

CZU: 544:621.382.2

STRATURI SUBȚIRI DE FTALOCIANINĂ DE ZINC OBȚINUTE DIN SOLUȚIE CHIMICĂ PRIN METODA PICĂTURII UTILIZATE ÎN CELULE SOLARE ORGANICE

Vadim FURTUNĂ, Ștefan ROBU,
Galina DRAGALINA, Ana POPUȘOI, Tamara POTLOG

Universitatea de Stat din Moldova

În prezenta lucrare este abordată, în premieră, tehnologia de obtinere a straturilor subțiri și a Celulelor Solare Organice (OPV) de tip diodă Schottky pe bază de ZnPc procesate în soluție de acid formic (FA) depuse prin metoda picăturii. Proprietățile structurale și optice ale straturilor subțiri de ZnPc au fost investigate prin difracție cu raze X (XRD), spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR) și spectroscopia UV-VIS. Analiza XRD indică asupra transformării fazei alfa-beta a ZnPc în faza stabilă beta, datorită tratării termice în atmosferă de H₂ la 400°C, timp de 30 de minute. Analiza FTIR indică asupra atașării ionului de formiat (HCOO⁻) la Zn(II)Pc. Dispozitivele fotovoltaice ITO/PEDOT: PSS/ZnPc(I₂)/Al de tip diodă Schottky elaborate indică eficiență de 0,3%. Studiarea caracteristicilor current-tensiune la iluminarea 100 mW/cm² indică tensiunea 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.

Cuvinte-cheie: metoda picăturii, ftalocianină de zinc, acid formic, straturi subțiri, celule solare organice.

ZnPc PHTHALOCYANINE THIN FILMS OBTAINED BY DROP CASTING METHOD FROM CHEMICAL SOLUTION USED IN ORGANIC SOLAR CELLS

This paper presents for a first time a solution-processable ZnPc thin films from formic acid (FA) solution by drop casting method and the photovoltaic parameters of the Organic Solar Cells (OPV) based on ZnPc-diode Schottky. Structural and optical properties of ZnPc thin films were investigated by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and UV-VIS spectroscopy. XRD analysis show phase transformation of the alpha-beta phases of ZnPc thin films to beta phase due to the annealing in H₂ atmosphere at 400°C for 30 min. FTIR analysis show that the formate ion (HCOO⁻) is attached to Zn(II)Pc. Further on, the prepared ITO/PEDOT: PSS/ZnPc(I₂)/Al Schottky photovoltaic devices show an efficiency of 0.3 %. The study of the current density at the illumination of 100 mW/cm² indicates the (8.2 μA/cm²) which are higher than in the case of Schottky diode devices obtained by thermal vacuum evaporation.

Keywords: drop casting method, zinc phthalocyanine, formic acid, thin films, organic solar cells.

Introducere

Ftalocianina de zinc (ZnPc) face parte dintr-o subclasă atractivă de ftalocianine, datorită componenței elementale, nivelurilor foarte mici de toxicitate, conductibilității de tip *p* [1], bandei interzise înguste (~ 1,8 eV) potrivită bine cu lumina incidentă din spectrul solar [2,3]. Lungimile legăturilor C-N în fragmentele izoindolice ale macroinelului oscilează între 1,73 și 1,38 Å și sunt foarte aproape după lungime de cea a 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) [4].

Aceasta denotă că conjugarea între sistemele π – electronice ale macrociclului și ale celor patru inele benzenice nu este foarte mare, adică în moleculă există sisteme aromatice cvasiautonome ale celor patru inele benzenice și ale macrociclului intern (alcătuit din 16 atomi), în care numărul de electroni π proprii (optsprezece) corespund regulii lui Hückel [5]. Datorită acestei structuri, compusul dat permite transportul de electricitate și interacționează cu lumina, ceea ce îi asigură aplicabilitatea în producerea dispozitivelor fotovoltaice. Recent, ZnPc a atras o deosebită atenție datorită utilizării ca material cu transport prin goluri în celulele solare de tip perovskite cu ionul mixt [FAP_bI₃]_{0.85}[MA P_bBr₃]_{0.15}, care atinge cea mai înaltă eficiență de conversie (PCE) de până acum pentru ftalocianine (17,5%) [6]. Metalofthalocianinele nesubstituite posedă o solubilitate foarte scăzută în majoritatea solvenților [7,8]. Prin urmare, multe studii sunt focusate pe obținerea

complexelor substituie, pentru a îmbunătăți solubilitatea și a facilita obținerea straturilor subțiri. Din nefericire, multe dintre ftalocianinele substituie nu sunt la fel de stabile ca compușii nesubstituiți și proprietățile lor electronice diferă de cele ale ftalocianinelor nesubstituite [9,10]. Analizând literatura de specialitate, constatăm că au fost efectuate puține investigații cu privire la proprietățile fizice ale straturilor subțiri de ftalocianină de zinc, procesate din soluție și, prin urmare, este necesară o investigație mult mai detaliată înainte de a începe analiza unui dispozitiv optoelectronic complet-organic. În această lucrare se prezintă sinteza pulberii de ZnPc, morfologia, structura, proprietățile optice ale straturilor subțiri de ZnPc procesate din soluție, precum și parametrii fotovoltaici ai Celulelor Solare Organice (OPV) pe bază de diodă Schottky.

