



UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI

Facultatea de Fizică

Școala Doctorală de Fizică



Gabriela – Iuliana Petre

STUDIUL UNOR NOI DISPOZITIVE ELECTRONICE ȘI
OPTOELECTRONICE PE BAZĂ DE FILME SUBȚIRI ORGANICE

Rezumatul Tezei de Doctorat

Coordonator științific:

Prof. Emerit Dr. Ștefan Antohe

București, 2024

Cuprins

1. Aplicații ale materialelor organice.	1
1.1 Celule fotovoltaice pe bază de materiale organice.	1
1.2 Dispozitive organice emițătoare de lumină	4
1.3 Bibliografie	6
2. Metode experimentale de obținere a structurilor pe bază de materiale organice.	10
3. Metode de caracterizare.	10
4. Filme subțiri organice depuse pe electrod nanostructurat	10
4.1 Filme subțiri pe bază de acceptor non-fulerenic depuse prin MAPLE pe electrod plat și nanopatrat.	10
4.1.1 Date experimentale.	10
4.1.2 Rezultate.	11
4.2 Filme subțiri de nucleobaze depuse prin evaporare termică în vid pe un electrod conductor plat și nanopatrat.	18
4.2.1 Date experimentale.	18
4.2.2 Rezultate.	18
4.3 Bibliografie.	28
5. Investigarea unor straturi binare și ternare depuse prin diferite tehnici.	32
5.1 Studiu comparativ al heterostructurilor organice pe bază de molecule mici, depusă prin evaporare termică în vid, într-o configurație cu bistrat și într-o configurație cu strat mixt.	32
5.1.1 Date experimentale.	32
5.1.2 Rezultate.	33
5.2 Straturi binare pe bază de amestecuri DPP-DTT și C60.	37
5.2.1 Date experimentale.	37
5.2.2 Rezultate.	38
5.3 Straturi binare și ternare pe bază de ZnPc.	44
5.3.1 Date experimentale.	45
5.3.2 Rezultate.	45
5.4 Straturi binare și ternare pe bază de derivați perilendiimidici.	50
5.4.1 Date experimentale.	50
5.4.2 Rezultate.	51
5.5 Bibliografie.	56
6 Heterojuncțiuni organice cu electrod conductor transparent triplustrat.	62
6.1 Date experimentale.	62
6.2 Rezultate.	63
6.3 Bibliografie.	69
7 Concluzii.	70
8 Listă contribuții personale.	74

1. Aplicații ale materialelor organice

În ultimii ani, interesul pentru studiul materialelor organice (compuși cu moleculă mică, oligomeri, polimeri) a crescut considerabil, acestea fiind considerate potențiali candidați pentru realizarea unor dispozitive electronice și optoelectronice performante.

Semiconductorii polimerici constau din atomi de carbon hibridizați sp^2 cu orbitali atomici nehibridizați p_z , iar polimerii conjugați prezintă o alternare între legături simple (σ) și duble (π), generând electroni π delocalizați esențiali pentru transportul purtătorilor de sarcină [1].

Orbitalii moleculari HOMO și LUMO corespund benzilor de valență și conducție în materialele anorganice, iar diferența lor de energie, banda interzisă (E_g), influențează absorbția luminii în spectrul vizibil. Absorbția luminii generează tranziții electronice de la HOMO la LUMO și invers, urmate de revenirea electronului excitat la starea fundamentală, cu eliberare de energie sub formă de radiație sau fără aceasta.

Deși mobilitatea purtătorilor de sarcină în semiconductorii organici este redusă ($\sim 10^{-5}$ - $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), aceștia prezintă coeficienți mari de absorbție în spectrul vizibil, ceea ce îi face ideali pentru utilizarea în celule fotovoltaice [2,3]. Avantajele acestor materiale includ costuri reduse, temperaturi de procesare scăzute și compatibilitate cu diverse substraturi, inclusiv cele plastice și flexibile. De asemenea, pot fi fabricate pe suprafețe mari și sunt compatibile cu tehnologia siliciului [4].

Prin ingineria moleculară se pot controla proprietățile macroscopice ale semiconductorilor organici, obținând molecule cu caracteristici specifice pentru diverse aplicații [5]. Metodele comune de fabricație a straturilor organice includ evaporarea termică în vid, centrifugarea, precum și dip casting, doctor blading, screen printing, printare ink jet, evaporarea laser pulsată asistată de o matrice (MAPLE) și epitaxia în fascicul molecular (OMBE) [6-8]. Alegerea metodei optime de preparare depinde atât de materialul utilizat, cât și de aplicația finală.

Mecanismele de injecție a purtătorilor de sarcină la interfața dintre metale și semiconductorii organici sunt complexe, spre deosebire de contactele metal/semiconductor anorganice, unde conceptele de purtători de sarcină delocalizați, structura stabilă de benzi, și înălțimea barierei energetice metal/semiconductor sunt bine cunoscute [9]. Materialele organice, cu proprietăți atât conductoare cât și izolatoare, sunt integrate într-o varietate de aplicații, de la elemente active precum celule fotovoltaice organice și dispozitive organice emițătoare de lumină, la componente pasive cum ar fi antenele și rezistorii [2]. Aplicațiile de vârf rămân celulele fotovoltaice organice (OPV), dispozitivele organice emițătoare de lumină (OLED) și tranzistori cu efect de câmp organici (OFET). Companii precum Heliatek implementează deja produse pe bază de materiale organice, cum ar fi panourile solare utilizate pe fațadele clădirilor [10]. În ceea ce privește OLED-urile, LG Display produce și comercializează panouri TV pe bază de materiale organice [11]. De asemenea, OFET-urile sunt integrate în senzori și electronica portabilă, fiind un domeniu extrem de atractiv în prezent.

1.1 Celule fotovoltaice pe bază de materiale organice

Consumul global de energie a înregistrat o creștere semnificativă, ceea ce a stimulat dezvoltarea surselor alternative de energie. Resursele energetice neregenerabile, precum combustibilii fosili, care au fost principala sursă de energie în ultimul secol, sunt limitați și contribuie la poluare. Pe de altă parte, resursele regenerabile, cum ar fi energia solară, reprezintă o alternativă sustenabilă, utilizând tehnologii precum celulele fotovoltaice organice. O celulă fotovoltaică organică convențională (Figura 1.1) are la bază un strat organic activ aflat între electrodul metalic și cel transparent.

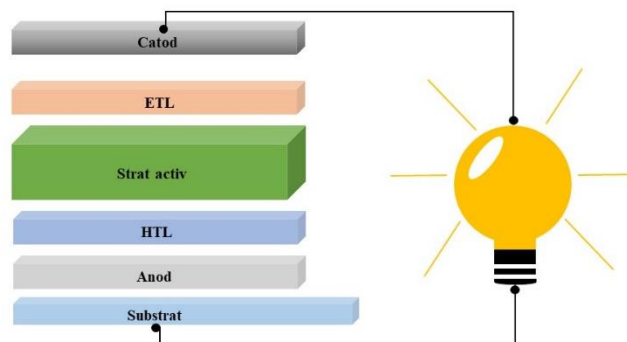


Figura 1.1 Repezentare schematică a unei celule fotovoltaice cu strat activ organic în configurație standard.

NREL prezintă anual eficiențele celulelor solare la nivel global, arătând creșterea remarcabilă a eficienței celulelor organice la peste 19% [12]. Tehnologia a evoluat de la structuri cu CuPc [13] la configurații donor/acceptor (D/A) [14] și ulterior la heterojoncțiuni de volum (BHJ), depășind limitările interfeței și difuziei excitonilor. BHJ maximizează interfața D/A, îmbunătățind disocierea excitonilor și transportul purtătorilor de sarcină [15]. Conceptul BHJ poate fi aplicat atât în cazul compușilor cu moleculă mică cât și al oligomerilor și al polimerilor.

Într-o celulă fotovoltaică organică D/A, procesul de conversie al luminii în curent electric se realizează în mai mulți pași: absorbția luminii și formarea de stări excitate sau excitoni; difuzia excitonilor la interfața donor-acceptor; disocierea excitonilor; transportul purtătorilor de sarcină; colecția purtătorilor de sarcină la electrozi.

Curentul electric generat de o celulă fotovoltaică este determinat de fracția fotonilor absorbiți (η_{abs}), de perechile electron-gol disociate (η_{dis}) și de sarcinile separate care ajung la electrozi (η_{out}), influențând astfel eficiența fotocurentului general (η_j) [16]:

$$\eta_j = \eta_{abs} * \eta_{dis} * \eta_{out} \quad (1)$$

Fracția fotonilor absorbiți depinde de spectrul de absorbție al materialului activ, de coeficientul de absorbție, de grosimea stratului absorbant și de reflexiile interne multiple. Fracția perechilor electron-gol disociate este determinată de difuzia lor într-o regiune unde are loc separarea sarcinii [17]. Pentru a ajunge la electrozi, purtătorii de sarcină sunt ghidați de o forță generată de gradientul potențialului electrochimic și de câmpul electric intern, contribuind la un drift indus de câmp și la curentul de difuzie [18].

Dezavantajul major al celulelor solare organice este lungimea relativ mică de difuzie a excitonilor (energii de legătură mari) [3], necesitând câmpuri electrice puternice pentru disocierea lor în purtători de sarcină liberi, ceea ce limitează grosimea stratului activ organic sub 100 nm.

Primele materiale organice luate în considerare pentru celulele solare au fost coloranții cu moleculă mică, precum merocianinele, ftalocianinele și porfirinele [2]. În fazele incipiente, celulele fotovoltaice organice erau de tip Schottky, cu o configurație sandwich, în care un strat organic era intercalat între doi electrozi metalici cu lucrul de extracție diferit (metal 1/strat organic/metal 2). Implementarea celulelor cu două straturi (donor și acceptor) a sporit eficiența conversiei în comparație cu cele cu un singur strat organic. Stratul de tip p are rolul de a absorbi lumina, în timp ce stratul de tip n facilitează disocierea excitonilor. Eficiența de conversie pentru prima celulă cu ftalocianină a fost de ~ 1% [2]. În Tabelul 1.1 sunt amintite materialele organice cele mai des utilizate în realizarea configurațiilor de celulă fotovoltaică.

Poli (3-hexiltiofenil) (P3HT) și derivatul fullerenic [6,6]-phenil C61 butiric acid metil ester (PCBM) au fost utilizați la realizarea heterostructurilor organice [19-21]. P3HT este un polimer semiconductor cu bandă interzisă de ~ 1.9 eV, valoare care asigură performanța dispozitivului datorită bunei absorbții a luminii [22]. Deși s-a obținut o eficiență de ~ 5%

folosind P3HT, valoarea nivelului HOMO de -5.0 eV pentru acest polimer este o limitare considerabilă [23]. Donorii slabi asigură un nivel scăzut de energie HOMO, iar acceptorii puternici reduc banda interzisă prin transferul intermolecular de sarcină de la donor la acceptor [22-24]. O eficiență de peste 10% s-a atins pentru o celulă solară bazată pe amestecul PTB7-Th cu un derivat fullerenic PC71BM [25].

Tabelul 1.1 Exemple de materiale organice utilizate în celulele fotovoltaice.

Tip conducție	Compuși cu moleculă mică (monomeri)	Polimeri
<i>p</i>	CuPc 	P3HT
	ZnPc 	MEH-PPV
	MgPc 	MDMO:PPV
<i>n</i>	TPyP C60 	PC70BM

Poli [2,5- (2-octilodecil) -3,6-diketopirrololpirol-alt-5,5- (2,5-di (tien-2-îl) tieno [3,2-b] tiofen)] (DPP-DTT) s-a dovedit un alt polimer potrivit datorită benzii înguste (1.7 eV cu nivel HOMO de -5.2 eV și nivelul LUMO de -3.5 eV), iar datorită mobilității mari de goluri (10 cm²/Vs) prezintă aplicabilitate atât în domeniul celulelor solare, cât și în cel al OFET [26-29].

Fullerena (C60) prezintă mobilitate crescută, și este folosită la realizarea celulelor fotovoltaice organice atât în configurația straturilor suprapuse (bistrat), cât și în configurație BHJ [30-32], însă din cauza solubilității scăzute a fost înlocuită cu alți derivați fulerenici PC60BM sau PC70BM. În ultimii ani, acceptorii precum fullerena sau derivații fulerenici au fost de interes datorită capacității lor de a asigura transportul de electroni și de autoagregare, fiind compatibili cu diverse materiale donoare. Totuși, din cauza absorbției slabe a luminii, a purificării dificile și a costurilor ridicate de fabricare, aceștia nu sunt soluții ideale. Recent, s-au înregistrat progrese semnificative în dezvoltarea semiconductorilor organici, atât polimerici, cât și cu moleculă mică, care acționează ca acceptori și nu conțin fulerene (NFA) [41]. Printre avantajele acestor compuși se numără absorbția puternică în vizibil, nivelele energetice ajustabile și stabilitatea morfologică superioară în amestec cu donatorul polimeric [42]. Dintre

acestea, 3,9-bis (2-metilena-(3-(1,1-dicianometilena)-indanona))- 5,5,11,11-tetrakis(4-hexilfenil)-ditienu [2,3-d:20,30-d']-s-indacena [1,2-b:5,6-b0] ditiofena (ITIC) și derivații săi sunt cei mai promițători, asigurând o eficiență de conversie ridicată, de ~ 10-11% [43].

Este necesară o selecție atentă a componentelor din amestecurile pe bază de acceptori non-fulerenici și un control riguros al morfologiei amestecului pentru a asigura un transfer de sarcină eficient. Deși s-au obținut deja eficiențe de peste 19%, există încă un potențial de îmbunătățire prin utilizarea unor materiale adaptate configurației specifice a celulelor și prin aplicarea unor metode de depunere care să asigure o calitate superioară a filmelor.

Pe lângă stratul activ, o celulă fotovoltaică cuprinde și doi electrozi, unul cu lucru de extracție mare (anodul) și unul cu lucru de extracție scăzut (catodul). Cel mai folosit material ca anod este ITO, un material transparent (permițând iluminarea celulei) și de o rezistivitate electrică adecvată, comercializat pe două tipuri de substrat, rigid și flexibil. În realizarea celulelor fotovoltaice organice cel mai folosit catod este aluminiu. Argintul și aurul sunt de asemenea metale folosite pentru catod în aceste celule.

Alte materiale studiate ca TCO-uri (oxizi conductori transparenti) sunt: IZO, AZO, $\text{TiO}_2\text{:Nb}$, $\text{SnO}_2\text{:F}$, dar și electrozi multistrat care sunt de tip sendviș: ITO/Ag/ITO, ITO/Au/ITO, ZnO/Ag/ZnO, ZnO/Au/ZnO [33-35]. Cei din urmă au avantajul că sunt realizați cu o cantitate mică de material, știindu-se faptul că indiul a devenit tot mai rar și astfel are un preț ridicat. Cele mai folosite metode de obținere a electrozilor transparenti sunt pulverizarea magnetron, centrifugarea de sol-gel-uri, depunerea laser pulsată [36,37].

De menționat sunt și straturile tampon care ajută la colecția de goluri (HTL) și de electroni (ETL). Cel mai folosit HTL este poli(3,4-etilendioxitiofena)-polistirensulfonat (PEDOT:PSS), urmat materiale precum oxizii metelici conductivi MoO_3 , V_2O_5 , WO_3 [38-40]. Ca straturi ETL au fost folosiți ZnO, LiF sau TiO_2 .

1.2 Dispozitive organice emițătoare de lumină

Materialele organice au fost folosite și în dispozitivele organice emițătoare de lumină (OLED). Cu toate că afișajele pe bază de cristale lichide (LCD) sunt dominante în aplicații electronice (smartphone-uri, tablete, monitoare și televizoare), OLED-urile au fost implementate cu succes în tehnologiile de afișare și iluminare de ultimă generație datorită prețurilor mici de producție, vitezei de răspuns, greutateii reduse și a eficienței energetice [44]. De asemenea, alte avantaje precum ecranul plat, claritatea imaginii, unghiurile largi de vizualizare și imaginile luminoase au captat interesul pentru OLED-uri [45,46], mai mult decât atât, cel mare salt în domeniu îl reprezintă dezvoltarea OLED-urilor flexibile [47].

Primul OLED a fost realizat în 1963 M. Pope folosind ca și compus organic antracenu [48]. Mai târziu, în 1987, Tang și VanSlyke au inventat primul OLED eficient realizat cu heterostructuri pe bază de filme subțiri din compuși organici cu moleculă mică (tris(8-hidroxichinolinat)aluminiu - Alq3). Acesta a prezentat o eficiență impresionantă (eficiență cuantică externă-EQE de 1%, eficiență luminoasă de 1.5 lm/W, luminozitate > 1000 cd/m²) la tensiuni < 10V [49].

De-a lungul timpului, au fost folosite diferite materiale pentru stratul emisiv al unui OLED, iar acestea sunt împărțite în două clase mari: compuși cu moleculă mică și polimeri conjugați. Pentru fabricarea unui OLED sunt folosite diferite tehnici selectate în funcție de compușii aleși. OLED-urile pe bază de polimeri sunt folosiți în tehnici precum centrifugarea și printare inkjet. Compușii cu moleculă mică sunt depuși prin evaporare în vid înalt unde parametrii sunt bine controlați, dar costurile de fabricare sunt mari [50].

OLED-urile sunt fabricate în mod uzual folosind mai multe straturi subțiri de semiconductori organici situate între doi electrozi (anod și catod) (Figura 1.2). La aplicarea unei tensiuni pe dispozitiv, electronii sunt injectați de pe nivelul Fermi al catodului pe cel mai

de jos orbital neocupat molecular (LUMO) al materialului, iar golurile sunt injectate de pe nivelul Fermi al anodului pe cel mai înalt nivel molecular ocupat (HOMO) al materialului organic. Perechile electron-gol se formează în stratul emisiv (EML), adică între stratul de transport de goluri (HTL) și stratul de transport de electroni (ETL). Energia emisă rezultă sub formă de lumină, iar culoarea este dată de tipul de material emițător folosit [51].

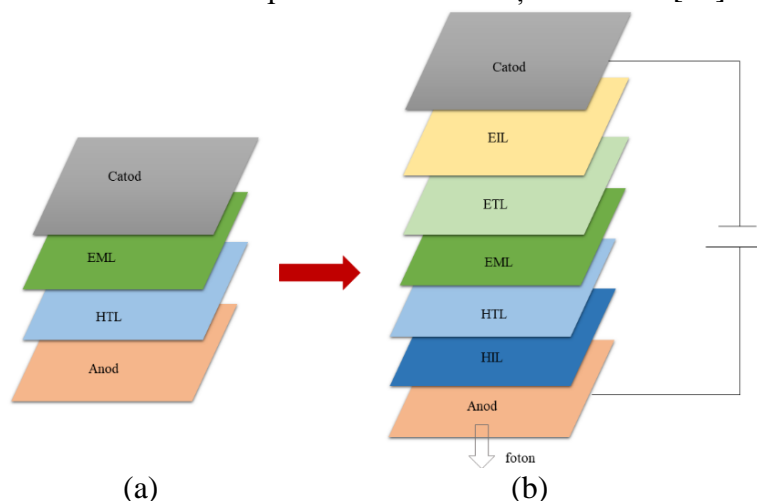


Figura 1.2 Diagrama unui OLED realizat de Tang și VanSlyke în 1987 [49] (a) și heterostructura realizată în prezent pentru un OLED unde există suplimentar un strat injector de electroni (EIL), un strat de transport electroni (ETL) și un strat injector de goluri (HIL) (b).

Stratul emisiv poate fi un material organic caracterizat de o puritate mare a culorii, eficiență ridicată și durată mare de viață. De asemenea, stratul emisiv poate fi format din gazdă și dopanți. Materialele gazdă cu mobilitate bună a purtătorilor de sarcină permit formarea excitonilor și ajută la recombinari radiative [51]. Dopanții sunt dispersați în stratul gazdă prin tehnica de coevaporare. Printre cele mai folosite materiale în stratul emisiv se numără Alq3, Ir(ppy)3, FirPic, TBPe, Ir(ppy)2(acac).

Materialul cel mai adesea folosit ca anod la OLED-uri este ITO datorită rugozității reduse și a lucrului de extracție ridicat (4.5 - 5.1 eV) care ajută la injecția golurilor pe nivelul HOMO al materialului organic [52]. În schimb, catodul trebuie să aibă un lucru de extracție scăzut (2.9 - 4.0 eV) pentru a micșora bariera energetică, și astfel să injecteze electroni pe nivelul LUMO al materialului organic. Un astfel de material este Al. De asemenea, HTL și ETL trebuie să prezinte o mobilitate bună a purtătorilor de sarcină pentru a contribui la transportul acestora către stratul emisiv [51,52].

Eficiența unui OLED poate fi evaluată prin eficiența cuantică (QE). Eficiența cuantică internă (IQE) reprezintă raportul dintre numărul de fotoni emiși și numărul de electroni injectați. Eficiența cuantică externă (EQE) este definită ca numărul total de fotoni generați în dispozitiv per numărul de electroni injectați. EQE este produsul dintre eficiența cuantică internă și randamentul de extracție.

Există mai multe generații de OLED-urile după cum se poate vedea în Figura 1.3. Prima generație de OLED-uri poartă numele de OLED-uri fluorescente și folosesc în special coloranți organici. Emisia luminii la materialele fluorescente are loc datorită relaxării unei molecule de pe o stare excitată singlet pe starea fundamentală ($S_1 \rightarrow S_0$) și eficiența cuantică internă (IQE) este de 25%, iar restul de 75% este reprezentată de starea triplet și se pierde sub formă de căldură [45].

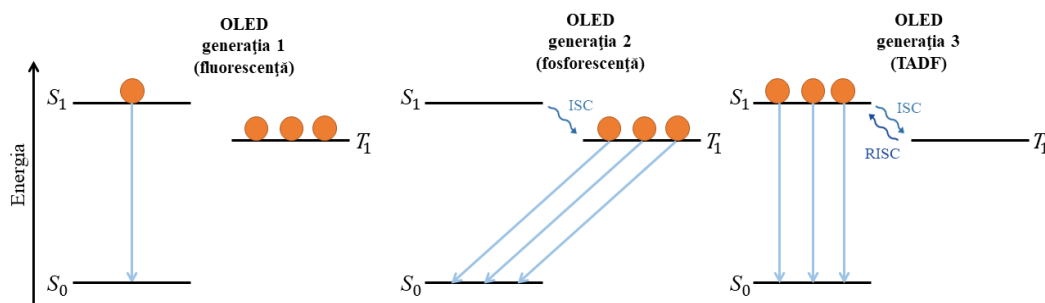


Figura 1.3 Diagrama Jablonski pentru cele trei generații de OLED.

Eficiența OLED-urilor a crescut semnificativ atunci când au fost luate în considerare și moleculele de pe starea triplet. Au apărut astfel, OLED-urile de generație a doua (fosforescente) care folosesc metale grele (iridiu, platină). Emisia luminii este datorată ambelor stări, singlet și triplet, lucru permis datorită cuplajului spin-orbită (SOC) al atomului metalic din centrul moleculei organice (ex: PtOEP). Într-un OLED fosforescent are loc procesul de „intersystem crossing” (ISC) unde au loc tranziții de pe starea singlet pe starea triplet ($S_1 \rightarrow T_1$), iar apoi de pe starea triplet pe starea fundamentală ($T_1 \rightarrow S_0$). Din acest motiv OLED-urile fosforescente pot avea IQE de $\sim 100\%$. Materialele fosforescente sunt utilizate la scară industrială în principal datorită emițătorilor în verde și roșu, însă folosirea metalelor grele și costisitoare, dar și dificultatea realizării emisiei în albastru reprezintă dezavantaje [53,54].

Limitările întâlnite la celelalte două tipuri de OLED-uri au fost depășite de cele din a treia generație bazate pe fluorescența întârziată activată termic (TADF). Primul OLED TADF a fost realizat de Adachi în 2012 [55]. Pentru a fi eficiente, materialele TADF trebuie să aibă o bandă interzisă (ΔE_{ST}) mică între stările singlet (S_1) și triplet (T_1) [55,56]. Astfel apare procesul „reverse intersystem crossing” (RISC) prin care are loc conversia superioară de pe starea triplet pe starea singlet ($T_1 \rightarrow S_1$), proces urmat de fluorescența ($S_1 \rightarrow S_0$). OLED-urile din a treia generație pot avea IQE de $\sim 100\%$ [56,57].

Cele mai bune valori EQE pentru OLED-urile TADF înregistrate până în prezent sunt: emițător în verde - 39.1% [58], în albastru - 37% [59] și în roșu - 31.5% [60,61].

Implementarea AMOLED-urilor (diodă organică emițătoare de lumină cu matrice activă) în telefoanele mobile de Nokia (N85) a fost un salt uriaș în domeniul tehnologiilor de afișare [62]. Primul televizor OLED (XEL1) a fost comercializat în 2007 de Sony [63]. În 2021 LG a lansat televizorul rulabil LG Signature OLED R care din rolă devine ecran plat [64].

Dezvoltarea OLED-urilor fosforescente a cunoscut un avânt important odată cu realizarea acestora pe substrat flexibil, însă rezultatele nu au fost complet mulțumitoare pentru cercetători. De asemenea, costurile de fabricație și materialele folosite sunt în continuare un impediment. OLED-urile TADF sunt caracterizate de eficiențe înalte și un preț relativ mic de fabricație și de aceea sunt de interes pentru studiile viitoare.

1.3 Bibliografie

- [1] H. Hoppe, N. Serdar Sariciftci (2004), „Organic Solar Cells: An Overview”, Journal of Materials Research 19(7), DOI: 10.1557/JMR.2004.0252
- [2] S. ANTOHE (2006), Chapter 11, “Electronic and Optoelectronic Devices Based on Organic Thin Films” in HANDBOOK OF ORGANIC ELECTRONICS AND PHOTONICS, Electronic Materials and Devices, Edited by Hari Singh Nalwa, Volume 1: Pages (405-446), American Scientific Publishers, ISBN: 1-58883-096-9
- [3] Antohe, S; Iftimie, S; Hrostea, L; Antohe, V. A; Girtan, M (2017), „A critical review of photovoltaic cells based on organic monomeric and polymeric thin film heterojunctions “ THIN SOLID FILMS 642, 219-231, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.09.041>
- [4] R. R Søndergaard, M. Hösel, F. Christian Krebs (2013), „Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials” Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics 51(1):16-34, DOI: 10.1002/polb.23192

- [5] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaro (2001), „Organic thin-film transistors: a review of recent advances”, IBM. J. Res. &Dev. 45, 11-27, <https://doi.org/10.1147/rd.451.0011>
- [6] F. Krebs (2009), „Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques” 93, 394-412, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.004>
- [7] C. Reese, M. Roberts, M. Ling, Z. Bao (2004), „Organic thin film transistors”, Materials Today 7(9), 20-27, [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00398-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00398-0)
- [8] Caricato, A. P.; Cesaria, M.; Gigli, G.; Loiudice, A.; Luches, A.; Martino, M.; Resta, V.; Rizzo, A.; Taurino, A. (2012) „Poly-(3-hexylthiophene)/[6,6]-phenyl-C61-butyric-acid-methyl-ester bilayer deposition by matrix-assisted pulsed laser evaporation for organic photovoltaic applications”, Appl. Phys. Lett., 100, 073306, DOI:10.1063/1.3685702
- [9] Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov, P. Soukiassian, V. Bulovic, S. R. Forrest (1996), ”Chemistry and electronic properties of metal-organic semiconductor interfaces: Al, Ti, In, Sn, Ag, and Au on PTCDA”, Phys. Rev. B 54(19), 13748-13757, DOI: 10.1103/physrevb.54.13748
- [10] <https://www.heliatek.com/en/products/heliasol/>
- [11] <https://www.lgdisplay.com/eng/technology/oled>
- [12] L. Zhu, M. Zhang, J. Xu, C. Li, J. Yan, G. Zhou, W. Zhong, T. Hao, J. Song, X. Xue, Z. Zhou, R. Zeng, H. Zhu, C.-C. Chen, R. C. I. MacKenzie, Y. Zou, J. Nelson, Y. Zhang, Y. Sun, F. Liu, Single-junction organic solar cells with over 19% efficiency enabled by a refined double-fibril network morphology, Nat. Mater. 21 (2022) 656–663, <https://doi.org/10.1038/s41563-022-01244-y>.
- [13] D. Kearns, Calvin M. (1958), „Photovoltaic Effect and Photoconductivity in Laminated Organic Systems”, J. of Chem. Phys. 29(4), 950-951, <https://doi.org/10.1063/1.1744619>
- [14] C.W. Tang (1986), „Two-layer organic photovoltaic cell”, Appl. Phys. Lett. 48, 183-185, <https://doi.org/10.1063/1.96937>
- [15] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, F. Padinger, T. Fromherz, J.C. Hummelen, N. S. Sariciftci (2001),” 2.5% efficient organic plastic solar cells”, Appl. Phys. Lett. 78, 841, <https://doi.org/10.1063/1.1345834>
- [16] S. Antohe (1996), „Materiale si dispozitive electronice organice”, Ed. Univ. Buc.
- [17] B.A. Gregg (2003), „Excitonic Solar Cells”, J. Phys. Chem. B 107, 4688, <https://doi.org/10.1021/jp022507x>
- [18] S. Antohe (2005), „Phase Transition. Application to Liquid Crystals, Organic Electronic and Optoelectronic Fields”
- [19] Gilles Dennler, Markus C. Scharber, Christoph J. Brabec (2009), „Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells”, Advanced Materials, 21(13),1303-1388, <https://doi.org/10.1002/adma.200801283>
- [20] Jenny Nelson (2011), „Polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells”, Materials Today 14(10), 462-470, [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70210-3](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70210-3)
- [21] Barry C. Thompson, Jean M. J. Fréchet (2007), „Polymer–Fullerene Composite Solar Cells”, Angewandte Chemie International Edition 47(1), 1-217, <https://doi.org/10.1002/anie.200702506>
- [22] P. R. Berger, M. Kim (2018), „Polymer solar cells: P3HT:PCBM and beyond”, Journal of Renewable and Sustainable Energy 10, <https://doi.org/10.1063/1.5012992>
- [23] Yueyue Gao, Ming Liu, Yong Zhang, Zhitian Liu, Yulin Yang, Liancheng Zhao (2017), „Recent Development on Narrow Bandgap Conjugated Polymers for Polymer Solar Cells”, Polymers, 9(2), 39, <https://doi.org/10.3390/polym9020039>
- [24] Hong-Jyun Jhuo, Po-Nan Yeh, Sih-Hao Liao, Yi-Lun Li, Yu-Shan Cheng, Show-An Chen (2013), „Review on the Recent Progress in Low Band Gap Conjugated Polymers for Bulk Hetero-junction Polymer Solar Cells”, Journal of the Chinese Chemical Society 61(1), <https://doi.org/10.1002/jccs.201300333>
- [25] Zhicai He, Biao Xiao, Feng Liu, Hongbin Wu, Yali Yang, Steven Xiao, Cheng Wang, Thomas P. Russell, Yong Cao (2015), „Single-junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltage”, Nature Photonics volume 9, 174–179, DOI: 10.1038/nphoton.2015.6
- [26] Guobing Zhang, Yingying Fu, Zhiyuan Xie, Qing Zhang (2011), „Synthesis of low bandgap polymer based on 3,6-dithien-2-yl-2,5-dialkylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione for photovoltaic applications”, Solar Energy Materials and Solar Cells 95(4), 1168-1173, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.12.049>
- [27] Jun Li, Yan Zhao, Hui Shuan Tan, Yunlong Guo, Chong-An Di, Gui Yu, Yunqi Liu, Ming Lin, Suo Hon Lim, Yuhua Zhou, Haibin Su, Beng S. Ong (2012), „A stable solution-processed polymer

- semiconductor with record high-mobility for printed transistors”, *Scientific Reports* 2, 754, 10.1038/srep00754
- [28] Ardalan Armin, Mike Hamsch, Pascal Wolfer, Hui Jin, Jun Li, Zugui Shi, Paul L. Burn, Paul Meredith (2014), „Efficient, Large Area, and Thick Junction Polymer Solar Cells with Balanced Mobilities and Low Defect Densities”, *Advanced Energy Materials* 5(3), <https://doi.org/10.1002/aenm.201401221>
- [29] Liu, S.; You, P.; Li, J.; Li, J.; Lee, C.-S.; Ong, B.S.; Surya, C.; Yan, F. (2015), „Enhanced efficiency in polymer solar cells by adding a high-mobility conjugated polymer”, *Energy Environ. Sci.*, 8, 1463–1470, 10.1039/c5ee00090d
- [30] Yalong Xu, Xiaodong Huang, Jianyu Yuan, Wanli Ma (2018), „From PCBM-Polymer to Low-Cost and Thermally Stable C60/C70-Polymer Solar Cells: The Role of Molecular Structure, Crystallinity, and Morphology Control”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 28, 24037–24045, <https://doi.org/10.1021/acsami.8b05795>
- [31] F.Stanculescu, O.Rasoga, A.M.Catargiu, L.Vacareanu, M.Socol, C.Breazu, N.Preda, G.Socol, A.Stanculescu (2015), „MAPLE prepared heterostructures with arylene based polymer active layer for photovoltaic applications”, *Applied Surface Science*, 336, 240-248, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.146>
- [32] Pao-Hsun Huang, Yeong-Her Wang, Jhong-Ciao Ke, Chien-Jung Huang (2016), „Investigation of Various Active Layers for Their Performance on Organic Solar Cells”, *Materials* 2016, 9(8), 667, <https://doi.org/10.3390/ma9080667>
- [33] Mihaela Girtan (2012), „Comparison of ITO/metal/ITO and ZnO/metal/ZnO characteristics as transparent electrodes for third generation solar cells”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 100, 153-161, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.01.007>
- [34] S. Iftimie, R. Mallet, J. Merigeon, L. Ion, M. Girtan, S. Antohe (2015), „On the structural, morphological and optical properties of ITO, ZNO, ZNO: Al and NIO thin films obtained by thermal oxidation”, *Dig. J. Nanomater. Biostruct.* 10, 221–229
- [35] M.Socol, N.Preda, C.Breazu, C.Florica, A.Costas, C.M.Istrate, A.Stanculescu, M.Girtan, F.Gherendi (2018), „Organic heterostructures obtained on ZnO/Ag/ZnO electrode”, *Vacuum* 154, 366-370, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.05.039>
- [36] Laura Hrostea; Mihaela Boclinca; Marcela Socol; Liviu Leontie; Anca Stanculescu; Mihaela Girtan (2017), „New oxide/metal/oxide electrodes for solar cells applications”, *Solar Energy* 146, 464-469, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.03.017>
- [37] M Socol, N. Preda, A. Stanculescu, C. Breazu, C. Florica, F. Stanculescu, S. Iftimie, M. Girtan, G. Popescu-Pelin, G. Socol (2017), „Organic heterostructures deposited by MAPLE on AZO substrate”, *Applied Surface Science* 417, 196-203, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.260>
- [38] Yiling Wang, Qun Luo, Na Wu, Qiankun Wang, Hongfei Zhu, Liwei Chen, Yan-Qing Li, Liqiang Luo, and Chang-Qi Ma (2015), „Solution-Processed MoO₃:PEDOT:PSS Hybrid Hole Transporting Layer for Inverted Polymer Solar Cells”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 13, 7170–7179, <https://doi.org/10.1021/am509049t>
- [39] Lie Chen, Peishan Wang, Fan Li, Shuxian Yu, Yiwang Chen (2012), „Efficient bulk heterojunction polymer solar cells using PEDOT/PSS doped with solution-processed MoO₃ as anode buffer layer”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 102, 66-70, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.03.027>
- [40] Kirill Zilberberg, Sara Trost, Jens Meyer, Antoine Kahn, Andreas Behrendt, Dirk Lützenkirchen-Hecht, Ronald Frahm, Thomas Riedl (2011), „Inverted Organic Solar Cells with Sol–Gel Processed High Work-Function Vanadium Oxide Hole-Extraction Layers”, *Advanced Functional Materials* 21(24), 4597-4797, <https://doi.org/10.1002/adfm.201101402>
- [41] Jianhui Hou, Olle Inganäs, Richard H. Friend, Feng Gao (2018), „Organic solar cells based on non-fullerene acceptors”, *Nature Materials*, 17(2), 119–128. doi:10.1038/nmat5063
- [42] Yifan Zheng, Jiang Huang, Gang Wang, Jaemin Kong, Di Huang, Megan Mohadjer Beromi, Nilay Hazari, André D. Taylor, Junsheng Yu (2018), „A highly efficient polymer non-fullerene organic solar cell enhanced by introducing a small molecule as a crystallizing-agent”, *Materials Today* 21(1), <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.10.003>
- [43] Zhao, W., Qian, D., Zhang, S., Li, S., Inganäs, O., Gao, F., & Hou, J. (2016), „Fullerene-Free Polymer Solar Cells with over 11% Efficiency and Excellent Thermal Stability”, *Advanced Materials*, 28(23), 4734–4739. doi:10.1002/adma.201600281

- [44] Yuge Huang, En-Lin Hsiang, Ming-Yang Deng, Shin-Tson Wu (2020), „Mini-LED, Micro-LED and OLED displays: present status and future perspectives”, *Light: Science & Applications* 9(1), 10.1038/s41377-020-0341-9
- [45] Gloria Hong; Xuemin Gan; Céline Leonhardt; Zhen Zhang; Jasmin Seibert; Jasmin M. Busch; Stefan Bräse (2021), „A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones”, *Advanced Materials*, doi:10.1002/adma.202005630
- [46] Chen, Hai-Wei; Lee, Jiun-Haw; Lin, Bo-Yen; Chen, Stanley; Wu, Shin-Tson (2018), „Liquid crystal display and organic light-emitting diode display: present status and future perspectives”, *Light: Science & Applications*, 7(3), 17168, doi:10.1038/lsa.2017.168
- [47] Sugimoto, A.; Ochi, H.; Fujimura, S.; Yoshida, A.; Miyadera, T.; Tsuchida, M. (2004), „Flexible OLED displays using plastic substrates”, 10(1), 107–114. doi:10.1109/jstqe.2004.824112
- [48] Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. (1963), „Electroluminescence in Organic Crystals”, 38(8), 2042–0. doi:10.1063/1.1733929
- [49] Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. (1987), „Organic electroluminescent diodes”, 51(12), 913–0. doi:10.1063/1.98799
- [50] Organic light emitting diodes: Devices and applications January (2014), *Journal of Materials and Environmental Science* 5(1):1-12 Project: Solar Cells Yasser Karzazi
- [51] A. Stanculescu, F. Stanculescu (2011), „Optoelectronic Devices and Properties” – „Organic Semiconductor Based Heterostructures for Optoelectronic Devices”, 10.5772/618 (Capitolul 3), – doi:10.5772/15603
- [52] Kalyani, N. Thejo (2017), „Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)” – „Organic Light-Emitting Diodes”, 141–170. doi:10.1016/b978-0-08-101213-0.00006-0
- [53] Yersin, Hartmut (2007), „Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials”, doi:10.1002/9783527621309
- [54] Wei, Qiang; Fei, Nannan; Islam, Amjad; Lei, Tao; Hong, Ling; Peng, Ruixiang; Fan, Xi; Chen, Liang; Gao, Pingqi; Ge, Ziyi (2018), „Small-Molecule Emitters with High Quantum Efficiency: Mechanisms, Structures, and Applications in OLED Devices”, *Advanced Optical Materials*, doi:10.1002/adom.201800512
- [55] Uoyama, Hiroki; Goushi, Kenichi; Shizu, Katsuyuki; Nomura, Hiroko; Adachi, Chihaya (2012), „Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence”, *Nature*, 492(7428), 234–238. doi:10.1038/nature11687
- [56] Ayataka Endo; Mai Ogasawara; Atsushi Takahashi; Daisuke Yokoyama; Yoshimine Kato; Chihaya Adachi (2009), „Thermally Activated Delayed Fluorescence from Sn⁴⁺-Porphyrin Complexes and Their Application to Organic Light Emitting Diodes — A Novel Mechanism for Electroluminescence”, 21(47), 4802–4806. doi:10.1002/adma.200900983
- [57] Godumala, Mallesh; Choi, Suna; Cho, Min Ju; Choi, Dong Hoon (2016), „Thermally Activated Delayed Fluorescence Blue Dopants and Hosts: From Design Strategy to Organic Light-Emitting Diodes Applications”, *J. Mater. Chem. C*, doi:10.1039/C6TC04377A
- [58] Yang Chen, Dongdong Zhang, Yuwei Zhang, Xuan Zeng, Tianyu Huang, Ziyang Liu, Guomeng Li, Lian Duan (2021). „Approaching Nearly 40% External Quantum Efficiency in Organic Light Emitting Diodes Utilizing a Green Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter with an Extended Linear Donor–Acceptor–Donor Structure”, *Advanced Materials*, doi:10.1002/adma.202103293
- [59] Lin, Ting-An; Chatterjee, Tanmay; Tsai, Wei-Lung; Lee, Wei-Kai; Wu, Meng-Jung; Jiao, Min; Pan, Kuan-Chung; Yi, Chih-Lung; Chung, Chin-Lung; Wong, Ken-Tsung; Wu, Chung-Chih (2016), „Sky-Blue Organic Light Emitting Diode with 37% External Quantum Efficiency Using Thermally Activated Delayed Fluorescence from Spiroacridine-Triazine Hybrid”, *Advanced Materials*, doi:10.1002/adma.201601675
- [60] Zheyi Cai, Xing Wu, Hao Liu, Jingjing Guo, Dezhi Yang, Dongge Ma, Zujin Zhao, Ben Zhong Tang (2021), „Realizing Record-High Electroluminescence Efficiency of 31.5% for Red Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules”, *Angewandte Chemie International Edition*. doi:10.1002/anie.202111172
- [61] Qian Li, Jingyi Xu, Shuer Tan, Yu Dai, Jie Xue, Juan Qiao (2022), „Approaching 800 nm near-infrared thermally activated delay fluorescence materials via simple malononitrile condensation strategy”, *Organic Electronics*, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2022.106645>

[62] <https://spectrum.ieee.org/the-consumer-electronics-hall-of-fame-nokia-n85-cellphone>

[63] <https://www.sony.com/en/SonyInfo/News/Press/200710/07-1001E/>

[64] <https://www.lg.com/us/tvs/lg-oled65r1pua-signature-oled-4k-tv#>

2. Metode experimentale de obținere a structurilor pe bază de materiale organice

Dintre tehnicile dedicate pentru realizarea filmelor subțiri organice, în cadrul acestei teze s-au folosit evaporarea termică în vid și MAPLE. Prin centrifugare au fost depuse stratul de PEDOT-PSS și stratul de rezist (folosit la tehnica de nanoimprimare litografică UV-NIL). Straturile de electrozi conductori transparenți, cum ar fi ITO și stratul triplu ZnO/Ag/ZnO au fost depuse prin PLD, respectiv prin pulverizare.

3. Metode de caracterizare

Caracterizarea straturilor subțiri folosite pentru a realiza structurile pe bază de materiale organice este foarte importantă. De aceea, în acest capitol au fost prezentate pe scurt tehnicile de caracterizare folosite pentru a investiga proprietățile filmelor realizate în această teză. Caracterizarea s-a făcut din punct de vedere optic, structural, morfologic și electric.

