



MD 1307 Y 2019.01.31

## REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1307** (13) **Y**  
(51) Int.Cl: *G03G 5/06* (2006.01)  
*G03G 5/09* (2006.01)  
*G03C 1/73* (2006.01)  
*C08F 226/12* (2006.01)  
*C07C 35/38* (2006.01)

**(12) BREVET DE INVENȚIE  
DE SCURTĂ DURATĂ**

<b>În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție de scurtă durată, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului</b>	
(21) Nr. depozit: s 2018 0098 (22) Data depozit: 2017.12.13  (67) Numărul cererii transformate și data transformării: a 2017 0105; 2018.10.10	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2019.01.31, BOPI nr. 1/2019
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: ROBU Ștefan, MD; DRAGALINA Galina, MD; POPUȘOI Ana, MD; POTLOG Tamara, MD; LUNGU Ion, MD; NASEDCHINA Nadejda, MD; CHIRIȚA Arcadi, MD; DEMENTIEV Igor, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

**(54) Strat fotosensibil pe bază de polimer carbazolic****(57) Rezumat:**

Invenția se referă la domeniul nanomaterialelor polimerice și a structurilor fotosensibile pe baza lor, care pot fi utilizate în optoelectronică pentru realizarea dispozitivelor fotovoltaice și a purtătorilor de informație electrofotografică.

Stratul fotosensibil pe bază de polimer carbazolic conține poli-N-epoxipropilcarbazol sau copolimer carbazolil-

etilmacrilat:octilmacrilat sensibilizat cu 12...15% mas. de 2,4,7-trinitrofluorenonă și 5,0...50,0% mas. de tetrahidroxifalocianină de zinc sau cobalt, grosimea stratului fotosensibil fiind de 2,0...6,0 μm.

Revendicări: 1

Figuri: 4

MD 1307 Y 2019.01.31

**(54) Photosensitive layer based on carbazole polymer****(57) Abstract:**

1  
The invention relates to the field of polymer nanomaterials and photosensitive structures based thereon, which can be used in optoelectronics for creating photovoltaic devices and electrophotographic information carriers.

The photosensitive layer based on carbazole polymer comprises poly-N-epoxypropylcarbazole or carbazolyl-ethyl

2  
methacrylate:octyl methacrylate copolymer sensitized with 12...15 wt.% of 2,4,7-trinitrofluorenone and 5.0...50.0 wt.% of zinc or cobalt tetrahydroxyphthalocyanine, the thickness of the photosensitive layer being of 2.0...6.0  $\mu\text{m}$ .

Claims: 1

Fig.: 4

**(54) Фоточувствительный слой на основе карбазольного полимера****(57) Реферат:**

1  
Изобретение относится к области полимерных наноматериалов и фоточувствительных структур на их основе, которые могут быть использованы в оптоэлектронике для создания фотогальванических устройств и электрофотографических носителей информации.

Фоточувствительный слой на основе карбазольного полимера содержит поли-N-эпоксипропилкарбазол или сополимер

2  
карбазолил-этилметакрилат:октилметакрилат сенсibilizированный 12...15 масс. % 2,4,7-тринитрофлуоренона и 5,0...50,0 масс. % тетрагидроксифталоцианина цинка или кобальта, толщина фоточувствительного слоя составляет 2,0...6,0 мкм.

П. формулы: 1

Фиг.: 4

**Descriere:**

5 Invenția se referă la domeniul nanomaterialelor polimerice și a structurilor fotosensibile pe baza lor, care pot fi utilizate în optoelectronică pentru realizarea dispozitivelor fotovoltaice și a purtătorilor de informație electrofotografică.

Sunt cunoscute multe surse bibliografice, în care sunt descrise diverse dispozitive fotovoltaice cu straturi subțiri, având grosimea de până la 1,0 μm, din ftalocianine de cupru sau zinc [1].

10 Dezavantajele straturilor fotosensibile ale acestor dispozitive fotovoltaice constau în faptul că cel mai frecvent ele se obțin prin metoda pulverizării în vid, o metodă complicată din punct de vedere tehnologic, acestea având un preț înalt de cost, iar producerea lor necesită utilizarea dimetilformamidei (cu  $T_g > 150^\circ\text{C}$ ), care se evaporă lent la depunerea straturilor fotosensibile.

