UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA
FACULTATEA DE FIZICĂ ŞI INGINERIE
ŞCOALA DOCTORALĂ ŞTIINŢE FIZICE, MATEMATICE, ALE INFORMAŢIEI ŞI INGINEREŞTI

Cu titlu de manuscris

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

FURTUNĂ, Vadim

ELABORAREA DISPOZITIVELOR FOTOVOLTAICE PE BAZA SEMICONDUCTORILOR ORGANICI/ANORGANICI

REZUMAT

Specialitatea 134.01 - fizica şi tehnologia materialelor

Autor: _____ Furtună Vadim

Conducător de doctorat: _____ Potlog Tamara, doctor în ştiinţe fizico-matematice, conferenţiar universitar

Comisia de îndrumare: _____ Robu Ştefan, doctor în ştiinţe chimice, conferenţiar universitar

_____ Nicorici Valentina, doctor în ştiinţe fizico-matematice, conferenţiar universitar

_____ Maticiuc Natalia, doctor în filosofie (chimie şi tehnologia materialelor)

CHIŞINĂU, 2022

Teza a fost elaborată în cadrul Școlii Doctorale Științe Fizice, Matematice, ale Informației și Inginerești, Universitatea de Stat din Moldova

Autor:

 Furtună Vadim

Conducător ştiinţific:

 Potlog Tamara, doctor în științe fizico – matematice, conferențiar universitar

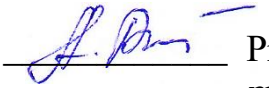
Comisia de doctorat:

Președinte:	Sîrbu Parascovia, doctor în științe fizico-matematice, conferențiar universitar, Directorul Școlii Doctorale
Conducător de doctorat:	Potlog Tamara, doctor în științe fizico-matematice, conferențiar universitar
Referenți oficiali:	Ursachi Veaceslav, doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător Rusu Marin, doctor în științe fizico-matematice, conferențiar universitar, doctor conferențiar Maticiuc Natalia, doctor în filosofie (chimie și tehnologia materialelor)

Susţinerea va avea loc pe data de „24” februarie 2022, ora 14:00, la Universitatea de Stat din Moldova, aud. 222, blocul IV.

Teza de doctorat şi rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Universității de Stat din Moldova şi pe pagina web a Agenției Naționale de Asigurare a Calității în Educație și Cercetare (*www.cnaa.md*).

Autor 

Secretarul comisiei de doctorat:  Prepeliță Aurelia, dr. în șt. fiz.-mat., conferențiar universitar

CUPRINS

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII ……4
Actualitatea și importanța problemei abordate……4
Scopul și obiectivele cercetării …….....5
Problema științifică soluționată…….……..6
Rezultatele principale înaintate spre susținere……6
Aprobarea rezultatelor științifice ……7
Rezultatele științifice. Publicații la tema tezei. Structura și volumul tezei …….8
CONȚINUTUL TEZEI……8
Capitolul 1 ……...9
Capitolul 2 ……...9
Capitolul 3 ……13
Capitolul 4 …… 18
Capitolul 5 ……19
CONCLUZII GENERALE ……...24
RECOMANDĂRI ……26
BIBLIOGRAFIE ……...27
LISTA PUBLICAȚIILOR ȘTIINȚIFICE LA TEMA TEZEI …… 29
ADNOTARE ……32
ANNOTATION ……...……..... 33
АННОТАЦИЯ ……34
FOAIA PRIVIND DATELE DE TIPAR……...35

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea şi importanţa problemei abordate în lucrare:

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 solvenților. 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 solvenților 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 performațele 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 [1], precum și în calitate de catalizatori în procesele chimice, electrochimice și fotochimice [2]. Există perspectiva de utilizare a lor în electrofotografiere și imprimarea cu jet, în fotodiagnoza și terapia bolilor oncologice [3], 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 heterojoncțiuni 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 heterojoncțiunile bulk ale celulelor solare performante, 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 [4], 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 [5-7] ș.a. Întrebările legate de sinteza și cercetarea ftalocianinelor sunt analizate detaliat în numeroasele ediții ale „The Porphyrin Handbook" [8] și în jurnalul specializat „Journal of Porphyrins and Phthalocyanines", care se editează începând cu anul 1997. Interesul cercetărilor fundamentale şi al celor aplicative pentru materialele date se datorează, îndeosebi, potenţialului 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 heterojoncțiunilor 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 cercetării:

Lucrarea are ca scop principal elaborarea şi 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;
- Studiera condiţiilor de dopare a straturilor subțiri, în vederea controlului proprietăţilor acestora pentru aplicaţii în fotovoltaică;
- Investigarea corelaţiilor existente între microstructură şi proprietăţile 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.

Problema ştiinţifică soluţionată: Elaborarea tehnologiei de sinteză a straturilor subțiri de ftalocianină de zinc, prin procesare din soluții chimice și optimizarea acesteia prin investigarea proprietăţilor electrice, fotoelectrice, optice, structurale și morfologice ale structurilor pe baza de ZnPc de tip diodă Schottky și de tip heterojoncțiune în volum ZnPc:PTCDI, pentru minimizarea costurilor de producție a celulelor solare organice preparate din soluții chimice, elucidarea principiilor fizice de funcționare și găsirea soluțiilor pentru creșterea eficienței de conversie a energiei solare.

Rezultatele 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 complecșilor ZnPc-formiat.
- Doparea *in situ* a ftalocianinei de zinc cu iod, implică interacțiunea moleculelor de ZnPc și a celor de I_2 cu solventul protic FA, rezultată cu formarea anionilor I^- și I_3^- 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 complecșilor $ZnPc(HCOO^-)_x$, $ZnPc(HCOO^-)_xI_y$ 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:I_2/FA și a celor cu compoziții mixte ZnPc:PTCDI/FA, ZnPc:PTCDI:I_2/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 ^{o}C, eliminarea componentei perilenice PTCDI odată cu tranziția ZnPc în faza stabilă β în intervalul de temperaturi 200-300 ^{o}C și desorbția ionilor de formiat la temperaturi de peste 300 ^{o}C.

- Formarea complecșilor ZnPc-formiat și doparea cu iod asigură îmbunătățirea absorbanței straturilor subțiri procesate din soluții, lărgind și deplasând benzile solvatocromice B și Q ale ftalocianinei de zinc spre lungimi de undă mai mari ($\Delta\lambda_B$ ~ 100 nm, $\Delta\lambda_Q$ ~ 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/cm^2, 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:I_2:PTCDI/Al se datorează transferului de electroni de la complecșii 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 ştiinţifice:

Rezultatele științifice obținute au fost raportate şi discutate la următoarele conferinţe naţionale/ internaționale:

- 8th and 9th International Conference MSCMP,Chișinău, R. Moldova, 2016 și 2018;
- Salonul Internațional al Inovării și Cercetării Ştiinţifice Studenţeşti „*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 obţinere 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 obţinere a heterojoncţiunii 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, obţinute 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 anexată la sfârșitul rezumatului dat al tezei).

Volumul şi structura tezei: Teza constă din introducere, 5 capitole, concluzii, recomandări şi bibliografie. Conţine 196 pagini, dintre care, 146 pagini text de bază, 93 figuri, 16 tabele, 4 anexe (cu 6 figuri și 2 formule) și bibliografie cu 243 titluri.

