
PROIECTAREA, FABRICAREA ȘI CARACTERIZAREA UNOR NOI CELULE SOLARE ORGANICE CU HETEROJONCTIUNE ȘI HOMOJONCTIUNE

-Rezumatul tezei de doctorat-

De către

Ing. Gavril-Ionel GIURGI



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI (UBB) DIN CLUJ-NAPOCA

Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

&

UNIVERSITATEA TEHNICĂ DIN CLUJ-NAPOCA (UTCN)

Facultatea de Electronică, Telecomunicații și Tehnologia Informației

Coordonatori științifici: **Prof. Dr. Ion GROSU**

Prof. Dr. Ing. Ramona-Voichița GĂLĂTUȘ

CLUJ-NAPOCA, 2025

Cuprins

Abrevieri și acronime	ii
Introducere Generală	1
Capitol 1: Date din Literatură	2
1.1 Introducere	2
1.2 Principiul de Funcționare și Caracterizarea OSC-urilor	2
1.3 Tipuri de OSC-uri.....	3
1.4 Materiale Organice pentru OSC-uri	3
1.5 Concluziile capitolului	4
Capitol 2: Optimizarea celulelor solare organice cu Heterojoncțiune „bulk’ și planară.....	4
2.1 Îmbunătățirea parametrilor în OSC-urile clasice de tip BHJ.....	4
2.2 Optimizarea Parametrilor pentru OSC-urile de tip BHJ cu donori de tip moleculă mică și acceptorul PC ₆₁ BM	5
2.3. Îmbunătățirea parametrilor pentru OSC-urile de tip PHJ	6
2.4 Concluzii	7
Capitol 3: Investigarea de noi celule solare organice pe substrat de sticlă.....	7
3.1 Introducere	7
3.2 OSC-uri BHJ și PHJ inversate cu donori de tip moleculă mică și acceptori fulerenici.....	8
3.3 Efectul unităților acceptoare terminale asupra noilor acceptori non-fulerenici	10
3.4. SMOSC-uri directe și inversate bazate pe diade arilamină-C ₆₀	11
3.5 SMOSC-uri de tip homojoncțiune cu molecule mici de tip D-A.....	14
3.6 Concluziile Capitolului	20
Capitol 4: Investigarea de noi celule solare organice pe substrat flexibil de PET	21
4.1 Introducere	21
4.2 Compararea OSC-urilor de tip BHJ și PHJ pe PET vs. Sticlă	21
4.3 Proiectarea, fabricarea și caracterizarea celulelor solare organice flexibile dintr-un singur material (SMOSC-urilor).....	23
4.4 Proiectarea, fabricarea și utilizarea rețelelor flexibile de OSC-uri conectate în serie/paralel pentru alimentarea dispozitivelor cu consum redus	25
4.5 Concluziile Capitolului	28
Concluzii generale.....	29
Bibliografie	30
Lista publicațiilor.....	32

Abrevieri și acronime

- **Al** – Aluminii
- **AFM** – Microscopie de forță atomică
- **BHJ** – Heterojoncțiune “bulk”
- **Bphen** – Batofenantrolină
- **C₆₀/C₇₀** – Fullerene
- **CB** – Clorobenzen
- **CF** – Cloroform
- **DCB** – Diclorobenzen
- **DCV** – Dicianovinil
- **EQE** – Eficiență cuantică externă
- **ETL** – Strat de transport al electronilor
- **FF** – Factor de umplere
- **HOMO** – Cel mai înalt orbital molecular ocupat
- **HOSC** – Celulă solară organică cu homojoncțiune
- **HTL** – Strat de transport al golurilor
- **IDT** – Indacenoditiofen
- **ITO** – Oxid de indiu-staniu
- **J_{sc}** – Densitatea curentului de scurt-circuit
- **LUMO** – Cel mai jos orbital molecular neocupat
- **NFA** – Acceptor non-fullerenic
- **MoO₃** – Trioxid de molibden
- **OSC** – Celulă solară organică
- **PC₆₁BM** – (Fenil-C₆₁-butirat de metil)
- **P3HT** – Poli(3-hexiltiofen)
- **PCE** – Eficiența conversiei puterii
- **PEDOT:PSS** – Poli(3,4-etilendioxitiofen) polistiren sulfonat
- **PET** – Polietilen tereftalat
- **PHJ** – Heterojoncțiune planară
- **PTB7** – Poli(tiofen-benzoditiofen)
- **SMOSC** – Celulă solară organică dintr-un singur material
- **V_{oc}** – Tensiune de circuit deschis
- **ZnO** – Oxid de zinc

Introducere Generală

Cererea globală tot mai mare de energie electrică, determinată de creșterea industrială și noile tehnologii, accelerează epuizarea combustibililor fosili și emisiile de CO₂, subliniind necesitatea surselor de energie regenerabilă.[1] Dintre acestea, celulele solare organice (OSC-uri) se remarcă în cadrul fotovoltaicelor de a treia generație, oferind o alternativă ușoară, flexibilă și rentabilă față de tehnologia bazată pe siliciu. Deși eficiența acestora a fost îmbunătățită (ex. 20,82% pentru OSC-uri), durata lor de viață relativ scurtă rămâne o provocare, făcând esențială cercetarea asupra stabilității și scalabilității acestora.[2, 3]

Obiectiv principal

Această teză se concentrează pe dezvoltarea și optimizarea de noi celule solare organice cu un singur material (SMOSC-uri), bazate atât pe heterojoncțiune, cât și pe homojoncțiune. Cercetarea explorează abordări inovatoare pentru realizarea unor dispozitive fotovoltaice organice eficiente, în care un singur material acționează atât ca donor, cât și ca acceptor, oferind o alternativă simplificată și scalabilă la structurile OSC tradiționale.

Structura tezei:

- **Capitolul 1:** Prezintă principiile fundamentale ale OSC-urilor, inclusiv tipurile, structurile și materialele utilizate.
- **Capitolul 2:** Se axează pe optimizarea celulelor solare organice cu heterojoncțiune “bulk” (BHJ) și heterojoncțiune planară (PHJ), utilizând atât materiale comerciale donor/acceptor, cât și molecule noi sintetizate în laboratorul nostru.
- **Capitolul 3:** Expune rezultatele experimentale obținute pentru OSC-uri pe substraturi de sticlă, concentrându-se pe SMOSC-uri cu heterojoncțiune și homojoncțiune analizând impactul diferitelor structuri moleculare asupra performanței acestora. De asemenea, include studii privind structurile BHJ și PHJ, utilizând molecule donor mici nou sintetizate și acceptori non-fullerenici (NFAs).
- **Capitolul 4:** Investighează OSC-uri pe substraturi flexibile din PET, comparând performanța acestora cu cele pe sticlă. În plus, explorează integrarea OSC-urilor flexibile în configurații seriale sau paralele, utilizând măști imprimate 3D pentru a îmbunătăți producția electrică, concluzionând cu teste pe rețele de OSC-uri flexibile destinate alimentării dispozitivelor cu consum redus de energie.

Capitol 1: Date din Literatură

1.1 Introducere

Cercetarea în domeniul energiei solare și al tehnologiilor fotovoltaice, inclusiv celulele solare organice (OSC-uri), a atras o atenție semnificativă datorită potențialului lor de a contribui la producerea de energie electrică la nivel global.[1] Efectul fotovoltaic, observat pentru prima dată de Alexandre E. Becquerel în 1839, reprezintă principiul fundamental al funcționării celulelor solare.[4] De la dezvoltarea primei celule solare pe bază de siliciu în 1953 la Laboratoarele Bell, tehnologia fotovoltaică (PV) a evoluat, conducând la îmbunătățirea eficienței și reducerea costurilor.[5]

Semiconductorii organici, compuși din materiale pe bază de carbon, au fost studiați pentru prima dată la începutul secolului al XX-lea, cu progrese notabile realizate de Ching Tang în 1986, când a dezvoltat prima celulă solară organică cu joncțiune donor-acceptor (D/A) “bilayer”, având o eficiență de 1%.[6] Introducerea celulelor solare cu heterojoncțiune “bulk” (BHJ) a condus la îmbunătățirea suplimentară a eficienței, determinând o dezvoltare rapidă a tehnologiei fotovoltaice organice. În prezent, celulele solare organice BHJ cu o singură joncțiune pot atinge eficiențe cuprinse între 19,2% și 20,8%, datorită progreselor în cercetarea semiconductorilor organici și a tehnicilor de procesare a materialelor.[2]

1.2 Principiul de Funcționare și Caracterizarea OSC-urilor

Celulele solare organice (OSC-urile) sunt alcătuite din materiale de tip donor și acceptor, care formează o peliculă subțire între doi electrozi. Spre deosebire de celulele solare anorganice, semiconductorii organici au o constantă dielectrică mică, ceea ce impune formarea de excitoni (perechi electron-gol) în urma absorbției luminii. Procesul de funcționare al OSC-urilor include cinci etape esențiale: 1) Absorbția luminii și generarea de excitoni; 2) Difuzia excitonilor către interfața donor-acceptor (D/A); 3) Disocierea excitonilor în sarcini libere datorită diferențelor de energie, cu transferul electronilor din LUMO-ul donorului către LUMO-ul acceptorului; 4) Migrarea sarcinilor către electrozii corespunzători; 5) Colectarea electronilor la catod și a golurilor la anod, generând astfel fotocurent.[8]

Pentru a evalua performanța celulelor solare organice, se determină parametri-cheie precum tensiunea de circuit deschis (V_{oc}), densitatea curentului de scurt-circuit (J_{sc}), factorul de umplere (FF) și eficiența conversiei puterii (PCE), prin măsurarea caracteristicilor densitate de curent-tensiune (J-V). De asemenea, se analizează spectrul eficienței cuantice externe (EQE) pentru a evalua eficiența de absorbție a celulei solare.[9]

1.3 Tipuri de OSC-uri

Există mai multe arhitecturi de celule solare organice, fiecare având avantaje și limitări specifice:

1.3.1 Cu un singur strat: Dispozitive simple, asemănătoare diodelor Schottky, cu o eficiență limitată din cauza separării slabe a sarcinilor.[10]

1.3.2 Heterojoncțiune bi-strat planară (PHJ): Introduse de Ching Tang în 1986, aceste structuri îmbunătățesc separarea sarcinilor, dar sunt limitate de lungimea scurtă de difuzie a excitonilor (~10-20 nm).[6]

1.3.3 Heterojoncțiune “bulk” (BHJ): O îmbunătățire semnificativă față de structurile stratificate, celulele solare organice BHJ optimizează separarea sarcinilor și absorbția luminii prin formarea de rețele interpenetrante donor-acceptor. Pentru a maximiza performanța BHJ OSC-urilor, se utilizează diverse metode, cum ar fi aditivi, solvenți, recoacere termică și cu vapori de solvent, precum și segregare de fază controlată.[11]

1.3.4 Progrese în Arhitectura OSC-urilor

OSC-urile convenționale vs. OSC-urile inversate: Celulele solare organice convenționale utilizează ITO ca anod, împreună cu PEDOT:PSS ca strat de transport al golurilor (HTL). Totuși, din cauza problemelor de stabilitate, au fost dezvoltate OSC-uri inversate, în care ITO funcționează ca catod, iar ZnO este utilizat ca strat de transport al electronilor (ETL), îmbunătățind stabilitatea și eficiența dispozitivului.[11, 12]

OSC-uri tandem: Dispozitive cu joncțiuni multiple, care suprapun mai multe straturi active pentru a optimiza absorbția luminii pe întreg spectrul solar, conducând astfel la o eficiență mai mare.[13]

1.4 Materiale Organice pentru OSC-uri

Eficiența OSC-urilor depinde în mare măsură de materialele donor și acceptor utilizate în stratul activ.

1.4.1 Donori:

Donori polimerici: Printre cei mai cunoscuți se numără P3HT, care a fost intens studiat, dar care prezintă o absorbție limitată a luminii.[14] Polimerii de tip donor cu structură mai complexă, precum PTB7 (Poli(tiofen-benzoditiofen) 7) și PBTT (Poli(benzoditiofen-tiofen-tiofen)), au atins performanțe de până la 10%. Cele mai performante generații de copolimeri, precum D16 (Benzoditiofen cu furani, BDT-F) și D18 (Naftaleno-ditiofen cu furani, NDT-F), au demonstrat eficiențe de peste 16-18% în combinație cu acceptori non-fulerenici (NFAs).[15, 16]

Donori de tip moleculă mică: Aceste materiale, incluzând oligotiofeni, derivați de trifenilamină și compuși bazați pe benzotiadiazol (BTD) [e.g. BTR (Benzoditiofen-benzotriazol-furan) și BTR-Cl (Benzoditiofen-benzotriazol-furan-clor)– cei din urmă atingând performanțe de 10-15% – oferă un control mai bun al sintezei și o reproductibilitate ridicată.[17]

1.4.2 Acceptori:

Acceptori fulerenici: Derivați precum C₆₀, C₇₀, PC₆₁BM și PC₇₁BM au fost utilizați pe scară largă datorită mobilității ridicate a electronilor. Cu toate acestea, aceștia prezintă limitări în ceea ce privește ajustabilitatea proprietăților optoelectronice și absorbția redusă în spectrul vizibil.[18, 19]

Acceptori non-fulerenici (NFAs): Noi clase de acceptori, incluzând derivați de perilen diimidă (PDI) derivați de indacenoditriazol și cei bazați pe indacenoditienotiofen au prezentat o absorbție și o eficiență superioară comparativ cu acceptorii fulerenici. Utilizarea de acceptori non-fulerenici a permis OSC-urilor să atingă eficiențe de 18-20%.[7, 20]

1.5 Concluziile capitolului

Acest capitol oferă o privire de ansamblu asupra istoriei, principiilor de funcționare și progreselor în tehnologia celulelor solare organice. Prin analiza diferitelor arhitecturi de dispozitive și a materialelor semiconductoare organice, se evidențiază potențialul OSC-urilor în aplicațiile de energie regenerabilă. Progresele în eficiență și stabilitate deschid noi direcții pentru cercetarea optimizării materialelor fotovoltaice organice și a proceselor de fabricație.