15 Se cunoaște, de asemenea, că ftalocianinele de zinc și cupru pot fi utilizate la sensibilizarea copolimerilor carbazolici, în scopul majorării fotosensibilității și extinderii diapazonului spectral de fotosensibilitate a materialelor polimerice. Pentru obținerea straturilor fotosensibile se utilizează copolimeri din carbazolil-etilmetacrilat cu octilmetacrilat (CEM:OMA) și alții [2].

20 Dezavantajele acestora sunt solubilitatea mică în solvenți organici a ftalocianinelor de cupru sau zinc, transparența optică redusă a stratului fotosensibil ( $T \leq 85\%$ ), precum și electroconductibilitate mai mică de  $10^{-8} \dots 10^{-9}$  Siemens.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea noilor straturi fotosensibile pe bază de polimeri carbazolici, care ar asigura solubilitate bună în solvenți organici pentru a obține straturi cu transparență optică înaltă.

25 Stratul fotosensibil pe bază de polimer carbazolic, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că conține poli-N-epoxipropilcarbazol (PEPC) sau copolimer carbazolil-etilmetacrilat:octilmetacrilat (CEM:OMA) sensibilizat cu 12...15% mas. de 2,4,7-trinitrofluorenonă (2,4,7-TNF) și 5,0...50,0% mas. de tetrahidroxifalocianină de zinc sau cobalt, grosimea stratului fotosensibil fiind de 2,0...6,0 μm.

30 Particularitățile invenției prin prezența grupelor OH în  $\text{Zn-PC(OH)}_4$  permit de a obține compozite cu un conținut de la 5,0 până la 50,0% mas. de tetrahidroxifalocianină de zinc sau cobalt, precum și straturi cu transparență și fotosensibilitate mai înaltă, îndeosebi în diapazonul  $\lambda = 700 \dots 800$  nm.

Rezultatul tehnic al invenției constă în faptul că straturile fotosensibile propuse asigură următoarele caracteristici tehnice:

- 35 - solubilitatea tetrahidroxifalocianinelor de zinc sau cobalt de 2...3 ori mai înaltă decât cea a ftalocianinelor de cupru sau zinc, caracterizate în prototip;  
 - fotosensibilitate spectrală înaltă a straturilor fotosensibile în diapazonul vizibil al spectrului ( $\lambda = 400 \dots 700$  nm) și infraroșu apropiat ( $\lambda = 700 \dots 900$  nm);  
 - stabilitate și transparență mai bună decât cele indicate în prototip.

40 Rezultatul tehnic obținut se datorează faptului că straturile fotosensibile propuse conțin tetrahidroxifalocianine de zinc sau cobalt în calitate de activator, sunt mai solubile în dizolvanți organici ca dimetilformamida, clorobenzenul și alții, formând straturi mai omogene cu sensibilitate înaltă.

Invenția se explică prin desenele din fig. 1-4, care reprezintă:

- 45 - fig. 1, schema dispozitivului cu strat fotosensibil din polimeri carbazolici;  
 - fig. 2, curbele caracteristice de relaxare a potențialului pe sectorul neiluminat (a) și sectorul iluminat (b) pentru straturile fotosensibile din poli-N-epoxipropilcarbazol (PEPC), sensibilizate cu 15% mas. de 2,4,7-TNF: 1 – în diapazonul vizibil al spectrului  $\lambda = 570$  nm; 2 – la lungimea de undă  $\lambda \geq 700$  nm;  
 50 - fig. 3, curbele caracteristice de relaxare a potențialului pentru straturile fotosensibile din PEPC, sensibilizate cu 15% mas. de 2,4,7-TNF și 5% mas. de ftalocianină de zinc: 1 – în diapazonul vizibil al spectrului  $\lambda \sim 570$  nm; 2 – la lungimea de undă  $\lambda \geq 700$  nm;  
 - fig. 4, curbele caracteristice de relaxare a potențialului pentru straturile fotosensibile din PEPC, sensibilizate cu 15% mas. de 2,4,7-TNF și 5% mas. de tetrahidroxifalocianină de zinc:  
 55 1 – în diapazonul vizibil al spectrului  $\lambda \sim 570$  nm; 2 – la lungimea de undă  $\lambda \geq 700$  nm.