Cuvinte cheie: Ftalocianină de zinc, acid formic, PTCDI, iod, heterojoncţiune în volum, structură de tip Schottky, celulă solară, interfaţă, conversia energiei solare, parametri fotovoltaici.

CONŢINUTUL TEZEI

În **Introducere** este argumentată actualitatea temei de cercetare, este formulat scopul şi sunt expuse obiectivele lucrării, noutatea şi originalitatea ştiinţifică a lucrării, problema ştiinţifică soluţionată, semnificaţia teoretică şi valoarea aplicativă, rezultatele ştiinţifice principale înaintate spre susţinere, aprobarea rezultatelor ştiinţifice și publicațiile la tema tezei, precum și sumarul fiecărui capitol din teză.

Prima parte a **Capitolului 1** conține o descriere detaliată a structurilor și proprietăților metalftalocianinelor și a principalelor metode de sinteză a acestora din diferiți precursori. În secțiunea 1.2 a capitolului sunt descrise provocările actuale și progresele recente din domeniul fotovoltaicii organice, iar în secțiunea 1.3 sunt descrise detaliat și analizate critic, din perspectivă științifică și economică, tehnologiile de obținere a straturilor subțiri. Sunt prezentate avantajele și dezavantajele diferitor metode de depunere a straturior subțiri și sunt aduse argumente în favoarea aplicării tehnologiilor bazate pe procesarea straturilor din soluții chimice. O atenție particulară este acordată problemei dopării cu iod a straturilor de ZnPc din dispozitivele fotovoltaice [9] și celei a dependenței parametrilor fotovoltaici ai dispozitivelor de materialul catodului. [10, 11]

În ultima secțiune a capitolului, având ca scop selectarea solvenților potriviți pentru sinteza straturilor subțiri de ftalocianină de zinc prin procesare din soluții, este prezentată analiza datelor existente în literatura de specialitate [12] cu privire la solubilitatea metalftalocianinelor nesubstituite în diferiți solvenți.

Capitolul 2 conține contribuțiile personale aduse în sinteza ftalocianinei de zinc și obținerea straturilor subțiri pe baza acesteia. În el este descrisă metoda de sinteză a ZnPc, cu utilizarea ftalonitrilului în calitate de precursor. Este prezentat studiul sistematic al 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.

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 absorbanță, A_λ, concentrația soluției, c, coeficientul molar de extincție, ε_λ, pentru speciile absorbante la lungimea de undă λ și distanța parcursă de lumină,

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda c l \qquad (1)$$

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 1 b). Pentru a asigura liniaritatea dependenței absorbanței de concentrație în curba de calibrare, soluția saturată de ZnPc/FA obținută în baza protocolului de solubilitate a fost diluată de 400 ori. Spectrul de absobție (Figura 1a) 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 1b).

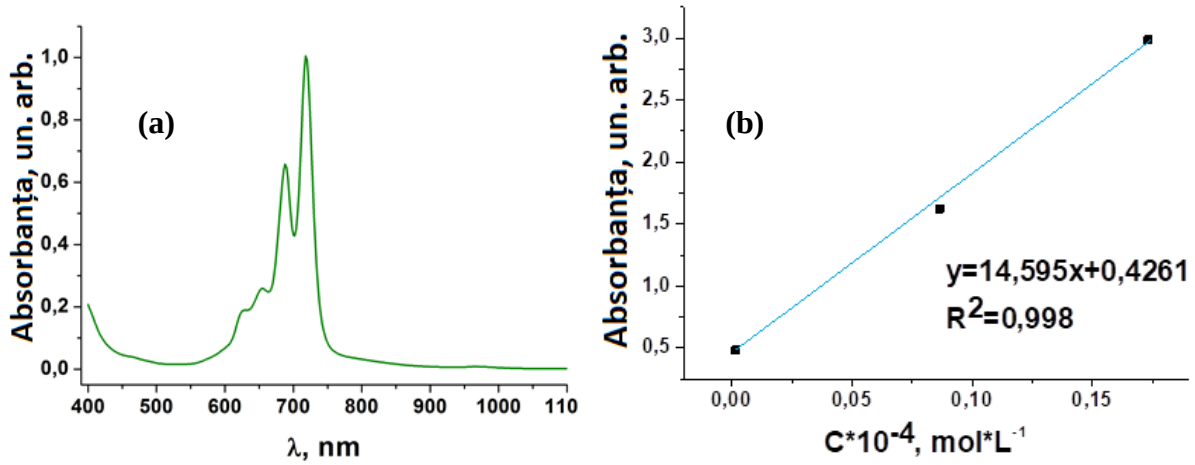


Fig. 1. Spectrul de absorbție al ZnPc/FA pentru soluția saturată, diluată de 400 ori (stânga) și curba de calibrare (dreapta)

Pentru soluția de concentrație necunoscută, care a fost obținută prin diluare de 400 ori din soluția saturată, a fost înregistrată pentru absorbanță o valoare a intensității egală cu 2,002. Astfel, utilizând ecuația obținută pentru curba de calibrare (Figura 1b), a fost calculată valoarea concentrației molare pentru soluția dată: $C_{M'}(ZnPc) = 0{,}108 \cdot 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$, iar pentru soluția saturată de ZnPc/FA, se obține, respectiv: $C_M(ZnPc) = 43{,}2 \cdot 10^{-4} mol \cdot L^{-1} = 4{,}32 mol \cdot m^{-3}$, cu eroarea 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 (±1mg) 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.

Coeficientul molar de extincție a fost determinat, aplicând în ecuația (1) valorile concrete pentru: concentrația molară a soluției obținute prin diluarea de 400 ori a soluției saturate de ZnPc/FA și lățimea cuvei.

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda c l \tag{2}$$

$$\varepsilon_\lambda = \frac{A_\lambda}{cl} = \frac{2{,}002}{0{,}108 \cdot 10^{-4} mol \cdot l^{-1} \times 1 cm} = 1{,}85 \cdot 10^5 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

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 solvatocromice 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.

Pentru clarificarea proceselor de nucleație și creștere în straturile depuse prin metoda centrifugării, experimental au fost preparate șapte soluții de concentrații diferite, diluând probe alicote concrete din soluția saturată de ZnPc/FA (Figura 2).

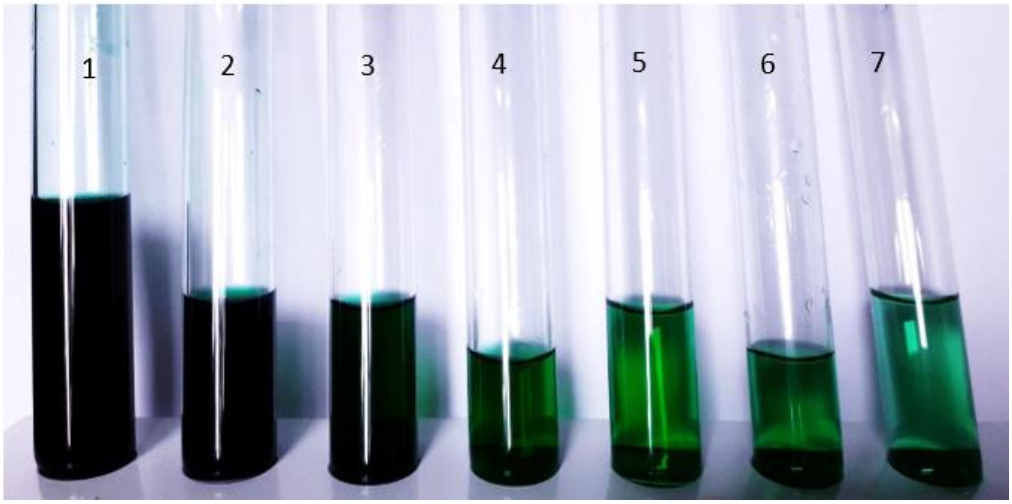


Fig. 2. Soluțiile 1-7 de ZnPc/FA, cu concentrațiile 4,32 - 0,0432 mol·m^{-3}.