4. Filme subțiri organice depuse pe electrod nanostructurat

În acest capitol sunt prezentate studii despre influența nanopaternarii electrodului conductor transparent asupra proprietăților heterostructurilor organice. Procesul de nanopaternare implică modificarea morfologiei electrodului având ca efect reducerea timpului de deplasare al purtătorilor de sarcină între electrozi și stratul activ. În acest fel, sunt evitate recombinările electronilor cu golurile în drumul parcurs de aceștia către electrozi.

4.1 Filme subțiri pe bază de acceptor non-fulerenic depuse prin MAPLE pe electrod plat și nanopaternat

Au fost obținute heterostructuri organice cu strat uni-component și strat mixt prin MAPLE, unde ITO plan și ITO nanopaternat (Figura 4.1) au fost folosite ca substraturi de depunere. În realizarea heterostructurilor organice a fost folosit ca donator un compus arilenvinilenic cu formă de stea, 4,4',4''-tris[(4'-difenilamino) stiril] trifenil amină (IT77), iar acceptorul a fost un compus non-fulerenic, N,N'-bis-(1-dodecil)perilen-3,4,9,10 tetracarboxilic dimidă (AMC14). Cei doi compuși au fost amestecați în diferite rapoarte (1:2, 1:3 și 1:4) pentru a se studia și efectul compoziției probelor asupra proprietăților lor optice și electrice. Cu toate că materialele organice sunt caracterizate în general de o mobilitate scăzută, donatorul ales a fost IT77 cu o mobilitate bună a purtătorilor [1,2].

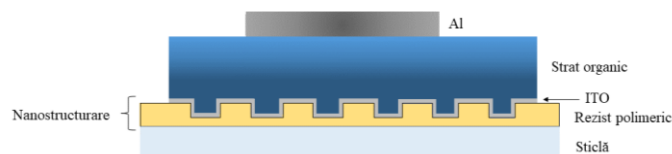


Figura 4.1 *Reprezentarea schematică a heterostructurilor obținute pe substrat nanopaternat.*

4.1.1 Date experimentale

Stratul de ITO/sticlă a fost depus prin PLD, în timp ce straturile de IT77:AMC14 au fost depuse prin MAPLE. Semiconductorul organic donator (IT77) este caracterizat de $E_{LUMO} = 3.21$ eV [2], iar acceptorul (AMC14) de $E_{LUMO} = 3.44$ eV [3], rezultând o valoare optimă de

$\Delta E_{LUMO} = 0.23$ eV [4,5]. Oligomerul IT77 a fost sintetizat prin reacție Heck între tris(4-iodofenil)amină și 4-vinil trifenilamină [6].

Nanostructurarea a fost realizată folosind tehnica UV-NIL. Rețeaua 2D formată de cilindri cu diametrul de 400 nm, înălțimea de 300 nm și distanța dintre doi cilindri de 1.1 μm este ilustrată prin imaginile SEM în Figura 4.2.

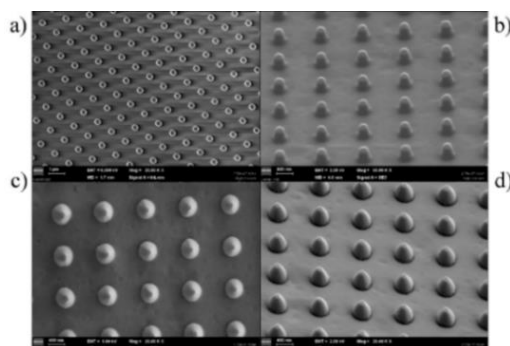


Figura 4.2 Imaginile SEM pentru a) fotorezistul nanopaternat b) fotorezistul nanopaternat analizat la unghi de 45° c) ITO_{nano} d) ITO_{nano} analizat la unghi de 45°.

Filmele cu strat mixt au fost obținute prin MAPLE utilizând cloroform ca solvent, o țintă înghețată și o fluență de 250 mJ/cm^2 . Grosimile straturilor obținute au fost de ~ 280 nm ITO, iar filmele organice pe substrat simplu (plan) au avut valori cuprinse între 120 nm și 150 nm.

4.1.2 Rezultate

În Figura 4.3a sunt prezentate spectrele UV-Vis ale stratului de ITO depus pe sticlă. Transmisia în vizibil este de $\sim 80\%$ pentru lungimi de undă > 350 nm. Stratul de ITO_{nano} are o transmisie mai mică datorită prezenței straturilor de primer și rezist, depuse succesiv pentru UV-NIL care induc absorbții și reflexii suplimentare la interfețe. Scăderea în transmisie a stratului de ITO_{nano} apare la lungimi de undă de ~ 455 nm și 560 nm și în intervalul 625 nm-800 nm. Acest lucru este cauzat de ghidurile de undă și de capturarea luminii în nanostructuri [7].

Spectrele UV-Vis ale straturilor organice depuse pe ITO din Figura 4.3b-d prezintă o bandă de absorbție între 450-530 nm și una largă între 600-800 nm. În structura bistrat, banda de absorbție este atenuată în intervalul 450-530 nm posibil din cauza reflexiilor la interfața straturilor (Figura 4.3e). Straturile mixte depuse pe substrat de ITO sunt caracterizate de structuri vibraționale ce corespund inelului benzenic al scheletului perilenului [11]. Structurile vibraționale depind de mecanismul de agregare al moleculelor care are loc în procesul MAPLE. Când gradul de agregare crește, în cazul straturilor mixte cu o concentrație mai mare de AMC14 și cele depuse pe substratul nanostructurat, structurile vibraționale se diminuează până ajung la stingere [12].

În spectrul straturilor organice depuse pe ITO_{nano} se remarcă scăderi în transmisie determinate de neregularitățile nanopaternării, particularitățile moleculelor care ajung pe substrat și influențează astfel morfologia straturilor. Astfel, spectrul UV-Vis al straturilor mixte depuse pe ITO_{nano} prezintă o atenuare vizibilă datorită gradului înalt de captură al moleculelor în interiorul cavitațiilor formate. Creșterea concentrației de AMC14, duce la o slabire a benzii de absorbție specifică agregatelor între 600 nm și 800 nm. (Figura 4.3b-d) [3]. Interacțiunile slabe π - π între moleculele de AMC14 în prezența compusului IT77 conduc la această scădere în absorbție. [3,9,13]

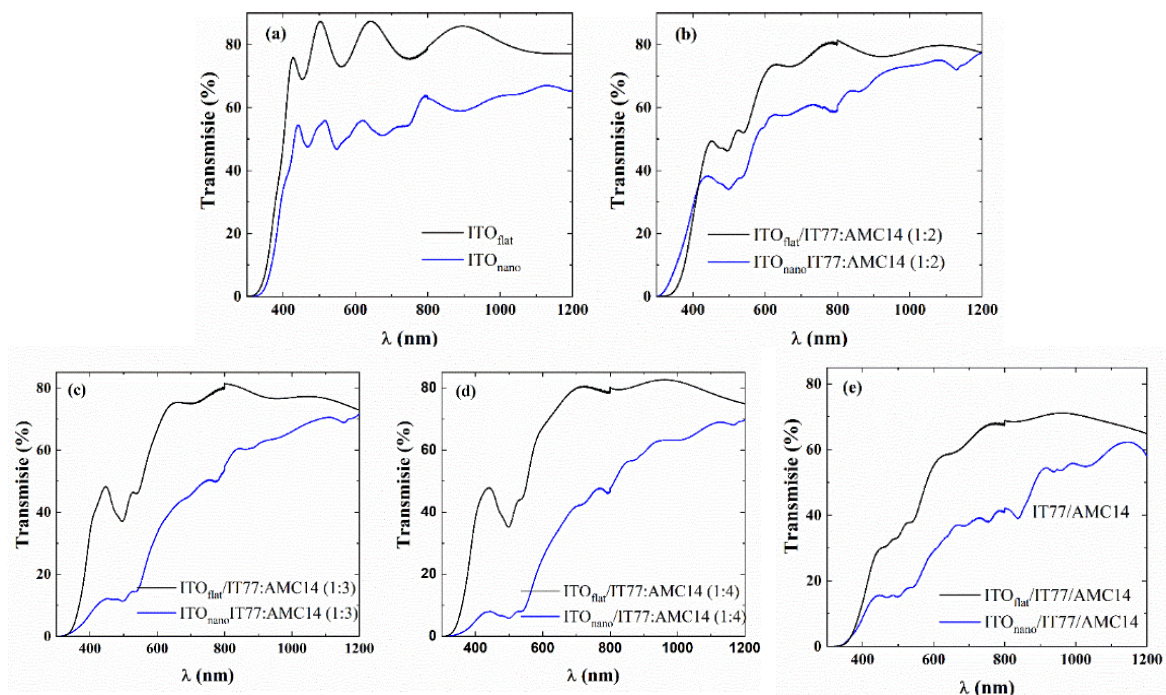


Figura 4.3 Spectrele de transmisie UV –Vis ale: a) electrodului ITO_{nano} în comparație cu electrodul ITO_{flat} ; straturilor organice realizate cu amestecuri IT77: AMC14 b) (1: 2); c) (1:3); d) (1:4); e) straturilor suprapuse IT77/AMC14.

Scăderea în transmisie a benzii de la 500-550 nm pentru filmele de IT77:AMC14 (Figura 4.3b-d) este cauzată de reflexia la interfața ITO/strat organic. Când raportul dintre compuşii organici este 1:3 și 1:4, transmisia straturilor mixte obținute pe ITO_{nano} scade în comparație cu transmisia obținută pe ITO, iar banda formată între 500-550 nm devine mai largă și mai plată. Motivul este aranjamentul moleculelor organice în cavitățile formate care afectează forma interfeței ITO/strat organic.

În Figura 4.3e, banda situată între 500 și 550 nm care apare la ambele tipuri de configurații, bistrat și strat mixt, este slabă, sugerând că interfața ITO/IT77 nu este foarte reflectantă, similar cu interfața ITO/strat mixt. Astfel, comportamentul filmului bistrat obținut pe ITO_{nano} este foarte asemănător celor cu strat mixt în raport de 1:3 și 1:4 depuse pe substrat ITO_{nano} .

În Figura 4.3a se poate observa spectrul de transmisie tipic în NIR al sticlei acoperite cu ITO_{nano} . Comportamentul filmului de ITO_{nano} este determinat de plasmonii de suprafață care apar la suprafața nanostructurată a filmelor subțiri conductoare. Caracteristicile plasmonilor apar atunci când stratul conductor transparent (ITO) are o concentrație de purtători mai mare de 10^{20} cm^{-3} lucru care declanșează un comportament asemănător unui metal în NIR [14].

În Figura 4.3a sunt evidențiate scăderi în transmisie în NIR (890 nm și 1060 nm) ale stratului de ITO_{nano} cu diametrul nanostructurării de 400 nm. Spectrele straturilor mixte (Figura 4.3b-d) prezintă scăderi în transmisie la benzile centrate la ~ 850 nm și 980 nm și au un aspect diminuat, și mai bine definit la ~ 1150 nm asociat efectului plasmonic din stratul de ITO. În cazul structurilor bistrat aceste scăderi în transmisie sunt ușor deplasate către lungimi de undă mai mari.

S-au comparat spectrele FTIR ale filmelor depuse prin MAPLE cu filmele depuse folosind tehnica picurării la temperatura camerei. Astfel au fost identificate benzile de absorbție caracteristice grupărilor cromofore ale oligomerului IT77 (Figura 4.4a,b). Sunt vizibile vibrațiile de întindere în afara planului ale legăturii =C-H la 695, 750 și 820 cm^{-1} . Legătura –CH=CH- apare la 1080 și 1170 cm^{-1} și este asociată vibrației de îndoire în plan; legătura C-N

de la 1320 cm^{-1} este asociată vibrației de întindere; legătura $\text{C}=\text{C}$ de la 1647 cm^{-1} este asociată vibrației de întindere în compușii aromatici; legătura $-\text{C}=\text{C}-$ de la 1590 cm^{-1} este asociată grupărilor fenil conjugate, iar legătura $=\text{C}-\text{H}$ de la 3040 cm^{-1} este asociată vibrației de întindere în compușii aromatici [2].

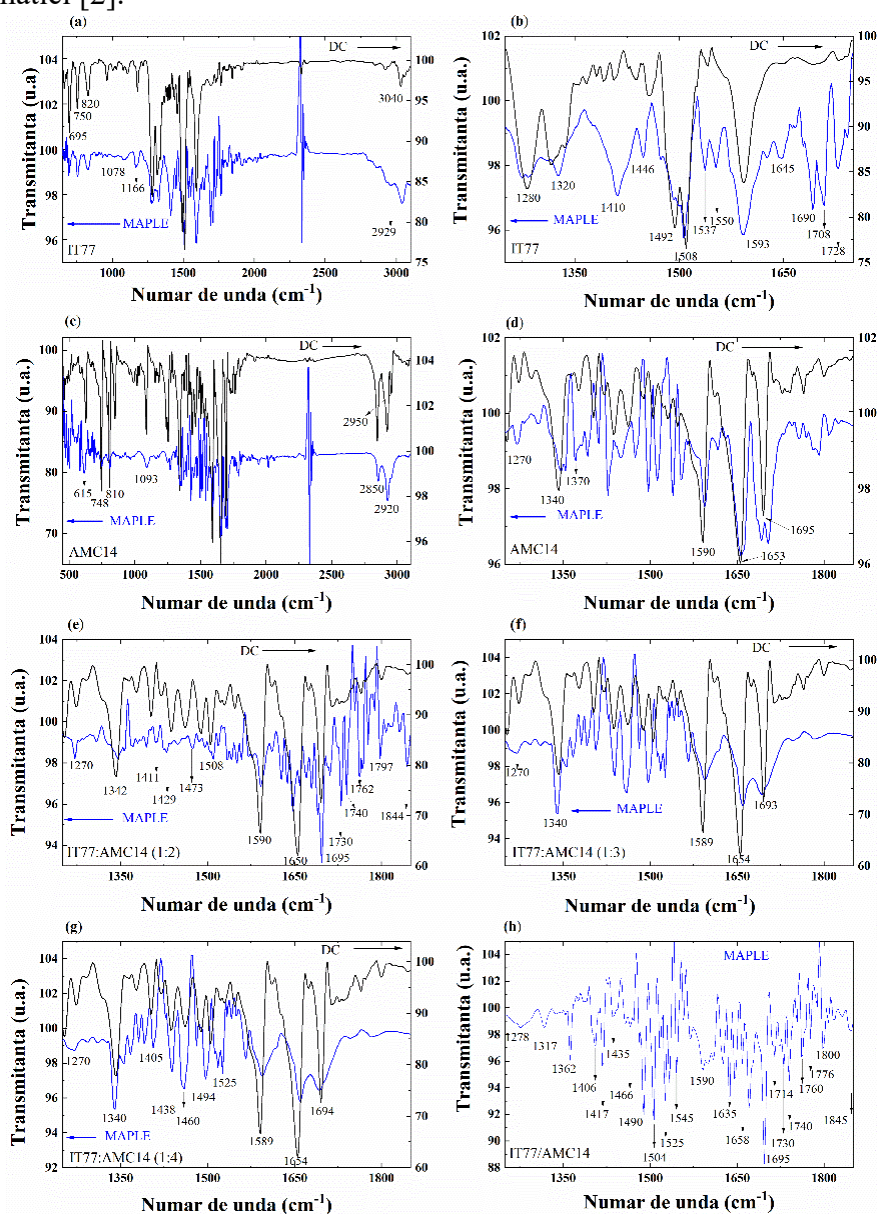


Figura 4.4 Spectrele FTIR ale straturilor de IT77 (a,b), AMC14 (c,d), mixte (e,f,g) și bistrat (h) realizate prin MAPLE și dropcast pe Si.

Spectrele FTIR au confirmat structura derivatului perilen diimidă AMC14 (Figura 4.4c,d): la 615 cm^{-1} este vizibilă vibrația de îndoire a legăturii $\text{C}=\text{C}$ în afara planului; la 748 și 810 cm^{-1} este vizibilă vibrația de îndoire a legăturii $\text{C}-\text{H}$; la 1250 cm^{-1} este vizibilă vibrația de îndoire a legăturii $-\text{CH}=\text{CH}-$ în afara planului; la 1340 și 1370 cm^{-1} apare vibrația de întindere a legăturii $\text{C}-\text{N}$; la 1590 cm^{-1} este vizibilă vibrația de întindere a legăturii $\text{C}=\text{C}$ în compușii aromatici. La 1653 cm^{-1} apare vibrația legăturii $\text{C}=\text{O}$ (întindere asimetrică în afara planului a grupării imidă), iar la 1695 cm^{-1} este identificată vibrația legăturii $\text{C}=\text{O}$ (întindere asimetrică în plan a grupării imidă). La 2850 și 2950 cm^{-1} este vizibilă și vibrația legăturii $\text{C}-\text{H}$ (întinderea grupării alifatic), și la 2920 cm^{-1} apare vibrația legăturii $\text{C}-\text{H}$ (întinderea grupării aromatice) [3,16,17]. De asemenea, și în spectrele FTIR ale filmelor mixte (Figura 4.4e-g) și ale celor bistrat (Figura 4.4h) sunt evidențiate benzile de absorbție specifice ambelor materiale (IT77 și

AMC14). Spectrele FTIR ale probelor depuse prin MAPLE nu prezintă diferențe semnificative comparativ cu spectrele filmelor realizate prin picurare.

În cazul filmelor realizate în amestec, maximele sunt deplasate spre lungimi de undă mai mici. Odată cu creșterea raportului dintre cei doi compuși, AMC14 și IT77, deplasările către lungimi de undă mai mici se intensifică.

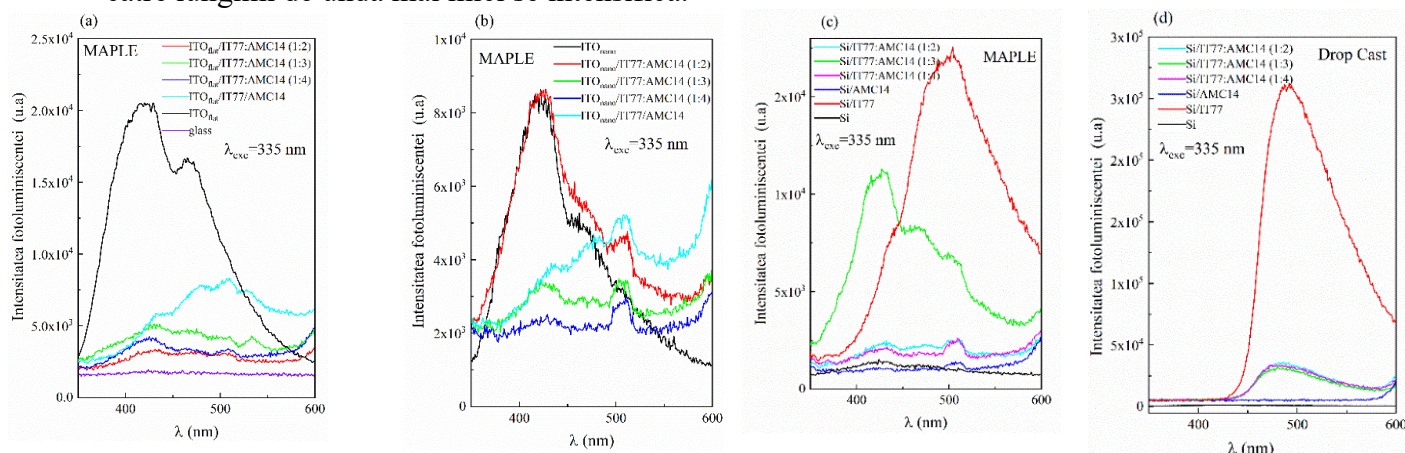


Figura 4.5 Spectrele de fotoluminescență ($\lambda_{exc}=335$ nm) ale filmelor mixte și bistrat depuse prin MAPLE: a) pe substrat de sticlă/ITO; b) pe substrat de sticlă/ITO_{nano}; c) și pe substrat de Si; d) și depuse prin picurare pe substrat de Si.

Spectrele de fotoluminescență (PL) ale filmelor organice depuse pe substrat nanopatrat prezintă diferențe comparativ cu spectrele filmelor realizate pe substrat nemodificat datorită emisiei afectate de reflexiile pe pereții din interiorul cavităților formate.

Spectrul PL al stratului de ITO la excitarea cu 335 nm relevă două maxime bine definite situate la 420 nm și 470 nm (Figura 4.5a). Aceste maxime apar și pe spectrul de emisie al substratului de ITO_{nano} (Figura 4.5b), dar sunt mai zgomotoase datorită fenomenelor parazite din interiorul cavităților. Toate spectrele probelor prezintă maximul de emisie de la 420 nm, în schimb, cel de la 470 nm este atenuat și se stinge odată cu creșterea cantității de AMC14. Emisia suplimentară centrată la 505 nm care apare în cazul probelor pe ITO_{nano} poate fi cauzată de prezența fotorezistului, însă apare și în spectrele de fotoluminescență ale celorlalte probe indiferent de substrat. Prin urmare, acest maxim poate fi atribuit proprietăților celor doi compuși organici, IT77 și AMC14.

La excitarea cu $\lambda_{exc} = 435$ nm (Figura. 4.6a,b), ambele tipuri de ITO evidențiază un maxim de emisie la aproximativ 510 nm care păstrează poziția și intensitatea în spectrele filmelor bistrat, însă devine mai slab în cazul celor mixte depuse pe ITO. Cele două maxime care apar la 650 nm și 690 nm în spectrele filmelor cu strat mixt și bistrat sunt asociate celor doi compuși organici folosiți.

La excitarea cu $\lambda_{exc} = 435$ nm, straturile depuse pe ambele tipuri de substrat prezintă fotoluminescență puternică între 600 nm și 800 nm, în timp ce, la excitarea cu $\lambda_{exc} = 335$ nm, emisia este mai semnificativă între 350 nm și 500 nm și este mai zgomotoasă în cazul substratului nanopatrat.

Spectrul PL al stratului de IT77 depus prin MAPLE înregistrat la excitarea cu lungimea de undă de 335 nm (Figura 4.5c) prezintă o bandă de emisie largă și asimetrică centrată la 490 nm având un umar la 450 nm. Pe de altă parte, stratul de AMC14 este caracterizat de o bandă de emisie foarte slabă situată între 490 nm și 520 nm centrată la ~ 506 nm ce se suprapune benzii stratului de IT77.

La excitarea cu $\lambda_{exc} = 335$ nm, spectrul PL al stratului mixt în raport de 1:3 a evidențiat pentru IT77 două maxime ascuțite situate la 420 nm și 470 nm, iar pentru AMC14 un singur

maxim centrat la 506 nm. Prin urmare, maximul de la 505 nm din spectrului de fotoluminescență al straturilor depuse pe substratul de ITO_{nano} este asociat compusului AMC14.

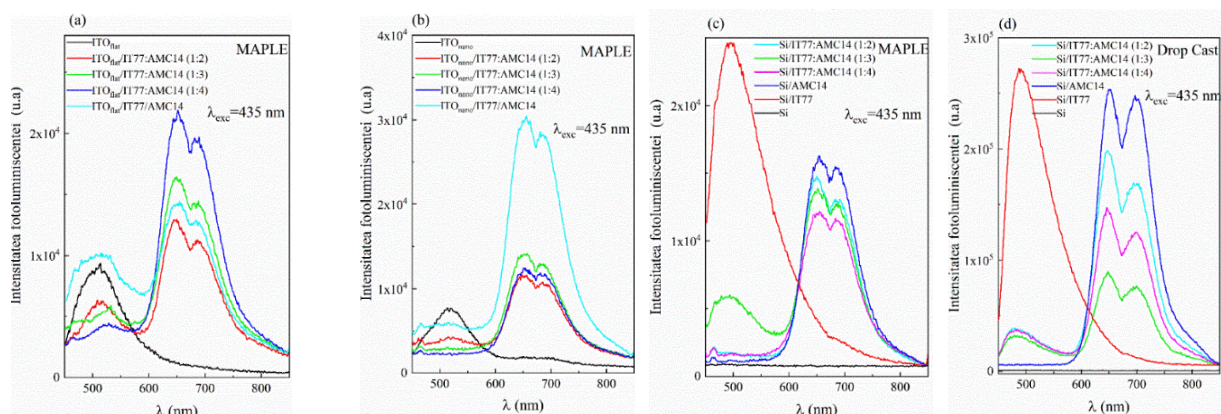


Figura 4.6 Spectrele de fotoluminescență ($\lambda_{exc}=435$ nm) ale filmelor mixte și bistrat depuse prin MAPLE: a) pe substrat de sticlă/ITO_{flat}; b) pe substrat de sticlă/ITO_{nano}; c) și pe substrat de Si; d) și depuse prin picurare pe substrat de Si.

La excitarea cu $\lambda_{exc} = 435$ nm (Figura 4.6c) se evidențiază un maxim asimetric la 490 nm pentru IT77 și două maxime la aproximativ 650 nm și 690 nm pentru AMC14. Acestea sunt vizibile și în spectrele filmelor depuse atât pe electrod plan cât și pe electrod nanopatrat.

Așa cum era de așteptat, probele realizate prin dropcast pe substrat de Si sunt caracterizate de maxime intense, fiind mai groase. Odată cu creșterea cantității de AMC14 din filme, maximul compusului IT77 se stinge probabil datorită procesului de agregare caracteristic moleculelor aromatice plane (Figura 4.5d, Figura 4.6d) [19].

Imaginile AFM colectate pe filmele TCO au pus în evidență influența nanopaternarii electrodului de ITO asupra morfologiei acestora, Figura 4.7f ilustrând rețeaua 2D de cilindri. Din măsurătorile AFM s-au extras valorile parametrilor de rugozitate: rădăcina medie pătratică (RMS) și rugozitatea medie (RA). Stratul ITO_{nano} prezintă, așa cum era de așteptat, o rugozitate mare (RMS = 80 nm și RA = 66 nm) (Figura 4.7f), în schimb, cel de sticlă/ITO are o rugozitate mult mai mică (RMS = 1.2 nm și RA = 0.7 nm) (Figura 4.7a) specifică filmelor ITO depuse prin PLD.

La depunerea straturilor mixte și a straturilor bi-component pe substratul nanopatrat apar maxime și minime în funcție de aranjamentul molecular al compusului pe suprafață. Prin urmare, moleculele organice sunt depuse nu numai deasupra cilindrilor, ci și în cavitățile dintre ei (se reduce astfel distanța munte-vale), motiv pentru care rugozitatea straturilor mixte este mai mică decât cea a stratului de ITO_{nano}, folosit ca substrat de depunere. Rugozitatea crește în cazul filmelor cu strat mixt depuse pe substratul de sticlă/ITO_{flat} în comparație cu rugozitatea substratului ITO însă, valorile rugozității sunt mult mai mici decât cele determinate pentru aceleași filme depuse pe sticlă/ITO_{nano}.

Imaginile AFM realizate în cazul straturilor mixte depuse pe ITO prezintă o morfologie sub formă de clusteri dispersați aleatoriu (Figura 4.7b-d). Rugozitatea bistratului IT77/AMC14 depus pe ITO_{nano} este mai mare decât rugozitatea aceluiași bistrat depus pe ITO, iar uniformitatea rețelei 2D are de suferit (Figura 4.4j,e). Morfologia rețelei 2D este cel mai bine evidențiată în cazul startului mixt de IT77 și AMC14 cu raportul dintre componenți de 1:2 (Figura 4.7g). Modul de așezare al moleculelor pe suprafața nanopaternată este de asemenea vizibil și în imaginile AFM ale straturilor mixte în raport 1:3 și 1:4 (Figura 4.7h,i). Când concentrația de AMC14 crește este afectată uniformitatea nanostructurării și crește astfel rugozitatea.

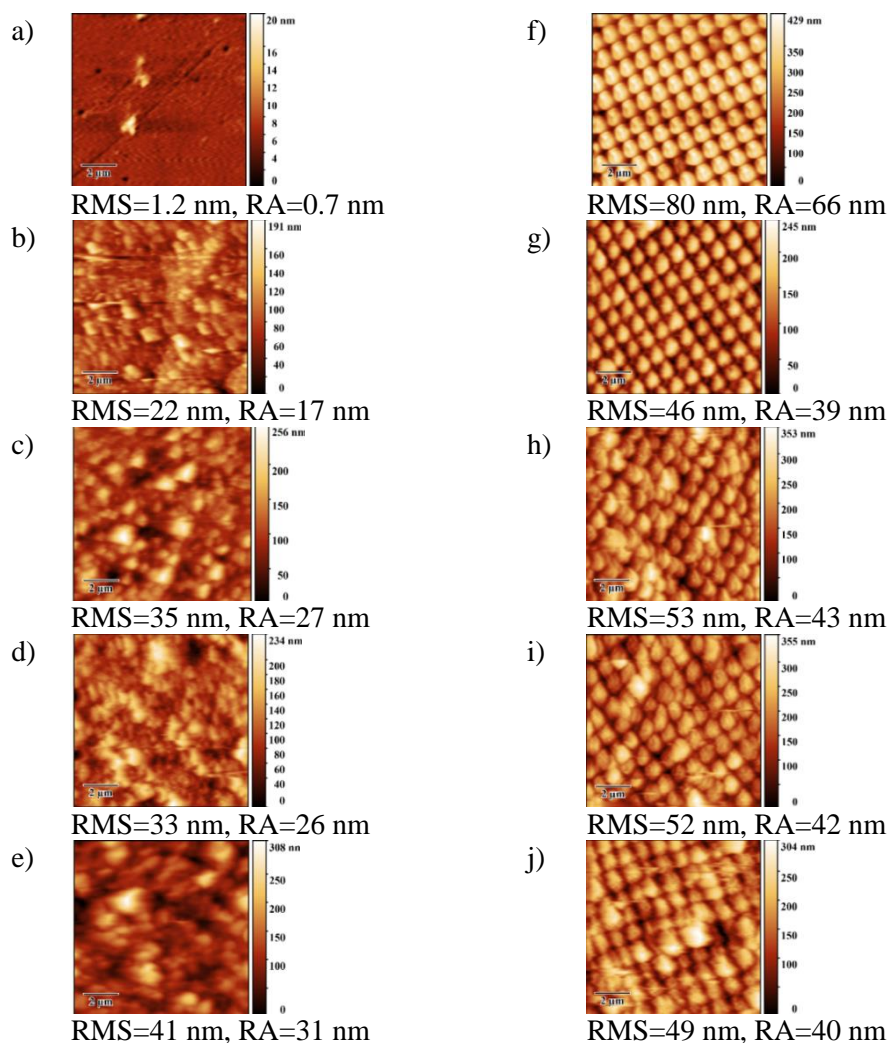


Figura 4.7 Imaginile AFM ale straturilor organice mixte și bistrat: a) sticlă / ITO; b) sticlă / ITO / IT77: AMC14 (1: 2); c) sticlă / ITO/IT77:AMC14 (1:3); (d) sticlă / ITO /IT77:AMC14 (1:4); e) sticlă / ITO / IT77 / AMC14; f) sticlă / ITO_{nano}; g) sticlă / ITO_{nano} / IT77:AMC14 (1:2); h) sticlă / ITO_{nano} / IT77:AMC14 (1:3); i) sticlă / ITO_{nano} / IT77:AMC14 (1:4); j) sticlă / ITO_{nano} / IT77 / AMC14.

Caracteristicile I-V înregistrate la temperatura camerei și la întuneric evidențiază un comportament de contact ohmic pentru heterostructurile obținute în configurație bistrat și strat mixt, indiferent de substratul folosit, plan sau nanopatrat (Figura 4.8).

La o tensiune aplicată de 0.2 V, pentru heterostructurile depuse pe substrat de ITO, curentul a crescut de la 5.2×10^{-3} A la 6.4×10^{-3} A la modificarea raportului dintre donor și acceptor, de la 1:2 la 1:4. Ca urmare, și la o tensiune de 0.3 V curentul suferă o creștere, de la 7.6×10^{-3} A la 9.6×10^{-3} A (Figura 4.8a,c). Această creștere este determinată de colectarea mai eficientă a purtătorilor de sarcină datorită contactului mai intim dintre straturi. Heterostructura având stratul activ cu materialele în raport de 1:3 este caracterizată de o valoare mai mică a curentului în comparație cu proba cu compușii în raport de 1:2, (4.8×10^{-3} A la 0.2 V) și (7.2×10^{-3} la 0.3 V) (Figura 4.8b). Cauza este colectarea inefficientă a purtătorilor de sarcină la electrozi, determinată de morfologia sub formă de clusteri dispersați aleatoriu.

În Figura 4.8a,b sunt ilustrate caracteristicile I-V ale heterostructurilor realizate cu stratul activ în raport de 1:2 și 1:3 depuse pe substrat nanopatrat. Curentul descrește de la valoarea de 2.8×10^{-3} A la 1.2×10^{-4} A la o tensiune aplicată de 0.2 V, și de la 4×10^{-3} A la 1.8×10^{-4} A la 0.3 V. S-a observat că odată cu creșterea cantității de material acceptor în

straturile mixte, crește și probabilitatea ca cilindrii să se regăsească în regiunea acceptoare, iar astfel curentul să scadă [20,21].

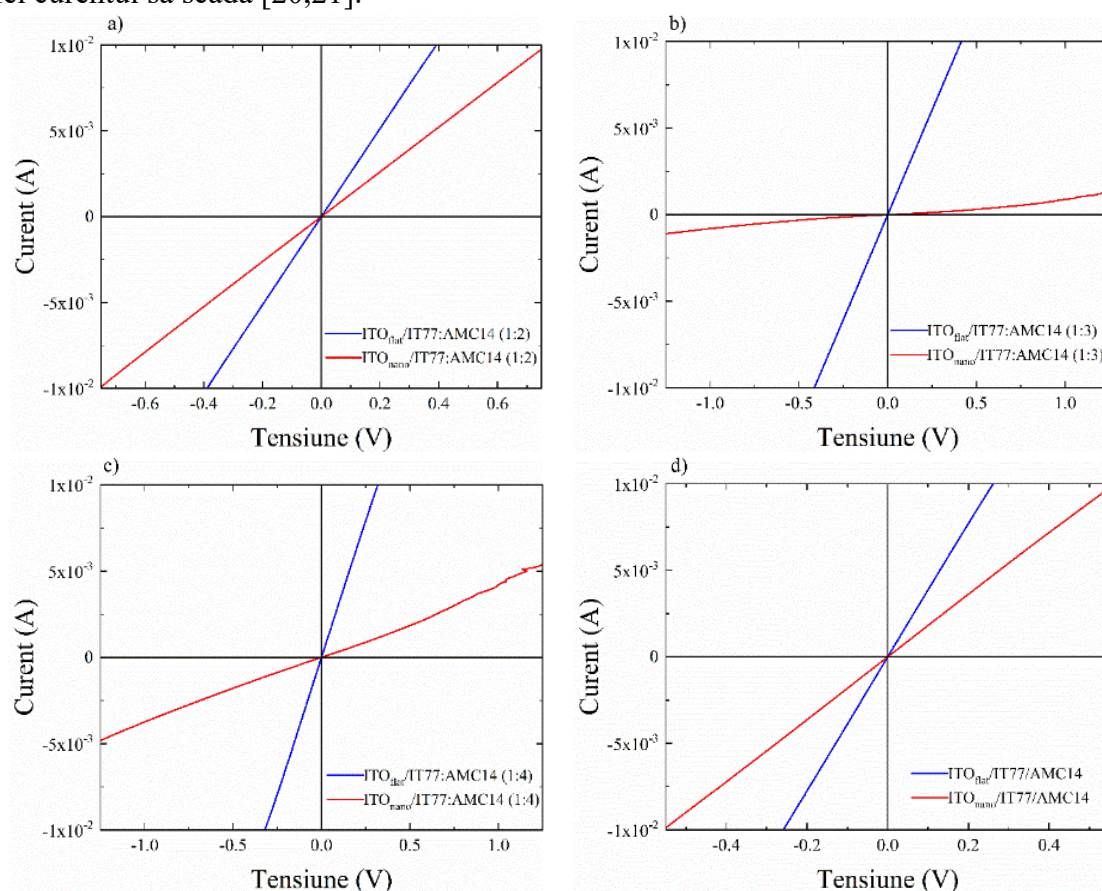


Figura 4.8 Caracteristicile I-V trasate pe structurile:

- a) sticlă/ $ITO_{flat}/IT77:AMC14(1:2)/Al$ și sticlă/ $ITO_{nano}/IT77:AMC14(1:2)/Al$;
 b) sticlă/ $ITO_{flat}/IT77:AMC14(1:3)/Al$ și sticlă/ $ITO_{nano}/IT77:AMC14(1:3)/Al$;
 c) sticlă/ $ITO_{flat}/IT77:AMC14(1:4)/Al$ și sticlă/ $ITO_{nano}/IT77:AMC14(1:4)/Al$;
 d) sticlă/ $ITO_{flat}/IT77/AMC14/Al$ și sticlă/ $ITO_{nano}/IT77/AMC14/Al$.

La polarizarea inversă a regiunii acceptoare, electronii sunt deplasați de către câmpul electric spre interfața donor-acceptor, iar golurile sunt atrase la interfață. Acest proces favorizează recombinarea electron-gol și are ca efect un curent mai mic. La polarizare directă, golurile se deplasează de la ITO, recombina cu electronii și determină scăderea curentului. Caracteristicile I-V ale structurilor realizate în raport de 1:4 au evidențiat un curent mare, 7×10^{-4} A la tensiunea de 0.2 V și 1.1×10^{-3} A la 0.3 V (Figura 4.8d), în comparație cu proba realizată cu filmul în amestec de 1:3. Acest lucru se poate explica luând în considerare poziția cilindrilor în stratul de ITO. Dacă cilindrii sunt localizați în regiunea donorului IT77, atunci curentul din heterostructura se îmbunătățește [20].

Influența nanostructurării asupra curentului apare și în structurile realizate cu filmele mixte (în amestec de 1:2) și în cele cu bistrat. Heterostructurile depuse pe ITO_{nano} relevă o scădere a curentului în comparație cu heterostructurile realizate pe ITO: pentru cele bistrat curentul scade de la 7.6×10^{-3} A la 3.6×10^{-3} A pentru o tensiune de 0.2 V, iar pentru cele în raport de 1:2, de la 5.2×10^{-3} A la 2.8×10^{-3} A la 0.2 V. Această scădere a curentului din heterostructura bistrat se datorează înălțimii cilindrilor [21] care depășesc stratul de material donor și ajung astfel în stratul de material acceptor.

Întrucât din analiza rezultatelor se observă că valorile obținute pentru curent sunt mari, se poate spune că interfețele (Al, ITO)/(IT77, AMC14) sunt potrivite ca interfețe injectoare în dispozitive optoelectronice.

4.2 Filme subțiri de nucleobaze depuse prin evaporare termică în vid pe un electrod conductor plat și nanopaternat

În acest subcapitol a fost investigată influența nanostructurării electrodului conductor transparent asupra proprietăților optice și electrice ale unor filme de nucleobaze (compuși organici cu moleculă mică). Acești compuși prezintă o bună reproductibilitate în procesul de depunere, motiv pentru care până acum au fost integrați fie ca straturi de blocare de electroni (EBL) (adenina și guanina), fie ca straturi de blocare de goluri (HBL) (citozina, timina și uracilul) în dispozitivele OLED [22-24]. Tehnica aleasă pentru nanostructurare a fost UV-NIL datorită avantajelor acesteia, precum controlul dimensiunii și al uniformității [25-29].

4.2.1 Date experimentale

Adenina, citozina, guanina, timina și uracilul au fost depuse prin evaporare termică în vid pe diferite substraturi: ITO_{nano}/sticlă, ITO/sticlă, sticlă, siliciu.

Nanostructurarea a fost realizată ca în studiul anterior, însă folosind o mască EVG cu $\phi = 400$ nm și pasul de $1.5 \mu\text{m}$, apăsată cu presiunea de 50 mbar. Electrocul conductor transparent, ITO cu grosimea de ~ 340 nm, a fost depus pe sticlă simplă (plată) [30] și pe sticlă nanopaternată folosind PLD.

Spectrele vibraționale ale nucleobazelor sub formă de pulbere și sub formă de filme au fost investigate prin FTIR. Proprietățile morfologice ale straturilor organice au fost investigate prin SEM, iar cele structurale au fost analizate din XRD în geometrie Bragg-Brentano cu radiație monocromatică CuK α 1 ($\lambda = 1.4506$ Å). Proprietățile optice ale filmelor subțiri de nucleobaze au fost analizate prin spectroscopie UV-Vis și fotoluminescență. Spectrele UV-Vis au fost achiziționate în domeniul 300-800 nm, iar spectrele de fotoluminescență au fost înregistrate la două lungimi de undă de excitare, 335 nm și 435 nm. Caracteristicile I-V ale structurilor au fost înregistrate la întuneric.

4.2.2 Rezultate

Spectre FTIR ale nucleobazelor depuse sub formă de filme subțiri pe Si au fost comparate cu spectrele realizate pe pulberi. Din Figura 4.9 se poate observa că spectrele FTIR sunt asemănătoare indiferent dacă este vorba de film sau de pulbere.

Filmul de adenină (Figura 4.9a) evidențiază benzi de absorbție datorate vibrațiilor specifice acestui material. Banda de la 619 cm^{-1} apare datorită vibrației de îndoire a legăturii NH₂ în afara planului, banda de la 723 cm^{-1} corespunde vibrațiilor de întindere în plan ale legăturii C-C (ring breathing), banda de la 939 cm^{-1} este asociată vibrațiilor de îndoire ale legăturii C-H, 1309 cm^{-1} apare datorită vibrațiilor de întindere ale benzenului, la 1601 cm^{-1} sunt identificate vibrațiile de întindere ale legăturii C=N, iar banda de la 1670 cm^{-1} se datorează vibrațiilor de deformare a NH₂. Vibrațiile care apar la frecvențe mai mari de 2000 cm^{-1} sunt caracteristice legăturilor N-H și C-H [31,32].

Filmul de citozină (Figura 4.9b) prezintă benzi de absorbție situate la 794 cm^{-1} datorită vibrațiilor de întindere în plan ale legăturilor C-C (inelul benzenic), benzile de la 1278 cm^{-1} și 1464 cm^{-1} sunt asociate vibrațiilor inelului aromatic, banda de la 1543 cm^{-1} este corespunzătoare întinderii inelului, banda de la 1662 cm^{-1} apare datorită vibrațiilor de întindere ale legăturilor C=O, 3012 cm^{-1} este specifică vibrațiilor de întindere ale legăturilor N-H. Benzile de la 3171 cm^{-1} și de la 3383 cm^{-1} apar datorită vibrațiilor de întindere simetrice și asimetrice ale legăturii N-H [33].

Filmul de guanină cu spectrul FTIR ilustrat în Figura 4.9c evidențiază benzi la 784 cm^{-1} caracteristice vibrațiilor de întindere ale legăturii CH₂, la 953 cm^{-1} și 1116 cm^{-1} datorită vibrațiilor de întindere ale legăturii C-C, 1376 cm^{-1} este asociată vibrațiilor de deformare ale legăturii C-H, 1688 cm^{-1} este asociată vibrațiilor de întindere ale legăturii N-H, 2905 cm^{-1} este

asociată vibrațiilor de întindere ale legăturii C-H, iar cele de la 3318 cm^{-1} se datorează grupării OH [34].

