



MD 4638 B1 2019.06.30

## REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4638** (13) **B1**  
(51) Int.Cl: *H01L 21/04* (2006.01)  
*H01L 21/18* (2006.01)  
*H01L 21/20* (2006.01)  
*H01L 31/0236* (2006.01)

### (12) BREVET DE INVENȚIE

<b>In termen de 6 luni de la data publicării menționii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului</b>	
(21) Nr. depozit: a 2018 0010 (22) Data depozit: 2018.02.19	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2019.06.30, BOPI nr. 6/2019
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: FURTUNĂ Vadim, MD; POTLOG Tamara, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

#### (54) Procedeu de obținere a heterojoncțiunii de volum pe bază de ftalocianină de zinc

##### (57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la tehnologia de producere heterojoncțiunilor de volum pe bază de semiconductori organici, în special la un procedeu de obținere a heterojoncțiunii de volum pe bază de ftalocianină de zinc, și poate fi utilizată pentru conversia energiei solare în energie electrică.

Procedeul de obținere a heterojoncțiunii de volum pe bază de ftalocianină de zinc include dizolvarea ftalocianinei de zinc în acid formic, agitarea ultrasonică a soluției, dizolvarea separată a I<sub>2</sub> în acid formic, agitarea ultrasonică a soluției până la dizolvarea

2  
completă a I<sub>2</sub>, dizolvarea separată a compusului N,N'-Bis(3-pentil)perilen-3,4,9,10-bis(dicarboximidă) în acid formic și agitarea ultrasonică a soluției până la dizolvarea lui completă, amestecarea soluțiilor prin agitarea ultrasonică, depunerea soluției obținute peste substratul de ITO, acoperit cu PEDOT:PSS prin metoda depunerii din picături pe substrat fix sau rotativ, și uscarea ulterioară a stratului depus la temperatura camerei.

Revendicări: 1

Figuri: 2

MD 4638 B1 2019.06.30

## (54) Method for producing zinc phthalocyanine-based bulk heterojunction

### (57) Abstract:

1  
The invention relates to the organic semiconductor-based bulk heterojunction production technology, in particular to a process for producing zinc phthalocyanine-based bulk heterojunction, and can be used to convert solar energy into electrical energy.

The method for producing zinc phthalocyanine-based bulk heterojunction comprises dissolution of zinc phthalocyanine in formic acid, ultrasonic treatment of the solution, separate dissolution of I<sub>2</sub> in formic acid, ultrasonic treatment of the solution until complete dissolution of I<sub>2</sub>, separate dissolution

2  
of the compound N,N'-bis(3-pentyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) in formic acid and ultrasonic treatment of the solution until it is completely dissolved, mixing of the solutions by ultrasonic treatment, deposition of the resulting solution onto the ITO substrate, coated with PEDOT:PSS by drip deposition method on a stationary or rotating substrate, and subsequent drying of the deposited layer at room temperature.

Claims: 1

Fig.: 2

## 54) Способ получения объемного гетероперехода на основе фталоцианина цинка

### (57) Реферат:

1  
Изобретение относится к технологии производства объемных гетеропереходов на основе органических полупроводников, в частности к способу получения объемного гетероперехода на основе фталоцианина цинка, и может быть использовано для преобразования солнечной энергии в электрическую энергию.

Способ получения объемного гетероперехода на основе фталоцианина цинка включает растворение фталоцианина цинка в муравьиной кислоте, ультразвуковую обработку раствора, отдельное растворение I<sub>2</sub> в муравьиной кислоте, ультразвуковую обработку раствора до полного растворения I<sub>2</sub>,

2  
раздельное растворение соединения N,N'-бис(3-пентил)перилена-3,4,9,10-бис(дикарбоксимида) в муравьиной кислоте и ультразвуковую обработку раствора до полного его растворения, смешивание растворов посредством ультразвуковой обработки, нанесение полученного раствора на подложку из ИТО, покрытой PEDOT:PSS методом капельного осаждения на неподвижную или вращающуюся подложку, и последующую сушку нанесенного слоя при комнатной температуре.

П. формулы: 1

Фиг.: 2

**Descriere:**

5 Invenția se referă la tehnologia de producere heterojoncțiunilor de volum pe bază de semiconductori organici, în special la un procedeu de obținere a heterojoncțiunii de volum pe bază de ftalocianină de zinc, și poate fi utilizată pentru conversia energiei solare în energie electrică.