Capitol 2: Optimizarea celulelor solare organice cu Heterojoncțiune „bulk” și planară

Acest capitol analizează sistematic factorii-cheie care influențează performanța celulelor solare organice cu heterojoncțiune de volum (BHJ) și heterojoncțiune planară (PHJ), concentrându-se pe optimizări structurale și de procesare.

2.1 Îmbunătățirea parametrilor în OSC-urile clasice de tip BHJ

Pentru OSC-urile de tip BHJ, un studiu comparativ între structurile convenționale și inversate (Figura 2.1) utilizând P3HT:PC₆₁BM (1:1) ca material fotoactiv, a demonstrat că tratamentul termic îmbunătățește semnificativ performanța fotovoltaică. Structura inversată a atins o eficiență superioară de

3,05% la 180°C, comparativ cu 2,29% la 160°C pentru structura convențională.

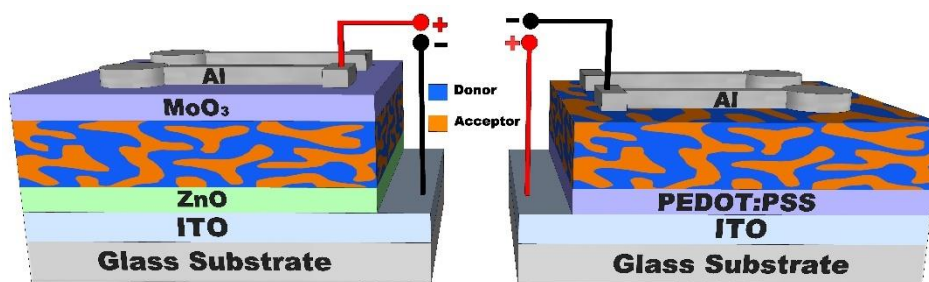


Figura 2.1. Structura BHJ inversată (stânga) vs. structura directă (dreapta)

În mod similar, înlocuind acceptorul fullerenic, PC₆₁BM, cu unul non-fullerenic, derivatul **1** (Figura 2.2), tratamentul termic a crescut eficiența sistemului P3HT:**1** în structura BHJ inversată de la 0,6% la 1,72% după tratamentul termic la 120°C.

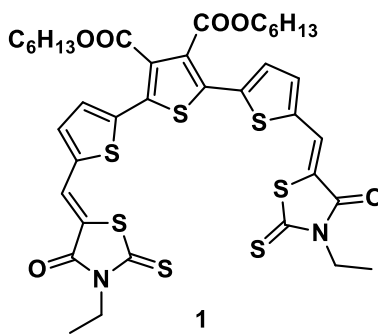


Figura 2.2. Structura chimică a acceptorului NFA **1**

Efectul solvenților și al aditivilor a fost, de asemenea, investigat pentru sistemul PTB7:PC₆₁BM (1:1.5, w:w) în structura BHJ inversată. Cel mai eficient solvent a fost clorobenzenul (CB) (PCE = 3,89%), urmat de CF:CB (1:1) (PCE = 3,52%) și diclorobenzen (DCB) (PCE = 3,39%). Adăugarea de 1,8-diiodooctan (DIO, 3%) și difenil eter (DPE, 3%) a crescut mai mult eficiența la 5,16% și respectiv 4,76%.

2.2 Optimizarea Parametrilor pentru OSC-urile de tip BHJ cu donori de tip moleculă mică și acceptorul PC₆₁BM

Pentru donori de tip moleculă mică (**2** și **3** din Figura 2.3) combinați cu PC₆₁BM, arhitectura BHJ inversată s-a dovedit a fi mai eficientă decât structura convențională, atingând 2,00% (**2**:PC₆₁BM) și 1,30% (**3**:PC₆₁BM) comparativ cu 1,54% și 0,86%, respectiv.[21, 22]

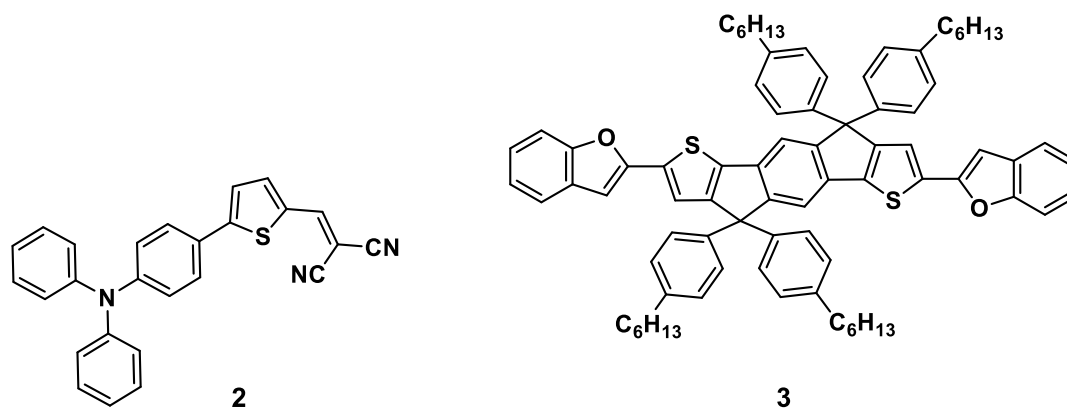


Figura 2.3. Structura chimică a donozilor 2 și 3

Optimizarea raportului donoz-acceptor (1:2 w/w) și a grosimii straturilor intermediare (ZnO: 30 nm, MoO₃: 10 nm) a jucat un rol esențial în creșterea performanței. Testele de stabilitate au confirmat durata de viață superioară a structurii BHJ inversate (1,07% eficiență după 50 de zile) comparativ cu structura directă (0,08% după 10 zile).[21]

2.3. Îmbunătățirea parametrilor pentru OSC-urile de tip PHJ

Pentru celulele PHJ, arhitectura inversată (ITO/ZnO/C₆₀/4 sau 5/MoO₃/Al) a demonstrat o creștere a eficienței cu aproximativ 45% comparativ cu structura directă (ITO/PEDOT:PSS/4 sau 5/C₆₀/Al). Eficiența a crescut de la 0,64% la 1,12% pentru donozul 4 și de la 0,87% la 1,56% pentru donozul 5. Grosimile optime stabilite au fost: pentru donoz (20 nm), pentru acceptor (30 nm) și pentru MoO₃ (HTL, 16 nm).[23]

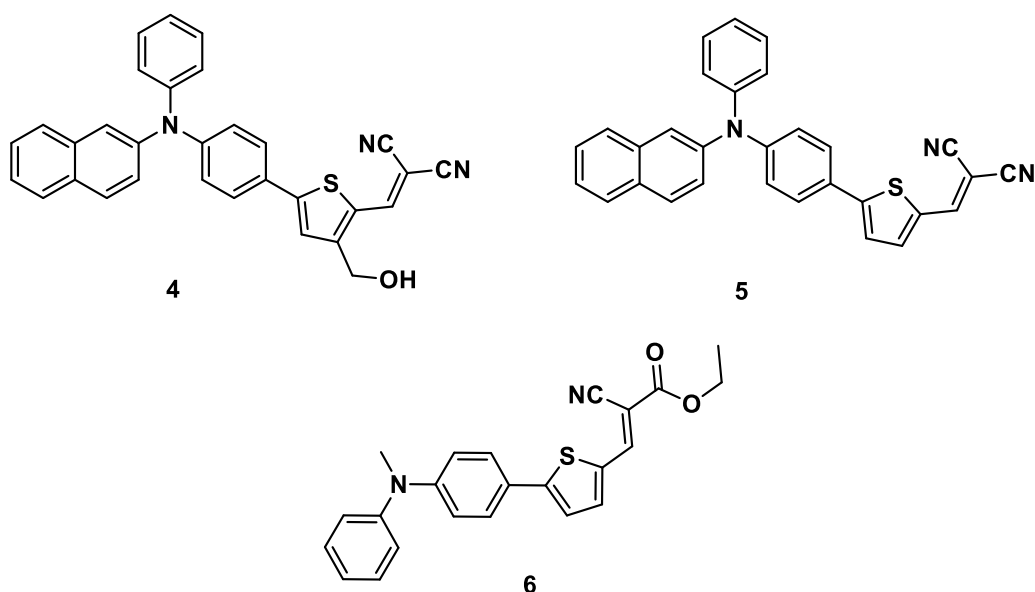


Figura 2.4. Structurile chimice ale donozilor 4, 5 și 6

În cele din urmă, includerea straturilor tampon MoO₃ și Bphen în celulele PHJ directe a îmbunătățit semnificativ eficiența, reducând diferența față de structura inversată (Figura 2.5).[24]

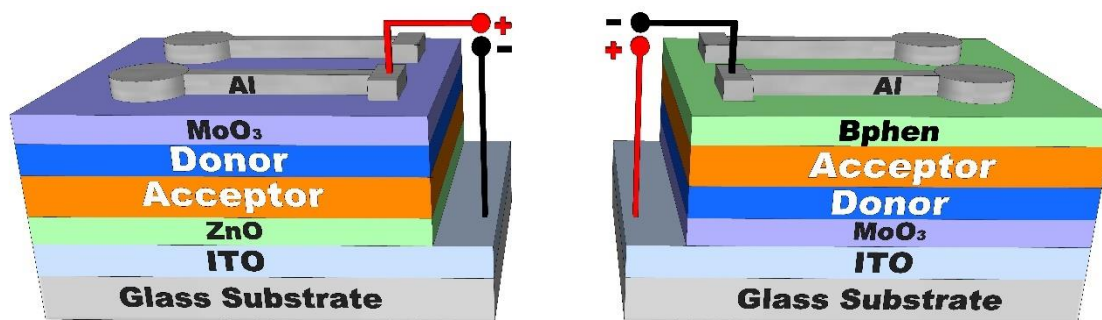


Figura 2.5. Reprezentarea arhitecturilor OSC PHJ inversată (stânga) și directă cu straturi tampon MoO₃ și Bphen (dreapta)

Structura PHJ directă (ITO/MoO₃/6/C₇₀/Bphen/Al) a atins o eficiență de 1,25%, apropiindu-se de cea a PHJ inversate (1,37%). MoO₃ a îmbunătățit mobilitatea golurilor și stabilitatea, în timp ce Bphen a îmbunătățit transportul electronilor și a protejat stratul activ.[24]

2.4 Concluzii

Acest capitol a analizat sistematic factorii-cheie care influențează performanța celulelor BHJ și PHJ utilizând molecule organice comerciale și sintetizate recent.

- Structurile BHJ inversate au demonstrat în mod constant o eficiență și o stabilitate superioară față de cele convenționale. Tratamentul termic a îmbunătățit semnificativ performanța fotovoltaică, iar selecția solvenților și a aditivilor a contribuit la creșterea eficienței.
- Arhitecturile PHJ inversate au prezentat, de asemenea, o eficiență superioară, iar includerea straturilor tampon MoO₃ și Bphen a redus diferența dintre configurațiile directe și inversate.

Aceste optimizări stabilesc o bază solidă pentru dezvoltarea unor OSC-uri performante utilizând molecule organice inovatoare, care sunt analizate în capitolele următoare.

Capitol 3: Investigarea de noi celule solare organice pe substrat de sticlă

3.1 Introducere

Acest studiu prezintă o investigație amplă asupra fabricării și optimizării celulelor solare organice (OSC-uri) pe substraturi rigide de sticlă, concentrându-se pe diferite arhitecturi de dispozitive și interacțiuni donor-acceptor care influențează performanța fotovoltaică (PV). Studiul cercetării a constant în investigarea mai multor tipuri de OSC-uri, incluzând:

- BHJ și PHJ utilizând donori de tip moleculă mică cu acceptori fulerenici și non-fulerenici (NFAs).
- Celulele solare organice dintr-un singur material (SMOSC-uri) de tip heterojuncțiune, bazate pe

diade D-L-A [arilamină (donor)-linker- C_{60} (acceptor)], în arhitecturi directe și inversate.

- SMOSC-uri de tip homojonțiune (HOSC) care încorporează molecule mici de tip donor- π -acceptor (D- π -A) în arhitecturi directe și inversate.

Fiecare secțiune urmărește să înțeleagă modul în care design-ul molecular, interacțiunile donor-acceptor, arhitectura dispozitivului și condițiile de procesare afectează eficiența globală.

3.2 OSC-uri BHJ și PHJ inversate cu donori de tip moleculă mică și acceptori fulerenici

Experimentele au fost realizate pe OSC-uri de tip BHJ și PHJ folosind diverși donori moleculari mici și materiale acceptoare fulerenice, tehnici de depunere și parametri de optimizare, cum ar fi tratamentul termic și straturile intermediare.