Metode și materiale. Detalii experimentale

a) Sinteza ftalocianinei de zinc

Sinteza ftalocianinei de zinc s-a realizat în soluție de nitrobenzen la temperatura de 200-300°C conform schemei:

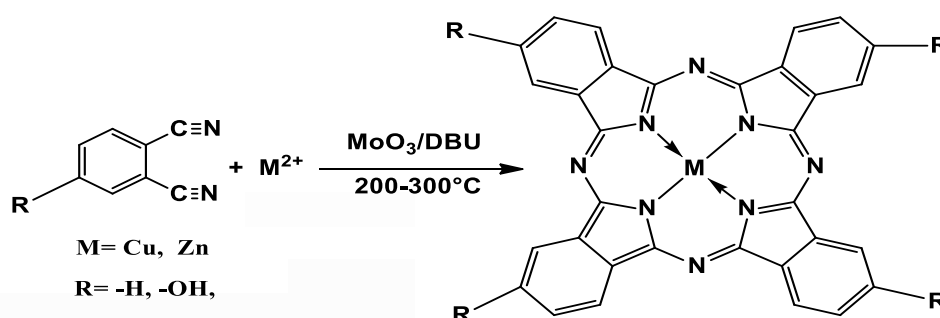


Fig.1. Schema ecuației de sinteză a ftalocianinei de zinc.

b) Sinteza straturilor subțiri de ZnPc

Pulberea de ZnPc sintetizată, acidul formic (FA) de puritate 99% și dimetilformamida (DMF) de 99,8% puritate, achiziționate de la Sigma Aldrich, au fost selectate ca solvenți pentru ZnPc, iar soluția obținută a fost utilizată pentru obținerea straturilor subțiri. Pulberea de ZnPc a fost dizolvată în acid formic (FA) de concentrații 60%, 80% și 98% și soluțiile au fost sonificate timp de 5 minute în baie ultrasonică. În soluția cu concentrația mai mică a acidului formic de 60% au fost observate agregate nedizolvate de ZnPc. Soluția cu concentrația ZnPc de 1g/ml a fost preparată dizolvând ZnPc într-o mixtură alcătuită din solvenții FA și DMF. Reacția este accelerată odată cu mărirea concentrației acidului formic și a temperaturii. Soluțiile au fost lăsate timp de 48 de ore la temperatura camerei pentru precipitare, în vederea stabilirii solubilității ZnPc.

Pentru studierea solubilității s-a utilizat intensitatea benzii de absorbție Q ca măsură a concentrației soluției. În cazul existenței mai multor benzi intensive Q (scindarea benzii Q) s-a luat doar coeficientul de absorbție molară corespunzător celei mai pronunțate tranziții ca măsură a solubilității. Coeficientul de absorbție molară al benzii Q este în intervalul $2.5 - 3 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pentru straturile subțiri de ZnPc procesate în soluție de FA de 60%. După aceasta, soluția obținută a fost dopată cu iod și din nou sonificată. Soluția obținută a fost ulterior utilizată pentru depunerea straturilor de ZnPc pe substraturi de sticlă și ITO, prin metoda picăturii.

Structura straturilor subțiri a fost studiată cu difractometrul de raze X Bruker D8 (care utilizează radiație $\text{CuK}\alpha$ cu $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Dimensiunile cristalitelor (D) au fost calculate utilizând spectrele de difracție a razelor X, după bine cunoscuta ecuație Scherer:

$$D = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta,$$

unde β este lățimea la jumătatea înălțimii maximului (FWHM) pentru unghiul θ (Bragg), iar λ este lungimea de undă a radiației X. A fost utilizat spectrometrul FTIR (Bruker IFS 66 v/s & Vertex 80 V) pentru măsurarea transmitanței în intervalul de frecvență 400 cm^{-1} și 4000 cm^{-1} . Toate măsurările pentru transmitanță au fost efectuate cu rezoluția de 4 cm^{-1} și rata de scanare a probei de 1000 scanări. Absorbanța a fost măsurată cu spectrometrul JASCO V-670 în intervalul de lungimi de undă de la 350 nm până la 900 nm. Măsurările au fost efectuate pentru straturile subțiri de diferite grosimi depuse pe suport de sticlă.

Rezultate și discuții

Studii asupra Morfologiei și Structurii

Au fost preparate straturi subțiri de ZnPc de grosimi diferite, de la 2,1 μm (1 volum soluție) până la 8,0 μm (4 volume). În Figura 2 sunt prezentate imaginile SEM pentru straturile subțiri de ZnPc, obținute dintr-un volum (2,1 μm) și patru volume (8 μm) de soluție. Acestea indică o suprafață netedă cu o natură cristalină. Suprafața straturilor subțiri de ZnPc obținută dintr-un volum de soluție indică formarea granulelor mai mici decât în cazul straturilor subțiri obținute din patru volume de soluție.

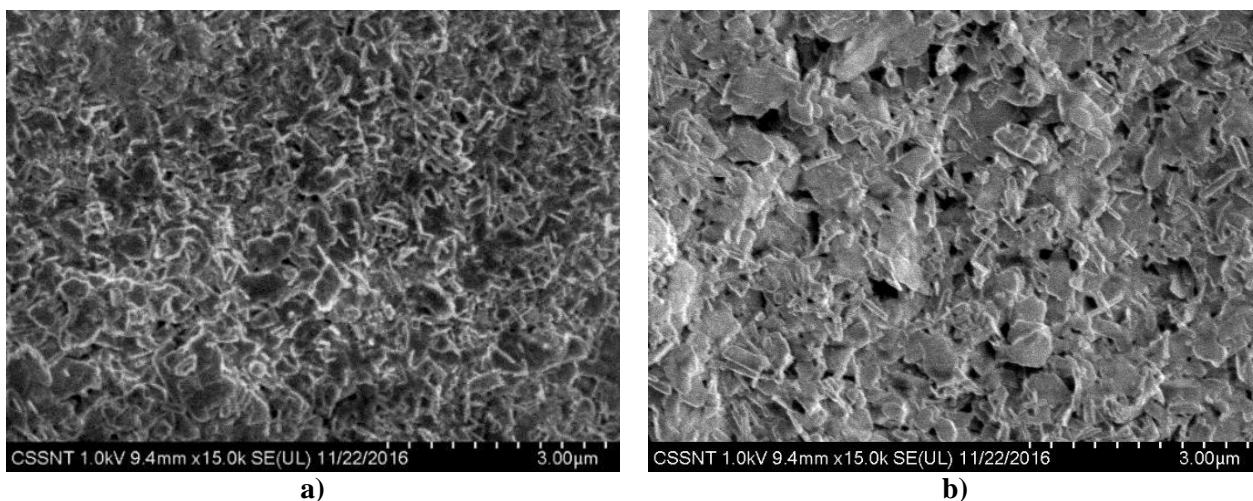


Fig.2. Imagini SEM pentru straturile subțiri de ZnPc depuse prin metoda picăturii, sintetizate dintr-un volum (a) și patru volume de soluție de acid formic de 98% la $T=300\text{ K}$ (b).