În spectrul FTIR al filmului de timină (Figura 4.9d) apar vibrații la 667 cm^{-1} datorate vibrațiilor de îndoire ale CO_2 , 847 cm^{-1} asociate vibrațiilor de balansare ale legăturii CO, 1375 cm^{-1} , 1397 cm^{-1} și 1425 cm^{-1} sunt specifice vibrațiilor de deformare ale legăturii CH_3 , 1452 cm^{-1} apare datorită vibrațiilor de îndoire în plan ale legăturilor N-H, benzile de la 1625 cm^{-1} și 1676 cm^{-1} sunt specifice vibrațiilor de întindere C=C, 1741 cm^{-1} corespunde vibrațiilor legăturilor C=O, 2331 cm^{-1} și 2359 cm^{-1} corespund vibrațiilor de întindere CO_2 , iar dubletul cu maxime de la 3179 cm^{-1} și 3195 cm^{-1} apare datorită vibrațiilor de întindere ale legăturilor N-H [35,36].

Spectrul FTIR al filmul de uracil (Figura 4.9e) prezintă vibrații caracteristice acestuia: la 758 cm^{-1} datorită vibrațiilor de îndoire C=O, 818 cm^{-1} datorită vibrațiilor de îndoire ale legăturii C-H, benzile de la 1004 cm^{-1} și 1232 cm^{-1} sunt datorate vibrațiilor inelului aromatic, 1417 cm^{-1} datorită vibrațiilor de întindere ale legăturii N-H, 1670 cm^{-1} corespunde vibrațiilor de întindere ale legăturii C=C, 1716 cm^{-1} apare datorită vibrațiilor de întindere ale legăturii C=O, benzile de la 1737 cm^{-1} și 1771 cm^{-1} sunt specifice vibrațiilor de deformare în afara planului ale legăturii C=O cuplate cu vibrațiile de întindere ale legăturii C=O [33,35]. Rezultatele FTIR confirmă că nu a avut loc nicio deteriorare chimică a nucleobazelor în timpul depunerii prin evaporare termică în vid.

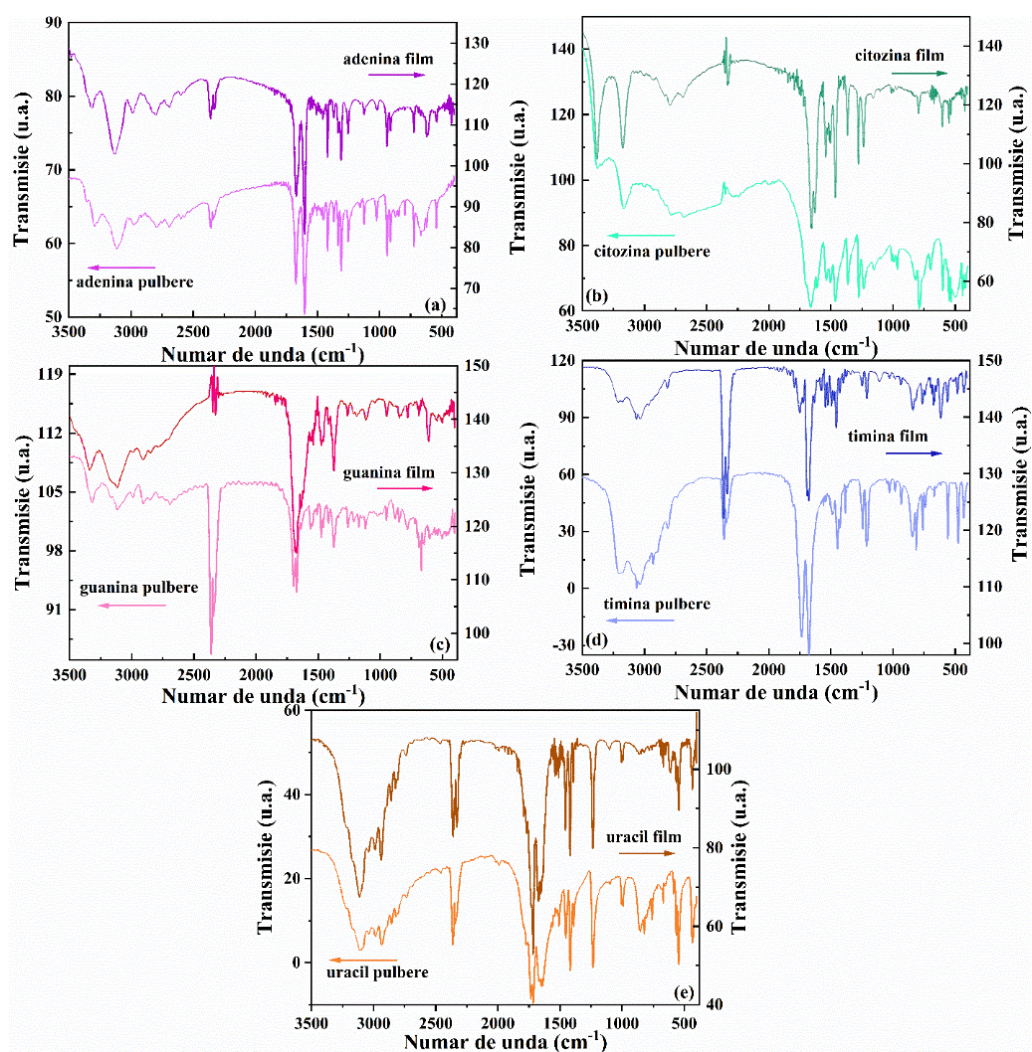


Figura 4.9 Spectrele FTIR ale filmelor de nucleobaze depuse și a pulberilor folosite la depunere.

Din punct de vedere morfologic, filmele de ITO au fost investigate prin SEM (Figura 4.10). Din imagini se poate observa că stratul de ITO depus pe substrat de sticlă plat prezintă o suprafață netedă, în timp ce filmul depus pe substratul nanopatrat prezintă cilindri în stratul de fotorezist.

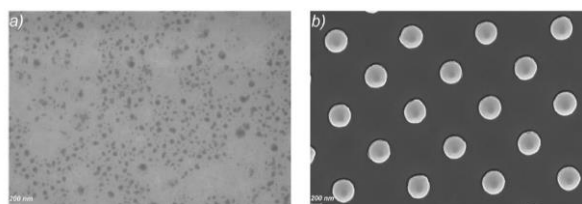


Figura 4.10 Imaginile SEM ale filmelor ITO depuse pe a) substrat simplu, respectiv pe b) substrat nanostructurat.

Din imaginile SEM ale straturilor organice depuse pe ITO (Figura 4.11 a-e) s-a constatat apariția unor grăunți caracteristici fiecărei nucleobaze: filmul de adenină (Figura 4.11a) prezintă grăunți cu orientări diferite care sunt prezenți și în cazul filmului de uracil (Figura 4.11e), dar mai mari și cu o forma alungită, în schimb, filmul de timină (Figura 4.11d) prezintă și așchii de diferite forme distribuite aleatoriu în strat.

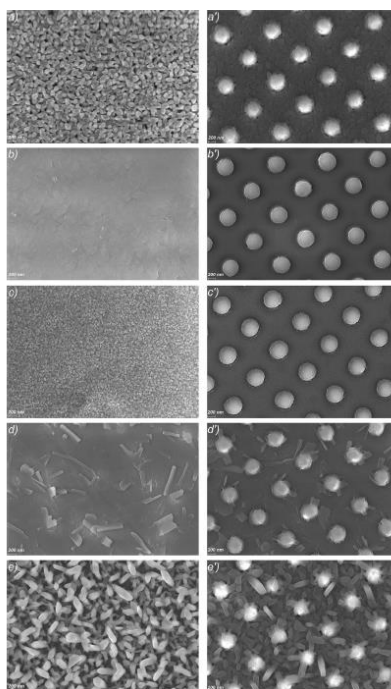


Figura 4.11 Imaginile SEM ale filmelor de adenină, citozină, guanină, timină și uracil depuse pe ITO (a) adenină; b) citozină; c) guanină; d) timină; e) uracil), respectiv, pe ITO_{nano} (a') adenină; b'); citozină; c') guanină; d') timină; e') uracil).

Așa cum se anticipa, prezența cilindrilor induce schimbări la suprafața filmelor organice: dacă filmul de timină (Figura 4.11d') prezintă așchii de diferite forme și orientări, filmul de uracil (Figura 4.11e') are în schimb o morfologie granulară bine definită. Filmul de adenină (Figura 4.11a') are grăunții alipiți cilindrilor și formează structuri sub formă de floare. Morfologia filmelor de adenină, timină și uracil depuse pe substrat nanopatrat este foarte asemănătoare cu cea a filmelor depuse pe ITO, cu mențiunea că primele au în plus și nanocilindri. Filmele de citozină (Figura 4.11b') și guanină (Figura 4.11c') depuse pe ITO_{nano} prezintă o granulație mai mică în comparație cu cele depuse pe substrat plat.

Difractogramele de raze X din Figura 4.12 indică o tendință de cristalizare pentru toate filmele de nucleobaze, cu excepția filmului de guanină. Difractogramele XRD sunt foarte asemănătoare atât pentru substraturile plane, cât și cu nanocilindri. Filmul de adenină (Figura

4.12a) prezintă două maxime de difracție la 29.8° și 24.5° (JCPDS 00-004-0567), filmul de citozină (Figura 4.12b) are maxime situate la 24.4° și 27.1° [37], iar filmul de uracil (Figura 4.12e) prezintă un maxim bine definit la 28.4° pentru ambele substraturi. Suplimentar, filmele de adenină și uracil depuse pe ITO mai prezintă un maxim de difracție situat la 35° [38]. Substraturile nanopaternate nu determină modificări în proprietățile structurale ale filmelor de citozină, guanină și timină, însă apar mici modificări în cazul filmelor de adenină și uracil. Dispariția maximului de la 35° din difractogramă sugerează că nanopaternarea a suprimat dezvoltarea grăunților cu o orientare adecvată pentru a produce reflexii de pe planele atomilor asociate acestui maxim. Acest lucru ar putea însemna că prezența cilindrilor a afectat cristalinitatea filmelor de adenină și uracil depuse pe ITO_{nano}, prin reducerea orientărilor preferențiale ale grăunților.

Filmul de guanină este în general cristalin, după cum s-a raportat în literatură [39], însă aici a fost obținut un film amorf indiferent de substratul de depunere (Figura 4.12c). Temperaturile joase ale substratului împreună cu ratele mici de depunere influențează deplasările moleculelor pe substrat, împiedicând difuzia și favorizând obținerea stării amorse. În acest caz, cel mai important parametru responsabil pentru filmul de guanină amorf este rata de depunere, deoarece substratul nu este răcit sau încălzit. S-a lucrat cu o rată de depunere mare, iar temperatura de evaporare din timpul depunerii a fost mai mare decât temperatura de evaporare a guaninei. Probabil atomii nu au avut suficient timp să găsească zone energetice potrivite în substrat înainte de sosirea altor atomi la suprafața, iar astfel atomii vor fi prinși în poziții nefavorabile în filmul care se formează.

Filmele de timină (Figura 4.12d) prezintă o bună cristalinitate, având două maxime de difracție bine definite la 7.1° și 14.3° și patru maxime mai atenuate la 21.5° , 27.4° , 28.7° , 43.6° (JCPDS 00-039-1576).

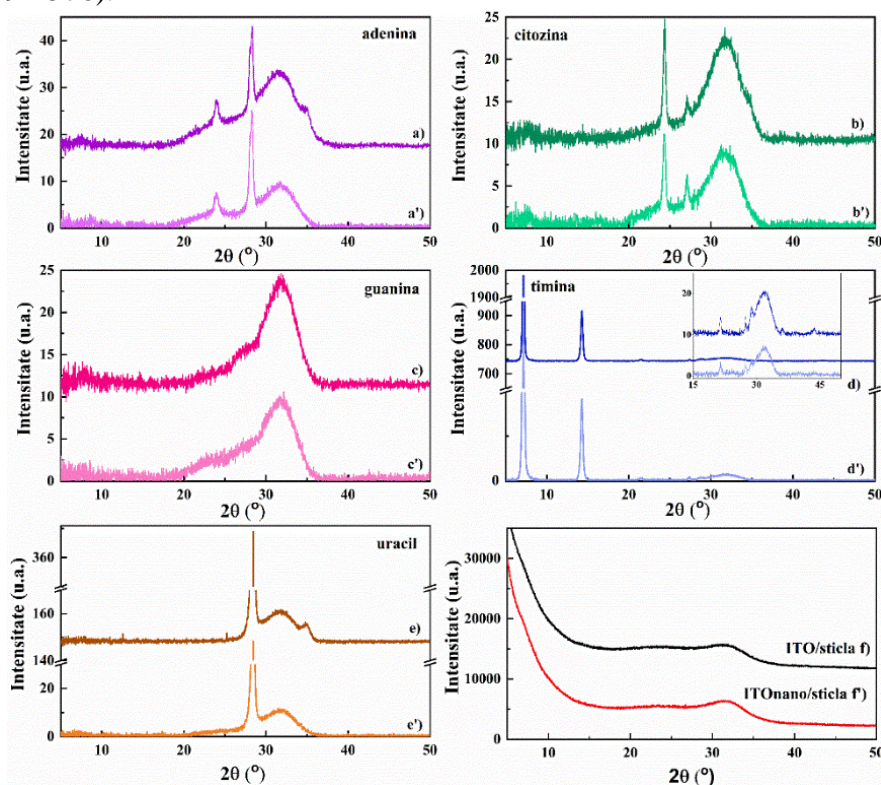


Figura 4.11 Difractogramele de raze X ale filmelor subțiri ale nucleobazelor depuse prin evaporare termică în vid: a) adenină; b) citozină; c) guanină; d) timină; e) uracil pe ITO/sticlă și (a') adenină; b') citozină; c') guanină; d') timină; e') uracil pe substraturi ITO_{nano} / sticlă; f) ITO/sticlă; f') ITO_{nano} / sticlă. Spectrul inserat în d) arată detaliile modelului XRD în intervalul $15^\circ - 50^\circ$.

În spectrul de transmisie al straturilor ITO (Figura 4.13a) apar oscilații cauzate de interferența luminii la interfața filmului cu aerul și sticla. Perioada acestor oscilații este determinată de indicele de refracție și grosimea stratului ITO [40,41]. În spectrul filmului ITO_{nano} apar scăderi în transmisie (în comparație ITO). Transmisia scade la lungimi de undă de ~ 400 nm și 500 nm și la lungimi de undă >560 nm deoarece lumina este captată în interiorul nanostructurilor. Iregularitățile nanostructurării influențează forma benzilor de absorbție și determină lărgirea acestora.

Cilindrii nanopaternarii modifică proprietățile optice ale filmului depus pe ITO_{nano} [42,43], iar aceste modificări depind de parametrii geometrici ai paternarii (diametrul și periodicitatea) și de grosimea filmului. În acest caz, cilindrii au pătruns în filmul depus peste electrodul ITO și astfel s-au generat nanostructuri în filmul de nucleobază.

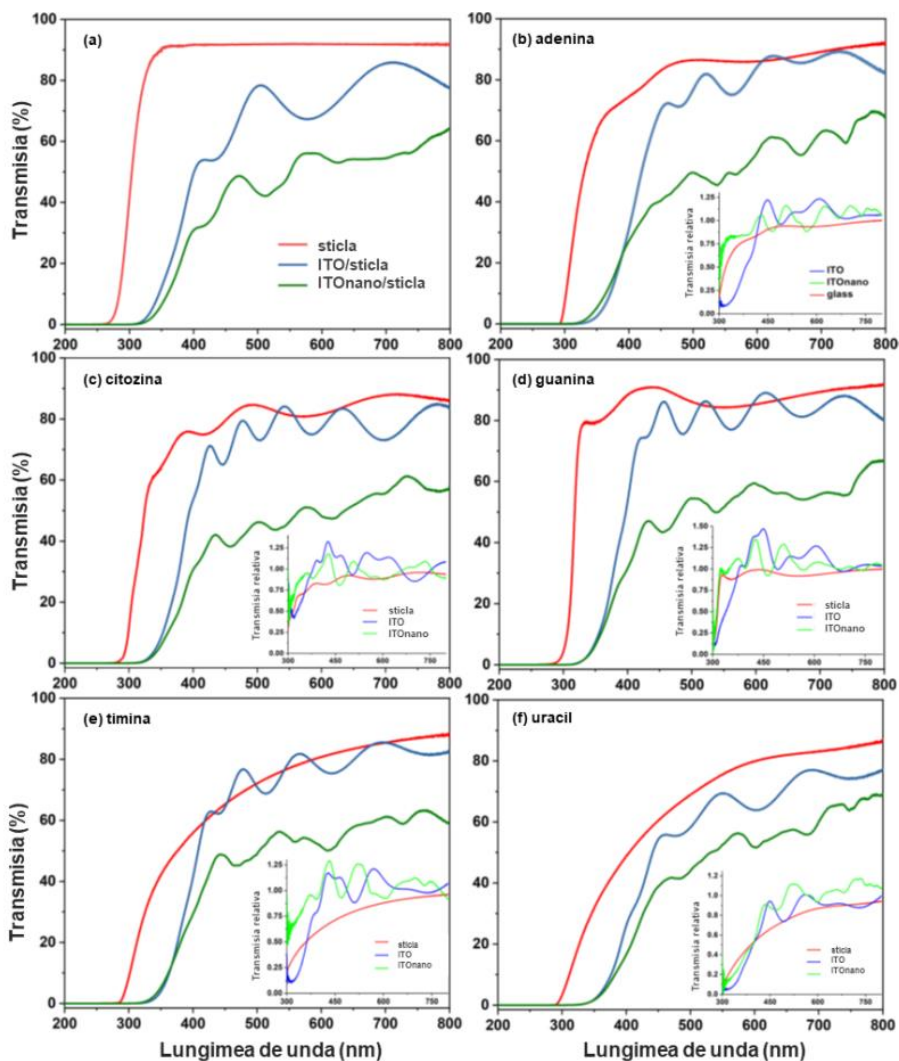


Figura 4.13 Spectrele de transmisie ale substraturilor de depunere (a) și ale nucleobazelor (b-f).

Din Figura 4.13 b–f se poate observa că filmele depuse prin evaporare sunt transparente în domeniul vizibil. Maximele de absorbție din domeniul UV (în special sub 300 nm) caracteristice bazelor acidului nucleic ca urmare a tranzițiilor $\pi-\pi^*$ [34,44-46] sunt ascunse de substratul care nu prezintă absorbție în regiunea UV (sub 350 nm). Filmele de adenină, guanină și citozină depuse pe sticlă se caracterizează, datorită interferenței, prin minime și maxime în domeniul vizibil, fapt ce confirmă uniformitatea acestora. Spectrele de transmisie ale timinei și uracilului depuse pe sticlă nu au arătat franje de interferență, ceea ce înseamnă că sunt mai groase decât filmele de adenină, guanină și citozină. Forma spectrelor de transmisie a filmelor

de adenină, citozină, guanină, timină și uracil depuse pe ITO/sticlă, este dominată de fenomenul de interferență în stratul de ITO.

Transmisia filmelor de adenină (Figura 4.13b), citozină (Figura 4.13c), guanină (Figura 4.13d) și timină (Figura 4.13e) depuse pe ITO/sticlă este mare (80-85%) la lungimi de undă > 400 nm și este comparabilă cu transmisia substratului de ITO/sticlă (Figura 4.13a). Filmul de uracil depus pe ITO/sticlă a înregistrat o transmisie mai slabă (60-70%), acest lucru poate fi o consecință a grosimii filmului și/sau a gradului de dezordine. Spectrele probelor depuse pe ITO_{nano} prezintă benzi mai înguste la lungimi de undă cuprinse între 625 - 675 nm și între 725 - 750 nm, confirmând creșterea absorbției luminii prin captarea acesteia în interiorul nanostructurilor.

Spectrele UV-VIS ale filmelor de nucleobază folosind ca referință ITO/sticlă și ITO_{nano}/sticlă (Figura 4.13b-f inserții) au evidențiat transmisii relative >1, ceea ce înseamnă că transmisia filmului de nucleobază este mai mare decât cea a substratului. Astfel, transmisia filmelor adenină, citozină, guanină, timină, uracil depuse pe ITO este mai mare decât transmisia ITO deoarece filmul de nucleobază acționează ca un strat antireflex. Reflectanța (R) la interfața nucleobază/aer ($R_{\text{adenină-aer}} = 0.074$, $R_{\text{citozină-aer}} = 0.017$, $R_{\text{guanină-aer}} = 0.086$, $R_{\text{timină-aer}} = 0.041$ și $R_{\text{uracil-aer}} = 0.070$) este mai mică decât reflectanța la interfața ITO/aer, ($R_{\text{ITO-aer}} = 0.089$), unde indicele de refracție, n, este n = 1.75 pentru adenină [47], n = 1.3 pentru citozină [48], n = 1.83 pentru guanină [49], n = 1.49 pentru timină [50], n = 1.72 pentru uracil [51] și n = 1.85 pentru ITO [52]. Transmisia relativă <1 a fost obținută pentru filmele de nucleobaze depuse pe sticlă. Forma spectrelor indică o împrăștiere puternică a filmelor de timină și uracil pentru lungimi de undă <600 nm.

Proprietatea antireflex a filmelor depuse pe ITO_{nano}/sticlă depinde de indicele de refracție determinat de nanopaternare [51, 53]. Cel mai notabil efect antireflex a fost ilustrat de spectrele de timină și uracil depuse pe ITO_{nano}. Acest comportament ar putea fi explicat de indicele de refracție determinat de uniformitatea nanostructurilor care corelat cu grosimea filmului, favorizează o reflexie mai scăzută la interfața timină/aer și uracil/aer, comparativ cu celelalte nucleobaze (adenină, citozină, guanină). De asemenea, ar putea fi luate în considerare și absorbțiile și reflexiile la interfețele straturilor suplimentare de polimer (primer și fotorezist folosite în modelarea UV-NIL), depuse succesiv pe sticlă [54]. Forma benzilor de transmisie este influențată de modificările geometrice la interfața ITO_{nano}/strat organic, determinate de acomodarea moleculelor de nucleobază în interiorul cavitațiilor formate de cilindrii [33]. Astfel, nanostructurile pot reduce pierderile de reflexie a fotonilor incidenti și pot amplifica absorbția în stratul activ prin creșterea lungimii drumului optic, fapt ce ajută la îmbunătățirea eficienței în dispozitivele fotovoltaice organice [55].

În Figura 4.14a, se poate observa că la $\lambda_{\text{exc}} = 335$ nm, cu excepția filmului de timină, toate celelalte filmele de nucleobaze prezintă benzi de emisie. Filmul de adenină ilustrează o bandă de emisie slabă cu un maxim la ~ 420 nm. Energia lungimii de undă de excitație, 3.70 eV, este mult mai mică decât cea mai recentă evaluarea teoretică a benzii interzise a adeninei cristaline $E_g^{\text{opt}} = 4.39$ eV, pe baza teoriei funcționale a densității (DFT) și dependentă de timp (TDDFT) [56].

Banda cu un maxim la 420 nm care corespunde energiei de 2.95 eV nu poate fi asociată cu tranziția singlet (S₁)-singlet (S₀), dar o posibilă atribuire ar putea fi emisia de sub-bandă excitonică. În cazul filmului de citozină apar două benzi de emisie, una intensă cu un maxim la ~ 400 nm având un umăr la ~ 370 nm și o altă bandă centrată la ~ 500 nm. Banda cu maximul la 400 nm (3.1 eV) nu poate fi corelată cu tranziția S₁- S₀ evaluată teoretic la 3.87 eV [56]. Această bandă ar putea fi determinată de dezexcitarea excitonică sub-bandă și umărul (3.35 eV) situat la lungimi de undă mai mici ar putea fi determinat de dezexcitarea excitonilor captați. Un studiu raportat în literatură atribuie maximul de emisie de la ~ 3.1–3.4 eV excimerului singlet (dimer excitat) din citozină [57]. Banda de intensitate mai mică de la lungimi de undă

mai mari (2.48 eV) ar putea fi asociată tranzițiilor electronilor de pe starea excitată triplet pe starea fundamentală, care este mai puțin eficientă decât dezexcitarea S_1-S_0 . O posibilă explicație ar putea fi prezența procesului de „intersystem crossing” (ISC) care duce la apariția stării triplet [58], lucru permis datorită cuplajului spin-orbită dintre stări (S_1 și T_1) cu multiplicități diferite de spin. Acest cuplaj spin-orbită împreună cu decalajul mic dintre nivelele energetice singlet și triplet favorizează procesul ISC de pe nivelul S_1 pe nivelul T_1 [58]. În cazul guaninei, energia de excitație, 3.70 eV, poate asigura tranziția de pe starea fundamentală singlet (S_0) pe prima stare excitată singlet (S_1). Aceasta tranziție corespunde unei energii superioare față de benza interzisă evaluată teoretic la 3.61 eV [56]. În spectrul de emisie al guaninei apare o bandă cu un maxim la ~ 430 nm (2.88 eV) care ar putea fi corelată cu dezexcitarea excitonică sub-bandă. Dezexcitarea neradiativă a sistemului de pe nivelul excitat S_1 pe nivelul de 2.88 eV ar putea fi o consecință a conversiei interne. Umărul situat la ~ 380 nm ar putea fi atribuit dezexcitării puternice a excitonului, iar banda cu maximum situat la ~ 480 nm corespunde tranziției de pe starea excitată T_1 pe starea fundamentală S_0 . Prin urmare, tranziția interzisă între starea T_1 și starea S_0 devine permisă datorită interacțiunii între moleculele de guanină în starea solidă [38]. Din toate nucleobazele, energia de excitație 3.70 eV este suficientă pentru a determina tranziția de pe S_0 pe S_1 în uracil, banda interzisă a uracilului având $E_g^{opt} = 3.7$ eV [35]. Spectrul PL al filmului de uracil se caracterizează prin două benzi de emisie, o bandă mai puțin intensă cu un maxim la ~ 410 nm formată datorită tranzițiilor electronilor de pe starea T_1 pe starea fundamentală și cealaltă bandă cu un maxim la ~ 510 nm în acord cu cele raportate în literatură [60]. Starea triplet este determinată de ISC între nivelele S_1 și T_1 , această tranziție neradiativă fiind motivul apariției emisiei de fosforescență la excitație optică. Maximumul de la ~ 510 nm ar putea fi atribuit tranzițiilor de pe nivelul vibrațional inferior T_1 la S_0 deoarece unele molecule situate pe nivelul energetic superior T_1 (3 eV) pot pierde energie și pot trece pe un nivel energetic inferior T_1 (2.43 eV) printr-un proces neradiativ. Filmul de timină nu prezintă maxime de emisie bine definite în intervalul 350–700 nm, în ciuda faptului că energia lungimii de undă de excitație este suficient de mare pentru a asigura tranziția de la starea fundamentală S_0 pe S_1 , evaluată la 3.76 eV [56].

Spectrele PL ale filmelor de nucleobaze depuse pe substrat de sticlă sunt dominate de emisia acestuia, având un maxim la ~ 420 nm și un umăr la ~ 470 nm (Figura 4.14b). Filme de ITO depuse atât pe substraturile de sticlă plată (Figura 4.14c) cât și nanopaternata (Figura 4.14d) prezintă o bandă caracteristică acestui oxid, iar această bandă se suprapune celei corespunzătoare sticlei, cu maximumul la ~ 410 nm [26]. Indiferent de substratul folosit, doar spectrele de fotoluminescență ale filmelor de uracil prezintă bandă de emisie caracteristică cu un maxim la ~ 510 nm, atribuită dezexcitării de pe starea triplet pe starea fundamentală ($T_1 \rightarrow S_0$), cu un umăr (Figura 4.14b) sau cu o bandă intensă (Figura 4.14c,d). Forma spectrelor PL ale filmelor nucleobazelor depuse pe ITO_{nano} nu se modifică semnificativ, însă apar diferențe în ceea ce privește intensitatea benzilor de emisie (determinate de reflexii în interiorul cavităților delimitate de cilindri), mai precis, apare o creștere în intensitate în cazul filmelor de uracil, citozină și adenină depuse pe ITO_{nano}. Banda care apare la ~ 520 nm este un artefact provenit de la lampa Xe [61].

Spectrele PL înregistrate la $\lambda_{exc} = 435$ nm, pentru substraturi de sticlă și ITO și ITO_{nano} (Figura 4.14b'-d'), prezintă o bandă de emisie slabă cu un maxim la ~ 525 nm. Se poate observa ca indiferent de tipul de substrat folosit, benzile de emisie ale nucleobazelor se pot identifica ușor: filmele de uracil prezintă o banda cu maximumul la ~ 510 nm datorită tranzițiilor T_1-S_0 , iar filmele de adenină și citozină prezintă o bandă cu maximumul la ~ 550 nm determinată de asemenea de tranzițiile T_1-S_0 . Spectrul PL al filmului de guanină depus pe substrat de siliciu prezintă o bandă structurată cu un maxim la ~ 550 nm atribuit tranzițiilor T_1-S_0 , dar și un maxim secundar la ~ 480 nm. Spectrul PL al nucleobazei depuse pe ITO_{nano} a arătat o bandă de emisie cu un maxim la ~ 525 nm, care este deplasată spre lungimi de undă mai mari în comparație cu

banda de emisie a aceluiași film depus pe ITO plat, 505 nm. Emisia secundară de la 565 nm care apare la filmul depus pe ITO plat este asociată tranzițiilor vibronice. Poziția maximelor de emisie poate fi afectată de aranjamentul moleculelor în interiorul cavitatilor și de agregarea moleculelor în film. Interacțiunile moleculare care apar conduc la deplasări către lungimi de undă mai mari datorită restricțiilor impuse asupra mișcării moleculelor. Intensitatea emisiei este influențată de numărul mare de reflexii între cilindrii nanostructurării și de reabsorbția radiației emise [62].

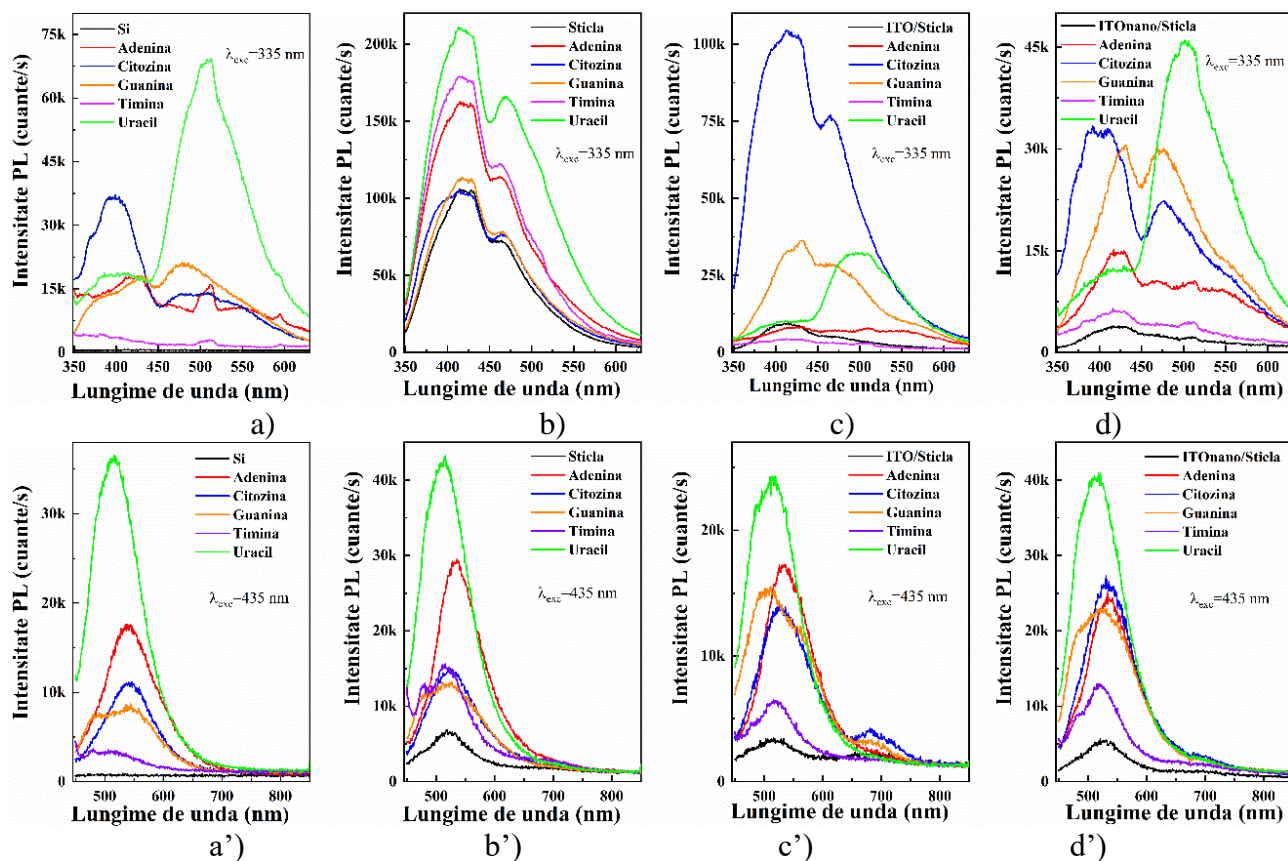


Figura 4.14 Spectrele de fotoluminescență ale probelor realizate pe Si, sticlă, ITO/sticlă și ITO_{nano}/sticlă la excitarea cu $\lambda_{exc}=335$ nm (a-d) și la excitarea cu $\lambda_{exc}=435$ nm (a'-d').

Caracteristicile I-V au fost înregistrate la întuneric (Figura 4.15) între -1V și 1 V, iar diagrama energetică este prezentată în Figura 4.16. Toate filmele de nucleobaze depuse pe ITO au prezentat comportament de contact injector. Caracteristicile I-V pentru probele de timină (Figura 4.15d) și uracil (Figura 4.15e) au evidențiat o caracteristică liniară asociată comportamentului ohmic, iar cele ale filmului de citozină (Figura 4.15b) au prezentat o ușoară abatere de la liniaritate. Forma caracteristicilor I-V în cazul probelor de adenină (Figura 4.15a) și guanină (Figura 4.15c) depuse pe ITO este neliniară și asimetrică.

Interfețele ITO/nucleobaza și Al/nucleobaza formează bariere care trebuie depășite de purtătorii de sarcină. Heterostructura cu filmul de adenină depus pe ITO (Figura 4.15a) prezintă o caracteristică I-V neliniară atunci când tensiunea aplicată este >0.5 V deoarece contactele ITO/adenină și adenină/Al prezintă proprietăți diferite. La contactul atât cu ITO cât și cu Al, adenină prezintă o interfață dipolară și o curbare a nivelelor energetice determinată de interacțiunea dintre ITO sau Al cu bazele și rearanjarea sarcinii/transfer între adenină și ITO sau Al [63]. Contactul ITO/timină este caracterizat doar de interfața dipolară, în schimb contactul timină/Al prezintă și o interfață dipolară și o îndoire a nivelelor energetice [63]. Bariera energetică pentru electroni la contactul adenină/Al este mai mare decât cea de la contactul timină/Al [63], însemnând că electronii sunt injectați mai ușor din electrodul metalic

în filmul de timină. În cazul golurilor, pentru filmele de adenină și timină, barierele energetice la contactul dintre filme sunt mari, însă bariera energetică este mai mică pentru adenină, ceea ce înseamnă că golurile pot fi injectate mai ușor de la ITO la adenină, decât de la ITO la timină. Când crește tensiunea, crește și numărul de electroni injectați din Al, și astfel crește și curentul. Diferența dintre lucrul mecanic de extracție (4.7 eV) al electrodului de ITO și nivelul HOMO al filmului de adenină asigură o bună injecție/transport de goluri, iar valoarea mică pentru nivelul LUMO al filmului de adenină acționează ca un strat de blocare al electronilor. În acest fel, curentul este rezultatul echivalenței dintre electroni și goluri injectați la o anumită tensiune.

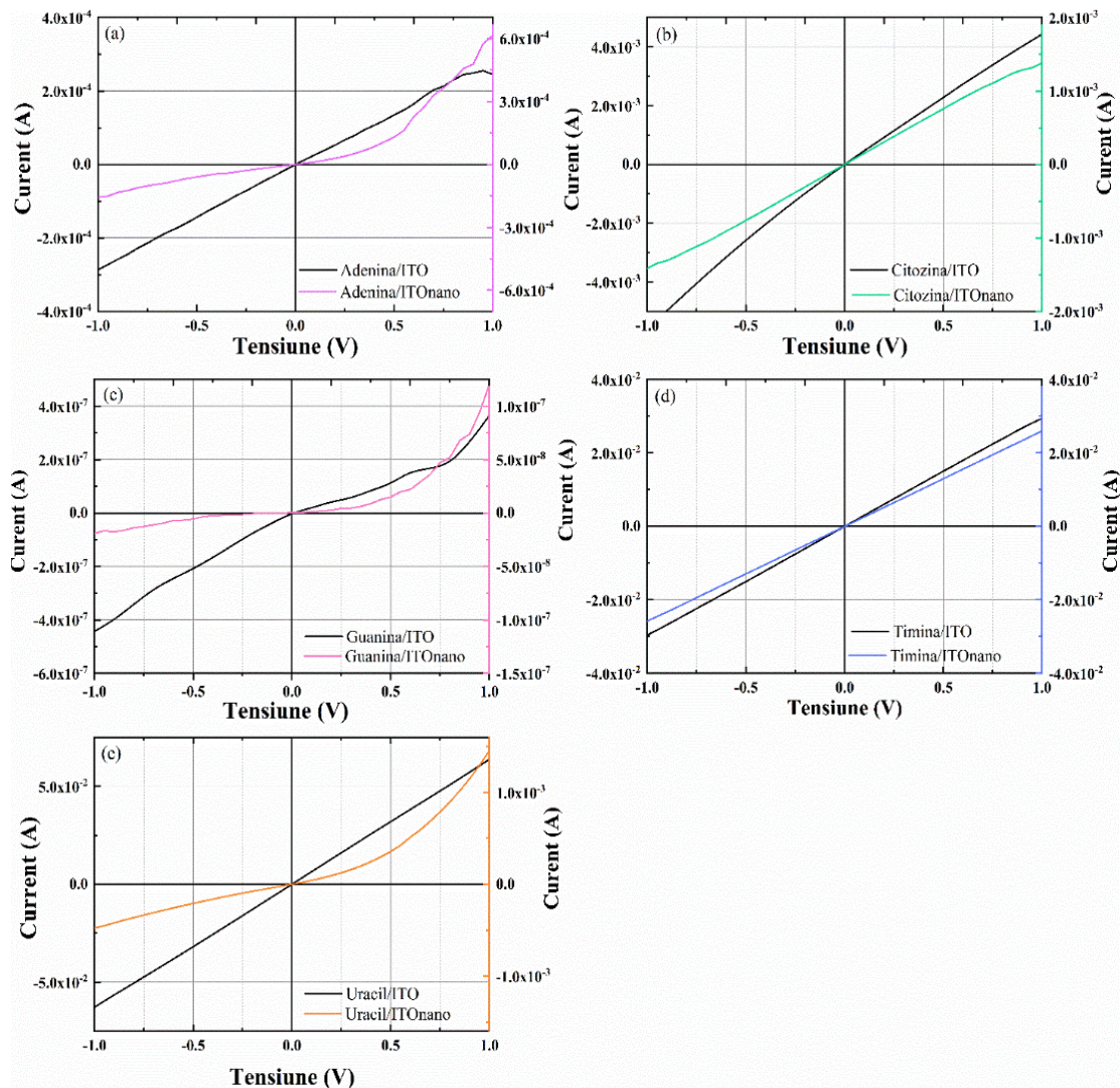


Figura 4.15 Caracteristicile I-V ale structurilor de nucleobaze depuse pe substrat simplu și pe substrat nanopatrat.

La polarizare directă (ITO polarizat pozitiv, Al polarizat negativ) și la o tensiune aplicată > 0.5 eV, energia este suficientă pentru declanșarea injecției de goluri de la ITO, goluri care pot recombină cu electronii determinând astfel un curent mai mic (Figura 4.15a).

La polarizare inversă, electronii minoritari sunt injectați din ITO și sunt colectați la Al, numărul lor crescând odată cu tensiunea aplicată. În cazul filmului de timină, pentru ambele polarizări, numărul purtătorilor de sarcină a crescut odată cu tensiunea aplicată (Figura 4.15d). Golurile nu pot fi injectate de la ITO polarizat pozitiv la stratul de timină deoarece tensiunea aplicată nu este suficient de mare pentru a depăși bariera energetică, care este mai mare în comparație cu contactul ITO/adenină. Același comportament a fost înregistrat și pentru filmul de uracil. Un număr mare de electroni au fost injectați din Al odată cu creșterea tensiunii

aplicate, rezultând o caracteristică curent-tensiune liniară și valori mari ale curentului (Figura 4.15e).

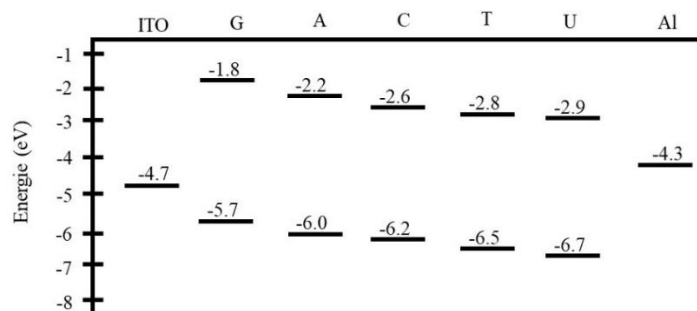


Figura 4.16 Diagrama nivelurilor de energie ale componentelor structurii, adaptată din [22].

Caracteristica I-V a heterostructurii cu citozină depusă pe ITO/sticlă (Figura 4.15b) a evidențiat o deviație de la liniaritate, ce devine mai pronunțată la polarizare inversă. La polarizare directă, bariera este prea înaltă și golurile de la ITO nu o pot traversa, însă, curentul crește odată cu tensiunea deoarece numărul de electroni injectați de la Al crește odată cu tensiunea. La polarizare inversă, numărul de purtători de sarcină minoritari injectați din ITO crește mai repede decât numărul de electroni injectați de la Al în cazul polarizării directe.

La polarizarea directă a filmului de guanină, curentul crește lent la început, iar apoi are o creștere bruscă în apropierea valorii de 0.75 eV, probabil din cauza rezistenței scăzute. La creșterea tensiunii aplicate, crește și numărul de electroni care străbat bariera energetică de la contactul ITO/guanină, determinând astfel creșterea curentului. Înălțimea barierei pentru injectarea electronilor de la Al la guanină este prea mare și nu poate fi depășită aplicând tensiuni < 1 V.

Așa cum au arătat și nivelele HOMO/LUMO, comportamentul descrescător al curentului începe de la uracil, continuă cu timină, citozină, adenină, și în final cu guanină. Uracilul are cel mai mare nivel HOMO dintre toate nucleobazele și împiedică transportul de goluri, însă poziția nivelului LUMO asigură cea mai mică barieră energetică cu Al, determinând injecția și transportul de electroni.

Electrodul nanostructurat poate influența proprietățile electrice prin modificarea câmpului electric cu efect asupra transportului și colectării purtătorilor de sarcină prin trei moduri diferite [64]. În primul rând, zona de contact dintre electrodul nanopatrat și filmul de nucleobază este mai mare decât aria dintre electrodul plat și filmul de nucleobază și colectarea purtătorilor de sarcină este favorizată. În al doilea rând, poziția și înălțimea cilindrului din stratul organic afectează drumul liber mediu pe care purtătorii de sarcină îl străbat către electrozi. În al treilea rând, morfologia filmului caracterizat de prezența unor grăunți afectează procesele de împrăștiere/recombinare.