3.2.1 Evaluarea comportamentului donor/acceptor al derivatului 7

Molecula 7 a fost testată pe rând atât ca material donor în combinație cu acceptorul $PC_{61}BM$, cât și ca material acceptor folosind P3HT ca și donor, într-o structură BHJ inversată (Figura 3.1)

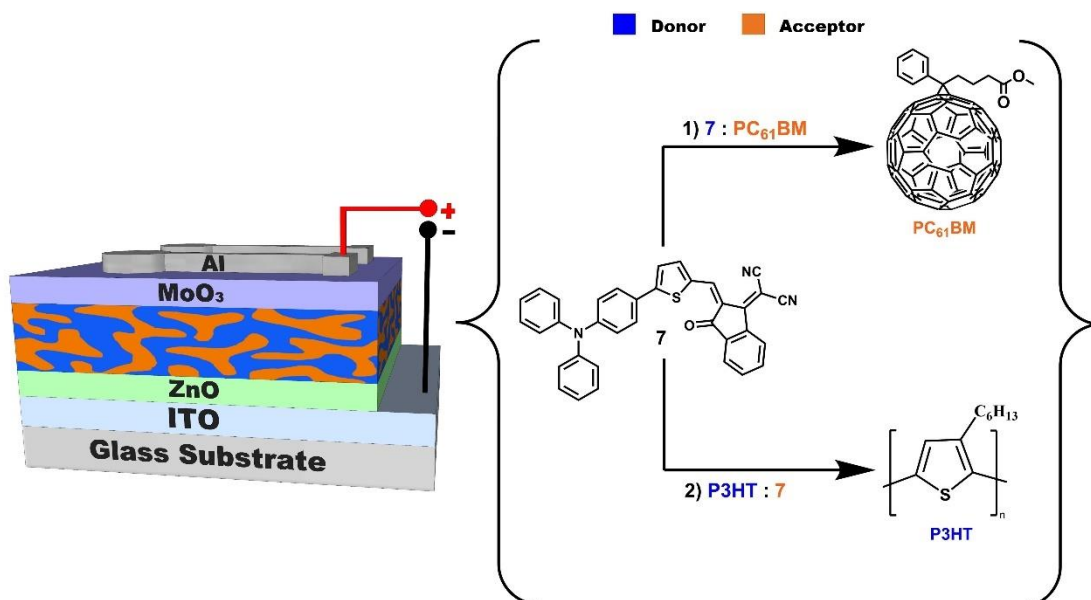


Figura 3.1. Arhitectura BHJ inversată, procesată din soluție folosind două materiale fotoactive diferite: 7: $PC_{61}BM$ și P3HT:7

În cazul amestecului 7: $PC_{61}BM$ raportul optim donor-acceptor (D:A) de 1:2 a oferit cea mai mare

eficiență de conversie a puterii (PCE) de 3,20%, cu o densitate a curentului de scurt-circuit (J_{sc}) de 8,17 mA/cm², după tratamentul termic la 90°C. Când molecula **7** a fost testată ca acceptor în combinație cu donorul P3HT, cea mai mare eficiență a fost de 0,7% la un raport de 1:1, sugerând o performanță mai bună ca donor.

3.2.2 OSC-uri PHJ inversate utilizând evaporare termică cu acceptori C₆₀ și C₇₀

Într-o arhitectură PHJ inversată, donorul **7** a fost combinat cu acceptorii fulerenici C₆₀ și C₇₀. Celulele cu C₇₀ au prezentat o performanță semnificativ mai bună (PCE de 3,24%) comparativ cu cele cu C₆₀ (PCE de 1,94%), datorită proprietăților superioare de absorbție ale C₇₀.

3.2.3 Investigarea donoarelor D-A și A-D-A cu unități de 2,2'-bi[3,2-*b*]tienotiofen

Noi molecule donoare bazate pe 2,2'-bi[3,2-*b*]tienotiofen (**8**, **9**, **10**) au fost testate cu PC₆₁BM în OSC-uri BHJ inversate (Figura 3.2).[25, 26]

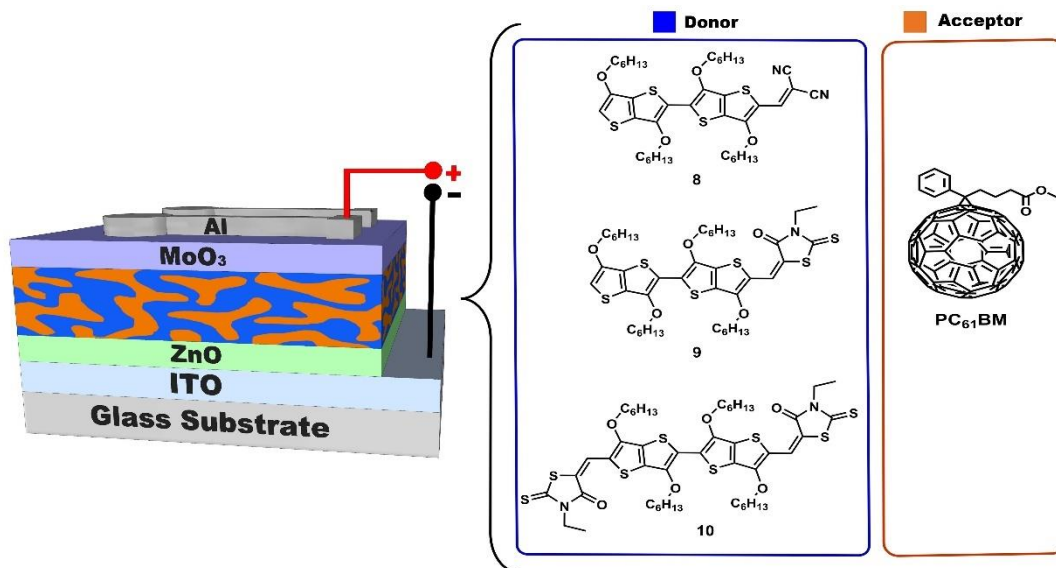


Figura 3.2. Arhitectura OSC-urilor BHJ inversate și structurile chimice ale materialelor active

Compusul **10** a prezentat cea mai mare eficiență (PCE de 2,50%), în timp ce compușii **8** și **9** au atins eficiențe de 0,61% și 0,57%, respectiv. În structurile PHJ cu C₇₀, compușii **8** și **9** au avut eficiențe similare, în timp ce compusul **10** s-a degradat în condiții de vid, limitând aplicabilitatea sa în arhitecturile PHJ.[25]

3.2.4 Concluzii

- Molecula **7** a demonstrat o eficiență superioară ca donor în combinație cu PC₆₁BM, în loc de acceptor cu P3HT.
- C₇₀ a fost un acceptor mai eficient decât C₆₀ în arhitecturile PHJ.
- Noul donor **10** a prezentat o eficiență ridicată în structurile BHJ, dar s-a dovedit inadecvat pentru structurile PHJ din cauza degradării termice.[25]

3.3 Efectul unităților acceptoare terminale asupra noilor acceptori non-fulerenici

O analiză comparativă a acceptorilor fulerenici și non-fulerenici (NFAs) a evidențiat avantajele NFA-urilor, inclusiv proprietăți mai bune de absorbție și stabilitate îmbunătățită. Studiul s-a concentrat pe patru noi acceptori non-fulerenici de tip A-D-A (**11-14**, Figura 3.4) cu un nucleu de indacenoditiofen (IDT) și diverse grupuri atrăgătoare de electroni (**a, b, c, d**, Figura 3.4).[27]

3.3.1 Proprietăți electrochimice și optice ale acceptorilor de indacenoditiofen

Analiza spectroscopică a arătat că modificarea grupărilor terminale atrăgătoare de electroni a influențat semnificativ nivelurile de energie și absorbția luminii. Cea mai mare deplasare batocromă a fost observată pentru compusul **14** (Figura 3.3), indicând o absorbție mai puternică a luminii și un potențial mai bun pentru aplicații fotovoltaice.[27]

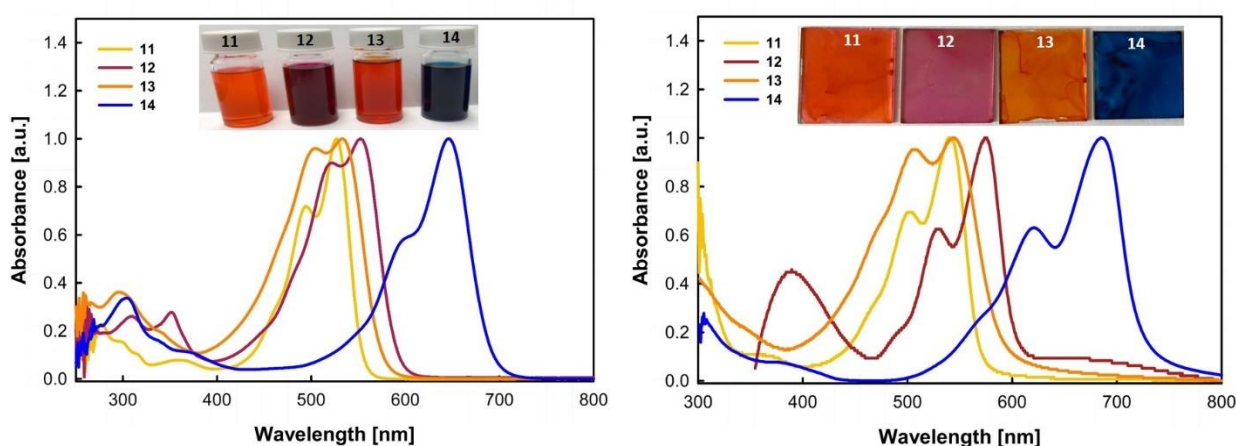


Figura 3.3. Spectre UV-vis normalizate ale compușilor **11–14** în soluție de diclorometan (stânga) și în filme subțiri (dreapta)

3.3.2 Fabricarea și proprietățile fotovoltaice

P3HT a fost utilizat ca donor în OSC-uri BHJ inversate (Figura 3.4). Cei mai performanți acceptori non-fulerenici, compușii **14** (bazat pe dicianovinilindanonă) și **12** (bazat pe *N*-etilrodanină), au atins PCE de 2,21% și 1,74% (față de tratament termic), respectiv – valori comparabile sau mai bune decât P3HT:PC₆₁BM (1,72% după recoacere) când stratul activ a fost optimizat la 80 nm.

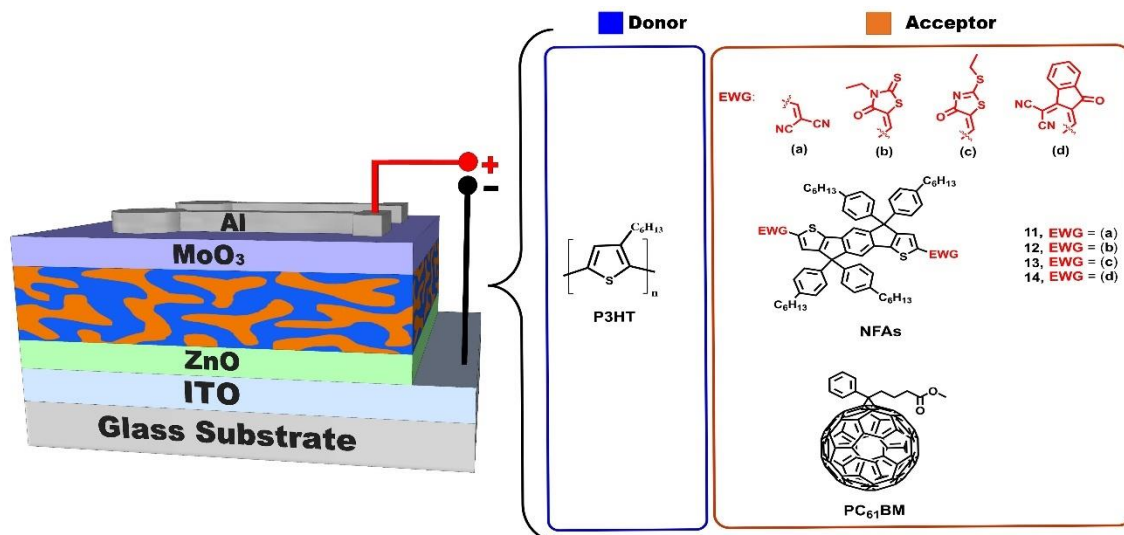


Figura 3.4. Arhitectura OSC-urilor BHJ inversate și structurile chimice ale materialelor active

Acest studiu subliniază importanța selecției grupărilor acceptoare potrivite pentru optimizarea performanței OSC-urilor, deschizând calea pentru dezvoltarea unor semiconductori de tip *n* avansați, cu eficiență îmbunătățită.[27]

3.4. SMOSC-uri directe și inversate bazate pe diade arilamină-C₆₀

3.4.1 Introducere

Celulele solare organice dintr-un singur material (SMOSC-uri) oferă o soluție potențială la instabilitatea morfologică a celulelor solare cu heterojuncțiune “bulk” (BHJ) prin integrarea unităților donor (D) și acceptor (A) într-un singur material. În ciuda provocărilor legate de recombinarea și transportul sarcinilor, SMOSC-urile prezintă avantaje în ceea ce privește simplitatea și costurile reduse.[28, 29] Eforturile de cercetare au evoluat de la polimeri “double-cable” și sisteme moleculare donor-acceptor (D-A) la copolimeri bloc și diade de molecule mici, conducând la îmbunătățiri semnificative ale eficienței de conversie a puterii (PCE). Studii recente au demonstrat eficiențe care

depășesc 14-15%, odată cu sinteza unor noi copolimeri bloc conjugați.[30]

Această lucrare investighează trei noi diade cu structură D-L-A (**16**, **17** și **18**), bazate pe un donor de tip arilamină și un acceptor C₆₀, analizând sistematic proprietățile lor fotovoltaiice în arhitecturi SMOSC atât directe, cât și inversate.[28]

3.4.2 Proprietăți electrochimice și optice

Proprietățile electrochimice ale celor trei diade au fost analizate prin voltametrie ciclică, estimându-se nivelurile de energie HOMO-LUMO. Spectroscopia UV-vis a arătat că aceste diade prezintă caracteristici electronice similare, iar spectrele de absorbție ale filmelor subțiri au evidențiat deplasări batocromice și o lărgire a benzilor de absorbție datorate interacțiunilor intermoleculare (Figura 3.5). Diada **18** a prezentat cea mai pronunțată deplasare și cel mai mic bandgap optic, indicând interacțiuni electronice mai puternice în interiorul materialului.[28]

