate și nedopate) din toate dispozitivele fotovoltaice obținute în lucrarea noastră, posedă două efecte principale cu manifestări contrare asupra parametrilor fotovoltaici: 1. Mărirea numărului de stări acceptoare care contribuie la mărirea concentrației golurilor în toate straturile ce conțin ZnPc și, respectiv, la îmbunătățirea conductivității electrice a acestora. 2. Formarea stratului interfacial de oxid de aluminiu între electrodul de aluminiu și stratul de semiconductor organic, care, după depășirea unei anumite valori-limită a grosimii, contribuie la diminuarea semnificativă a fotocurentului.

5.2. Proprietățile fotoelectrice ale structurilor de tip Schottky ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/Al.

Caracteristicile J-U ale dispozitivelor la iluminare au fost măsurate prin aplicarea unei tensiuni pe dispozitiv, cu polaritate pozitivă la ITO și polaritate negativă la aluminiu (Al). În Figura 5.1 sunt prezentate caracteristicile J-U a două dispozitive fotovoltaice obținute pe baza straturilor subțiri procesate din soluție saturată de ZnPc: I₂/FA (4:1) și tratate la 300 °C în aer, pe durata unui interval de timp de 30 min. Măsurările s-au efectuat în condițiile AM1.5 (100 mW / cm²), la temperatura de 300 K, cu iluminarea dispozitivelor dinspre ITO. Valorile U_{CD} ale acestor dispozitive cu grosimi de 8.0 μm și 6.2 μm, potrivit datelor experimentale ilustrate în figură sunt de 1.03 V și, respectiv, de 0.97 V. Atribuim această tensiune de circuit deschis înaltă: (1) reducerii formării stărilor de suprafață, (2) reducerii difuziei electrodului, (3) reducerii pierderilor mecanismului de tunelare a purtătorilor de sarcină electrică pe întreaga interfață și (4) apariției și prezenței ulterioare a stratului interfacial de oxid de aluminiu.

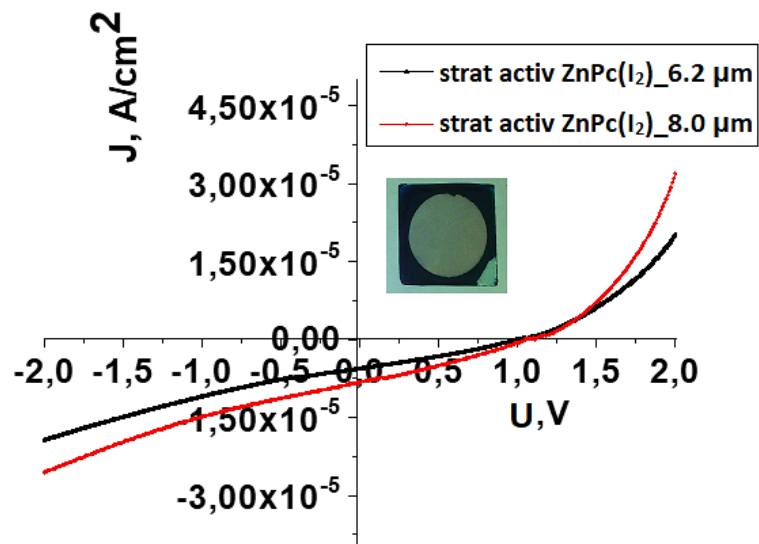


Fig. 5.1. Caracteristicile J-U pentru dispozitivele fotovoltaice sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/Al, cu straturile subțiri de ZnPc:I₂ procesate din soluție prin metoda picăturii.

În principiu, pentru o barieră Schottky ideală, la iluminare intensă U_{CD} ar trebui să se apropie de valoarea potențialului intern de difuzie V_D (curbarea benzilor [207, 217-219]) care este descris de ecuația:

$$eV_D = \Phi_S - \Phi_M, \quad (5.2)$$

în care Φ_S și Φ_M reprezintă lucrul de extracție pentru semiconductor și, respectiv, pentru metal. În realitate însă, valorile U_{CD} sunt, de obicei, mai mici decât cele estimate teoretic. Dat fiind faptul că dispozitivele fotovoltaice cu contacte de aluminiu sunt departe de a fi ideale și, ținând cont de existența

căderii de tensiune reziduale [111,217], valorile U_{CD} pentru majoritatea dispozitivelor obținute în lucrarea dată sunt surprinzător de mari (0.8V→1.03V). Cel mai probabil, aceste valori aparent mărite ale fotovoltaicului trebuie să fie asociate prezenței stratului interfacial de Al_2O_3 .

Analiza curbelor J-U a permis și estimarea parametrilor fotovoltaici: densitatea curentului de scurtcircuit (J_{SC}), factorul de umplere (FF) și eficiența (η). Valorile parametrilor fotovoltaici (măsurări fără prezența lipiciului conductor și a celui epoxidic) pentru cele mai bune dispozitive sunt prezentate în Tabelul 5.2. Datele experimentale obținute au fost comparate cu cele din literatură pentru dispozitivele obținute pe bază de ZnPc evaporat [109].

Tabelul 5.2. Parametrii fotovoltaici U_{CD} , J_{SC} , FF și η pentru dispozitivele de tip Schottky pe bază de ZnPc:I₂/FA de grosimi 8 μ m și 6.2 μ m

Parametrii fotovoltaici	Metoda evaporării termice [109]	Metoda picăturii (dispozitive cu grosimi 8.0 μ m și 6.2 μ m, respectiv)	
U_{CD} (V)	0.89	1.03	0.97
J_{SC} (μ A·cm ⁻²)	2.8	8.2	5.6
FF		0.35	0.23
η , %		0.3	0.125

Valorile obținute pentru tensiunea de circuit deschis și densitatea curentului de scurtcircuit sunt mai mari decât în cazul dispozitivelor obținute prin evaporare termică în vid. Valorile estimate ale $FF=0.35$ și $\eta=0.3\%$ sunt cele mai ridicate pentru ZnPc cu grosimea de 8.0 μ m. Pentru dispozitivele cu straturi mai subțiri, a fost observată o valoare mai mică a U_{CD} . Valoarea modestă a eficienței de conversie a fost obținută din cauza valorilor mici ale FF și a densității de curent. Conform teoriei, FF este afectat de rezistența serie (r_S) și cea de șunt (r_{SH}) conform relației [220]:

$$FF = FF_0 \left\{ (1 - 1.1r_S) + \frac{r_S^2}{5.4} \right\} \left\{ 1 - \frac{U_{CD} + 0.7 FF_0}{U_{CD} r_{SH}} \left[(1 - 1.1r_S) + \frac{r_S^2}{5.4} \right] \right\}, \quad (5.3)$$

unde FF_0 –factorul de umplere în absența rezistenței serie, U_{CD} –tensiunea de circuit deschis.

Principalul impact al rezistenței serie este reducerea factorului de umplere, deși valori excesiv de mari pot reduce și densitatea curentului de scurtcircuit. Deci, în cazul nostru eficiența de conversie a dispozitivelor este mai degrabă afectată de valoarea mai mare a rezistenței serie a dispozitivului (1, 6 $M\Omega \cdot cm^2$), decât de valoarea rezistenței șunt (4.5 $k\Omega \cdot cm^2$). Probabil, valorile modeste ale densității curentului de scurtcircuit, în afară de valoarea mare a rezistenței serie, mai pot fi atribuite și diferitelor mecanisme de recombinare din dispozitive. Comparând valorile J_{SC} din tabelul 5.2, obținute pentru

dispozitivele de tip Schottky la iluminarea acestora dinspre ITO, cu valorile J_{sc} din tabelul 5.1, obținute pentru aceleași dispozitive la iluminarea dinspre contactul de aluminiu, constatăm o diminuare clară a răspunsului fotovoltaic în cazul iluminării probelor dinspre contactul inferior. Analiza comparativă a rezultatelor obținute cu datele din literatura de specialitate, sugerează că întârzierea și diminuarea răspunsului fotovoltaic la iluminarea probelor dinspre contactul din partea ITO sunt determinate de un efect de filtrare optică a stratului semiconductor de ZnPc procesat din soluție [221, 222].

Doar purtătorii de sarcină din regiunea de sarcină spațială a joncțiunii Schottky și cei din imediata apropiere a ei posedă o mai mare probabilitate de a fi colectați în circuitul extern și, practic, doar excitonii produși în aceste regiuni pot difuza în zona de barieră și disocia în purtători de sarcină colectabili. Rata de generare G a purtătorilor de sarcină la distanța x de suprafața iluminată este proporțională valorii $\alpha \cdot \exp(-\alpha x)$, în care α este coeficientul de absorbție al stratului de ZnPc procesat din soluție. În cazul iluminării probelor cu lumină monocromatică dinspre contactul de jos, valoarea lui G este redată de [221, 223]

$$G = \int_0^{d-l_b} \phi I_0 \alpha \exp(-\alpha x) \exp[-(d-l_b-x)/L] dx + \int_{d-l_b}^d \phi I_0 \alpha \exp(-\alpha x) dx \quad (5.4)$$

$$G = \phi I_0 \left[\left(\frac{\alpha}{\alpha-\beta} \right) \{ \exp[-\beta(d-l_b)] - \exp[-\alpha(d-l_b)] \} + \exp(-\alpha d) [\exp(\alpha l_b) - 1] \right], \quad (5.5)$$

unde $\beta = 1/L$, L - lungimea de difuzie a purtătorului de sarcină/ excitonului, l_b –lățimea barierei, ϕ – eficiența cuantică a generării purtătorilor de sarcină, I_0 intensitatea luminii incidente, iar d este grosimea stratului de ZnPc procesat din soluție. Primul termen în ecuațiile (5.4) și (5.5) se referă la excitarea produsă în volumul stratului, iar cel de-al doilea descrie efectul luminii absorbite în barieră.

În cazul incidenței luminii monocromatice pe dispozitive dinspre contactul de Al, rata generării purtătorilor de sarcină are forma

$$G = \phi I_0 [1 - \exp(-\alpha l_b)] + \phi I_0 \left[\left(\frac{\alpha}{\alpha+\beta} \right) \exp(\beta l_b) \times \{ \exp[-(\alpha+\beta)l_b] - \exp[-(\alpha+\beta)d] \} \right], \quad (5.6)$$

unde primul termen se referă la purtătorii de sarcină generați în barieră, iar cel de-al doilea (care în acest caz este neglijabil de mic) se referă la purtătorii de sarcină sau excitonii produși în volum.

În condițiile de măsurare cu lumina naturală, sau cu cea nemonocromatică provenită de la o sursă artificială, stabilirea eficienței cuantice și a ratelor de generare a purtătorilor de sarcină este o problemă dificilă.

La iluminarea din partea ITO a dispozitivelor de tip diodă Schottky ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/Al, lumina incidentă este absorbită de stratul de ZnPc. Fotonii absorbiți duc

la generarea perechilor legate electron-gol în stratul absorbant, numite excitoni. O parte din acești excitoni difuzează spre interfața ZnPc/Al unde disociază în electroni și goluri. Datorită câmpului electric de la interfață golurile generate se mișcă prin stratul de ZnPc și sunt apoi colectate de electrodul ITO. Aceasta prezintă un curent $I_{LUMINĂ} = I_L$, care, în prezența unei sarcini externe finite, face ca ITO să fie încărcat pozitiv în raport cu electrodul de aluminiu, polarizând dioda Schottky prin potențialul electric V_F . Aceasta provoacă o injecție de goluri de la ITO la ZnPc și de electroni de la aluminiu la ZnPc, rezultând un curent de pierderi I_F într-o direcție opusă I_L . Diferența $I_L - I_F$ este curentul furnizat de celulele solare către consumator. Atunci când rezistența consumatorului este infinită (circuit deschis), $I_L - I_F = 0$ și $V_F = U_{CD} =$ tensiune de circuit deschis. În mod evident, U_{CD} nu poate depăși potențialul electric intern (V_{bi}), unde $eV_{bi} = \Phi_S - \Phi_M$. În cazul nostru, V_{bi} va fi diferența dintre nivelul de energie HOMO al stratului donor (ZnPc) și lucrul de extracție al metalului (Al). Valoarea lui V_{bi} este egală cu 1.09 V. Imaginea SEM a secțiunii transversale și diagrama energetică a celulei solare sticlă / ITO / PEDOT: PSS/ZnPc (I_2)/Al este prezentată în Fig. 5.2 (a, b).

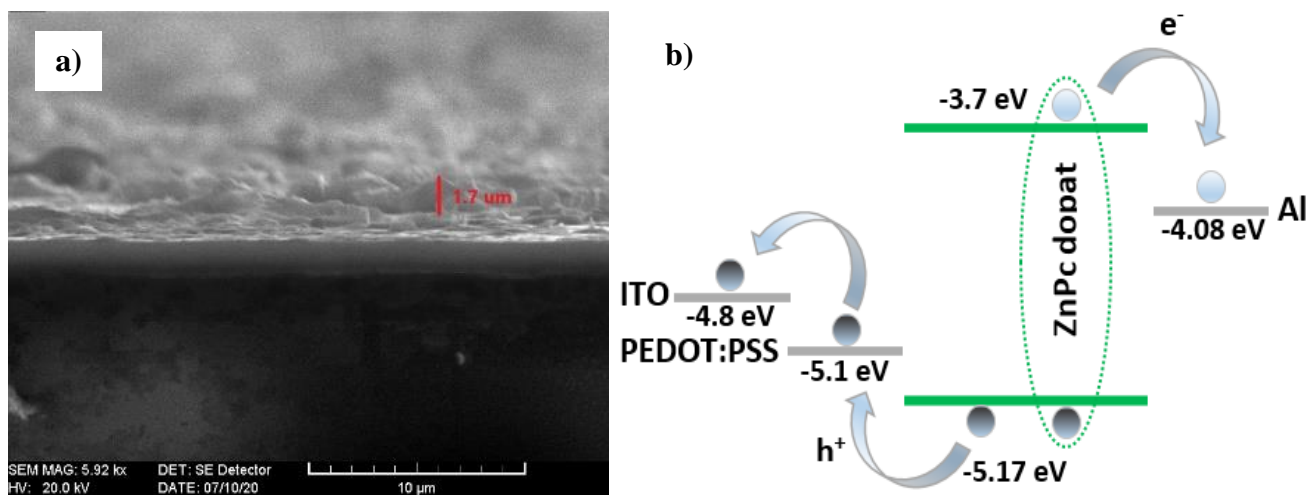


Fig. 5.2. Imaginea SEM a secțiunii transversale (a) și schema diagramei energetice (b) pentru dispozitivul fotovoltaic sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc: I_2 /Al, procesat din soluție. [224]

Notabil este faptul că dacă se calculează randamentele dispozitivelor fotovoltaice, utilizând valorile prezentate în Tabelul 5.1, atunci valorile η pentru unele dispozitive se apropie de 1%, iar pentru altele sunt chiar depășite, chiar și pentru aceeași valoare mică de 30% a FF (cu toate că în timpul cercetărilor pentru numeroase dispozitive au fost înregistrate și valori mai mari ale FF). De aceea, este indispensabil necesar ca în cercetările viitoare să fie rezolvată definitiv problema fragilității contactelor de Al și problema împiedicării oxidării catodului. O soluție în acest sens ar fi încapsularea

ermetică a dispozitivelor după un anumit interval de timp în care are loc absorbția până la o anumită limită a oxigenului atmosferic în straturile de ZnPc procesate din soluție pentru mărirea numărului de stări acceptoare, dar nu mai continuă îngroșarea stratului interfacial de Al_2O_3 . [225]. O altă soluție ar fi depunerea unui strat subțire (1-5 nm) de LiF între faza semiconductoare de ZnPc (dopat, nedopat și/sau combinat cu PTCDI)/FA și electrodul de aluminiu [226, 227] Un astfel de strat, pe de o parte ar bloca migrația speciilor anionice oxigenate din stratul semiconductor spre catodul de aluminiu și ar împiedica astfel oxidarea acestuia, iar pe de altă parte ar funcționa ca colector și strat transportator mai eficient de electroni [228].

De asemenea, s-a studiat influența nivelului de dopare cu iod a straturilor de ZnPc asupra parametrilor fotovoltaici. În Figura 5.3 este ilustrată caracteristica curent-tensiune a structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc: I_2 /Al în dependență de diferite proporții ale iodului.

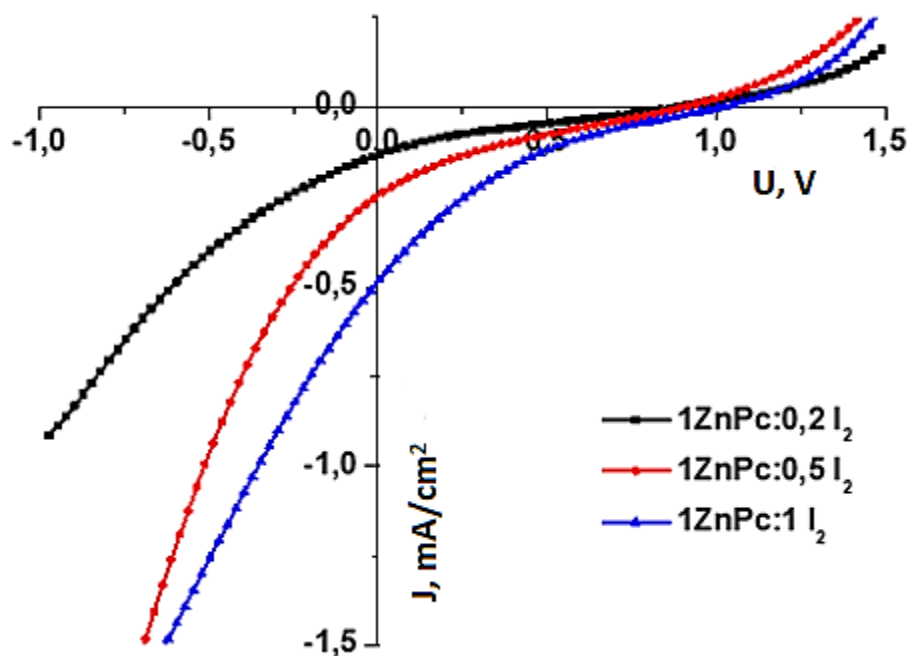


Fig. 5.3. Caracteristica $J = f(U)$ pentru dispozitivul fotovoltaic sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc: I_2 /Al, în condiții de iluminare AM1.5, 300 K.

Parametrii fotovoltaici, cum ar fi: U_{CD} , J_{sc} , FF , R_s și R_{sh} sunt prezentați în Tabelul 5.3. Se constată că, odată cu creșterea concentrației iodului, crește atât tensiunea circuitului deschis, cât și densitatea curentului electric. Densitatea curentului de scurtcircuit crește direct proporțional cu concentrația de I_2 . De asemenea, se observă o scădere a rezistenței serie și o creștere a rezistenței șunt.

Tabelul 5.3. Parametrii fotovoltaici U_{CD} , J_{SC} , FF , R_s și R_{sh} ai structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/Al în funcție de diferite proporții ale iodului.

Probele	U_{CD} , V	J_{SC} , mA/cm ²	$R_s \cdot 10^4$, Ohm·cm ²	$R_{sh} \cdot 10^4$, Ohm·cm ²	FF
1ZnPc:0.2I₂	0.89	0.13	14.2	8.3	0.18
1ZnPc:0.5I₂	0.91	0.25	9.3	3.5	0.17
1ZnPc:1I₂	1.02	0.49	7.9	8.8	0.13

În Figura 5.4 este prezentată caracteristica curent-tensiune a dispozitivului fotovoltaic ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/Al în funcție de nivelul de iluminare, iar parametrii fotovoltaici sunt prezentați în Tabelul 5.4. Conform teoriei clasice densitatea curentului de scurtcircuit în celula solară (la $U = 0$) depinde de numărul de electroni care sunt excitați în banda HOMO, care este proporțional cu radiația solară incidentă, pe când tensiunea la circuit deschis este practic independentă de energia incidentă.