În Figura 3 sunt prezentate imaginile secțiunilor transversale ale straturilor subțiri de ZnPc obținute dintr-un volum și, respectiv, din patru volume de soluție pe substraturi de sticlă/ITO/PEDOT:PSS. Observăm că straturile subțiri sunt destul de uniforme și ating grosimi de 2-2,1 μm și, respectiv, de 8 μm . Totodată, s-a constatat o adeziune nu prea bună a ZnPc pe pelicula de polistiren:sulfonat (PEDOT:PSS).

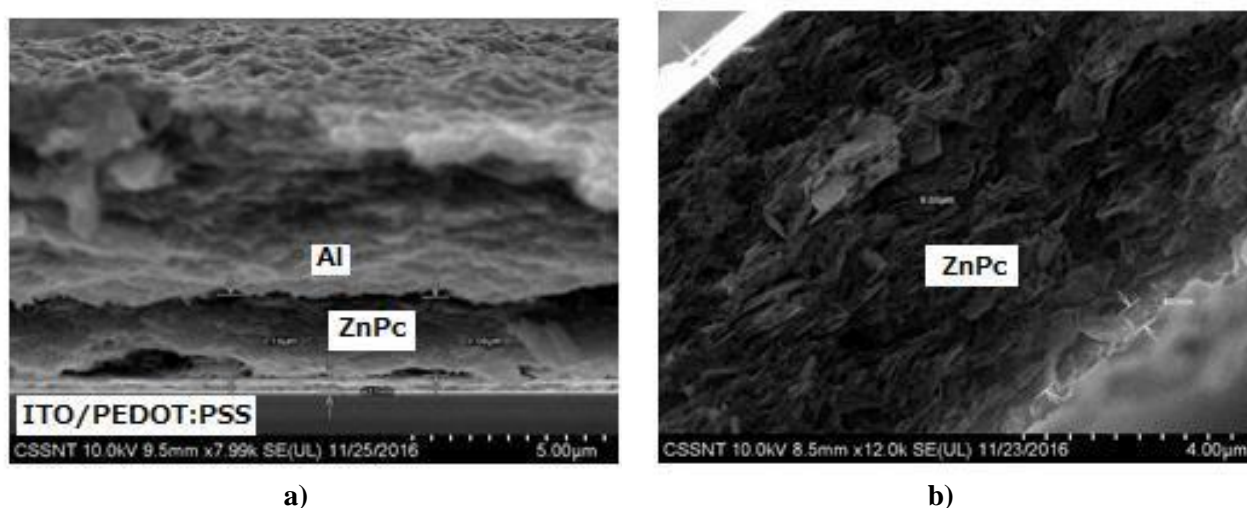


Fig.3. Imagini SEM ale secțiunii transversale a straturilor subțiri de ZnPc sintetizate prin metoda picăturii dintr-un volum (a) și din patru volume de soluție de FA de 98% la $T=300\text{ K}$ (b).

Spectrele de difracție cu raze X pentru straturile subțiri de ZnPc depuse din soluții de FA de concentrații diferite sunt prezentate în Figura 4.

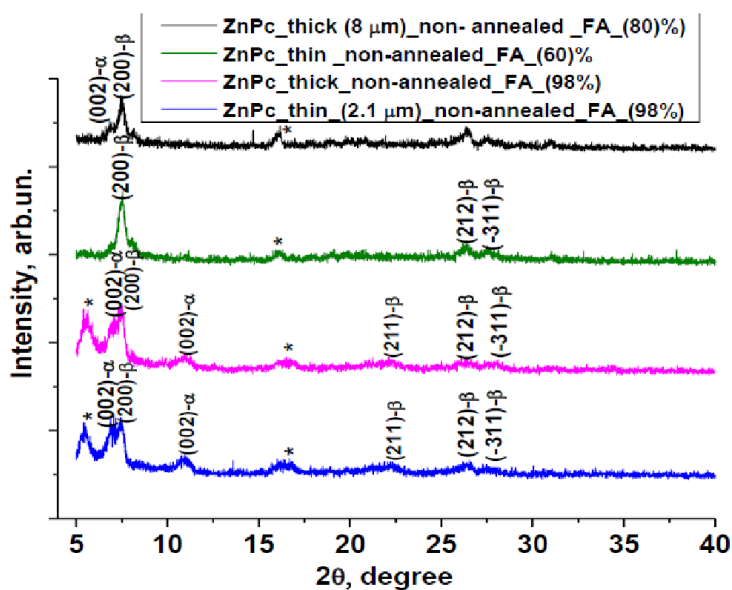


Fig.4. Spectrele de difracție cu raze X pentru straturile subțiri de ZnPc sintetizate pe substrat de sticlă, din soluții de FA de diferite concentrații.

Din ele se vede că acestea posedă structură policristalină dependentă de concentrația FA. Spectrele de difracție cu raze X ale straturilor subțiri de ZnPc depuse din soluție de FA de 98% prezintă peak-urile situate la $5,62^\circ$, $7,99^\circ$ și $16,67^\circ$ în comparație cu cele ale peliculelor depuse din soluții de FA de 60% și 80%. Astfel, în acord cu bine-cunoscutul mecanism de dehidrogenare și deshidratare a acidului formic din ZnPc [11], se poate concluziona că acidul formic de concentrație mai înaltă interacționează cu ZnPc, formând la disociere ionul de formiat (HCOO^-) și un proton, după cum demonstrează spectrele FTIR. FA este absorbit de ZnPc pentru a forma formiatul metalic și produsele secundare.