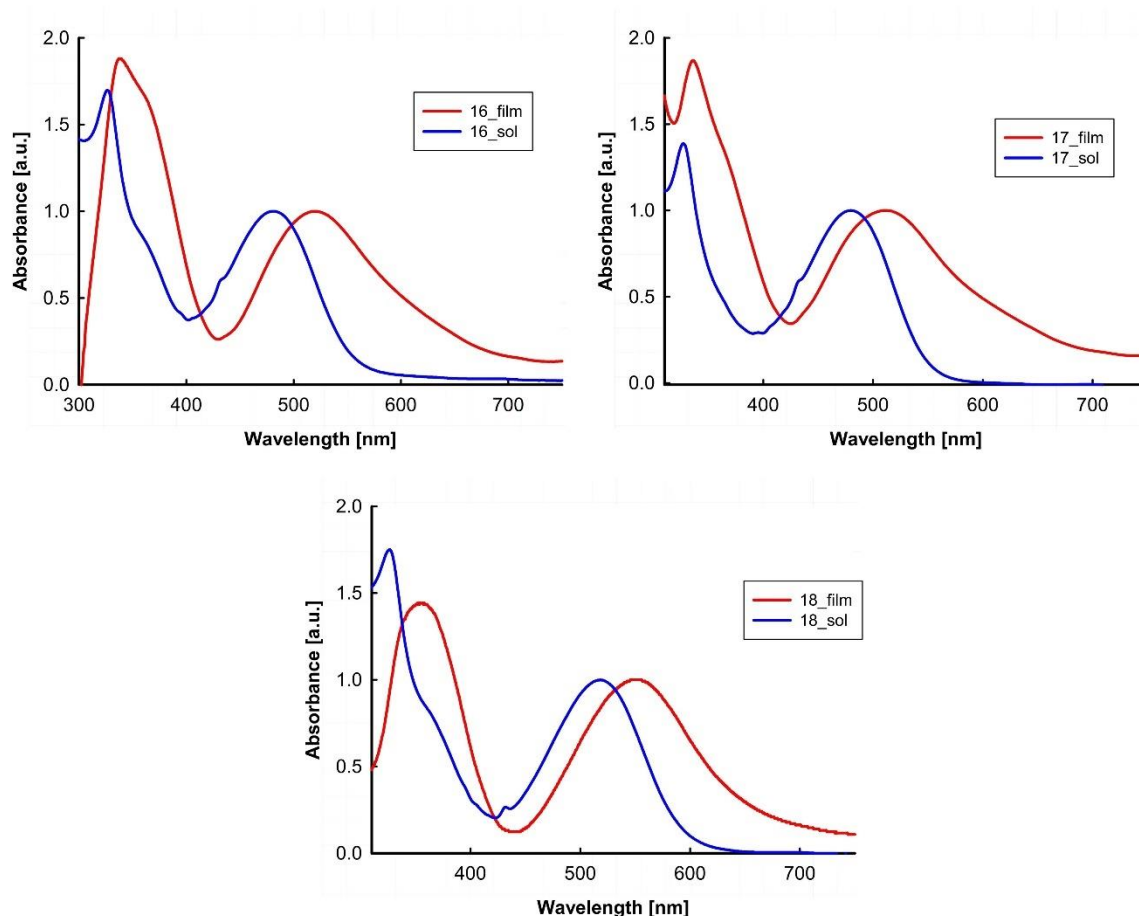


Figura 3.5. Spectrele de absorbție UV-vis normalizate ale compușilor **16–18** în soluție de diclorometan (albastru) și în filme subțiri (roșu)

3.4.3 Analiza morfologică a straturilor active

Imaginile obținute prin microscopie cu forță atomică (AFM) au arătat că filmele formate de diadele **16** și **17** au suprafețe netede și uniforme, cu o segregare minimă de fază. În contrast, diada **18** a prezentat o morfologie mai puțin omogenă, atribuită dificultăților de procesare cauzate de structura sa moleculară, în special de prezența grupării dicianovinil și a unui lanț alchil mai scurt.[28]

3.4.4 Fabricarea și performanța fotovoltaică a SMOSC-urilor

Proprietățile fotovoltaice ale diadelor au fost testate în trei arhitecturi diferite de SMOSC (Figura 3.6): (a) ITO/ZnO/SM/MoO₃/Al, (b) ITO/MoO₃/SM/Bphen/Al, (c) ITO/PEDOT:PSS/SM/Al, unde **SM** reprezintă materialul fotoactiv[28]

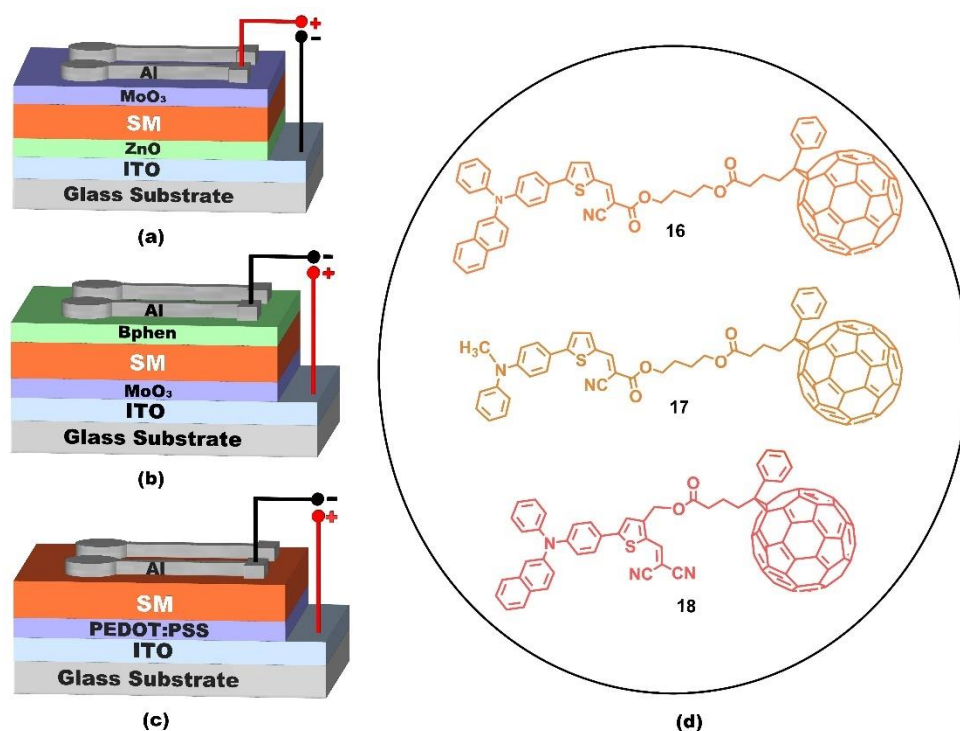


Figura 3.6. Arhitectura SMOSC: (a) inversată; (b) directă cu straturi intermediare MoO₃ și Bphen; (c) directă simplă; și (d) structurile chimice corespunzătoare celor trei diade **16**, **17** și **18**

Grosimile optime ale filmelor au fost determinate ca fiind de 60 nm pentru diadele **16** și **17** și de 50 nm pentru diada **18**. Structura inversată a oferit cea mai mare eficiență, cu PCE cuprinse între 0,8% și 0,95%. Structura directă cu straturi tampon a condus la eficiențe mai mici (0,57% - 0,71%), în timp ce structura directă simplă a prezentat cele mai reduse eficiențe (0,35% - 0,40%).[28]

Diada **16**, care conține o unitate de β -naftil și un acceptor C₆₀ legat în poziția 2 a unității de tiofen, a demonstrat cea mai bună performanță fotovoltaică, sugerând proprietăți superioare de transport al

sarcinilor comparativ cu diadele **17** și **18**. În ciuda așteptărilor teoretice, diada **18** a prezentat o eficiență mai scăzută, cel mai probabil din cauza problemelor de procesabilitate care au condus la o morfologie neadecvată a filmului și la un transport deficitar al sarcinilor.[28]

3.4.4 Concluzii

Diadele **16**, **17** și **18**, care conțin C_{60} ca unitate acceptoare și donori de tip arilamină, au prezentat deplasări batocromice în filme subțiri, iar diada **18** a avut cel mai mic bandgap, dar o morfologie deficitară.[28]

Dintre cele trei arhitecturi SMOSC testate, structura inversată (a) a fost cea mai eficientă (PCE: 0,8–0,95%), în timp ce structurile directe (c) au avut cele mai slabe performanțe. Diada **16** a avut cele mai bune rezultate datorită proprietăților superioare de transport al sarcinilor. În ciuda previziunilor, diada **18** a avut o performanță mai scăzută din cauza problemelor de procesabilitate și transport al sarcinilor.[28]

Rezultatele indică faptul că, deși SMOSC-urile încă se confruntă cu limitări de performanță comparativ cu structurile BHJ, progresele în design-ul molecular și arhitectura dispozitivului pot îmbunătăți semnificativ potențialul acestora pentru aplicații practice.[28]

3.5 SMOSC-uri de tip homojoncțiune cu molecule mici de tip D-A

3.5.1 Introduction

Celulele solare organice cu homojoncțiune (HOSC-uri) pe bază de molecule mici reprezintă o simplificare suplimentară a **SMOSC-urilor**. [31] Deși acestea s-au confruntat cu provocări din cauza eficiențelor reduse, studiile recente sugerează o revenire a interesului pentru acest domeniu. Problema principală în **HOSC-uri** este generarea sarcinilor, deoarece disocierea excitonilor necesită o forță motrice suficientă pentru a depăși atracția coulombiană. Mecanisme precum variațiile în funcția de lucru a electrozilor și diferențele de energie dintre domeniile moleculare contribuie la facilitarea acestui proces. [32, 33]

Această secțiune prezintă o primă analiză sistematică a moleculelor mici de tip donator- π -acceptor (D- π -A), compuse din blocuri donoare de triarilamină conectate la acceptori de tip dicianovinil (DCV) și indanonă (Figura 3.7). Proprietățile lor electrochimice și optice sunt evaluate, iar performanța lor fotovoltaică în arhitecturi directe și inversate este discutată.[32]

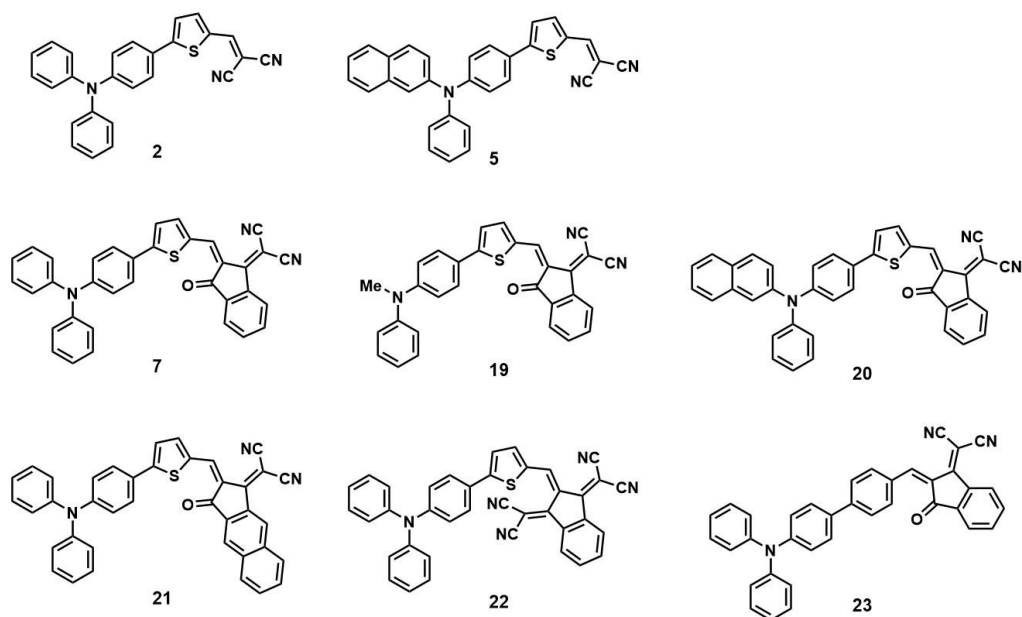


Figura 3.7. Structurile chimice ale compușilor analizați 2, 5, 7, 19-23

3.5.2 Proprietăți electrochimice și optice ale compușilor de interes

Spectroscopia UV-vis indică un interval larg de absorbție pentru compușii analizați, cu deplasări spre roșu notabile atunci când sunt introduse grupări acceptoare mai puternice.[32]

Substituirea tiofenului cu o punte de conjugare fenilică determină o deplasare hipsocromică, reducând eficiența conjugării. Filmele solide prezintă deplasări batocromice și lărgirea benzilor de absorbție, indicând interacțiuni intermoleculare puternice (Figura 3.8). Bandgap-urile estimate variază între 1,40 eV și 2,06 eV, confirmând că tipul de acceptor influențează semnificativ nivelurile de energie și proprietățile optice.[32]

Analiza prin voltametrie ciclică (CV) arată că nivelurile HOMO sunt determinate în principal de blocul donor arilaminic, în timp ce nivelurile LUMO și bandgap-ul total sunt influențate de natura acceptorului și de puntea de conjugare. Calculele teoretice sunt în bună concordanță cu datele experimentale, validând aceste tendințe.[32]