Comparând forma caracteristicilor I-V ale heterostructurilor cu filmele de adenină, guanină și uracil depuse pe ITO cu cea a heterostructurilor cu aceleași filme depuse pe ITO_{nano} se observă modificarea de la o formă liniară la una neliniară și asimetrică sugerând un comportament foarte asemănător cu o diodă redresoare (Figura 4.15a,c,e).

La polarizare directă, curentul crește atunci când și tensiunea crește, încet la început și rapid la tensiuni > 0.5 V deoarece numărul de electroni care traversează bariera crește puternic, iar forma nanostructurării electrodului ITO favorizează colecția lor. La polarizare inversă, curentul mic nu este afectat semnificativ de creșterea tensiunii aplicate deoarece numărul purtătorilor de sarcină minoritari care traversează bariera de la ITO este mic la tensiuni < 1 V.

Caracteristicile I-V ale filmelor de timină și citozină nu sunt puternic influențate de nanopatrat. Acestea prezintă un comportament injector liniar și simetric pentru filmul de timină (Figura 4.15d) și unul neliniar și simetric pentru filmul de citozină (Figura 4.15b).

Filmul de timină depus pe ITO evidențiază un comportament ohmic, cu valori ale curentului de 2.9×10^{-2} A, iar cel depus pe electrodul nanopatrat are valori de 2.6×10^{-2} A, la o tensiune aplicată de 1 V. Morfologia granulară împreună cu gradul mare de cristalinitate se numără printre factorii care au condus la acest rezultat favorabil.

Prin nanostructurarea electrodului de ITO se poate modifica comportamentul heterostructurilor realizate cu adenină, guanină și uracil, de la liniar, la redresor. Nanostructurarea a dus la creșterea curentului doar în cazul probei cu adenină. Restul heterostructurilor realizate pe ITO_{nano} au înregistrat un curent mai mic decât al acelorași heterostructuri realizate pe ITO.

4.3 Bibliografie

- [1]. D. Sek, E. Grabiec, H. Janeczek, B. Jarzabek, B. Kaczmarczyk, M. Domanski, A. Iwan, Structure-properties relationship of linear and star-shaped imines with triphenylamine moieties as hole-transporting materials, *Opt. Mater.* 32 (2010) 1514–1525, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.06.013>.
- [2]. T. Ivan, L. Vacareanu, M. Grigoras, Synthesis and optoelectronic characterization of some star-shaped oligomers with benzene and triphenylamine cores, *Int. Schol. Res. Netw. ISRN Org. Chem.* (2012) 976178, <https://doi.org/10.5402/2012/976178>.
- [3]. G. Boobalan, P.K.M. Imran, C. Manoharan, S. Nagarajan, Fabrication of highly fluorescent perylene bisimide nanofibers through interfacial self-assembly, *J. Colloid. and Interf. Sci.* 393 (2013) 377–383, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.10.053>.
- [4]. J. Bredas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, Charge-transfer and energytransfer processes in pi-conjugated oligomers and polymers: a molecular picture, *Chem. Rev.* 104 (11) (2004) 4971–5003, <https://doi.org/10.1021/cr040084k>.
- [5]. X. Gong, M. Tong, F. Brunetti, J. Seo, Y. Sun, D. Moses, F. Wudl, A.J. Heeger, Bulk heterojunction solar cells with large open-circuit voltage: electron transfer with small donor-acceptor energy off-set, *Adv. Mater.* 23 (20) (2011) 2272–2277, <https://doi.org/10.1002/adma.201003768>.
- [6]. A. Stanculescu, G. Socol, M. Grigoras, T. Ivan, L. Vacareanu, M. Socol, O. Rasoga, C. Breazu, I.N. Mihailescu, I. Iordache, N. Preda, F. Stanculescu, Laser prepared organic heterostructures based on star-shaped arylenevinylene compounds, *Appl. Phys. A-Mater.* 117 (2014) 261–268, <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8521-1>.
- [7]. I. Khan, M. Bauch, T. Dimopoulos, J. Dostalek, Nanostructured as-deposited indium tin oxide thin films for broadband antireflection and light trapping, *Nanotechnology* 28 (32) (2017) 325201, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa79df>.
- [8]. G.W. An, M.A. Mahadik, W.-S. Chae, H.G. Kim, M. Cho, J.S. Jang, Enhanced solar photoelectrochemical conversion efficiency of the hydrothermally-deposited TiO₂ nanorod arrays: effects of the light trapping and optimum charge transfer, *Appl. Surf. Sci.* 440 (2018) 688–699, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.194>.
- [9]. C. Huang, S. Barlow, S.R. Marden, Perylene 3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimides: synthesis, physical properties and use in Organic Electronics, *J. Org. Chem.* 76 (8) (2011) 2386–2407, <https://doi.org/10.1021/jo2001963>.
- [10]. D.A. Rider, R.T. Tucker, B.J. Worfolk, K.M. Krause, A. Lalany, M.J. Brett, J.M. Buriak, K.D. Harris, Indium tin oxide nanopillars electrodes in polymer/fullerene solar cells, *Nanotechnology* 22 (8) (2011) 085706, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/8/085706>.
- [11]. X. Zhan, K. Cui, M. Dou, S. Jin, X. Yang, H. Guan, Sonochemical preparation and characterization of solid dodecyl perylene diimides/MCM-41, *RSC Adv.* 4 (2014) 47081–47086, <https://doi.org/10.1039/C4RA06969B>.
- [12]. S.M. Lindner, N. Kaufmann, M. Thelakkat, Nanostructured semiconductor block copolymers: π - π Stacking, optical and electrochemical properties, *Org. Electr.* 8 (1) (2007) 69–75, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2006.11.002>.
- [13]. K. Balakrishnan, A. Datar, T. Naddo, J. Huang, R. Oitker, M. Yen, J. Zhao, L. Zang, Effect of side-chain substituents on self-assembly of perylene diimide molecules: morphology control, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (22) (2006) 7390–7398, <https://doi.org/10.1021/ja061810z>.

- [14]. S.Q. Li, P. Guo, L. Zhang, W. Zhou, T.W. Odom, T. Seideman, J.B. Ketterson, R.P.H. Chang, Infrared plasmonics with indium-tin-oxide nanorod arrays, *ACS Nano* 5 (11) (2011) 9161–9170, <https://doi.org/10.1021/nn203406f>.
- [15]. P. Prepelita, M. Filipescu, I. Stavarache, F. Garoi, D. Craciun, Transparent thin films of indium tin oxide: morphology-optical investigations, interdependence analyzes, *Appl. Surf. Sci.* 424 (2017) 368–373, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.106>.
- [16]. R. Ganesamoorthy, R. Vijayaraghavan, K. Ramki, P. Sakthivel, Synthesis, characterization, of bay-substituted perylene diimide based D-A-D type small molecules and their applications as a non-fullerene electron acceptor in polymer solar cells, *J. Sci. Adv. Mater. Dev.* 3 (1) (2018) 99–106, <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.11.005>.
- [17]. S. Asir, A.S. Demir, H. Icil, The synthesis of novel, unsymmetrically substituted, chiral naphthalene and perylene diimide: photophysical, electrochemical, chiroptical and intramolecular charge transfer properties, *Dyes Pigm.* 84 (1) (2010) 1–13, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.04.014>.
- [18]. A. Stanculescu, O. Rasoga, M. Socol, L. Vacareanu, M. Grigoras, G. Socol, F. Stanculescu, C. Breazu, E. Matei, N. Preda, M. Girtan, MAPLE prepared heterostructures with oligoazomethine:fullerene derivative mixed layer for photovoltaic applications, *Appl. Surf. Sci.* 417 (2017) 183–195, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.053>.
- [19]. Y. Huang, J. Xing, Q. Gong, L.-C. Chen, G. Liu, C. Yao, Z. Wang, H.L. Zhang, Z. Chen, Q. Zhang, Reducing aggregation caused quenching effect through co-assembly of PAH chromophores and molecular barriers, *Nat. Comm.* 10 (2019) 169, <https://doi.org/10.1038/s41467-018-08092-y>.
- [20]. B. Ray, M.R. Khan, C. Black, M.A. Alam, Nanostructured electrodes for organic solar cells: analysis and design fundamentals, *IEEE J. Photovolt.* 3 (1) (2013) 318–329, <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2012.2220529>.
- [21]. B. Cao, X. He, J.B. Sorge, A. Lalany, K. Ahadi, A. Afshar, B.C. Olsen, T.C. Hauger, M.H. Mobarok, P. Li, K.C. Cadien, M.J. Brett, E.J. Luber, J.M. Buriak, Understanding the effects of a high surface area nanostructured indium tin oxide electrode on organic solar cell performance, *ACS Appl. Mater. Inter.* 9 (44) (2017) 38706–38715, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10610>.
- [22]. Gomez, E. F., Venkatraman, V., Grote, J. G., Steckl, A. J. Exploring the potential of nucleic acid bases in organic light emitting diodes. *Adv. Mater.* 27, 7552–7562 (2015). DOI: 10.1002/adma.201403532.
- [23]. Gomez, E. F., Venkatraman, V., Grote, J. G., Steckl, A. J. DNA bases thymine and adenine in bio-organic light emitting diodes. *Sci. Rep.* 4, 1–5 (2014). DOI: 10.1038/srep07105.
- [24]. Irimia-Vladu, M. et al. Engineering DNA and nucleobases for present and future device applications. *Green Mater. Electron.* <https://doi.org/10.1002/9783527692958.ch7> (2017).
- [25]. Rider, D. A., Tucker, R. T., Worfolk, B. J., Krause, K. M., Lalany, A., Brett, M. J., Buriak, J. M., Harris, K. D. (2011). Indium tin oxide nanopillar electrodes in polymer/fullerene solar cells. *Nanotechnology*, 22(8), 085706. doi:10.1088/0957-4484/22/8/085706
- [26]. Socol, M., Preda, N., Rasoga, O., Costas, A., Stanculescu, A., Breazu, C., Gherendi, F., Socol, G. (2018). Pulsed Laser Deposition of Indium Tin Oxide Thin Films on Nanopatterned Glass Substrates. *Coatings*, 9(1), 19. doi:10.3390/coatings9010019.
- [27]. Breazu, C. et al. Investigations on the properties of a two-dimensional nanopatterned metallic film. *Dig. J. Nanomater. Biostructures* 11, 1213–1229 (2016).
- [28]. Stanculescu, A., Breazu, C., Socol, M., Rasoga, O., Preda, N., Petre, G., Solonaru, A. M., Grigoras, M., Stanculescu, F., Socol, G., Girtan, M. (2020). Effect of ITO electrode patterning on the properties of organic heterostructures based on non-fullerene acceptor prepared by MAPLE. *Applied Surface Science*, 145351. doi:10.1016/j.apsusc.2020.145351
- [29]. Guo, L. J. (2004). Recent progress in nanoimprint technology and its applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(11), R123–R141. doi:10.1088/0022-3727/37/11/r01
- [30]. Breazu, C., Socol, M., Preda, N., Matei, E., Rasoga, O., Girtan, M., Mallet, R., Stanculescu, F., Stanculescu, A. (2018). On the properties of organic heterostructures prepared with nano-patterned metallic electrode. *Applied Surface Science*, 443, 592–602. doi:10.1016/j.apsusc.2018.02.103

- [31]. Baú, J. P. T., Carneiro, C. E. A., de Souza Junior, I. G., de Souza, C. M. D., da Costa, A. C. S., di Mauro, E., ... Zaia, D. A. M. (2011). Adsorption of Adenine and Thymine on Zeolites: FT-IR and EPR Spectroscopy and X-Ray Diffractometry and SEM Studies. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 42(1), 19–29. doi:10.1007/s11084-011-9246-1
- [32]. Hirakawa, A. Y., Okada, H., Sasagawa, S., Tsuboi, M. (1985). Infrared and Raman spectra of adenine and its ¹⁵N and ¹³C substitution products. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 41(1-2), 209–216. doi:10.1016/0584-8539(85)80099-4
- [33]. Chakraborty, S., Ganguly, S., Desiraju, G. R. (2014). Synthron transferability probed with IR spectroscopy: cytosine salts as models for salts of lamivudine. *CrystEngComm*, 16(22), 4732–4741. doi:10.1039/c3ce42156b
- [34]. Chandraboss, V. L., Karthikeyan, B., Senthilvelan, S. (2015). Experimental and first-principles investigation of the adsorption and entrapping of guanine with SiO₂ clusters of sol-gel silicate material for understanding DNA photodamage. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(18), 12100–12114. doi:10.1039/c5cp00451a
- [35]. Momtazi, L., Sønsteby, H. H., Nilsen, O. (2019). Biocompatible organic-inorganic hybrid materials based on nucleobases and titanium developed by molecular layer deposition. *Beilstein J. Nanotechnol.* 10, 399–411. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.39>.
- [36]. Zhang, S. L., Michaelian, K. H., Loppnow, G. R. (1998). Vibrational Spectra and Experimental Assignments of Thymine and Nine of Its Isotopomers. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(2), 461–470. doi:10.1021/jp972385m
- [37]. Hoxha, K., Case, D. H., Day, G. M., Prior, T. J. (2015). Co-crystallisation of cytosine with 1,10-phenanthroline: computational screening and experimental realisation. *CrystEngComm*, 17(37), 7130–7141. doi:10.1039/c5ce01286d
- [38]. Premavathi, V. B., Madhurambal, G., Kavitha, B. Effect of EDTA doping on uracil crystals. *J. Chem. Pharm. Res.* 9, 250–255 (2017).
- [39]. Oza, M. D., Meena, R., Prasad, K., Paul, P., Siddhanta, A. K. (2010). Functional modification of agarose: A facile synthesis of a fluorescent agarose-guanine derivative. *Carbohydrate Polymers*, 81(4), 878–884. doi:10.1016/j.carbpol.2010.03.062
- [40]. Prepelita, P., Filipescu, M., Stavarache, I., Garoi, F., Craciun, D. (2017). Transparent thin films of indium tin oxide: Morphology-optical investigations, inter dependence analyzes. *Applied Surface Science*, 424, 368–373. doi:10.1016/j.apsusc.2017.02.106
- [41]. Zhong, Y., Shin, Y. C., Kim, C. M., Lee, B. G., Kim, E. H., Park, Y. J., ... Kim, T. G. (2008). Optical and electrical properties of indium tin oxide thin films with tilted and spiral microstructures prepared by oblique angle deposition. *Journal of Materials Research*, 23(09), 2500–2505. doi:10.1557/jmr.2008.0312
- [42]. Khan, I., Bauch, M., Dimopoulos, T., Dostalek, J. (2017). Nanostructured as-deposited indium tin oxide thin films for broadband antireflection and light trapping. *Nanotechnology*, 28(32), 325201. doi:10.1088/1361-6528/aa79df
- [43]. An, G. W., Mahadik, M. A., Chae, W.-S., Kim, H. G., Cho, M., Jang, J. S. (2018). Enhanced solar photoelectrochemical conversion efficiency of the hydrothermally-deposited TiO₂ nanorod arrays: Effects of the light trapping and optimum charge transfer. *Applied Surface Science*, 440, 688–699. doi:10.1016/j.apsusc.2018.01.194
- [44]. Giedraityte, Z., Sainio, J., Hagen, D., Karppinen, M. (2017). Luminescent Metal-Nucleobase Network Thin Films by Atomic/Molecular Layer Deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(32), 17538–17545. doi:10.1021/acs.jpcc.7b06129
- [45]. Bazsó, G., Tarczay, G., Fogarasi, G., Szalay, P. G. (2011). Tautomers of cytosine and their excited electronic states: a matrix isolation spectroscopic and quantum chemical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(15), 6799. doi:10.1039/c0cp02354j
- [46]. Barbatti, M., Aquino, A. J. A., Lischka, H. (2010). The UV absorption of nucleobases: semi-classical ab initio spectra simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(19), 4959. doi:10.1039/b924956g
- [47]. Kim, M., Ham, W. K., Kim, W., Hwangbo, C. K., Choi, E. H., Lee, G. J. (2018). Optical properties of nucleobase thin films as studied by attenuated total reflection and surface-enhanced Raman spectroscopy. *Optical Materials*, 78, 531–537. doi:10.1016/j.optmat.2018.03.001

- [48]. Bassan, P., Lee, J., Sachdeva, A., Pissardini, J., Dorling, K. M., Fletcher, J. S., Henderson, A., Gardner, P. (2013). The inherent problem of transflection-mode infrared spectroscopic microscopy and the ramifications for biomedical single point and imaging applications. *The Analyst*, 138(1), 144–157. doi:10.1039/c2an36090j
- [49]. Gur, D., Palmer, B. A., Weiner, S., Addadi, L. (2016). Light Manipulation by Guanine Crystals in Organisms: Biogenic Scatterers, Mirrors, Multilayer Reflectors and Photonic Crystals. *Advanced Functional Materials*, 27(6), 1603514. doi:10.1002/adfm.201603514
- [50]. https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB8854081.htm
- [51]. Schulz, U., Knopf, H., Rickelt, F., Seifert, T., Munzert, P. (2018). Application of uracil for the preparation of low-index nanostructured layers. *Optical Materials Express*, 8(8), 2182. doi:10.1364/ome.8.002182
- [52]. Kang M, Kim I, Chu M, Kim SW, Ryu JW. Optical Properties of Sputtered Indium-tin-oxide Thin Films. *JKPS* 2011;59:3280-3283. <https://doi.org/10.3938/jkps.59.3280>
- [53]. Han, L., & Zhao, H. (2014). Surface antireflection properties of GaN nanostructures with various effective refractive index profiles. *Optics Express*, 22(26), 31907. doi:10.1364/oe.22.031907
- [54]. Kilina, S., Tretiak, S., Yarotski, D. A., Zhu, J.-X., Modine, N., Taylor, A., Balatsky, A. V. (2007). Electronic Properties of DNA Base Molecules Adsorbed on a Metallic Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(39), 14541–14551. doi:10.1021/jp070805u
- [55]. Bi, Y.-G., Feng, J., Ji, J.-H., Yi, F.-S., Li, Y.-F., Liu, Y.-F., Zhang X.-L., Sun, H.-B. (2017). Nanostructures induced light harvesting enhancement in organic photovoltaics. *Nanophotonics*, 7(2). doi:10.1515/nanoph-2017-0060
- [56]. Da Silva, M. B., Francisco, T. S., Maia, F. F., Caetano, E. W. S., Fulco, U. L., Albuquerque, E. L., Freire, V. N. (2017). Improved description of the structural and optoelectronic properties of DNA/RNA nucleobase anhydrous crystals: Experiment and dispersion-corrected density functional theory calculations. *Physical Review B*, 96(8). doi:10.1103/physrevb.96.085206
- [57]. Olaso-González, G., Roca-Sanjuán, D., Serrano-Andrés, L., Merchán, M. (2006). Toward the understanding of DNA fluorescence: The singlet excimer of cytosine. *The Journal of Chemical Physics*, 125(23), 231102. doi:10.1063/1.2408411
- [58]. Merchán, M., Serrano-Andrés, L., Robb, M. A., Blancafort, L. (2005). Triplet-State Formation along the Ultrafast Decay of Excited Singlet Cytosine. *Journal of the American Chemical Society*, 127(6), 1820–1825. doi:10.1021/ja044371h
- [59]. Santhosh, C., Mishra, P. C. (1989). Complexation of guanine with dissolved oxygen in solution and study of excited-state lifetime. *Journal of Molecular Structure*, 198, 327–337. doi:10.1016/0022-2860(89)80047-x
- [60]. Shafranyosh, I. I., Mitropolskiy, I. E., Kuzma, V. V., Svyda, Y. Y., Sukhoviya, M. I. (2018). Electron-Impact Excitation of Uracil Luminescence on a Ceramic Surface. *Journal of Applied Spectroscopy*, 85(1), 32–36. doi:10.1007/s10812-018-0607-7
- [61]. Kegel, J., Laffir, F., Povey, I. M., Pemble, M. E. (2017). Defect-promoted photoelectrochemical performance enhancement of orange-luminescent ZnO nanorod-arrays. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(19), 12255–12268. doi:10.1039/c7cp01606a
- [62]. Shafranyosh, I. I., Mitropolskiy, I. E., Kuzma, V. V., Svyda, Y. Y., Sukhoviya, M. I. (2018). Electron-Impact Excitation of Uracil Luminescence on a Ceramic Surface. *Journal of Applied Spectroscopy*, 85(1), 32–36. doi:10.1007/s10812-018-0607-7
- [63]. Lee, Y., Lee, H., Park, S., Yi, Y. (2012). Energy level alignment at the interfaces between typical electrodes and nucleobases: Al/adenine/indium-tin-oxide and Al/thymine/indium-tin-oxide. *Applied Physics Letters*, 101(23), 233305. doi:10.1063/1.4769438
- [64]. Ray, B., Khan, M. R., Black, C., Alam, M. A. (2013). Nanostructured Electrodes for Organic Solar Cells: Analysis and Design Fundamentals. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3(1), 318–329. doi:10.1109/jphotov.2012.2220529

5 Investigarea unor straturi subțiri binare și ternare depuse prin diferite tehnici

5.1 Studiu comparativ al heterostructurilor organice pe bază de molecule mici, depuse prin evaporare termică în vid, într-o configurație cu bistrat și într-o configurație cu strat mixt.

În această subsecțiune, au fost investigate în mod comparativ proprietățile heterostructurilor organice bazate pe ftalocianină de zinc (ZnPc) și 5,10,15,20-Tetra(4-piridil)-21H,23H-porfina (TPyP). Au fost realizate filmele mixte cu diferite rapoarte masice de ZnPc și TPyP, precum și filme bistrat (ZnPc/TPyP) prin evaporarea termică în vid.

ZnPc este utilizată în mod obișnuit în domeniul fotovoltaicelor organice datorită coeficientului său ridicat de absorbție și mobilității mari de goluri comparativ cu alte ftalocianine metalice [4,5], fiind folosită ca donor. TPyP este o porfirină non-metalică cu conducție de tip n. Înlocuirea grupurilor fenil cu grupuri piridil conduce la o creștere a afinității electronilor [6].

5.1.1 Date experimentale

Materialele organice (ZnPc și TPyP) au fost depuse prin evaporare termică în vid. Compușii organici au fost amestecați în diverse rapoarte de masă (1:1, 1.5:1 și 1:1.5), iar o probă a fost fabricată într-o configurație bistrat. Informații referitoare la conținutul fiecărei probe, grosimile și valorile parametrilor de rugozitate (RMS, Ra) determinate din scanările AFM pot fi găsite în Tabelul 5.1.

Tabelul 5.1 Raportul, rugozitatea și grosimea straturilor organice.

Probă	Compoziție	Raport	Grosime (nm)	RMS (nm)	Ra (nm)
ZnPc	ZnPc	-	25	13.6	10.2
TPyP	TPyP	-	150	5.4	4
P1	ZnPc:TPyP	1:1	55	29.6	19.7
P2	ZnPc:TPyP	1.5:1	80	9.7	6.6
P3	ZnPc:TPyP	1:1.5	45	8.1	5.4
P4	ZnPc/TPyP	-	25/150	11.1	7.9

Proprietățile optice ale straturilor organice au fost analizate prin spectroscopie UV-Vis și de fotoluminescență. Proprietățile morfologice ale filmelor depuse au fost investigate prin SEM și AFM. Pentru a efectua măsurătorile electrice, filme de LiF și Al cu grosimi de ~1.5 nm și, respectiv, 100 nm, au fost utilizate ca electrozi metalici depuși prin evaporare termică în vid. Caracteristicile J-V ale heterostructurilor au fost înregistrate la temperatura camerei atât în condiții de întuneric, cât și sub iluminare A.M 1.5.

5.1.2 Rezultate

Figura 5.1 prezintă spectrele FTIR ale probelor realizate. În ciuda grosimii reduse a filmelor, benzile de absorbție caracteristice materialelor brute (ZnPc și TPyP) sunt vizibile în spectrele FTIR, iar benzile de absorbție specifice ZnPc [7,8] sunt observate în spectrele tuturor probelor.

Maximele de la 720 cm^{-1} și 883 cm^{-1} apar datorită legăturilor C-H (deformare în afara planului); maximele de la 750 și 1088 cm^{-1} se datorează legăturilor C-H (deformare în plan); maximul de la 1068 cm^{-1} este asociat cu întinderea C-N în pirol; maximul de la 1167 cm^{-1} apare

din cauza vibrației C-N în plan; la 1287 cm^{-1} apare vibrația C-N a izoindolului; maximele situate la 1115 , 1489 și 1473 cm^{-1} apar datorită legăturilor C-H (îndoire în plan); la 1420 cm^{-1} apar vibrațiile de întindere C-C ale izoindolului. Legătura C-H în aril apare la 1512 cm^{-1} și vibrația de îndoire C-H apare la 1544 cm^{-1} . Vibrațiile de întindere C=C sunt situate la 1576 cm^{-1} și 1598 cm^{-1} [7,8].

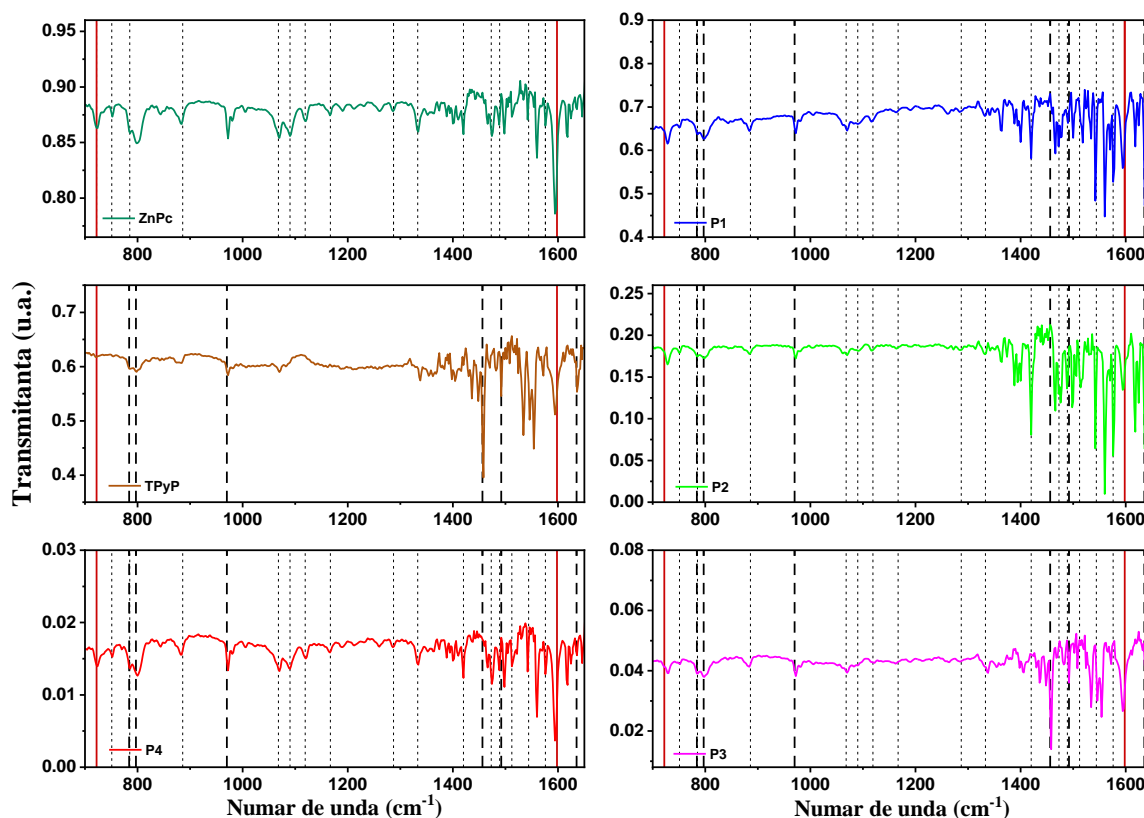


Figura 5.1 Spectrele FTIR ale straturilor organice depuse pe Si. Legendă: linie continuă roșie - ambele componente organice (ZnPc și TPyP); linie punctată - ZnPc; linie întreruptă - TPyP.

Deoarece ftalocianinele sunt analogi sintetici ai porfirinei, unele vibrații atribuite ZnPc, cum ar fi cele la 720 cm^{-1} și 1598 cm^{-1} , sunt observate și în spectrele FTIR ale stratului TPyP. Alte vibrații specifice TPyP-ului sunt observate la 785 cm^{-1} și 800 cm^{-1} și sunt atribuite vibrațiilor de îndoire C-H în afara planului în pirol și piridină [9]. Maximul de la 970 cm^{-1} se datorează vibrației C-N în afara planului [10] și este caracteristic bazei libere de porfirină; maximul de la 1456 cm^{-1} este asociat vibrației de întindere C-C [9]; maximele de la 1492 și 1593 cm^{-1} sunt atribuite vibrației de întindere C=C în inelul aromatic piridil [10]; în timp ce vârful de la 1635 cm^{-1} apare datorită vibrației de întindere C=N [11]. Spectrele FTIR ale straturilor mixte prezintă vibrații caracteristice ambilor compuși organici. Intensitatea acestor maxime depinde de grosimea și de raportul dintre ZnPc și TPyP. În cazul probei bistrat, grosimea filmelor componente este importantă, deoarece lungimea de difuzie a excitonilor este de $\sim 30\text{ nm}$ pentru ZnPc și mai mică de 10 nm pentru porfirine [12].

Straturile organice investigate au o grosime cuprinsă între 25 nm (ZnPc) și 150 nm (TPyP), așa cum se poate observa din Tabelul 5.1. În straturile mixte, grosimea a fost măsurată ca fiind 55 nm pentru proba care conține materialele organice în raport 1:1 (proba P1). Grosimea a crescut la 80 nm când cantitatea de ZnPc a fost mărită (proba P2) sau a scăzut la 45 nm când cantitatea de TPyP a crescut (proba P3). Grosimea straturilor mixte depuse prin metode de coevaporare poate fi ajustată prin parametri experimentali, cum ar fi rata de evaporare și timpul de depunere [13]. Proprietățile filmelor sunt influențate de diverse mecanisme, inclusiv

interacțiunile dintre molecule, interacțiunile dintre molecule și suportul de depunere, care pot duce la formarea de agregate, adsorbția și desorbția moleculelor pe substrat [14-16]. Cercetările anterioare au arătat că ftalocianinele metalice prezintă o tendință de organizare moleculară, care poate fi influențată de factori experimentali precum rata de evaporare și temperatura substratului [16,17].

Figura 5.2 ilustrează benzile de absorbție ale componentelor ZnPc și TPyP, chiar dacă stratul de ZnPc este subțire. Spectrul UV-Vis al stratului de ZnPc depus pe ITO/sticlă arată două benzi de absorbție specifice ftalocianinelor. Banda B (Soret) prezintă un maxim la ~360 nm, în timp ce banda Q arată două maxime la ~620 nm (Q1) și ~710 nm (Q2).

Spectrul UV-Vis al porfirinei TPyP depusă pe ITO/sticlă prezintă banda de absorbție B la ~433 nm și patru benzi de absorbție Q situate la 523 nm, 558 nm, 592 nm și 620 nm. Banda largă de absorbție corespunde agregării moleculelor în film [18].

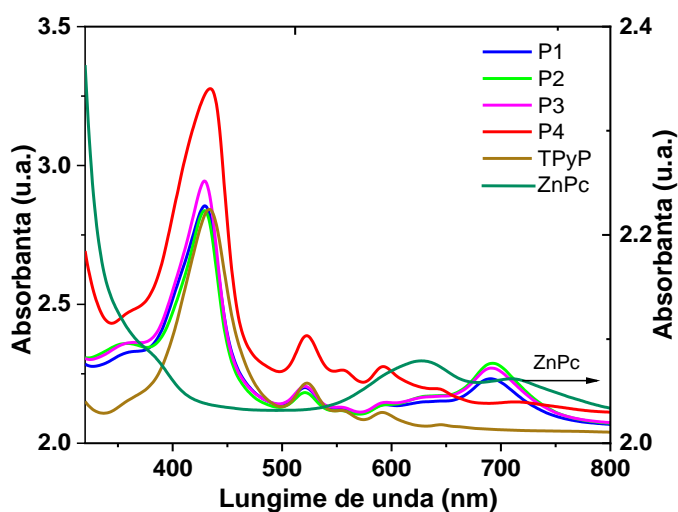


Figura 5.2 Spectrele UV-Vis ale filmelor organice depuse pe ITO/sticlă.

Toate celelalte benzi de absorbție caracteristice TPyP-ului prezintă în spectrul UV-Vis o deplasare către lungimi de undă mai mici [19,20]. În proba bistrat P4, s-a observat o deplasare către lungimi de undă mai mari pentru maximul Q2 al ZnPc, de la ~710 nm la ~717 nm.

În toate spectrele de fotoluminiscentă (Figura 5.3), sunt observate benzile de emisie ale TPyP-ului cu maxime la ~660 nm și 710 nm, caracteristice bazelor libere de porfirine [21,22]. Proba P4 prezintă doar benzile specifice TPyP-ului. În mod tipic, ZnPc prezintă o bandă de emisie mai slabă între 650 nm și 750 nm, cu un maxim la ~700 nm [23].

În cazul probelor P1-P3, spectrele de fotoluminiscentă evidențiază efectul de stingere al emisiei. Intensitatea emisiei este corelată cu raportul dintre compuși: intensitatea emisiei la proba P3 (1:1.5) este mai mare decât la proba P1 (1:1), care este mai mare decât la proba P2 (1.5:1). Banda de emisie a ZnPc-ului nu este vizibilă în filmul simplu, probabil din cauza stratului subțire. În straturile organice mixte, banda de emisie a ZnPc-ului se poate suprapune cu a doua bandă de emisie a porfirinei TPyP.

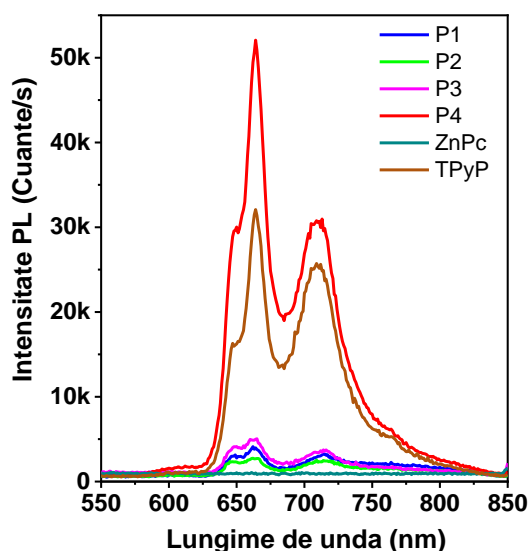


Figura 5.3 Spectrele de fotoluminescență ($\lambda_{exc}=435$ nm) ale filmelor mixte și bistrat.

Imaginile AFM (Figura 5.4) arată că filmele organice sunt omogene și acoperă complet substratul. Straturile de referință prezintă o suprafață spumoasă pentru filmul de ZnPc, în timp ce filmul de TPyP prezintă particule de dimensiuni variate împrăștiate pe suprafață. Ambele straturi au prezentat o morfologie caracteristică compușilor organici, în concordanță cu morfologia ZnPc și TPyP depuse prin evaporare termică în vid, așa cum a fost raportat în literatură [22,24,25].

Pentru filmul de ZnPc, se anticipa o rugozitate mai mică comparativ cu filmul de TPyP datorită aspectului său și grosimii reduse (25 nm). Cu toate acestea, măsurătorile indică o valoare RMS ridicată, de 13.6 nm. Filmul de TPyP a prezentat cea mai mică valoare a rugozității, 5.4 nm, chiar dacă este cel mai gros strat (150 nm) și particulele pot fi observate pe suprafața sa.

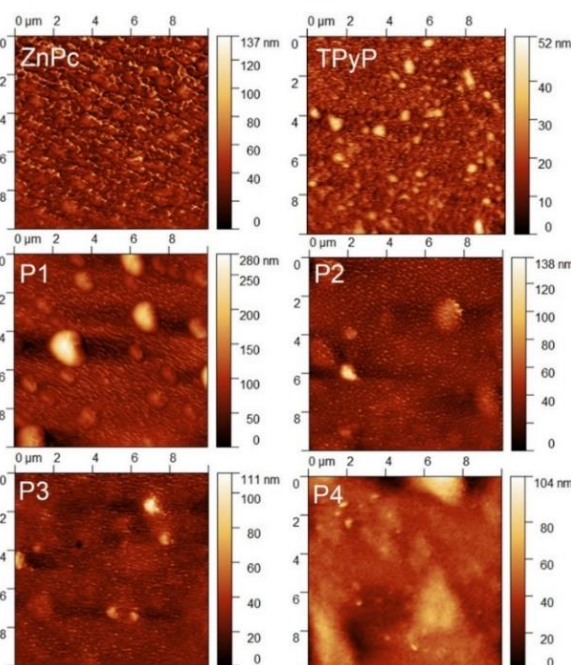


Figura 5.4 Imaginile AFM ale filmelor depuse pe un substrat de ITO/sticlă.

Aspectul caracteristic al stratului simplu de ZnPc este păstrat în toate probele, în ciuda prezenței particulelor pe suprafață. Acest lucru sugerează că prezența ZnPc modifică aranjamentul molecular, favorizând formarea de clusteri. O densitate mai mare de clusteri,

ducând la un RMS de 29.6 nm, este observată în proba P1, unde componentele sunt în proporție egală. Densități mai mici de clusteri sunt observate pentru probele P2 (9.7 nm RMS) și P3 (8.1 nm RMS). Așa cum era anticipat, topografia probei P2 seamănă cu cea a stratului de ZnPc, în timp ce topografia probei P3 seamănă cu cea a stratului de TPyP.

Deși nu există diferențe morfologice semnificative la scara micrometrică (așa cum indică imaginile AFM), imaginile SEM (Figura 5.5) indică variații la nivel nanometric. Stratul de ZnPc este caracterizat de morfologia sa distinctă [26], cu agregate, explicând rugozitatea mare. Comparativ, stratul de TPyP are o morfologie plachetară, indicând o uniformitate mai ridicată a filmului. Această constatare este susținută și de AFM, unde filmul de TPyP are cea mai mică rugozitate, 5.4 nm.

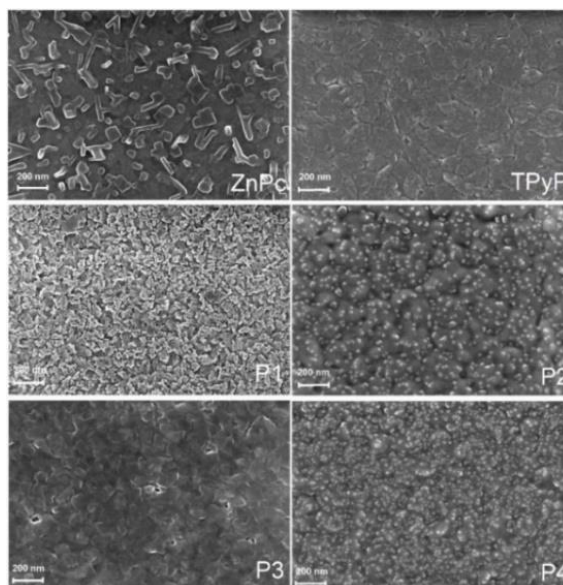


Figura 5.5 Imaginile SEM ale filmelor depuse pe substrat de ITO/sticlă.

În cazul straturilor mixte sau bicomponent, morfologia suprafeței diferă: P1 prezintă o morfologie similară cu cea a filmului de ZnPc, caracterizată de dendrite compactate în strat. P3, cu cel mai mare conținut de TPyP, prezintă morfologia plachetară caracteristică TPyP-ului, având o rugozitate mai mică (8.1 nm). Atât P2, cât și P4 prezintă o morfologie similară, caracterizată de mici granule încorporate într-o matrice. Această similaritate persistă în ciuda faptului că P2 este un strat mixt cu cel mai mare conținut de ZnPc, iar proba P4 este bistrat.

Din diagrama energetică (Figura 5.6c), cu $E_{LUMO,ZnPc} = -3.8$ eV [27] și $E_{LUMO,TPyP} = -4.1$ eV [22], rezultă o valoare optimă $\Delta E = 0.3$ eV. Diferența energetică dintre $E_{HOMO,ZnPc} = -5.2$ eV [23] și $E_{HOMO,TPyP} = -6.8$ eV [22], $\Delta E = 1.6$ eV, este foarte mare. Mai mult, forța motrice între donator și acceptor este suficientă pentru a disocia excitonii generați [28]. Caracteristicile J-V înregistrate la întuneric, prezentate în Figura 5.6a, arată că toate heterostructurile au un comportament neliniar, foarte asemănător cu cel al unei diode.

Toate structurile cu straturi mixte au prezentat efect fotovoltaic la iluminare. Parametrii electrici extrași din caracteristicile J-V (Figura 5.6b) sunt prezentați în Tabelul 5.2. Se poate observa că, pe măsură ce cantitatea de donor/acceptor crește, valoarea V_{OC} a crescut de la 0.36 V în proba P1 la 0.54 V în proba P2 și 0.50 V în proba P3 [29].

Tabelul 5.2 Parametrii electrici ai probelor P1-P3.

Proba	V_{OC} (V)	J_{SC} (A)	P_{max} (W/cm ²)
P1	0.36	3.9×10^{-7}	1.9×10^{-8}
P2	0.54	9.5×10^{-7}	6.3×10^{-8}
P3	0.50	1×10^{-6}	6.7×10^{-8}

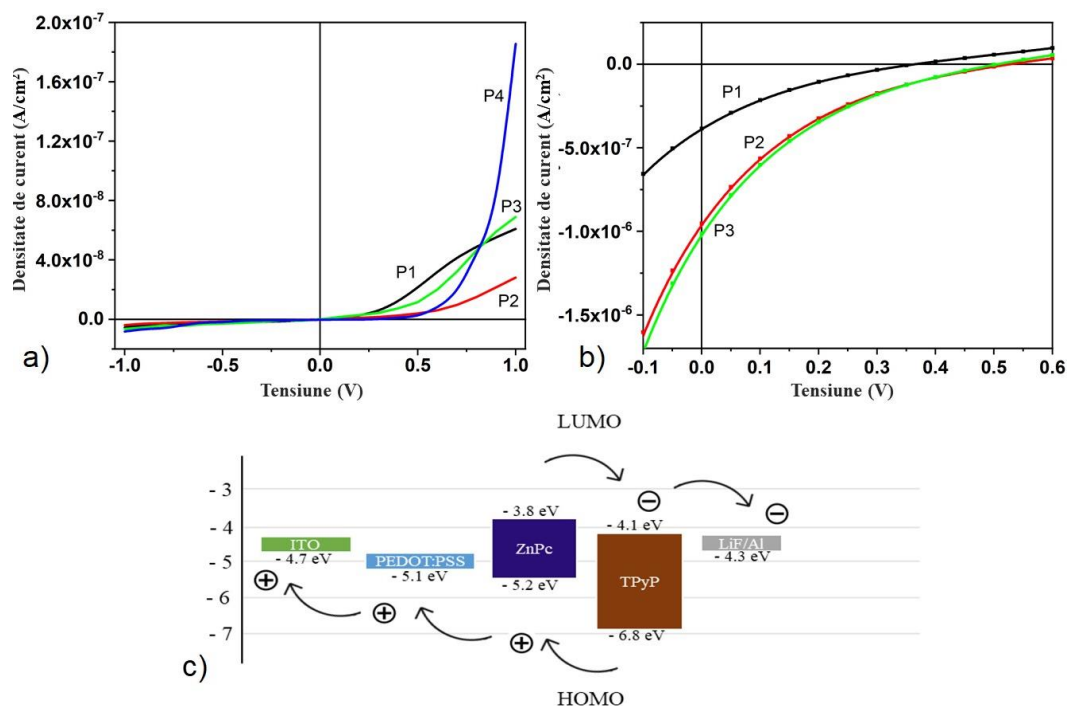


Figura 5.6 Caracteristicile J-V ale heterostructurilor înregistrate la întuneric (a) și la iluminare (b) și diagrama energetică (c).