Valorile concentrațiilor acestor soluții, precum și cele ale cantităților de ZnPc depuse pe substrat (Γ) [13] sunt indicate în Tabelul 1.

Tabelul 1. 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

Valorile pentru Γ au fost calculate în baza formulei:

$$\Gamma = \frac{N(h \rightarrow 0)}{A} = h_0 c_0 \approx 6.7 \times 10^{-6} [m] c_0, \quad (3)$$

unde c_0 este concentrația molară a soluției de ZnPc/FA utilizate pentru centrifugare, iar h_0 este grosimea stratului procesat, la momentul de tranziție.

Pentru caracterizarea morfologică și structurală au fost preparate un set de straturi subțiri, procesate conform datelor din Tabelul 2**.**

Tabelul 2. Straturi obținute prin metoda acoperii prin picătură

№ stratului	Modul de obținere a stratului		
	Compoziția soluției	**№ volumelor de soluție depuse pe substrat, ml**	**Temperatura de tratare a stratului subțire, ^{o}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, I_2

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 şi rugozității suprafeţelor, morfologiei, compoziției şi structurii probelor, precum Microscopia de Forţă Atomică – AFM , Microscopia electronică cu baleiaj cuplată cu spectroscopia de raze X prin dispersie de energie (SEM-EDX), Difracţia 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 vibraţională Raman este o metodă complementară spectroscopiei FT-IR și s-a folosit petru 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 absorbanță ale probelor au fost măsurate în

intervalul de lungimi de undă 200-1100 nm cu spectrofotometria UV-VIS și s-au studiat modificările produse în molecule ca urmare a tranziţiilor electronice induse de radiaţia din domeniile ultraviolet şi vizibil. Pentru studierea caracteristicilor dispozitivelor realizate s-au studiat caracteristicile curent-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.

Secțiunile inițiale ale **Capitolului 3** includ caracterizarea morfologică și structurală a straturilor subţiri procesate de ZnPc pure, ZnPc dopate cu I_2 și ZnPc:PTCDI. Morfologia suprafeţei straturilor subţiri depuse prin centrifugare pe diferite suporturi, a fost analizată utilizând microscopia de forţă atomică (AFM). În imaginile din Figura 3 sunt prezentate nanogranulele din straturile obținute prin centrifugarea a câte 1 ml soluție de ZnPc/FA de concentrații diferite, pe substrat de sticlă. În Figura 3 (1) este prezentată imaginea AFM pentru sticlă, pe o suprafață de 5x5 μm^2, iar în **(**2) – (6) – imaginile AFM, pe aceeași suprafață de 5x5 μm^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, este reliefată, distanța dintre „maximele" și „minimele" acesteia variind în limitele a 10 nm.
2) Pentru cantitatea cea mai mică de material pe unitate de suprafață, de 0.289 $\mu mol \cdot m^{-2}$ (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 ~ 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 ceeași.
4) Pentru cantitatea de material de 2.894 $\mu mol \cdot m^{-2}$ 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.

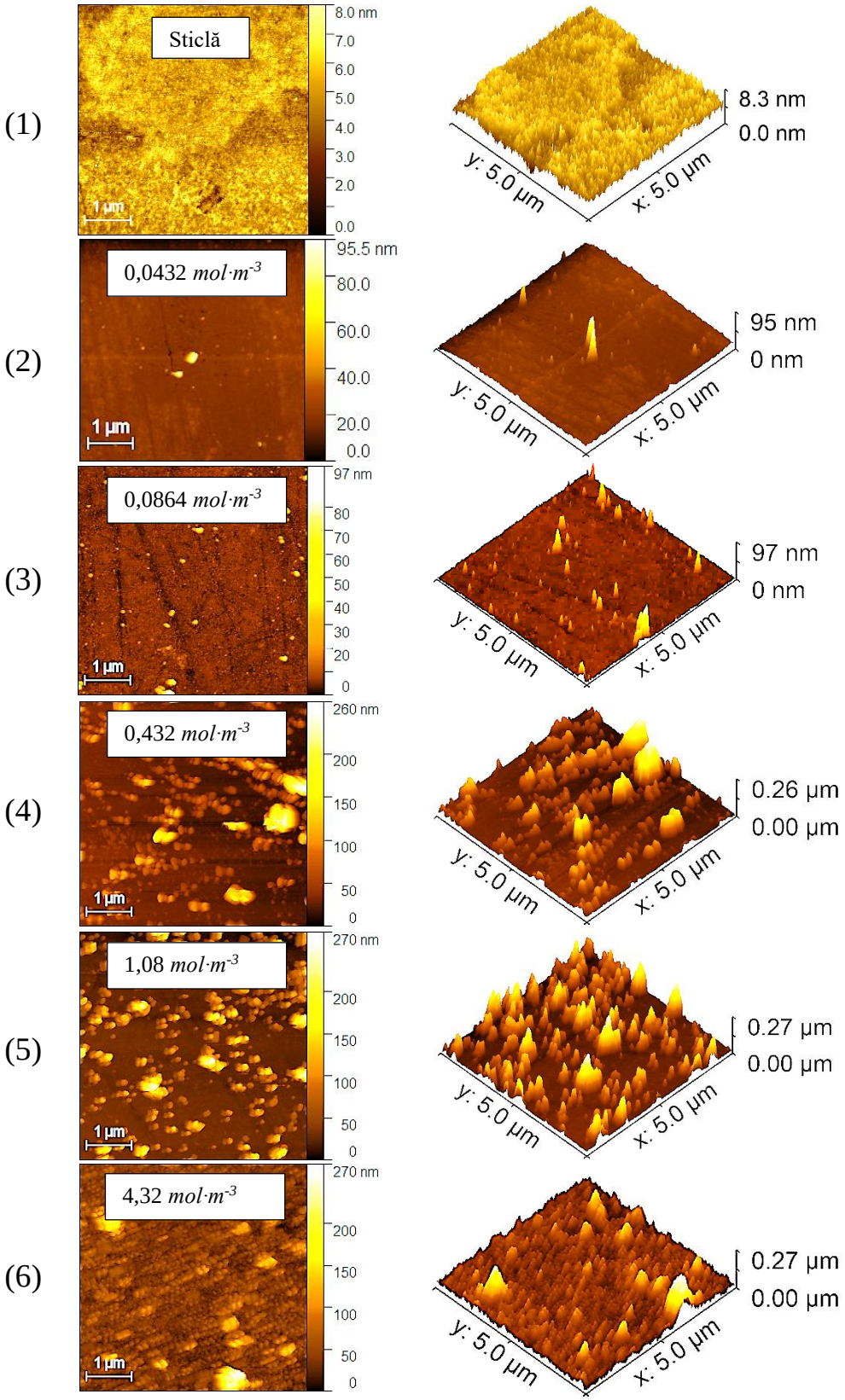


Fig. 3. Imagini AFM pentru straturile de ZnPc depuse prin centrifugare din soluții de ZnPc/FA de concentrații diferite.