Pe suportul 1 din sticlă optică (fig. 1), acoperit cu un strat 2 electrofotoconductibil din ITO ( $\rho \sim 10 \Omega\text{cm}$ ), sau pe un suport flexibil din polietilentereftalat (PETF), acoperit cu un strat subțire din metal ( $\rho \sim 500 \dots 1000 \Omega\text{cm}$ ), se depun din soluții prin metoda „spin-coating” straturi

3 fotosensibile din copolimer CEM:OMA sau PEPC, sensibilizate cu 2,4,7-TNF și tetrahidroxifalocianină de zinc sau cobalt. Grosimea straturilor 3 fotosensibile variază de la 2,0 până la 6,0  $\mu\text{m}$ . Pentru prepararea straturilor 3 fotosensibile pe suport de lavsan metalizat cu dimensiuni până la 0,5  $\mu\text{m}$  s-a utilizat un dispozitiv mecanic dotat cu o cuvă din teflon prin așa numită metodă de tip „menisc”.

În fig. 2 și 3 sunt prezentate curbele caracteristice de relaxare a potențialului electric depus preventiv pe suprafața straturilor fotosensibile ( $U \sim 300 \dots 500 \text{ V}$ ). Aceste curbe caracteristice sunt obținute cu ajutorul unei instalații, utilizată în fizica semiconductorilor. Electrofotosensibilitatea straturilor s-a calculat conform formulei  $S = 1/E\tau_{1/2}$ , unde  $S$  este electrosensibilitatea,  $E$  – valoarea iluminării stratului,  $\tau_{1/2}$  – timpul de înjumătățire a potențialului după includerea sursei de iluminare. După cum observăm din figura 2, straturile fotosensibile din PEPC cu 2,4,7-TNF posedă fotosensibilitate bună în diapazonul  $\lambda \sim (500 \dots 600 \text{ nm})$  ( $\tau_{1/2} = 1,5 \dots 2,0 \text{ s}$ ;  $S = 5,0 * 10^{-3} \text{ lx}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) și practic nesensibile la lungimi de undă  $\lambda \geq 700 \text{ nm}$ .

Straturile fotosensibile din PEPC sensibilizate cu 2,4,7-TNF, ce conțin suplimentar ftalocianină de zinc sau tetrahidroxifalocianină de zinc sau cobalt (fig. 3 și 4) posedă fotosensibilitate bună în diapazonul  $\lambda = 500 \dots 600 \text{ nm}$  ( $\tau_{1/2} = 1,5 \text{ s}$ ) și în diapazonul  $\lambda \geq 700 \text{ nm}$  ( $\tau_{1/2} = 7 \dots 8 \text{ s}$ ).

Creșterea concentrației metalofalocianinelor de zinc sau cobalt contribuie la majorarea fotosensibilității straturilor în diapazonul  $\lambda \sim 700 \dots 800 \text{ nm}$ .

Exemplu

Intr-o eprubetă ajustată cu dop cu șlif se iau 0,5 g de polimer carbazolic, 0,075 g de 2,4,7-TNF (15% din masa polimerului carbazolic), 0,025 g tetrahidroxifalocianină de zinc și 5,0 ml de dimetilformamidă sau alt solvent. Soluția se lasă 2...3 ore, după care se prelucrează 0,5 ore cu ultrasunet. Soluțiile omogene se utilizează pentru confecționarea straturilor fotosensibile.

Concentrația de 5,0...50,0% mas. de tetrahidroxifalocianină de zinc sau cobalt se determină prin alegerea solventului potrivit și compatibil cu componentele compozitului, totodată acesta nu trebuie să fie toxic și nu trebuie să se rețină în straturi ce pot diminua proprietățile electrice și fotoelectrice.

## (56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. S. Touattui, A. Hajri, M. Shedou Kahwech, B. Jamoussi. Optoelectronic properties of New Synthesized phthalocyanine. International Journal of Materials Science and Applications, 2013, 2(6), p. 179-184
2. Raport privind rezultatele științifice obținute pe anul 2008 în urma realizării proiectelor din cadrul programelor de stat în sfera științei și inovării. AȘM, Chișinău, 2009, p. 88-89

## (57) Revendicări:

Strat fotosensibil pe bază de polimer carbazolic, care conține poli-N-epoxipropilcarbazol (PEPC) sau copolimer carbazolil-etilmetacrilat:octilmetacrilat (CEM:OMA) sensibilizat cu 12...15% mas. de 2,4,7-trinitrofluorenolă (2,4,7-TNF) și 5,0...50,0% mas. de tetrahidroxifalocianină de zinc sau cobalt, grosimea stratului fotosensibil fiind de 2,0...6,0  $\mu\text{m}$ .