În Figura 5 sunt prezentate spectrele de difracție cu raze X pentru straturile subțiri de ZnPc pe substraturi de sticlă, sintetizate din diferite volume de soluție de FA cu concentrație de 98% (de grosimi diferite).

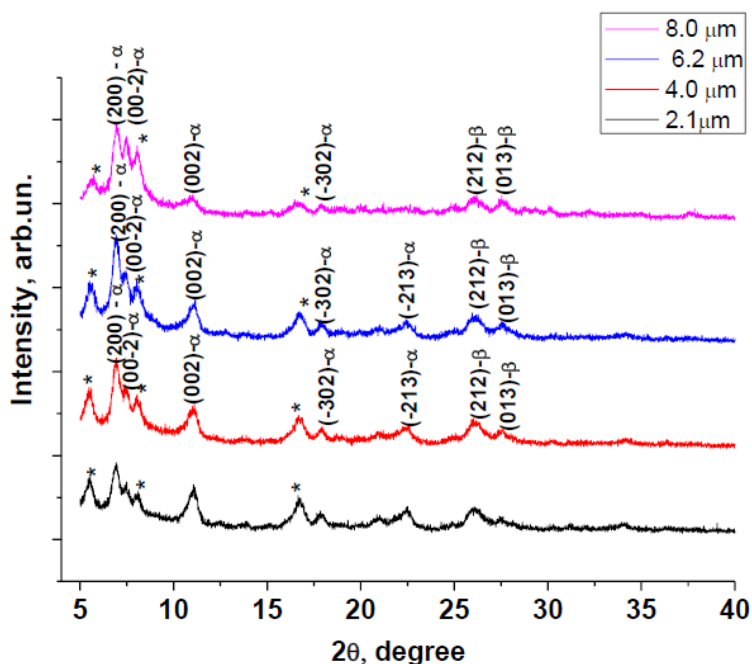


Fig.5. Spectrele de difracție cu raze X pentru straturile subțiri de ZnPc de grosimi diferite, sintetizate pe substrat de sticlă, din soluție de FA de concentrație 98%.

Difractogramele prin peak-ul pronunțat la $2\Theta = 6,96^\circ$ și suprapunerile de la $2\Theta = 7,5^\circ, 8,03^\circ$, datorate structurii cristaline relativ complicate indică structura policristalină a straturilor de ZnPc. Din Figură se observă că intensitatea peak-ului predominant se intensifică odată cu creșterea temperaturii. Schimbarea poziției de la $2\theta = 6,73^\circ$, pentru stratul de $2,1 \mu\text{m}$, până la $2\theta = 6,96^\circ$, pentru cel de $8 \mu\text{m}$, se explică printr-o ușoară deformare a rețelei. De asemenea, odată cu extinderea vârfului predominant în straturile de ZnPc de $2,1 \mu\text{m}$, $4,0 \mu\text{m}$ și $6,2 \mu\text{m}$ grosime, au fost observate aceleași peak-uri mai puțin intense la $24,98^\circ, 27,5^\circ, 28,8^\circ, 30,1^\circ$. Peak-ul situat la $2\Theta = 24,98^\circ$ corespunde unei distanțe interplanare de $3,4256 \text{ \AA}$, care se datorează macrociclurilor de ZnPc molecular, dispuse paralel cu planul substratului.

Odată cu mărirea grosimilor straturilor subțiri de ZnPc ($8 \mu\text{m}$) intensitatea peak-urilor la $2\Theta = 11,02^\circ, 16,6^\circ, 17,9^\circ$ devine mai puțin pronunțată. Vârful situat la $2\Theta = 6,96^\circ$ denotă că moleculele de ZnPc sunt dispuse, cu axele lor moleculare, aproape perpendicular pe substrat [12].

Rezultatele analizei spectrelor de difracție cu raze X atestă că toate straturile subțiri de ZnPc, astfel sintetizate, indiferent de grosime, posedă ambele faze (alfa și beta), conform cardurilor JC-PDS cu numerele 21-1986 și, respectiv, 39-1882. Straturile de ZnPc tratate în atmosferă de hidrogen la 400°C , alături de peak-urile slabe, scot în evidență două reflexii Bragg majore (Fig.6).

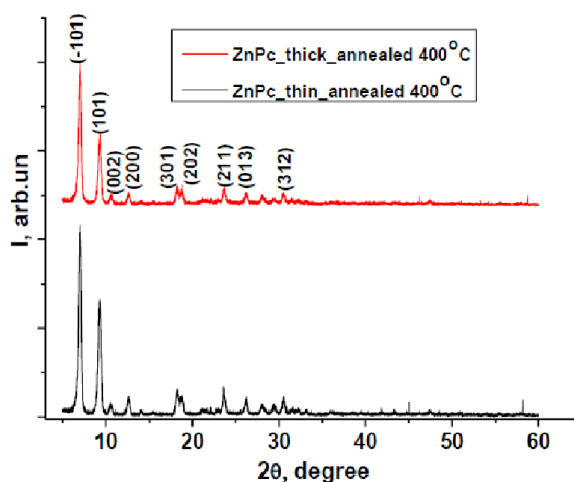


Fig.6. Spectrele de difracție cu raze X pentru straturile subțiri de ZnPc de diferite grosimi, tratate termic, sintetizate din volume diferite de soluție de FA (98%).

Se observă că peak-ul larg, situat la $2\Theta = 6,96^\circ$ în peliculele netratate termic, dispăre și apar reflexii intense, înguste, la $2\Theta = 6,99^\circ$ și, respectiv, $2\Theta = 9,3^\circ$, care indică asupra comprimării rețelei ZnPc, ce se datorează, probabil, relaxării termice. Spectrele de difracție cu raze X pentru straturile subțiri de ZnPc tratate la 400°C sunt atribuite fazei β a ZnPc și aparțin structurii cristaline monoclinice [13]. Aceasta confirmă că cristalinitatea ZnPc crește odată cu mărirea temperaturii de tratare termică. Spectrele FTIR pentru straturile subțiri de ZnPc netratate termic și cele tratate în atmosferă de hidrogen la 400°C sunt prezentate în Figura 7.