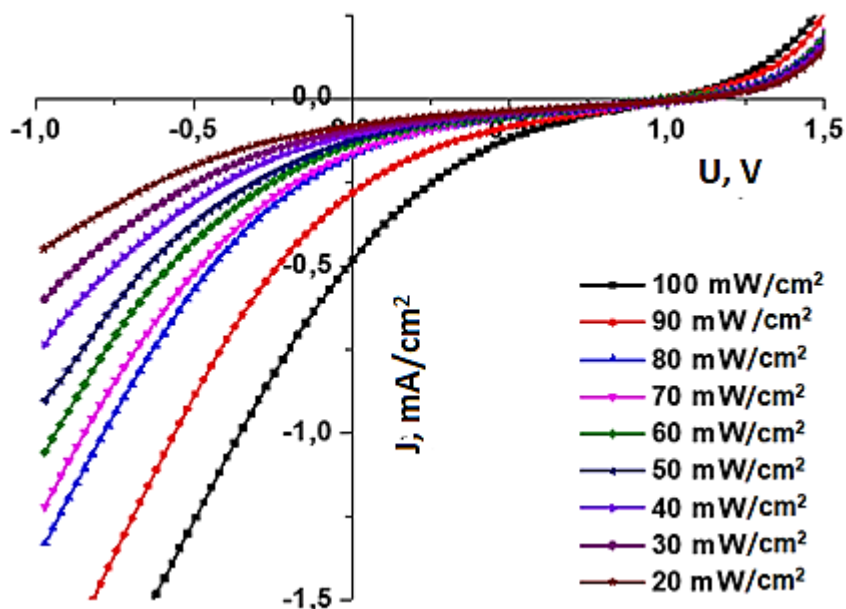


Fig. 5.4. Caracteristica curent-tensiune a structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/Al în dependență de intensitatea luminii incidente.

Din Tabelul 5.4 se observă că la micșorarea intensității luminii incidente de la 100 mW/cm² la 20 mW/cm² tensiunea circuitului deschis se modifică nesemnificativ, iar densitatea curentului de scurtcircuit scade de la 0.49 mA/cm² la valoarea de 0.08 mA/cm². Cu creșterea nivelului intensității luminii incidente I_0 crește atât rezistența serie cât și cea de șunt. Rezistența serie înglobează contribuția

Tabelul 5.4. Parametrii fotovoltaici U_{CD} , J_{sc} , FF, R_s și R_{sh} ai structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/Al în funcție de iluminare

I_λ , mW/cm ²	U_{CD} , V	J_{sc} , mA/cm ²	R_s , *10 ⁴ , Ohm·cm ²	R_{sh} *10 ⁴ , Ohm·cm ²	FF
100	1.02	0.49	7.1	5.5	0.13
90	1.01	0.28	6.3	5.5	0.16
80	1.05	0.17	8.2	5.5	0.15
70	1.07	0.16	8.1	5.6	0.17
60	0.99	0.13	8.1	5.5	0.22
50	1.08	0.12	9.3	7.9	0.19
40	1.11	0.11	8.2	8.3	0.21
30	1.08	0.09	9.1	10.5	0.22
20	1.09	0.08	9.4	10.7	0.19

tuturor elementelor rezistive din dispozitiv, a contactelor ohmice și a interfeței semiconductor/contact. Pentru a mări și stabili densitatea curentului de scurtcircuit trebuie de evitat, pe cât este posibil, pierderile prin recombinare de la interfața semiconductor/metal, cât și de a îmbunătăți parametrii de material, în special produsul $\mu\tau$, adică produsul dintre mobilitatea de difuzie (μ) și timpul de viață (τ) a purtătorilor de sarcină electrică. Deci, grosimea optimă a unui strat, în care au loc și absorbția fotonilor și pierderi prin recombinare, depinde de produsul $\mu\tau$ și de valoarea coeficientului de absorbție.

Un alt parametru important al dispozitivelor fotovoltaice este eficiența cuantică externă (EQE). Eficiența cuantică $Q(\lambda)$ se definește ca numărul de perechi electron-gol generate și separate $n(\lambda)$ către numărul total de fotoni incidenti $N(\lambda)$ absorbiți pe suprafața probei în condiții de scurtcircuit:

$$Q(\lambda) = \frac{n(\lambda)}{N(\lambda)} \cdot 100\% \quad (5.7)$$

Eficiența cuantică externă la iluminarea cu lumină monocromatică de lungime de undă (λ), se exprimă ca:

$$EQE(\lambda) = \frac{I_{sc}(\lambda)hc}{q\lambda P_\lambda} \quad (5.8)$$

unde I_{sc} —intensitatea curentului de scurtcircuit, h —constanta Planck, P_λ - puterea luminii incidente [229].

În Figura 5.5 este ilustrată distribuția spectrală a eficienței cuantice a structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/Al în funcție de lungimea de undă la iluminarea prin componenta cu bandă largă ITO. Caracteristica spectrală este cuprinsă între energiile fotonilor $E = 1.2$ eV și $E = 1.83$ eV. Observăm că toți fotonii cu $\lambda > 350$ nm ($E < 1.2$ eV) sunt absorbiți în ZnPc, valorile maxime fiind

situate la 420 nm cu valoarea eficienței cuantice de aproximativ 3.0%. Maximul semnalului situat la 610 nm la fel corespunde absorbției în ZnPc.

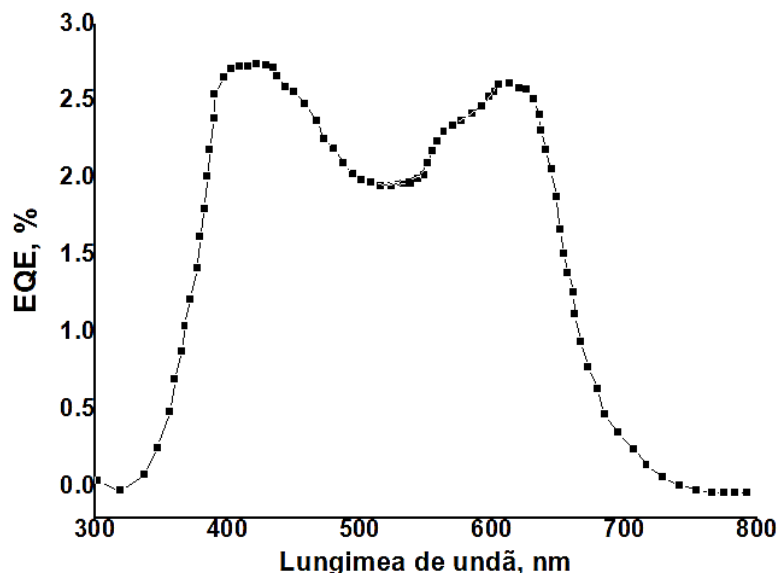


Fig. 5.5. Distribuția spectrală a eficienței cuantice a structurii ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/Al

Eficiența cuantică scăzută a dispozitivelor de tipul dat sugerează că câmpul electric rezultat din diferența lucrurilor de extracție între ITO și Al contribuie slab la disocierea excitonilor generați în stratul activ, rata recombinării electronilor cu golurile fiind una înaltă. Totodată, din grafic deducem că adăugarea în straturile active a unui component cu absorbantă înaltă pe diapazonul 350-550 nm ar contribui semnificativ la îmbunătățirea eficienței cuantice. În calitate de astfel de component, pentru investigațiile din cadrul acestei lucrări a fost selectat compusul din familia perilenei Bis-3-pentyl-PTCDI (EP-PDI), pentru care au fost observate maxime de absorbție la 457, 488 și 524 nm în diclorometan [230]. Contribuția acestui component asupra EQE a dispozitivelor obținute, precum și alte efecte datorate prezenței sale în straturile procesate, vor fi analizate și descrise în subcapitolul următor.

5.3. Proprietățile fotoelectrice ale structurilor pe baza heterojoncțiunii în volum ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂/PTCDI/Al.

Eficiența dispozitivului de tip heterojoncțiune planară e limitată de lungimea de difuzie a excitonului care, în cazul majorității semiconductorilor organici, este de ~3–10 nm. Volumul activ al unui asemenea tip de celulă solară e limitat la o zonă foarte aproape de interfață, insuficientă pentru a absorbi radiația solară. Ca urmare s-a găsit soluția nanostructurării materialelor, astfel încât domeniul activ să fie de ordinul de mărime a două lungimi de difuzie excitonică. Existența unei heterojoncțiuni

de ordinul de mărime al lungimii de difuzie excitonice conduce la separarea în purtători liberi a tuturor excitonilor – heterojoncțiunea de volum. BHJ se formează dintr-un strat subțire obținut prin metoda centrifugării sau cea a picăturii, din soluții compuse dintr-un material donor și un material acceptor dizolvate într-un solvent comun. În lucrarea de față straturile active pentru BHJ s-au procesat din soluții saturate obținute prin dizolvarea în acid fomic a ZnPc care joacă rolul de donor, PTCDI care joacă rolul de acceptor și I₂ în calitate de dopant. În Figura 5.6 este prezentată diagrama energetică schematică pentru dispozitivul de tipul ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂:PTCDI/Al, în care stratul

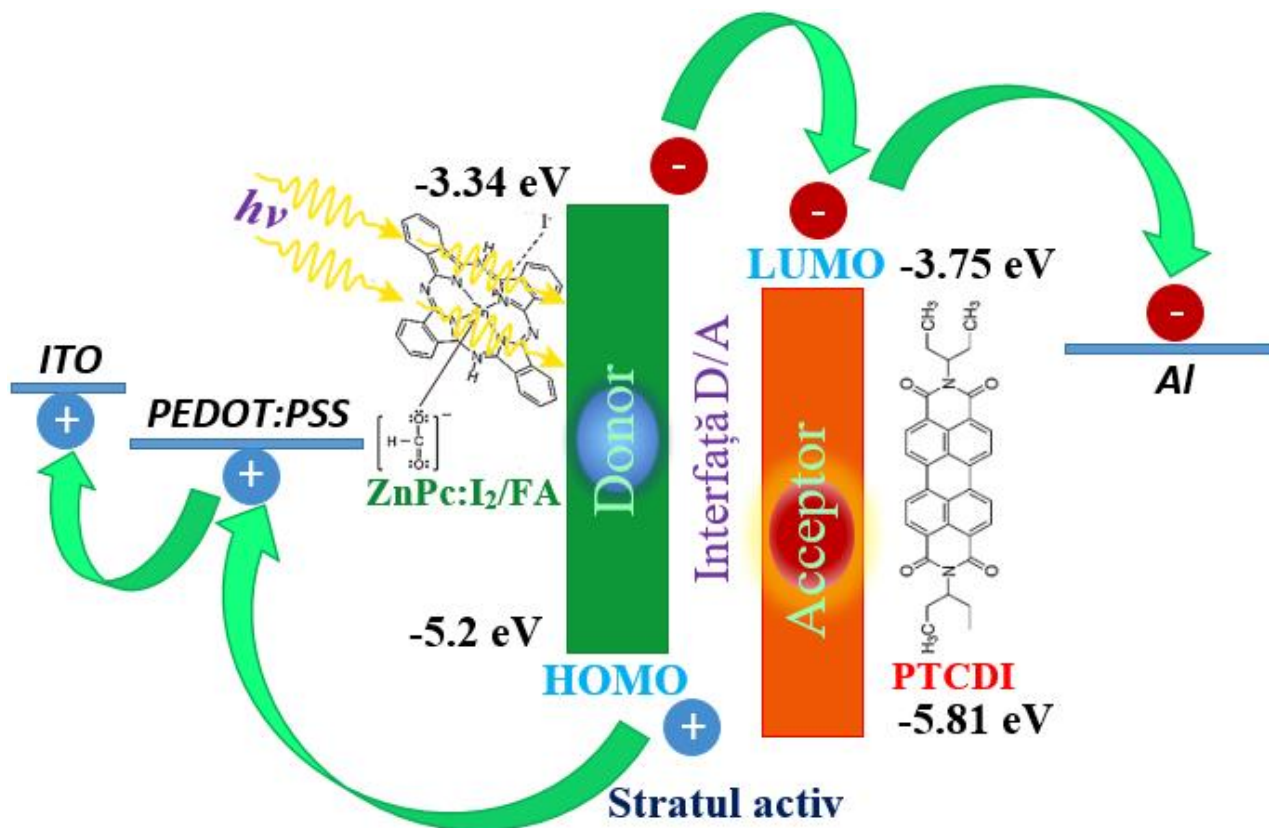


Fig. 5.6. Diagrama energetică schematică pentru dispozitivul ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂:PTCDI/Al.

activ a fost depus prin metoda picăturii la temperatura camerei. Fotonii absorbiți în stratul activ contribuie la generarea excitonilor în materialul donor (ZnPc:I₂/FA), care difuzează prin materialul dat și în cazul în care ajung în regiunea interfeței D/A disociază. Câmpul creat de diferența dintre nivelele LUMO al donorului (-3.34 eV) și cel al acceptorului (-3.75 eV) asigură transferul electronilor către PTCDI. Ulterior, electronii sunt transportați prin materialul acceptor către electrodul de aluminiu, iar transportul golurilor se realizează prin materialul donor spre ITO.

În Figura 5.7 sunt prezentate caracteristicile curent-tensiune ale dispozitivelor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂:PTCDI/Al în funcție de volumul soluției de ZnPc:PTCDI dopată cu I₂, utilizat pentru depunerea stratului subțire (grosimea stratului). Parametrii fotovoltaici sunt prezentați în Tabelul 5.5.

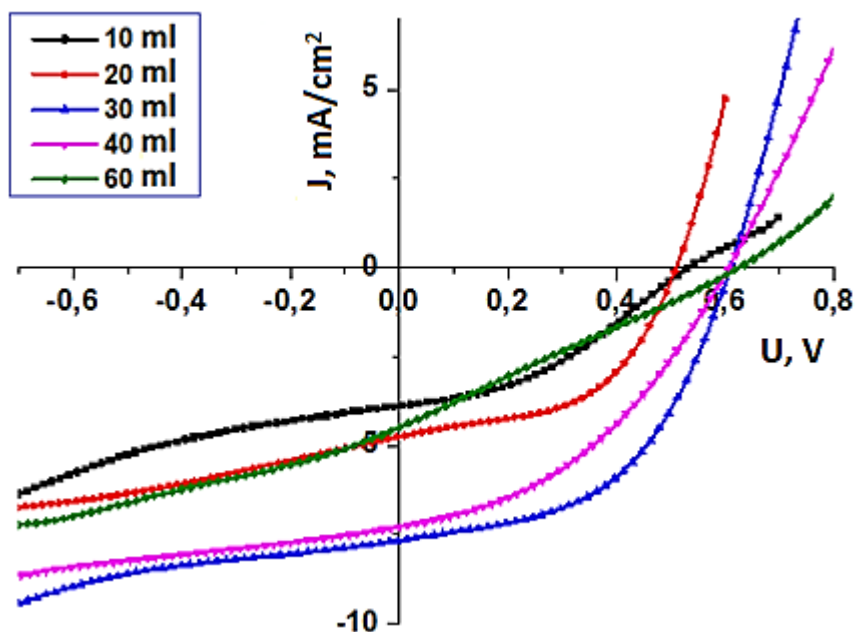


Fig. 5.7. Caracteristici curent-tensiune ale structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂:PTCDI /Al de grosimi diferite, la iluminare în condițiile AM1.5 (100 mW / cm²), la temperatura de 300 K.

Tabelul 5.5 Parametrii fotovoltaici J_{sc}, U_{cd}, FF și η ai structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂:PTCDI/Al în funcție de grosimea stratului (volumul soluției) ZnPc:I₂:PTCDI

Volumul soluției, ml	J _{sc} , mA/cm ²	U _{cd} , V	FF, %	η, %	R _s , Ohm·cm ²	R _{sh} , Ohm·cm ²
1	3.9	0.53	37.2	0.8	113.2	529.0
2	4.7	0.51	50.9	1.2	21.0	307.9
3	7.6	0.61	51.3	2.4	19.8	458.8
4	7.3	0.60	40.9	1.8	35.1	405.7
6	4.6	0.62	24.8	0.7	109.3	161.1

Se observă că odată cu creșterea grosimii stratului, tensiunea circuitului deschis inițial scade, iar mai apoi începe să crească. Densitatea curentului de scurtcircuit crește odată cu creșterea grosimii (cantității de soluție) iar la grosimea cea mai mare scade brusc și atinge valoarea 4.6 mA/cm². Acest curent corespunde celei mai mari valori a tensiunii circuitului deschis de 0.62 V. Pentru îmbunătățirea parametrilor fotovoltaici, în cercetările viitoare se intenționează depunerea, prin evaporare termică, a unui strat subțire (1-5 nm) de Ag între ZnPc (dopat, nedopat și/sau combinat cu PTCDI)/FA și electro-

dul de aluminiu. Un astfel de strat, analogic celui de fluorură de litiu, pe de o parte blochează migrația speciilor anionice oxigenate din stratul semiconductor spre catodul de aluminiu și împiedică astfel oxidarea acestuia, iar pe de altă parte funcționează ca colector și strat transportator mai eficient de electroni. Totodată, conform estimărilor teoretice, un astfel de strat trebuie să mai contribuie și la mărirea tensiunii de circuit deschis. În Figura 5.8 este ilustrată caracteristica curent-tensiune ipotetică a structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂:PTCDI /Al cu strat de Ag între stratul de ZnPc:I₂:PTCDI și Al.

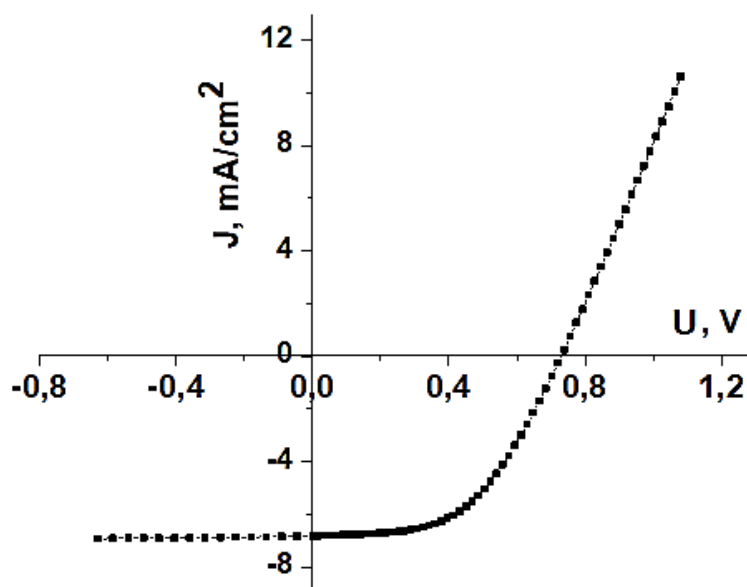


Fig. 5.8. Caracteristica curent-tensiune a structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂:PTCDI /Ag/Al.

Conform estimărilor, introducerea Ag între stratul de ZnPc:I₂:PTCDI și Al ar conduce la creșterea tensiunii de circuit deschis de la 0,62 V până la 0,73V. Densitatea curentului de scurtcircuit s-ar micșora de la 7,6 mA/cm² până la 6,82 mA/cm². Randamentul de conversie a energiei solare în energie electrică, îmbunătățindu-se numai cu 0,1 % ar atinge valoarea de 2,4%.

Eficiența cuantică externă (EQE) pentru structura de tipul ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂:PTCDI/Al este ilustrată în Figura 5.9. Studiarea distribuției eficienței cantice externe a arătat, că domeniul fotosensibilității este cuprins între lungimile de undă 300 nm și 800 nm. Fotosensibilitatea structurii ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂:PTCDI/Al este mai înaltă în domeniul de la 450 nm până la 800 nm, iar cu creșterea grosimii stratului absorbant eficiența cuantică externă se micșorează. Comparând aceste date cu cele din Figura 5.5, remarcăm clar contribuția semnificativă a componentei perilenice asupra măririi EQE de la 3% la aproximativ 10%, precum și asupra deplasării acesteia spre lungimi

de undă apropiate de valoarea de 800 nm, fapt care sugerează posibilitatea investigării amestecurilor de tip ZnPc:I₂:PTCDI ca potențiali candidați pentru utilizarea nu doar în obținerea dispozitivelor fotovoltaice, ci și în terapia fotodinamică [177].