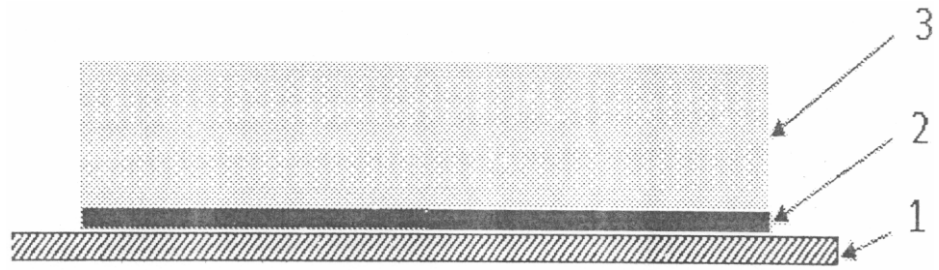


Fig. 1

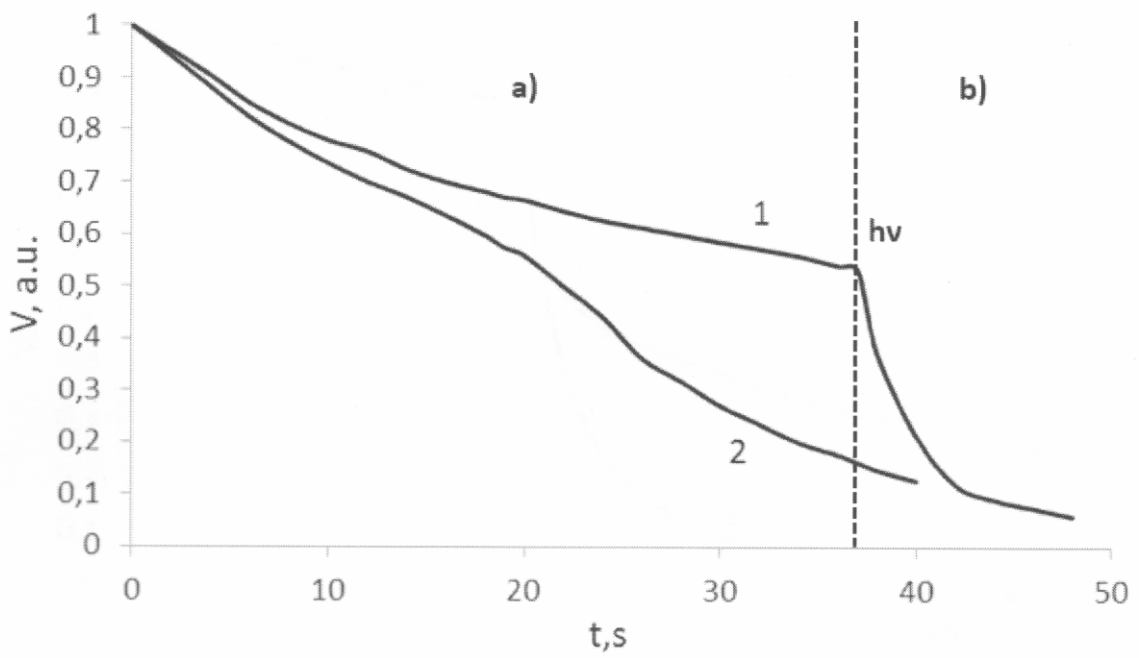


Fig. 2