În ceea ce privește J_{SC} , s-au obținut valori similare pentru structurile P2 și P3. Caracteristicile J-V înregistrate la iluminare arată o îmbunătățire a J_{SC} pentru structurile fabricate comparativ cu cele raportate în alte lucrări care folosesc aceleași materiale, dar diferite metode pe bază de soluții [30,31].

5.2 Straturi binare pe bază de amestecuri DPP-DTT și C60

Au fost realizate filmele mixte de poli[2,5- (2-octilodecil) -3,6-diketopirrolpirol-alt-5,5- (2,5-di (tien-2-îl) tieno [3,2-b] tiofen)] (DPP-DTT) (donor) și fulerenă (C60) (acceptor) prin metoda MAPLE.

DPP-DTT este un polimer cu o bandă îngustă de ~ 1.7 eV (nivelul HOMO de -5.2 eV și nivelul LUMO de -3.5 eV), cu o mobilitate mare de goluri ($10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) și cu aplicabilitate în domeniul celulelor solare pe bază de polimeri și în OFET-uri. C60, așa cum s-a menționat anterior, este acceptorul folosit adesea la realizarea celulelor fotovoltaice organice datorită mobilității sale.

Probe cu diferite rapoarte masice de DPP-DTT:C60 variind numărul de pulsuri laser au fost realizate prin MAPLE și s-a studiat influența acestor doi parametri asupra proprietăților lor structurale, morfologice, electrice și optice.

5.2.1 Date experimentale

PEDOT:PSS a fost depus pe substratul ITO/sticlă prin centrifugare în următoarele condiții experimentale: viteza de rotație de 6000 rpm pentru 30 secunde. Ulterior, stratul depus a fost tratat termic la 120°C timp de 5 minute.

Au fost folosite trei soluții de concentrație 3% (masă/volum) cu rapoarte de 1:1, 1:2 și 1:3 pentru a realiza țintele înghețate. În timpul procesului MAPLE, cu $\lambda = 193 \text{ nm}$ și $\tau_{FWHM} \sim 25 \text{ ns}$ a fost focalizat pe ținta înghețată [1-3]. Pentru a preveni deteriorarea locală în țintă și pentru a asigura o depunere uniformă, această a fost rotită cu o frecvență de 0.4 Hz pe toată durata procesului MAPLE. Distanța dintre țintă și substrat a fost fixată la 5 cm, iar fluența laser selectată a fost de $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ pentru toate filmele. De asemenea, pentru analizele FTIR au fost

realizate și probe prin picurare din soluțiile referință (DPP-DTT și C60) folosite în depunerea MAPLE.

Grosimile straturilor organice depuse pe substraturile de sticlă au fost estimate folosind un profilometru, iar valoarea finală a grosimii este dată ca media aritmetică a trei măsurători efectuate în diferite zone ale fiecărei probe.

Proprietățile vibraționale și optice ale filmelor depuse prin MAPLE au fost investigate prin FTIR, UV-Vis și fotoluminescență. Morfologia straturilor organice a fost analizată din imaginile SEM și cele AFM. Pentru a efectua măsurătorile electrice, filme de LiF și aluminiu Al cu grosimi de ~1.5 respectiv, 100 nm, au fost utilizate ca electrozi metalici prin evaporare termică în vid (1.6×10^{-6} mbar). Caracteristicile J-V ale structurii fotovoltaice au fost înregistrate la temperatura camerei, sub iluminare 1.5 A.M.

5.2.2 Rezultate

Din imaginile optice (Figura 5.7) se observă că au fost obținute filme cu o suprafață uniformă. Informații despre conținutul fiecărei probe în diferite rapoarte donor:acceptor și cu diferite grosimi se regăsesc în Tabelul 5.3.

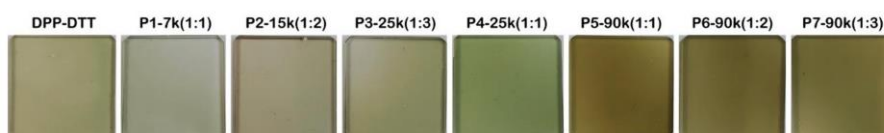


Figura 5.7 Imaginile optice ale filmelor subțiri pe bază de amestecuri DPP-DTT:C60 depuse pe substrat de sticlă.

De asemenea, în Tabelul 5.3 sunt introduse și grosimile și valorile parametrilor de rugozitate (RMS, Ra) determinați din scanările AFM. Se poate observa că grosimile filmelor sunt influențate de numărul de pulsuri laser, valorile mai apropiate fiind obținute în cazul probelor depuse cu același număr de pulsuri (25000 sau 90000).

Tabelul 5.3 Parametrii experimentali ai straturilor și parametrii de rugozitate.

Proba	Raport	Nr. pulsurilor laser	Grosimea straturilor	RMS (nm)	Ra (nm)
DPP:DTT	-	25000	35	27	21
P1	1:1	7000	40	30	23
P2	1:2	15000	40	35	24
P3	1:3	25000	70	53	42
P4	1:1	25000	70	64	52
P5	1:1	90000	190	54	43
P6	1:2	90000	160	61	46
P7	1:3	90000	200	66	53

Figura 5.8 ilustrează spectrele FTIR ale filmelor de DPP-DTT și C60 depuse prin MAPLE cu un singur component (la 25000 pulsuri) și sub formă de amestec (la 90000 pulsuri). Pentru comparație, au fost realizate și spectrele filmelor de DPP-DTT și C60 obținute prin drop-casting. Deoarece benzile de vibrație specifice fiecărui component sunt mai ușor de observat când structurile au grosimi mai mari, au fost investigate probele P5, P6 și P7 caracterizate de 190, 160 și respectiv 200 nm grosime.

În literatură s-a raportat că DPP-DTT-ul sub formă de film prezintă un număr mic de benzi în IR [35]. Aici vibrațiile caracteristice DPP-DTT-lui apar la 786 cm^{-1} datorită vibrației de îndoire în afara planului a legăturii C-H de la nivelul inelului tiofenic, 1063 cm^{-1} corespunde

vibrației de întindere a legăturii C-N datorită grupării DPP, la 1360 cm^{-1} este vizibilă vibrația de îndoire în plan a legăturii C-H datorită unităților metil, la 1684 cm^{-1} apar vibrațiile scheletului polimeric ale legăturii C=O, 2855 cm^{-1} corespunde vibrațiilor de întindere simetrice ale legăturilor saturate C-H și la 2931 cm^{-1} datorită vibrațiilor de întindere asimetrice ale legăturilor C-H în inelul tiofenic [36]. Dacă vibrațiile caracteristice lui DPP-DTT se pot identifica cu ușurință în spectrele FTIR, cele specifice fullerenei sunt mai puțin vizibile.

De asemenea, în spectrele FTIR, apar vibrații la 1215 și 3019 cm^{-1} specifice întinderilor și respectiv îndoierilor legaturii C-H [37] și se datorează urmelor de solvent (cloroform) folosit pentru depunerea straturilor organice [38].

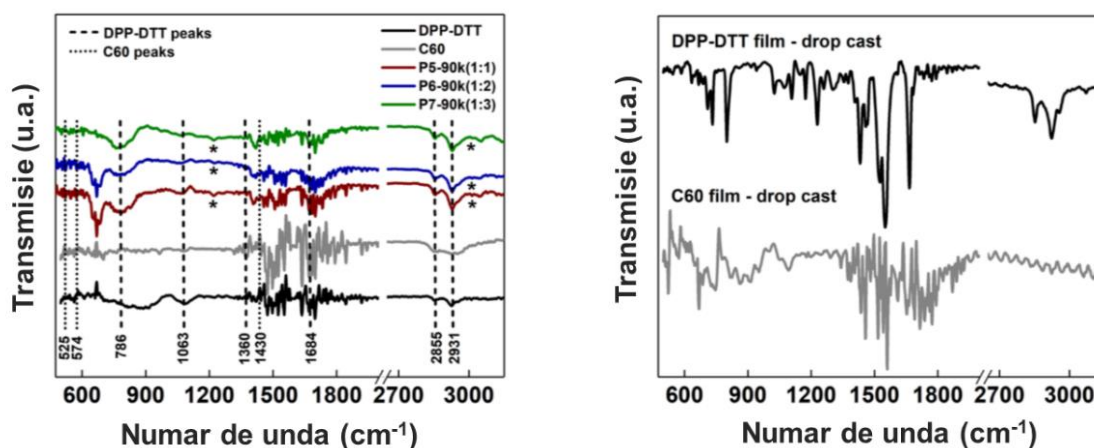


Figura 5.8 Spectrele FTIR ale straturilor organice depuse pe substrat de Si prin MAPLE și ale filmelor de DPP-DTT și C60 obținute individual prin picurare, * atribuite solventului cloroform.

Spectrele UV-Vis din Figura 5.9 ale filmelor mixte sunt dominate în domeniul vizibil de absorbția polimerului conjugat, DPP-DTT, iar spectrele PL din Figura 5.10 sunt caracterizate de benzi de emisie largi și atenuate, cu un maxim situat la $\sim 525\text{ nm}$.

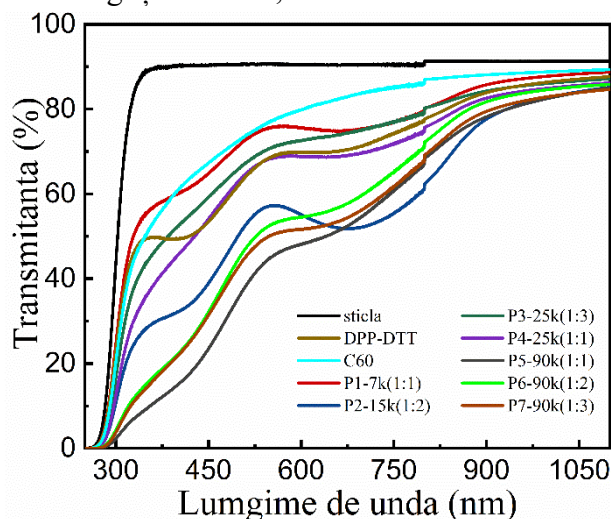


Figura 5.9 Spectrele UV-Vis ale probelor realizate pe substrat de sticlă.

Spectrul de absorbție al DPP-DTT-ului prezintă două maxime, ~ 420 și $\sim 670\text{ nm}$, și este similar filmelor pe bază de acest polimer conjugat depuse prin spin-coating din cloroform raportate în literatură [40-43]. Există două benzi de absorbție, una atenuată între 360 și 500 nm , determinată de tranzițiile $\pi\text{-}\pi^*$, și una intensă între 500 și 1000 nm datorită transferului de sarcină intramolecular (ICT) de la unitatea DTT la unitatea DPP [43]. Totuși, comparativ cu filmele raportate în literatură, absorbția este mult mai scăzută în cazul filmelor depuse prin

MAPLE [39,40,44]. Acest lucru se poate explica luând în considerare atât masa moleculară (s-a folosit un compus cu masă moleculară mică) a polimerului conjugat [44], cât și concentrația scăzută de DPP-DTT (3% masă/volum) folosită. Crescând raportul dintre cei doi compuși (DPP-DTT și C60), are loc un efect de atenuare a celor două maxime de absorbție. Filmele care conțin C60 prezintă o bandă de absorbție specifică, mai precis o bandă largă și slabă la ~ 450 nm [33].

Benzile slabe de emisie din spectrul vizibil sunt justificate în cazul probelor depuse prin MAPLE de faptul că DPP-DTT nu este luminiscent în acest domeniu [45]. Totuși, o bandă de emisie similară s-a înregistrat în cazul filmelor depuse prin MAPLE care conțin un alt polimer conjugat, poli (9,9-dioctilfluoren). Această bandă a fost asociată unor defecte formate în prezența moleculelor de solvent în straturile organice [46]. În acest caz, forma spectrului de emisie pentru filmele în amestec DPP-DTT:C60 se poate datora urmelor lăsate de cloroform în timpul depunerii MAPLE, fapt remarcat și în măsurătorile FTIR. De asemenea, nici banda de absorbție din intervalul 400-500 nm caracteristică C60-ului (și care este de obicei mai slabă) nu se poate identifica clar în spectrele UV-Vis pentru probele în amestec deoarece aceasta se suprapune cu cea a DPP-DTT-lui.

Spectrele PL ale filmelor depuse cu 90000 pulsuri laser (straturi groase) prezintă o bandă de emisie slabă cu un maxim la ~ 700 nm, bandă caracteristică fullerenei [47]. Această bandă de emisie cu maximumul la ~ 720 nm este mai vizibilă în spectrul C60-ului [33]. În consecință, în spectrele UV-Vis și de fotoluminiscentă ale filmelor organice depuse prin MAPLE se pot identifica benzi de absorbție asociate DPP-DTT-ului, respectiv, benzi de emisie asociate C60-lui.

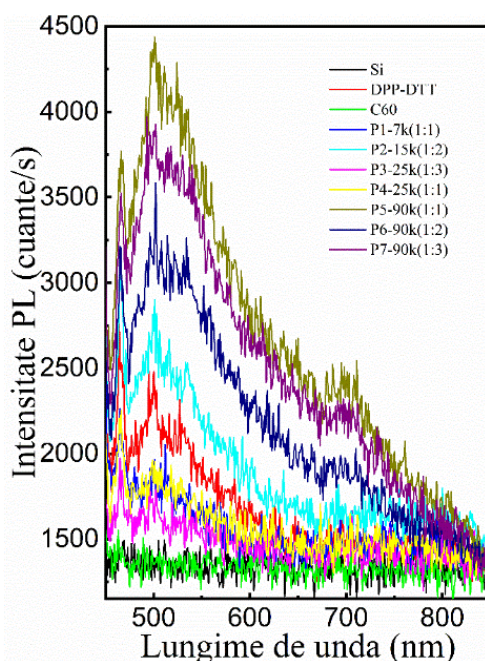


Figura 5.10 Spectrele de fotoluminiscentă înregistrate pe probele depuse pe substrat de Si ($\lambda = 435$ nm).

Imaginile optice (Figura 5.11) ale filmelor investigate relevă o tendință de aglomerare, efect potențat atât de prezența fullerenei, cât și de creșterea numărului de pulsuri laser. Efectul de aglomerare este mai vizibil în probele P3-P7.

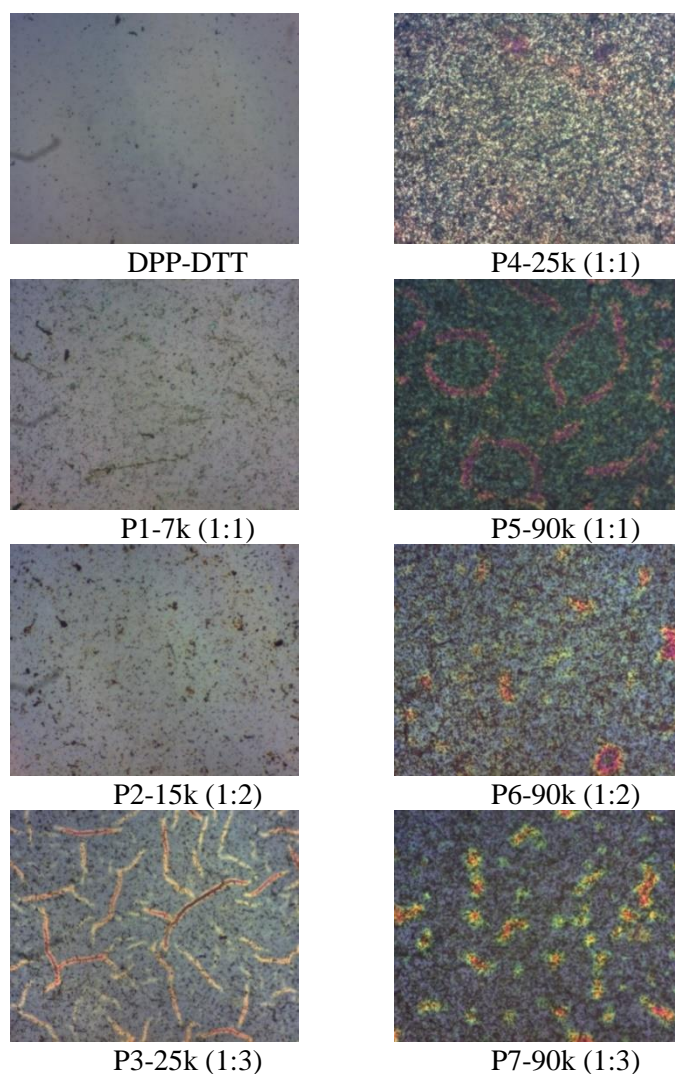


Figura 5.11 Imaginile optice ale filmelor depuse pe ITO/PEDOT:PSS ($150 \mu\text{m} \times 120 \mu\text{m}$).

În imaginile SEM din Figura 5.12 apar de asemenea agregate, dar și structuri de diferite dimensiuni asemănătoare fibrilelor. În procesul MAPLE, agregatele rezultă în urma ablatiei țintei, din care sunt ejectate atât moleculele compusului organic, cât și ale solventului către substrat. Structurile asemănătoare fibrilelor ilustrate în cazul filmelor de DPP-DDT apar și în cazul depunerii prin spin-coating raportate în literatură, fiind deci specifice polimerului [48,49].

Există studii care susțin că moleculele de C60 pot forma nanostructuri (fire, tuburi) din soluția primară de C60 printr-un proces de combinare datorită evaporării solventului la temperatura camerei. Morfologia nanostructurilor de C60 poate fi ajustată prin utilizarea de solvenți în care aceasta este mai mult (toluen, diclorobenzen) sau mai puțin (tetraclorura de carbon, cloroform) solubilă [50-52].

În imaginile SEM ale filmelor mixte se observă că prezența fullerenei favorizează formarea unui număr mare de structuri fibrilare spre deosebire de straturile care conțin doar polimerul conjugat. S-a constatat că în cazul filmelor de DPP-DDT:C60 depuse folosind un număr mare de pulsuri laser se formează o rețea interpenetrantă. Acest lucru se poate explica ținând cont că moleculele de C60 pot forma agregate care printr-un proces de combinare duc la formarea de structuri tip fibril care formează punți între structurile fibril de DPP-DDT și ulterior, duc la crearea unei arhitecturi de tip rețea interpenetrantă în stratul mai gros.

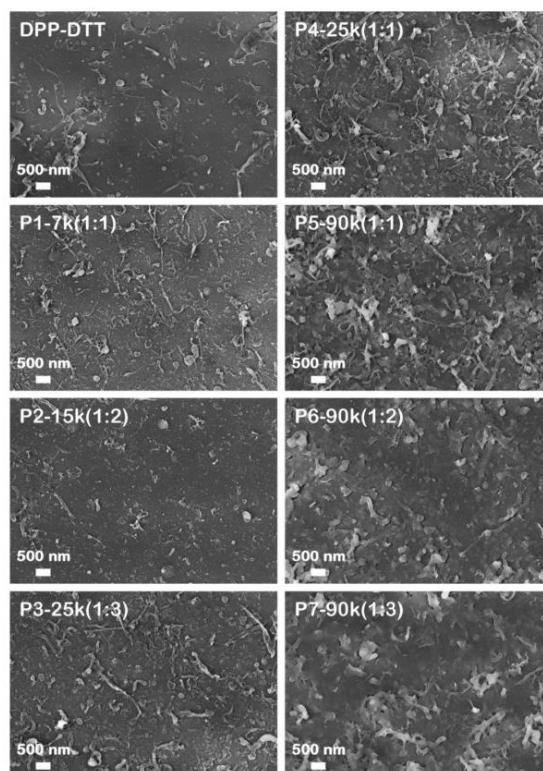
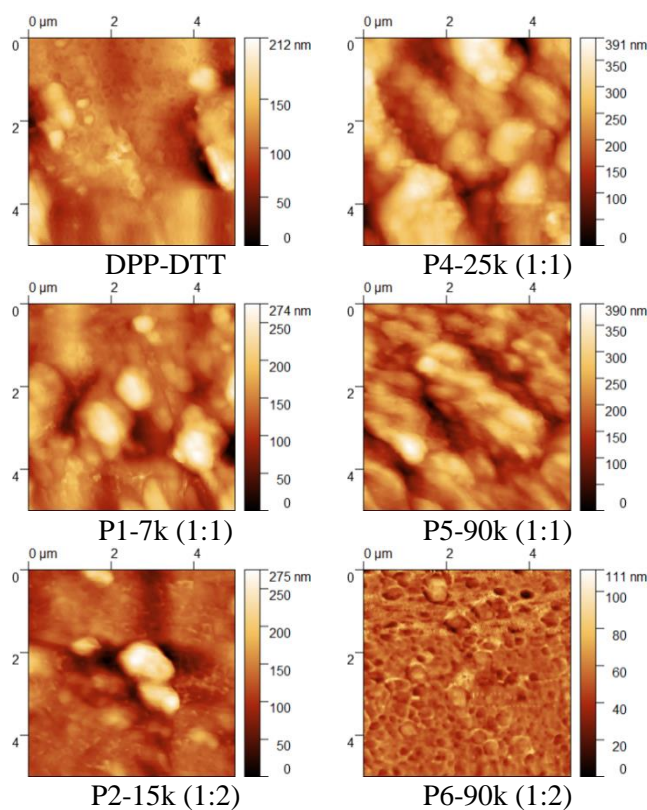


Figura 5.12 Imaginile SEM ale filmelor organice depuse prin MAPLE.

Și în imaginile AFM (Figura 5.13) se observă aceleași agregate și structuri fibrilare prezente și în imaginile SEM. Parametrii de rugozitate au fost extrași din analizele AFM, valorile acestora fiind introduse în Tabelul 5.3.



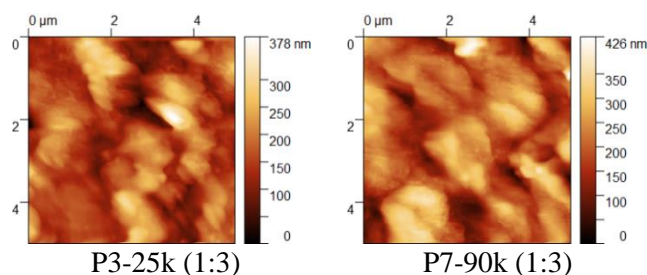


Figura 5.13 Imaginile AFM ale filmelor organice depuse pe ITO/PEDOT:PSS.

În cele ce urmează, valorile RMS vor fi analizate în comparație cu raportul DPP-DTT:C60 și numărul de pulsuri laser: i) Pentru probele DPP-DTT (27 nm), P4 (64 nm) și P3 (53 nm) depuse cu același număr de pulsuri (25000), adăugarea de C60 duce la creșterea valorilor RMS, în timp ce creșterea raportului masic de la 1:1 la 1:3 favorizează scăderea valorilor RMS; ii) Pentru probele P1 (30 nm), P2 (35 nm) și P3 (53 nm) s-a constatat că atunci când ambii parametri experimentali au fost crescuți, s-a obținut o creștere a RMS-ului pentru proba P3 în raport 1:3 și cu număr mai mare de pulsuri (25000); iii) Pentru probele P1 (30 nm), P4 (64 nm) și P5 (54 nm) cu același raport 1:1 și număr diferit de pulsuri, o creștere semnificativă pentru RMS s-a înregistrat în cazul stratului depus cu 25000 pulsuri (P4). În schimb, un număr de 90000 pulsuri a dus la scăderea RMS-ului în cazul probei P5; iv) Pentru probele P5 (54 nm), P6 (61 nm) și P7 (66 nm) depuse la 90000 pulsuri, dar cu rapoarte diferite, s-a constatat o creștere a valorilor RMS odată cu creșterea raportului masic.

Pe baza informațiilor prezentate, se poate spune că mărirea cantității de fulerenă și a numărului de pulsuri laser influențează parametrii de rugozitate determinați pe filmele organice. Cu toate acestea, creșterea raportului DPP-DTT:C60 nu afectează semnificativ valorile RMS-ului. Datorită dimensiunii reduse a moleculei de C60 în comparație cu cea a lui DPP-DTT, lanțurile polimerului conjugat favorizează o mai bună dispunere a moleculelor fullerenei în interiorul și la suprafața filmului.

Caracteristicile J-V înregistrate la iluminare sunt prezentate în Figura 5.14. De asemenea, valorile parametrilor electrici: V_{OC} , J_{SC} , P_{max} și factorul de umplere (FF) pentru fiecare structură sunt ilustrate în Tabelul 5.4.

Așa cum s-a raportat în diferite studii, valoarea V_{OC} poate fi influențată de interfața donor/acceptor, intensitatea luminii, stări de defecte, cristalinitate, morfologie [53,54]. Pentru proba P1, cea mai subțire, s-a înregistrat cea mai mică valoarea V_{OC} . S-a observat că indiferent de raportul dintre componenți sau grosimea straturilor organice, cea mai semnificativă creștere pentru V_{OC} s-a obținut pentru probele cu un număr mai mare de pulsuri laser. În literatură, s-a raportat un rezultat similar în ceea ce privește influența grosimii straturilor organice asupra V_{OC} -ului și pentru structurile pe bază de alt polimer conjugat și derivat fullerenic, P3HT:PC71BM [55].

În ceea ce privește parametrul J_{SC} , cu excepția probei P2, în cazul tuturor probelor s-a înregistrat o creștere treptată. Toate filmele mai groase (P5-P7) prezintă valori asemănătoare pentru J_{SC} , iar acestea sunt mai mari decât cele pentru filmele mai subțiri (P1-P4). În proba P3 cu raportul 1:3, conținutul redus de DPP-DTT și grosimea stratului duc la o absorbție mai slabă având ca rezultat un număr mai mic de excitoni generați în stratul activ.

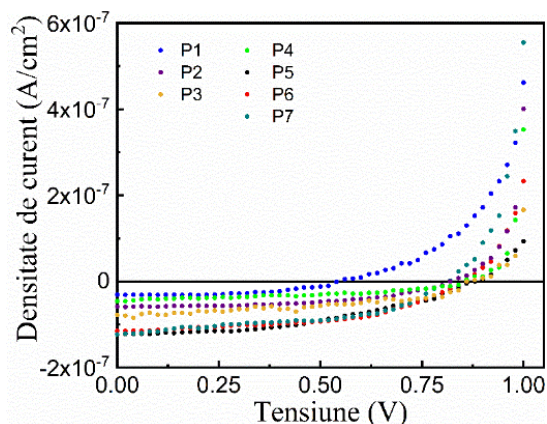


Figura 5.14 Caracteristicile J-V ale structurilor pe bază de amestec.

Proba P2 prezintă cea mai bună P_{\max} dintre filmele mai subțiri, iar pentru P6 s-au înregistrat cei mai buni parametri electrici dintre toate probele investigate. Astfel, se poate spune că adăugarea de C60 favorizează apariția unei interfețe mai largi între polimerul conjugat și fullerena. Creșterea cantității de C60 mărește interfața, dar și grosimea stratului. Odata cu grosimea, crește și rugozitatea care afectează transportul purtătorilor de sarcină.

Tabelul 5.4 Parametrii electrici ai structurilor realizate prin MAPLE.

Proba	V_{oc} [V]	J_{sc} [A]	P_{\max} [W]	FF
P1	0.54	3×10^{-8}	8.8×10^{-9}	0.54
P2	0.86	7.8×10^{-8}	2.9×10^{-8}	0.43
P3	0.86	4.7×10^{-8}	1.7×10^{-8}	0.42
P4	0.82	5.9×10^{-8}	2.5×10^{-8}	0.52
P5	0.88	1.2×10^{-7}	4.6×10^{-8}	0.44
P6	0.86	1.1×10^{-7}	5×10^{-8}	0.53
P7	0.82	1.2×10^{-7}	4.7×10^{-8}	0.48

În ceea ce privește FF , toate probele investigate prezintă valori similare, între 0.42 și 0.54. Cea mai mare valoare a FF a fost obținută pentru proba P1 (cea mai subțire și cu o rugozitate mai mică). Rezultatul se justifică având în vedere că în celulă organică valoarea FF este strâns legată de mobilitatea purtătorilor de sarcină, de grosimea stratului activ și de morfologia interfețelor [56]. Chiar dacă valorile parametrilor electrici sunt mici în comparație cu valorile raportate în alte lucrări cu filmele pe bază de cei doi compuși depuși prin spin-coating [40,44,32], aceștia pot fi îmbunătățiți prin modificarea parametrilor experimentali în timpul depunerii MAPLE.

5.3 Strat-uri binare și ternare pe bază de ZnPc

Ftalocianina de zinc (ZnPc) face parte din categoria de compuși organici cu conducție de tip p, prezintă o bună mobilitate a purtătorilor sarcină și este folosită pe scară largă datorită proprietăților sale de absorbție [4,5].

În ceea ce privește selectarea acceptorului, C60 este de asemenea caracterizată de o bună mobilitate a purtătorilor de sarcină și este adesea folosită la fabricarea OPV-urilor, însă, dezavantajul acesteia este solubilitatea scăzută în cei mai comuni solvenți. De aceea s-a trecut la folosirea compușilor mai solubili. [6,6]-fenil C71 butiric acid metil ester-ul (PC70BM) este un derivat fulerenic [57,40,44] și spre deosebire de C60 prezintă o absorbție bună în domeniul vizibil și poate contribui, pe lângă donor, la procesul de generare de excitoni în heterojuncțiune [58].

Rubrenul (5,6,11,12-tetrafenilnaftacen), precum ftalocianina, este un compus organic cu moleculă mică, caracterizat de o lungime mare de difuzie a excitonilor și o mobilitate a

purtătorilor de sarcină mai bună (comparativ cu alte organicele), fiind promițator în aplicații OFET, dar și în celule fotovoltaice organice [59,60].

Prin fabricarea heterojoncțiunilor de volum binare (**D:A**) și ternare (**D₁:D₂:A**) pe bază de ZnPc (**D₁**) și derivați ai fullerenei (**A**), s-a studiat influența compușilor fullerenicici asupra proprietăților filmelor, dar și efectul adăugării celui de-al doilea donor (**D₂**), rubrenul, asupra parametrilor electrice ai structurilor fotovoltaice.

5.3.1 Date experimentale

Structurile fotovoltaice au fost realizate folosind sticlă/ITO ca substrat conductor transparent. Pentru a reduce contaminarea cu carbon și pentru a îmbunătăți aderența filmelor, substratul a fost tratat timp de 10 minute în plasmă de oxigen la o presiune de 0.6 mbar. Substratul a fost apoi acoperit cu un strat de PEDOT:PSS (~40 nm) prin centrifugare.

În depunerea MAPLE a fost folosit același laser cu excimer descris în subcapitolul 4.1. Țintele înghețate au fost realizate dizolvând compuși organici în DMSO. Concentrația amestecurilor a fost de 3% *m/v* (masă/volum). Amestecurile binare și ternare au fost obținute în raport de 1:1, respectiv, 1:1:1 între compuși. Pentru a preveni descompunerea materialelor, s-a lucrat cu o fluență laser joasă (300 mJ/cm²). Ceilalți parametri experimentali au fost menținuți constanți în toate depunerile (4 x 10⁻⁴ mbar presiunea din camera de depunere, 5 cm distanța dintre țintă și probă, 10 Hz frecvența laserului).

Numărul de pulsuri folosit a fost de 50 K pentru ZnPc și 100 K pentru amestecurile binare și ternare. Straturile organice pe bază de ZnPc, ZnPc:C60, ZnPc:PC70BM și ZnPc:rubren:PC70BM au fost realizate pe substraturi de ITO/PEDOT:PSS, sticlă și Si, iar probele au fost indexate după cum urmează: ZnPc (un singur component), ZnPc:C60 (P1), ZnPc:PC70BM (P2), ZnPc:rubrene:PC70BM (P3), având compozițiile și condițiile experimentale prezentate în Tabelul 5.5.

Grosimea straturilor a fost estimată folosind un profilometru, rezultând grosimi de 105 nm pentru ZnPc, 300 nm pentru P1, 180 nm pentru P2 și 285 nm pentru P3.

Tabelul 5.5 *Straturile organice depuse prin MAPLE, compoziția, raportul dintre componente și numărul de pulsuri folosite în depunerea fiecărui strat.*

Proba	Compoziția	Raportul	Numărul de pulsuri laser
P0	ZnPc	1	50 K
P1	ZnPc:C60	1:1	100 K
P2	ZnPc:PC70BM	1:1	100 K
P3	ZnPc:rubren:PC70BM	1:1:1	100 K

Proprietățile vibraționale ale filmelor subțiri au fost investigate prin spectroscopie FTIR în domeniul 500-1900 cm⁻¹. Proprietățile structurale au fost investigate prin XRD în geometrie Bragg-Bretano cu radiația monocromatizată CuK_{α1} ($\lambda = 1.4506 \text{ \AA}$). Difractogramele au fost înregistrate în intervalul 5°- 40° cu mărimea pasului de 0.04° și 2.5 s/pas. Proprietățile optice ale straturilor organice au fost analizate prin spectroscopie UV-Vis și PL. Proprietățile morfologice ale filmelor au fost investigate prin SEM și AFM.

Pentru a efectua măsurători electrice, un electrod de Al a fost depus prin evaporare deasupra filmelor organice [61]. Caracteristicile I-V ale structurii fotovoltaice au fost înregistrate la temperatura camerei, la iluminare 1.5 A.M.

5.3.2 Rezultate

Deși filmele sunt foarte subțiri, în Figura 5.15 se observă că vibrațiile caracteristice ZnPc -ului apar în toate probele investigate. Maximul de la ~ 728 cm⁻¹ apare datorită vibrațiilor de deformare în afara planului ale legăturii C-H; la 1060 și 1168 cm⁻¹ este vizibilă vibrația de îndoire a legăturii C-H; 1092, 1117 și 1287 cm⁻¹ sunt asociate vibrațiilor de îndoire în plan ale

legăturilor C-H; la 1332 cm^{-1} apare vibrația de întindere în plan asociată pirolului; la 1413 și 1455 cm^{-1} apar vibrațiile de întindere ale legăturii izoindolice; 1487 și 1606 cm^{-1} apar datorită vibrațiilor de întindere ale benzenului C=C [7].

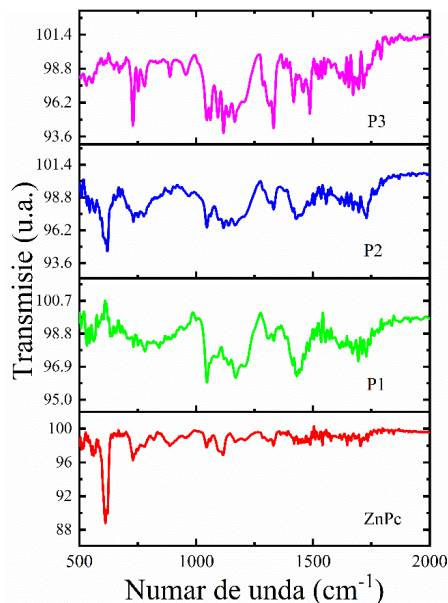


Figura 5.15 Spectrele FTIR ale straturilor organice depuse pe substrat de Si.

Spectrul FTIR pentru probele P1, P2 și P3 prezintă și vibrații specifice celorlalți compuși utilizați: a) maximele de la 526 , 574 și 1418 cm^{-1} sunt asociate C60-ului [62]; b) maximele de la 1429 și 1735 cm^{-1} sunt specifice PC70BM-ului [63]; c) maximele de la 699 și 772 cm^{-1} apar datorită vibrațiilor de deformare în afara planului ale legăturii C-H, cele de la 909 și 968 cm^{-1} apar datorită vibrațiilor de deformare în afara planului ale legăturii C-H, iar 1436 și 1495 cm^{-1} apar datorită vibrațiilor de întindere ale legăturii C=C în scheletul acil al inelului benzenic specific rubrenului [64].

În difractogramele XRD din Figura 5.16 se observă un maxim intens situat la 7° specific ZnPc-ului în toate filmele [65], dar și alte maxime (13.8° , 20.5° , 27.5° și 34.5°) ale ZnPc-ului, dar mai slabe din cauza grosimii reduse. Aceste rezultate sugerează că straturile organice depuse prin MAPLE prezintă o anumită cristalinitate, nefiind amorfe. De asemenea, difractogramele probelor P2 și P3 ilustrează un maxim la 24° , maxim care apare datorită prezenței lui PC70BM în film [66].

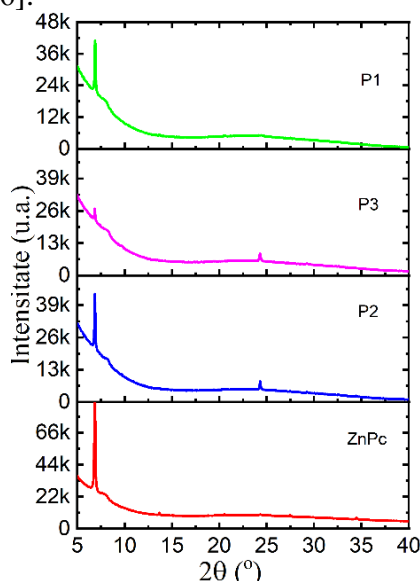


Figura 5.16 Spectrele XRD ale straturilor organice depuse pe substrat de sticlă.

Sp spectrele UV-Vis (Figura 5.17) evidențiază pentru toate filmele depuse o bandă de absorbție specifică ftalocianinelor, banda Q constând dintr-un maxim la ~690 nm și unul mai mic la ~640 nm [67]. Banda slabă care apare la ~730 nm este considerată o sub-bandă a benzii Q și a fost în general raportată ca fiind vizibilă după aplicarea unui tratament termic (150°C) unor filme de ZnPc [67].

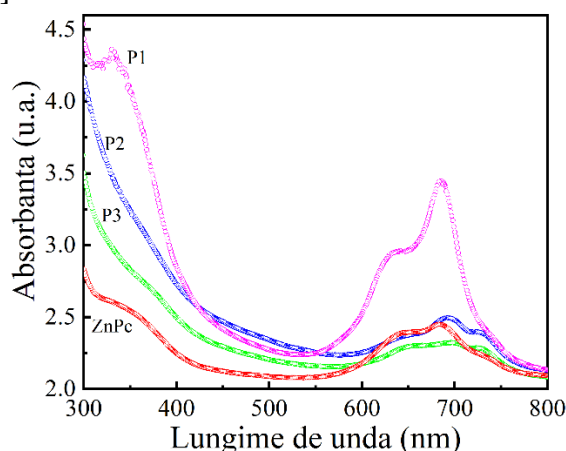


Figura 5.17 Spectrele UV-Vis ale probelor realizate pe substrat de sticlă.

Banda de absorbție din UV, caracteristică ftalocianinelor, banda B (Soret) prezintă un maxim la ~360 nm și indică prezența monomerilor. Benzile B și Q apar datorită tranzițiilor $\pi-\pi^*$, cu un moment dipolar în planul moleculei [65,67,68]. Pentru proba P1, vizibilă este și banda de absorbție cu un maxim la ~335 nm, determinat de prezența fullerenei C60 [69]. Prin adăugarea compușilor fulerenici pe lângă ZnPc apar următoarele modificări: a) banda de absorbție de la 640 nm din ftalocianină [65] este deplasată spre lungimi de undă mai mici în P1 (datorită prezenței C60-ului), și spre lungimi de undă mai mari în P2 și P3 datorită lui PC70BM; b) banda de absorbție cu maximumul la ~730 nm devine vizibilă datorită prezenței PC70BM-ului. Totuși, din cauza absorbției puternice a ZnPc-ului, maximele de la ~380 nm și ~480 nm asociate PC70BM-lui [70] și cele de la ~460 nm, 500 nm și 550 nm [71] specifice rubrenului nu sunt vizibile în spectrele UV-Vis.

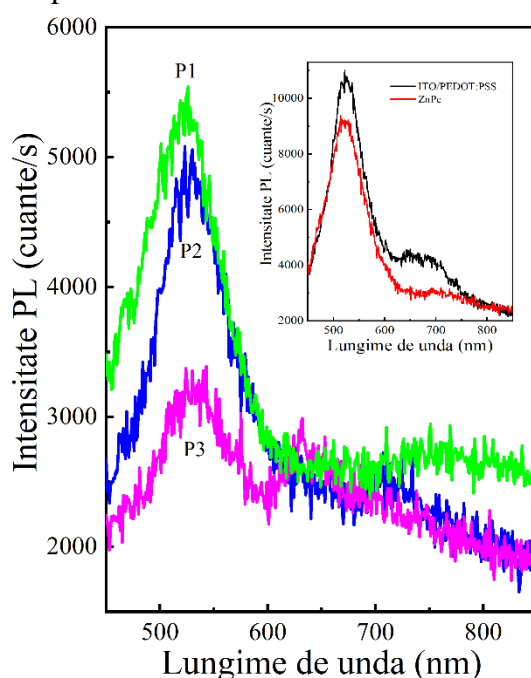


Figura 5.18 Spectrele de fotoluminescență ale probelor realizate pe substrat ITO/PEDOT:PSS ($\lambda=435$ nm).

Măsurătorile PL au fost realizate pe filmele depuse pe substratul de ITO/PEDOT:PSS. Spectrul PL din Figura 5.18 pentru ITO/PEDOT:PSS prezintă o bandă intensă și relativ îngustă cu maximul la ~530 nm, și o bandă slabă și largă cu maxime la ~650 și 690 nm. După cum se poate vedea, spectrele PL ale tuturor filmelor investigate sunt dominate de emisia substratului ITO/PEDOT:PSS (cu maxim la ~530 nm). Celelalte benzi de emisie slabe sunt caracteristice fiecărui compus organic: ~730 nm pentru ZnPc [72], ~750 nm pentru C60 [73], ~710 nm pentru PC70BM [74] și ~630 nm pentru rubren [75]. În cazul amestecurilor binare și ternare, spectrele PL pun în evidență efectul de stingere al emisiei.

Imaginile optice ale filmelor depuse prin MAPLE sunt prezentate în Figura 5.19 și ilustrează o suprafață caracterizată de picături, această fiind o morfologie specifică metodei de depunere. Toate filmele evidențiază un proces de aglomerare, însă acesta este mai vizibil în straturile binare și ternare datorită solubilității mai scăzute ale compușilor C60 și rubren.

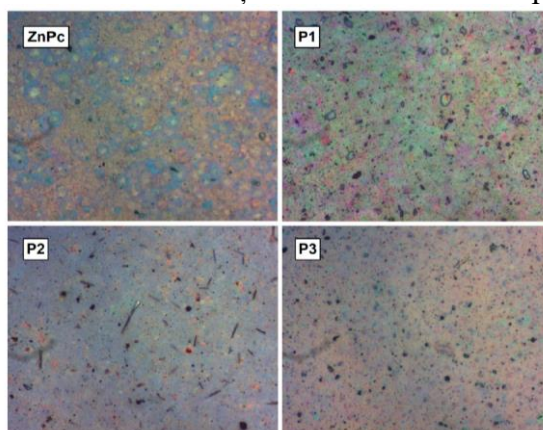


Figura 5.19 Imaginile optice ale filmelor depuse pe substrat de sticlă ($150 \mu\text{m} \times 120 \mu\text{m}$).