5) Pentru stratul obținut prin procesarea soluției cu concentrația 1.08 mol·m^{-3}, la cantitatea de material pe unitate de suprafață de 7.236 µmol·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).

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).

Studiul morfologiei straturilor depuse prin metoda picăturii a fost efectuat cu ajutorul microscopiei electronice de scanare (SEM).

În baza imaginilor AFM și SEM sunt descrise procesele de formare și creștere a nanogranulelor din straturile depuse, cu considerența mecanismului cooperant de interacțiune dintre speciile prezente în soluțiile utilizate și substrat.

De asemenea, acest capitol include caracterizarea structurală a straturilor procesate, prin identificarea şi indexarea maximelor de difracţie din difractogramele înregistrate prin difracţie de raze X. Din difractogramele XRD înregistrate, s-a determinat dimensiunea medie a cristalitelor cu ajutorul formulei Scherrer. Analiza structurală XRD a relevat impactul solventului FA asupra moleculelor de ZnPc rezultat cu formarea complexelor ZnPc-formiat. Doparea cu iod contribuie la reorganizarea structurală și la formarea complexelor $ZnPcI_x$, $ZnPc(HCOO^-)_xI_y$. De asemenea sunt prezentate difractogramele înregistrate pentru probele care au fost tratate termic. În intervalul de temperaturi 200 – 300 ^oC are loc tranziția ZnPc în faza stabilă β și eliminarea PTCDI din straturile subțiri nedopate cu iod. Analiza chimică a straturilor subțiri utilizând tehnica spectroscopiei de fotoelectroni de radiaţii X (XPS) a confirmat prezența ionului de triiodură I_3^- 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. 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. 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 ^oC. Datele FTIR obținute pentru straturile realizate 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. Prezența speciilor de iod în straturile subțiri dopate, a fost de asemenea confirmată prin analiza Raman la lungimea de undă a luminii de excitare de 532 nm.

În rezultatul analizei structurale s-a stabilit mecanismul cel mai probabil de interacțiune a ZnPc cu acidul formic (FA), prezentat în Figura 4.

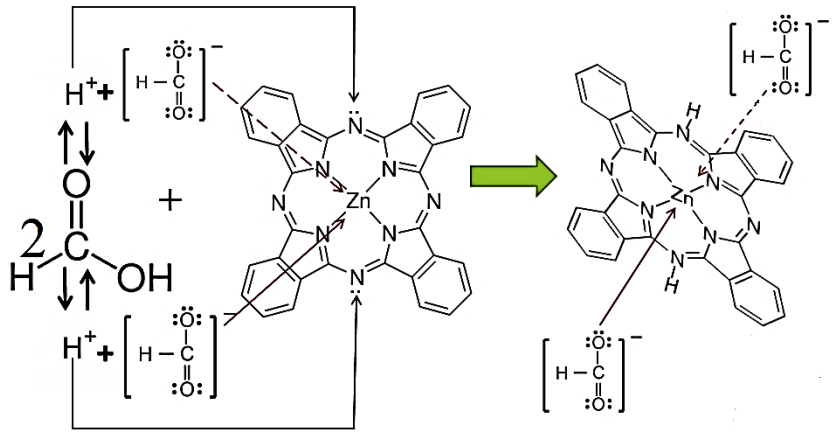
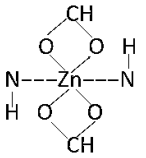


Fig. 4. Mecanismul de interacțiune a moleculelor de ZnPc cu solventul (FA)

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. Datorită dimensiunilor sferei de coordinare și numărului maxim de coordinație pentru ionul central de zinc, de el se pot fixa cel mult 2 ioni de formiat conform schemei:



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 [14, 15], interacțiunea MePc cu iodul duce la formarea noilor complexe moleculare, conform ecuației:

$$ZnPc + (x/2)I_2 \rightleftarrows ZnPc(I)_x$$

iar, în conformitate cu rezultatele din lucrarea [16], la dizolvarea I_2 în FA, cel mai probabil, au loc următoarele procese:

1. $HCOOH \rightleftarrows H^+ + HCOO^-$
2. $I_2 + HCOO^- \rightarrow HCOOI_2^-$ (proces lent)
3. Complexul dat se descompune apoi rapid conform ecuației: $HCOOI_2^- \rightarrow HCOOI + I^-$
4. $I^- + I_2 \rightleftarrows I_3^-$

Pe de altă parte, conform datelor din publicația [17], acidul formic poate reacționa cu iodul conform ecuației:

$$HCOOH + I_2 = 2HI + CO_2$$

Reieșind din aceste date prezentate în literatura de specialitate și din datele relevate din difractogramele XRD, spectrele FTIR și Raman, a fost stabilit mecanismul de interacțiune prezentat în Figura 5. 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 fos protonați), iar o alta 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.

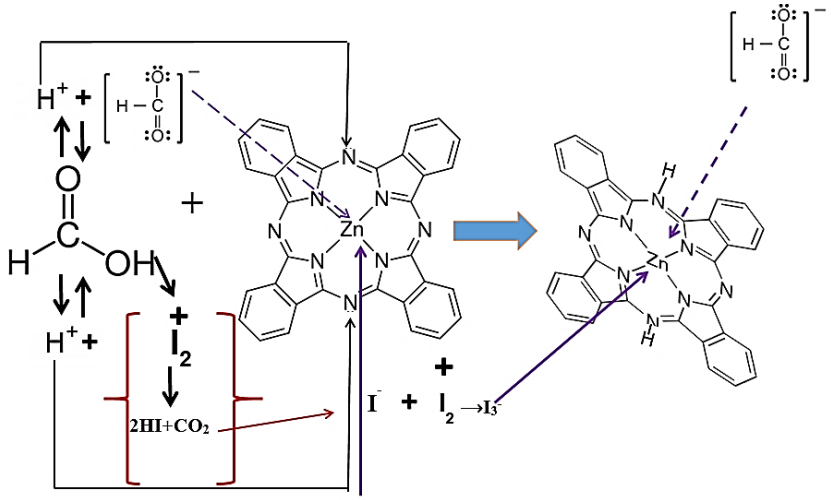


Figura 5. Schema de interacțiune dintre ZnPc și FA cu iodul.

Reieșind din datele spațiale din interiorul sistemului, se poate presupune că ZnPc se interconectează cu moleculele de I_2 în plan (Figura 6), 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 220 pm, deci se poate situa liber între plane.