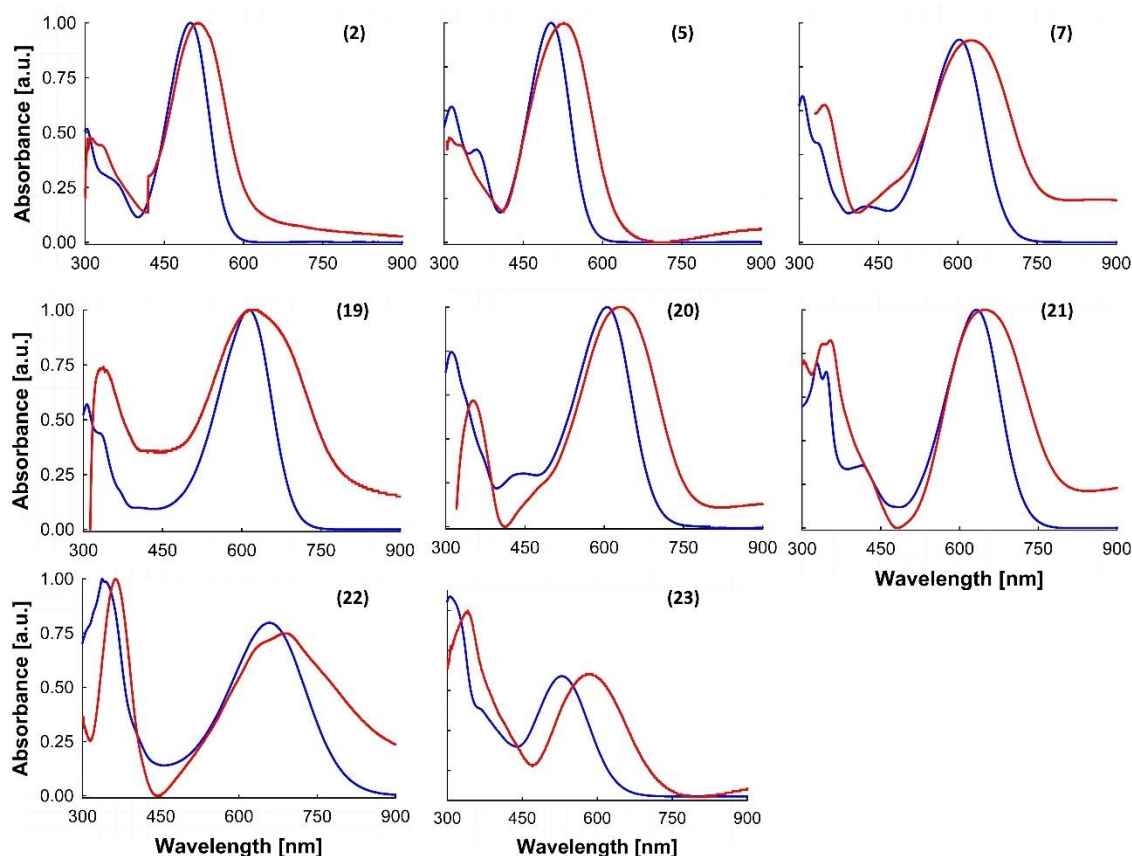


Figura 3.8. Spectrele de absorbție UV-vis normalizate ale compușilor **2**, **5**, **7**, **19–23**. Linii albastre: în soluție de diclorometan (DCM). Linii roșii: filme subțiri obținute prin spin-coating pe sticlă din soluții de cloroform

3.5.3 Fabricarea și proprietățile fotovoltaice ale HOSC-urilor

Performanța fotovoltaică a compușilor **2**, **5**, **7**, **19–23** a fost evaluată în arhitecturi atât directe (ITO/MoO₃/SM/Bphen/Al), cât și inverse (ITO/ZnO/SM/MoO₃/Al) (Figura 3.9), utilizând evaporare termică pentru depunerea straturilor active.[32]

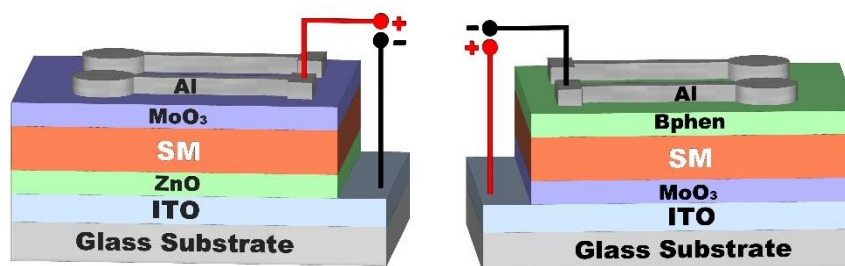


Figura 3.9. Arhitectura HOSC-urilor în configurație inversată (stânga) și directă (dreapta)

Optimizarea grosimii stratului activ a arătat că 20 nm a fost valoarea optimă pentru compusul **7**, obținându-se o eficiență de 0,86% și un J_{sc} de 3,49 mA/cm² în structura inversată.

Comparând arhitecturile directe și inverse, cele din urmă au demonstrat în mod constant valoarea dublă a J_{SC} și PCE, datorită transportului îmbunătățit al sarcinilor facilitat de straturile de ZnO și MoO₃. Compușii **7** și **20** au prezentat cele mai bune performanțe, cu PCE ~0,9% și J_{SC} ~3,5 mA/cm² în celulele inversate, și PCE ~0,5% în cele directe (Figura 3.10). Spectrele EQE au confirmat aceste rezultate, cu valori maxime ale EQE atingând ~23% în celulele inversate pentru acești doi compuși (Figura 3.11).[32]

Modificări structurale:

- Înlocuirea unității donoare fenil cu β-naftil (compus **5**) sau metil (compus **19**) nu a îmbunătățit eficiența.[32]
- Substituirea acceptorilor DCV (folosiți în compușii **2** și **5**) cu unități dicianovinilindanonă (compușii **7** și **20**) a dublat PCE și J_{SC} , demonstrând rolul critic al tăriei acceptorului în separarea sarcinilor.[32]
- Înlocuirea punții de tiofen cu o punte fenil (compus **23**) a redus conjugarea și transferul intramolecular de sarcină (ICT), ducând la o scădere a performanței.[32]
- Încercările de a crește și mai mult tăria acceptorului (ca în compusul **22**, care conține o unitate bis(dicianovinil)indanonă) au condus la eficiențe mai scăzute, cel mai probabil din cauza problemelor de procesabilitate și a organizării moleculare limitate.[32]

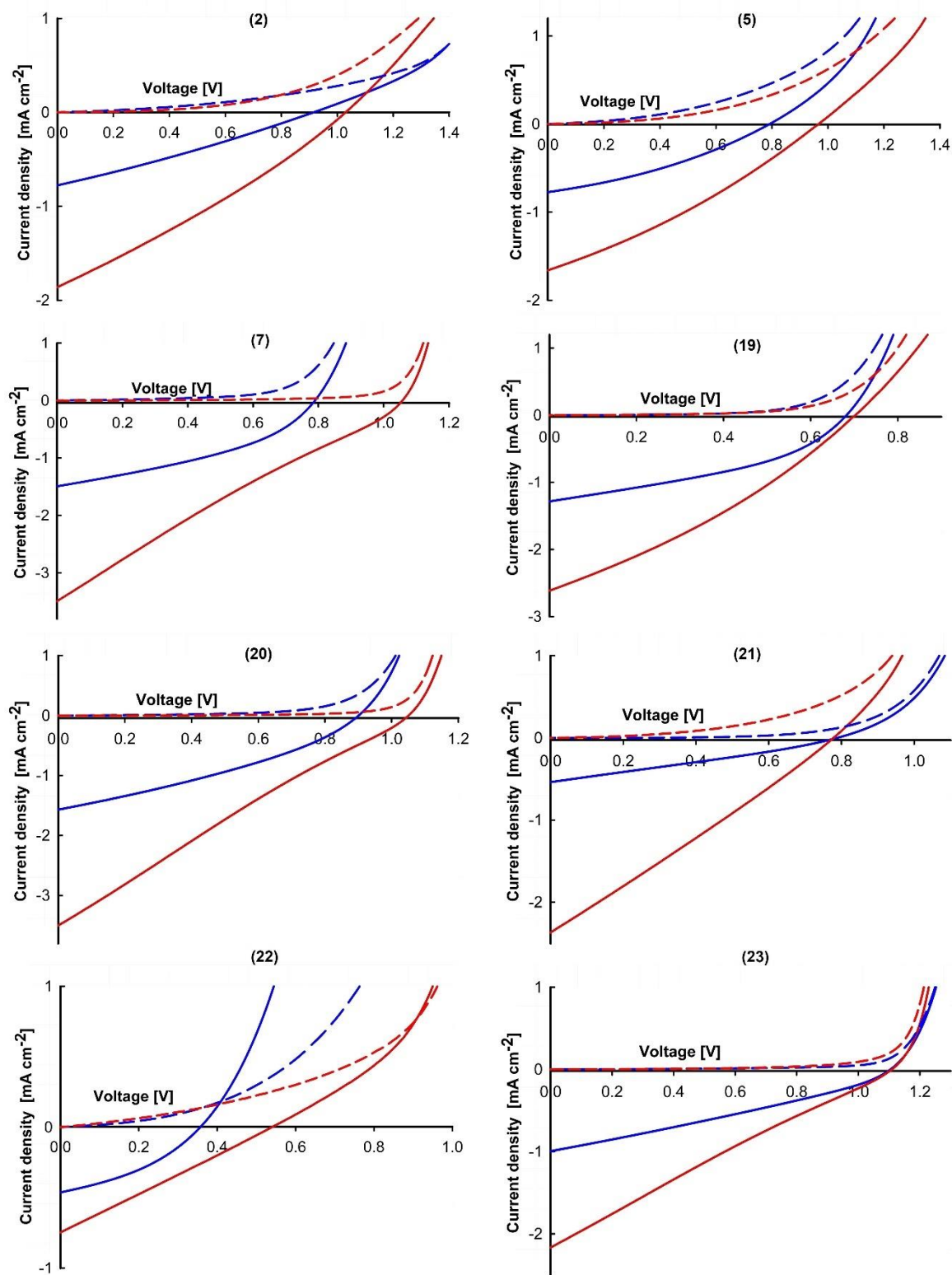


Figura 3.10. Curbele densitate de curent vs. tensiune pentru celulele directe (albastru) și inverse (roșu) bazate pe compușii 2, 5, 7, 19–23, procesate prin evaporare termică în vid înalt. Linii întrerupte: în întuneric; linii continue: sub iluminare solară simulată AM 1.5

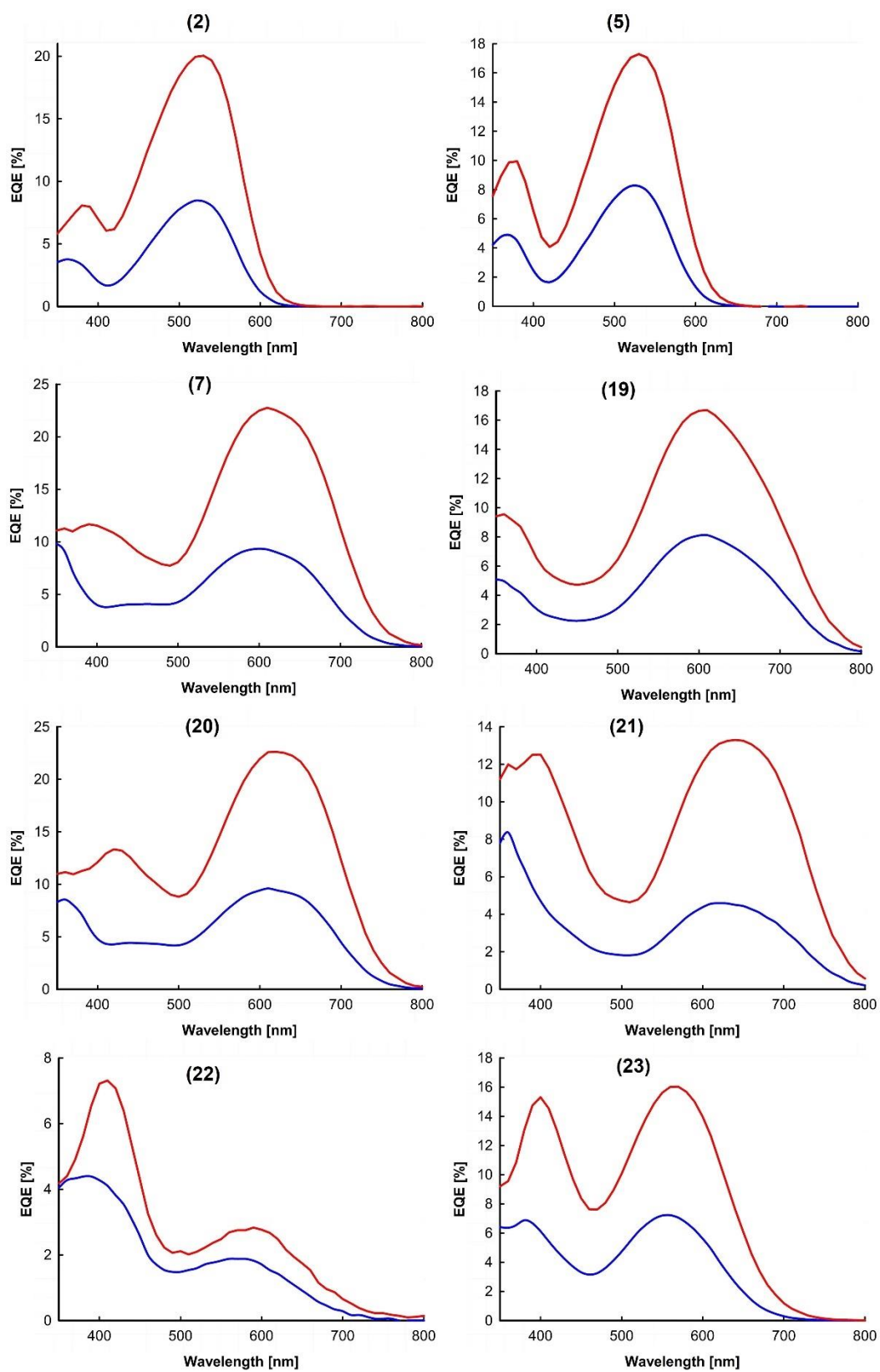


Figura 3.11. Spectrele de eficiență cuantică externă (EQE) pentru celulele inverse (roșu) și directe (albastru) bazate pe compușii 2, 5, 7, 19–23

3.5.4 Concluzii

Această secțiune a analizat opt molecule mici de tip D-A, demonstrând că bandgap-ul poate fi ajustat cu $\sim 0,70$ eV prin modificarea acceptorului și a punții de conjugare. Compușii **7** și **20** au fost cei mai eficienți, atingând PCE $\sim 0,9\%$ în HOSC-uri inversate și $\sim 0,5\%$ în cele directe. Compusul **21**, atunci când a fost depus prin procesare din soluție, a prezentat performanțe similare cu **7** și **20**, dar s-a degradat în urma evaporării termice. Grosimea stratului activ a fost optimizată la 20 nm pentru performanță maximă.