10 Este cunoscut un procedeu de obținere a diodelor Schottky pe bază de ftalocianină de zinc (ZnPc), care prevede obținerea diodelor Schottky, în care ftalocianina de zinc a fost utilizată pentru fabricarea dispozitivelor de tip sandwich din peliculă subțire având Al/ZnPc/ITO, în care structura ZnPc/ITO este dopată cu Al/I<sub>2</sub>. Dispozitivul a fost fabricat prin depunerea consecutivă a ZnPc și Al pe substratul ITO (indium tin oxide) prin metoda de depunere în vid. În timpul acestui proces, stratul subțire de ZnPc, depozitat prin evaporarea termică în vid, este expus iodului (I<sub>2</sub>). Stratul de Al a fost apoi depus prin metoda evaporării în vid [1].

15 Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că etapele de creare a vidului și de evaporare termică solicită mari cheltuieli de energie electrică, ceea ce duce la un sinecost mare al produsului.

20 Cel mai apropiat după esența tehnică și rezultatul obținut este procedeul de obținere a diodelor Schottky pe bază de ftalocianină de zinc (ZnPc), care include dizolvarea ZnPc în acid formic, agitarea ultrasonică a soluției, dizolvarea separată a I<sub>2</sub> în acid formic, agitarea ultrasonică a soluției până la dizolvarea completă a I<sub>2</sub>, amestecarea soluțiilor prin agitarea ultrasonică, depunerea soluției obținute peste substratul de ITO, acoperit cu PEDOT:PSS (poli(3,4-etilendioxitiofen): polistiren sulfonat) prin metoda depunerii în picătură sau depunerii prin centrifugare, și uscarea stratului depus la temperatura camerei [2].

25 Dezavantajul acestui procedeu constă în prezența minimului de absorbantă în diapazonul spectral 430...580 nm, care influențează negativ asupra densității curentului de scurtcircuit.

30 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în elaborarea unui procedeu de dopare în soluție de ftalocianină de zinc cu o substanță organică sensibilă anume în această regiune a spectrului solar, îmbunătățind absorbanta straturilor în ansamblu.

35 Esența invenției constă în aceea că procedeul de obținere a heterojoncțiunii de volum pe bază de ftalocianină de zinc include dizolvarea ftalocianinei de zinc în acid formic, agitarea ultrasonică a soluției timp de 30 min, dizolvarea separată a I<sub>2</sub> în acid formic, agitarea ultrasonică a soluției până la dizolvarea completă a I<sub>2</sub>, dizolvarea separată a compusului de N,N'-Bis(3-pentil)perilen-3,4,9,10-bis(dicarboximidă) în acid formic și agitarea ultrasonică a soluției până la dizolvarea lui completă, amestecarea soluțiilor prin agitarea ultrasonică, depunerea soluției obținute peste substratul de ITO, acoperit cu PEDOT:PSS prin metoda depunerii din picături pe substrat fix sau rotativ, și uscarea ulterioară a stratului depus la temperatura camerei.

40 Rezultatul tehnic al invenției constă în îmbunătățirea absorbantei straturilor semiconductoare din dispozitivele fotovoltaice, ceea ce contribuie la îmbunătățirea parametrilor fotovoltaici ai acestora, acoperind și diapazonul spectral 430...580 nm, datorită dopării în soluție a ftalocianinei de zinc (ZnPc) cu iod (I<sub>2</sub>) și a compusului N,N'-Bis(3-pentil)perilen-3,4,9,10-bis(dicarboximidă).

45

Tabel

Parametrul	Procedeu din sursa [1]	Procedeu din sursa [2]	Procedeu din invenția solicitată
V <sub>oc</sub> (V)	0,89	1,05	0,92
J <sub>sc</sub> (μA·cm <sup>-2</sup> )	2,8	5,9	540

50 În tabel sunt prezentați parametrii fotovoltaici ai dispozitivelor obținute prin evaporare termică în vid [1], prin depunere din picături de soluție de ZnPc dopat cu iod [2] și prin depunere din picături de soluție de ZnPc dopat cu iod și N,N'-Bis(3-pentil)perilen-3,4,9,10-bis(dicarboximidă).

Invenția se explică prin desenele din fig. 1-2, care reprezintă:

- fig. 1, absorbanța straturilor, (a) – absorbanța straturilor de ZnPc dopat cu I<sub>2</sub>, (b) – absorbanța straturilor de ZnPc dopat cu I<sub>2</sub> și N,N'-Bis(3-pentil)perilen-3,4,9,10-bis(dicarboximidă);

5 - fig. 2, soluția de ZnPc dopat cu I<sub>2</sub> și N,N'-Bis(3-pentil)perilen-3,4,9,10-bis(dicarboximidă);

Exemplu

Partea I

10 1) Într-o eprubetă 1 curată și uscată se introduc 18 mg de ZnPc (de puritate cât mai înaltă, recomandabil produs Sigma Aldrich).

2) Peste ZnPc se adaugă 12 ml soluție de acid formic (FA) de concentrație 98%. Se pune un dop deasupra eprubetei și se agită foarte bine conținutul ei. După aceasta, eprubeta cu soluție de ZnPc în FA se pune la agitare ultrasonică timp de 30 min.