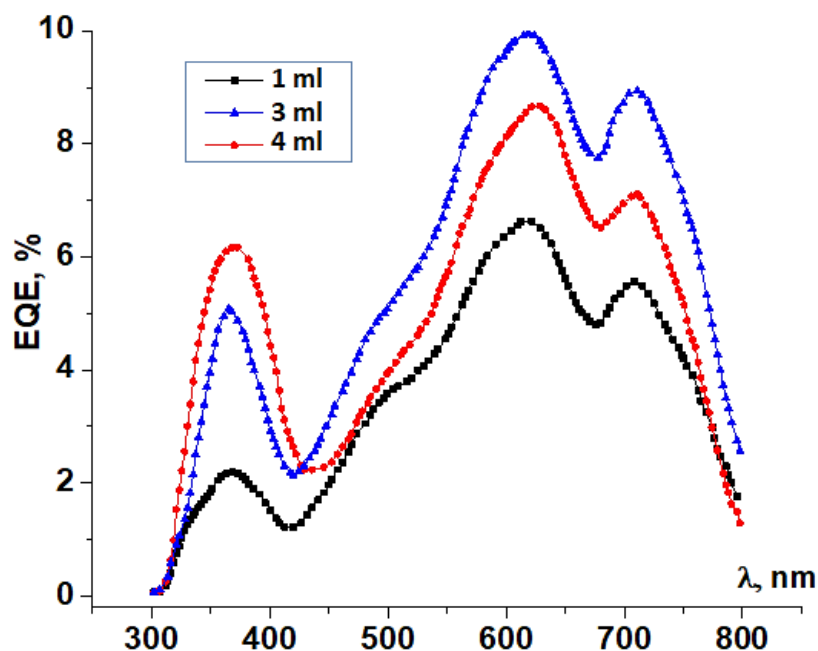


Fig. 5.9. Eficiența cuantică externă (EQE) a structurii ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I₂:PTCDI/Al.

După cum s-a specificat în capitolul 3 al acestei lucrări, eliminarea iodului molecular din straturile semiconductoare depuse se produce la temperaturi de peste 100 °C și tot la temperatura dată începe sublimarea componentei active PTCDI, deaceia, dintre dispozitivele fotovoltaice bazate pe heterojuncțiuni în volum, interes practic prezintă cele în care straturile semiconductoare au fost tratate până la temperaturi care nu depășesc valoarea dată. Presupunem că valorile mai mari ale J_{SC} pentru dispozitivele date se datorează transferului de electroni de la complexele supramoleculare ZnPc(HCOOH)_x sau ZnPc(HCOOH)_xI_y, care acționează în calitate de donori de electroni (Figura 5.10), către componenta activă Bis 3-Pentyl PTCDI (acceptor) în timpul penetrării și absorbției luminii în stratul semiconductor al dispozitivului fotovoltaic [177, 231-233]. Cercetările [234] au arătat că transferul sarcinii fotoinduse într-o astfel de heterojuncțiune are loc într-un timp de ordinul femtosecundelor, mult mai mic decât la alte procese asemănătoare. În plus, sarcinile separate în astfel de compuși sunt metastabile la temperaturi joase. Sarcinile apărute trebuie să fie transportate către electrozii corespunzători în decursul timpului de viață. Transportul sarcinilor este afectat de recombinarea în timpul drumului către electrozi, în special dacă electronii și golurile sunt transportate

prin același material [235]. Purtătorii de sarcină sunt extrași din dispozitiv prin două contacte electrice. Un contact din oxid de ITO cu lucrul de ieșire de aproximativ 4.8 eV se potrivește cu nivelul HOMO din ZnPc (contact pentru goluri), iar un contact din aluminiu cu lucrul de extracție 4.08 eV se potrivește cu LUMO al acceptorului PTCDI (contact pentru electroni).

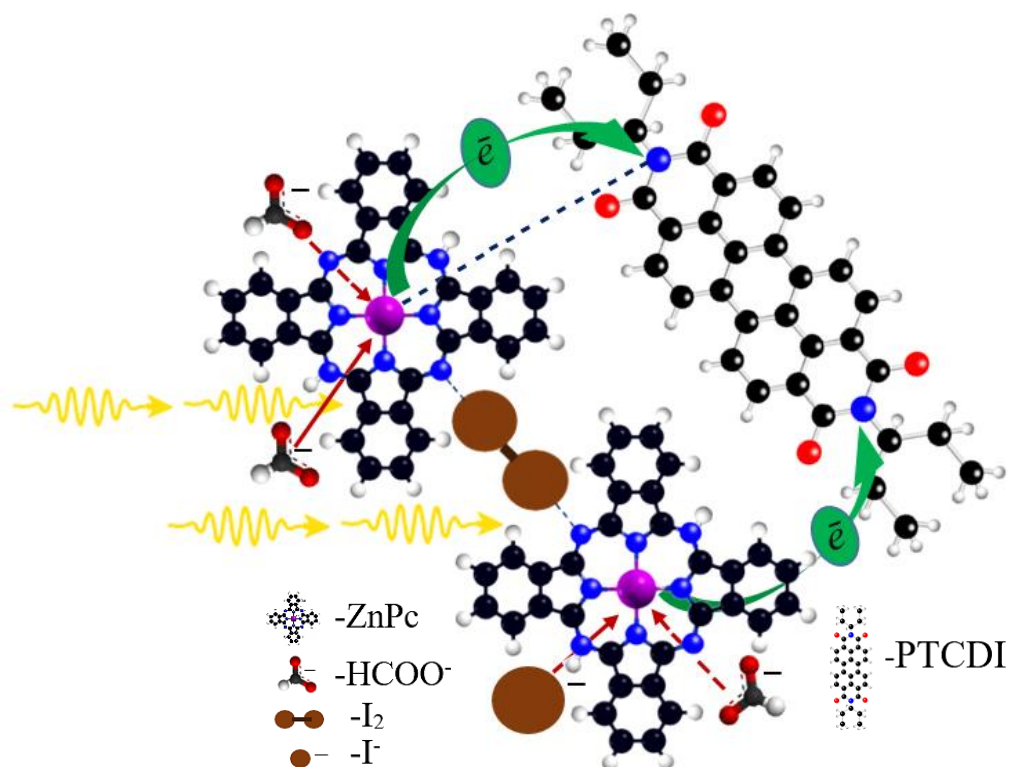


Fig. 5.10. Schema transferului electronic de la complexul supramolecular $\text{ZnPc}(\text{HCOOH})_x\text{I}_y$ (donor) către componenta activă Bis 3-Pentyl PTCDI (acceptor) în timpul penetrării și absorbției luminii în stratul semiconductor al dispozitivului fotovoltaic. [177]

Tensiunea de circuit deschis care apare, este rezultatul direct al abaterii de la starea de echilibru termodinamic în urma deplasării purtătorilor de sarcină generați de radiația solară, sub acțiunea câmpurilor locale, care în cazul semiconductorilor organici se datorează modificării compoziției chimice [235, 236].

5.4 Concluzii la capitolul 5

1. Au fost obținute dispozitive fotovoltaice de tip diodă Schottky sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al și de tip heterojoncțiune în volum sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:PTCDI/Al cu stratul de ZnPc atât nedopat, cât și dopat cu I_2 și au fost estimați parametrii fotovoltaici.
2. Mărirea valorilor tensiunii de circuit deschis (cu cca 15-16%, în funcție de compoziția și grosimea stratului semiconductor) și a densității curentului de scurtcircuit (de cca 4-6 ori) după extragerea dispozitivelor fotovoltaice din vid, se datorează absorbției oxigenului atmosferic în straturile semiconductoare procesate, care contribuie la mărirea numărului de stări acceptoare și a concentrației golurilor în aceste straturi.
3. Formarea stratului interfacial de Al_2O_3 împiedică tunelarea electronilor spre catod și micșorează valorile J_{SC} ale dispozitivelor, dar contribuie asupra măririi U_{CD} cu aproximativ 15%.
4. Întârzierea și diminuarea răspunsurilor fotovoltaice ale dispozitivelor se datorează prezenței unui efect de filtrare a luminii de către straturile active de ZnPc procesate din soluții chimice.
5. Valorile FF sunt afectate semnificativ de valorile mari ale rezistențelor serie din straturile semiconductoare procesate din soluții chimice.
6. Dispozitivele fotovoltaice de tip diodă Schottky sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al cu straturi active procesate din soluții chimice indică tensiunea de circuit deschis aproximativ 1.03 V, care este aproape egală cu valoarea teoretică.
7. Dispozitivele fotovoltaice ITO/PEDOT: PSS/ZnPc (I_2)/Al au o eficiență mai mare decât cele obținute prin metoda evaporării în vid, egală cu 0.3 %.
8. Valorile mai mari (de ordinul miliamperilor) ale J_{SC} pentru dispozitivele de tip heterojoncțiune în volum se datorează transferului de electroni de la complexele supramoleculare $ZnPc(HCOOH)_x$ sau $ZnPc(HCOOH)_xI_y$, care acționează în calitate de donori de electroni, către componenta activă Bis 3-Pentyl PTCDI (acceptor) în timpul penetrării și absorbției luminii în stratul semiconductor al dispozitivului fotovoltaic.
9. Dispozitivele fotovoltaice de tip heterojoncțiune în volum sticlă/ITO/PEDOT: PSS/ZnPc: I_2 :PTCDI/Al au atins un randament de conversie a energiei solare în energie electrică de 2.4 %.

Concluzii generale

1. A fost sintetizată ZnPc din soluția de ftalonitril și nitrobenzen, $ZnCl_2$, oxidul de molibden și DBU. Curățirea s-a efectuat prin sublimarea ftalocianinei de zinc la o presiune reziduală de 10^{-3} mm Hg și temperatură de $500^\circ C$. Structura a fost demonstrată cu ajutorul spectroscopiei FTIR prin prezența celei mai intensive vibrații situată la 715.14 cm^{-1} și altele, prin comparație cu cele prezente în pulberea de ZnPc procurată.
2. În rezultatul analizelor și cercetărilor, în calitate de solvent pentru sinteza straturilor subțiri pe bază de ftalocianină de zinc (ZnPc) a fost selectat acidul formic (FA). A fost elaborat protocolul de măsurare a solubilității utilizând spectrul de absorbție al soluției sintetizate. S-a determinat solubilitatea ZnPc în FA (98%), concentrația soluției saturate și coeficientul molar de extincție. Valoarea concentrației molare pentru soluția saturată de ZnPc/FA constituie $4.32\text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, iar a coeficientului molar de extincție este de $1.85 \cdot 10^5\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
3. Au fost preparate diferite soluții de ZnPc/FA de concentrații $0,0432\text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} - 4,32\text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, pentru clarificarea ulterioară a proceselor de nucleație și creștere. Au fost preparate soluții saturate de ZnPc/FA, (ZnPc + I₂)/ FA, (ZnPc + PTCDI)/FA și (ZnPc + I₂ + PTCDI)/FA pentru sinteza straturilor subțiri prin metoda centrifugării și metoda acoperirii prin picătură.
4. Valoarea estimată a coeficientului de difuzie D , pentru ZnPc/FA atinge 2.42×10^{-10} , iar valoarea numărului Sherwood este 6.9×10^{-3} . Conform datelor obținute, rata de difuzie a particulelor predomină asupra ratei evaporării solventului în straturile depuse prin metoda centrifugării.
5. Au fost obținute straturi semiconductoare subțiri de grosimi $2.1 - 8\ \mu\text{m}$ pentru măsurările ulterioare AFM, XRD, FTIR, RAMAN, XPS, UV-VIS. Analiza mecanismelor de nucleație și creștere în straturile subțiri obținute prin centrifugare și prin metoda picăturii, din perspectiva TCN, DNT, EMLD și DFT, denotă că procesul de nucleație este unul eterogen și decurge la suprafața substratului sau pe impuritățile prezente în sistemul lichid.
6. A fost studiată morfologia straturilor subțiri sintetizate, în baza imaginilor AFM și SEM. În baza modelului de interacțiune solut-solut și solut-substrat au fost analizate și discutate mecanismele de interacțiune intermoleculară și cu substratul ale moleculelor de ZnPc și PTCDI, intensitatea și direcțiile privilegiate ale acestora în procesele de nucleație și creștere. Interacțiunile de tip van der Waals dintre moleculele de ZnPc (k_{mm}) sunt de același ordin de mărime cu interacțiunile dintre moleculele de ZnPc și substrat (k_{ms}), iar interacțiunile dintre moleculele de ZnPc, perpendicular planelor moleculare ($k_{\pi\pi}$), sunt mai pronunțate.

7. Analiza structurală XRD a relevat impactul solventului FA asupra moleculelor de ZnPc rezultat cu formarea complexelor ZnPc-formiat. Mărirea grosimii straturilor subțiri de la 2.1 μm la 8 μm contribuie la mărirea dimensiunilor cristalitelor de la ~50 Å la ~256 Å datorită asocierii unui număr mai mare de particule la suprasaturație și adsorbției suplimentare a unităților de creștere la nanogranulele din stratul preliminar depus .
8. Doparea cu iod contribuie la reorganizarea structurală și la formarea complexelor ZnPcI_x, ZnPc(HCOO⁻)_xI_y. În intervalul de temperaturi 200 – 300 °C are loc tranziția ZnPc în faza stabilă β și eliminarea PTCDI din straturile subțiri nedopate cu iod.
9. Analiza FTIR a confirmat fixarea cationilor de hidrogen, formați la disocierea FA, la atomii de azot nonpirolici din molecula de ZnPC și desorbția ionilor de formiat de la ionul central de zinc la temperaturi de peste 300 °C. Analiza Raman a confirmat eliminarea iodului molecular din straturile subțiri dopate la temperaturi de peste 100 °C.
10. Analiza XPS a confirmat prezența ionului de triiodură I₃⁻ în straturile subțiri sintetizate și conexiunea iodului cu zincul din molecula de ZnPc (semnalul de la 619. 8 eV), autentificând astfel mecanismele de interacțiune propuse pentru particulele prezente în sistemele disperse.
11. S-a constatat că atât straturile de ZnPc nedopate, cât și cele dopate cu iod formează bariere Schottky cu contacte de Al și ITO. Coeficientul de rectificare crește odată cu doparea ZnPc cu iod. Pentru structura ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al cu stratul de ZnPc dopat cu I₂, rezistența $r_d=9 \cdot 10^3 \Omega \cdot m^2$, iar pentru cea cu stratul nedopat atinge valoarea $3.8 \cdot 10^4 \Omega \cdot m^2$.
12. La polarizare directă a structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al cu stratul de ZnPc atât dopat cu I₂, cât și nedopat, în intervalul de joasă tensiune de până la aproape 1 V valoarea lui *m* este de ordinul unității și indică mecanismul de conducție ohmic. La polarizare directă, la aplicarea unor tensiuni mai mari ca 1 V dependența densității curentului de tensiune este quadratică și se descrie de legea puterii sub forma $J \sim U^m$, iar mecanismul de conducție este curentul limitat de sarcina spațială.
13. Cercetarea dependenței curentului de tensiune a demonstrat, că în caracteristicile J-U în scară logaritmică a structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:PTCDI/Al la tensiuni relativ ridicate curbele sunt neliniare și la fel respectă legea puterii cu factorul de putere $m > 2$ la 295 K. Coeficientul *m* crește odată cu micșorarea temperaturii.
14. Pentru interpretarea datelor experimentale a dispozitelor realizate pe baza structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:PTCDI/Al a fost utilizat modelul curentului limitat de sarcina spațială. Din caracteristica I=f(U) la diferite temperaturi de măsurare (90...295)K s-a constatat că în

regiunea tensiunilor joase, sub valoarea tensiunii de tranziție $U < 2.4\text{V}$ predomină mecanismul de conducție ohmic, iar la tensiuni aplicate mai mari, peste tensiunea de tranziție $U > 2.4\text{V}$ predomină mecanismul de conducție al curenților limitați de sarcină spațială cu distribuție exponențială a stărilor de captură.

15. Din dependența de temperatură a curentului de conducție la tensiuni mai mici decât valoarea tensiunii de tranziție se distinge o regiune cu energia de activare $E_a = 0.03\text{ eV}$ care corespunde mecanismului de conducție în bandă.
16. În intervalul de temperatură $160\text{K} - 295\text{ K}$, setul de date experimentale se descrie mai bine cu modelul curentului limitat de sarcina spațială pe capcane. Valorile parametrilor în acest caz sunt $\mu = 6.2 \times 10^{-6}\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$, $N_v = 1.0 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$, și densitatea totală de stări de captură $N_t = 5.0 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$.
17. Pentru intervalul de temperatură de la 90 K până la 160 K este utilizat modelul mobilității care e în plin acord cu datele experimentale, cu parametrii: $\mu_0 = 8.23 \times 10^{-13}\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}$, $\gamma = 5.4 \cdot 10^{-5}\text{ eV cm}^{-1/2}\text{ V}^{-1/2}$ și $\Delta_0 = 0.040\text{ eV}$.
18. La temperaturi ridicate mecanismul de conducție pentru dispozitivele ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:PTCDI/Al poate fi ilustrat de modelul curentului limitat de sarcina spațială pe capcane cu purtători deplasându-se prin stările extinse. La temperaturi joase, transportul este reglementat de modelul de mobilitate cu purtători de sarcină care trec prin stările localizate.
19. Au fost obținute dispozitive fotovoltaice de tip diodă Schottky sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al și de tip heterojoncțiune în volum sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:PTCDI/Al cu stratul de ZnPc atât nedopat, cât și dopat cu I_2 și au fost estimați parametrii fotovoltaici. Valorile relativ mici ale FF se datorează valorilor mari ale rezistențelor serie din straturile semiconductoare procesate din soluții chimice.
20. Mărirea valorilor tensiunii de circuit deschis (cu cca 15-16%, în funcție de compoziția și grosimea stratului semiconductor) și a densității curentului de scurtcircuit (de cca 4-6 ori) după extragerea dispozitivelor fotovoltaice din vid, se datorează absorbției oxigenului atmosferic în straturile semiconductoare procesate, care contribuie la mărirea numărului de stări acceptoare și a concentrației golurilor în aceste straturi.
21. Realizarea dispozitivelor fotovoltaice de tip diodă Schottky sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al din soluții chimice indică tensiunea de circuit deschis aproximativ 1.03 V , aproape egală de valoarea teoretică. Dispozitivele fotovoltaice ITO/PEDOT: PSS/ZnPc (I_2)/Al au o eficiență mai mare decât cele obținute prin metoda evaporării în vid, egală cu 0.3% .

22. Valorile mai mari (de ordinul miliamperilor/cm²) ale J_{SC} pentru dispozitivele de tip heterojonțiune în volum se datorează transferului de electroni de la complexele supramoleculare $ZnPc(HCOOH)_x$ sau $ZnPc(HCOOH)_xI_y$, care acționează în calitate de donori de electroni, către componenta activă Bis 3-Pentyl PTCDI (acceptor) în timpul penetrării și absorbției luminii în stratul semiconductor al dispozitivului fotovoltaic.
23. Dispozitivele fotovoltaice de tip heterojonțiune în volum sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:PTCDI/Al au atins un randament de conversie a energiei solare în energie electrică de 2.4 %.

Recomandări

- Introducerea unor electrozi transparenți, conductori, pe ambele părți, pentru a folosi nu numai lumina solară, ci și lumina de interior, ce vor face aceste celule foarte atractive pentru alimentarea dispozitivelor cu consum redus de energie electrică pe timp de noapte;
- Depunerea unui strat subțire (1-5 nm) de LiF între faza semiconductoare de ZnPc (dopat, nedopat și/sau combinat cu PTCDI/FA și electrodul de aluminiu. [226, 227] Un astfel de strat, pe de o parte ar bloca migrația speciilor anionice oxigenate din stratul semiconductor spre catodul de aluminiu și ar împiedica astfel oxidarea acestuia, iar pe de altă parte ar funcționa ca colector și strat transportator mai eficient de electroni;
- Utilizarea tandemului de semiconductori organici și anorganici în producerea dispozitivelor fotovoltaice;
- Funcționalizarea materialului PTCDI pentru coborârea nivelului LUMO al acestuia, păstrând proprietățile sale acceptoare de electroni. Aceasta ar contribui la mărirea gradientului de energie în regiunea interfeței, amplificând forța motrice de disociere a excitonilor.