De asemenea capitolul conține spectrele de absorbanță ale straturilor ZnPc, ZnPc dopate cu I_2 și ZnPc:PTCDI. Spectrele UV ale straturilor realizate prezintă în general două benzi largi de energie și o creștere a absorbanței straturilor subțiri de ZnPc la mărirea grosimii acestora. Se observă deplasarea pragului de absorbție spre lungimile de undă mai mari pentru probele cu grosimi mai mari. Această deplasare indică asupra descreșterii benzii energetice interzise (E_g).

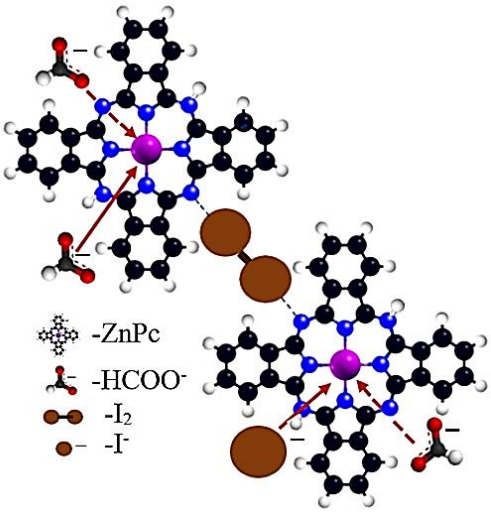


Fig. 6. Interacțiunea și interconexiunea moleculelor de ZnPc cu cele de iod prin legături de halogen și migrația ionilor de formiat și iodură spre ionul central de zinc.

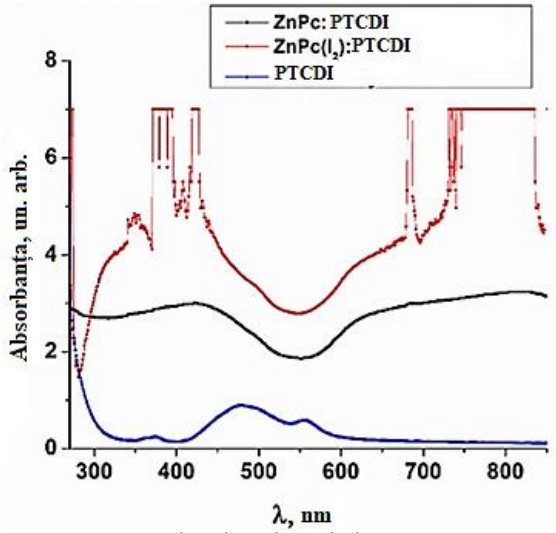


Fig. 7. Spectrele de absorbție UV-VIS pentru bis-3-pentyl-PTCDI și pentru mixturile ZnPc:bis-3-pentyl-PTCDI și ZnPc:I_2:bis-3-pentyl-PTCDI în acid formic

Pentru sistemul molecular ZnPc:I_2: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:I_2 și PTCDI. Intensitățile peak-urilor din spectrul de absorbție al mixturii de ZnPc:I_2:bis-3-pentyl-PTCDI în acid formic sunt un pic mai coborâte decât cele din spectrul ZnPc:I_2/FA (Figura 7), probabil datorită faptului că în soluții diluate ionul de Zn^{2+} formează complexe slabe cu iodul.

În prima parte a **Capitolului 4** este descrisă tehnologia de obținere a dispozitivelor fotovoltaice de tip Schottky și a celor de tip heterojoncțiune în volum, pe baza straturilor subțiri procesate. Ulterior sunt prezentate proprietățile electrice ale structurilor de tip diodă Schottky ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al și ale heterojonctiunilor 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. Pentru determinarea mecanismului de trecere a curentului prin structurile cercetate s-au studiat ramurile directe ale caracteristicii J-U în scară logaritmică. La aplicarea tensiunii peste 0,6 și 1,0 V efectul de barieră Schottky dispare (Figura 8). Se observă două pante liniare, care confirmă mecanisme de transport diferite ale purtătorilor de sarcină electrică la aplicarea diferitor valori ale tensiunii directe. La polarizare directă, pantele caracteristicilor în intervalul de tensiune joasă de până la aproape 1 V indică valoarea lui *m* de ordinul unității și, prin urmare, mecanismul de transport este de conducție ohmic. La aplicarea unor tensiuni mai mari ca 1 V dependența densității curentului de tensiune este quadratică si predomină mecanismul de conducție al curenților limitați de sarcină spațială cu distribuție exponențială a stărilor de captură.

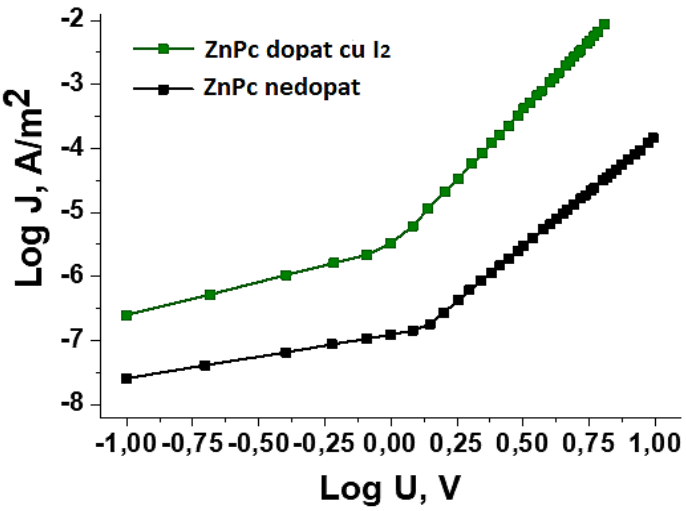


Fig. 8. Caracteristica *J-U* a ramurii directe în scară logaritmică a structurii ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al cu stratul de ZnPc dopat cu iod și nedopat.

Cercetarea dependenţei curentului de tensiune în scară logaritmică a structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:PTCDI/Al în intervalul de temperaturi de măsurare (90...295)K indică, că la temperaturi ridicate mecanismul de conducție poate fi descris 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.

Capitolul 5 cuprinde studiul proprietăților fotoelectrice a structurilor de tip diodă Schottky ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al și ale heterojoncțiunilor în volum ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:PTCDI/Al. Inițial este descris mecanismul de formare și rolul stratului interfacial de oxid de aluminiu. În Figura 9 este prezentată imaginea SEM a secțiunii transversale (a) și schema diagramei energetice (b) a dispozitivului fotovoltaic de tip diodă Schottky.