Înlocuirea acceptorului DCV cu dicianovinilindanonă (compuşii **7** și **20**) a dublat eficiența, în timp ce alte modificări au avut un impact limitat din cauza problemelor de procesabilitate. Deși PCE a rămas sub 1%, aceste molecule oferă costuri reduse, stabilitate și o arhitectură simplă, ceea ce le face promițătoare pentru cercetări ulterioare în domeniul fotovoltaicelor organice. Cercetările viitoare ar trebui să se concentreze pe optimizări structurale și de dispozitiv pentru îmbunătățirea performanței.

3.6 Concluziile Capitolului

Acest capitol evidențiază corelația puternică dintre structura chimică a compușilor organici și proprietățile lor electrochimice, optice și fotovoltaice, oferind perspective asupra optimizării performanței OSC-urilor pe substraturi de sticlă.

- Compusul **7** prezintă atât comportament de donor, cât și de acceptor, cu o tendință mai pronunțată de donor, demonstrând importanța ajustării echilibrului donor-acceptor pentru îmbunătățirea eficienței OSC-urilor.
- Sistemele conjugate de tip A-D-A, având un schelet bazat pe IDT, au arătat că grupările electrono-atrăgătoare influențează semnificativ nivelurile de energie și absorbția. Dicianovinilindanonă și *N*-etilrodanina s-au dovedit a fi cei mai promițători acceptori, atingând eficiențe comparabile cu sistemul P3HT:PC₆₁BM.[27]
- Diadele arilamină-fulerenă utilizate în SMOSC-uri au confirmat că arhitecturile inversate (ITO/ZnO/SM/MoO₃/Al) sunt superioare celor directe, diada **16** atingând o eficiență de aproximativ 1%.[28]
- HOSC-urile cu molecule mici de tip D-A au arătat că compușii **7** și **20** au condus la cea mai mare eficiență datorită acceptorului de tip dicianovinilindanonă, dar performanța a rămas sub 1%. Arhitectura HOSC inversată s-a dovedit a fi superioară, subliniind importanța straturilor optimizate de transport al sarcinilor.[32]

Aceste rezultate subliniază impactul design-ului molecular, al interacțiunilor donor-acceptor și al arhitecturii dispozitivului asupra performanței OSC. Cercetările viitoare ar trebui să se concentreze pe

îmbunătățirea fotovoltaielor organice bazate pe molecule mici, în special SMOSC, unde creșterea eficienței rămâne o provocare majoră.[33]

Capitol 4: Investigarea de noi celule solare organice pe substrat flexibil de PET

4.1 Introducere

Acest capitol explorează celulele solare organice (OSC-urile) fabricate pe substraturi flexibile din polietilen tereftalat (PET), evidențiind avantajele acestora, precum costurile reduse de fabricație, flexibilitatea mecanică, greutatea scăzută și scalabilitatea.[34] Deși îmbunătățirea PCE-ului pe substraturi flexibile progresează mai lent comparativ cu cele rigide, adaptabilitatea lor le face ideale pentru aplicații precum fotovoltaiice integrate în clădiri, electronice portabile și dispozitive autonome, cum ar fi dronele.[35, 36]

Cercetarea se concentrează pe:

- Analiza comparativă a performanței BHJ și PHJ OSC-urilor pe substraturi de sticlă vs. PET, utilizând compusul **20** ca donor.
- Dezvoltarea SMOSC-urilor pe substraturi flexibile, incluzând arhitecturi de tip heterojoncțiune (diade **16**, **17**) și homojoncțiune (molecule mici **2**, **7**, **20**).[37]
- Scalabilitate și testarea aplicațiilor, examinând efectele dimensiunii celulei, conexiunile în serie/paralel și aplicații în condiții reale, cum ar fi alimentarea LED-urilor și încărcarea supercondensatorilor pentru senzori portabili.

4.2 Compararea OSC-urilor de tip BHJ și PHJ pe PET vs. Sticlă

4.2.1 OSC-uri BHJ inversate și directe

Studiul a analizat compusul **20**, o moleculă de tip donor-acceptor (D-A), într-o arhitectură BHJ inversată, combinată cu acceptorul PC₆₁BM (Figura 4.1). Pe substratul rigid de sticlă, OSC-urile BHJ au atins o eficiență de 2,71% (inversată) și 2,09% (directă), însă pe PET, eficiența a scăzut cu aproximativ 20%, ajungând la 2,2% (inversată) și 1,61% (directă), din cauza:

- Rezistenței de foiță mai mari a PET-ITO (60 Ω /sq față de 10 Ω /sq pentru sticlă-ITO), ceea ce a condus la o rezistență de serie (R_s) crescută.
- Rugozității crescute a suprafeței (RMS ~5 nm pentru PET vs. 1-2 nm pentru sticlă), afectând

transportul sarcinilor și uniformitatea filmului.

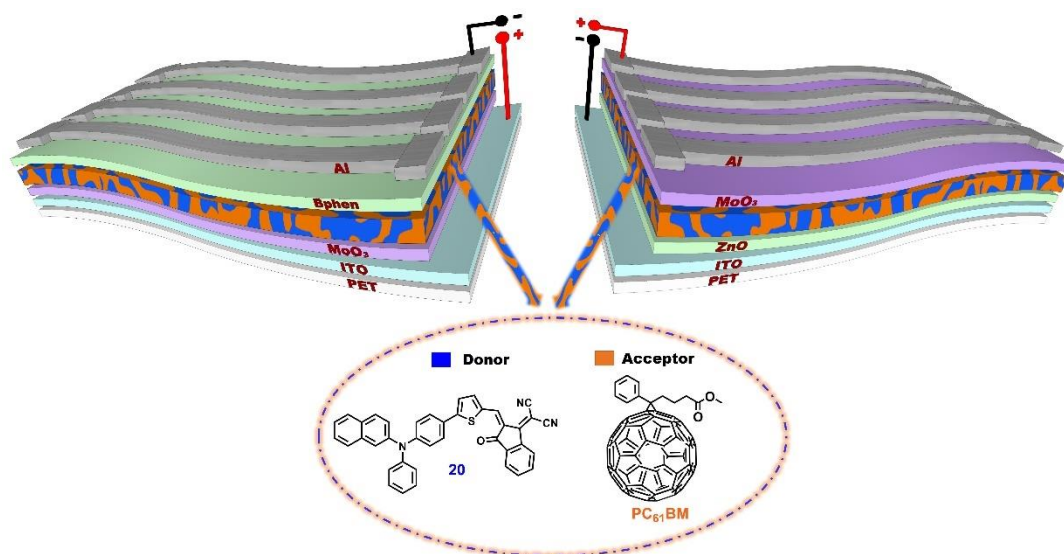


Figura 4.1. Arhitectura BHJ pe substrat PET: directă (stânga) vs. inversată (dreapta)

- transmitanței mai scăzute a PET-ului (~80% la 550 nm vs. ~89% pentru sticlă), reducând absorbția luminii.

4.2.2 OSC-uri PHJ inversate și directe

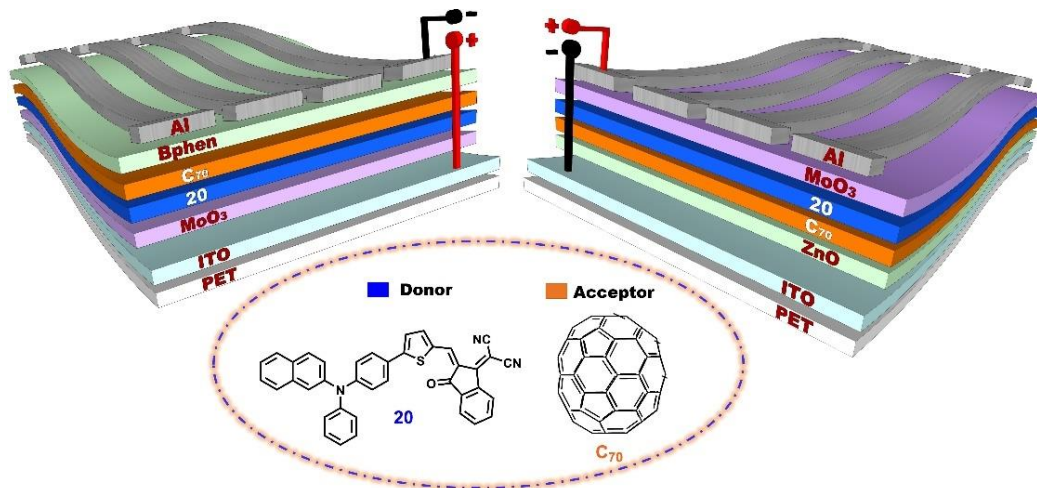


Figura 4.2. Arhitectura PHJ pe substrat PET: directă (stânga) vs. inversată (dreapta).

Pentru arhitecturile PHJ (Figura 4.2), utilizând C₇₀ ca acceptor și compusul **20** ca donor, OSC-urile pe PET au prezentat pierderi de eficiență și mai mari (~30%) comparativ cu cele pe sticlă:

- Pe sticlă: PCE de 2,53% (inversată) și 1,16% (directă).
- Pe PET: PCE scăzută la 1,78% (inversată) și 0,80% (directă).

Pierderile crescute în structurile PHJ pe PET au fost atribuite:

- rugozității suprafeței,
- grosimii neuniforme a filmului,
- pierderilor prin recombinare,
- extragerii reduse a sarcinilor cauzate de conductivitatea termică mai scăzută a PET-ului.

În ciuda acestor pierderi, optimizarea condițiilor de depunere poate îmbunătăți uniformitatea filmului PHJ pe suprafețe mai mari, evidențiind potențialul pentru rețele OSC scalabile și necesitatea unor strategii de fabricație adaptate substraturilor flexibile.

4.3 Proiectarea, fabricarea și caracterizarea celulelor solare organice flexibile dintr-un singur material (SMOSC-urilor)

Această secțiune investighează SMOSC-uri fabricate pe substraturi flexibile din PET, comparând performanța acestora cu cea a dispozitivelor pe substraturi rigide din sticlă. Studiul explorează atât arhitecturi de tip heterojuncțiune (diade **16**, **17**), cât și homojuncțiune (molecule mici **2**, **7**, **20**), utilizând configurații directe și inversate (Figura 4.3).[37]

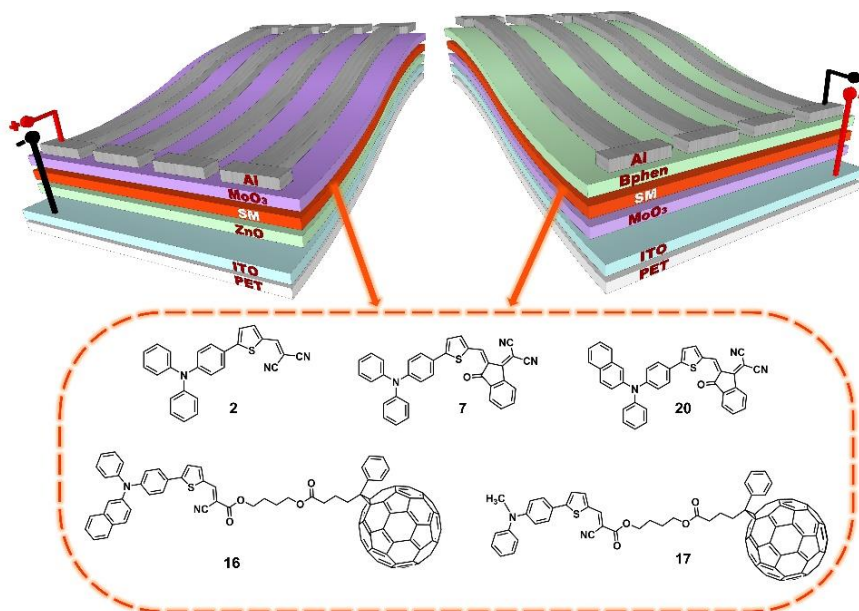


Figura 4.3. Arhitectura inversată (stânga) vs. directă (dreapta) a SMOSC-urilor pe substrat PET

Fabricarea și performanța dispozitivelor:

- SMOSC-urile de tip heterojuncțiune (**16**, **17**) au avut cele mai bune performanțe, compusul

16 atingând 0,83% eficiență în configurația inversată și 0,43% în cea directă, în timp ce compusul **17** a prezentat performanțe ușor mai scăzute (Tabel 4.1).[37]

Tabel 4.1. Rezultatele de la simulatorul solar pentru SMOSC-uri pe substraturi PET vs. sticlă

Tip Celulă	Compus	Substrat	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R _s (Ω)	R _p (Ω)
Directă	16	sticlă	1.06	2.34	28.58	0.71 (0.67)	714.38	1979.17
		PET	1.00	1.60	26.92	0.43 (0.40)	1567.04	2471.45
	17	sticlă	0.92	2.14	29.66	0.59 (0.56)	646.18	1980.76
		PET	0.94	1.71	26.37	0.42 (0.39)	1333.04	2205.95
Inversată	16	sticlă	1.01	3.03	31.23	0.95 (0.91)	543.82	1941.78
		PET	1.00	2.79	29.86	0.83 (0.77)	696.98	1827.79
	17	sticlă	0.91	2.95	30.90	0.83 (0.80)	463.15	1596.12
		PET	0.92	2.20	35.57	0.72 (0.64)	691.53	3856.75