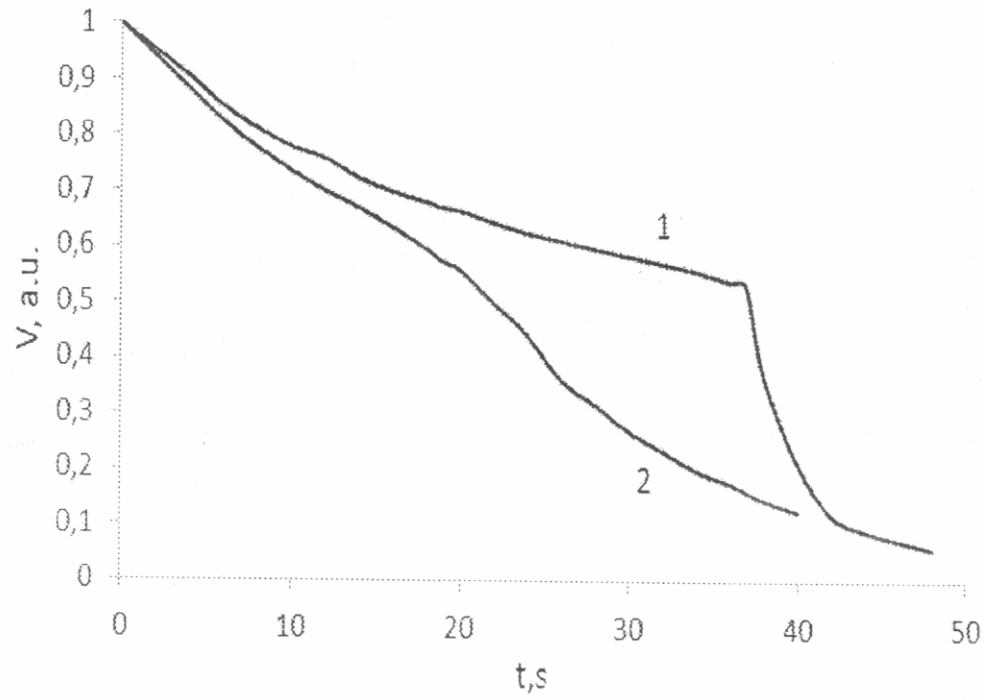


Fig. 3

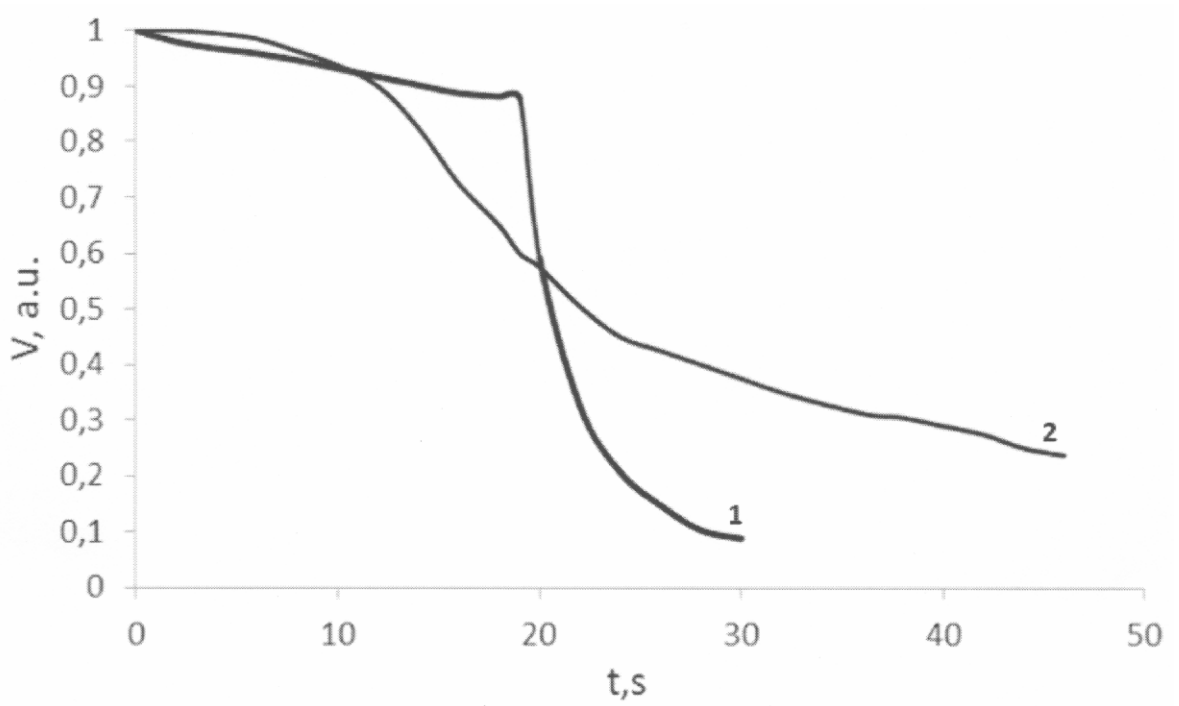


Fig. 4