15 3) În altă eprubetă 2 curată și uscată se introduc 5 mg de I<sub>2</sub>.

4) Peste această cantitate de iod se adaugă 2,5 ml FA de 98%. Conținutul eprubetei se agită bine și se pune la agitare ultrasonică până la dizolvarea completă a iodului în FA.

5) Într-o altă eprubetă 3 se dizolvă 1 mg de N,N'-Bis(3-pentil)perilen-3,4,9,10-bis(dicarboximidă) în 1 ml FA de 98%.

20 6) Eprubetele cu soluție de ZnPc, N,N'-Bis(3-pentil)perilen-3,4,9,10-bis(dicarboximidă) și, respectiv, cu I<sub>2</sub>, pot fi supuse agitării ultrasonice în același aparat, concomitent. La creșterea temperaturii apei în sonificator aceasta necesită a fi înlocuită cu apă rece.

7) După agitarea ultrasonică a conținutului eprubetelor 1, 2 și 3, soluția de iod se toarnă peste cea de ZnPc, se pune dopul și se agită bine, apoi se agită ultrasonic timp de 10 minute. După care se amestecă soluția de ZnPc dopată cu iod cu soluția de N,N'-Bis(3-pentil)perilen-3,4,9,10-bis(dicarboximidă) și se agită ultrasonic timp de 5 min.

Evident, cantitățile de ZnPc, iod și FA, pot fi luate proporțional.

30 Partea II

1) Se iau câteva lamele de ITO de dimensiuni 2x2(cm<sup>2</sup>) și se pun la fiert în apă distilată pentru un interval de timp de 20 min. Această etapă se efectuează în scopul înlăturării impurităților de pe suprafața ITO.

2) Fiecare lamelă de ITO se usucă bine prin centrifugare și se verifică puritatea suprafeței. Dacă suprafața ITO nu este absolut curată, se repetă etapa 1.

35 3) Peste fiecare lamelă de ITO se depune prin metoda depunerii din picături pe substrat fix sau rotativ un strat de PEDOT:PSS, care va asigura contactul ohmic dintre ITO și stratul semiconductor ce urmează a fi depus. Depunerea se efectuează la o turație de 1500 rot/min. Se verifică cu atenție calitatea așternerii stratului de PEDOT:PSS. Dacă stratul nu este așternut calitativ se repetă toate etapele din partea a II-a după curățirea suprafeței de ITO cu alcool izopropilic.

40 4) Lamelele obținute se aranjează în ordine pe o suprafață de sticlă, strict orizontală (acest lucru se verifică cu un nivelometru fin) și se numerotează fiecare lamelă.

45 Partea III

1) Soluția de ZnPc dopată cu I<sub>2</sub> și N,N'-Bis(3-pentil)perilen-3,4,9,10-bis(dicarboximidă) se agită intens și apoi se filtrează.

2) Peste fiecare dintre lamelele aranjate pe suprafața de sticlă, strict orizontală, se depune cu picătura (drop casting deposition) soluția filtrată de ZnPc dopată cu I<sub>2</sub> și N,N'-Bis(3-pentil)perilen-3,4,9,10-bis(dicarboximidă), cu mare atenție, pe toată suprafața lamelei. Coeficientul de tensiune superficială va menține lichidul pe suprafața lamelei. Depunerea se efectuează până la limita de menținere a lichidului pe lamelă. După aceasta, așteptăm să se usuce stratul depus, la temperatura camerei. Nu se recomandă grăbirea uscării stratului cu ajutorul sobei electrice sau altor aparate, deoarece aceasta duce la micșorarea parametrilor fotovoltaici și la volatizarea moleculelor de N,N'-Bis(3-pentil)perilen-3,4,9,10-bis(dicarboximidă) odată cu cele de FA.

55 3) După uscarea primului strat, peste lamele poate fi depus un strat nou. Aceasta permite obținerea straturilor semiconductoare de grosimi diferite.

## Partea IV

1) Lamelele de grosimi diferite se acoperă cu măști de mică și se introduc în instalația de creare a vidului înalt.

2) După crearea vidului, se depune prin evaporare termică stratul de aluminiu.

5 3) După extragerea din vid a dispozitivelor obținute, măsurările pot fi efectuate imediat.

Avantajele invenției propuse constau în următoarele:

1) Tensiunea de circuit deschis și densitatea curentului de scurt circuit este mai înaltă decât în cazul dispozitivelor obținute prin evaporare termică în vid.

10 2) Metoda exclude etapa de depunere a stratului semiconductor în vid, ceea ce micșorează considerabil sinecostul produsului.

3) Solventul este inofensiv și nu este costisitor. Totodată, lucrul cu el nu solicită echipamente speciale.