Tabel 4.2. Rezultatele de la simulatorul solar pentru HOSC-uri pe substraturi PET vs. sticlă

Tip Celulă	Compus	Substrat	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R _s (Ω)	R _p (Ω)
Directă	2	sticlă	0.91	0.78	28.0	0.20 (0.18)	3405.95	5218.73
		PET	0.84	0.60	26.48	0.13 (0.12)	4547.64	5623.14
	7	sticlă	0.73	1.49	33.9	0.46 (0.42)	530.03	3685.51
		PET	0.97	1.01	23.18	0.23 (0.21)	2795.61	3157.56
	20	sticlă	0.90	1.57	33.7	0.48 (0.45)	785.98	3373.45
		PET	0.76	0.82	28.69	0.18 (0.17)	2345.33	4135.21

Inversată	2	sticlă	1.03	1.86	28.91	0.55 (0.50)	1335.95	2534.25
		PET	0.77	1.34	30.27	0.31 (0.27)	1383.83	2852.62
	7	sticlă	1.05	3.49	23.6	0.86 (0.82)	543.73	987.55
		PET	0.87	2.10	25.0	0.46 (0.42)	1398.06	1459.50
	20	sticlă	1.03	3.50	24.1	0.87 (0.83)	627.35	1093.69
		PET	0.98	1.80	26.10	0.46 (0.42)	1506.60	2207.51

- SMOSC-urile de tip homo joncțiune (HOSC-uri) **2**, **7** și **20** au urmat un trend similar, compuşii **7** și **20** atingând eficiențe superioare, 0,46% în arhitectura inversată și ~0,2% în cea directă (Tabel 4.2).
- Arhitecturile inversate le-au depășit pe cele directe, prezentând PCE mai ridicate datorită transportului îmbunătățit al sarcinilor și reducerii rezistenței de serie (R_s). [37]

Efectul substratului:

- SMOSC-urile pe bază de diade procesate din soluție au prezentat o scădere a eficienței mai mică (~10-30%) pe PET. [37]
- HOSC-urile evaporate termic au suferit pierderi de eficiență mai mari (~40-50%) din cauza rugozității crescute și a conductivității termice mai scăzute a PET-ului, ceea ce a dus la o recombinare sporită a sarcinilor. [37]
- Straturile active subțiri (20 nm) ale HOSC-urilor au fost mai sensibile la defectele substratului, afectând suplimentar transportul sarcinilor. [37]

În ciuda eficienței mai scăzute pe substraturi PET, metodele optimizate de depunere oferă o soluție fotovoltaică flexibilă, eficientă din punct de vedere al costurilor și scalabilă. Transparența ridicată a HOSC-urilor le face deosebit de promițătoare pentru ferestre inteligente și soluții energetice ușoare. [37]

4.4 Proiectarea, fabricarea și utilizarea rețelelor flexibile de OSC-uri conectate în serie/paralel pentru alimentarea dispozitivelor cu consum redus

Această secțiune se concentrează pe proiectarea, fabricarea și aplicarea rețelelor de celule solare organice (OSC) flexibile pe substraturi de PET, având ca scop îmbunătățirea tensiunii de circuit deschis (V_{oc}) și a curentului de scurt-circuit (I_{sc}) pentru alimentarea electronicelor cu consum redus de energie.

Parametrii electrici:

- O celulă OSC individuală (28 mm²) bazată pe compusul **20** a fost testată în secțiunile anterioare în configurații BHJ inversată, PHJ inversată și SMOSC, BHJ oferind cel mai ridicat I_{sc} (1,8 mA).

- Structura PHJ inversată (ITO/ZnO/C₇₀/20/MoO₃/Al), care a avut un I_{sc} de 1,2 mA, a fost selectată pentru fabricarea rețelelor datorită reproductibilității mai ridicate și a riscului mai redus de scurt-circuit pe substraturi mari de PET.

Rețele OSC conectate în serie și paralel:

- Au fost proiectate două măști 3D printate pentru fabricarea celulelor OSC individuale și a conexiunilor paralele, îmbunătățind ieșirea de curent.
- **Masca 1:** Utilizată pentru crearea celulelor individuale și conexiunilor paralele, analizând efectul zonei de depunere a stratului organic pe substratul de PET.
- **Masca 2** (Figura 4.4): Permite realizarea de șase rețele de celule (fiecare având patru OSC-uri conectate în paralel), oferind o creștere de patru ori a I_{sc} , menținând în același timp scalabilitatea V_{oc} prin conexiuni în serie.

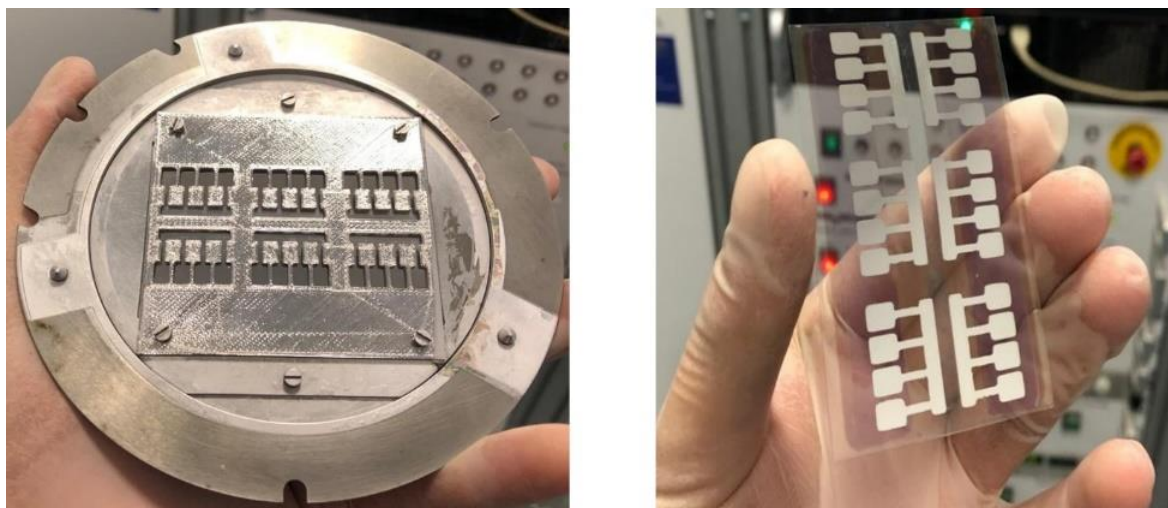


Figura 4.4. Masca 2 montată pe suportul de evaporare (stânga) și celula finală pe substrat PET (dreapta)

Performanța rețelelor OSC:

- Cele mai performante rețele de OSC conectate în serie (patru rețele în serie) au furnizat $V_{oc} = 3,6$ V și $I_{sc} = 2,2$ mA sub iluminare solară AM 1.5.

Această rețea a reușit să alimenteze LED-uri roșii, verzi și albastre, demonstrând potențialul său ca sursă de energie flexibilă și ușoară (Figura 4.5).

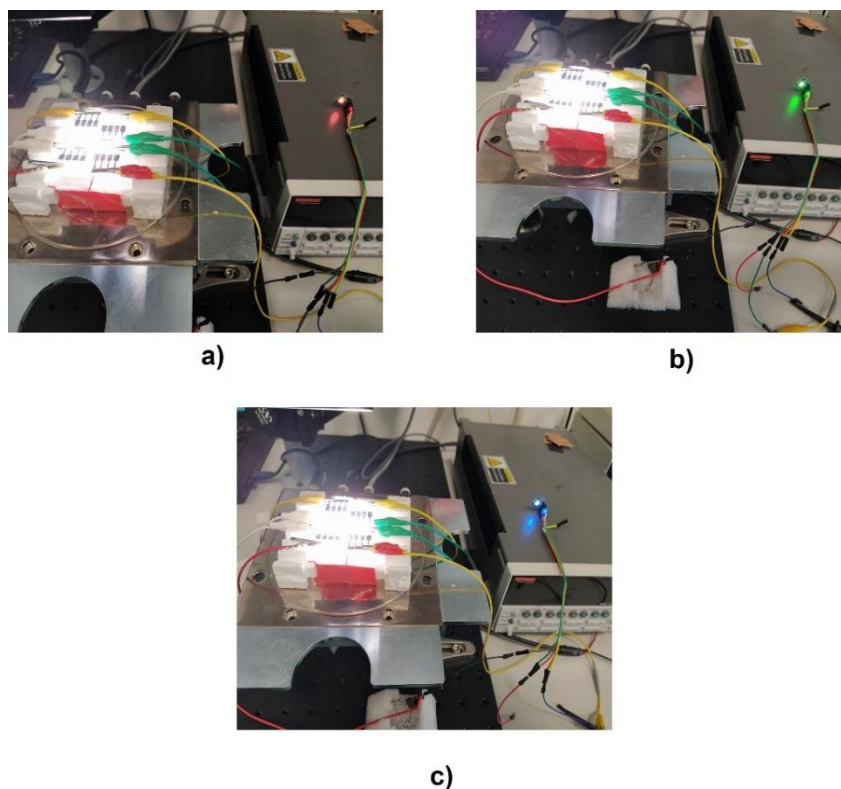


Figura 4.5. Activarea LED-urilor: roșu (a), verde (b) și albastru (c) utilizând patru rețele de celule conectate în serie

Experiment de încărcare a supercondensatorului:

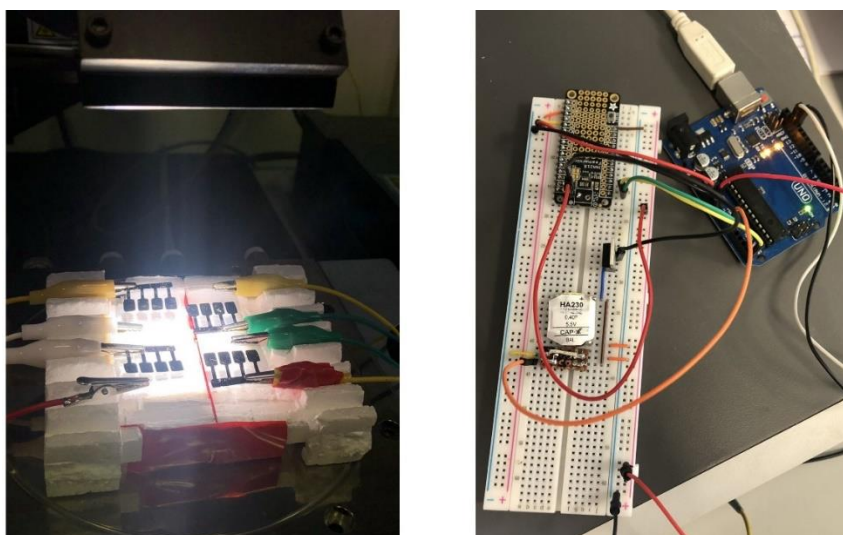


Figura 4.6. Testarea încărcării supercondensatorului **HA230 (0.4F/5.5V)** într-un prototip de senzor portabil utilizând patru rețele de OSC conectate în serie pe substrat PET

- Rețeaua OSC a fost testată pentru încărcarea unui supercondensator **HA230 (0.4F/5.5V)** într-un sistem cu senzor portabil (Figura 4.6).[38]
- Configurația a necesitat 24 minute pentru a atinge 3V (Figura 4.7), o durată mai mare decât cele aproximativ 10 minute estimate teoretic, din cauza pierderilor electrice și a condițiilor de operare

ale OSC-urilor.

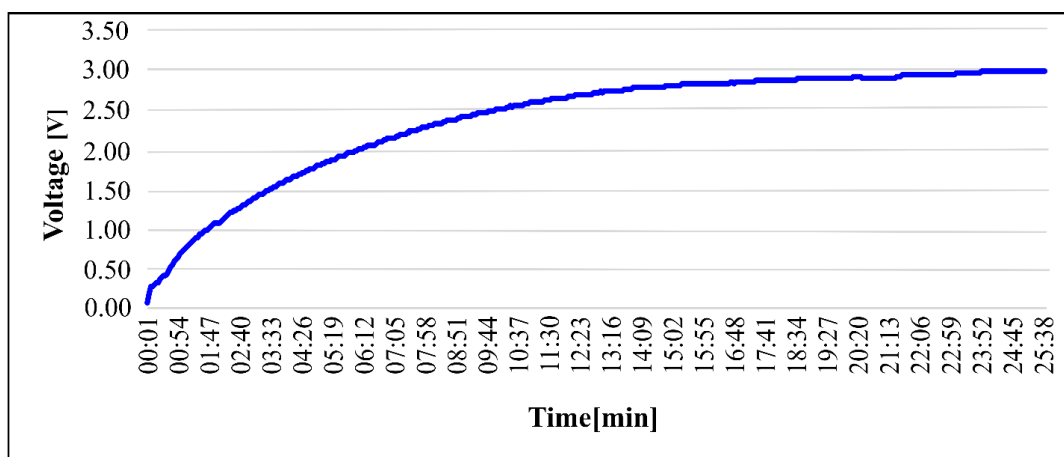


Figura 4.7. Încărcarea supercondensatorului utilizând patru rețele de OSC-uri PHJ inversate conectate în serie pe un substrat PET

- Îmbunătățirile viitoare ar trebui să se concentreze pe optimizarea conexiunilor electrice pentru reducerea pierderilor și creșterea eficienței.

4.5 Concluziile Capitolului

Acest capitol a analizat impactul design-ului, fabricării și optimizării asupra performanței arhitecturilor OSC pe substraturi de PET și aplicarea acestora în electronice cu consum redus de energie.