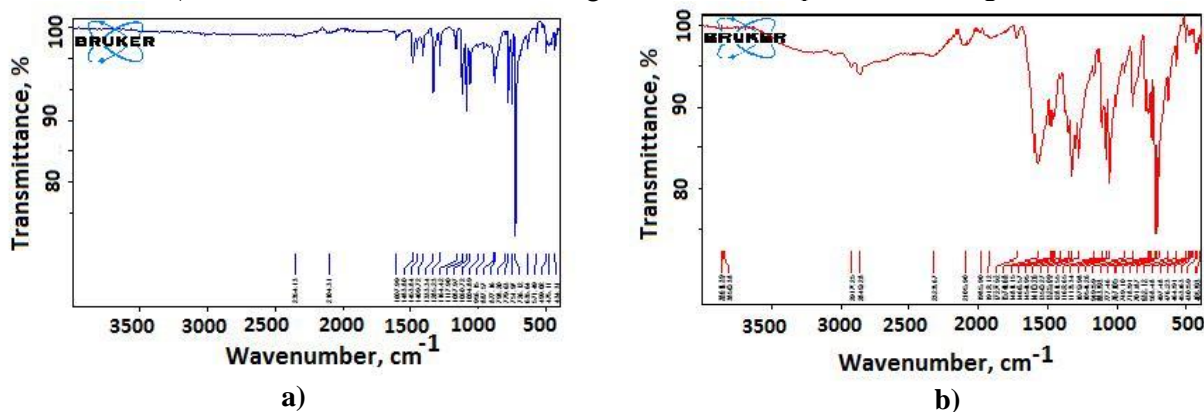


Fig.7. Spectrele FTIR pentru straturile subțiri de ZnPc sintetizate din soluție de FA de 98%, netratat termic (a) și tratat la 400°C (b).

Benzile poziționate între 700 și 800 cm^{-1} pentru ZnPc în spectrul FTIR sunt frecvent utilizate pentru a deosebi diferiți polimorfi ai ftalocianinelor și sunt explicate prin atribuirea a două moduri de vibrații: în afara planului și în plan. În cazul nostru, după cum se poate vedea din Figura 7 (a), cel mai intens semnal pentru ZnPc netratat termic este situat la 701,8 cm^{-1} . Sidorov și Terenin [14] au găsit peak-uri similare în spectrul MgPc după tratarea în vapori de acid acetic în HCl gazos. Ei atribuie aceste schimbări unei adsorbții a unui proton la atomul de azot non-pirolic și le explică prin reducerea simetriei moleculei de ZnPc după complexare. Comportamentul de complexare a ZnPc cu acid formic poate fi explicat pe baza densității electronice a atomilor de azot pirolici. Evident, densitatea π -electronică înaltă va favoriza formarea legăturii N-H⁺. Ionul de formiat rămas va fi atunci atras la ionul metalic central. Al doilea semnal intens pentru ZnPc netratat termic, situat la 883,9 cm^{-1} , indică conexiunea dintre atomul de metal central și ionul de formiat. Al treilea semnal intens, poziționat la 1054,2 cm^{-1} , ar putea fi atribuit îndoirii legăturii C-H. Al patrulea semnal intens, poziționat la 1574,6 cm^{-1} , este atribuit întinderii legăturilor C=C din inelele benzenice. Schimbarea celor mai intense benzi (a treia și a patra) la frecvențe mai mici de 6 cm^{-1} este în acord cu caracteristicile vibratorii atribuite pentru ZnPc în analiza FTIR [15].

Prin compararea acestora vedem că multe dintre benzile FTIR își schimbă pozițiile după tratarea termică (Tab.1).

Tabelul 1

Numerele de undă corespunzătoare peak-urilor FTIR pentru straturile subțiri de ZnPc

Netratate termic, număr de undă (cm^{-1})	Apartenența legăturilor	Tratate termic, număr de undă (cm^{-1})	Apartenența legăturilor
632,1	$C_bC_aC_\beta$ [15]	726,1	deformare în afara planului C-H
701,8	N-H ⁺ îndoire	751,9	deformare în plan C-H
749,1	C-H deformare în plan	779,6	benzene "breathing"
883,9	Zn-N îndoire	877,1	Zn-N îndoire
1054,3	C-H îndoire	956,1	C-OH
1079,9	C-H îndoire în plan	1004,8	C-H îndoire
1113,3	C-H îndoire în plan	1060,7	C-H îndoire
1162,6	C-H îndoire	1164,4	C-H îndoire
1281,5	C-H îndoire în plan	1285,2	C-H îndoire în plan
1325,1	întindere în plan	1333,3	întindere în plan pirol
1350,3	C-OH	1409,7	întindere isoindol
1574,6	C=C întinderea inelului benzenic	1453,8	întindere isoindol