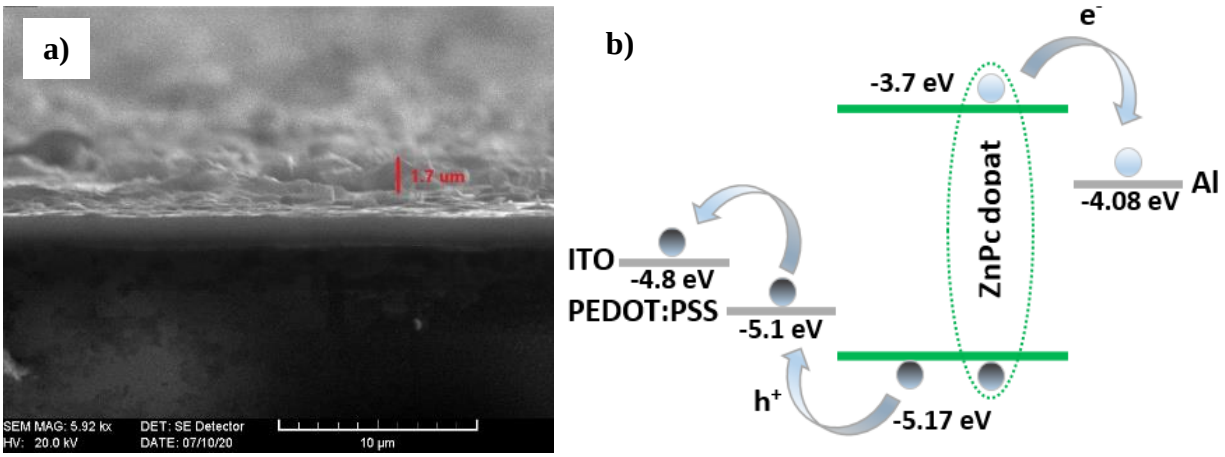


Fig. 9. Imaginea SEM a secțiunii transversale (a) și schema diagramei energetice (b) pentru dispozitivul fotovoltaic sticlă/ITO/PEDOT:PSS /ZnPc/Al, procesat din soluție. [18]

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 10 sunt prezentate caracteristicile J-U ale dispozitivului, măsurate în condițiile AM1.5 (100 mW / cm^2), 300K. Valorile U_{CD} ale dispozitivelor pe bază de ZnPc 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.

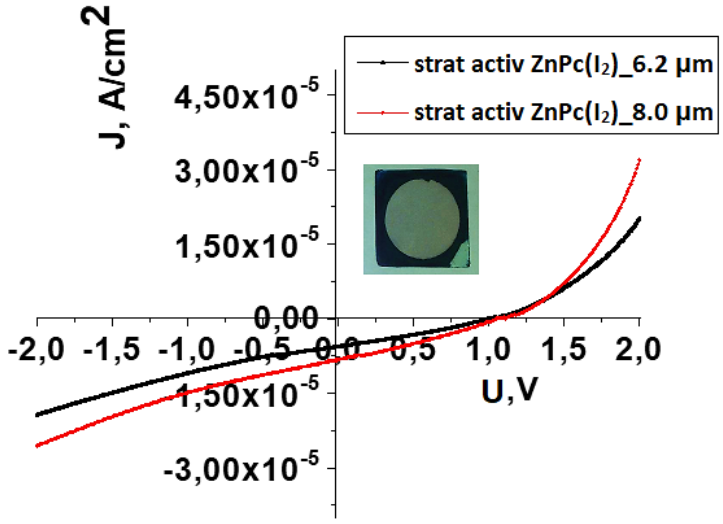


Figura 10 Caracteristica J-U pentru dispozitivul fotovoltaic sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I_2/Al, procesat din soluție.

Valorile parametrilor fotovoltaici pentru cele mai bune dispozitive sunt prezentate în Tabelul 3.

Tabelul 3. Parametrii fotovoltaici U_{CD}, J_{SC}, *FF* și η pentru dispozitivele de tip Schottky pe bază de ZnPc:I_2/FA de grosimi 8 μm și 6.2 μm

Parametrii fotovoltaici	**Metoda evaporării termice** [9]	**Metoda picăturii (dispozitive cu grosimi 8.0 μm și 6.2 μm, respectiv)**	
U_{CD} **(V)**	0,89	1.03	0.97
J_{SC} **(μA·cm^{-2})**	2,8	8.2	5.6
FF		0.35	0.23
η, %		0.3	0.125

Schema dispozitivului fotovoltaic de tipul "heterojoncțiune în volum" și diagrama energetică a acestuia sunt prezentate în Figura 11.

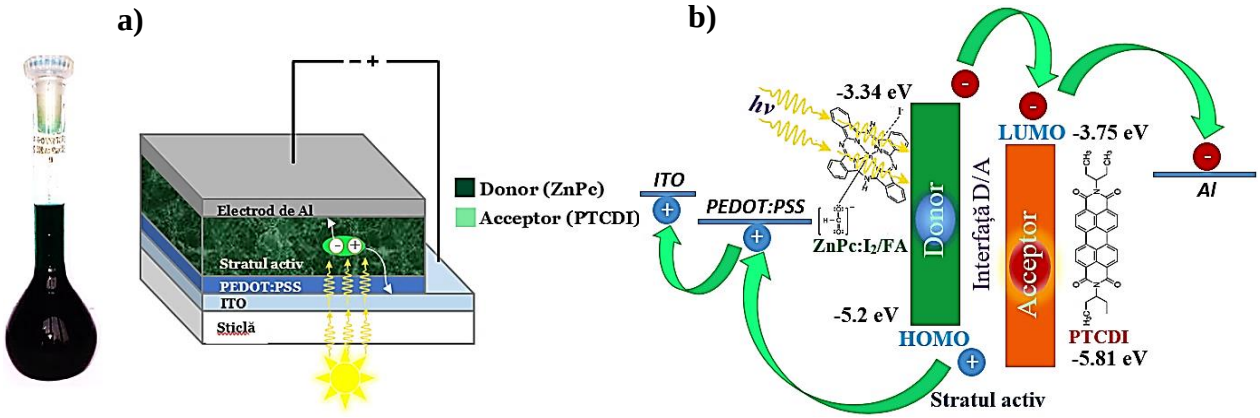


Fig. 11. Schema (a) și diagrama energetică (b) a dispozitivului fotovoltaic sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:PTCDI/Al procesat din soluție.

În Figura 12 sunt prezentate caracteristicile curent-tensiune ale dispozitivelor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I_2:PTCDI/Al în funcție de volumul soluției de ZnPc:PTCDI dopată cu I_2, utilizat pentru depunerea stratului subțire (grosimea stratului). Prin studiul caracteristicilor curent-tensiune la iluminare s-au determinat curentul de scurtcircuit I_{sc}, tensiunea de circuit deschis, U_{CD}, rezistența serie R_s, rezistența șunt R_{sh}, factorul diodic n. Cunoașterea acestor parametri dă posibilitatea de a elucida procesele fizice și a le dirija. Parametrii fotovoltaici sunt prezentați în Tabelul 4.

Observăm 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/cm^2. Acest curent corespunde celei mai mari valori a tensiunii circuitului deschis de 0.62 V.