În imaginile SEM din Figura 5.20 este vizibilă o morfologie globulară pentru probele ZnPc, P2 și P3, și una sub formă de așchii pentru proba P1. Din imaginile AFM (Figura 5.21) au fost identificați parametrii de rugozitate (RMS/Ra): 22/16 nm pentru proba ZnPc, 39/27 nm pentru proba P1, 18/14 nm pentru proba P2 și 30/17 nm pentru proba P3.

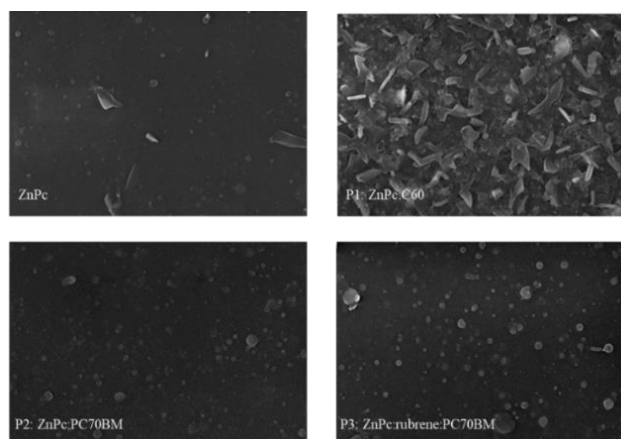


Figura 5.20 Imaginile SEM ale filmelor organice depuse pe substrat de Si.

Stratul de ZnPc se caracterizează prin prezența unor grăunți mari, fiind o morfologie tipică acestui material chiar și în cazul filmelor depuse prin diferite metode, inclusiv prin MAPLE [30,76]. Rugozitatea mai mare în cazul probei P1 (morfologia sub formă de așchii) poate fi explicată luând în considerare solubilitatea mai mică a C60 față de PC70BM și grosimea stratului. Rugozitatea probei P2 este asemănătoare cu cea a probei ZnPc. Rugozitatea probei P3 a crescut probabil datorită adăugării celui de-al treilea compus organic, rubrenul.

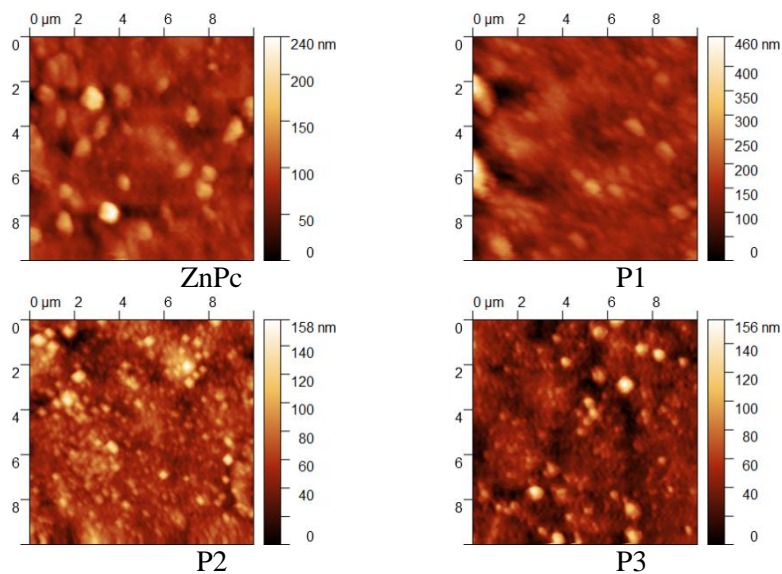


Figura 5.21 Imaginile AFM ale filmelor organice depuse pe substrat ITO/PEDOT:PSS.

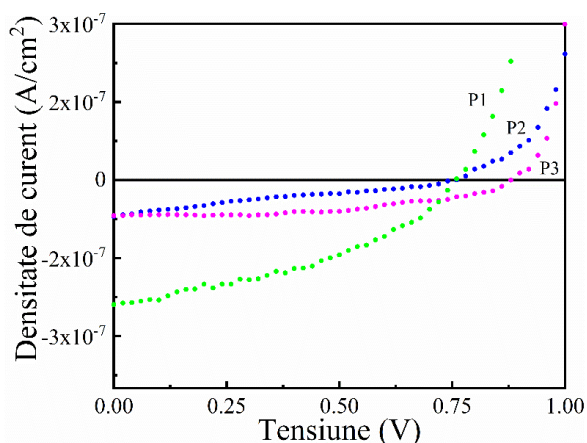


Figura 5.22 Caracteristicile J-V ale structurilor pe bază de straturi organice depuse pe ITO/PEDOT:PSS.

Caracteristicile J-V au fost înregistrate la iluminare (Figura 5.22). În Tabelul 5.6 sunt introduse valorile parametrilor electrici extrași din caracteristicile J-V: V_{OC} , J_{SC} și P_{max} pentru fiecare structură realizată.

Tabelul 5.6 Parametrii electrici ai straturilor depuse prin MAPLE.

Proba	V_{OC} [V]	J_{SC} [A]	P_{max} [W]
P1	0.76	2.5×10^{-7}	5.6×10^{-8}
P2	0.74	6.9×10^{-8}	1.2×10^{-8}
P3	0.88	6.9×10^{-8}	3.1×10^{-8}

Probele P1 și P2 care conțin amestecurile binare (ZnPc și C60, respectiv, de ZnPc și PC70BM) prezintă o valoare similară pentru V_{OC} . Motivele pentru care proba P1 are cea mai mare valoare a J_{SC} pot fi următoarele: a) absorbția mare în stratul de C60, o mare parte din lumină fiind absorbită în stratul activ; b) existența unei mici diferențe între orbitalii LUMO ai C60 și ZnPc ($\Delta E = 0.4$ eV, $E_{LUMO} = 3.7$ eV, $E_{LUMO, ZnPc} = 3.3$ eV [30, 77]) în comparație cu cei ai PC70BM-ului și ZnPc-ului ($\Delta E = 0.7$ eV, $E_{LUMO, PC70BM} = 4$ eV [78]). Chiar dacă probele P2 și P3 au aceeași valoare a J_{SC} , prin adăugarea rubrenului, are loc creșterea V_{OC} , de la 0.74 V pentru proba P2, la 0.88 V pentru proba P3. Un rezultat similar s-a observat și pentru structurile fotovoltaice cu straturi binare și ternare cu compuși diferiți [79,80]. Creșterea valorii V_{OC} este asociată unui aranjament energetic mai bun între compușii organici, unde nivelul HOMO al

celui de-al doilea donor este mai scăzut decât cel al primului donor. Orbitalul HOMO al rubrenului are valoarea $E_{\text{HOMO, rubren}} = 5.4 \text{ eV}$ [81]), pentru ZnPc valoarea $E_{\text{HOMO, ZnPc}} = 5.2 \text{ eV}$ [80], iar pentru PC70BM, $E_{\text{HOMO, PC70BM}} = 6 \text{ eV}$ [78]. Valoarea J_{SC} nu este foarte mare, probabil datorită stingerilor ne-radiative ale excitonilor și datorită morfologiei (rugozitate mare) care afectează drumul parcurs de purtătorii de sarcină către electrozi [82].

5.4 Straturi binare și ternare pe bază de derivați perilendiimidici depuse prin MAPLE

În această lucrare, au fost obținute heterostructuri organice binare (**D:A**) și ternare (**D:A₁:A₂**) pe bază de ZnPc, C60 și AMC14 (Figura 5.23). Compușii ZnPc și C60 utilizați pentru depunerea filmelor subțiri au fost cei folosiți în subcapitolul 5.3. De asemenea, detaliile despre sinteza AMC14-ului se găsesc în subcapitolul 4.1.

5.4.1 Date experimentale

În depunerea MAPLE s-a folosit același laser cu excimer folosind DMSO ca solvent. Pentru toate depunerile presiunea din incintă a fost de 5×10^{-4} mbar, fluența laser de 300 mJ/cm^2 , numărul de pulsuri de 70000, distanța dintre țintă și substrat a fost de 5 cm, iar frecvența de 20 Hz. Soluțiile au fost realizate în raport de masă diferit între ZnPc (**D**), C60 (**A₁**) și AMC14 (**A₂**) folosind o concentrație de 4.5 mg/ml. Probele de referință au fost realizate pentru diferite investigații.

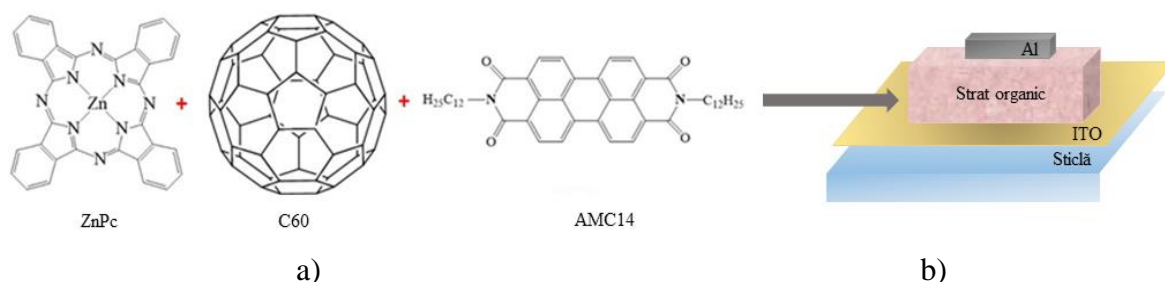


Figura 5.23 Structura chimică a materialelor: ZnPc, C60 și AMC14 (a); reprezentarea schematică a heterostructurilor organice (b).

Informații referitoare la conținutul fiecărei probe se găsesc în Tabelul 5.7. Grosimea straturilor obținute a fost estimată folosind același profilometru descris anterior. Valorile obținute au variat între 105 nm (pentru ZnPc:C60) și 405 nm (pentru AMC14).

Tabelul 5.7 Raportul, rugozitatea și grosimea straturilor organice depuse prin MAPLE.

Proba	Raport	Grosimea straturilor	RMS (nm)	Ra (nm)
ZnPc	-	295	13.7	10.7
C60	-	210	15.4	8.6
AMC14	-	405	6.7	4.3
P0-ZnPc:C60	1:1	105	11.0	7.9
P1-ZnPc:C60:AMC14	2:1:1	170	20.3	12.8
P2-ZnPc:C60:AMC14	1:1:1	150	15.0	10.7
P3-ZnPc:C60:AMC14	1:1:2	130	7.6	4.4
P4-ZnPc:AMC14	1:1	145	14.0	9

5.3.2 Rezultate

Imaginile SEM și AFM ilustrează o morfologie globulară pentru majoritatea filmele organice și o morfologie poroasă pentru filmul de ZnPc (Figurile 5.24 și 5.25) [83,57,84].

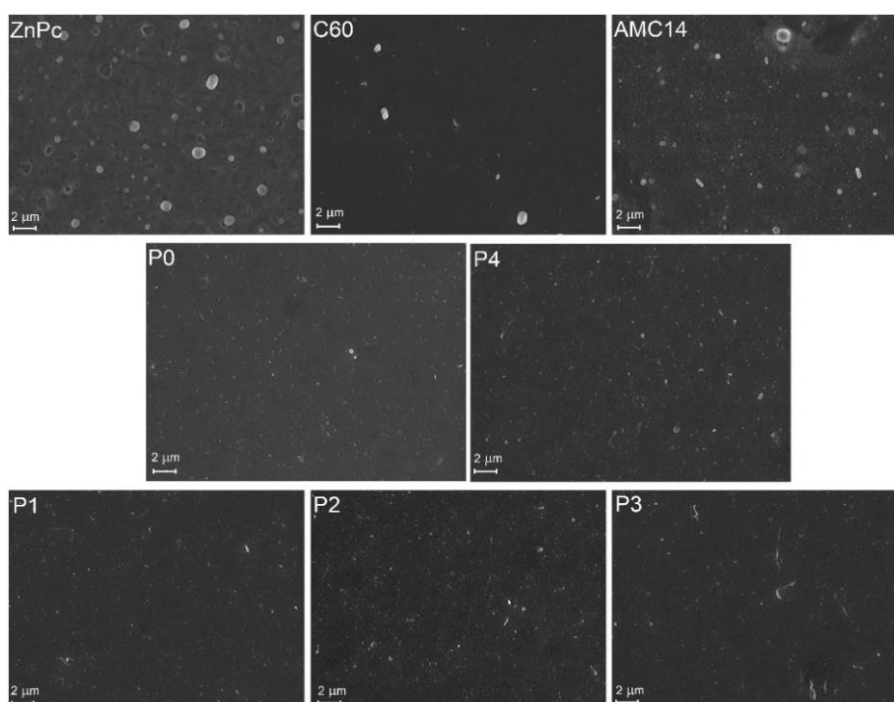


Figura 5.24 Imaginile SEM ale filmelor realizate prin MAPLE.

În cazul filmelor cu un singur component organic, creșterea grosimii duce la scăderea rugozității filmului, tendință care nu se observă și pentru straturile mixte. Filmul AMC14 are cea mai mare grosime (405 nm), dar totuși prezintă cea mai mică rugozitate (6.7 nm). Grosimea mare poate fi determinată de dispunerea moleculelor derivatului perilendiimidic, care tind să fie dispuse înclinat, nu paralel, cu suprafața substratului [85]. Cu toate acestea, din măsurătorile AFM pe filmul de AMC14 s-a obținut o suprafață netedă cu un număr mic de incluziuni (comparativ cu filmul de ZnPc). Această suprafață plană poate sugera că AMC14 se dizolvă mai bine în DMSO decât ZnPc și C60, un efect similar fiind raportat anterior pentru acest tip de compuși [86]. În ceea ce privește ceilalți doi compuși, după cum s-a raportat în literatură, fulerena nu este în general foarte solubilă, în timp ce ZnPc este una dintre cele mai solubile ftalocianine metalice [87]. Chiar dacă filmul de ZnPc prezintă clusteri pe suprafața sa (Figurile 5.24 și 5.25), aceștia sunt distribuiți uniform, ceea ce duce la o rugozitate mai mică în comparație cu filmele C60 care prezintă agregate distribuite aleatoriu pe suprafață, ducând la creșterea rugozității.

Comparând straturile binare (P0 și P4), se remarcă faptul că filmul care conține C60 este caracterizat de o grosime mai mică (105 nm) și o rugozitate mai mică (11 nm) în comparație cu valorile determinate pentru filmul cu acceptorul AMC14 (145 nm grosime și 14 nm rugozitate). Acest rezultat ar putea sugera că în interiorul filmului P0, moleculele de C60, cu un diametru de ~ 0.7 nm, sunt mai bine încorporate printre moleculele de ZnPc, cu un diametru de 1.5 nm [88,89]. Adăugarea de C60 în filmul cu un conținut mai mare de AMC14 (P3) scade atât grosimea (130 nm) cât și rugozitatea (7.6 nm) stratului. Proba P1, care conține o cantitate mai mare de ZnPc, prezintă cea mai mare rugozitate (20.3 nm), dar și cea mai mare grosime (170 nm) dintre straturile realizate în amestec binar și ternar. În ceea ce privește probele P1-P3, rugozitatea scade odată cu scăderea concentrației de ZnPc.

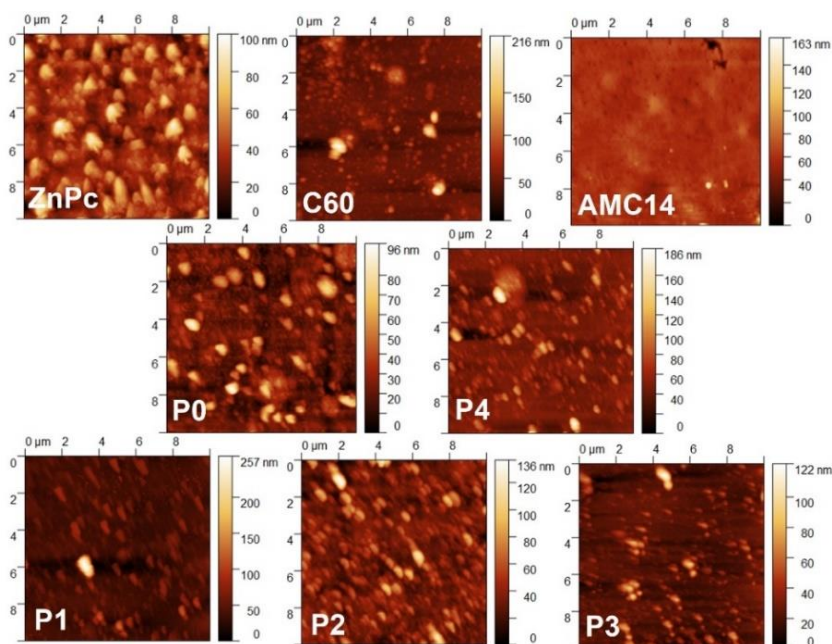


Figura 5.25 Imaginile AFM ale filmelor depuse prin MAPLE.

Spectroscopia FTIR (Figura 5.26) relevă faptul că spectrele filmelor în amestec depuse prin MAPLE prezintă vibrațiile specifice compușilor ZnPc și AMC14. Spectrul FTIR pentru ZnPc prezintă o bandă la $\sim 724 \text{ cm}^{-1}$ datorită legăturii C-H (deformare în afara planului); la 1063 și 1167 cm^{-1} specifice vibrațiilor de deformare ale legăturii C-H; la 750 , 1092 , 1117 și 1286 cm^{-1} apar vibrațiile de deformare în plan ale legăturii C-H; la 1328 cm^{-1} apare vibrația de întindere în plan a grupării pirol; 1412 și 1451 cm^{-1} sunt caracteristice vibrațiilor de întindere ale legăturii izoindolice; la 1488 cm^{-1} este identificată vibrația de întindere a benzenului C=C. De asemenea, a fost confirmată și structura derivatului perilendiimidic AMC14. La 730 , 775 , 808 și 862 cm^{-1} apar vibrațiile de îndoire ale legăturii C-H; la 1338 și 1366 cm^{-1} apar vibrațiile de întindere ale legăturii C-N; la 1595 cm^{-1} apare vibrația de întindere a legăturii C=C specifică compușilor aromatici. La 1656 cm^{-1} apare vibrația legăturii C=O (întindere asimetrică în afara planului a grupării imidă), iar la 1696 cm^{-1} este vizibilă vibrația legăturii C=O (întindere asimetrică în plan a grupării imidă). La 2851 cm^{-1} este identificată vibrația legăturii C-H (întinderea grupării alifatică) și la 2925 cm^{-1} apare vibrația legăturii C-H (întinderea grupării aromatice) [7,90-92].

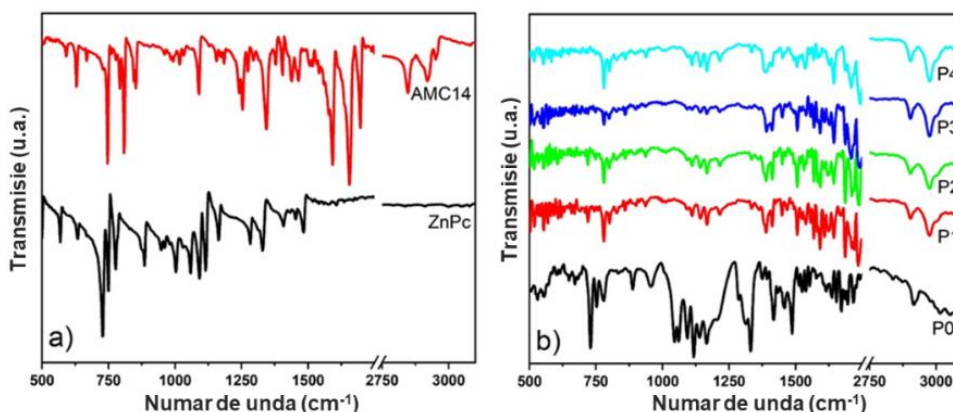


Figura 5.26 Spectrele FTIR ale straturilor a) ZnPc și AMC14 și b) ale straturilor mixte.

Vibrațiile specifice moleculelor de fulerenă (525 cm^{-1} , 575 cm^{-1} , 1181 cm^{-1} , 1428 cm^{-1} [62]) nu au fost identificate, iar cauzele ar putea fi grosimilor filmelor, neuniformitatea straturilor și concentrația scăzută de material organic din țintă.

Spectrul UV-Vis al stratului de ZnPc (Figura 5.27a) prezintă două benzi de absorbție, specifice ftalocianinelor. Banda B (Soret) (sub 400 nm) relevă un maxim la ~ 340 nm, în timp banda Q (între 600 nm și 800 nm) prezintă două maxime ~ 630 nm și ~ 690 nm. De asemenea, stratul AMC14 prezintă o absorbție bună în domeniul vizibil, complementară ZnPc-ului. În spectrul UV-Vis al AMC14 pot fi observate benzile de absorbție caracteristice perilendiimidelor, datorită tranzițiilor electronice ale moleculelor individuale și datorită interacțiilor π - π din interiorul ansamblului perilendiimidic, cu două maxime la ~490 nm (tranziție 0 \rightarrow 1) și la ~540 nm (tranziție 0 \rightarrow 0) [93,94]. Deplasarea către lungimi de undă mai mari poate fi asociată cu agregarea moleculelor în film și este specifică cromoforilor perilendiimidici [95]. Benzile de absorbție specifice fullerenei nu au fost identificate, probabil pentru că acest compus prezintă în general o absorbție slabă în intervalul de lungimi de undă mici [96].

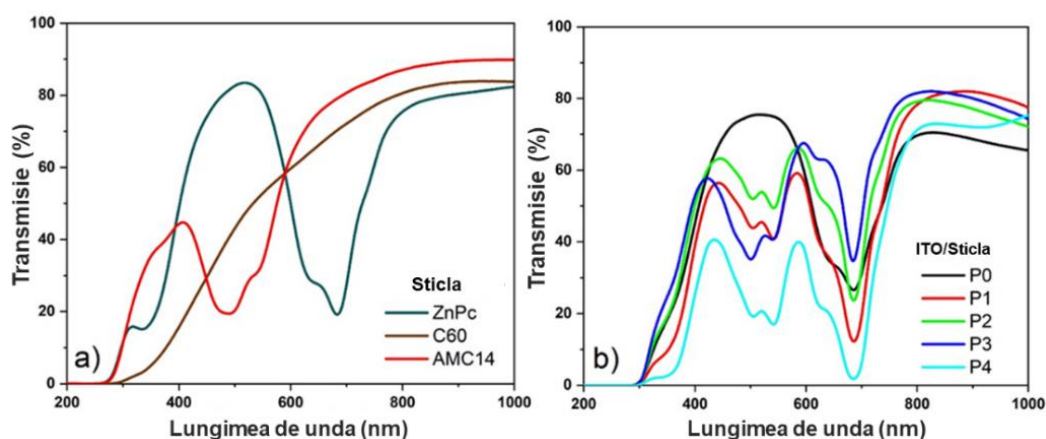


Figura 5.27 Spectrele UV-Vis ale straturilor depuse pe sticlă a) ZnPc, C60 și AMC14 și b) ale straturilor mixte depuse pe ITO.

Benzile de absorbție în vizibil caracteristice ZnPc și AMC14 au fost identificate și în spectrele UV-Vis ale straturilor mixte depuse pe ITO (Figura 5.27b), intensitatea benzilor fiind o consecință a grosimii filmelor și a raportului dintre compuși. Spectrul UV-Vis al probei P4 ce conține ZnPc și AMC14 în proporție egală prezintă benzile de absorbție cele mai intense și are o grosime de 145 nm. O altă observație este aceea ca maximele de absorbție (de la 490 nm și 540 nm) atribuite acceptorului sunt inversate din punct de vedere al intensității (exceptând stratul P3 cu cel mai mare conținut de AMC14). Această inversare este caracteristică compușilor perilendiimidici și apare atunci când există o suprapunere sau o pliere a moleculelor, fiind un indicator de agregare [95,97,98]. De asemenea, mai poate însemna ca se formează dimeri în loc de oligomeri [99]. Luând în considerare că din măsurătorile AFM, proba P3 prezintă cea mai mică rugozitate, se poate spune că acest film prezintă cel mai scăzut grad de agregare al moleculelor. Spectrele UV-VIS au demonstrat că prezența AMC14-ului pe lângă ZnPc poate îmbunătăți proprietățile de absorbție ale luminii.

Din literatură se cunoaște că materialele organice folosite prezintă maxime de emisie la lungimi de undă < 600 nm (AMC14) și > 600 nm (ZnPc, C60, AMC14). De aceea s-au înregistrat spectrele PL la două lungimi de undă (335 nm și 435 nm) [83,23,73]. Pentru o atribuire mai bună a maximelor de emisie ale straturilor mixte realizate pe substrat de ITO, acestea au fost comparate cu stratul de AMC14, dar depuse pe substrat de Si (Figura 5.28). Dacă la excitare cu 335 nm nu au fost evidențiate benzi de emisie, la excitarea cu $\lambda_{exc} = 435$ nm se evidențiază două maxime la ~ 650 nm și 690 nm specifice compusului AMC14 [84]. Spectrele PL ale straturilor mixte depuse pe ITO sunt dominate de emisia substratului, prin urmare banda de emisie a compusului AMC14 este mai slabă. Această bandă este mai bine evidențiată în spectrele de emisie ale straturilor cu cel mai mare conținut de acceptor AMC14

(P3 și P4). În cazul probelor care conțin ambii acceptori C60 și AMC14, intensitatea maximului crește odată cu creșterea conținutului de AMC14 (de la P1 la P3). După cum s-a observat și în spectrele UV-VIS, o deplasare către lungimi de undă mai mari a maximului de emisie este evidențiată și în spectrele de fotoluminescență sugerând interacțiuni între cromoforii moleculelor învecinate.

Spectrele PL evidențiază efectul de stingere al emisie asociat AMC14-ului după ce acesta este amestecat cu ceilalți compuși organici. După cum s-a raportat deja în literatură pentru derivații perilenici, procesul de agregare poate induce, de asemenea, stingerea emisie [93,100].

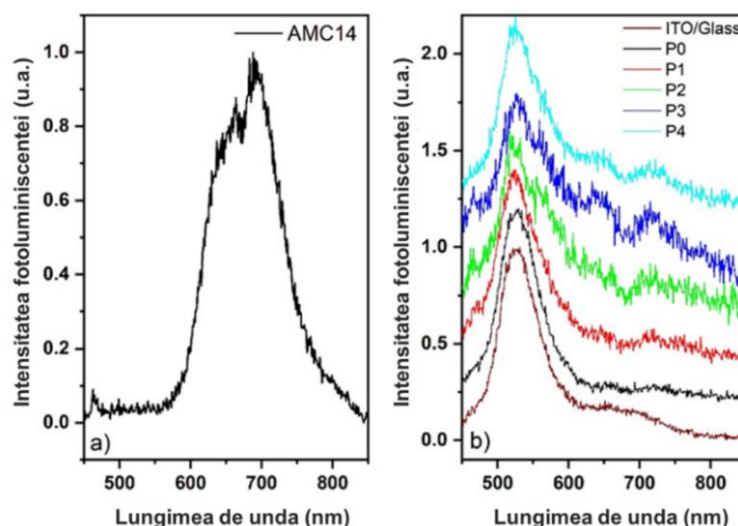


Figura 5.28 Spectrele de fotoluminescență ($\lambda_{exc}=435\text{ nm}$) ale stratului de AMC14 depus pe substrat de Si (a) și ale filmelor mixte depuse pe substrat de sticlă/ITO (b).

Caracteristicile J-V au fost înregistrate la întuneric și la iluminare. Heterostructurile realizate au prezentat proprietăți de redresor, după cum se poate observa din forma curbelor la întuneric (Figura 5.29a,b). Prin adăugarea acceptorului perilen diimidic, al treilea component, s-a observat o îmbunătățire a valorilor densității de curent, spre deosebire de valoarea obținută pentru structura pe bază de P0 care conține doar C60 ($1.9 \times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$ la o tensiune aplicată de 0.5 V). Această îmbunătățire depinde de concentrația de AMC14 ($3.2 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ pentru P1 având 25% AMC14 și $3.8 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ pentru P2 având 33% AMC14). Astfel, se poate spune că AMC14 influențează transportul și colectarea purtătorilor de sarcină. În mod surprinzător, heterostructura realizată cu stratul P3 este caracterizată de o densitate mai scăzută de curent ($5.9 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$) comparativ cu P2, în ciuda faptului că stratul P3 are cea mai mică rugozitate (RMS=7.6 nm). Acest lucru ar putea însemna că morfologia stratului nu joacă cel mai important rol în scăderea curentului.

Din punct de vedere energetic, nivelele HOMO ale materialelor folosite (ZnPc, C60 și AMC14) sunt plasate în cascadă facilitând transportul golurilor și colectarea lor, nivelul $\text{LUMO}_{\text{AMC14}}$ (3.44 eV) fiind mai sus pe scara energetică decât $\text{LUMO}_{\text{ZnPc}}$ (3.78 eV). După cum se poate observa, la întuneric, prezența AMC14-ului duce la o scădere a curentului atunci când concentrația sa este mai mare decât cea a primului acceptor, C60 având cea mai joasă poziție a nivelului LUMO (4.4 eV). Am presupus că al treilea compus acționează ca un canal individual de transport de electroni, fără să existe un transfer de energie sau de sarcină între acceptori (C60 și AMC14) [101].

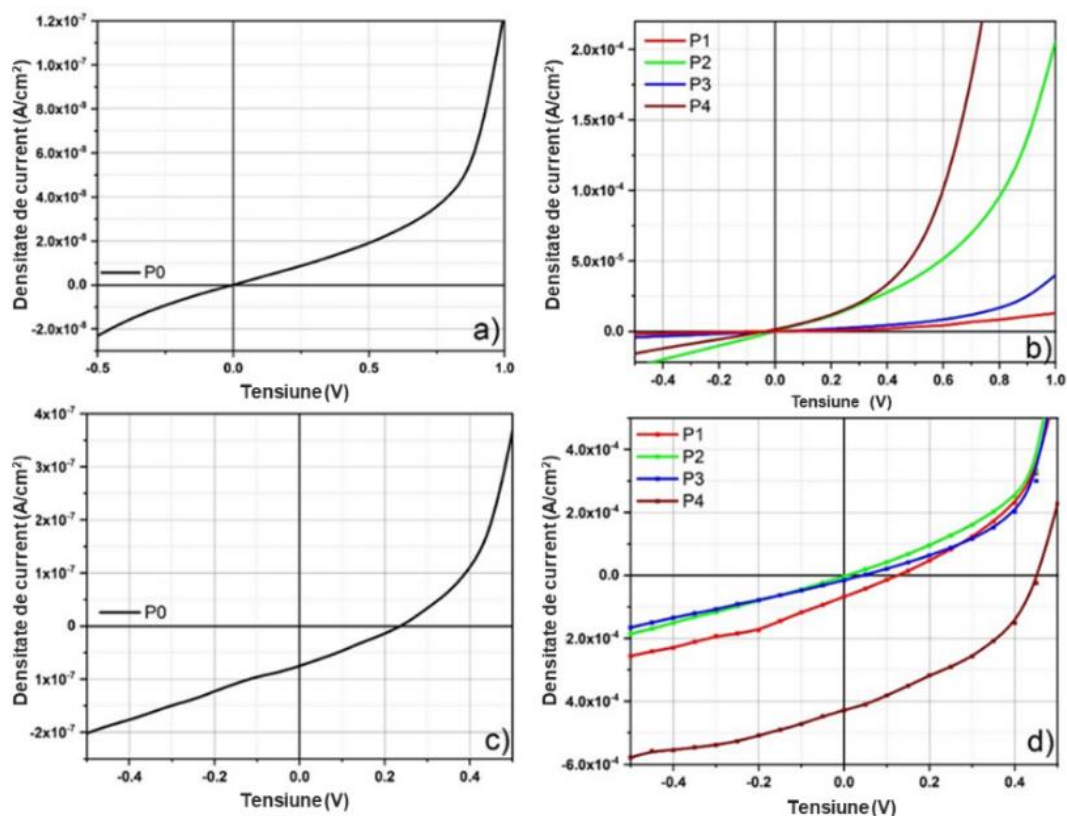


Figura 5.29 Caracteristicile J-V înregistrate la întuneric (a,b) și la iluminare (c,d) ale structurilor pe bază de filme binare și ternare depuse prin MAPLE.

Astfel, nici morfologia, nici barierele energetice nu sunt factorii determinanți care afectează transportul purtătorilor de sarcină. Motivul scăderii densității de curent ar putea fi miscibilitatea dintre ZnPc, AMC14 și C60, amestecul nefiind favorabil transportului purtătorilor de sarcină. Poate ca prin adăugarea de AMC14 într-o cantitate mare se induce un grad mare de dezordine care afectează mișcarea purtătorilor de sarcină. O valoare mai mare a densității de curent la întuneric ($5.3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$) a fost înregistrată în structura pe bază de film P4, prin înlocuirea acceptorului C60 cu AMC14.

Densitatea de curent obținută pentru heterostrucutura cu startul activ P4 ($5.3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$) care conține doar AMC14, este mult mai mare decât cea cu P0 ($1.9 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$) care conține doar C60 în ciuda faptului ca grosimea filmului P4 (145 nm) este mai mare decât cea a filmului P0 (105 nm). Acest lucru ar putea înseamna că purtătorii de sarcină trebuie să traverseze mai multe interfețe și să parcurgă un drum mai lung până la electrozi. Curentul la întuneric este rezultatul generării și recombinării purtătorilor de sarcină la diferitele interfețe. În referința [103] se menționează că mobilitatea derivaților perilenici poate fi de până la 10 ori mai mare decât a celor mai utilizați derivați ai fullerenei în structurile fotovoltaice. Prin urmare, curentul mare la întuneric ar putea să se datoreze mobilității mari a purtătorilor de sarcină în AMC14 din proba P4 comparativ cu mobilitatea purtătorilor în C60 din P0 [104]. Chiar dacă poziția LUMO în AMC14 ($E_{\text{LUMO}}=3.44 \text{ eV}$ [105]) favorizează transportul electronilor limitat de stările de captură [106], valorile densităților de curent obținute în structurile P1-P4 sugerează o influență semnificativă a acestor capcane mai ales în cazul probei P3.

Caracteristicile J-V înregistrate la iluminare ale structurilor sunt prezentate în Figurile 5.29c,d, iar parametrii electrici sunt prezentați în Tabelul 5.7. Comparând structura realizată cu filmul P0 ($J_{\text{SC}}=7.5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, $V_{\text{OC}}=0.24 \text{ V}$) cu structura pe bază de P1 apare o creștere cu ~ 3 ordine de mărime a J_{SC} -ului ($J_{\text{SC}}=6.7 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$), dar o scădere a V_{OC} -ului (0.12 V). Filmul P1 este mai gros (170 nm) și este de așteptat o absorbție mai bună în stratul activ, dar

crește astfel și drumul pe care purtătorii de sarcină îl parcurg către electrozi și apare o probabilitate mai mare de recombinare. Astfel, valoarea lui J_{SC} este determinată de captarea mai bună a luminii (prin adăugarea de AMC14 în amestec), în timp ce recombinarea purtătorilor de sarcină cauzează scăderea V_{OC} -ului. Grosimea mare a P1 în comparație cu P0 și P4 este asociată numărului mare de granițe de grăunți care favorizează recombinarea purtătorilor de sarcină.

Tabelul 5.7 Parametrii electrici ai straturilor pe bază de ZnPc, C60 și AMC14.

Proba	V_{OC} (V)	J_{SC} (A/cm ²)	P_{max} (W/cm ²)	FF	PCE (%)
P0	0.24	7.5×10^{-8}	0.3×10^{-8}	0.19	0.34×10^{-5}
P1	0.12	6.7×10^{-5}	0.2×10^{-5}	0.28	0.22×10^{-2}
P4	0.46	4.3×10^{-4}	0.7×10^{-4}	0.35	0.7

Crescând cantitatea de derivat perilenic (probele P2 și P3), procesul de fotogenerare al purtătorilor de sarcină este foarte slab. După cum s-a mai menționat, microstructura amestecului este foarte importantă, prezența C60 afectând împachetarea moleculară din interiorul filmului. Astfel, o colectare eficientă a purtătorilor de sarcină la electrozi nu a fost evidențiată pentru structura care conține mai mult C60 (proba P2). Pe de altă parte, filmul P3 realizat cu un conținut mai mic de C60 este mai subțire decât P2, ceea ce înseamnă o absorbție mai mică, dar pe de altă parte, mai puține recombinări. Această lucruri permite transportul și colectarea doar unui anumit număr de purtători de sarcină, acest proces duce la un efect fotovoltaic slab.

Cei mai buni parametri electrici s-au obținut pentru structura fabricată cu filmul P4, însemnând ca prin folosirea AMC14-ului (compus caracterizat printr-o absorbție bună în domeniul vizibil) în loc de C60, are loc o mai bună absorbție a luminii. Îmbunătățirea parametrilor celulei este semnificativă, demonstrând că în interiorul stratului s-a generat un număr mare de excitoni, care apoi au fost separați și colectați la electrozi.

5.5. Bibliografie

- [1]. C.W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 183–185, <https://doi.org/10.1063/1.96937>.
- [2]. Y. Firdaus, V.M. Le Corre, S. Karuthedath, W. Liu, A. Markina, W. Huang, S. Chattopadhyay, M.M. Nahid, M.I. Nugraha, Y. Lin, A. Seitkhan, A. Basu, W. Zhang, I. McCulloch, H. Ade, J. Labram, F. Laquai, D. Andrienko, L.J.A. Koster, T.D. Anthopoulos, Long-range exciton diffusion in molecular non-fullerene acceptors, *Nat. Commun.* 11 (2020) 5220, <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19029-9>
- [3]. G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions, *Science* 270 (1995) 1789–1791, <https://doi.org/10.1126/science.270.5243.1789>.
- [4]. Z.U. Islam, M. Tahir, W.A. Syed, F. Aziz, F. Wahab, S.M. Said, R.M. Sarker, S.H. Md Ali, M.F.M. Sabri, Fabrication and photovoltaic properties of organic solar cell based on zinc phthalocyanine, *Energies* 13 (2020) 962, <https://doi.org/10.3390/en13040962>.
- [5]. H. Jiang, P. Hu, J. Ye, R. Ganguly, Y. Li, Y. Long, D. Fichou, W. Hu, C. Kloc, Hole mobility modulation in single-crystal metal phthalocyanines by changing the metal- π/π - π interactions, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 10112–10117, <https://doi.org/10.1002/anie.201803363>.
- [6]. S. Antohe, Electrical and photovoltaic properties of tetrapyrroldiporphyrin sandwich cells, *Phys. Stat. Sol. A* 136 (1993) 401–410.
- [7]. L. Gaffo, M.R. Cordeiro, A.R. Freitas, W.C. Moreira, E.M. Giroto, V. Zucolotto, The effects of temperature on the molecular orientation of zinc phthalocyanine films, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 1366–1370, <https://doi.org/10.1007/s10853-009-4094-3>.
- [8]. R. Seoudi, G.S. El-Bahy, Z.A. El Sayed, TGA, FTIR and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes, *J. Mater. Sci.* 753 (2005) 119–126, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.06.003>.

- [9]. S. Uthayanila, P. Neeraja, Synthesis, characterization and in-vitro cytotoxic studies of 5,10,15,20 tetra pyridyl porphyrin coordinated to four [Ru (bipy)₂ Cl]⁺ groups, *Orient. J. Chem.* 31 (2015) 867–873, <https://doi.org/10.13005/ojc/310229>.
- [10]. E.F. Cosma, Comparative investigations of the absorption and fluorescence spectra of tetrapyridylporphyrine and Zn(II) tetrapyridylporphyrine, *Dig. J. Nanomater. Biostruct.* 2 (2007) 175–183.
- [11]. H. Nur, H. Hamid, S. Endud, H. Hamdan, Z. Ramli, Iron-porphyrin encapsulated in poly(methacrylic acid) and mesoporous Al-MCM-41 as catalysts in the oxidation of benzene to phenol, *Mater. Chem. Phys.* 96 (2006) 337–342, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.023>
- [12]. M.V. Martínez-Díaz, G. de la Torrea, T. Torres, Lighting porphyrins and phthalocyanines for molecular photovoltaics, *Chem. Commun.* 46 (2010) 7090–7108, <https://doi.org/10.1039/c0cc02213f>.
- [13]. T. Chikamatsu, M. Shahiduzzaman, K. Yamamoto, M. Karakawa, T. Kuwabara, K. Takahashi, T. Taima, Identifying molecular orientation in a bulk heterojunction film by infrared reflection absorption spectroscopy, *ACS Omega* 3 (2018) 5678–5684, <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00099>.
- [14]. M. Riede, C. Urich, J. Widmer, R. Timmreck, D. Wynands, G. Schwartz, W.- M. Gnehr, D. Hildebrandt, A. Weiss, J. Hwang, S. Sundarraj, P. Erk, M. Pfeiffer, K. Leo, Efficient organic tandem solar cells based on small molecules, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 3019–3028, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2013.05.037>.
- [15]. W. Chen, D.-C. Qi, H. Huang, X. Gao, A.T.S. Wee, Organic-organic heterojunction interfaces: effect of molecular orientation, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 410–424, <https://doi.org/10.1002/adfm.201000902>.
- [16]. Z. Wang, T. Miyadera, T. Yamanari, Y. Yoshida, Templating effects in molecular growth of blended films for efficient small-molecule photovoltaics, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 6369–6377, <https://doi.org/10.1021/am405740c>.
- [17]. H.J. Kim, J.W. Kim, H.H. Lee, B. Lee, J.-J. Kim, Initial growth mode, nanostructure, and molecular stacking of a ZnPc:C60 bulk heterojunction, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 4244–4248, <https://doi.org/10.1002/adfm.201200778>.
- [18]. G.S.S. Saini, S. Singhj, S. Kaur, R. Kumar, V. Sathe, S.K. Tripathi, Zinc phthalocyanine thin film and chemical analyte interaction studies by density functional theory and vibrational techniques, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009), 225006, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/22/225006>.
- [19]. M. Novotny, A. Bensalah-Ledoux, S. Guy, J. Bulir, P. Fitl, J. Vlcek, D. Zakutna, E. Maresova, P. Hubik, I. Kratochvilova, M. Vrnasta, J. Lancok, The growth of zinc phthalocyanine thin films by pulsed laser deposition, *J. Mater. Res.* 31 (2015) 163–172, <https://doi.org/10.1557/jmr.2015.379>.
- [20]. M. Mas-Montoya, R.A.J. Janssen, The effect of H- and J-aggregation on the photophysical and photovoltaic properties of small thiophene-pyridine-DPP molecules for bulk-heterojunction solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017), 1605779, <https://doi.org/10.1002/adfm.201605779>.
- [21]. S. Zakavi, S. Hoseini, The absorption and fluorescence emission spectra of mesotetra(aryl)porphyrin dications with weak and strong carboxylic acids: a comparative study, *RSC Adv.* 5 (2015) 106774–106786, <https://doi.org/10.1039/C5RA20445C>.
- [22]. M. Socol, O. Rasoga, F. Stanculescu, M. Girtan, A. Stanculescu, Effect of the morphology on the optical and electrical properties of TPyP thin films deposited by vacuum evaporation, *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* 4 (2010) 2032–2038.
- [23]. M. Szybowicz, T. Runka, M. Drozdowski, W. Bała, M. Wojdyła, A. Grodzicki, P. Piszczek, A. Bratkowski, Temperature study of Raman, FT-IR and photoluminescence spectra of ZnPc thin layers on Si substrate, *J. Mol. Struct.* 830 (2007) 14–20, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.06.026>.
- [24]. P. Powroźnik, B. Solecka, P. Pander, W. Jakubik, F.B. Dias, M. Krzywiecki, Zinc phthalocyanine sensing mechanism quantification for potential application in chemical warfare agent detectors, *Sensors* 22 (2022) 9947, <https://doi.org/10.3390/s22249947>.