Tratarea termică în atmosferă de hidrogen la 400°C nu înlătură acidul formic adsorbit. Principalele caracteristici spectrale care fac distincția dintre diferite forme cristaline ale familiei de metalo-ftalocianine substituite au fost găsite în regiunea 700 - 800 cm^{-1} . Comportamentul tipic în spectrele cu cel mai intens semnal, situate la 726,1 cm^{-1} , indică asupra formei β a ZnPc și este atribuită deformării legăturii C-H în afara planului. Semnalul poziționat la 751,9 cm^{-1} poate fi atribuit deformării legăturii C-H în plan și cel poziționat la 779,6 cm^{-1} este atribuit „breathing”-ului inelului benzenic în pelicula de ZnPc tratată termic. Semnalele poziționate la 1004,8 cm^{-1} , 1060,7 cm^{-1} și la 1164,4 cm^{-1} în straturile subțiri de ZnPc tratate termic pot fi atribuite îndoirii legăturilor C-H. Cele situate la 1285,2 cm^{-1} și 1333,3 cm^{-1} sunt atribuite deformării în plan a legăturilor C-H și, respectiv, întinderii în n-planul pirolic. Peak-urile situate la 1350,3 cm^{-1} și 956,1 cm^{-1} rămân inexplicabile. Potrivit lui Hanke [16], straturile de ZnPc au prezentat modificării în spectrele lor IR după expunerea la vapori de acid formic. Prin urmare, benzile care nu pot fi găsite în spectrele ZnPc pot fi atribuite unei vibrații asimetrice a ionului de formiat HCOO^- . În cazul nostru, ionul de formiat afișează o bandă de vibrație la 1350,3 cm^{-1} și o bandă de vibrație la o intensitate mai joasă în jurul valorii de 956,1 cm^{-1} , care corespunde modurilor de vibrație ale legăturilor C-OH. Banda largă, cuprinsă între 3000 și 3500 cm^{-1} , corespunde vibrațiilor de întindere și a celor de îndoire în legăturile O-H. După tratarea termică aceste benzi dispar.

Așadar, analizele XRD și FTIR ne permit să concluzionăm că peak-urile XRD poziționate la 5,62°, 7,99° și 16,67°, pentru peliculele de ZnPc sintetizate din soluție de FA de 98%, pot fi atribuite complexelor supra-moleculare de formiat $\text{Zn}(\text{HCOOH})\text{Pc}$.

Proprietăți optice

Absorbanța straturilor subțiri de ZnPc este prezentată în Figura 8. După cum se vede, absorbanța straturilor depinde de grosimea acestora. Cea mai înaltă absorbanță a probelor se observă în regiunea UV-VIS a spectrului solar, cu excepția intervalului (430-580) nm.

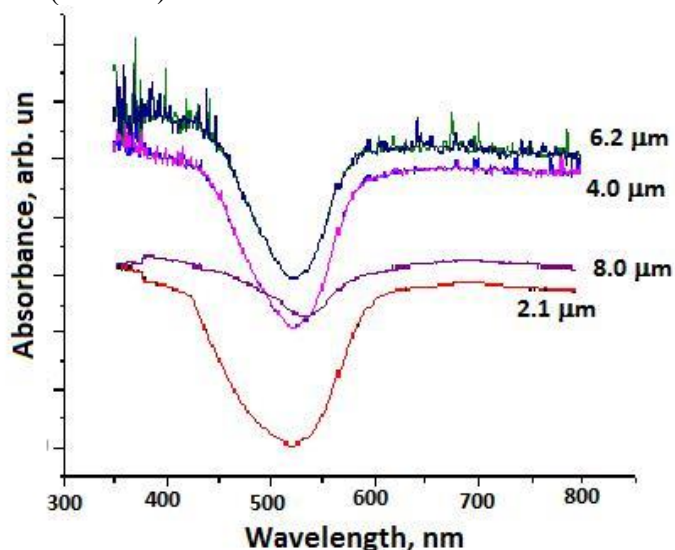


Fig.8. Spectrele UV-VIS de absorbție pentru straturile subțiri de ZnPc tratate la 400°C în atmosferă de hidrogen.

Din spectrele de absorbție se observă o creștere a absorbanței straturilor subțiri de ZnPc la mărirea grosimii acestora. De asemenea, se observă o deplasare a 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).

Aplicarea straturilor subțiri de ZnPc în celulele solare organice

Celulele solare de tip diodă Schottky, procesate din soluții, constau din sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc (I_2)/Al cu diferite grosimi ale stratului de ZnPc. În Figura 9 este prezentată configurația dispozitivului fotovoltaic. Substraturile sticlă/ITO cu rezistența $4 \Omega/\square$ au fost sonificate în acetonă și uscate în flux de hidrogen. Apoi a fost depus, prin metoda spin-coating, un strat bufer de PEDOT:PSS de grosime 120 nm pe substratul de ITO, la o turație de 2500 rot/min și tratat termic în vid la 150°C, timp de 30 min. A fost preparată o soluție de ZnPc în FA de 98% și depusă prin metoda picăturii peste substratul sticlă/ITO/PEDOT:PSS. Electrozii de aluminiu au fost depuși prin metoda evaporării termice în vid înalt. Lumina incidentă pătrunde în dispozitiv prin partea transparentă (sticlă/ITO) și este absorbită de stratul de ZnPc. Fotonii absorbiți duc la generarea perechilor legate electron-gol în stratul absorbant, numite excitoni.

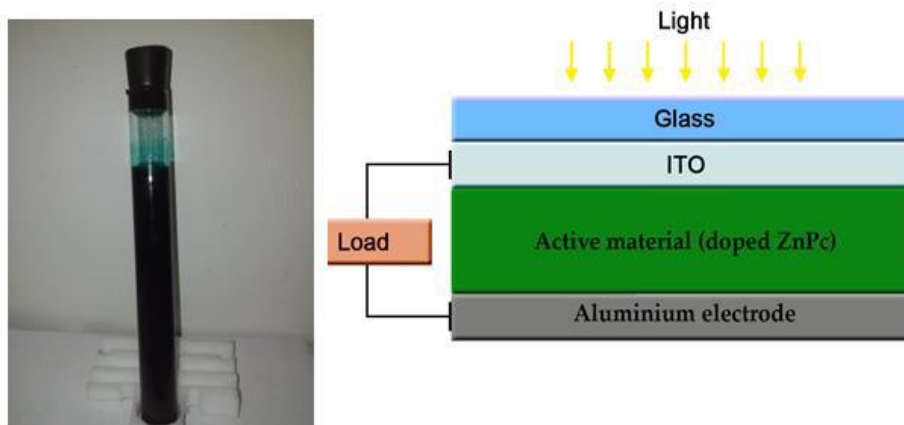


Fig.9. Schema dispozitivului fotovoltaic sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al procesat din soluție.