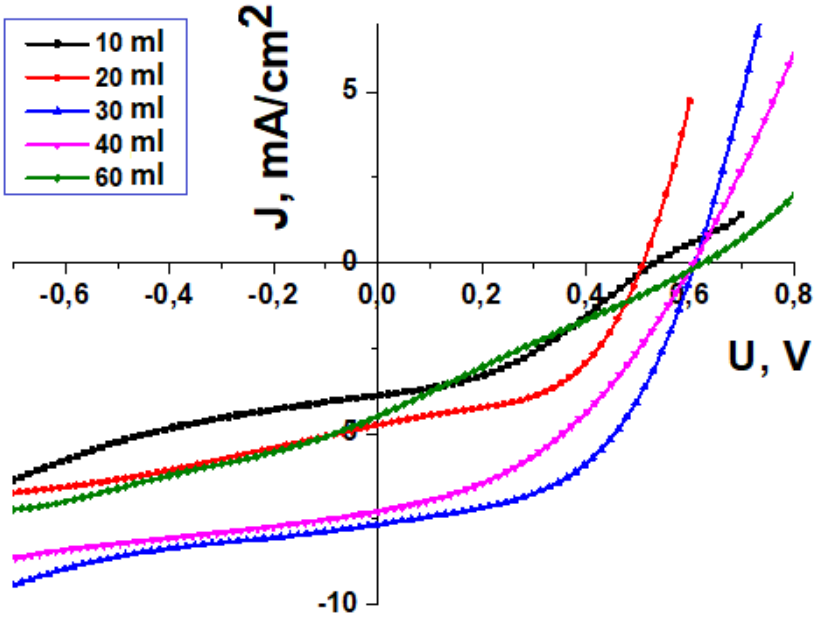


Fig. 12. Caracteristici curent-tensiune ale structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I_2:PTCDI /Al de grosimi diferite

Tabelul 4 Parametrii fotovoltaici J_{SC}, U_{CD}, FF și η ai structurilor ITO/PEDOT:PSS/ ZnPc:I_2:PCDTI/Al în funcție de grosimea stratului (volumul soluției) ZnPc:I_2: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

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 electrodul de aluminiu. Un astfel de strat, analogic celui de fluorură de litiu, pe de o parte blocheaza migrația speciilor anionice oxigenate din stratul semiconductor spre catodul de aluminiu și împiedică astfel oxidarea acestuia, iar pe de altă parte funcționeaza 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. Conform estimărilor inițiale, introducerea Ag între stratul de ZnPc:I_2: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/cm^2 până la 6.82 mA/cm^2. Randamentul de conversie a energiei solare în energie electrică, îmbunătățindu-se numai cu 0.1 %, ar atinge valoarea de 2.5%.

Procesul de conversie a energiei solare în energie electrică folosind structuri de tip heterojoncțiune în volum poate fi descris astfel: 1) absorbția unui foton conduce la formarea unei stări excitate, crearea perechii "electron-gol" (excitonul); 2) difuzia excitonului la o regiune unde are loc disocierea/separarea, și 3) transportul purtătorilor de sarcină electrică prin semiconductori la electrozii corespunzători. Tensiunea de circuit deschis care apare este rezultatul direct al abaterii de la starea de echilibrul termodinamic în urma deplasării purtătorilor de sarcină, generați de radiația solară, sub acțiunea câmpurilor locale, care în cazul semiconductorilor organici se datoreaza modificării compoziției chimice [19]. Cercetările [20] au arătat că transferul sarcinii fotoinduse într-un astfel de compus 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 sa 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 [19]. Purtătorii de sarcină sunt extrași din dispozitiv prin două contacte electrice. Un contact din oxid, 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 4,3 eV se potrivește cu LUMO al acceptorului PTCDI (contact pentru electroni).

Un alt parametru important al disopzitivelor fotovoltaice este eficienţa cuantică externă (EQE). Eficienţa cuantică Q(λ) se defineşte ca numărul de perechi electron-gol generate şi separate n(λ) către numărul total de fotoni incidenţi N(λ) absorbiți pe suprafaţa probei în condiţii de scurtcircuit. Eficiența cuantică externă (EQE) a structurii ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I_2:PTCDI/Al cu diferite grosimi a stratului de mixtură este ilustrată în Figura 13. Domeniul fotosensibilităţii este cuprins între lungimile de undă 300 nm şi 800 nm. Fotosensibilitatea structurii ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I_2: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.

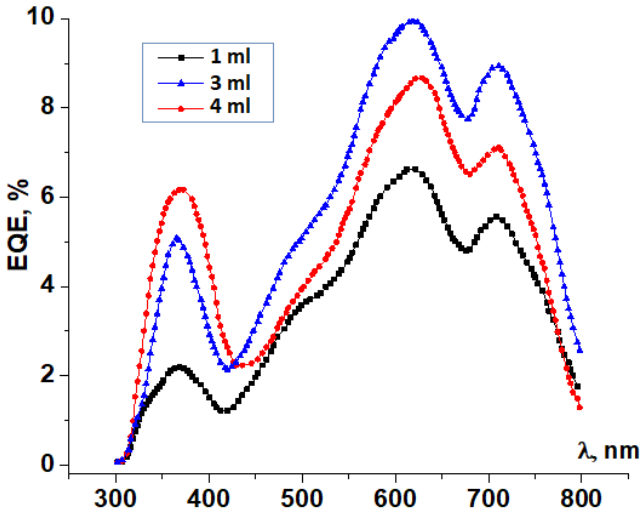


Fig. 13. Eficiența cuantică externă (EQE) a structurii ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I_2:PTCDI/Al

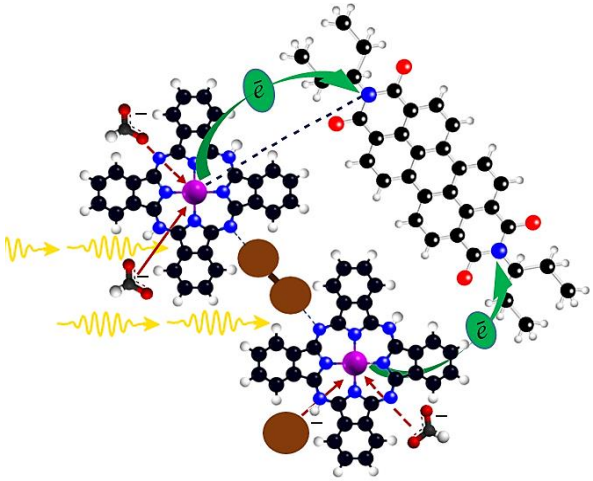


Fig. 14. Schema transferului electronic de la complexul supramolecular ZnPc(HCOOH)$_x$I$_y$ (donor) către componenta activă Bis 3-Pentyl PTCDI (acceptor) în timpul iluminării dispozitivului. [21]

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)$_x$I$_y$, care acționează în calitate de donori de electroni (Figura 14), către componenta activă Bis 3-Pentyl PTCDI (acceptor) în timpul penetrării și absorbției luminii în stratul semiconductor al dispozitivului fotovoltaic [21].