- OSC-urile BHJ s-au adaptat mai bine la PET decât OSC-urile PHJ, unde rugozitatea substratului a cauzat pierderi mai mari de eficiență. Cu toate acestea, optimizarea procesului de depunere poate îmbunătăți uniformitatea PHJ pentru aplicații pe suprafețe mari.
- SMOSC-uri: Structurile bazate pe heterojoncțiune și-au menținut mai bine eficiența pe PET comparativ cu cele bazate pe homojoncțiune, care au fost mai afectate de rugozitatea substratului din cauza straturilor active mai subțiri și a metodelor de depunere. În ciuda pierderilor de performanță, HOSC-urile rămân promițătoare pentru aplicații fotovoltaice ușoare și transparente.[37]
- Integrare practică: Rețelele flexibile de OSC au reușit să alimenteze LED-uri și să încarce un supercondensator pentru un senzor portabil, demonstrând fezabilitatea acestora pentru electronice portabile și dispozitive cu consum redus de energie.
- Direcții viitoare: Cercetările ar trebui să se concentreze pe îmbunătățirea interconexiunilor, reducerea pierderilor de putere și explorarea unor substraturi flexibile alternative pentru creșterea performanței și fiabilității.

Concluzii generale

Această teză a explorat dezvoltarea și optimizarea celulelor solare organice cu heterojoncțiune și homojoncțiune, evaluând modul în care arhitectura dispozitivului, tehnicile de fabricație și design-ul molecular influențează performanța fotovoltaică. Strategiile cheie de optimizare, incluzând tratamentul termic, selecția solvenților și ajustarea donor-acceptor, au îmbunătățit semnificativ eficiența OSC-urilor, iar structurile inversate s-au dovedit superioare celor directe în ceea ce privește stabilitatea și transportul sarcinilor.

Studiile realizate pe substraturi de sticlă au confirmat avantajele acceptorilor non-fulerenici (NFAs) și au demonstrat fezabilitatea SMOSC-urilor și HOSC-urilor, compușii pe bază de dicianovinilindanonă dovedindu-se cei mai eficienți în HOSC-uri. Cercetările pe substraturi flexibile din PET au evidențiat potențialul acestora pentru aplicații portabile și dispozitive cu consum redus de energie, OSC-urile BHJ adaptându-se mai bine decât OSC-urile PHJ. Rețelele flexibile de OSC au demonstrat aplicabilitatea practică prin alimentarea LED-urilor și încărcarea supercondensatoarelor.

Această cercetare a contribuit la progresul tehnologiei OSC, rezultatele fiind diseminate în 9 articole științifice, 2 brevete și 3 conferințe internaționale, stabilind o bază solidă pentru optimizări viitoare și dezvoltarea de noi materiale organice pentru îmbunătățirea performanței OSC-urilor pe substraturi atât rigide, cât și flexibile.

Bibliografie

- (1) E. K. Solak and E. Irmak, *RSC Adv.*, 2023, **13**, 12244–12269.
- (2) H. Chen, Y. Huang, R. Zhang, H. Mou, J. Ding, J. Zhou, Z. Wang, H. Li, W. Chen, J. Zhu, Q. Cheng, H. Gu, X. Wu, T. Zhang, Y. Wang, H. Zhu, Z. Xie, F. Gao, Y. Li and Y. Li, *Nat. Mater.*, 2025, **24**, 444–453.
- (3) L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H.-L. Yip, Y. Cao and Y. Chen, *Science*, 2018, **361**, 1094–1098.
- (4) W. Tress, *Organic Solar Cells: Theory, Experiment, and Device Simulation*, Springer International Publishing, 2014.
- (5) V. Petrova-Koch, in *High-Efficient Low-Cost Photovoltaics: Recent Developments*, Springer Berlin Heidelberg, 2009, pp. 1–5.
- (6) C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**, 183–185.
- (7) 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 and F. Liu, *Nat. Mater.*, 2022, **21**, 656–663.
- (8) P. Kumaresan, S. Vegiraju, Y. Ezhumalai, S. L. Yau, C. Kim, W.-H. Lee and M.-C. Chen, *Polymers*, 2014, **6**, 2645–2669.
- (9) A. Labrunie, PhD thesis, Université d'Angers, 2017.
- (10) D. Kearns and M. Calvin, *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 950–951.
- (11) W. Cao and J. Xue, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 2123–2144.
- (12) C. Anrango-Camacho, K. Pavon-Ipiales, B. A. Frontana-Uribe and A. Palma-Cando, *Nanomaterials*, 2022, **12**, 443.
- (13) N. L. T. Ameri and C. J. Brabec, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 2390–2413.
- (14) S. S. N. Chander and S. S. K. Iyer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2017, **161**, 407–415.
- (15) G. Li, W. Li, X. Guo, B. Guo, W. Su, Z. Xu and M. Zhang, *Org. Electron.*, 2019, **64**, 241–246.
- (16) T. Paula and M. de F. Marques, *AIMS Energy*, 2022, **10**, 149–176.
- (17) D. Hu, Q. Yang, H. Chen, F. Wobben, V. M. L. Corre, R. Singh, T. Liu, R. Ma, H. Tang, L. J. A. Koster, T. Duan, H. Yan, Z. Kan, Z. Xiao and S. Lu, *Energy Environ. Sci.*, 2020, **13**, 2134–2141.
- (18) Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray and L. Yu, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, E135–E138.
- (19) D. Deng, Y. Zhang, J. Zhang, Z. Wang, L. Zhu, J. Fang, B. Xia, Z. Wang, K. Lu, W. Ma and Z. Wei, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 13740.

- (20) J. Huang, J. Fu, B. Yuan, H. Xia, T. Chen, Y. Lang, H. Liu, Z. Ren, Q. Liang, K. Liu, Z. Guan, G. Zou, H. T. Chandran, T. W. B. Lo, X. Lu, C.-S. Lee, H.-L. Yip, Y.-K. Peng and G. Li, *Nat. Commun.*, 2024, **15**, 10565.
- (21) G. I. Giurgi, L. Szolga, I. Kovacs, E. Bogdan, N. D. Hădăde, A. Terec, I. Grosu and J. Roncali, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem.*, 2020, **65**, 95–106.
- (22) N. Terenti, G.-I. Giurgi, L. A. Szolga and I. Grosu, *Patent*, RO 134664 B1, 2023.
- (23) G.-I. Giurgi, L. Szolga, I. Kovacs, E. Bogdan, N. D. Hădăde, A. Terec, I. Grosu and J. Roncali, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem.*, 2021, **66**, 97–105.
- (24) G.-I. Giurgi, L. Szolga, A. Bogdan, A. P. Crişan and I. Grosu, *Patent Application*, A/00469, 2022.
- (25) L. Gabrian, G. I. Giurgi, L. Szolga, A. P. Crişan, E. Bogdan, R. Gălătuş, A. Terec and I. Grosu, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem.*, 2023, **68**, 275–283.
- (26) L. Gabrian, G. I. Giurgi, I. Stroia, E. Bogdan, A. P. Crişan, N. D. Hădăde, I. Grosu and A. Terec, *Molecules*, 2022, **27**, 8463.
- (27) N. Terenti, G. I. Giurgi, L. Szolga, I. Stroia, A. Terec, I. Grosu and A. P. Crişan, *Molecules*, 2022, **27**, 1229–1244.
- (28) A. Bogdan, L. Szolga, G. I. Giurgi, A. P. Crişan, D. Bogdan, S. Hadsadee, S. Jungsuttiwong, R. Po, I. Grosu and J. Roncali, *Dyes Pigm.*, 2021, **184**, 108845.
- (29) M. I. Nan, E. Lakatos, G.-I. Giurgi, L. Szolga, R. Po, A. Terec, S. Jungsuttiwong, I. Grosu and J. Roncali, *Dyes Pigm.*, 2020, **181**, 108527.
- (30) Y. Cheng, B. Huang, Q. Mao, X. Huang, J. Liu, C. Zhou, W. Zhou, X. Ren, S. Kim, W. Kim, Z. Sun, F. Wu, C. Yang and L. Chen, *Adv. Mater.*, 2024, **36**, 2312938.
- (31) J. Roncali, *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11**, 2102987.
- (32) N. Terenti, G.-I. Giurgi, A. P. Crişan, C. Anghel, A. Bogdan, A. Pop, I. Stroia, A. Terec, L. Szolga, I. Grosu and J. Roncali, *J. Mater. Chem. C*, **2022**, *10*, 5716–5726.
- (33) D.-F. Bogoşel, G.-I. Giurgi, A. Balan, A. Pop, I. Grosu, A. P. Crişan and A. Terec, *Org. Electron.*, **2025**, *141*, 107212.
- (34) Q. Wang, Z. Na, L. Yu, S. Dai, M. K. Nazeeruddin and H. Yang, *Adv. Sci.*, **2024**, *11*, 2407177.
- (35) R. Liu, Z. L. Wang, K. Fukuda and T. Someya, *Nat. Rev. Mater.*, **2022**, *7*, 870–886.
- (36) B. Hailegnaw, S. Demchyshyn, C. Putz, L. E. Lehner, F. Mayr, D. Schiller, R. Pruckner, M. Cobet, D. Ziss, T. M. Krieger, A. Rastelli, N. S. Sariciftci, M. C. Scharber and M. Kaltenbrunner, *Nat. Energy*, **2024**, *9*, 677–690.
- (37) G.-I. Giurgi, N. Terenti, A. P. Crişan, A. Terec, R. Gălătuş, L. Szolga and I. Grosu, *In preparation*.
- (38) L. A. Szolga and T. M. Girbovan, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2021**, *2016*, 012004.

Lista publicațiilor

1. Structure-properties of small donor-acceptor molecules for homojunction single-material organic solar cells

Natalia Terenti[†], **Gavril-Ionel Giurgi**[†], Andreea Petronela Crișan, Cătălin Anghel, Alexandra Bogdan, Alexandra Pop, Ioan Stroia, Anamaria Terec, Lorant Szolga, Ion Grosu, Jean Roncali
Journal of Materials Chemistry C, 2022, **10**, 5716-5726.

[†] These authors contributed equally to this work.

2. Effect of the Terminal Acceptor Unit on the Performance of Non-Fullerene Indacenodithiophene Acceptors in Organic Solar Cells

Natalia Terenti[†], **Gavril-Ionel Giurgi**[†], Lorant Szolga, Ioan Stroia, Anamaria Terec, Ion Grosu, Andreea Petronela Crișan
Molecules, 2022, 27, 1229-1244.

[†] These authors contributed equally to this work.

3. The Impact of Structural Modifications in Donor-Acceptor Systems on Homojunction Organic Solar Cell Photovoltaic Properties

Daniel-Florin Bogoșel¹, **Gavril-Ionel Giurgi**¹, Alexandru Balan, Alexandra Pop, Ion Grosu, Andreea Petronela Crișan, Anamaria Terec
Organic Electronics, 2025, 141, 107212.

¹ These authors contributed equally to this work.

4. Structure-properties relationships in triarylamine-based push-pull systems-C₆₀ dyads as active material for single-material organic solar cells

Alexandra Bogdan, Lorant Szolga, **Gavril-Ionel Giurgi**, Andreea Petronela Crișan, Diana Bogdan, Sarinya Hadsadee, Siriporn Jungsuttiwong, Riccardo Po, Ion Grosu, Jean Roncali
Dyes and Pigments, 2021, 184, 108845.

5. Exploring the Optoelectronic Properties of D-A and A-D-A 2,2'-bi[3,2-b]thienothiophene Derivatives

Levi Gabrian, **Gavril-Ionel Giurgi**, Ioan Stroia, Elena Bogdan, Andreea Petronela Crișan, Niculina Daniela Hădade, Ion Grosu, Anamaria Terec
Molecules, 2022, 27, 8463.

6. Mono- and di-substituted pyrene-based donor- π -acceptor systems with phenyl and thienyl π -conjugating bridges

Monica Irina Nan, Eszter Lakatos, **Gavril Ionel-Giurgi**, Lorant Szolga, Riccardo Po, Anamaria Terec, Siriporn Jungsuttiwong, Ion Grosu, Jean Roncali

Dyes and Pigments, 2020, 181, 108527.

7. Inverted versus direct structure bulk heterojunction organic solar cells involving a triphenylamine-based small molecular donor

Gavril-Ionel Giurgi, Lorant Szolga, Istvan Kovacs, Elena Bogdan, Niculina Daniela Hădade, Anamaria Terec, Ion Grosu, Jean Roncali

Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia, 2020, 65, 95-106.

8. Photovoltaic performances of two triarylamine-based donors in various inverted cell configurations

Gavril-Ionel Giurgi, Lorant Szolga, Andreea Crişan, Ion Grosu, Jean Roncali

Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia, 2021, 66, 97-105.

9. Bulk and bilayer inverted organic solar cells (OSCs) exhibiting D-A and A-D-A donors with 2,2'-bi[3,2-b]thienothiophene units and PC₆₁BM or C₇₀ acceptors

Levi Gabrian, **Gavril-Ionel Giurgi**, Lorant Szolga, Andreea Petronela Crişan, Elena Bogdan, Ramona Gălătuş, Anamaria Terec, Ion Grosu

Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia, 2023, 68, 275-283.

10. Procedeu pentru obţinerea de celule solare organice stabile de tipul ITO/ZnO/donor + acceptor/MoO₃/Al folosind un donor de tip indacenoditiofenic şi acceptori fulerenici (PC₆₁BM)

Terenti Natalia, **Giurgi Gavril-Ionel**, Szolga Lorant Andras, Grosu Ion

Brevet de invenţie, RO 134664 B1, 2023.

11. Procedeu pentru obţinerea prin depunerea în vid înaintat de celule solare organice stabile de tipul ITO/ZnO/acceptor/donor/MoO₃/Al (celule "bilayer" inverse) folosind un donor de tip metildifenilamină şi un acceptor fulerenic (C₇₀)

Giurgi Gavril-Ionel, Szolga Lorant, Bogdan Alexandra, Crişan Andreea Petronela, Grosu Ion

Brevet de invenţie depus la OSIM, Nr. înregistrare: A/00469, Data: 01.08.2022.