- [25]. M. Socol, O. Rasoga, C. Breazu, G. Socol, N. Preda, I. Pasuk, D. Visan, I. Stavarache, F. Gherendi, M. Girtan, U. Sidwaba, Heterostructures based on small molecules organic compounds, *Dig. J. Nanomater. Biostruct.* 10 (2015) 1383–1392.
- [26]. J. Šebera, P. Fitl, J. Vlček, M. Vr̃nata, F. Fendrych, J. Kopeček, I. Kratochvílová, Interaction of selected gases with zinc phthalocyanine thin films: theoretical and experimental studies, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 64 (2013) 10202, <https://doi.org/10.1051/epjap/2013120188>.
- [27]. A. Dey, A. Singh, D. Das, P.K. Iyer, Photosensitive organic field effect transistors: the influence of ZnPc morphology and bilayer dielectrics for achieving a low operating voltage and low bias stress effect, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 32602–32609, <https://doi.org/10.1039/C6CP06481G>.
- [28]. Y. Liu, J. Zhang, G. Zhou, F. Liu, X. Zhu, F. Zhang, Electric field facilitating hole transfer in non-fullerene organic solar cells with a negative HOMO offset, *J. Phys. Chem. C* 28 (2020) 15132–15139, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05654>, 124.
- [29]. W. Tress, A. Merten, M. Furno, M. Hein, K. Leo, M. Riede, Correlation of absorption profile and fill factor in organic solar cells: the role of mobility imbalance, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 631–638, <https://doi.org/10.1002/aenm.201200835>.
- [30]. M. Socol, N. Preda, O. Rasoga, C. Breazu, I. Stavarache, F. Stanculescu, G. Socol, F. Gherendi, V. Grumezescu, N. Stefan, M. Girtan, Flexible heterostructures based on metal phthalocyanines thin films obtained by MAPLE, *Appl. Surf. Sci.* 374 (2016) 403–410, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.166>.
- [31]. M. Socol, N. Preda, C. Breazu, A. Costas, O. Rasoga, G. Petre, G. Popescu-Pelin, S. Iftimie, A. Stochioiu, G. Socol, A. Stanculescu, Macrocyclic compounds: metal oxide particles nanocomposite thin films deposited by MAPLE, *Materials* 16 (2023) 2480, <https://doi.org/10.3390/ma16062480> (Basel).
- [32]. Caricato, A.P.; Cesaria, M.; Gigli, G.; Loiudice, A.; Luches, A.; Martino, M.; Resta, V.; Rizzo, A.; Taurino, A. Poly-(3-hexylthiophene)/ [6,6]-phenyl-C61-butyric-acid-methyl-ester bilayer deposition by matrix-assisted pulsed laser evaporation for organic photovoltaic applications. *Appl. Phys. Lett.* 2012, 100, 073306
- [33]. Socol, M.; Preda, N.; Stanculescu, A.; Breazu, C.; Florica, C.; Stanculescu, F.; Iftimie, S.; Girtan, M.; Popescu-Pelin, G.; Socol, G. Organic heterostructures deposited by MAPLE on AZO substrate. *Appl. Surf. Sci.* 2017, 417, 196–203
- [34]. Visan, A.; Cristescu, R.; Stefan, N.; Miroiu, M.; Nita, C.; Socol, M.; Florica, C.; Rasoga, O.; Zgura, I.; Sima, L.E.; et al. Antimicrobial polycaprolactone/polyethylene glycol embedded lysozyme coatings of Ti implants for osteoblast functional properties in tissue engineering. *Appl. Surf. Sci.* 2017, 417, 234–243
- [35]. Zhang, Y.; Han, G.; Qin, M.; Shen, Y.; Lu, X.; Yi, Y.; Zhao, N. Spectroscopic study of charge transport at organic solid-water interface. *Chem. Mater.* 2018, 30, 5422–5428
- [36]. Yue, H.; Kong, L.; Wang, B.; Yuan, Q.; Zhang, Y.; Du, H.; Dong, Y.; Zhao, J. Synthesis and characterization of novel D-A type neutral blue electrochromic polymers containing Pyrrole[3-c]Pyrrole-1,4-Diketone as the acceptor units and the aromatics donor units with different planar structures. *Polymers* 2019, 11, 2023.
- [37]. Nishida, J.; Shigeto, S.; Yabumoto, S.; Hamaguchi, H. Anharmonic coupling of the CH-stretch and CH-bend vibrations of chloroform as studied by near-infrared electroabsorption spectroscopy. *J. Chem. Phys.* 2012, 137, 234501
- [38]. Leveugle, E.; Zhigilei, L.V.; Sellinger, A.; Fitz-Gerald, J.M.; Gogick, K.; Peman, G. Ejection of matrix-polymer clusters in matrix-assisted laser evaporation: Experimental observations. *J. Phys. Conf. Ser.* 2007, 59, 314–317.
- [39]. Li, J.; Zhao, Y.; Tan, H.S.; Guo, Y.; Di, C.-A.; Yu, G.; Liu, Y.; Lin, M.; Lim, S.H.; Zhou, Y.; et al. A stable solution-processed polymer semiconductor with record high-mobility for printed transistors. *Sci. Rep.* 2012, 2, 754
- [40]. Armin, A.; Hamsch, M.; Wolfer, P.; Jin, H.; Li, J.; Shi, Z.; Burn, P.L.; Meredith, P. Efficient, large area, and thick junction polymer solar cells with balanced mobilities and low defect densities. *Adv. Energy Mater.* 2014, 5, 1401221
- [41]. Chen, J.-T.; Hsu, C.-S. Conjugated polymer nanostructures for organic solar cell applications. *Polym. Chem.* 2011, 2, 2707–2722

- [42]. Park, J.K.; Kim, C.; Walker, B.; Nguyen, T.-Q.; Seo, J.H. Morphology control of solution processable small molecule bulk heterojunction solar cells via solvent additives. *RSC Adv.* 2012, 2, 2232–2234
- [43]. Wang, X.; Zhu, Y.; Wang, G.; Qiu, L. Flexible and low-voltage phototransistor based on novel self-assembled phosphonic acids monolayers. *Synth. Met.* 2020, 269, 116563
- [44]. Armin, A.; Wolfer, P.; Shaw, P.E.; Hamsch, M.; Maasoumi, F.; Ullah, M.; Gann, E.; McNeill, C.R.; Li, J.; Shi, Z.; et al. Simultaneous enhancement of charge generation quantum yield and carrier transport in organic solar cells. *J. Mater. Chem. C* 2015, 41, 10799–10812
- [45]. Armin, A.; Kassal, I.; Shaw, P.E.; Hamsch, M.; Stolterfoht, M.; Lyons, D.M.; Li, J.; Shi, Z.; Burn, P.L.; Meredith, P. Spectral dependence of the internal quantum efficiency of organic solar cells: Effect of charge generation pathways. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 11465–11472.
- [46]. Caricato, A.P.; Leggieri, G.; Martino, M.; Vantaggiato, A.; Valerini Cretì, D.A.; Lomascolo, M.; Manera, M.G.; Rella, R.; Anni, M. Dependence of the surface roughness of MAPLE-deposited films on the solvent parameters. *Appl. Phys. A* 2010, 101, 759–764
- [47]. Matus, M.; Kuzmany, H.; Sohm, E. Self-trapped polaron exciton in neutral fullerene C60. *Phys. Rev. Lett.* 1992, 68, 2822–2825
- [48]. Xi, Y.; Wolf, C.M.; Pozzo, L.D. Self-assembly of donor–acceptor conjugated polymers induced by miscible ‘poor’ solvents. *Soft Matter* 2019, 15, 1799–1812
- [49]. Chaudhry, M.U.; Muhieddine, K.; Wawrzinek, R.; Li, J.; Lo, S.-C.; Namdas, E.B. Nano-alignment in semiconducting polymer films: A path to achieve high current density and brightness in organic light emitting transistors. *ACS Photonics* 2018, 5, 2137–2144
- [50]. Chen, L.; Pang, X.; Zhao, J. C60 tetragonal crystal sheet grown from evaporated C60 solution. *New J. Chem.* 2019, 43, 11524–11528
- [51]. Makhmanov, U.; Ismailova, O.; Kokhkharov, A.; Zakhidov, E.; Bakhramov, S. Features of self-aggregation of C60 molecules in toluene prepared by different methods. *Phys. Lett. A* 2016, 380, 2081–2084
- [52]. Yao, M.; Andersson, B.M.; Stenmark, P.; Sundqvist, B.; Liu, B.; Wågberg, T. Synthesis and growth mechanism of differently shaped C60 nano/microcrystals produced by evaporation of various aromatic C60 solutions. *Carbon* 2009, 47, 1181–1188
- [53]. Ding, Z., Long, X., Meng, B., Bai, K., Dou, C., Liu, J., & Wang, L. (2017). Polymer solar cells with open-circuit voltage of 1.3 V using polymer electron acceptor with high LUMO level. *Nano Energy*, 32, 216–224. doi:10.1016/j.nanoen.2016.12.041
- [54]. Elumalai, N. K., & Uddin, A. (2016). Open circuit voltage of organic solar cells: an in-depth review. *Energy & Environmental Science*, 9(2), 391–410. doi:10.1039/c5ee02871j
- [55]. Ulum, Sesa, E., Kasman, & Belcher, W. (2019). The effect of active layer thickness on P3HT:PCBM nanoparticulate organic photovoltaic device performance. *Journal of Physics: Conference Series*, 1242(1), 012025. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1242/1/012025>
- [56]. Gupta, D.; Mukhopadhyay, S.; Narayan, K.S. Fill factor in organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2010, 94, 1309–1313
- [57]. Stanculescu, F.; Rasoga, O.; Catargiu, A.M.; Vacareanu, L.; Socol, M.; Breazu, C.; Preda, N.; Socol, G.; Stanculescu, A. „MAPLE prepared heterostructures with arylene based polymer active layer for photovoltaic applications”. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 336, 240–248.
- [58]. Zhang, F.; Zhuo, Z.; Zhang, J.; Wang, X.; Xu, X.; Wang, Z.; Xin, Y.; Wang, J.; Wang, J.; Tang, W.; et al. „Influence of PC60BM or PC70BM as electron acceptor on the performance of polymer solar cells”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2012**, 97, 71–77.
- [59]. Pandey, A. „Highly efficient spin-conversion effect leading to energy up-converted electroluminescence in singlet fission photovoltaics”. *Sci. Rep.* **2015**, 5, 7787.
- [60]. Hasegawa, T.; Takeya, J. „Organic field-effect transistors using single crystals”. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, 10, 024314.
- [61]. Stanculescu, F.; Stanculescu, A.; Socol, M. „Effect of the metallic contact on the electrical properties of organic semiconductor film”. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2007**, 9, 1352–1357.
- [62]. Pu, J.; Mo, Y.; Wan, S.; Wang, L. „Fabrication of novel graphene–fullerene hybrid lubricating films based on self-assembly for MEMS applications”. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 469–471.
- [63]. Blazinic, V.; Ericsson, L.K.; Muntean, S.A.; Moons, E. „Photo-degradation in air of spin-coated PC60BM and PC70BM films”. *Synth. Met.* **2018**, 241, 26–30.

- [64]. Gavrilko, T.; Nechytyaylo, V.; Viduta, L.; Baran, J. „Optical properties and stability of bilayer rubrene-Alq3 films fabricated by vacuum deposition”. *Ukr. J. Phys.* **2018**, 63, 362.
- [65]. Zanolini, A.A.; Volpati, D.; Olivati, C.A.; Job, A.E.; Constantino, C.J.L. „Structural and electric-optical properties of zinc phthalocyanine evaporated thin films: Temperature and thickness effects”. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 12290–12299.
- [66]. Viterisi, A.; Montcada, N.F.; Kumar, C.V.; Guirado, F.G.; Martin, E.; Escuderoa, E.; Palomares, E. „Unambiguous determination of molecular packing in crystalline donor domains of small molecule solution processed solar cell devices using routine X-ray diffraction techniques”. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 3536–3542.
- [67]. Ahn, H.; Chu, T.-C. „Annealing-induced phase transition in zinc phthalocyanine ultrathin films”. *Opt. Mater. Express* **2016**, 6, 3587.
- [68]. Schunemann, C.; Wynands, D.; Wilde, L.; Hein, M.P.; Pfurtner, S.; Elschner, C.; Eichhorn, K.-J.; Leo, K.; Riede, M. „Phase separation analysis of bulk heterojunctions in small-molecule organic solar cells using zinc-phthalocyanine and C60”. *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 245314.
- [69]. Peng, Y.; Zhang, L.; Chengand, N.; Andrew, T. „ITO-free transparent organic solar cell with distributed bragg reflector for solar harvesting windows”. *Energies* **2017**, 10, 707.
- [70]. Hou, J.; Guo, X. „Active layer materials for organic solar cells. In *Organic Solar Cells*”. Green Energy and Technology, 1st ed.; Choy, W., Ed.; Springer: London, UK, 2013; pp. 17–42.
- [71]. Zhang, X.; Wu, Z.; Jiao, B.; Wang, D.; Wang, D.; Hou, X.; Huang, W. „Solution-processed white organic light-emitting diodes with mixed-host structures”. *J. Lumin.* **2012**, 132, 697–701.
- [72]. Zafar, Q.; Fatima, N.; Karimov, K.S.; Ahmed, M.M.; Sulaiman, K. „Realizing broad-bandwidth visible wavelength photodiode based on solution-processed ZnPc/PC71BM” dyad. *Opt. Mater.* **2017**, 64, 131–136.
- [73]. Elistratova, M.A.; Zakharova, I.B.; Romanov, N.M. „Obtaining and investigation of C60 <A2B6> semiconductor compounds with a view to create effective solar cells”. *J. Phys. Conf. Ser.* **2015**, 661, 012030.
- [74]. Griffin, J.; Pearson, A.J.; Scarratt, N.W.; Wang, T.; Dunbar, A.D.F.; Yi, H.; Iraqi, A.; Buckley, A.R.; Lidzey, D.G. „Organic photovoltaic devices with enhanced efficiency processed from non-halogenated binary solvent blends”. *Org. Electron.* **2015**, 21, 216–222.
- [75]. Liang, C.; Jin-Xiang, D.; Le, K.; Min, C.; Ren-Gang, C.; Zi-Jia, Z. „Optical properties of rubrene thin film prepared by thermal evaporation”. *Chin. Phys. B* **2015**, 24, 047801.
- [76]. Klyamer, D.D.; Sukhikh, A.S.; Gromilov, S.A.; Kruchinin, V.N.; Spesivtsev, E.V.; Hassan, A.K.; Basova, T.V. „Influence of fluorosubstitution on the structure of zinc phthalocyanine thin films”. *Macroheterocycles* **2018**, 11, 304–311.
- [77]. Lassiter, B.E.; Wei, G.; Wang, S.; Zimmerman, J.D.; Diev, V.V.; Thompson, M.E.; Forrest, S.R. „Organic photovoltaics incorporating electron conducting exciton blocking layers”. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98, 243307. *Coatings* **2020**, 10, 956 12 of 12
- [78]. Singh, R.; Suranagi, S.R.; Lee, J.; Lee, H.; Kim, M.; Cho, K. „Unravelling the efficiency-limiting morphological issues of the perylene diimide-based nonfullerene organic solar cells”. *Sci. Rep.* **2018**, 8, 2849.
- [79]. Dayneko, S.V.; Hendsbee, A.D.; Cann, J.R.; Cabanetos, C.; Welch, G.C. „Ternary organic solar cells: Using molecular donor or acceptor third components to increase open circuit voltage”. *New J. Chem.* **2019**, 43, 10442–10448.
- [80]. Gasparini, N.; Salleo, A.; McCulloch, I.; Baran, D. „The role of the third component in ternary organic solar cells”. *Nat. Rev. Mater.* **2019**, 4, 229–242.
- [81]. Engmann, S.; Barito, A.J.; Bittle, E.G.; Giebink, N.C.; Richter, L.J.; Gundlach, D.J. „Higher order effects in organic LEDs with sub-bandgap turn-on”. *Nat. Commun.* **2019**, 10, 227.
- [82]. Pfurtner, S.; Meiss, J.; Petrich, A.; Riede, M.; Leo, K. „Thick C60: ZnPc bulk heterojunction solar cells with improved performance by film deposition on heated substrates”. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 253303.
- [83]. A. Stanculescu, C. Breazu, M. Socol, O. Rasoga, N. Preda, G. Petre, A.M. Solonaru, M. Grigoras, F. Stanculescu, G. Socol, G. Popescu-Pelin, M. Girtan, Effect of ITO electrode patterning on the properties of organic heterostructures based on non-fullerene acceptor prepared by MAPLE, *Appl. Surf. Sci.* 509 (2020) 145351, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145351>.

- [84]. O. Rasoga, C. Breazu, M. Socol, A-M. Solonaru, L. Vacareanu, G. Petre, N. Preda, F. Stanculescu, G. Socol, M. Girtan, A. Stanculescu, Effect of Aluminum Nanostructured Electrode on the Properties of Bulk Heterojunction Based Heterostructures for Electronics, *Nanomaterials* 12 (2022) 4230, <https://doi.org/10.3390/nano12234230>.
- [85]. T. U. Kampen, G. Salvan, A. Paraian, C. Himcinschi, A. Yu. Kobitski, M. Friedrich, D.R.T. Zahn, Orientation of perylene derivatives on semiconductor surfaces, *Appl. Surf. Sci.* 212-213 (2013) 501-507, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00390-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00390-8).
- [86]. Y. P. Piryatinski, M. B. Malynovskyi, M. M. Sevryukova, A. B. Verbitsky, O. A. Kapush, A. G. Rozhin, P. M. Lutsyk, Mixing of Excitons in Nanostructures Based on a Perylene Dye with CdTe Quantum Dots, *Materials* 16 (2023) 552, <https://doi.org/10.3390/ma16020552>.
- [87]. F. Ghani, J. Kristen, H. Riegler, Solubility Properties of Unsubstituted Metal Phthalocyanines in Different Types of Solvents, *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 439–449, <https://doi.org/10.1021/je2010215>.
- [88]. N. el Khatib, B. Boudjema, M. Maitrot, M. Chermette, and L. Porte, Electronic structure of zinc phthalocyanine, *Can. J. Chem.* 66 (1988) 2313, <https://doi.org/10.1139/v88-367>.
- [89]. A. Velentzas, D. Stavrou, Exploring fullerenes and nanotubes in the classroom, *Chemistry Teacher International* 3 (2021) 45-55, <https://doi.org/10.1515/cti-2020-0003>.
- [90]. M. Samanta, U. K. Ghorai, B. Das, P. Howli, S. Das, D. Senb, K. K. Chattopadhyay, Facile synthesis of ZnPc nanoflakes for cold cathode emission, *RSC Adv.* 6 (2016) 42739-42744, <https://doi.org/10.1039/C6RA01968D>.
- [91]. S. Meena, P. Chhillar, S. Pathak, B. Roose, J. Jacob, Perylene diimide based low band gap copolymers: synthesis, characterization and their applications in perovskite solar cells, *J. Polym. Res.* 27 (2020) 226, <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02212-3>.
- [92]. S. Asir, A. S. Demir, H. Icil, The synthesis of novel, unsymmetrically substituted, chiral naphthalene and perylene diimides: Photophysical, electrochemical, chiroptical and intramolecular charge transfer properties, *Dyes Pigm.* 84 (2010) 1–13, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.04.014>.
- [93]. W. Wei, S. Ouyang, T. Zhang, Perylene diimide self-assembly: From electronic structural modulation to photocatalytic applications, *J. Semicond.* 41 (2020) 0917084, <https://doi.org/10.1088/1674-4926/41/9/091708>.
- [94]. B. Balambiga, R. Dheepika, P. Devibala, P. M. Imran, S. Nagarajan, Picene and PTCDI based solution processable ambipolar OFETs, *Sci. Rep.* 10, (2020) 22029 <https://doi.org/10.1038/s41598-020-78356-5>.
- [95]. R. Adel, E. Gala, M. J. A.-Navarro, E. G.-Fernandez, J. Martín, M. Stella, E. M.-Ferrero, A. de la Peña, A. Harbuzaru, M. M. Ramos, R. P. Ortiz, J. L. Segura, M. C.-Quiles, Comparing the microstructure and photovoltaic performance of 3 perylene imide acceptors with similar energy levels but different packing tendencie, *J. Mater. Chem. C*, 10 (2022) 1698-1710, <https://doi.org/10.1039/D1TC05037K>.
- [96]. O. A. Yeshchenkoa, I. S. Bondarchuk, V. V. Kozachenko, M. Yu. Losytskyy, Sensing the temperature influence on plasmonic field of metal nanoparticles by photoluminescence of fullerene C60 in layered C60/Au system, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 153102, <https://doi.org/10.1063/1.4918554>.
- [97]. A. E. Clark, C. Qin, A. D. Q. Li, Beyond Exciton Theory: A Time-Dependent DFT and Franck–Condon Study of Perylene Diimide and Its Chromophoric Dimer, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 7586–7595, <https://doi.org/10.1021/ja0687724>.
- [98]. A. D. Shaller, W. Wang, A. Li, G. Moyna, J. J. Han, G. L. Helms, A. D. Q. Li, Sequence-Controlled Oligomers Fold into Nanosolenoids and Impart Unusual Optical Properties, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 8350 – 83628350, <https://doi.org/10.1002/chem.201100612>.
- [99]. Y. Shao, X. Zhang, K. Liang, J. Wang, Y. Lin, S. Yang, W.-B. Zhang, M. Zhu, B. Sun, How does the interplay between bromine substitution at bay area and bulky substituents at imide position influence the photophysical properties of perylene diimides?, *RSC Adv.* 7 (2017) 16155-16162, <https://doi.org/10.1039/C7RA00779E>.
- [100]. E. Lucenti, C. Botta, E. Cariati, S. Righetto, M. Scarpellini, E. Tordin, R. Ugo, New organic–inorganic hybrid materials based on perylene diimide–polyhedral oligomeric

- silsesquioxane dyes with reduced quenching of the emission in the solid state, *Dyes Pigm.* 96 (2013) 748-755, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.11.015>.
- [101]. P. Bi, X. Hao, Versatile Ternary Approach for Novel Organic Solar Cells: A Review, *Sol. RRL* 3 (2019) 1800263, <https://doi.org/10.1002/solr.201800263>.
- [102]. H. Huang, L. Yanga, B. Sharma, Recent advances in organic ternary solar cells, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 11501-11517, <https://doi.org/10.1039/C7TA00887B>.
- [103]. S. Naqvi, Facile Synthesis and Evaluation of Electron Transport and Photophysical Properties of Photoluminescent PDI Derivatives, *ACS Omega* 22 (2019) 19735-19745, <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02514>.
- [104]. X. Zhang, J. Yao, C. Zhan, Synthesis and photovoltaic properties of low bandgap dimeric perylene diimide based non-fullerene acceptors, *Sci. China Chem.* 59 (2016) 209-217, <https://doi.org/10.1007/s11426-015-5485-8>.
- [105]. G. Boobalan, P.K.M. Imran, C. Manoharan, S. Nagarajan, Fabrication of highly fluorescent perylene bisimide nanofibers through interfacial self-assembly, *J. Colloid Interf. Sci.* 393 (2013) 377-383, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.10.053>.
- [106]. N. B. Kotadiya, A. Mondal, P. W. M. Blom, D. Andrienko, G.-J. A. H. Wetzelaer, A window to trap-free charge transport in organic semiconducting thin films, *Nat. Mater.* 18 (2019) 1182-1186, <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0473-6>.

6 Heterojoncțiuni organice cu electrod conductor transparent triplustrat

Au fost realizate straturi mixte de oligomeri arilenvinilici, 1,4-bis [4-(N,N'-difenilamino)fenilvinil]benzen (L78) și 3,3-bis (N-hexilcarbazol) vinilbenzen (L13), folosiți aici ca donori și compusul non-fulerenic, AMC14, folosit ca material acceptor. Așa cum s-a mai menționat, AMC14-ul este caracterizat de $E_{LUMO;AMC14} = 3.68$ eV și $E_{HOMO;AMC14} = 6.17$ eV [1]. Donorii au fost sintetizați pornind de la trifenilamină și N-alkilcarbazol, nivelele lor energetice fiind determinate prin voltametrie ciclică: $E_{LUMO;L13} = 2.95$ eV și $E_{HOMO;L13} = 5.06$ eV și $E_{LUMO;L78} = 3.21$ eV și $E_{HOMO;L78} = 5.08$ eV [2].

Electrozii conductori transparenți cel mai adesea folosiți în dispozitivele organice sunt cei pe bază de indiu (ITO) datorită lucrului de extracție care ajută la injecția de goli în semiconductorii organici. Totuși, indiul este un material scump și limitat, motiv pentru care este necesară identificarea unor noi alternative pentru electrozii conductori transparenți. În acest context, s-a studiat influența unor electrozi multistrat pe bază de ZnO [3,4] asupra proprietăților unor heterostructuri organice.

6.1 Date experimentale

Reprezentarea schematică a heterostructurilor organice investigate este prezentată în Figura 6.1. Electrocul conductor transparent triplustrat ZnO/Ag/ZnO a fost depus pe substratul de sticlă și substrat flexibil, polietilen tereftalat (PET).

Stratul triplu a fost obținut prin depuneri succesive de ZnO, Ag, ZnO prin pulverizare magnetron, folosind următoarele condiții: pentru ZnO: $I = 100$ mA timp de 2 minute și pentru Ag: $I = 20$ mA timp de 16 secunde, 4 cm distanța dintre țintă și substrat și 9×10^{-3} mbar presiunea din camera de depunere. Un strat tampon, PEDOT-PSS a fost depus peste stratul triplu ZnO/Ag/ZnO prin centrifugare cu viteza de 1000 rpm timp de 10 secunde.

Straturile organice mixte au fost realizate prin MAPLE, ținta fiind formată din cele două componente, donor și acceptor, utilizând ca solvent 1,2-diclorobenzen. În depunerea MAPLE a fost folosit un laser cu $\lambda = 248$ nm și aria spotului laser de 30 mm^2 , focalizat pe probă cu lentile MgF₂ cu distanța focală de 300 mm [5,6]. Fluența laserului a fost aceeași pentru toate depunerile, 300 mJ/cm^2 , iar numărul de pulsuri 50000. Țintele au realizate fost în concentrație

de 3 g/l și cu raportul dintre L13(L78) și AMC14 de 1:2. Substratul a fost poziționat la 5 cm față de ținta rotită cu frecvența de 20 Hz.

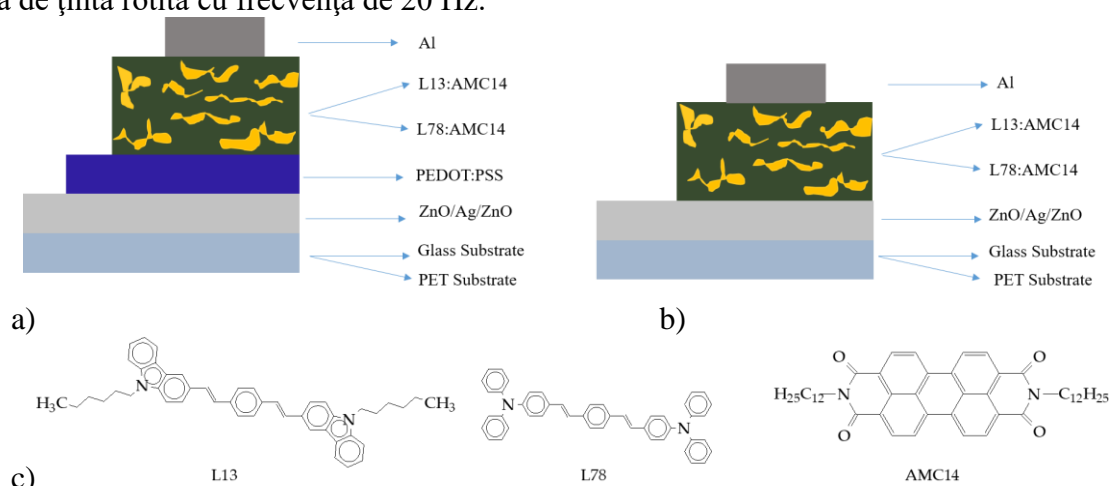


Figura 6.1 Reprezentarea schematică a heterostructurilor organice (a,b); structura chimică a materialelor donoare (L13 și L78) și a materialului acceptor (AMC14) (c).

Grosimile electrodului conductor transparent și ale filmelor organice au fost măsurate prin profilometrie: între 50 și 80 nm pentru stratul triplu ZnO/Ag/ZnO, între 100 și 160 nm pentru cel acoperit cu PEDOT-PSS, ~1000 nm pentru straturile organice L13:AMC14 și ~1500 nm pentru L78:AMC14.

Electrodul metallic, Al, a fost depus prin evaporare termică în vid cu presiunea din încăntă de $\sim 10^{-6}$ mbar și rata de depunere 4 Å/s.

Proprietățile morfologice ale filmelor subțiri au fost investigate prin AFM. Spectrele de transmisie au fost înregistrate cu un spectrofotometru UV-Vis, iar cele de fotoluminescență au fost înregistrate cu un spectrofluorimetru la două lungimi de undă de excitare, 335 nm și 435 nm. Caracteristicile I-V ale heterostructurilor organice cu strat mixt și strat triplu de ZnO/Ag/ZnO realizate pe sticlă și PET, cu și fără stratul tampon de PEDOT-PSS, au fost evaluate la întuneric [7,8].

6.2 Rezultate

În Tabelul 6.1 sunt specificate structurile straturilor organice (P1-P8) și parametrii de rugozitate identificați din măsurătorile AFM.

Tabelul 6.1 Parametrii RMS și Ra ai electrodului triplustrat depus pe substrat de sticlă și PET, respectiv ai filmelor subțiri mixte L13:AMC14 și L78:AMC14.

Proba	Structura	Electrod		Strat mixt	
		RMS (nm)	Ra (nm)	RMS (nm)	Ra (nm)
P1	Sticlă/ZnO/Ag/ZnO/L13:AMC14	12	9	30	23
P2	Sticlă/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L13:AMC14	2.2	1.6	29	22
P3	Sticlă/ZnO/Ag/ZnO/L78:AMC14	41	29	63	51
P4	Sticlă/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L78:AMC14	5.2	2.9	47	37
P5	PET/ZnO/Ag/ZnO/L13:AMC14	6.1	4.9	34	26
P6	PET/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L13:AMC14	4.2	2.7	17	13
P7	PET/ZnO/Ag/ZnO/L78:AMC14	11	8	97	77
P8	PET/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L78:AMC14	4.3	2.8	32	23

Spectrele UV-Vis ale stratului triplu de ZnO/Ag/ZnO sunt ilustrate în Figura 6.2a și pun în evidență un maxim de absorbție centrat la ~ 370 nm asociat stratului de ZnO [9].

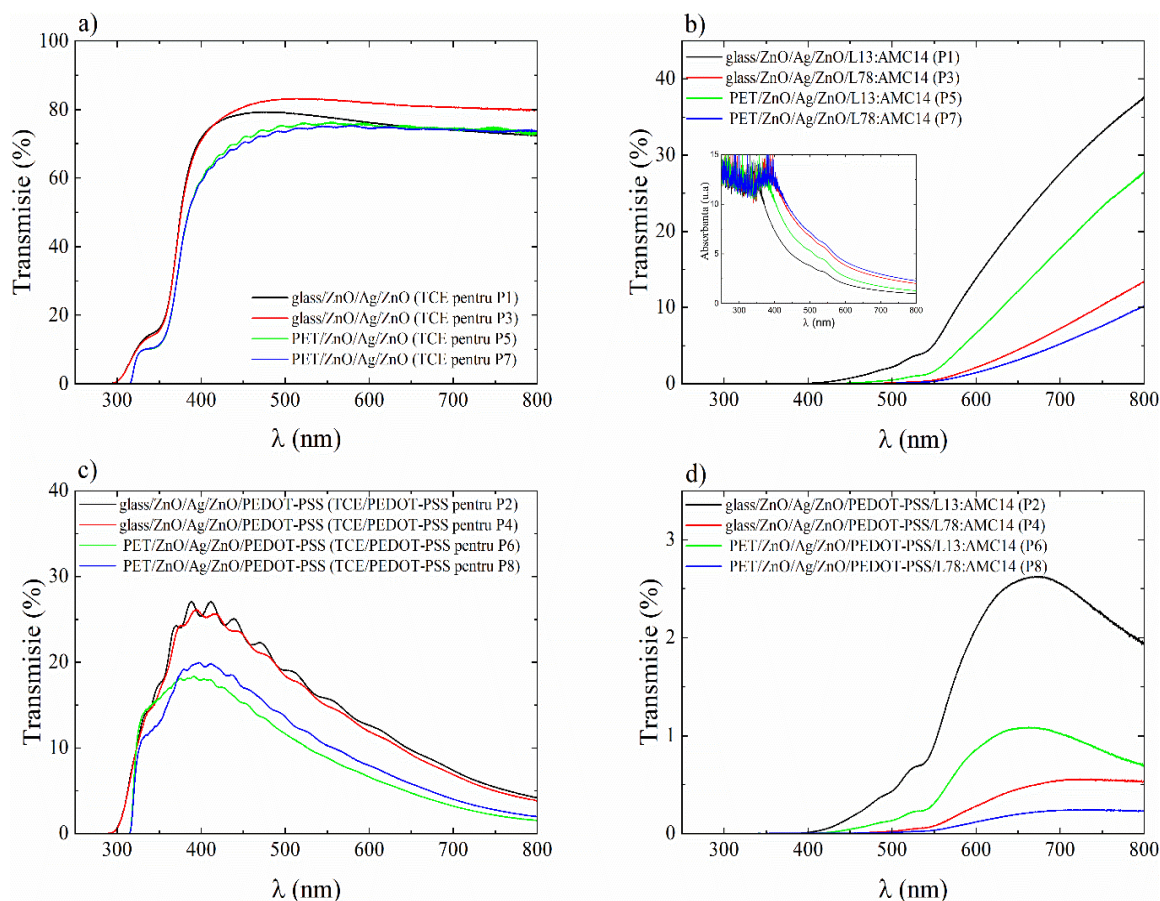


Figura 6.2 Spectrele de transmisie UV-Vis ale: a) stratului triplu ZnO/Ag/ZnO; b) heterostructurilor organice cu strat activ mixt deșus pe ZnO/Ag/ZnO (P1-sticlă/ZnO/Ag/ZnO/L13:AMC14; P3-sticlă/ZnO/Ag/ZnO/L78:AMC14; P5-PET/ZnO/Ag/ZnO/L13:AMC14; P7-sticlă/ZnO/Ag/ZnO/L78:AMC14); c) stratul triplu ZnO/Ag/ZnO acoperit cu un strat de PEDOT-PSS; d) heterostructurilor organice cu strat activ mixt deșus peste stratul triplu ZnO/Ag/ZnO acoperit cu PEDOT-PSS (P2-sticlă/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L13:AMC14; P4-sticlă/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L78:AMC14; P6-PET/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L13:AMC14; P8-PET/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L78:AMC14).

Spectrul de transmisie al stratului mixt L13:AMC14 deșus pe ZnO/Ag/ZnO din Figura 6.2b ilustrează o bandă de absorbție structurată cu două maxime slabe situate la ~ 505 nm și ~ 540 nm. Spectrele de transmisie ale straturilor mixte (L13:AMC14 și L78:AMC14) sunt specifice fiecărui component și nu depind de tipul substratului folosit (sticlă sau PET).

Compusul AMC14 prezintă o bandă de absorbție cu un maxim la 525 nm care apare datorită vibrațiilor de relaxare ale inelului perilenic, vibrații care sunt influențate de agregarea moleculelor în film [10]. Banda largă de absorbție între 600 nm și 800 nm corespunde agregării moleculelor de AMC14 [1]. Aceasta suferă o diminuare deoarece moleculele de AMC14 sunt separate de moleculele de L13, respectiv, L78, astfel interacțiunile π - π^* dintre moleculele AMC14 se slăbesc.

Heterostructura L78:AMC14 prezintă o deplasare către lungimi de undă mai mari a marginii benzii de absorbție datorită interacțiilor dintre molecule și a interacțiunii de polarizare cu mediul înconjurător [12]. Spectrul UV-Vis al stratului PEDOT-PSS deșus peste stratul triplu din Figura 6.2c păstrează maximum de absorbție de la ~ 370 nm ce corespunde filmului de ZnO. Forma spectrului de transmisie este specifică stratului PEDOT-PSS cu maximum la ~ 400 -450 nm, iar scăderea transmisiei este cauzată de mecanismul de tranziție sub-bandă a bipolaronului

(BTS) [13]. Spectrele straturilor mixte depuse pe ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS din Figura 6.2d nu depind de tipul de substrat și păstrează forma spectrelor fără PEDOT-PSS la lungimi de undă <600 nm. Când $\lambda > 650$ nm, influența stratului PEDOT-PSS devine semnificativă mai ales în cazul straturilor mixte L13:AMC14.

La excitarea cu $\lambda_{exc} = 335$, spectrele PL ale substraturilor de sticlă/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS și sticlă/ZnO/Ag/ZnO ilustrează o bandă largă de emisie cu un maxim situat la ~400 nm (Figura 6.3a,b). În spectrul PL al substraturii PET/ZnO/Ag/ZnO apare o bandă îngustă cu două maxime la 380 și 420 nm, iar pentru cel cu PEDOT-PSS apar trei maxime de emisie: 360, 380 și 420 nm (Figura 6.3c,d).

Spectrele PL ale straturilor mixte depuse peste sticlă/ZnO/Ag/ZnO înregistrate la excitarea cu $\lambda_{exc} = 335$ nm (Figura 6.3a,b) sunt determinate de particularitățile de luminiscentă ale fiecărui component și evidențiază benzi cu maxime la ~432 nm, ~476 nm și ~550 nm, dominând emisia substraturii. Maximele de la ~430 nm pot fi atribuite emisie substraturii, iar cele de la ~480 nm pot fi asociate dezexcitării radiative a oligomerilor L13 și L78 [2]. Banda PL cuprinsă între 525 nm și 600 nm se suprapune benzii ce corespunde dezexcitării radiative a oligomerilor, L13 și L78, [2] și benzii asociate dezexcitării de pe starea singlet S_1 pe cea fundamentală S_0 , în AMC14 cu maxim la 540 nm [10]. Această dezexcitare radiativă a oligomerului AMC14 precedă procesul de dezexcitare neradiativă de la o stare excitată pe starea S_1 [10].

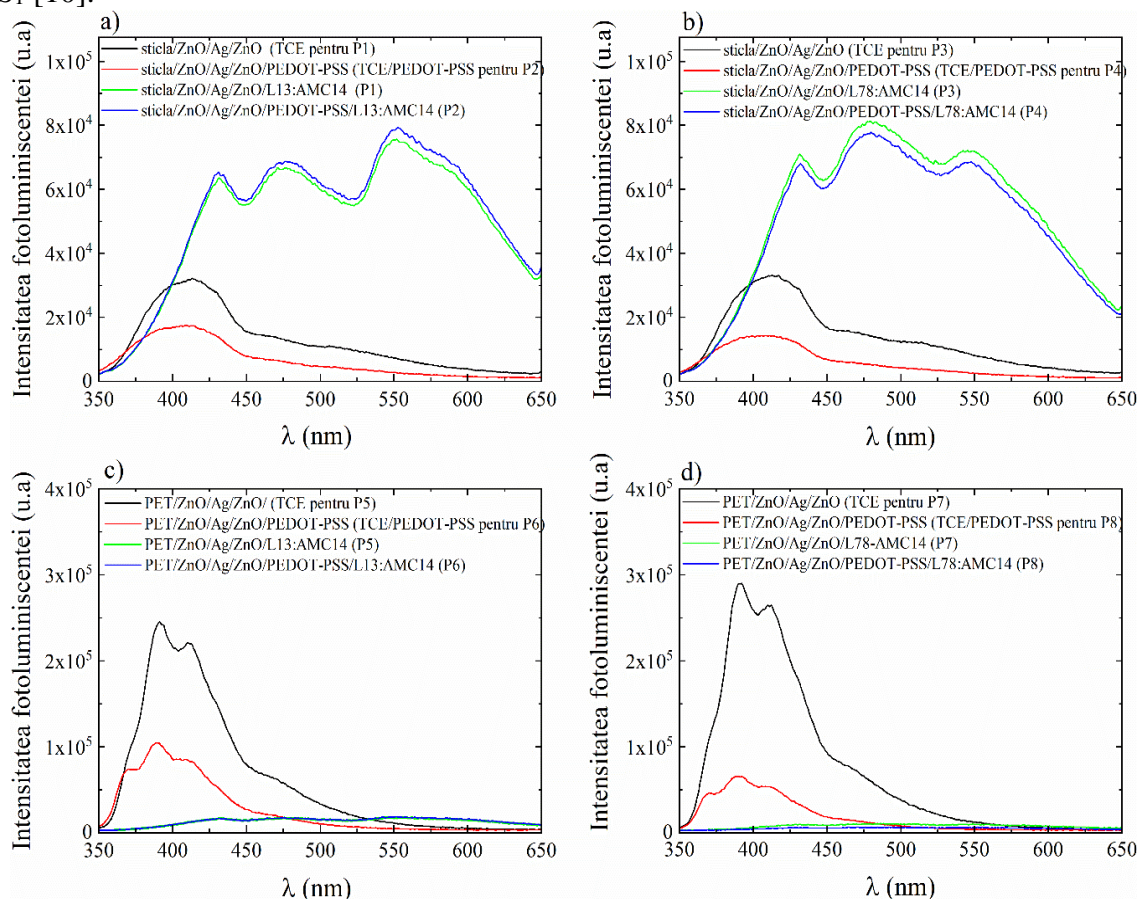


Figura 6.3 Spectrele PL la $\lambda = 335$ nm ale heterostructurilor cu strat mixt L13:AMC14 depuse pe: a) sticlă (P1= sticlă/ZnO/Ag/ZnO/L13:AMC14; P2= sticlă/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L13:AMC14); c) PET (P5= PET/ZnO/Ag/ZnO/L13:AMC14; P6= PET/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L13:AMC14); și ale heterostructurilor cu strat mixt L78:AMC14 depuse pe b) sticlă (P3= sticlă/ZnO/Ag/ZnO/L78:AMC14; P4= sticlă/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L78:AMC14); d) PET (P7= PET/ZnO/Ag/ZnO/L78:AMC14; P8= PET/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L78:AMC14).

Spectrele PL ale straturilor mixte depuse pe PET sunt ilustrate în Figura 6.3c,d și relevă aceleași maxime care apar și în spectrele celor depuse pe sticlă. Forma acestora este diminuată, scăderea intensității de emisie corespunde pierderii de radiație emise prin absorbție în grosimea stratului și/sau recombinării la întâlnirea defectelor apărute în timpul depunerii.

La excitarea cu $\lambda_{exc} = 435$ nm, spectrele de emisie ale stratului triplu ZnO/Ag/ZnO depus pe ambele substraturi (sticlă, PET), indiferent de stratul PEDOT-PSS, prezintă o bandă de emisie cu maximul centrat la ~ 500 nm (Figura 6.4), maxim ce apare și în spectrele de emisie ale filmelor cu strat mixt. În Figura 6.4a,b se pot observa benzi largi între 450 și 650 nm în cazul ambelor structuri (L13:AMC14 și L78:AMC14).