Bibliografie

1. W.Schnabel, *Polymers and Light: Fundamentals and Technical Applications*, Wiley-VCH, 2007.
2. C.Reese, Z. Bao, *Materials Today* 10, No.11 (2007) 28-33.
3. J. Sun, B.Nath Pal, B J.Jung, H.E. Katz, *Organic Electronics* 10 (2009) 1–7.
5. M. Estrada, I. Mejia, A. Cerdeira, B. In˜iguez, *Solid-State Electronics* 52 (2008) 53–59.
6. P. A. van Hal, et. al, *Nature Nanotechnology*, 3 (2008) 749-754.
7. P. Cosseddu, G. Mattana, E. Orgiu, A. Bonfiglio, *Appl Phys A* (2009) 95: 49–54.
8. Rongbin Ye, Mamoru Baba, Kazunori Suzuki, Kunio Mori, *Solid-State Electronics* 52 (2008) 60–62.
9. A.C. Mayer, S.R. Scully, B.E. Hardin, M.W. Rowell, .M.D. McGehee, *Materials Today* 10, No. 3. (2007) 28-33.
10. N.Serdar Sariciftci, *Materials Today* (2004) 7 (9) 36-40.
11. J.H.Lee, J.H.Park, J.S.Kim, D.Y.Lee, K.Cho, *Organic Electronics* 10 (2009) 416–420
12. M.Vasilopoulou, et. al, *Microelectronic Engineering* 86 (2009) 1511–1514.
13. L.Schöler, K.Seibel, K.Panczyk, M.Böhm, *Microelectronic Engineering* 86 (2009) 1502–1504.
14. M.Gaillet, OLED – organic light emitting diodes, June 2003 www.jyhoriba.com.
15. I D. W. Samuel, G A. Turnbull, *Materials Today* 10, No.11 (2007) 28-33.
16. M. –C. Choia, Y.Kimb, C.-S. Ha, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 581–630.
17. J.K. Borchardt, *Materials Today* (2004) 7 (9) 42-46.
18. A.Facchetti, *Materials Today* 10, No.3 (2007) 28-37.
19. S.E. Shaheen, D.S. Ginley, G.E. Jabbour // *MRS Bullet.* 30 (2005) 102.
20. C. N. Hoth, P. Schilinsky, S. A. Choulis, C. J. Brabec, Printing highly efficient organic solar Cells. *Nano Lett.* 2008 Sep;8(9):2806-13. doi: 10.1021/nl801365k. Epub 2008 Aug 7. PMID: 18683989.
21. R. Pandey, R.J. Holmes, *Organic Photovoltaic Cells Based on Continuously Graded Donor-Acceptor Heterojunctions*, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 16 (2010) 1537-1543.
22. Y. Zhou, T.Taima, T. Miyadera et al., Phase separation of co-evaporated ZnPc:C60 blend film

- for highly efficient organic photovoltaics, *Applied Physics Letters* 100:23 (2012), 233302
23. D. Molina, M. A. Ruiz-Preciado, B. Carlsen, et. al., Zinc phthalocyanine conjugated dimers as efficient dopant-free hole transporting materials in perovskite solar cells, *ChemPhotoChem*, 4 (2020) 307-314.
 24. M. A. Dahlen, The Phthalocyanines: A new class of synthetic pigments and dyes, *Industrial & Engineering Chemistry*, 31:7 (1939) 839-847.
 25. A. B. Sorokin, Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis, *Chemical Reviews*, 113:10 (2013) 8152-8191.
 26. A. Staicu, A. I. Pascu, A. Nuta, A.-A. Sorescu, V. Raditoiu, M. L. Pascu, Studies about phthalocyanine photosensitizers to be used in photodynamic therapy, *Romanian Reports in Physics*, 65:3 (2013) 1032-1051.
 27. L. Duan, N.K. Elumalai, Y. Zhang, A. Uddin, Progress in Non-Fullerene Acceptor Based Organic Solar Cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 193 (2019) 22-65.
 28. C.C. Leznoff, A.B. Lever, *Phthalocyanines: Properties And Applications*, Vol.1, VCH Publications, New York, 1989.
 29. C.C. Leznoff, A.B. Lever, *Phthalocyanines: Properties And Applications*, Vol.2, VCH Publications, New York, 1992.
 30. C.C. Leznoff, A.B. Lever, *Phthalocyanines: Properties And Applications*, Vol.3, VCH Publications, New York, 1993.
 31. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook*, Vol. 15, Elsevier Science, USA, 2003.
 32. В.Ф. Бородкин, О Синтезе И Свойствах Макрогетероциклических Соединений, Подобных Фталоцианину: Дис. Д-Ра Хим. Наук, Москва. 1966. 268 С.
 33. R.P. Linstead, Phthalocyanines. Part I. A New Type Of Synthetic Colouring Matters, *Journal Of The Chemical Society*. (1934) 1016-1017.
 34. P.A. Barret, C.E. Dent, Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine As A Co-Ordinating Group. A General Investigation Of The Metallic Derivatives, *Journal Of The Chemical Society*. (1936) 1719-1736.
 35. P.A. Barret, D.A. Frye, *Phthalocyanines And Associated Compounds*. Part XIV. Further Investigations Of Metallic Derivatives, *Journal Of The Chemical Society*. (1938) 1157-1163.
 36. N.E. Khatib, B. Boudjema, M. Maitrot, Electronic Structure Of Zinc Phthalocyanine, *Canadian Journal Of Chemistry*. 66 (1988) 2313-2324.

37. П.А. Стужин, О.Г. Хелевина, Успехи Химии Порфиринов. Структура И Координационные Свойства Азапорфиринов, Успехи Химии Порфиринов. (1997) 151-202.
38. К.А. Аскарлов, Б.Д. Березин, Е.В. Быстрицкая, Порфирины: Спектроскопия, Электрохимия, Применение, Институт Химической Физики, Москва. (1987) 384.
39. К.А. Аскарлов, Б.Д. Березин, Р.П. Евстигнеева И Др., Порфирины: Структура, Свойства, Синтез / Под Ред. Н.С. Ениколопяна, Москва: НАУКА. (1985) 333,
40. D. Wöhrle, Phthalocyanines: Properties And Applications, Advanced Materials. 5 (1993) 942-943.
41. C.E. Dent, R.P. Linstead, A.R. Lowe, Phthalocyanines. Part VI. The Structure Of The Phthalocyanines, Journal Of The Chemical Society. (1934) 1033-1039.
42. J.M. Robertson, An X-Ray Study Of The Structure Of The Phthalocyanines. Part I. The Metal-Free, Nickel, Copper, And Platinum Compounds, Journal of The Chemical Society. (1935) 615-621.
43. J.M. Robertson, I. Woodward, An X-Ray Study Of The Phthalocyanines. Part IV. Direct Quantitative Analysis Of The Platinum Compound, Journal Of The Chemical Society. (1940) 36-48.
44. B.F. Hoskins, S.A. Mason, J.C. White, The Location Of The Inner Hydrogen Atoms Of Phthalocyanine: A Neutron Diffraction Study, Journal Of The Chemical Society D. 10 (1969) 554-555.
45. R.B. Hammond, K.J. Roberts, R. Docherty, M. Edmondson, R. Gairns, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 8 (1996) 1527-1528.
46. P.A. Reynolds, B.N. Figgis, E.S. Kucherski, Neutron Diffraction At 115 K To 1.09 Å From Cobalt Phthalocyanine, Acta Crystallographica. 6 (1991) 899-904.
47. W.R. Scheidt, W. Dow, Molecular Stereochemistry Of Phthalocyanatozinc (II), Journal Of The American Chemical Society. 4 (1977) 1101-1104.
48. J.F. Kirner, W. Dow, W.R. Scheidt, Molecular Stereochemistry Of Two Intermediate-Spin Complexes. Iron (II) Phthalocyanine And Manganese (II) Phthalocyanine, Inorganic Chemistry. 7 (1976) 1685-1690.
49. F.H., Moser, A.L. Thomas, Phthalocyanines Compounds, Journal Of Chemical Education. 40 (1963) 974-978.

50. M. Gouterman, G.H. Wagnière, L.C. Snyder, Spectra Of Porphyrins. Part II. Four Orbital Model, *Journal Of Molecular Spectroscopy*. 2 (1963) 108-127.
51. S. Basu, Molecular Orbital Calculation On Phthalocyanine, *Indian Journal Of Physics*. 28 (1954) 511-521.
52. E.B. Fleischer, Structure Of Porphyrins And Metalloporphyrins, *Accounts Of Chemical Research*. 3 (1970) 105-112.
53. J.H. Sharp, M. Lardon, Spectroscopic Characterization Of A New Polymorph Of Metal-Free Phthalocyanine, *The Journal Of Physical Chemistry*. 72 (1968) 3230-3235.
54. Y. Niva, H. Kobayashi, T. Tsuchiga, X-Ray Photoelectron Spectroscopy Of Azaporphyrins, *Inorg. Chem*. 12 (1974) 2891-2895.
55. H. Enderman, Phthalocyanines, *J. Phys. Chem*. 190 (1940) 129-131
56. Б.Д. Березин, Кислотно-Основные Взаимодействия Фталоцианинов Металлов В Сернокислых Растворах. *Изв. Вузов. Химия И Хим. Технология*. 2 (1959) 165-172.
57. В.М. Мамаев, И.П. Глориозов, В.В. Орлов, Квантово Химические Модели Строения Фталоцианина, *Изв. Вузов. Химия И Хим. Технология*. 11 (1982) 1317-1332.
58. A.B. Lever, The Phthalocyanine, *Advances In Inorganic Chemistry And Radiochemistry*. 3 (1965) 27-114.
59. P. Sayer, M. Gouterman, C. Connell, Metalloid Porphyrins And Phthalocyanines, *Accounts Of Chemical Research*. 3 (1982) 73-79.
60. Б.Д. Березин, Изучение Фталоцианинов Металлов В Растворах. 2. Кислотно-Основное Взаимодействие Фталоцианинов Некоторых Металлов В Сернокислых Растворах, *Изв. Вузов. Химия И Хим. Технология*. 1 (1959) 10-14.
61. S.E. Harrison, J.M. Assour, Relationship Of Electron Spin Resonance And Semiconduction In Phthalocyanines, *The Journal Of Chemical Physics*. 2 (1964) 365-370.
62. R.S. Miliken, Molecular Complexes And Their Spectra. 6. Some Problems And New Developments, *Rec. Trav. Chem*. 6 (1965) 845-852
63. Б.И. Степанов, Введения В Химию И Технологию Органических Красителей, *Химия, Москва*. (1984) 592.
64. H. Thomas, Phthalocyanine Compounds. *American Chemical Society Monograph Series*, New York, (1963).
65. В.О. Agboola, Catalytic Activities Of Metallophthalocyanines Towards Detection And Transformation Of Pollutants, *Rhodes University*. (2007) 6.

66. A. Erdogmus, T. Nyokong, Synthesis Of Zinc Phthalocyanine Derivatives With Improved Photophysicochemical Properties In Aqueous Media, *Journal Of Molecular Structure*. 977 (2010) 26-38.
67. L.-Y. Cui, et al. Synthesis, Crystal Structure And Characterization Of A New Zinc Phthalocyanine Complex, *Journal Of Molecular Structure*. 827 (2007) 149-154.
68. V. Csokai, Et Al. Microwave-Assisted Synthesis Of Phtalonitriles And Phtalocyanines. *Synthetic Communications, International Journal For Rapid Communication Of Synthetic Organic Chemistry*. 33 (2003) 1615-1621.
69. Ö. Seven, Et. Al. Microwave- Assisted Synthesis Of Some Metal-Free Phthalocyanine Derivatives And A Comparison With Conventional Methods Of Their Synthesis, *Turkish Journal Of Chemistry*. 33 (2009) 123-134.
70. A. Shaabani, Et Al. Microwave Assisted Synthesis Of Metal-Free Phthalocyanine And Metallophthalocyanines, *Dyes And Pigments*. 74 (2007) 279-282.
71. K.S. Jung, Et Al. Microwave Synthesis Of Metal Phthalocyanines Under Solvent-Free Conditions, *Journal Of Materials*. 39 (2004) 723-726.
72. D. Villemin, Et Al. Applications Of Microwave In Organic Synthesis: An Improved One-Step Synthesis Of Metallophthalocyanines And A New Modified Microwave Oven For Dry Reactions, *Molecules*. 6 (2001) 831-844.
73. P.N. Rivers, *Leading Edge Research In Solar Energy*. Nova Science, (2007).
74. D.G., Mcgehee, M.A. Topinka, *Solar Cells: Pictures From The Blended Zone*, *Materials*. 5 (2006) 675-676.
75. J. Nelson, *Organic Photovoltaic Films. Current Opinion, Solid State And Materials Science*. 6 (2002) 87-95.
76. J.J. Halls, R.H. Friend, *Clean Electricity From Photovoltaics*. Imperial College Press, London. (2001).
77. H. Hoppe, N.S. Sariciftci, *Organic Solar Cells: An Overview*, *Journal Of Materials Research*. 19 (2004) 1924-945.
78. D., Kearns, M. Calvin, *Photovoltaic Effect And Photoconductivity In Laminated Organic Systems*, *The Journal Of Chemical Physics*. 29 (1958) P. 950.
79. A.K. Ghosh, Et Al. Photovoltaic And Rectification Properties Of Al/Mg Phthalocyanine/Ag Schottky-Barrier Cells, *Journal Of Applied Physics*. 45 (1974) 230-236.

80. C.W. Tang, Two-Layer Organic Photovoltaic Cell, *Applied Physics Letters*. 48 (1986) 183–185.
81. R.B. Ambade, S. Ambade et. Al., Interfacial Engineering Importance Of Bilayered ZnO Cathode Buffer On The Photovoltaic Performance Of Inverted Organic Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 7951–7960
82. W. Cao, J. Xue, Recent Progress In Organic Photovoltaics: Device Architecture And Optical Design, *Energy And Environmental Science*. 7 (2014) 2123.
83. A.J. Heeger, Bulk Heterojunction Solar Cells: Understanding The Mechanism Of Operation, *Advanced Materials*. 26 (2013)10–28.
84. L. Bucher, N. Desbois, P. D Harvey, G.D. Sharma, C. P. Gros, Porphyrins and BODIPY as Building Blocks for Efficient Donor Materials in Bulk Heterojunction Solar Cells, *RRL Solar*. 1 (2017) 1700127.
85. M.C. Scharber, S N.S. Ariciftci, Efficiency Of Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells, *Progress In Polymer Science*. 38 (2013) 1929.
86. F. Yang, Et Al. Controlled Growth Of A Molecular Bulk Heterojunction Photovoltaic Cell, *Materials*. 4 (2005) 37-41.
87. G. Yu, Et Al. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies Via A Network Of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions, *Science*. 270 (1995) 1789-1791.
88. G. Yu, Et Al. Large-Area, Full-Color Image Sensors Made With Semiconducting Polymers, *Advanced Materials*. 10 (1998) 1431-1434.
89. Z. He, B. Xiao, F. Liu, H. Wu, Y. Yang, S. Xiao, Y. Cao, Et Al. Single-Junction Polymer Solar Cells With High Efficiency And Photovoltage, *Nature Photonics*. 9 (2015) 174–179.
90. J.J. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, Efficient Photodiodes From Interpenetrating Polymer Networks, *Nature*. 376 (1995) 498–500.
91. B.O. Seraphin, O. Bernhard, Ph.D. Seraphin, *Solar Energy Conversion: Solid-State Physics Aspects*. Topics In Applied Physics. Springer Berlin Heidelberg. (1979).
92. Sauv e, Genevi ve, Fernando, Roshan. Beyond Fullerenes: Designing Alternative Molecular Electron Acceptors For Solution-Processable Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics, *The Journal Of Physical Chemistry Letters*. (2015).
93. E. Kozma, M. Catellani, Perylene Diimides Based Materials For Organic Solar Cells, *Dyes And Pigments*. 98 (2013) 160-179.

94. Y. Zheng, J. Xue, Organic Photovoltaic Cells Based On Molecular Donor-Acceptor Heterojunctions, *Polimer Reviews*. 4 (2010) 420-453.
95. R. Holmes, Organic Photovoltaic Solar Cells Using Graded Heterojunction Technology. University Of Minnesota, IP Status: Issued US Patent; Application Nr: 12/783,308.
96. R. Pandey, R.J. Holmes, Organic Photovoltaic Cells Based On Continuously Graded Donor-Acceptor Heterojunctions, *IEEE Journal Of Selected Topics In Quantum Electronics*. 16 (2010) P.1537-1543.
97. F. Glöcklhofer, Et Al. Towards Continuous Junction (CJ) Organic Electronic Devices: Fast And Clean Post-Polymerization Modification By Oxidation Using Dimethyldioxirane (DMDO), *Reactive And Functional Polymers*. 86 (2015) 1626.
98. B. Li, L. Wang, B. Kang, P. Wang, Y. Qiu, Review Of Recent Progress In Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Solar Energy Materials And Solar Cells*. 90 (2006) 549-573.
99. V.D. Mihailetschi, H.X. Xie, B. De Boer, L.J. Koster, P.W. Blom, Charge Transport And Photocurrent Generation In Poly(3-Hexylthiophene): Methanofullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells, *Advanced Functional Materials*. 16 (2006) 699-708.
100. J.A. Bartelt, D. Lam, T.M. Burke, S.M. Sweetnam, M.D. Mcgehee, Charge-Carrier Mobility Requirements For Bulk Heterojunction Solar Cells With High Fill Factor And External Quantum Efficiency >90%, *Advanced Energy Materials*. 5 (2015) 1500577.
101. M. Zach, B. Mcgehee, D. Michael, Modeling Low Cost Hybrid Tandem Photovoltaics With The Potential For Efficiencies Exceeding 20%, *Energy And Environmental Science*. 5 (2012) 9173.
102. G.Y. Margulis, M.G. Christoforo, D. Lam, Z.M. Beiley, A.R. Bowring, C.D. Bailie, M.D. Mcgehee, Spray Deposition Of Silver Nanowire Electrodes For Semitransparent Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Advanced Energy Materials*. 3 (2013) 1657-1663.
103. S. Senthilarasu, S. Velumani, R. Sathyamoorthy, Et Al. Characterization Of Zinc Phthalocyanine For Photovoltaic Applications, *Appl. Phys*. 77 (2003) 383-389.
104. N. Uyeda, M. Ashida, E. Suito, Orientation Overgrowth Of Condensed Polycyclic Aromatic Compounds Vacuum-Evaporated Onto Cleaved Face Of Mica, *Journal Of Applied Physics*. 36 (1965) 1453-1460.
105. M. Ashida, N. Uyeda, E. Suito, Unit Cell Metastable-Form Constants Of Various Phthalocyanines, *Bulletin Of The Chemical Society Of Japan*. 39 (1966) 2616-2624.