15 4) Dispozitivele realizate pe baza structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc<sub>dopat</sub>/Al sunt fiabile.

5) Prin metoda depunerii din picături, practic nu sunt pierderi de materiale și pot fi create un număr mare de celule fotovoltaice.

20 6) În cazul slăbirii în timp a parametrilor, structurile nu vor fi aruncate, deoarece de pe suprafața ITO cu ușurință vor putea fi înlăturate straturile de ZnPc dopat și Al (inofensive pentru mediu), iar lamela de ITO, după o prelucrare simplă, va putea fi reutilizată.

### (56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. G.D.Sharma, S.G.Sangodkar, M.S.Roy. Influence of iodine on the electrical and photoelectrical properties of zinc phthalocyanine thin film devices. Materials Science and Engineering: B Volume 41, Issue 2, November 1996, Pages 222-227
2. MD 4535 B1 2017.11.30

### (57) Revendicări:

Procedeu de obținere a heterojoncțiunii de volum pe bază de ftalocianină de zinc, care include dizolvarea ftalocianinei de zinc în acid formic, agitarea ultrasonică a soluției timp de 30 min, dizolvarea separată a I<sub>2</sub> în acid formic, agitarea ultrasonică a soluției până la dizolvarea completă a I<sub>2</sub>, dizolvarea separată a compusului N,N'-Bis(3-pentil)perilen-3,4,9,10-bis(dicarboximidă) în acid formic și agitarea ultrasonică a soluției până la dizolvarea lui completă, amestecarea soluțiilor prin agitarea ultrasonică, depunerea soluției obținute peste substratul de ITO, acoperit cu PEDOT:PSS prin metoda depunerii din picături pe substrat fix sau rotativ, și uscarea ulterioară a stratului depus la temperatura camerei.

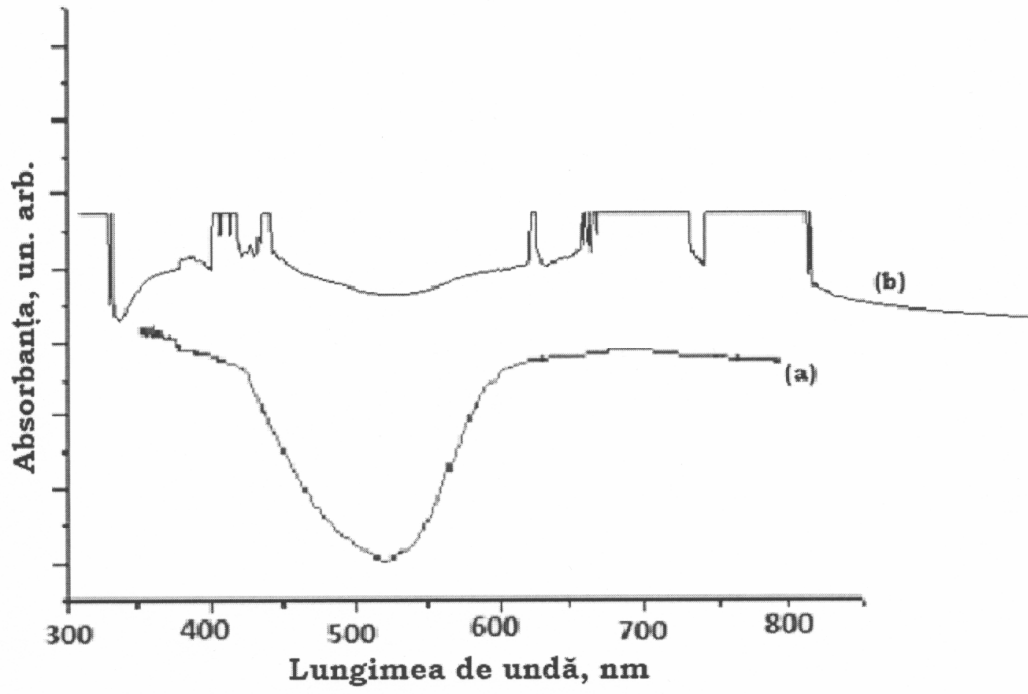


Fig. 1

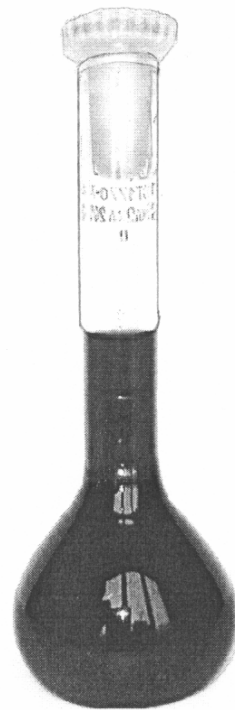


Fig. 2