Poziția benzilor de emisie depinde de delocalizarea electronilor π , dar și de electronii care nu participă la legăturile din atomii de azot [14]. Spectrele de emisie ale straturilor organice L13:AMC14 și L78:AMC14, indiferent de prezența sau absența stratului de PEDOT-PSS, relevă un maxim la 550 nm și doi umeri la 475 nm și 575 nm. Astfel, se poate spune că spectrele de emisie sunt influențate de AMC14. Maximul de la 550 nm apare datorită proceselor de dezexcitare radiativă al derivatului perilenic de pe prima stare de singlet S_1 (2.29 eV) pe starea fundamentală S_0 [10]. Maximele de la 475 nm și 575 nm rezultă din dezexcitarea radiativă a oligomerilor [2].

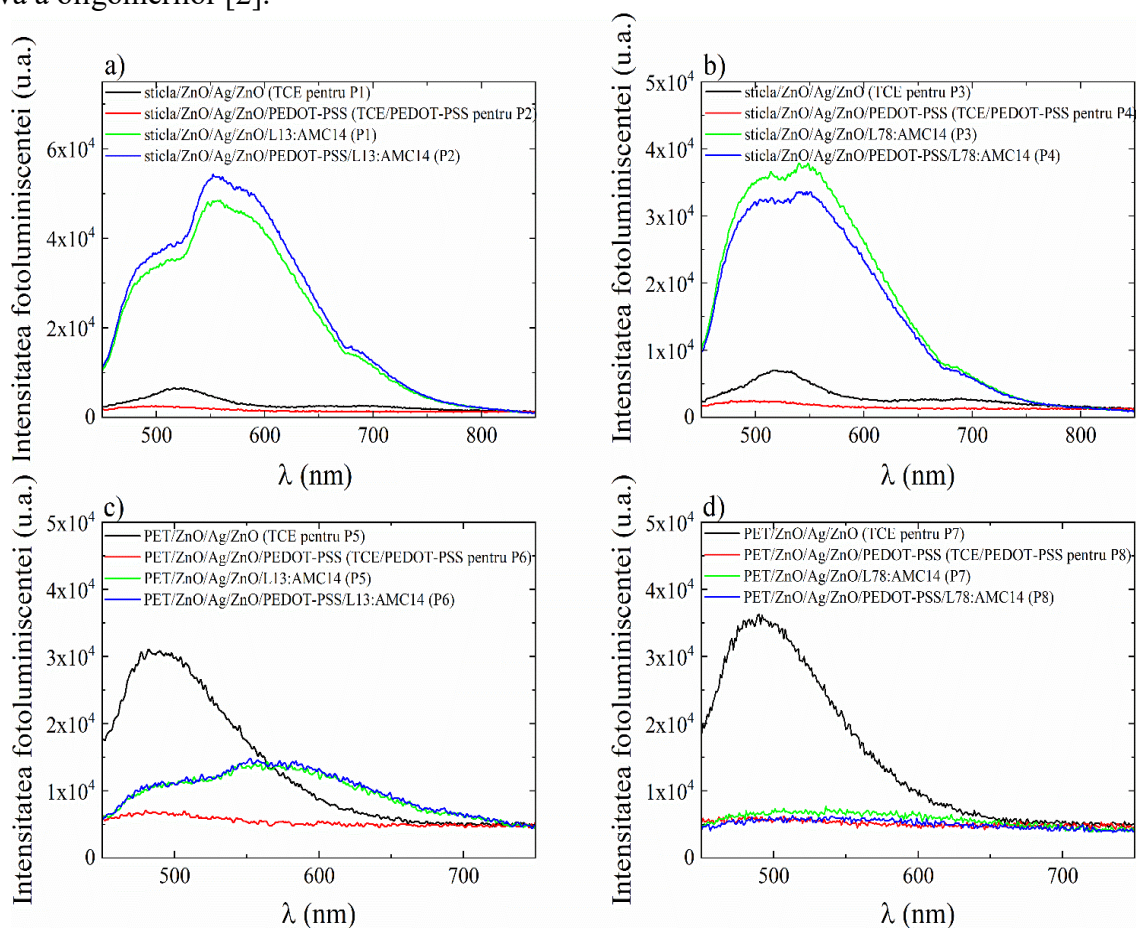


Figura 6.4 Spectrele PL la $\lambda = 435$ nm ale heterostructurilor cu strat mixt L13:AMC14 depuse pe: a) sticlă (P1= sticlă/ZnO/Ag/ZnO/L13:AMC14; P2= sticlă/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L13:AMC14); c) PET (P5= PET/ZnO/Ag/ZnO/L13:AMC14; P6= PET/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L13:AMC14); și ale heterostructurilor cu strat mixt L78:AMC14 depuse pe b) sticlă (P3= sticlă/ZnO/Ag/ZnO/L78:AMC14; P4= sticlă/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L78:AMC14); d) PET (P7= PET/ZnO/Ag/ZnO/L78:AMC14; P8= PET/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L78:AMC14).

Banda de emisie a straturilor mixte depuse pe substrat de PET din Figura 6.4c,d are o intensitate redusă. Maximul slab situat la ~ 700 nm din spectrul de emisie al filmelor de L13:AMC14 și L78:AMC14 ambele depuse pe sticlă/ZnO/Ag/ZnO și pe sticlă/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS (Figura 6.4a,b) este asociat emisiei fosforescente prin dezexcitarea de pe starea excitată de triplet T_1 la S_0 . Dezexcitarea radiativă are loc după dezexcitarea neradiativă. Acest proces apare datorită configurației răsucite a oligomerului trifenilaminic [15] și datorită abaterii de la planeitate a unităților carbazol [15] care determină dezexcitarea neradiativă prin relaxare geometrică [14]. Zgomotul care apare în spectrele structurilor mixte depuse pe PET acoperă maximele specifice componentelor (Figura 6.4c,d).

De asemenea, și derivatul perilenic, AMC14, prezintă un maxim de emisie la 700 nm asociat emisiei fosforescente prin dezexcitarea de pe starea excitată de triplet T_1 pe cea fundamentală S_0 , după procesul de dezexcitare neradiativă prin relaxarea geometrică la trecerea dintr-un sistem în altul (ISC) [10].

Straturile mixte prezintă o morfologie granulară, așa cum se poate observa în imaginile optice din Figura 6.5 și imaginile AFM din Figura 6.6. În imaginile AFM s-au observat grăunți de diferite dimensiuni, tipic filmelor depuse prin MAPLE. Pe suprafața probelor ce conțin oligomerul L13 (Figura 6.6b,e,h,k) s-au remarcat clusteri dispersați aleatoriu, iar în cazul probelor ce conțin L78 (Figura 6.6c,f,i) s-a constatat o morfologie de tip deal.

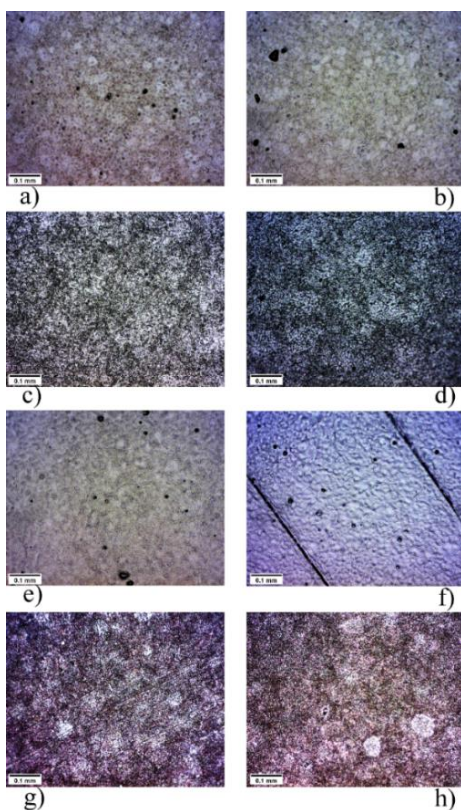


Figura 6.5 Imagini optice ale heterostructurilor organice: a) P1 = sticlă/ZnO/Ag/ZnO/L13:AMC14; b) P2 = sticlă/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L13:AMC14; c) P3 = sticlă/ZnO/Ag/ZnO/L78:AMC14; d) P4 = sticlă/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L78:AMC14; e) P5 = PET/ZnO/Ag/ZnO/L13:AMC14; f) P6 = PET/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L13:AMC14; g) P7 = PET/ZnO/Ag/ZnO/L78:AMC14; h) P8 = sticlă/ZnO/Ag/ZnO/ PEDOT-PSS/L78:AMC14.

Picăturile din film conțin molecule de oligomer, AMC14 și solvent și apar în timpul depunerii MAPLE datorită descompunerii țintei la iradiere laser. Acestea se descompun la suprafața substratului într-o matrice de molecule gazoase (care apoi sunt pompate în afara

incintei) și picături de lichid (care se depun pe substrat și determină morfologia filmului). Picăturile se pot evapora total sau parțial. La evaporare parțială, deformarea picăturilor apare sub efectul presiunii de vapori și determină o morfologie cu grăunți de formă neregulată [5,16].

Din imaginile AFM s-au identificat parametrii de rugozitate prezentați în Tabelul 6.1. Indiferent de substratul folosit, stratul mixt de L13:AMC14 depus pe ZnO/Ag/ZnO are o rugozitate mai mică decât a heterostructurii cu ZnO/Ag/ZnO /L78:AMC14. La adăugarea stratului de PEDOT-PSS, rugozitatea stratului triplu ZnO/Ag/ZnO scade pentru ambele substraturi (sticlă și PET). Rugozitatea cea mai mare este înregistrată de stratul mixt L78:AMC14 depus pe PET/ZnO/Ag/ZnO (RMS = 97 nm, Ra = 77 nm). Și în acest caz, stratul de PEDOT-PSS a redus rugozitatea indiferent de substratul folosit.

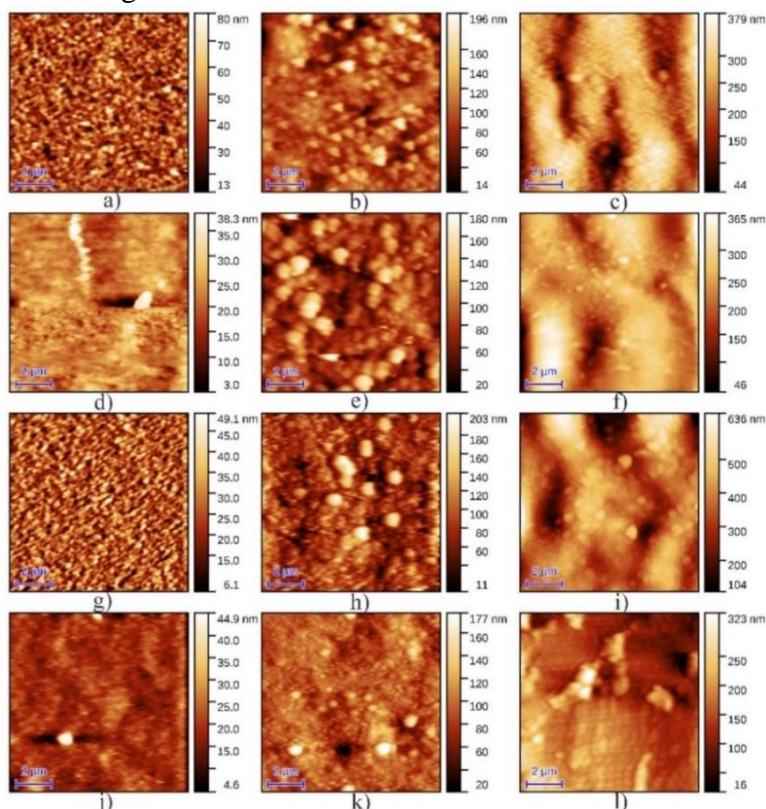


Figura 6.6 Imagini AFM ale filmelor: a) sticlă/ZnO/Ag/ZnO, b) P1 = sticlă/ZnO/Ag/ZnO/L13:AMC14, c) P3 = sticlă/ZnO/Ag/ZnO/L78:AMC14, d) sticlă/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS, e) P2 = sticlă/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L13:AMC14, f) P4 = sticlă/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L78:AMC14, g) PET/ZnO/Ag/ZnO, h) P5 = PET/ZnO/Ag/ZnO/L13:AMC14, i) P7 = PET/ZnO/Ag/ZnO/L78:AMC14; j) PET/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS, k) P6 = PET/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L13:AMC14, si l) P8 = PET/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L78:AMC14.

Caracteristicile I-V înregistrate la întuneric sunt ilustrate în Figura 6.7 și relevă un comportament neliniar. Cel mai mare curent, $\sim 1.4 \times 10^{-10}$ A, a fost obținut pentru proba sticlă/ZnO/Ag/ZnO/L78:AMC14 la aplicarea unei tensiuni de 12 V și pentru proba PET/ZnO/Ag/ZnO/L78:AMC14 la tensiunea aplicată de 16 V. Se poate observa că valoarea curentului este mai mică în heterostructurile depuse pe PET spre deosebire de heterostructurile obținute pe sticlă. Ambele heterostructuri organice, L13:AMC14 și L78:AMC14, au prezentat valori mici ale curentului, iar motivul ar putea fi grosimile mari ale stratului activ care determină pierderea purtătorilor de sarcină prin recombinare.

Heterostructurile cu strat mixt L13:AMC14 și L78:AMC14 realizate pe PET nu prezintă diferențe mari ale caracteristicilor I-V (Figura 6.7b), însă diferențe semnificative apar la cele depuse pe sticlă (Figura 6.7a). Indiferent de heterostructură și de substratul folosit,

adăugarea stratului de PEDOTT-PSS nu a avut efectul dorit asupra curentului, dimpotrivă, valoarea lui a scăzut cu un ordin de mărime (Figura 6.7a,b).

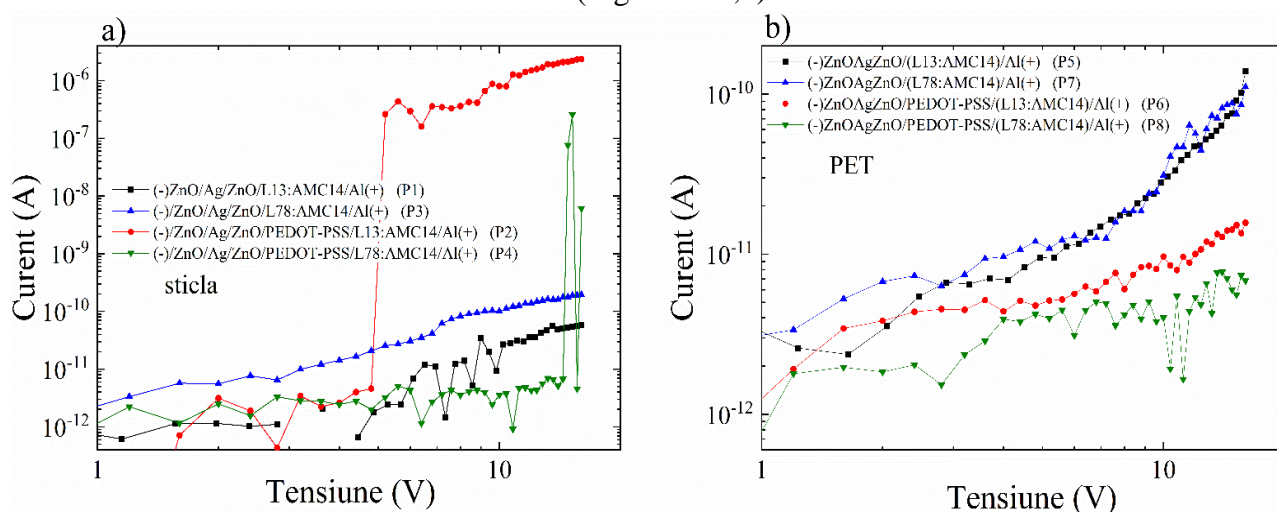


Figura 6.7 Caracteristicile I-V înregistrate la întuneric pentru probele depuse pe: a) sticlă (P1 = sticlă/ZnO/Ag/ZnO/L13:AMC14/Al(+), P3 = sticlă/ZnO/Ag/ZnO/L78:AMC14/Al(+), P2 = sticlă/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L13:AMC14/Al(+), P4 = sticlă/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L78:AMC14/Al(+)) și b) PET (P5 = PET/ZnO/Ag/ZnO/L13:AMC14/Al(+), P7 = PET/ZnO/Ag/ZnO/L78:AMC14/Al(+); P6 = PET/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L13:AMC14/Al(+), P8 = PET/ZnO/Ag/ZnO/PEDOT-PSS/L78:AMC14/Al(+)).

Comportamentul energetic este dat de lucrul de extracție al ZnO, 4.5 eV [17] și de stratul PEDOT-PSS cu nivelul LUMO ~ 2.2 eV [18] situat mai sus pe scara energetică față de lucrul de extracție al ZnO și de nivelele LUMO ale materialelor organice (L13, L78 și AMC14). Această diferență de poziție a nivelelor energetice dintre ZnO și PEDOT-PSS duce la apariția unei bariere energetice care împiedică deplasarea electronilor de la ZnO la PEDOT-PSS, prin urmare, curentul scade.

6.3 Bibliografie

- [1] Boobalan, G., Imran, P. K. M., Manoharan, C., & Nagarajan, S. (2013). Fabrication of highly fluorescent perylene bisimide nanofibers through interfacial self-assembly. *Journal of Colloid and Interface Science*, 393, 377–383. doi:10.1016/j.jcis.2012.10.053.
- [2] Rasoga, O., Vacareanu, L., Grigoras, M., Enculescu, M., Socol, M., Stanculescu, F., ... Stanculescu, A. (2012). Optical and electrical properties of arylenevinylene compounds thin films prepared by vacuum evaporation. *Synthetic Metals*, 161(23-24), 2612–2617. doi:10.1016/j.synthmet.2011.10.00.
- [3] F-Z. Ghomrani, S. Iftimie, N. Gabouze, A. Serier, M. Socol, A. Stanculescu, F. Sanchez, S. Antohe, M. Girtan. Influence of Al doping agents nature on the physical properties of Al:ZnO films deposited by spin-coating technique. *Optoelectron. Adv. Mat.* 2011, 5, 247.
- [4] S. Iftimie, R. Mallet, J. Merigeon, L. Ion, M. Girtan, S. Antohe. On the structural, morphological and optical properties of ITO, ZnO, ZnO:Al and NiO thin films obtained by thermal oxidation. *Dig. J. Nanomater. Biostruct.* 2015, 10, 221.
- [5] A. Stanculescu, G. Socol, L. Vacareanu, M. Socol, O. Rasoga, C. Breazu, M. Girtan, F. Stanculescu. MAPLE preparation and characterization of mixed arylenevinylene based oligomers:C60 layers. *Appl. Surf. Sci.* 2016, 374, 278.
- [6] Dibb, G. F. A., Muth, M.-A., Kirchartz, T., Engmann, S., Hoppe, H., Gobsch, G., ... Nelson, J. (2013). Influence of doping on charge carrier collection in normal and inverted geometry polymer:fullerene solar cells. *Scientific Reports*, 3(1). doi:10.1038/srep03335.
- [7] Stanculescu, A., & Stanculescu, F. (2007). Investigation of the properties of indium tin oxide-organic contacts for optoelectronic applications. *Thin Solid Films*, 515(24), 8733–8737. doi:10.1016/j.tsf.2007.03.120.

- [8] F. Stanculescu, A. Stanculescu, M. Socol. Effect of the metallic contact on the electrical properties of organic semiconductor film. *J. Optoelectron. Adv. M.* 2007, 9, 1352.
- [9] Jazmati, A. K., & Abdallah, B. (2018). Optical and Structural Study of ZnO Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering at Different Thicknesses: a Comparison with Single Crystal. *Materials Research*, 21(3). doi:10.1590/1980-5373-mr-2017-0821.
- [10] Stanculescu, A., Breazu, C., Socol, M., Rasoga, O., Preda, N., Petre, G., ... Girtan, M. (2020). Effect of ITO electrode patterning on the properties of organic heterostructures based on non-fullerene acceptor prepared by MAPLE. *Applied Surface Science*, 145351. doi:10.1016/j.apsusc.2020.145351.
- [11] Lindner, S. M., Kaufmann, N., & Thelakkat, M. (2007). Nanostructured semiconductor block copolymers: π - π Stacking, optical and electrochemical properties. *Organic Electronics*, 8(1), 69–75. doi:10.1016/j.orgel.2006.11.002.
- [12] Cabanillas-Gonzalez, J., Sciascia, C., Lanzani, G., Toffanin, S., Capelli, R., Ramon, M. C., ... Wong, K.-T. (2008). Molecular Packing Effects on the Optical Spectra and Triplet Dynamics in Oligofluorene Films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(37), 11605–11609. doi:10.1021/jp8044143.
- [13] Sheng Hsiung Chang, Chien-Hung Chiang, Feng-Sheng Kao, Chuen-Lin Tien, & Chun-Guey Wu. (2014). Unraveling the Enhanced Electrical Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films for ITO-Free Organic Photovoltaics. *IEEE Photonics Journal*, 6(4), 1–7. doi:10.1109/jphot.2014.2331254.
- [14] Xu, B., Fang, H., Chen, F., Lu, H., He, J., Li, Y., ... Tian, W. (2009). Synthesis, characterization, two-photon absorption, and optical limiting properties of triphenylamine-based dendrimers. *New Journal of Chemistry*, 33(12), 2457. doi:10.1039/b9nj00393b.
- [15] Promarak, V., & Ruchirawat, S. (2007). Synthesis and properties of N-carbazole end-capped conjugated molecules. *Tetrahedron*, 63(7), 1602–1609. doi:10.1016/j.tet.2006.12.011.
- [16] Sellinger, A., Leveugle, E., Fitz-Gerald, J. M., & Zhigilei, L. V. (2008). Generation of surface features in films deposited by matrix-assisted pulsed laser evaporation: the effects of the stress confinement and droplet landing velocity. *Applied Physics A*, 92(4), 821–829. doi:10.1007/s00339-008-4582-3.
- [17] Hosono, H., Kim, J., Toda, Y., Kamiya, T., & Watanabe, S. (2016). Transparent amorphous oxide semiconductors for organic electronics: Application to inverted OLEDs. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(2), 233–238. doi:10.1073/pnas.1617186114.
- [18] Kim, J., da Silva, W. J., bin Mohd Yusoff, A. R., & Jang, J. (2016). Organic devices based on nickel nanowires transparent electrode. *Scientific Reports*, 6(1). doi:10.1038/srep19813.

7 Concluzii

Capitolele 1-6 prezintă rezultate originale și analizează proprietățile filmelor și heterostructurilor organice pe diverse substraturi și configurații. Capitolul 1 introduce cele două aplicații principale ale materialelor organice: celulele fotovoltaice și dispozitivele emițătoare de lumină. Capitolul 2 se concentrează pe metodele de depunere a straturilor subțiri organice. Tehnicile de caracterizare sunt descrise în Capitolul 3, iar capitolele 4, 5 și 6 prezintă rezultatele experimentale. Concluziile și contribuțiile autorului sunt prezentate în Capitolul 7.

Obiectivul tezei a fost de a studia proprietățile optice și electrice ale unor filme organice obținute prin evaporare termică în vid și MAPLE în vederea folosirii ulterioare în structuri de celule organice.

1 Au fost investigate comparativ heterostructurile organice realizate în configurație bistrat și în configurație strat mixt. Prin MAPLE s-au realizat heterostructuri cu donor (IT77) și un acceptor (AMC14) amestecați în diferite rapoarte (1:2, 1:3 și 1:4) pe substraturi de sticlă acoperite cu ITO și ITO nanopatrat. Folosind tehnica de nanoimprimare litografică (UV-NIL), urmată de depunerea stratului de ITO, a fost realizată o structură 2D cu periodicitate de 1.1 μm .

- Măsurătorile FTIR au demonstrat că tehnica MAPLE este potrivită pentru fabricarea filmelor organice, deoarece nu au fost observate modificări în structura chimică a compușilor.

- Scăderea transmisiei filmelor de ITO se datorează capturii luminii în interiorul cilindrului nanopaternarii, iar creșterea transmisiei la lungimi de undă mai mari de 880 nm este asociată înlăturării reflexiilor la interfață ITO/aer. De asemenea, scăderile transmisiei în NIR ale straturilor mixte depuse pe ITO_{nano} sunt determinate de efectul plasmonilor de suprafață din stratul de ITO.
- Imaginile AFM au arătat influența nanopaternarii electrodului de ITO asupra morfologiei filmelor. Toate filmele au păstrat aspectul nanopaternarii, chiar și filmele în care concentrația de AMC14 este mai mare. Rugozitatea stratului mixt depus pe ITO_{nano} este mai mare decât a stratului mixt și a celui bistrat depus pe ITO.
- Caracteristicile I-V înregistrate la întuneric au evidențiat un comportament de contact ohmic pentru heterostructurile obținute în configurație bistrat și strat mixt, pentru ambele tipuri de electrod, plan sau nanopaternat. Influența nanostructurării asupra curentului a apărut și în structurile realizate în amestec de 1:2 și în cele bistrat.

Rezultatele experimentale prezentate au fost publicate în: A. Stanculescu, C. Breazu, M. Socol, O. Rasoga, N. Preda, G. Petre, A.M. Solonaru, M. Grigoras, F. Stanculescu, G. Socol, G. Popescu-Pelin, M. Girtan, „Effect of ITO electrode patterning on the properties of organic heterostructures based on non-fullerene acceptor prepared by MAPLE”, Applied Surface Science 509:145351, 2020.

2 Filmele de nucleobaze au fost depuse pe două tipuri de substraturi folosind evaporarea termică în vid. Substraturile nanopaternate au fost realizate prin tehnica UV-NIL, iar apoi startul de ITO a fost depus prin PLD. Filmele de adenină, citozină, guanină, timină și uracil au fost investigate din punct de vedere structural, morfologic, optic și electric.

- Prezența vibrațiilor caracteristice fiecărei nucleobaze ilustrează eficiența metodei de evaporare termică în vid la depunerea de filme subțiri. Prin SEM au fost evidențiate nanostructurile prezente după depunerea straturilor de ITO și cel organic. Din imaginile obținute se poate spune că aranjamentul molecular depinde de particularitățile fiecărui compus.
- Difracția de raze X a pus în evidență orientarea preferențială a filmelor și s-a constatat că nanopaternarea a impus schimbări la nivelul cristalinității filmelor de adenină și uracil. De asemenea, filmele cu substrat nanopaternat prezintă o bună absorbție datorită numeroaselor reflexii ale fotonilor în cavitățile nanopaternarii, reflexii care influențează și proprietățile de emisie ale acestor straturi organice.
- Caracteristicile I-V înregistrate la întuneric au prezentat un comportament ohmic pentru structurile cu citozină și timină depuse pe ambele tipuri de substraturi. Cele cu adenină, guanină și uracil au prezentat un comportament asemănător diodei redresoare datorită zonei mari de colecție a electrodului, drumului liber mediu al purtătorilor de sarcină și morfologiei filmelor. Cele mai bune valori pentru curent au avut probele de uracil, timină și citozină, cu o valoare mare pentru LUMO.

Rezultatele experimentale prezentate au fost publicate în: C. Breazu, M. Socol, N. Preda, O. Rasoga, A. Costas, G. Socol, G. Petre, A. Stanculescu „Nucleobases thin films deposited on nanostructured transparent conductive electrodes for optoelectronic applications”, Scientific Reports 11(1):7551, 2021.

3 Au fost realizate investigații comparative asupra heterostructurilor organice fabricate într-o configurație bistrat și o configurație de strat mixt. Studiul a examinat filme mixte cu diverse rapoarte între ZnPc și TPyP, precum și straturi suprapuse (ZnPc/TPyP), toate acestea fiind depuse prin evaporare termică în vid.

- Spectrele UV-Vis ale straturilor depuse indică faptul că ambele componente organice prezintă benzi de absorbție în vizibil, sugerând că acceptorul TPyP contribuie la absorbție alături de donor.
- În spectrele PL, au fost observate benzi de emisie asociate cu porfirina, în special în straturile simple și suprapuse. Un efect de stingere a fotoluminescenței a fost observat în straturile mixte.
- SEM și AFM au relevat că ambii compuși organici, atât în configurația bistrat, cât și în cea de strat mixt, influențează morfologia filmelor depuse.
- Cea mai mare valoare J_{sc} a fost obținută pentru structura pe bază de P3, care a fost cel mai subțire film și a avut cea mai mică rugozitate.

Rezultatele experimentale prezentate au fost publicate în: G. Petre, M. Socol, N. Preda, C. Breazu, O. Rasoga, F. Stanculescu, A. Costas, S. Antohe, S. Iftimie, G. Socol, A. Stanculescu (2023). Organic heterostructures based on thermal evaporated phthalocyanine and porphyrin as mixed (ZnPc:TPyP) or stacked (ZnPc/TPyP) films. Thin Solid Films 787:140140. doi: 10.1016/j.tsf.2023.140140

4 Filmele subțiri pe bază de amestec DPP-DTT și C60 au fost depuse prin MAPLE și a fost investigată influența raportului dintre componente și a numărului de pulsuri laser din timpul depunerii asupra proprietăților straturilor.

- Prezența amprentelor vibraționale ale celor doi compuși organici (DPP-DTT și C60) în straturile organice sugerează păstrarea structurilor chimice în timpul iradierii laser.
- Din imaginile SEM s-a constatat că probele conțin agregate și structuri fibrilare. În cazul filmelor mai groase (cu 90000 pulsuri), agregatele se combină formând o rețea interpenetrantă.
- Parametrii de rugozitate sunt puternic influențați de creșterea C60-ului față de DPP-DTT și de numărul de pulsuri laser. Cu toate acestea, creșterea raportului DPP-DTT:C60 nu afectează semnificativ valorile RMS datorită moleculei mici de fulerenă în comparație cu DPP-DTT-ul.
- Toate structurile realizate au prezentat comportament de celulă fotovoltaică la iluminare, indiferent de raportul DPP-DTT:C60 și de numărul de pulsuri. Cei mai buni parametri electrici au fost obținuți pentru proba P6 depusă cu 90000 pulsuri și în raport 1:2.

Rezultatele experimentale prezentate au fost publicate în: M. Socol, Nicoleta Preda, C. Breazu, A. Costas, G. Petre, A. Stanculescu, G. Popescu-Pelin, A. Mihailescu, G. Socol „Organic thin films based on DPP-DTT:C60 blends deposited by MAPLE”, Nanomaterials 10(12):2366, 2020.

5 Filmele subțiri organice binare și ternare pe bază de ZnPc, ZnPc:C60, ZnPc:PC70BM și ZnPc:rubren:PC70BM au fost depuse prin MAPLE și au fost studiate în vederea integrării lor în celulele fotovoltaice.

- Spectrele FTIR confirmă păstrarea structurilor chimice în timpul procesului de evaporare pentru ZnPc, C60, PC70BM și rubren.
- Spectrele UV-Vis sunt dominate de banda de absorbție a compusului ftalocianinic. Deși în spectrele de fotoluminescență este vizibilă emisia substratului, ITO/PEDOT:PSS, sunt prezente și benzi slabe de emisie caracteristice fiecărui compus organic (ZnPc, C60, PC70BM și rubren).
- Din investigațiile morfologice s-a constatat că probele ZnPc, ZnPc:PC70BM și ZnPc:rubren:PC70BM prezintă o morfologie globulară, iar proba ZnPc:C60 prezintă o morfologie sub formă de așchii.

- Caracteristicile I-V înregistrate la iluminare au arătat că V_{OC} crește în cazul amestecurilor ternare, în timp ce valoarea J_{SC} este asemănătoare cu cea obținută în amestecul binar.

Rezultatele experimentale prezentate au fost publicate în: M. Socol, N. Preda, G. Petre, A. Costas, O. Rasoga, G. Popescu-Pelin, A. Mihailescu, A. Stanculescu, G. Socol „MAPLE Deposition of Binary and Ternary Organic Bulk Heterojunctions Based on Zinc Phthalocyanine”, Coatings 10(10):956, 2020.

6 A fost utilizat un compus derivat de perilen diimidă pentru a înlocui treptat (până la înlocuirea sa totală) acceptorul C60 în filmele mixte pe bază de donor ZnPc. Investigațiile arată că filmele fabricate prin MAPLE prezintă particularitățile atât ale ftalocianinei metalice, cât și ale noului acceptor introdus în straturile mixte.

- Morfologia straturilor este caracteristică procesului de depunere prin MAPLE și este influențată de compoziția straturilor.
- Suprafața filmelor realizate prezintă o rugozitate mai mică în comparație cu cea a altor filme depuse în condiții asemănătoare folosind DMSO ca solvent la realizarea țintei.
- Spectrele FTIR ale filmelor au prezentat vibrațiile compușilor ZnPc și AMC14.
- Spectrele UV-VIS au arătat benzile de absorbție ale ZnPc-ului (donator) și AMC14-ului (acceptor), demonstrând că acest compus derivat perilenic poate fi utilizat pentru a îmbunătăți absorbția luminii. Banda de emisie asociată AMC14-ului evidențiază un efect de stingere atunci când acest compus este amestecat cu ZnPc și C60.
- Cea mai mare valoare a densității curentului de întuneric (5.3×10^{-5} A/cm² la o tensiune aplicată de 0.5 V) a fost obținută pentru structura realizată cu filmul P4, unde C60 a fost înlocuit cu acceptorul AMC14. De asemenea, caracteristicile J-V înregistrate la iluminare arată o îmbunătățire a J_{SC} -ului chiar și atunci când o cantitate mică de derivat perilenic a înlocuit C60 (proba P1). Heterostrutura fabricată cu stratul activ mixt ZnPc:AMC14 (1:1) a prezentat cei mai buni parametri electrici (V_{OC} , J_{SC} , FF , P_{max} , PCE).

Rezultatele experimentale prezentate au fost trimise spre publicare.

7 Heterostrutura cu strat mixt de L78:AMC14 obținută pe stratul triplu ZnO/Ag/ZnO a ilustrat o deplasare spre lungimi de undă mai mari a marginii benzii fundamentale de absorbție și un spectru mai larg de absorbție în comparație cu L13:AMC14.

- Oligomerii arilenvinilici au contribuit la omogenitatea stratului și au evitat formarea agregatelor moleculare ale AMC14. Acest fapt a fost confirmat prin dispariția maximului specific agregatelor lui AMC14 din spectrul de absorbție.
- Spectrul de fotoluminescență al stratului mixt depus pe sticlă acoperită cu ZnO/Ag/ZnO la $\lambda_{ex} = 335$ nm evidențiază maxime ale dezexcitării radiative corespunzătoare fiecărui component (L13, L78, AMC14) și o bandă largă cu un maxim centrat la ~ 400 nm asociat electrodului conductor transparent. La excitarea cu 435 nm, ambele tipuri de straturi mixte depuse pe ZnO/Ag/ZnO prezintă o bandă largă structurată între 450 nm și 650 nm. Semnalele de emisie ale filmelor depuse pe PET sunt zgomotoase și nu pot fi identificate.
- Din spectrele de transmisie și PL s-a constatat o potrivire între domeniul de absorbție și domeniul de fotoluminescență al ambelor straturi L13:AMC14 și L78:AMC14.
- Imaginile AFM ale probelor cu strat mixt au ilustrat o morfologie tipică depunerilor prin MAPLE, caracterizată de prezența grăunților și a clusterilor. Cea mai mică rugozitate a fost înregistrată la probele cu strat mixt L13:AMC14, iar cea mai

ruogoasă probă a fost L78:AMC14 preparată pe substrat de PET acoperit cu ZnO/Ag/ZnO (RMS = 97 nm, RA = 77 nm). De asemenea, stratul tampon de PEDOT-PSS a scăzut rugozitatea și a condus la îmbunătățirea morfologiei în toate heterostructurile.

- Caracteristicile I-V înregistrate la întuneric evidențiază un comportament neliniar unde curentul crește odată cu tensiunea. Valorile scăzute ale curentului ($\sim 10^{-10}$ A) în probele L13:AMC14 și L78:AMC14 sunt cauzate de pierderile de purtători de sarcină prin recombinații pe defectele din straturile groase (> 1000 nm).

Rezultatele experimentale prezentate au fost publicate în: G. Petre, A. Stanculescu, M. Girtan, M. Socol, C. Breazu, L. Vacareanu, N. Preda, O. Rasoga, F. Stanculescu, A. S. Doroshkevich „Organic Heterostructures with Indium-Free Transparent Conductor Electrode for Optoelectronic Applications”, Physica Status Solidi (A) Applications and Materials 219(15):2100521, 2022

8 Listă contribuții personale

Nr.	Articole publicate pe domeniul tezei în reviste științifice internaționale	IF	AIS
1	A. Stanculescu, C. Breazu, M. Socol, O. Rasoga, N. Preda, G. Petre , A.M. Solonaru, M. Grigoras, F. Stanculescu, G. Socol, G. Popescu-Pelin, M. Girtan (2020). <i>Effect of ITO electrode patterning on the properties of organic heterostructures based on non-fullerene acceptor prepared by MAPLE</i> . Applied Surface Science 509:145351.	6.707	0.873
2	M. Socol, N. Preda, G. Petre , A. Costas, O. Rasoga, G. Popescu-Pelin, A. Mihailescu, A. Stanculescu, G. Socol (2020). <i>MAPLE Deposition of Binary and Ternary Organic Bulk Heterojunctions Based on Zinc Phthalocyanine</i> . Coatings 10(10):956.	2.881	0.405
3	M. Socol, Nicoleta Preda, C. Breazu, A. Costas, G. Petre , A. Stanculescu, G. Popescu-Pelin, A. Mihailescu, G. Socol (2020). <i>Organic thin films based on DPP-DTT:C60 blends deposited by MAPLE</i> . Nanomaterials 10(12):2366.	5.076	0.756
4	C. Breazu, M. Socol, N. Preda, O. Rasoga, A. Costas, G. Socol, G. Petre , A. Stanculescu (2021). <i>Nucleobases thin films deposited on nanostructured transparent conductive electrodes for optoelectronic applications</i> . Scientific Reports 11(1):7551.	4.997	1.208
5	G. Petre , A. Stanculescu, M. Girtan, M. Socol, C. Breazu, L. Vacareanu, N. Preda, O. Rasoga, F. Stanculescu, A. S. Doroshkevich (2022). <i>Organic Heterostructures with Indium-Free Transparent Conductor Electrode for Optoelectronic Applications</i> . Physica Status Solidi (A) Applications and Materials 219(15):2100521.	2.0	0.352
6	O. Rasoga, C. Breazu, M. Socol, A.M. Solonaru, L. Vacareanu, G. Petre , N. Preda, F. Stanculescu, G. Socol, M. Girtan, A. Stanculescu (2022). <i>Effect of Aluminum Nanostructured Electrode on the Properties of Bulk Heterojunction Based Heterostructures for Electronics</i> . Nanomaterials 12(23):4230.	5.3	0.707
7	M. Socol, N. Preda, C. Breazu, G. Petre , A. Stanculescu, I. Stavarache, G. Popescu-Pelin, A. Stochioiu, G. Socol, S. Iftimie, C. Thanner, O. Rasoga (2023). <i>Effects of Solvent Additive and Micro-Patterned Substrate on the Properties of Thin Films Based on P3HT:PC70BM Blends Deposited by MAPLE</i> . Materials 16(1):144.	3.4	0.510

8	M. Socol, N. Preda, C. Breazu, A. Costas, O. Rasoga, G. Petre , G. Popescu-Pelin, S. Iftimie, A. Stochioiu, G. Socol, A. Stanculescu (2023). <i>Macrocyclic Compounds: Metal Oxide Particles Nanocomposite Thin Films Deposited by MAPLE</i> . <i>Materials</i> 16(6), 2480.	3.4	0.510
9	G. Petre , M. Socol, N. Preda, C. Breazu, O. Rasoga, F. Stanculescu, A. Costas, S. Antohe, S. Iftimie, G. Socol, A. Stanculescu (2023). <i>Organic heterostructures based on thermal evaporated phthalocyanine and porphyrin as mixed (ZnPc:TPyP) or stacked (ZnPc/TPyP) films</i> . <i>Thin Solid Films</i> 787:140140.	2.1	0.316
Total		35.861	5.637

Nr.	Alte articole publicate în reviste științifice internaționale	IF	AIS
1	F. Stanculescu, M. Socol, O. Rasoga, N. Preda, I. Ionita, G. Petre , C. Breazu, A. Stanculescu (2022). <i>Effect of dopants on the optical properties of benzil crystals</i> . <i>Journal of Crystal Growth</i> 584:126577. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2022.126577	1.8	0.286

Prezentări la conferințe internaționale

1. **G. Petre**, A. Stanculescu, M. Girtan, M. Socol, C. Breazu, L. Vacareanu, M. Grigoras, N. Preda, O. Rasoga, F. Stanculescu, Organic heterostructures with indium-free transparent conductor electrode for opto-electronic applications, E-MRS Spring Meeting 2021 (poster)
2. F. Stanculescu, M. Socol, C. Breazu, G. Socol, G. Popescu-Pelin, O. Rasoga, **G. Petre**, N. Preda, A. M. Solonaru, M. Girtan, A. Stanculescu, Effect of composition on the MAPLE prepared polymer based organic heterostructures for photovoltaic applications, E-MRS Spring Meeting 2022 (poster)
3. M. Socol, N. Preda, A. Costas, C. Breazu, **G. Petre**, G. Popescu-Pelin, A. Stochioiu, S. Iftimie, G. Socol, A. Stanculescu, Hybrid composite films based on P3HT:ITIC and ZnO deposited by MAPLE, E-MRS Spring Meeting 2022 (poster)
4. **G. Petre**, M. Socol, C. Breazu, A. Stanculescu, G. Popescu-Pelin, G. Socol, S. Iftimie, S. Antohe, L. Vacareanu, C. Thanner, A. Stochioiu, L.I. Jinga, O. Rasoga, MAPLE deposited organic thin films based on synthesized Oligomers and PC70BM on silicon nanopatterned substrate, ICLPR-ST INFLPR Bucharest-Parliament House 2022 (poster)
5. **G. Petre**, G. Socol, M. Socol, C. Breazu, O. Rasoga, N. Preda, P. Ganea, A. Honciuc, A. M. Solonaru, O. I. Negru, G. Popescu-Pelin, A. Mihailescu, A. Stochioiu, F. Stanculescu, A. Stanculescu, Effect of laser deposited flexible transparent conductor electrode on the properties of organic heterostructures, E-MRS Spring Meeting 2023 Strasbourg, Franța (poster)
6. M. Socol, N. Preda, C. Breazu, A. Costas, **G. Petre**, A. Stanculescu, I. Stavarache, G. Popescu-Pelin, S. Iftimie, O. Rasoga, A. Stochioiu, A. M. Catargiu, G. Socol, Influence of the flexible substrate on the properties of the organic films prepared by MAPLE, E-MRS Spring Meeting 2023 Strasbourg, Franța (poster)
7. A. Stanculescu, C. Breazu, M. Socol, O. Rasoga, **G. Petre**, N. Preda, P. Ganea, A. Honciuc, A.M. Solonaru, O.I. Negru, G. Socol, G. Popescu-Pelin, A. Mihailescu, A. Stochioiu, F. Stanculescu, Flexible nanostructured bio-organic field effect transistor, E-MRS Spring Meeting 2024 Strasbourg, France (poster)