O parte din acești excitoni difuzează spre interfața ZnPc/Al unde disociază în electroni și goluri. Datorită câmpului electric, 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 . Fapt ce 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 $V_F = V_{OC} =$ tensiune de circuit deschis. În mod evident, V_{OC} nu poate depăși potențialul electric intern (V_{bi}), unde $V_{bi} = \Phi_S - \Phi_M$. Φ_S și Φ_M reperzintă lucrul de extracție pentru semiconductorul organic ZnPc și, respectiv, pentru metal. În cazul nostru, V_{bi} va fi diferența dintre nivelul de energie HOMO al stratului donor (ZnPc) și lucrul de extracție a metalului (Al). Valorile V_{bi} sunt egale cu 1,04 V. Diagrama energetică a celulei solare / ITO / PEDOT: PSS/ZnPc (I_2)/Al este prezentată în Figura 10.

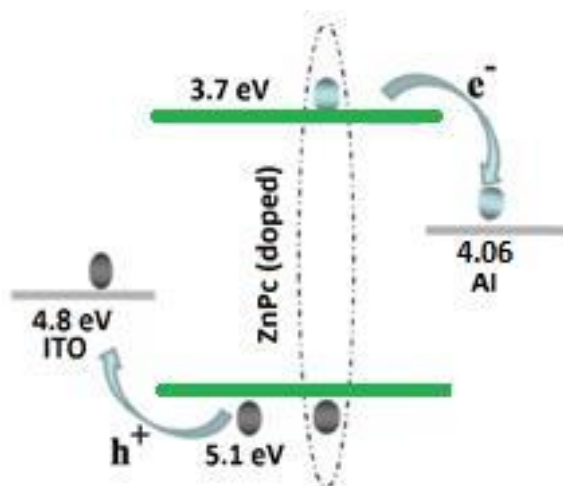


Fig.10. Diagrama energetică schematică pentru dispozitivul fotovoltaic sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al, procesat din soluție.

Caracteristicile J-V ale dispozitivelor au fost măsurate prin aplicarea unei tensiuni pe dispozitiv, cu polaritate pozitivă la ITO și polaritate negativă la aluminiu (Al).

Figura 11 prezintă caracteristicile J-V ale dispozitivelor măsurate la condițiile AM1.5 ($100 \text{ mW} / \text{cm}^2$), 300 K. Valorile V_{OC} ale dispozitivelor pe bază de ZnPc cu grosimi de $8,0 \mu\text{m}$ și $6,2 \mu\text{m}$, potrivit datelor experimentale ilustrate în Figura 11, sunt de 1,03 V și, respectiv, de 0,97 V. Atribuim această tensiune de circuit deschis înaltă: (1) reducerii formării straturilor de suprafață, (2) reducerii difuziei electrodului și (3) reducerii pierderilor mecanismului de tunelare a purtătorilor de sarcină electrică pe întreaga interfață.

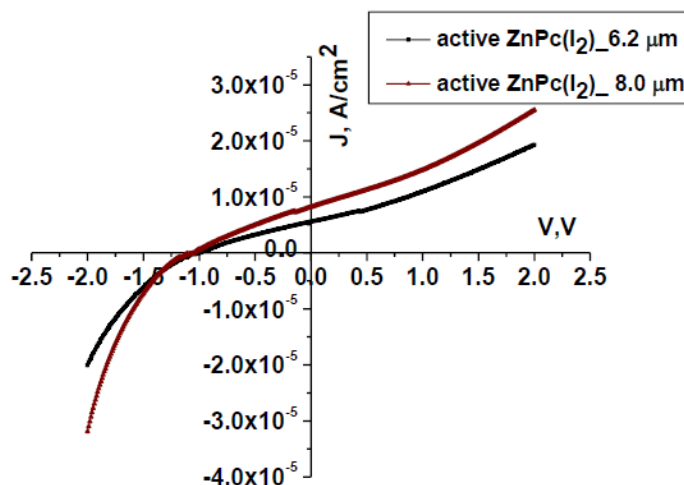


Fig.11. Caracteristicile J-V ale dispozitivelor fotovoltaice sticlă/ITO/PEDOT:PSS/ZnPc/Al, procesate din soluție.

De asemenea, au fost analizate curbele J-V pentru estimarea parametrilor fotovoltaici: densitatea curentului de scurtcircuit (J_{SC}), factorul de umplere (FF) și eficiența (η). Parametrii fotovoltaici pentru cele mai bune dispozitive sunt prezentate în Tabelul 2.

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 [17]. Valorile estimate ale $FF = 0,35$ și $\eta = 0,3\%$ sunt cele mai ridicate pentru ZnPc cu grosimea de $8,0 \mu\text{m}$ (Tab.2). Pentru dispozitivele cu straturi mai subțiri a fost observată o valoare mai mică a V_{OC} . Valoarea modestă a eficienței de conversie a fost obținută din cauza valorilor mici ale FF și a densității de curent.

Tabelul 2

Parametrii fotovoltaici pentru dispozitivele pe bază de ZnPc(I₂)

Parametrii fotovoltaici	Metoda evaporării termice [17]	Metoda picăturii (dispozitive cu grosimi de $8,0 \mu\text{m}$ și $6,2 \mu\text{m}$, respectiv)	
V_{OC} (V)	0,89	1,03	0,97
J_{SC} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	2,8	8,2	5,6
FF		0,35	0,23
η , %		0,3	0,125

Conform teoriei, FF este afectat de rezistența serie și de rezistența șunt. Deci, în cazul nostru eficiența de conversie a dispozitivelor este mai degrabă afectată de valoarea mai mare a rezistenței serie a dispozitivului ($1,6 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$), decât de valoarea rezistenței șunt ($4,5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$). Probabil, valorile modeste ale densității de curent pot fi atribuite și diferitelor mecanisme de recombinare din dispozitive.