106. M.K. Debe, R.J. Poirier, K.K. Kam, Organic-Thin-Film-Induced Molecular Epitaxy From The Vapor Phase, *Thin Solid Films*. 197 (1991) 335–347.
107. M.J. Stillman, T. Nyokong, Phthalocyanines, Properties And Applications. Journal By C.C. Leznoff And A.B.P. Lever, New York: VCH. 3 (1989) 133.
108. J. Rostalski, D. Meissner, Monochromatic Versus Solar Efficiencies Of Organic Solar Cells. In: *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 1 (2000) 87-95.
109. G.D. Sharma, S.G. Sangodkar, M.S. Roy, Influence Of Iodine On The Electrical And Photoelectrical Properties Of Zinc Phthalocyanine Thin Film Devices, *Materials Science And Engineering: B*. 41 (1996) 222–227.
110. F. Fan, L.R. Faulkner, Photovoltaic Effects Of Metalfree And Zinc Phthalocyanines. I. Dark Electrical Properties Of Rectifying Cells, *The Journal Of Chemical Physics*. 69 (1978) 3334–3340.
111. F. Fan, L.R. Faulkner, Photovoltaic Effects Of Metalfree And Zinc Phthalocyanines. II. Properties Of Illuminated Thin-Film Cells, *The Journal Of Chemical Physics*. 69 (1978) 3341–3349.
112. Z.U. Islam, M. Tahir, W.A. Syed, F. Aziz, F. Wahab, S.M. Said, M.F. Sabri, Fabrication And Photovoltaic Properties Of Organic Solar Cell Based On Zinc Phthalocyanine, *Energies*. 13 (2020) 962.
113. H.-S. Lee, D.-S. Seo, Et Al. Properties Of Photovoltaic Cell Using Znpc/C60 Double Layer Devices, *Transactions On Electrical And Electronic Materials*. 3 (2005) 124-127.
114. M. Egginger, R. Koeppe, F. Meghdadi, P.A. Troshin, R.N. Lyubovskaya, D. Meissner, N.S. Sariciftci, Comparative Studies On Solar Cell Structures Using Zinc Phthalocyanine And Fullerenes, *Organic Optoelectronics And Photonics II*. 6192 (2006) 61921Y-1.
115. A. Sánchez-Díaz, L. Burtone, M. Riede, E. Palomares, Measurements Of Efficiency Losses In Blend And Bilayer-Type Zinc Phthalocyanine/C60 High-Vacuum-Processed Organic Solar Cells, *The Journal Of Physical Chemistry C*. 116 (2012) 16384–16390.
116. W. Riedel, S. Wiesner, D. Greiner, V. Hinrichs, M. Rusu, M. Ch. Lux-Steiner, Hybrid Solar Cells with ZnO-nanorods and dry processed small molecule absorber, *Applied Physics Letters*, 104, 173503(2014); doi: 10.1063/1.4875255.
117. S.H. Park, J.G. Jeong, H.-J. Kim, S.-H. Park, M.-H. Cho, S.W. Cho, H. Sohn, The Electronic Structure Of C60/Znpc Interface For Organic Photovoltaic Device With Blended Layer Architecture, *Applied Physics Letters*. 96 (2010) 013302.

118. T.K. Townsend, D. Durastanti, W.B. Heuer, E.E. Foos, W. Yoon, J.G. Tischler, Fabrication Of Fully Solution Processed Inorganic Nanocrystal Photovoltaic Devices, *Journal Of Visualized Experiments*. 113 (2016) 1-9.
119. Li. Liang, N. Coates, D. Moses, Solution-Processed Inorganic Solar Cell Based On In Situ Synthesis And Film Deposition Of CuInS₂ Nanocrystals, *Journal Of The American Chemical Society*. 1 (2010) 22-23.
120. Z. Qiu, C. Liu, G. Pan, W. Meng, W. Yue, J. Chen, M. Wang, Solution-Processed Solar Cells Based On Inorganic Bulk Heterojunctions With Evident Hole Contribution To Photocurrent Generation, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 17 (2015) 12328–12339.
121. T.K. Townsend, E.E. Foos, Fully Solution Processed All Inorganic Nanocrystal Solar Cells. In: *Physical Chemistry Chemical Physics*. 16 (2014) 16458–16464.
122. C.J. Brabec, J.R. Durrant, Solution-Processed Organic Solar Cells. In: *MRS Bulletin*. 33 (2008) 670–675.
123. Z. Tang, A. Elfving, A. Melianas, J. Bergqvist, Q. Bao, O. Inganäs, Fully-Solution-Processed Organic Solar Cells With A Highly Efficient Paper-Based Light Trapping Element, *Journal Of Materials Chemistry A*. 3 (2015) 24289–24296.
124. Y. Yang, G. Li, Progress In High-Efficient Solution Process Organic Photovoltaic Devices. *Topics In Applied Physics*. Springer, (2015).
125. J.T. Bloking, X. Han, A.T. Higgs, J.P. Kastrop, L. Pandey, J.E. Norton, A. Sellinger, Solution-Processed Organic Solar Cells With Power Conversion Efficiencies Of 2.5% Using Benzothiadiazole/Imide-Based Acceptors, *Chemistry Of Materials*. 23 (2011) 5484–5490.
126. C. Cui, Y. Zhang, W. Choy, H. Li, W.-Y. Wong, Metallated Conjugation In Small-Sized-Molecular Donors For Solution-Processed Organic Solar Cells, *Science China Chemistry*. 58 (2015) 347–356.
127. S.-H. Bae, H. Zhao Et Al. Printable Solar Cells From Advanced Solution-Processible Materials, *Chem*. 1 (2016) 171-328.
128. S. L. Hellstrom, *Basic Models of Spin Coating*: Stanford University, 2007. <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/> .
129. M.D. Tyona, A Theoretical Study On Spin Coating Technique, *Advances In Materials Research*. 4 (2013) 195-208.

130. D. Meyerhofer. Characteristics Of Resist Films Produced By Spinning, *Journal Of Applied Physics*. 49 (1978) 3993.
131. S. Karpitschka, C.M., Weber, H. Riegler., *Physics Of Spin Casting Dilute Solutions*. Arxiv E-Prints, (2012).
132. P. D. Fowler, C. Ruscher, J. McGraw et al., Controlling Marangoni-induced instabilities in spin cast polymer films: How to prepare uniform films, *The European Physical Journal*. E 39/9 (2016) DOI: [10.1140/epje/i2016-16090-9](https://doi.org/10.1140/epje/i2016-16090-9).
133. F. Ghani, J. Kristen, H. Riegler, Solubility Properties Of Unsubstituted Metal Phthalocyanines In Different Types Of Solvents, *Journal Of Chemical & Engineering Data*. 57 (2012) 439–449.
134. W. Hanke, D.Z. Gutschick, *Anorg. Allg. Chem.* 366 (1969) 201.
135. J. Mack, M.J. Stillman, Band Deconvolution Analysis Of The Absorption And Magnetic Circular Dichroism Spectral Data Of Znpc (-2) Recorded At Cryogenic Temperatures, *The Journal Of Physical Chemistry*. 99 (1995) 7935.
136. T. Nyokong, Z. Gasyna, M.J. Stillman, Phthalocyanine II-Cation-Radical Species: Photochemical And Electrochemical Preparation Of [Znpc(-1)]⁺ In Solution, *Inorganic Chemistry*. 26 (1987) 548–553.
137. T. Nyokong, Z. Gasyna, M.J. Stillman, Photochemical Formation Of Ruthenium Phthalocyanine Φ -Cation Radical Species, *Inorganica Chimica Acta*. 112 (1986) 11–15.
138. F. Ghani, Nucleation And Growth Of Unsubstituted Metal Phthalocyanine Films From Solution On Planar Substrates. Dissertation Zur Erlangung Des Akademischen Grades "Doctor Rerum Naturalium" (Dr. Rer. Nat.) In Der Wissenschaftsdisziplin Physik, Potsdam, November 2012.
139. Disponibil: [Http://Www.Matweb.Com/Search/Datasheet.aspx?Matguid=85e4069cd5854018add71cd8d0003f6d&ckck=1](http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=85e4069cd5854018add71cd8d0003f6d&ckck=1).
140. Disponibil: [Https://Pubchem.Ncbi.Nlm.Nih.Gov/Compound/Formic-Acid#Section=Vapor-Pressure](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Formic-Acid#Section=Vapor-Pressure) .
141. A. Einstein, R. Fürth, *Investigations On The Theory Of Brownian Movement*. Dover Publications, Inc. New York. (1956).
142. L. Bartels, Tailoring Molecular Layers At Metal Surfaces, *Nat Chem*. 2 (2010) 87-95.
143. M.R. Walsh, C.A. Koh, E.D. Sloan, A.K. Sum D.T. Wu. Microsecond Simulations Of Spontaneous Methane Hydrate Nucleation And Growth, *Science*. 326 (2009) 1095-1098.

144. I.V. Markov, *Crystal Growth For Beginners: Fundamentals Of Nucleation*. Crystal Growth And Epitaxy. World Scientific. (2003).
145. M. Volmer, Weber, A. Nucleus Formation In Supersaturated Systems, *J. Phys. Chem.* 119 (1926) 277-301.
146. S. Karthika, T. Radhakrishnan, P. Kalaichelvi, A Review Of Classical And Nonclassical Nucleation Theories, *Crystal Growth & Design*. 16 (2016) 6663-6681.
147. Disponibil:https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Plot_of_classical_nucleation_theory_prediction_for_the_free_energy_of_a_nucleus_as_a_function_of_radius.png.
148. L. Gránásy, Diffuse Interface Theory Of Nucleation, *Journal Of Non-Crystalline Solids*. 162 (1993) 301-303.
149. D.W. Oxtoby, Homogeneous Nucleation: Theory And Experiment. In: *Journal Of Physics: Condensed Matter*. 4 (1992) 7627.
150. R.M. NYQUIST, V. TALANQUER, D.W. OXTOBY, Density Functional Theory Of Nucleation: A Semiempirical Approach, *The Journal Of Chemical Physics*. 103 (1995) 1175-1179.
151. D.W. Oxtoby, R. Evans, Nonclassical Nucleation Theory For The Gas-Liquid Transition, *The Journal Of Chemical Physics*. 89 (1988) 7521-7530.
152. X.C. Zeng, D.W. Oxtoby, Gas-Liquid Nucleation In Lennard-Jones Fluids, *The Journal Of Chemical Physics*. 94 (1991) 4472-4478.
153. H. Reiss, A. Tabazadeh, J. Talbot, Molecular Theory Of Vapor Phase Nucleation: The Physically Consistent Cluster, *The Journal Of Chemical Physics*. 92 (1990) 1266-1274.
154. H.M. Ellerby, C.L. Weakliem, H. Reiss, Toward A Molecular Theory Of Vapor-Phase Nucleation. I. Identification Of The Average Embryo, *The Journal Of Chemical Physics*. 95 (1991) 9209-9218.
155. H.M., Ellerby, H. Reiss, Toward A Molecular Theory Of Vapor-Phase Nucleation. II. Fundamental Treatment Of The Cluster Distribution, *The Journal Of Chemical Physics*. 97 (1992) 5766-5772.
156. C.L. Weakliem, H. Reiss, Toward A Molecular Theory Of Vapor-Phase Nucleation. III. Thermodynamic Properties Of Argon Clusters From Monte Carlo Simulations And A Modified Liquid Drop Theory, *The Journal Of Chemical Physics*. 99 (1993) 5374-5383.
157. H.J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics And Chemistry Of Interfaces*, Wiley. (2006).

158. Б.И. Степанов, Введения В Химию И Технологию Органических Красителей. Химия, Москва. 3 (1984) 592.
159. L.S. Yin, Q.F. Zhou, X.G. Tang, *J. Funct. Mater.* 30 (1999) 498.
160. J.L. Petersen, C.S. Schramm, D.R. Stojakovic, B.M. Hoffman, T.J. Marks, A New Class Of Highly Conductive Molecular Solids: The Partially Oxidized Phthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 286–288.
161. S. Senthilarasu, R. Sathyamoorthy, S.K. Kulkarni, Substrate Temperature Effects On Structural Orientations And Optical Properties Of Zinc Phthalocyanine (ZnPC) Thin Films, *Mater. Sci. Eng., B.* 122 (2005) 100–105.
162. A.N. Sidorov, I. P. Kotlyar, *Opt. Spektrosc.* 11 (1961) 92.
163. T. Kawai, M. Soma, Et Al. XPS And UPS Study On The Chemisorptive Bond Of Formic Acid, Pyridine And Water Over Metal-Phthalocyanines, *Chemical Physics Letters*, 2 (1976) 378-382.
164. J. Janczak, R. Kubiak, A. Jezierski, Mixed-Valence, Disordered Structures And Characterization Of Iodine-Doped Phthalocyanines: [Ybpc₂]I₂ And [(Aspc)(Pc)]I₂, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 2043–2049.
165. P.K. Madhuri, P.K. Santra, F. Bertram, N.S. John, Current Mapping Of Lead Phthalocyanine Thin Films In The Presence Of Gaseous Dopants. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 22955–22965.
166. F.W. Hiller, For The Ph. D. In Chemistry, A Study Of The Iodine - Formate Reaction In Dimethylsulfoxide - Water Mixtures, Oregon State University, (1967) 109.
167. D.L. Hammick, M. Zvegintzov, The Rate Of Reaction Between Formic Acid And Iodine In Aqueous Solution. In: *J. Chem. Soc.* 129 (1926) 1105–1108.
168. Disponibil: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_\(Wade\)/11%3A_Infrared_Spectroscopy_And_Mass_Spectrometry/11.05%3A_Infrared_Spectra_Of_Some_Common_Functional_Groups](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_(Wade)/11%3A_Infrared_Spectroscopy_And_Mass_Spectrometry/11.05%3A_Infrared_Spectra_Of_Some_Common_Functional_Groups)
169. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Properties And Materials.* Academic Press. (2003).
170. M. Kozlik, Dissertation Zur Erlangung Des Akademischen Grades Doctor Rerum Naturalium, Hybrid Solar Cells, Gera, August (1984).
171. A. Chowdhury, M. Majumder Et Al. Studies On Phase Transformation And Molecular Orientation In Nanostructured Zinc Phthalocyanine Thin Films Annealed At Different Temperatures. *Thin Solid Films.* 21 (2012) 6695-6704

172. S. Senthilarasu, Y.B. Hahn, Soo-Hyoung Lee, Structural Analysis Of Zinc Phthalocyanine (Zn₂Pc) Thin Films: X-Ray Diffraction Study. *Journal Of Applied Physics*. 102 (2007) 043512
173. J.M. Williams, A.J. Schultz, A.E. Underhill, K. Carneiro, The Synthesis, Structure, Electrical Conduction Properties, And Theory Of Divalent, Tetravalent, And One-Dimensional Partially Oxidized Tetracyanoplatinate Complexes, *Linear Chain Compd.* 1 (1982) 73–118.
174. N.J. Rose, R.S. Drago, Molecular Addition Compounds Of Iodine. I. An Absolute Method For The Spectroscopic Determination Of Equilibrium Constants, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 6138–6141.
175. K. Nilson, P. Palmgren, J. Åhnlund, M. Göthelid, Et Al. STM And XPS Characterization Of Zinc Phthalocyanine On Insb (001), *Surf. Sci.* 602 (2008) 452–459.
176. NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database. Disponibil:
<https://srdata.nist.gov/xps/default.aspx>
177. T. Potlog, V. Furtuna, I. Lungu, T. Masuzawa, H. Mimura, Physical-Chemical Properties Of Self-Assembled Structures In Solution Of Zinc Phthalocyanine And Bis-3-Pentyl-PTCDI Derivative, *The Journal Of Physical Chemistry C*. 17 (2020) 9470-9483.
178. H. Benten, N. Kudo, H. Ohkita, S. Ito, Layer-By-Layer Deposition Films Of Copper Phthalocyanine Derivative, Their Photoelectrochemical Properties And Application To Solution-Processed Thinfilm Organic Solar Cells, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 2016–2022.
179. A.A. Farag, Optical Absorption Studies Of Copper Phthalocyanine Thin Films, *Opt. Laser Technol.* 39 (2007) 728–732.
180. A. Henriksson, M. Sundbom, Semiempirical Molecular Orbital Studies Of Phthalocyanines - II. The Electronic Structure And Excited States Of Copper Phthalocyanine, *Cupc, Theor. Chim. Acta.* 27 (1972) 213–222.
181. M. Kimura, H. Nomoto, H. Suzuki, T. Ikeuchi, H. Matsuzaki, T.N. Murakami, A. Furube, N. Masaki, M.J. Griffith, S. Mori, Molecular Design Rule Of Phthalocyanine Dyes For Highly Efficient Near-Ir Performance In Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem.-Eur. J.* 19 (2013) 7496–7502.
182. T. Ikeuchi, H. Nomoto, N. Masaki, M.J. Griffith, S. Mori, M. Kimura, Molecular Engineering Of Zinc Phthalocyanine Sensitizers For Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Commun.* 50 (2014) 1941–1943.

183. A.M. Schaffer, M. Gouterman, E.R. Davidson, Porphyrins XXVIII. Extended Hückel Calculations On Metal Phthalocyanines And Tetrazaporphins, *Theoret. Chim. Acta.* 30 (1973) 9–30.
184. N. Kobayashi, H. Ogata, N. Nonaka, E.A. Luk'yanets, Effect Of Peripheral Substitution On The Electronic Absorption And Fluorescence Spectra Of Metal-Free And Zinc Phthalocyanines, *Chem. - Eur. J.* 9 (2003) 5123–5134.
185. PDF Card No. 00-039-1882.
186. S. Senthilarasu, Y.B. Hahn, S.-H. Lee, Structural Analysis Of Zinc Phthalocyanine (ZnPC) Thin Films: X-Ray Diffraction Study, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 043512.
187. H. Wakita, G. Johansson, M. Sandström, P.L. Goggin, H. Ohtaki, Structure Determination Of Zinc Iodide Complexes Formed In Aqueous Solution, *J. Solution Chem.* 20 (1991) 643–668.
188. K.F. Pirker, M.C. Baratto, R. Basosi, B.A. Goodman, Influence Of Ph On The Speciation Of Copper(II) In Reactions With The Green Tea Polyphenols, Epigallocatechin Gallate And Gallic Acid. In: *J. Inorg. Biochem.* 112 (2012) 10–16.
189. E. Högfeldt, Stability Constants Of Metal-Ion Complexes. In: *Inorganic Ligands Part A.* 21 (1982) 1227–1227.
190. R.A. Montani, J.C. Bazán, Electronic Conductivity And Chemical Diffusion Coefficient Of Cadmium-Doped Cuprous Iodide, *Solid State Ion.* 46 (1991) 211-216.
191. H. M. Zeyada, M. M. El-Nahass, Electrical properties and dielectric relaxation of thermally evaporated zinc phthalocyanine thin films, *Applied Surface Science* 254 (2008) 1852–1858.
192. D. Seanor, *Electrical Properties Of Polymers.* Academic, Orlando, FL, (1982).
193. K.C. Kao, W. Hwang, *Electrical Transport In Solids.* Pergamon Press, Oxford, (1981).
194. M. Braik, Et Al. Investigation Of Structural, Optical And Electrical Properties Of A New Cobalt Phthalocyanine Thin Films With Potential Applications, Perchlorate Sensor Synthetic Metals. 209 (2015) 135–142.
195. Mutabar, M.H. Shah Sayyad Kh.S. Karimov. Electrical Characterization Of The Organic Semiconductor Ag/Cupc/Au Schottky Diode, *Journal Of Semiconductors.* 32 (2011) 044001.
196. M.A. Lampert, P. Mark, *Current Injection In Solids.* New York: Academic Press, (1970).
197. S.K. Cheung, N.W. Cheung, Extraction Of Schottky Diode Parameters From Current–Voltage Characteristics. In: *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 85.
198. F. Yakuphanoglu Electronic And Photovoltaic Properties Of Al/Psi/Copper Phthalocyanine Photodiode Junction Barrier. In: *Sol Energy Mater Sol Cells.* 91 (2007) 1182.

199. Z. Ahmad, M.H. Sayyad, Extraction Of Electronic Parameters Of Schottky Diode Based On An Organic Semiconductor Methyl-Red, *Physica E*, 41 (2009) 631.
200. M. Shah, M.H. Sayyad, K.S. Karimov, M. Maroof-Tahir, Investigation Of The Electrical Properties Of A Surface-Type Al/Ni₂C/Ag Schottky Diode Using I–V And C–V Characteristics, *Phys. B Condens. Matter*. 405 (2010) 1188–1192.
201. Senthilarasu Et Al. Dielectric And Ac Conduction Properties Of Zinc Phthalocyanine (ZnPC) Thin Films, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 034111.
202. A. Ahmad, R.A. Collins, Ohmic And Space-Charge-Limited Conduction In Lead Phthalocyanine Thin Films, *Physica Status Solidi*. 123 (1991) 201–211.
203. R.D. Gould, Electrical Measurements On Evaporated Thin Films Of Copper Phthalocyanine, *Thin Solid Films*. 125 (1985) 63–69.
204. Chandra, *Et Al.* Two-Dimensional Analytical Mott-Gurney Law For A Trap-Filled Solid, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 153505.
205. ROSE, A. Space-Charge-Limited Currents In Solids, *Physical Review*. 97 (1955) 1538–1544.
206. J. Antula, Temperature Dependence Of Dielectric Constant Of Al₂O₃, *Phys. Lett. A*. 4 (1967) 309.
207. S.M.Sze, *Physics Of Semiconductor Devices*. Wiley, New - York, (1969).
208. Lampert, A., Mark, P. *Current Injection In Solids*. Academic, New York, 1970.
209. M.I. Fedorov, V.A Benderskii, *Sov. Phys. Semicond.* 2 (1968) 580.
210. M.I. Fedorov, V.A Benderskii, *Sov. Phys. Semicond.* 4 (1971) 1198.
211. M.I. Fedorov, V.A Benderskii, *Sov. Phys. Semicond.* 4 (1971) 1720.
212. H. Tachikawa, L.R. Faulkner, Electrochemical And Solid State Studies Of Phthalocyanine Thin Film Electrodes, *Journal Of The American Chemical Society*. 100 (1978) 4379–4385.
213. S.E. Harrison, K.H. Ludewig, Conductivity And Crystal Phase Change In Phthalocyanines, *The Journal Of Chemical Physics*. 45 (1966) 343–348.
214. S.E. Harrison, Origin Of Photocarriers In Phthalocyanines, *The Journal Of Chemical Physics*. 50 (1969) 4739–4742.
215. Y. Sakai, Y. Sadaoka, H. Yokouchi, Electrical Properties Of Evaporated Thin Films Of Copper Phthalocyanine, *Bulletin Of The Chemical Society Of Japan*. 47 (1974) 1886–1888.
216. H.C. Card, E.H. Rhoderick, Studies Of Tunnel MOS Diodes I. Interface Effects In Silicon Schottky Diodes, *J. Phys. D*. 4 (1971) 1589.