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°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) procesate din soluții 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 $mol \cdot m^{-3}$, iar ε_λ este $1.85 \cdot 10^5 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.
3. Au fost preparate diferite soluții de ZnPc/FA de concentrații 0,0432– 4,32 $mol \cdot m^{-3}$, pentru clarificarea ulterioară a proceselor de nucleație și creștere. Au fost preparate soluții saturate de ZnPc/FA, (ZnPc +I_2)/ FA, (ZnPc + PTCDI)/FA și (ZnPc + I_2 + PTCDI)/FA pentru sinteza straturilor subțiri semiconductoare, prin metoda centrifugării și metoda picăturii.
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.
5. Au fost sintetizate straturi semiconductoare subțiri de grosimi 2.1 – 8 μm 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 s-au analizat și s-au discutat 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. 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.
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

2.1μm la 8 μm contribuie la o ușoară creștere a dimensiunii 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 I_3^- în straturile subțiri sintetizate și conexiunea iodului cu zincul din molecula de ZnPc (semnalul de la 619,8 eV), autentificând astfel mecanismele propuse de interacțiune dintre particule.
11. 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 I_2, rezistența $r_d=9\cdot10^3\ \Omega\cdot m^2$, iar pentru cea cu stratul nedopat atinge valoarea $3.8\cdot10^4\ \Omega\cdot m^2$.
12. La polarizare directă a structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al cu stratul de ZnPc atât dopat cu I_2, cât și nedopat, în intervalul de tensiune de până la aproape 1 V valoarea lui *m este* de ordinul unității, ce indică un mecanism de conducție ohmic, iar la aplicarea unor tensiuni mai mari ca 1 V dependența densității curentului de tensiune este quadratică $J \sim U^n$ și mecanismul de conducție este curentul limitat de sarcina spațială.
13. 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.
14. În intervalul de temperatură 160K - 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 $\mu= 6.2\ x10^{-6}\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$, $N_v = 1.0x10^{19}\ cm^{-3}$, și densitatea totală de stări de captură $N_t = 5{,}0\ x10^{17}\ cm^{-3}$.
15. Pentru intervalul de temperatură de la 90 K pînă 160 K este utilizat modelul mobilității care este în plin acord cu datele experimentale, cu parametrii: $\mu_0 =8.23x\ 10^{-13}\ cm^2\ V^{-1}\ s$, $\gamma =5.4\cdot10^{-5}\ eV\ cm^{-1/2}V^{-1/2}$ și Δ_0=0.040 eV.
16. 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 cap-

cane 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.

17. 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 fot estimați parametrii fotovoltaici. Valoarile FF sunt afectate semnificativ de valorile mari ale rezistențelor serie din straturile semiconductoare procesate din soluții chimice.
18. 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 (I2)/Al au o eficiență mai mare decât cele obtinute prin metoda evaporării în vid, egală cu 0.3 %.
19. Valorile mai mari (de ordinul miliamperilor/cm^2) 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 iluminării dispozitivelor.
20. Dispozitivele fotovoltaice de tip heterojoncțiune 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;
- 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. 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. M. A. Dahlen, The Phthalocyanines: A new class of synthetic pigments and dyes, Industrial & Engineering Chemistry, 31:7 (1939) 839-847.
2. A. B. Sorokin, Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis, Chemical Reviews, 113:10 (2013) 8152-8191.
3. 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.
4. 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.
5. C.C. Leznoff, A.B. Lever, Phthalocyanines: Properties And Aplications, Vol.1, VCH Publications, New York, 1989.
6. C.C. Leznoff, A.B. Lever, Phthalocyanines: Properties And Aplications, Vol.2, VCH Publications, New York, 1992.
7. C.C. Leznoff, A.B. Lever, Phthalocyanines: Properties And Aplications, Vol.3, VCH Publications, New York, 1993.
8. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, The Porphyrin Handbook, Vol. 15, Elsevier Science, USA, 2003.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.

14. J. Janczak, R. Kubiak, A. Jezierski, Mixed-Valence, Disordered Structures And Characterization Of Iodine-Doped Phthalocyanines: $[Ybpc_2]I_2$ And $[(Aspc)(Pc)]I_2$, Inorg. Chem. 38 (1999) 2043−2049.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. N.K. Elumalai, A. Uddin, Open Circuit Voltage Of Organic Solar Cells: An In-Depth Review, Energy And Environmental Science. 9 (2016) 391–410.
20. 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. 112 (2008) 10744-52.
21. 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.

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. In: *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. In: *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. In: *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- şi Polihidroxiftalocianine de Zinc Grefate cu Polimeri Carbazolici Pentru Materiale Fotosensibile. In: *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. In: *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. In: *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. In: *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. In: *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. In: *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. In: *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 Hete-rojunction Photovoltaic Devices Based on Doped ZnPc and PTCDI for Energy Harvesting. In: *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 Meta-lophtalocyanines. In: *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. In: *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. In: *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. In: *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. In: *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. In: *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 Meta-lophtalocyanines. In: *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. In: *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 metallphthalocyanine formulation with (3R)-3-hydroxy-4-(trimethylamino) butanoic acid. In: *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 Metalophtalocyanines. In: *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. In: *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. In: *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. In: *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 selfassem-bled zinc phthalocyanine and perylene bisimide. In: *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. In: 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. In: *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 Inter-National 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.

ADNOTARE

la teza de doctorat **„Elaborarea dispozitivelor fotovoltaice pe baza semiconductorilor organici/ anorganici”** prezentată de către **Furtună Vadim,** pentru conferirea titlului ştiinţific de doctor în ştiinţe fizice, specialitatea **134.01 „Fizica şi Tehnologia Materialelor”**, Chişinău, 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 ştiinţifice: 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, heterojoncţiune în volum, structură de tip Schottky, celulă solară, interfaţă, conversia energiei solare, parametri fotovoltaici.

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

Scopul lucrării: Elaborarea şi 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 proprietăţilor acestora pentru aplicaţii în fotovoltaică; investigarea corelaţiilor existente între microstructură şi proprietăţile optice; optimizarea tehnologiei de obținere a dispozitivelor fotovoltaice.

Noutatea şi originalitatea ştiinţifică a lucrării: Elaborarea și optimizarea regimurilor de sinteză a straturilor subțiri din soluții pe bază de ZnPc şi PTCDI în FA, precum și a celor de dopare *in situ* a acestor straturi cu I_2; obținerea în premieră, din soluții, a dispozitivelor fotovoltaice de tipul diodei Schottky ITO/PEDOT:PSS/ZnPc:I_2/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:I_2: PTCDI/Al cu randament de conversie 2.4 %; elucidarea mecanismelor de interacțiune dintre solvent (FA), substanțele active(ZnPc, PTCDI) și dopant (I_2) 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 ştiinţifică soluţionată 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.

Semnificaţia teoretică a lucrării constă în elucidarea proceselor fizice, care permit controlul efectiv asupra nucleației şi creşterii straturilor subțiri din soluții chimice, formarea interfeţei structurilor pe baza de ZnPc, de tip dioda Schottky și de tip heterojoncțiune ZnPc:PTCDI și clarificarea nuanţelor procesului de transfer de sarcină electrică de la interfaţa structurilor.

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

Implementarea rezultatelor: Rezultatele ştiinţifice obţinute pot fi implementate în procesul instructiv-educativ la Institutul de Cercetare şi 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 wich 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 PTDCI; 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:I_2/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:I_2: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 (I_2) 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:I_2/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:I_2:PTCDI/Al с эффективностью преобразования 2,4%; определены механизмы взаимодействия между растворителем (FA), активными веществами (ZnPc, PTCDI) и примесью (I_2); 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.

FURTUNĂ, Vadim

ELABORAREA DISPOZITIVELOR FOTOVOLTAICE PE BAZA SEMICONDUCTORILOR ORGANICI/ANORGANICI

SPECIALITATEA 134.01 - FIZICA ŞI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Rezumatul tezei de doctorat

Aprobat spre tipar: 10.01.2022 Formatul hârtiei 60x84 1/16

Hârtie ofset. Tipar ofset. Tiraj 40 ex.

Coli de tipar.: 2.1

Centrul Editorial-Poligrafic al Universității de Stat din Moldova

str. Al. Mateevici, 60, Chișinău, MD-2009