Concluzii

Straturile subțiri de ZnPc de diferite grosimi, variind de la $2,1 \mu\text{m}$ până la $8,0 \mu\text{m}$, au fost preparate din soluții de acid formic de concentrații diferite, utilizând metoda picăturii. Analizele XRD și FTIR au evidențiat formarea formiatului supramolecular Zn(HCOOH)Pc, care influențează pozitiv asupra parametrilor fotovoltaici ai dispozitivelor realizate. De asemenea, analiza XRD arată că straturile subțiri ZnPc depuse sunt policristaline și conțin un amestec de două faze cristaline: α - și β -. După aplicarea tratamentului termic, analiza difracției razelor X denotă că cristalinitatea straturilor subțiri se îmbunătățește. Dimensiunea cristalitelor crește de la 20 nm până la 32 nm , iar spectrele de difracție arată prezența numai a fazei β . În continuare, în această lucrare se descrie procesul de fabricare a celulelor solare pe baza diodei Schottky conform tehnologiei optimizate a straturilor subțiri ZnPc cu cea mai mare valoare a tensiunii de circuit deschis. Mai mult decât atât, dispozitivele fotovoltaice ITO/PEDOT: PSS/ZnPc (I₂)/Al au o eficiență mai mare decât dispozitivele obținute prin metoda evaporării în vid.

Referințe:

1. WIHKSNE, K., NEWKIRK, A.E. Electrical conductivities of α - and β -phthalocyanine. In: *Journal of Chemical Physics*, 1961, vol.34, p.2184-2185.
2. SENTHILARASU, S., SATHYAMOORTHY, R., LALITHA., SUBBARAYANK, A., NATARAJAN, K. Thermally evaporated ZnPc thin films – band gap dependence on thickness. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, vol.82, Iss.1–2, p.179-186.
3. SHIMIZU, S., et.al. Structurally-modified subphthalocyanines: Molecular design towards realization of expected properties from the electronic structure and structural features of subphthalocyanine. In: *Chem. Commun.*, 2014, no.50, p.6949-6966.
4. BEZVERKHNIY, V.D. A Short Analysis of Chemical Bonds. In: *Organic Chemistry: Current Research*, 2017, vol.6, Iss., p.1-18.
5. *Advanced organic chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure*. Third edition. Jerry March, Professor of Chemistry Adelphi University. New York, 1985.
6. KYUNG TEAK CHO., TRUKHINA, O. et. al. Adv. Molecularly Engineered Phthalocyanines as Hole-Transporting Materials in Perovskite Solar Cells Reaching Power Conversion Efficiency of 17.5%. In: *Energy Mater.*, 2017, 1601733; DOI: 10.1002/aenm.201601733.

7. NYOKONG, T., GASYNA, Z., et al. Phthalocyanine π -cation-radical species: photochemical and electrochemical preparation of $[\text{ZnPc}(-1)]^+$ in solution. In: *Inorg. Chem.*, 1987, no.26, p.548.
8. DUMOULIN, F., DURMUŞ, M., AHSEN, V., NYOKONG, T. Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs. In: *Coord Chem. Rev.*, 2010, vol.254, p.2792-2847.
9. HOEBEN, F.J. M., POUDEROIJEN, M.J., SCHENNING, A., MEIJER, E.W. Energy transfer in chiral co-assemblies of triple hydrogen-bonded oligo(p-phenylene vinylene)s and porphyrin. In: *Org. Biomol. Chem.* 2006, no.4, p.4460.
10. ZORLU, Y., ERMEYDAN, M.A., DUMOULIN, F., AHSEN, V., SAVOIE, H. et al. Glycerol and galactose substituted zinc phthalocyanines. Synthesis and photodynamic activity. In: *Photochem Photobiol Sci.*, 2009, no.8, p.312-318.
11. HITZENBERGER, J.F., DAMMANN, C. et al. Making the invisible visible: improved electrospray ion formation of metalloporphyrins/-phthalocyanines by attachment of the formate anion (HCOO^-). In: *Analyst*, 2016, vol.141, p.1347-1355.
12. DHRUBOJYOTI R., NAYAN M.Das et al. Study of polymorphism of ZnPc LB Thin Film on Annealing. In: *DAE Solid State Physics Symposium AIP Conf. Proc.*, 2015, 1731, 030007-1–030007-3; doi: 10.1063/1.4947612
13. CHOWDHURY, A. et al. Studies on phase transformation and molecular orientation in nanostructured zinc phthalocyanine thin films annealed at different temperatures. In: *Thin Solid Films*, 2012, no.520, p.6695-6704.
14. SIDOROV A.N., KOTLYAR, I.P. *Opt. Spektrosc.*, 1961, no.11, p.175, 92.
15. NOVOTNY, M. et al. The growth of zinc phthalocyanine thin films by pulsed laser deposition. In: *J. Mater. Res.*, 2016, vol.31, no.1, Jan 14.
16. HANKE, W., GUTSCHICK, D. *Anorg. Allgem. Chemie*, 1969, vol.366, p.201.
17. SHARMA, G.D. et al. Influence of iodine on the electrical and photoelectrical properties of zinc phthalocyanine thin film devices. In: *Materials Science and Engineering*, 1996, B4I, p.222-227.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului instituțional 15.817.02.39A.

Date despre autori:

Vadim FURTUNĂ, doctorand, Școala doctorală *Fizica și Inginerie*; cercetator stagiar la Facultatea de Fizică și Inginerie a USM.

E-mail: vadim_furtuna@mail.ru

Tamara POTLOG, doctor, conferențiar universitar; șef LCS „Materiale organice/anorganice în optoelectronică”, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: tpotlog@gmail.com

Ștefan ROBU, doctor, conferențiar universitar; cercetător științific superior la Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică a USM.

E-mail: stefan_robu@yahoo.com

Prezentat la 30.12.2017