217. H.J. Hovel, Semiconductors And Semimetals. Solar Cells. New York: Academic Press, (1975) 254.
218. J.G. Fossum, F.A. Lindholm, The Dependence Of Open-Circuit Voltage On Illumination Level In P-N Junction Solar Cells, IEEE Transactions On Electron Devices. 4 (1977) 325-329.
219. W. Ruppel, Photospannungen In Photoleitern, A Phys. Status Solidi. 3 (1964) 657-666.
220. A.K. GHOSH, D.L. MOREL, T. FENG, R.F. SHAW, C.A. ROWE, Photovoltaic And Rectification Properties Of Al/Mg Phthalocyanine/Ag Schottky-Barrier Cells, J. Appl. Phys. 1 (1974) 230-236.
221. V.Y. Merritt, H.J. Hovel, Organic Solar Cells Of Hydroxy Squarylium. In: Applied Physics Letters. 29 (1976) 414-415.
222. L.M. Terman, Spectral Response Of Solar-Cell Structures, Solid State Electron. 1 (1961) 1-7.
223. Fill Factor. Disponibil:
<https://www.pveducation.org/pvc/drom/solar-cell-operation/fill-factor>
224. T. Potlog, V. Furtuna, C. Rotaru, R. Rusnac, S. Robu, H. Mimuram, Material Properties Of Zinc Phthalocyanine From FA Solution And Application In Organic Solar Cells, The International Journal Of Industrial Electronics And Electrical Engineering. 1 (2018) 40-46.
225. P. Cornelia, I. Hädrich, K.-A. Weiß, I. Dürr. Overview Of PV Module Encapsulation Materials. Fraunhofer ISE, Freiburg, Germany (2013).
226. X. Liu, L.J. Guo, Y. Zheng, 5-Nm Lif As An Efficient Cathode Buffer Layer In Polymer Solar Cells Through Simply Introducing A C₆₀ Interlayer, Nanoscale Research Letters. 12 (2017).
227. H. Hu, K. Wong, T. Kollek, F. Hanusch, S. Polarz, P. Docampo, L. Schmidt-Mende, Highly Efficient Reproducible Perovskite Solar Cells Prepared By Low-Temperature Processing, Molecules. 21 (2016) 542.
228. M. Kozlik, Hybrid Solar Cells. Dissertation Zur Erlangung Des Akademischen Grades Doctor Rerum Naturalium, Gera, (1984).
229. Solar Cell Efficiency. Disponibil:
<https://www.pveducation.org/pvc/drom/solar-cell-operation/solar-cell-efficiency>
230. Disponibil:<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/776289?lang=en®ion=MD>
231. S. Rafique, S.M. Abdullah, K. Sulaiman, M. Iwamoto, Fundamentals Of Bulk Heterojunction Organic Solar Cells: An Overview Of Stability/Degradation Issues And Strategies For Improvement, Renewable And Sustainable Energy Reviews. 84 (2018) 43-53.

232. H. Kang, G. Kim, J. Kim, S. Kwon, H. Kim, K. Lee, Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells: Five Core Technologies For Their Commercialization, *Advanced Materials*. 28 (2016) 7821–7861.
233. A.J. Trindade, L. Pereira, Bulk Heterojunction Organic Solar Cell Area-Dependent Parameter Fluctuation. In: *International Journal Of Photoenergy*. (2017) 1–10.
234. S. Fukuzumi, K. Ohkubo, J. Ortiz, Et Al. Control Of Photoinduced Electron Transfer In Zinc Phthalocyanine-Perylenediimide Dyad And Triad By The Magnesium Ion, *J Phys Chem A J Phys Chem A*. 112 (2008) 10744-52.
235. N.K. Elumalai, A. Uddin, Open Circuit Voltage Of Organic Solar Cells: An In-Depth Review, *Energy And Environmental Science*. 9 (2016) 391–410.
236. P.P. Khlyabich, B. Burkhart, B.C. Thompson, Compositional Dependence Of The Open-Circuit Voltage In Ternary Blend Bulk Heterojunction Solar Cells Based On Two Donor Polymers, *Journal Of The American Chemical Society*. 134 (2012) 9074–9077.
237. B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements Of X-Ray Diffraction*. 3rd Edition. (2001).
238. W.L. Bragg, *The Crystalline State*. Volume I. New York: The Macmillan Company, (1934).
239. M.C. Quarrie, Donald, A. *Physical Chemistry: A Molecular Approach*. Sausalito: University Science Books, (1997).
240. J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C.W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd, (2005).
241. M. Fox, *Optical Properties Of Solids*. Oxford University Press. (2010).
242. M.N. Amalina, M.A. Azman, M.M. Rusop, Effect Of The Precursor Solution Concentration Of Cui Thin Film Deposited By Spin Coating Method. In: *Advanced Materials Research*. 364 (2012) 417-421.
243. M. Sreemany, S. Sen, A Simple Spectrophotometric Method For Determination Of The Optical Constants And Band Gap Energy Of Multiple Layer Tio₂ Thin Films, *Materials Chemistry And Physics*. 84 (2004) 169-177.

ANEXE

Anexa 1. Lista publicațiilor științifice la tema tezei.

Articole în jurnale internaționale cu factor de impact

1. POTLOG, T., FURTUNA, V., LUNGU, I., MASUZAWA, T., MIMURA, H. Physical-Chemical Properties of Self-Assembled Structures in Solution of Zinc Phthalocyanine and Bis-3-pentyl-PTCDI Derivative. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2020, 124(17) pp. 9470-9483, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b11605.
2. POTLOG, T., FURTUNA, V., LUNGU, I., ROBU, S., DRAGALINA, G., POPUSOI, A., BULMAGA, P. Synthesis and Characterization of CuPc-PEPC Composite Thin Films and Photovoltaic Devices by Drop Casting Method. În: *Materiale Plastice*. 2020, nr. 57(4), pp. 134-144. ISSN Print 0025-5289, ISSN Online 2668-8220

Articole în reviste naționale de categoria B.

3. FURTUNĂ, V., DUCA, D., POTLOG, T. Straturi Nanostructurate de ZnO Dopate cu Al Pentru Fotoelectrozi în Structurile Hibride pe Baz Ftalocianinei de Cupru. În: *Studia Universitatis Moldaviae*. 2016, nr. 2(92), pp. 30-39. ISSN 1857-2073, ISSN Online 2345-1033.
4. FURTUNĂ, V., ROBU, S., DRAGALINA, G., POPUSOI, A., POTLOG, T. Straturi Subțiri de Ftalocianină de Zinc Obținute din Soluție Chimică Prin Metoda Picăturii, Utilizate în Celule Solare Organice. În: *Studia Universitatis Moldaviae*. 2018, nr. 2(112), pp. 37-46. ISSN 1857-2073, ISSN Online 2345-1033.
5. ROBU, S., POPUSOI, A., DRAGALINA, G., LUNGU, I., FURTUNĂ, V., POTLOG, T. Mono-și Polihidroxi-ftalocianine de Zinc Grefate cu Polimeri Carbazolici Pentru Materiale Fotosensibile. În: *Studia Universitatis Moldaviae*. 2019, nr. 6(126), pp. 68-46. ISSN 1857-2073, ISSN Online 2345-1033.

Contribuții (articole, rezumate, teze) în materialele conferințelor și altor lucrări științifice.

6. POTLOG, T., FURTUNA, V., ROTARU, C., RUSNAC, R., ROBU, S., MIMURAM H. Material Properties of Zinc Phthalocyanine from FA Solution and Application in Organic Solar Cells. În: *The International Journal of Industrial Electronics and Electrical Engineering*. 2018, Volume-6, Issue-1, pp. 40 – 46. ISSN(p): 2347-6982, ISSN(e): 2349-204X.
7. FURTUNA, V. Solution Processable Photovoltaic Devices Based on ITO/ZnPc/Al for Energy Harvesting. În: *Proceedings of Francophone Multidisciplinary Colloquium on Materials, Environment and Electronics*. 2017, Volume-7, nr.1, pp. 21-24. ISSN 2343-9092, ISSN-L 2343-9092.

8. **FURTUNĂ, Vadim**, DUCA, Dumitru, ROBU, Ștefan, DRAGALINA, Galina, GRASE, Liga, NASEDCHINA, Nadejda, POTLOG, Tamara. Synthesis and characterization of (Cu, Zn) Pc-PEPC composite thin films by spin coating deposition technique. În: *Abstracts of the 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*, September 12-16, 2016, Chisinau, Republic of Moldova, p. 143. ISBN 978-9975-71-819-6.
9. **FURTUNĂ, V.**, POTLOG, T. Synthesis of zinc phthalocyanine /N, N'-bis(3-pentyl) perylen-3,4,9,10-bis(dicarboximide) composite and its photophysical properties. În: *Abstracts of the 9th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*, September 25-28, 2018, Chisinau, Republic of Moldova, p. 99. ISBN 978-9975-142-35-9.
10. **FURTUNĂ, Vadim**, DUCA, Dumitru, POTLOG, Tamara. Solution Processable Photovoltaic Devices Based on ITO/ZnPc/Al for Energy Harvesting. În: *The Scientific Bulletin Addendum №2/2017 of The International Student Innovation and Scientific Research Exhibition „CADET INOVA'17”*, April 27-29, 2017, Sibiu, Romania, pp. 178-179. ISSN 2501-3157.
11. POTLOG, Tamara, DUCA, Dumitru, **FURTUNĂ, Vadim**, LUNGU, Ion. Alternative Energy Based on CdTe Photovoltaic Devices. În: *The Scientific Bulletin Addendum №2/2017 of The International Student Innovation and Scientific Research Exhibition „CADET INOVA'17”*, April 27-29, 2017, Sibiu, Romania, pp. 204-205. ISSN 2501-3157.
12. **FURTUNĂ, Vadim**, LUNGU, Ion, POTLOG, Tamara. Solution Processable Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices Based on Doped ZnPc and PTCDI for Energy Harvesting. În: *The Scientific Bulletin Addendum №3/2018 of The International Student Innovation and Scientific Research Exhibition „CADET INOVA'18”*, April 19-21, 2018, Sibiu, Romania, pp. 235-237. ISSN 2501-3157.
13. LUNGU, Ion, **FURTUNĂ, Vadim**, POPUȘOI, Ana, POTLOG, Tamara, DRAGALINA, Galina, ROBU, Ștefan. Photosensitive Thin Films Based on Carbasole Polymers and Metallophthalocyanines. În: *The Scientific Bulletin Addendum №3/2018 of The International Student Innovation and Scientific Research Exhibition „CADET INOVA'18”*, April 19-21, 2018, Sibiu, Romania, pp. 251-252. ISSN 2501-3157.
14. **FURTUNĂ, Vadim**, DUCA, Dumitru, POTLOG, Tamara. Procedeu de obținere a diodei Schottky pe bază de ZnPc prin depunere în picătură. În: *Catalogul Oficial al Expoziției Internaționale Specializate „INFOINVENT 2017”*, noiembrie 15-18, 2017, Chișinău, Republica Moldova, p. 83.

15. **FURTUNĂ, V., POTLOG, T.** Procedeu de obținere a heterojoncțiunii de volum pe bază de ftalocianină de zinc. În: *Catalogul Oficial al Expoziției Internaționale Specializate „INFOINVENT 2017”*, noiembrie 15-18, 2017, Chișinău, Republica Moldova, p. 83.
16. **FURTUNĂ, Vadim, LUNGU, Ion, ROBU, Ștefan, POTLOG, Tamara.** Sisteme donor-acceptor din soluții chimice pentru dispozitive fotovoltaice pe baza heterojoncțiunilor în volum. În: *Catalogul Oficial al Expoziției Internaționale Speci-alizate „INFOINVENT 2019”*, noiembrie 20-23, 2019, Chișinău, Republica Moldova, pp. 202-203.
17. **FURTUNĂ, Vadim, DUCA, Dumitru, POTLOG, Tamara.** Process for preparing a ZnPc Schottky diode by drop casting method. În: *Inventica 2017 Exhibition Catalogue*, June 28-30, 2017, Iași, România, p.156. ISSN 1844-7880.
18. **FURTUNĂ, V., LUNGU, I., POTLOG, T.** Solution Processable Bulk Hete-rojunction Photovoltaic Devices Based on Doped ZnPc and PTCDI for Energy Harvesting. În: *Inventica 2018 Exhibition Catalogue*, June 27-29, 2018, Iași, România, p.276. ISSN 1844-7880.
19. LUNGU, Ion, **FURTUNĂ, Vadim, POPUȘOI, Ana, POTLOG, Tamara, DRAGALINA, Galina, ROBU, Ștefan.** Photosensitive Thin Films Based on Carbasole Polymers and Metallophthalocyanines. În: *Inventica 2018 Exhibition Catalogue*, June 27-29, 2018, Iași, România, p.275. ISSN 1844-7880.
20. **FURTUNĂ, Vadim, LUNGU, Ion, POTLOG, Tamara.** Solution Processable Bulk Hete-rojunction Photovoltaic Devices Based on Doped ZnPc and PTCDI for Energy Harvesting. În: *Catalogul ICE-USV, Ediția a II-a, 7-9 iunie, 2018, Suceava, România, pp. 16-18. ISBN: 978-606-8992-01-3.*
21. POTLOG, Tamara, **FURTUNĂ, Vadim, LUNGU, Ion.** Advances in photodynamic therapy based on the combination of a metallophthalocyanine formulation with (3R)-3-hydroxy-4-(trimethylamino) butanoic acid. În: *Catalogul ICE-USV, Ediția a II-a, 3-5 septembrie, 2020, Suceava, România, pp. 64-65. ISBN: 978-606-8992-01-3.*
22. LUNGU, Ion, **FURTUNĂ, Vadim, POPUȘOI, Ana, POTLOG, Tamara, DRAGALINA, Galina, ROBU, Ștefan.** Photosensitive Thin Films Based on Carbasole Polymers and Metallophthalocyanines. În: *Catalogul ICE-USV, Ediția a II-a, 7-9 iunie, 2018, Suceava, România, pp. 18-20. ISBN: 978-606-8992-01-3.*
23. POTLOG, Tamara, **FURTUNA, Vadim, ROTARU, Cornel., RUSNAC, Roman., ROBU, Stefan., MASUZAWA, Tomoaki, MIMURAM Hidenori.** Material Properties of Zinc Phthalocyanine from FA Solution and Application in Organic Solar Cells. În: *Proceedings of*

- 38th Research World International Conference, 29-30 november, 2017, Tokyo, Japan, pp. 39-45. ISBN 978-93-87405-42-4.
24. POTLOG, Tamara, LUNGU, Ion, ANTONIUC, Constantin, **FURTUNĂ, Vadim**. The (Cu, Zn) PC: (PTCDA) bilayers organic PV cells prepared by close space sublimation method. În: *Catalogul Conferinței Științifice Naționale cu Participare Internațională „Integrare Prin Cercetare și Inovare”*, 9-10 noiembrie, 2017, Chișinău, pp.199-203. ISBN 978-9975-71-929-2.
 25. **FURTUNĂ, Vadim**, LUNGU, Ion, POTLOG, Tamara. Studiul proprietăților structural și optice ale straturilor subțiri obținute din soluții chimice pe baza ftalocianinei de zinc. În: *Catalogul Conferinței Științifice Naționale cu Participare Internațională „Integrare Prin Cercetare și Inovare”*, 9-10 noiembrie, 2018, Chișinău, pp. 277-281. ISBN 978-9975-71-929-2.
 26. **FURTUNĂ, Vadim**, POTLOG, Tamara, LUNGU, Ion. Organic solar cells based on selfassembled zinc phthalocyanine and perylene bisimide. În: *Proceedings of the 11th Edition of EUROINVENT European Exhibition of Creativity and Innovation*, 2019, Iași, România. ISSN Print: 2601-4564, ISSN Online: 2601- 4572.
 27. **FURTUNĂ, Vadim**, LUNGU, Ion , ROBU, Ștefan, POTLOG, Tamara. Sisteme donor-acceptor din soluții chimice pentru dispozitive fotovoltaice pe baza heterojoncțiunilor în volum. În: *Catalogul Salonului Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii „PRO INVENT 2020”*, 2020, Cluj-Napoca, România. ISBN 978-606-737-480-3.
 28. POTLOG, Tamara, **FURTUNĂ, Vadim**, LUNGU, Ion. Advances in photodynamic therapy based on (3R)-3-hydroxy-4-(trimethylamino) butanoic acid – conjugated photosensitizer. În: *Catalogul Ith International Exhibition „InventCor”*, 17-19 decembrie, 2020, Deva, România, pp. 96-97.
 29. Tiuleanu, P., Robu, S., Prisakari, V., **Furtuna, V.**, Rusnac, R., Potlog, T. Synthesis of New Zinc Phthalocyanine with Block Copolymers in Nanomedicine Applications. 4TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOTECHNOLOGIES AND BIOMEDICAL ENGINEERING, ICNBME-2019, Book Series IFMBE, Proceedings, Volume 77, 2020, SPRINGER, 233 SPRING STREET, NEW YORK, USA, P. 789-792.
 30. I. Gadiac, **V. Furtună** and T. Potlog, "Fabrication of a ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I2/Al Schottky diode solar cells using Solution Technique," *2021 International Semiconductor Conference (CAS)*, 2021, pp. 195-198, doi: 10.1109/CAS52836.2021.9604121.

Anexa 2. Metode și tehnici implicate în caracterizarea straturilor subțiri.

A 2.1. Analiza structurală a straturilor subțiri prin difracție de raze X

Difracția de raze X a fost utilizată atât pentru identificarea fazelor cristaline ale materialelor din straturile procesate, cât și pentru estimarea proprietăților structurale și microstructurale ale acestor faze, cum ar fi dimensiunea cristalitelor, orientarea preferențială, defectele structurale, microtensiunile celulei elementare etc. În cazul straturilor subțiri, această tehnică permite determinarea stresului sau tensiunii precum și a grosimii lor. Variația dimensiunilor cristalitelor, a stresului precum și a grosimii induc efecte de lărgire a maximelor de difracție. În Figura A2.1 este prezentată difracția unui fascicul de raze X pe o familie de plane cristaline cu distanța interplanară (d). Condiția de formare a unui maxim de difracție este dată de relația lui Bragg [237]:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (\text{A2.1})$$

unde λ este lungimea de undă a radiației X, n este ordinul de interferență și este un număr întreg. Intensitatea razelor X difractate este înregistrată în funcție de unghiul de difracție θ . Identificarea structurii cristaline s-a realizat prin compararea difractogramei înregistrate cu datele existente în bazele de date (JCPDF – Joint Committee of Powder Diffraction Files). Extragerea informațiilor structurale globale din difractogramele de raze X s-a efectuat, pornind de la trei mărimi măsurabile și anume: intensitățile integrale ale maximelor de difracție; pozițiile unghiulare ale maximelor; profilul maximelor de difracție (lărgimea la semi-înălțime, aria etc.). Spectrul de difracție permite analiza calitativă și cantitativă a fazelor. Proporția cu care fazele componente participă la amestec se poate determina cu aproximație din intensitățile relative ale liniilor de difracție corespunzătoare. Calculul dimensiunii cristalitelor (D) s-a efectuat cu ajutorul relației lui Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (\text{A2.2})$$

unde λ este lungimea de undă a radiației, β este FWHM ("full width at half maximum") lărgimea la semi-înălțime a maximului de difracție iar θ reprezintă poziția maximului de difracție. Pentru a determina abaterea axei c a cristalitelor de la direcția normală la substrat, au fost efectuate măsurători într-un aranjament în care detectorul de raze X este poziționat la un unghi 2θ corespunzător unei familii de plane (001). Prin rotirea probei într-un interval $\Delta\theta$ în jurul acestui unghi (scanare de

tip ω) (Figura A2.2) se obține curba de distribuție a cristalitelor în funcție de unghiul ω dintre direcția [100] și normala la substrat.

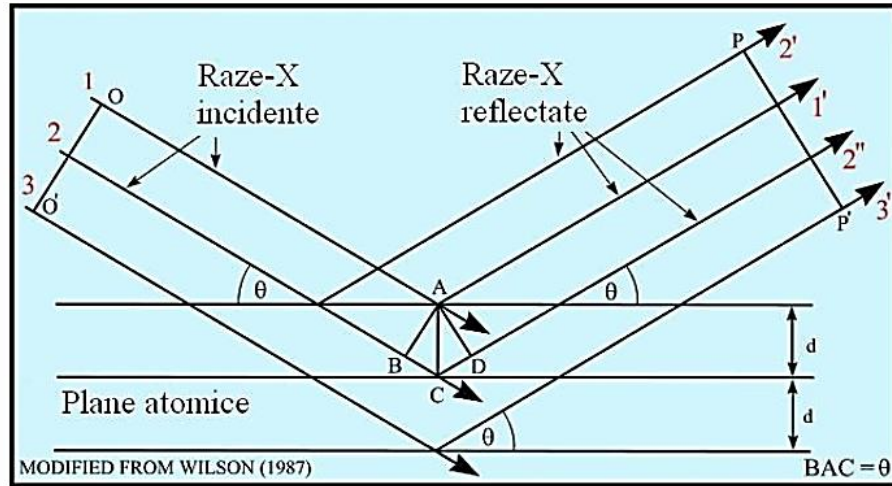


Fig. A2.1. Difrakția unui fascicul de radiație X pe un șir de plane reticulare cu distanța d între ele [238].

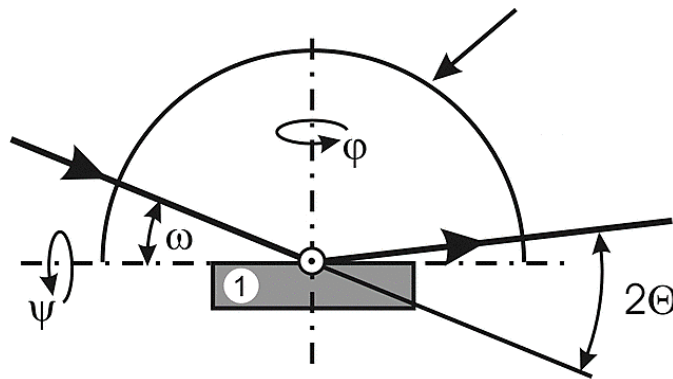


Fig. A2.2. Reprezentarea schematică a tipurilor de măsurători XRD [239]

A 2.2. Descrierea și schema spectrometrului Raman

Pentru investigații a fost utilizat un spectrometru Raman cu design-ul confocal ce încorporează o apertură pinhole ajustabilă ce permite o rezoluție de ordinul micronilor și se pot analiza probele în adâncime pe straturi individuale. Rezoluția spațială maximă este dată de obiectivul de magnificație și un laser din domeniul vizibil. Spectrometrul Raman Renishaw are în componența sa: laseri de la domeniul UV (244 nm) până la IR (1064 nm) plus obiective confocale cu lentile de bună calitate 100× și lentile motorizate cu aliniere automată în funcție de configurație, filtre Rayleigh cu poziționare duală, detector CCD răcit termoelectric (-70 °C) și rezoluție spațială de ordinul 0.5-1 μm. (Figura A2.3.) Pentru excitarea probelor a fost folosit laser cu lungimea de undă a radiației emise de 532 nm.

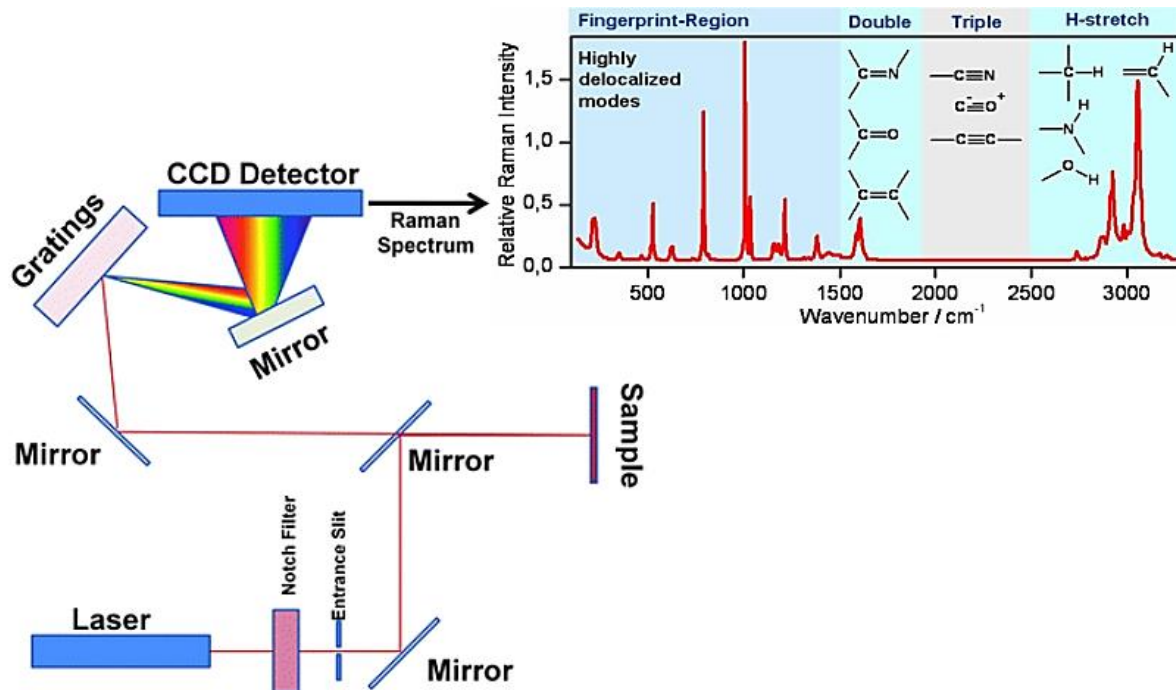


Fig. A2.3. Schema spectrometrului Raman [240].

Un spectru Raman reprezintă intensitatea luminii împrăștiată în funcție de frecvența (energia) luminii de excitație. Această deplasare Raman este legată direct de energiile vibraționale ale legăturilor dintre atomi în materialul dat.

A 2.3. Descrierea instalației pentru măsurarea spectrelor de absorbanță

Instalația utilizată pentru măsurarea spectrelor de absorbanță este un Spectrofotometru de tip JASCO, cu două raze și două monocromatoare cu o optică a instrumentului care permite de a efectua măsurări într-un interval de lungimi de undă începând cu ultraviolet (UV) și până la vecinătatea infraroșie (NIR), $\lambda = (180\div 3200) \text{ nm}$. Spectrofotometrul cu cerințe particulare la condițiile climatice este prevăzut pentru funcționare într-un mediu cu temperatura cuprinsă între 15°C și 25°C, și umiditatea între 20% și 80%. Precizia lungimii de undă este de $\pm 0.05 \text{ nm}$. Rezoluția spectrală e de 0.05-5.00 nm, pasul 0.01 nm, și 0.20-20.00 nm cu pasul 0.04 nm respectiv în UV-VIS și NIR. Structura spectrofotometrului este caracterizată de o sistemă optică cu două monocromatoare și în fiecare monocromator sunt utilizați reticoli holografici, atât pentru lungimile de undă UV- VIS cât și pentru NIR. Pentru a acoperi intervalul corespunzător de lungimi de undă sunt folosite două surse de radiație, una este o lampă de deuterium pentru regiunea UV și alta halogenică pentru VIS-NIR.

Variația intensității luminoase printr-un mediu absorbant este descrisă de legea Bouguer-Lambert-Beer, adică: Intensitatea fascicului luminos care străbate un mediu absorbant scade exponențial cu densitatea (concentrația) mediului respectiv precum și cu grosimea stratului străbătut. Matematic, această lege se exprimă prin relația [241]:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l}, \quad (\text{A2.3})$$

în care mărimea $\varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l$ se numește extincție (notată E), absorbanță (A) sau densitate optică (D), unde ε_{λ} este absorbivitatea mediului (sau coeficientul de extincție), care depinde de lungimea de undă a radiației utilizate, c este concentrația soluției, iar l lungimea stratului de substanță traversat. Energia benzii interzise, E_g , a fost calculată din limita absorbției fundamentale a spectrelor filmelor subțiri, considerând că are loc o tranziție directă din banda de valență în banda de conducție și este calculată din graficul de variație a coeficientului de absorbție α în funcție de energia fotonului, $h\nu$, conform ecuației:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g), \quad n = \frac{1}{2}, 2, 3 \dots \quad (\text{A2.4})$$

unde A este parametrul dependent de probabilitatea tranzițiilor. Evaluarea energiei benzii interzise (E_g) a fost făcută, reprezentând grafic $(\alpha h\nu)^2$ în funcție de energia fotonilor ($h\nu$) și extrapolând porțiunea liniară a curbei pentru $(\alpha h\nu)^2 = 0$ [242, 243].

A 2.4. Descrierea instalației pentru măsurarea spectrelor XPS

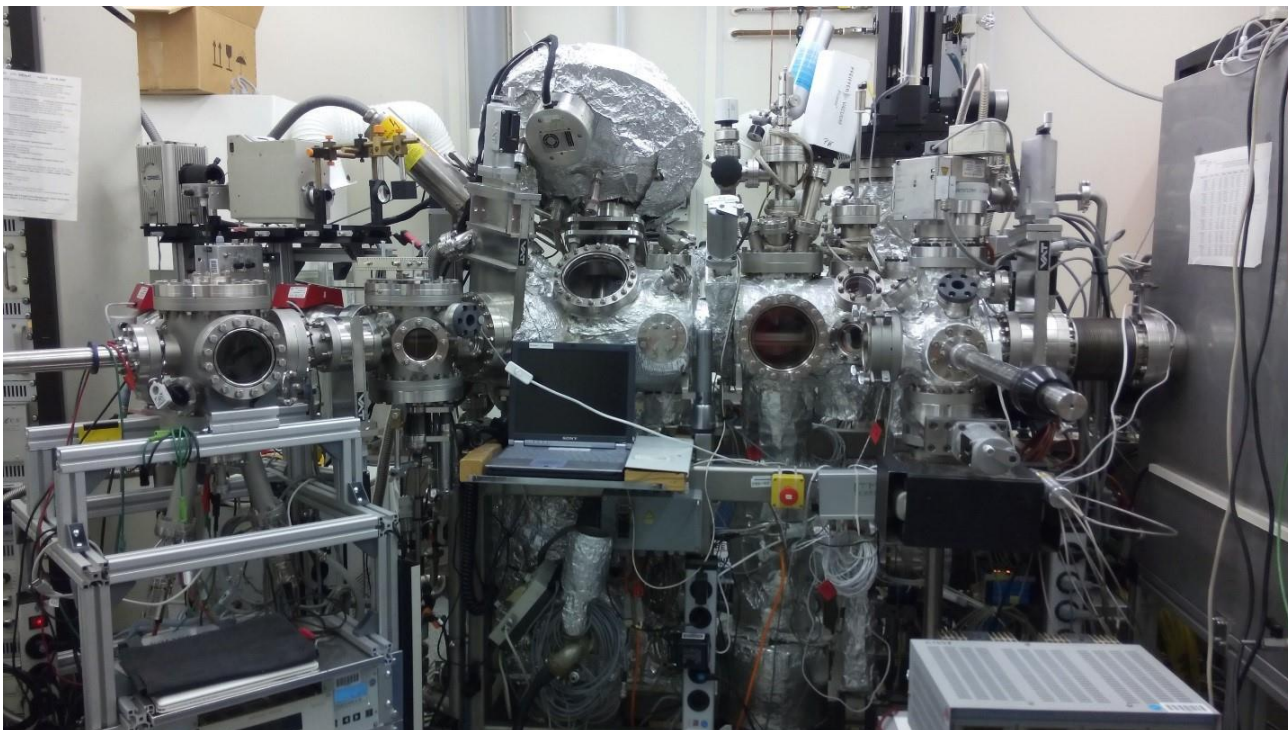


Fig. A2.4 Imagine a sistemului integrat CISSY.

Sistemul integrat CISSY reprezintă un sistem de laborator funcțional pentru analiza de suprafață, folosind surse comerciale de raze X și UV, sau ca stație finală la instalația de sincrotron BESSY. Sistemul conține un Spectrometru cu raze X pentru Emisie de raze X (XES) și un analizor de electroni pentru măsurători spectroscopice de fotoemisie (PES). Tehnicile furnizează informații despre structura și starea electronică a eșantionului chimic pe o scară de adâncime complementară. Cu adâncimi de sondare de până la jumătate de micrometru, XES oferă informații despre volumul de probă aproape de suprafață. În schimb, PES sondează doar primele monostraturi ale unei probe și, prin urmare, este foarte sensibil la suprafață. Caracteristica specială a configurației CISSY este combinația unică de aceste spectroscopii cu pulverizare în sistem și capacități de preparare chimică umedă. Mai mult decât atât, manipulatorul eșantionului programabil permite măsurători rezolvate lateral sau măsurători în timp ce proba este mutată constant, reducând deteriorarea materialului sensibil la radiații (de ex. materialele organice). Acest aranjament permite caracterizarea suprafețelor probei din lumea reală și a interfețelor pregătite sub condiții controlate precum vidul sau gazul inert. Principalul accent al experimentelor CISSY este o mai bună înțelegere a mecanismelor de funcționare a celulelor solare prin combinarea cunoștințelor fizice și chimice și a informațiilor despre structurile electronice obținute prin investigația spectroscopică a componentelor implicate.

A 2.5. Metodica de măsurare a caracteristicii curent-tensiune

Principiul de măsurare a dependenței intensității curentului electric de tensiune în structurile realizate pe baza semiconductorilor organici este ilustrat în Figura A2.5. Circuitul este alimentat de o sursă de curent continuu. Domeniul de măsurare a tensiunii se programează de la -10 V până la +10 V. Pasul măsurării este de 0,01 V. Diapazonul de modificare a tensiunii este de maxim 10 V. La sursă e conectată proba dispozitivului semiconductor în serie cu o rezistență bine cunoscută. Tensiunea ce cade pe rezistență este folosită la calculul curentului ce trece prin circuit (proba + rezistență). În timpul experimentului tensiunea se schimbă la fiecare o sută milisecunde, conform parametrilor introduși în programul de conducere. Intensitatea curentului electric se determină în dependență de tensiunea aplicată.

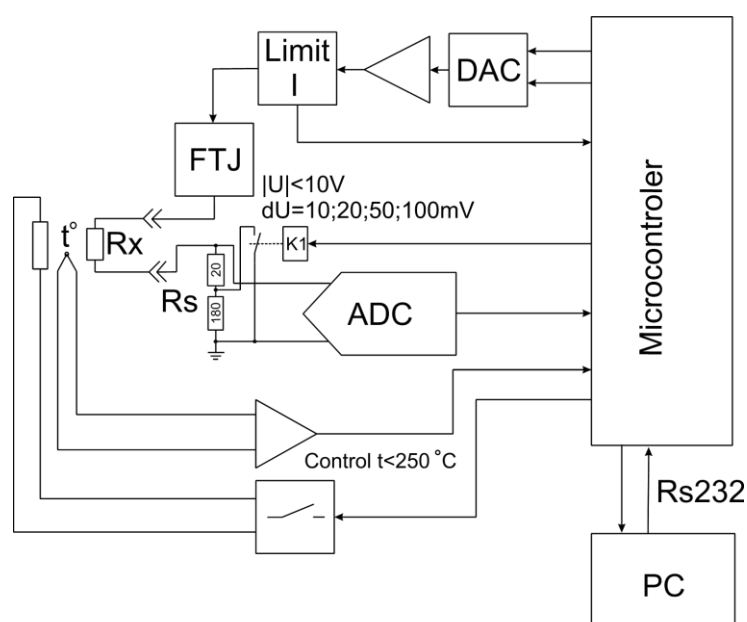


Fig. A2.5. Montajul electric pentru măsurarea caracteristicii curent-tensiune.

Pentru măsurarea caracteristicilor spectrale ale celulelor solare a fost folosită instalația, schema căreia este ilustrată în Figura A2.6. În calitate de sursă de lumină a fost folosit becul incandescent cu puterea de 300 W. Razele de lumină de la bec se îndreptau cu ajutorul unui modulator mecanic (frecvența de modulare 33 Hz) și cu ajutorul condensatorului E se îndreptau spre panta de intrare a monocromatorului SPM-2, înzestrat cu o prismă de cuarț. Domeniul de lucru al monocromatorului îl constituie lungimile de undă 0,36-2,8 μm . Dispersia liniară în dependență de domeniul spectral variază de la 4 A°/mm la lungimea de undă 0,36 μm până la 120 A°/mm la -2,8 μm . Fluxul de raze monocromatice nemodulate se focalizează cu ajutorul sistemului de lentile (4) pe proba de studiat (5).

Semnalul de probă se dă la un microvoltmetru B6-4 cu sincrodetector K3-2 și se înscrie cu ajutorul unui înregistrator automat KCIИ-4.

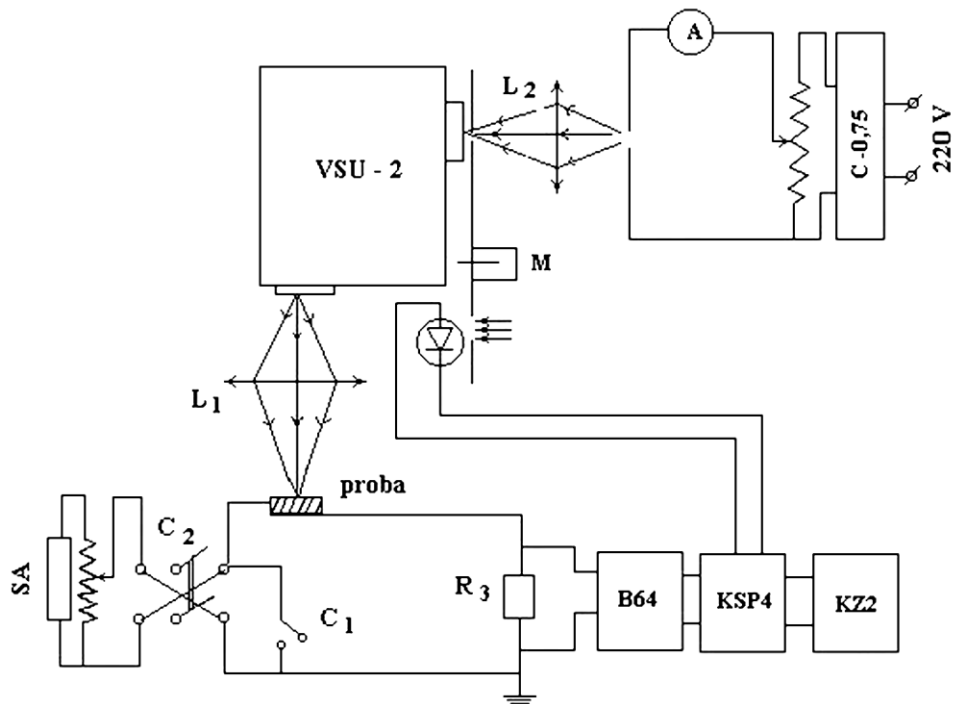


Fig. A2.6. Schema instalației de măsurare a caracteristicilor spectrale

Spectrele obținute se recalculează la unitatea energiei incidente. Sensibilitatea mare a probelor și a schemei de măsurare a permis de a efectua măsurători cu fante a monocromatorului de 0,02–0,2 mm. Lățimea domeniului spectral real în domeniul lungimilor de undă 450–900 nm constituie 0,3–2,2 mm.

Anexa 3. Date din spectrele IR ale straturilor subțiri de ftalocianină de zinc procesate din soluții.

Tabelul A3.1 Date din spectrele IR ale stratului subțire 1A.

Benzi caracteristice	Numărul de undă, cm⁻¹	Intensitatea semnalului
Supratonuri în inelele benzenice și cele pirolice (overtones)	1993.7	slab
	1984.1	slab
	1979	slab
	1965	slab
	1952	slab
C=O – întindere asimetrică	1697	slab
C=C – întindere în inelul benzenic	1600	slab
Vibrația scheletelor aromatice și pirolice	1600-1456.7	mediu
(COO) ⁻ - întindere simetrică	1412.6	slab
C-N – întindere în plan pirolic	1330.2	intens
C-N – întindere în plan izoindolic	1283.4	mediu
C-O(H) – întindere	1162.3	mediu
Ar C-H δ – îndoire în plan	1115.2-1057.7	intens
Zn-N – îndoire	886.7	intens
Pulsația inelului benzenic (benzene breathing)	767	slab
(COO) ⁻ - îndoire în afara planului/ C=N – îndoire în afara planului pirolic	752.7	mediu
N-H ⁺ - îndoire	719.8	intens
Ar C-H – deformare în afara planului	667	intens
=C-H- îndoire în afara planului & Torsiunea inelului benzenic	631.3	mediu
Deformații scheletale în plan le fragmentelor izoindolice	571.2	slab
	482	slab
Zn-N întindere	450	mediu
Zn-N întindere	435.1	mediu
Zn-O întindere	418.5	intens
Zn-O întindere	409.1	intens

Tabelul A3.2 Date din spectrele IR ale stratului subțire 2A.

Benzi caracteristice	Numărul de undă, cm⁻¹	Intensitatea semnalului
HCOO-I –îndoire în afara planului	400.8	intens
HCOO-I - îndoire în plan	418.2	intens
Deformații scheletale în plan le fragmentelor izoindolice	498.3	mediu
	571.7	intens
=C-H- îndoire în afara planului & Torsiunea inelului benzenic	634.5	intens
Ar C-H – deformare în afara planului	667.7	intens
N-H ⁺ îndoire	718	foarte intens
(COO) ⁻ - îndoire în afara planului/ C=N – îndoire în afara planului pirolic	753	intens
Pulsația inelului benzenic (benzene breathing)	766.7	mediu
Zn-N – îndoire	885.2	intens
Ar C-H – îndoire în afara planului	951.6	mediu
Ar C-H δ – îndoire în plan	1116.4-1056.1	intens
C-O(H) – întindere	1164	intens
C-N – întindere în plan izoindolic	1286.3	intens
C-N – întindere în plan pirolic	1331.4	intens
OH δ - îndoire în plan	1362.2	mediu
	1384.6	slab
(COO) ⁻ - întindere	1411	mediu
C-C – întindere în inelul aromatic	1459.4	mediu
întinderea inelului pirolic	1470	mediu
C-O – întindere	1482.2	intens
C-C – întindere în inelul aromatic	1521.8	slab
C=C – întindere în inelul benzenic	1598.7	intens
vibrația scheletelor aromatice si pirolice	1645.2-1521.8	mediu

Tabelul A3.3 Date din spectrele IR ale stratului subțire 3A.

Benzi caracteristice	Numărul de undă, cm⁻¹	Intensitatea semnalului
Zn-I întindere	403.4	mediu
Zn-O	410.1	mediu
Zn-N întindere	420.7	intens
Zn-N întindere	434.8	mediu
Zn-N întindere	452.3	mediu
Deformații scheletale în plan le fragmentelor izoindolice	471.3	mediu
	570.9	intens
=C-H- îndoire în afara planului & Torsiunea inelului benzenic	636.8	intens
Ar C-H – deformare în afara planului	667	intens
	702.3	intens
N-H ⁺ îndoire	723	Foarte intens
Ar C-H – deformare în plan/(COO) ⁻ - îndoire în afara planului/ C=N – îndoire în afara planului pirolitic	750.6	intens
Pulsația inelului benzenic (benzene breathing)	767.8	mediu
Zn-N – îndoire	885.3	intens
Ar C-H δ – îndoire în plan	1117-1058.1	intens
C-O(H) – întindere	1164.2	mediu
C-O – întindere	1198.4	slab
C-N – întindere în plan izoindolic	1285	intens
C-N – întindere în plan pirolitic	1329.2	Foarte intens
OH δ – îndoire în plan	1361.3	slab
	1382	slab
(COO) ⁻ - întindere simetrica	1407.9	mediu
C-C – întindere în inelul aromatic	1457	mediu
Întinderea inelului pirolitic	1469	mediu
vibrația scheletelor aromatice și pirolitice	1647.7-1485	mediu-intens
C=C – întindere în inelul benzenic	1597.2	intens
C=O – întindere asimetrică	1698.9	mediu
Supratonuri în inelele benzenice și cele pirolitice (overtones)	1910.6	slab
	1919.3	slab
	1966.3	mediu
	1981.1	mediu
	1997.3	slab

Tabelul A3.4 Date din spectrele IR ale stratului subțire 4A.

Benzi caracteristice	Numărul de undă , cm⁻¹	Intensitatea semnalului
HCOO-I –îndoire în afara planului	403.2	Foarte intens
Zn-I	407.5	mediu
Zn-I	411.7	mediu
Zn-I	412.6	mediu
HCOO-I - îndoire în plan	418.5	Foarte intens
Zn-N întindere	425.1	mediu
Zn-N întindere	431.4	intens
Zn-O întindere	446.2	intens
Zn-O întindere	457.5	intens
Deformații scheletale în plan le fragmentelor izoindolice	466.6	mediu
	472.2	intens
	476.5	mediu
HCOO-I – întindere	494.8	mediu
=C-H- îndoire în afara planului & Torsiunea inelului bezenic	633.5	mediu
Ar C-H – deformare în afara planului	668.4	intens
CH ₂ γ – vibrație în fragmentele imidice	702.4	mediu
	719	intens
	751.4	intens
Pulsația inelului benzenic (benzene breathing)	767.18	mediu
	808.5	intens
Zn-N – îndoire	886.14	intens
Ar C-H δ – îndoire în plan	1168-1057.7	intens
C-O – întindere	1199.4	slab
	1206.3	slab
	1252	mediu
C-N – întindere în plan izoindolic	1287	intens
C-N – întindere în plan pirolic	1330.7	intens
OH δ – îndoire în plan	1383.9	slab
(COO) ⁻ - întindere	1405.7	intens
vibrația scheletelor aromatice si pirolice	1647.2-1457.5	intens
C=O – întindere asimetrică	1698	intens
	1725	mediu
Supratonuri în inelele benzenice și cele pirolice (overtones)	1883-1996.7	slab

Anexa 4. Informații despre subdiviziunea în care a fost elaborată teza; echipamentul folosit din alte subdiviziuni, centre științifice.*

I. Subdiviziunea de bază în care a fost elaborată teza:

Laboratorul „Materiale Organice/Anorganice în Optoelectronică”, Facultatea de Fizică și Inginerie, USM, Moldova.

Echipamentul folosit: Dispozitiv cu centrifugă, model VTC – 100 PA; Post universal BYII 5; Instalație de laborator pentru efectuarea măsurărilor prealabile ale caracteristicilor curent-tensiune; Multimetre; Veselă chimică și substanțe; Instalație pentru tratare termică; Aparate auxiliare.

II. Măsurări AFM și XRD asupra straturilor subțiri și a dispozitivelor pe baza lor:

Centrul Regional Interdisciplinar Științifico-Educațional pentru STUDIUL MATERIALELOR AVANSATE „CaRISMA”, USM, Moldova.

Echipamentul folosit: Microscop de forță atomică (AFM), producător: Park Systems, Model XE7; Difractometru de raze X (XRD), producător: PANalytical, Model Empyrean.

III. Măsurări SEM asupra straturilor subțiri și a dispozitivelor pe baza lor:

Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, UTM, Moldova.

Echipamentul folosit: Microscop electronic cu scanare de model VEGA TS 5130.

IV. Măsurări FTIR, RAMAN, XRD, Spectroscopia UV-VIS:

Institutul de Cercetări Electronice, Universitatea Shizuoka, Japonia.

Echipamentul folosit: Spectrometru Raman Renishaw; Spectrometru Bruker ALPHA Platinum-ATR; Spectrometrele FTIR (Bruker IFS 66 v/S & Vertex 80 V); Spectrofotometru JASCO V-670; Difractometru Bruker-AXS D8 Advance.

V. Măsurări XPS:

Helmholtz-Zentrum Berlin, Germania

Echipamentul folosit: sistemul integrat CISSY

Proiectele științifice unde au fost incluse rezultatele prezentate în teză:

1. Proiectul 15.817.02.39A; 2. Proiectul 20.80009.5007.16

** Autorul confirmă lipsa conflictului de interese între subdiviziunile indicate și își asumă propria răspundere în acest sens.*

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnatul, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Furtună Vadim



Data: 23.01.2022

MULȚUMIRI

Scrierea acestei teze de doctorat nu ar fi fost posibilă fără ajutorul anumitor oameni minunați din jurul meu, cărora le sunt profund recunoscător și doresc să le aduc alese mulțumiri.

În primul rând, îmi exprim gratitudinea față de conducătorul meu științific, dna dr., conf. univ. *Tamara Potlog* și îi aduc calde mulțumiri pentru răbdare, susținere permanentă și profesionalism. Pe parcursul anilor de doctorat am avut ocazia să întâlnesc mai mulți colegi care, cu regret, mai devreme sau mai târziu, au renunțat la intenția de a obține titlul de doctor în științe. Din discuțiile cu ei am conștientizat importanța contribuției unui conducător științific la succesele discipolilor săi și, în acest context, îi mulțumesc dnei *Tamara* pentru responsabilitate, condițiile de lucru oferite, stabilirea relațiilor fructuoase cu colegii din instituțiile de peste hotare, unde a fost posibilă efectuarea anumitor măsurări, pentru grija și aportul la întrunirea numărului necesar de publicații științifice, precum și pentru organizarea eficientă a lucrului.

Alese mulțumiri aduc membrilor comisiei de îndrumare, dlui dr., conf. univ. *Robu Ștefan*, dnei dr., conf.univ. *Nicorici Valentina* și dnei dr. *Maticiu Natalia*, pentru sfaturile înțelepte, recomandările prețioase și discuțiile productive.

Sincere mulțumiri aduc profesorilor din cadrul programului universitar de pregătire avansată, dintre care, în particular, doresc să menționez aici pe dl dr. hab., prof. univ. *Caraman Mihail*, dl dr. hab. prof. univ. *Paladi Florentin* și dl dr., prof. asociat *Vatavu Sergiu*, pentru consultațiile și sfaturile competente oferite.

Sunt profund recunoscător colegilor mei de la Laboratorul „Materiale Organice/Anorganice în Optoelectronică”, pentru atmosfera prietenoasă, discuțiile interesante și constructive și încurajările permanente. În special îi mulțumesc dlui drd. *Duca Dumitru*, pentru familiarizarea cu principiile de funcționare a instalațiilor integrate din laborator și pentru analiza critică a primelor rezultate, însoțită de recomandări care au făcut posibilă apariția primului brevet de invenție ce autentifică rezultatele științifice ale acestei lucrări. De asemenea, aduc selecte mulțumiri dlui drd. *Lungu Ion*, pentru ajutorul necondiționat, acordat în nenumărate rânduri pe parcursul acestor ani de doctorat.

Un cuvânt de mulțumire îl scriu aici, aparte, regretatului domn, cercetător științific, *Antoniuc Constantin* care ne-a lăsat tuturor amintiri luminoase, pentru ajutorul acordat în repetate rânduri la repararea instalațiilor electrice complicate, pentru conversațiile sporadice interesante și pentru sugestiile prețioase.

Obținerea rezultatelor științifice și analiza acestora nu ar fi fost posibile fără o bază științifică temeinică, de aceea țin să mulțumesc cu cordialitate profesorilor de la *Facultățile de chimie și fizică ale Universității de Stat din Tiraspol cu sediul în Chișinău*, unde mi-am făcut licența și masteratul.

Pentru posibilitatea de a lucra concomitent și la liceu, pentru atitudinea grijulie manifestată și pentru suportul semnificativ, sunt foarte recunoscător și aduc mulțumiri *Administrației și colegilor de la Instituția Publică Liceul Teoretic „Nicolae Iorga” din Chișinău*. În particular, doresc să mulțumesc dnei profesor cu grad didactic superior *Grozav Natalia*, pentru sprijinul oferit într-un moment critic și dlui profesor de fizică cu grad didactic superior *Potlog Miron*, pentru încrederea acordată și recomandarea de a mă înscrie la studiile doctorale.

În mod deosebit, mulțumesc dlui *Vatavu Sergiu* și dnei *Maticiu Natalia* pentru obiectivitatea și exigența manifestată la recenzarea acestei teze de doctorat.

Mulțumesc membrilor familiei mele. Dedic această lucrare *părinților mei, Ilie și Valentina*, cu dragoste și recunoștință.

Furtună Vadim

CURRICULUM VITAE

Numele Furtună
Prenumele Vadim
Data și anul nașterii 5 mai, 1987
Email: vadim_furtuna@mail.ru
Telefon: +37378201585
Fax: +373 22 244248



Adresa instituțională: Laboratorul Materiale Organice/Anorganice în Optoelectronică, Institutul de Cercetare și Inovare al Universității de Stat din Moldova, str. A. Mateevici 60, Chișinău, MD-2009, Republica Moldova

Studii și activitatea profesională:

2010-prezent Profesor de chimie și fizică
IPLT „Nicolae Iorga”, Chișinău

2016-2020 Studii de doctorat
Școala Doctorală de Științe Fizice și Inginerești, USM
Specialitatea: 134.01 Fizica și Tehnologia Materialelor

2016-2021 Cercetător științific stagiar (cumul), USM

2011-2013 Studii de masterat
Fizica Modernă și Tehnologii Formative, UST

2005-2009 Studii de licență în chimie și fizică
Universitatea de Stat din Tiraspol, Chișinău

2001-2005 Licean
Liceul Teoretic „Mihail Sadoveanu”, Hâncești

Competențe personale:

Limba maternă Română
Alte limbi Rusă (nivel B2), Engleză (nivel A2), Franceză (nivel B1)

Competețe de comunicare

- spirit de echipă: am experiența muncii în echipă în cadrul concursurilor intelectuale la tv și în afară
- am organizat și condus mai multe concursuri intelectuale în liceu.
- în cadrul lecțiilor abordez un limbaj accesibil elevilor

- În discuțiile cu persoanele noi, de obicei, comunic într-un limbaj rafinat, iar cu cele din contingentul meu – unul aproape familiar.
- pot comunica ușor, oral și, relativ ușor- în scris, în limbile străine specificate.

Competențe organizaționale/manageriale

- experiență bună a managementului de proiect și al echipei
- în prezent sunt diriginte al clasei a XII-a de profil real din liceu
- 5 ani am fost diriginte al clasei cu profil de fanfară din liceu
- am experiență în logistică ca urmare a formării profesionale dobândite la locul de muncă

Competențe IT

o stăpânire relativ slabă a limbajelor HTML, CSS, PHP

Hobby

Box, șah, lectură, muzică

Domenii de interes științific:

Fizica și Tehnologia Materialelor, Fotovoltaică, Chimie Organică și Anorganică, Chimia Compușilor Macromoleculari, Chimia Compușilor Coordinativi, Fizică Relativistă, Fizică Cuantică ș.a.

Participări în proiecte științifice:

- | | |
|------------------|---|
| 15.817.02.39A | Celule solare multi-joncțiune pe baza straturilor subțiri nanostructurate din semiconductori organici și anorganici |
| 20.80009.5007.16 | Fotosensibilizatori pentru aplicații în terapia fotodinamică și în fotovoltaică |

Participări la manifestări științifice:

- | | |
|------|--|
| 2016 | ▶ 8 th International Conference MSCMP, Chișinău, R. Moldova |
| 2017 | ▶ Salonul Internațional al Inovării și Cercetării Științifice Studențești „Cadet INOVA '17”, Sibiu, România |
| | ▶ Salonul Internațional de Invenții și Inovații „Traian Vuia 2017” Timișoara, România |
| | ▶ International Salon of Research, Innovation and Technological Transfer „Inventica 2017”, Iași, România |
| | ▶ Le cinquième colloque francophone PLUridisciplinaire sur les Matériaux, l’Environnement et l’Electronique (PLUMEE 2017) Bacău, România |

- 2018
- ▶ Expoziția Internațională Specializată „Infoinvent 2017”, Chișinău
 - ▶ Conferința Științifică Națională cu Participare Internațională „Integrare prin Cercetare și Inovare”, Chișinău, R. Moldova
 - ▶ Salonul Internațional al Inovării și Cercetării Științifice Studentești „Cadet INOVA '18”, Sibiu, România
 - ▶ International Salon of Research, Innovation and Technological Transfer „Inventica 2018”, Iași, România
 - ▶ Târgul Internațional de Inventică și Educație Creativă pentru Tineret „ICE-USV”, ediția a II-a, Suceava, România
 - ▶ 9th International Conference MSCMP, Chișinău, R. Moldova
 - ▶ Conferința Științifică Națională cu Participare Internațională „Integrare prin Cercetare și Inovare”, Chișinău, R. Moldova
- 2019
- ▶ European Exhibition of Creativity and Innovation „EuroInvent” Iași, România
 - ▶ 3rd International Conference on Applied Surface Science „ICASS 2019”, Pisa, Italia
 - ▶ Conferința Științifică Națională cu Participare Internațională „Integrare prin Cercetare și Inovare”, Chișinău, R. Moldova
 - ▶ Expoziția Internațională Specializată „Infoinvent 2019”, Chișinău
- 2020
- ▶ The IVth International Fair of Innovation and Creative Education for Youth (*ICE-USV*), Suceava, România

Lucrări științifice publicate:

30 lucrări științifice, dintre care:

- 2 brevete de invenție (MD – 4535, MD – 4638)
- 3 articole în jurnale internaționale cu factor de impact:
 - The Journal of Physical Chemistry C* (Impact Factor 4.2)
 - The International Journal of Industrial Electronics and Electrical Engineering (IJIEEE)*, Impact Factor 3.2)
 - Materiale Plastice Journal* (Impact Factor 1.517)
- 3 articole în revista națională *Studia Universitatis Moldaviae*
- 1 articol în limba franceză, în revista internațională *Proceedings of Francophone Multidisciplinary Colloquium on Materials*,

Environment and Electronics

- 21 teze/rezumatate (abstract-uri) ale comunicărilor științifice

Premii și mențiuni:

- | | |
|------|---|
| 2017 | <ul style="list-style-type: none">● Distincția ELITE INNOVATOR – „Cadet INOVA’17”, Sibiu● Medalie de aur – „Traian Vuia 2017”, Timișoara● Medalie de aur – „Inventica 2017”, Iași● Medalie de argint – „INFOINVENT 2017”, Chișinău |
| 2018 | <ul style="list-style-type: none">● Medalie de aur – „Cadet INOVA’18”, Sibiu● Medalie de aur – „ICE-USV 2018”, Suceava● 2 Medalii de aur – „Inventica 2018”, Iași |
| 2019 | <ul style="list-style-type: none">● Medalie de aur – „EUROINVENT 2019”, Iași● Medalie de argint – „INFOINVENT 2019”, Chișinău |
| 2020 | <ul style="list-style-type: none">● Medalie de aur – „ICE-USV 2020”, Suceava● Medalie de aur – „PRO-INVENT 2020”, Cluj-Napoca● Medalie de aur – „InventCor”, Ediția I, Deva, România. |