

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 249**

51 Int. Cl.:
H01L 51/42 (2006.01)
H01L 51/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06722560 .7**
96 Fecha de presentación: **03.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1861886**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.12.2007**

54 Título: **COMPONENTE FOTOACTIVO ORGÁNICO.**

30 Prioridad:
04.03.2005 DE 102005010978

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.11.2011

73 Titular/es:
heliatek GmbH
Treidlerstrasse 3
01139 Dresden, DE y
Universität Ulm

72 Inventor/es:
PFEIFFER, Martin;
UHRICH, Christian;
PETRICH, Annette;
SCHÜPPEL, Rico;
SCHULZE, Kerstin;
LEO, Karl;
BÄUERLE, Peter;
REINOLD, Egon y
BRIER, Eduard

74 Agente: **Curell Aguila, Marcelino**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 369 249 T3

DESCRIPCIÓN

Componente fotoactivo orgánico.

5 La presente invención se refiere a un componente fotoactivo orgánico, en particular a una célula fotovoltaica orgánica, que comprende un contacto y un contracontacto, así como a una zona orgánica que está conectada eléctricamente con el contacto y con el contracontacto, estando formada en la zona orgánica una zona fotoactiva con una heterounión fotoactiva entre un material orgánico conductor de electrones y un material orgánico conductor de huecos.

10

Antecedentes de la invención

15 La investigación y los progresos en el campo de los componentes fotoactivos orgánicos, que en una forma de realización conocida están formados por una célula solar orgánica o célula fotovoltaica orgánica, han aumentado considerablemente durante los últimos diez años. La eficacia máxima publicada hasta la actualidad es de un 5,7% (ver Jiangeng Xue *et al.*, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 5757). De esta manera, todavía no ha sido posible hasta la actualidad conseguir para las células solares orgánicas las eficacias típicas comprendidas entre un 10 y un 20%, tales como son conocidos para las células solares inorgánicas. Sin embargo, utilizando células solares orgánicas, debería ser posible conseguir resultados similares a los de las células solares inorgánicas a base de materiales inorgánicos.

20

25 Las ventajas de las células solares orgánicas frente a las células solares inorgánicas radican en particular en los costes más reducidos. Los materiales de semiconductores orgánicos utilizados si se preparan en grandes cantidades están disponibles a costes favorables. Otra ventaja son los coeficientes de absorción ópticos, algunos de los cuales son muy altos y alcanzan hasta $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, lo cual ofrece la posibilidad de preparar células solares muy finas, pero eficientes, utilizando poca material y energía. Puesto que no se requieren elevadas temperaturas en el procedimiento de preparación, es decir, temperaturas de sustrato de sólo aproximadamente 110°C , como máximo, resulta posible preparar componentes flexibles de gran zona de superficie sobre películas de plástico o tejidos plásticos. Esto abre nuevos campos de aplicación, que quedan cerrados a las células solares convencionales. Debido al número casi ilimitado de compuestos orgánicos distintos, los materiales pueden hacerse a medida para su tarea respectiva.

30

35 En un componente fotoactivo orgánico, la energía de luz se convierte en energía eléctrica. Al contrario de las células solares inorgánicas, en el material de semiconductor orgánico del componente fotoactivo orgánico, los pares de portadores de carga (par electrón-hueco) no están presentes en forma libre después de la absorción de luz, sino que forman una cuasipartícula, un denominado excitón, debido al debilitamiento menos pronunciado de la atracción mutua, es decir, un par de electrón-hueco ligado. Para que la energía disponible sea utilizable como energía eléctrica, el excitón formado de este modo debe separarse en portadores de carga libres, es decir, en un electrón y un hueco.

40

45 Puesto que en las células solares orgánicas no están disponibles en campos lo suficientemente altos para la separación de los excitones, la separación de los excitones se lleva a cabo en interfaces fotoactivas. La interfase fotoactiva puede estar formada por una interfase de donante-aceptor orgánico (ver C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., 48 (2), 183-185 (1986) o como una interfase con un semiconductor inorgánico (ver B. O'Regan *et al.*, Nature 1991, 353, 73). Los portadores de carga libres pueden transportarse después de su separación a los contactos. La energía eléctrica puede aprovecharse conectando los contactos a través de consumidores.

50

55 Un material orgánico para los fines de la presente solicitud se denomina conductor de huecos si en el material los portadores de carga formados como resultado de la absorción de luz y separación de las cargas en una heterounión ("portadores de carga fotogenerados") se transportan en forma de huecos. De forma análoga, un material orgánico se denomina conductor de electrones si los portadores de carga fotogenerados en el material se transportan en forma de electrones. Una zona de interfase entre el material conductor de electrones y el material conductor de huecos se denomina heterounión.

60

65 Una heterounión entre el material conductor de electrones y el material conductor de huecos se denomina heterounión fotoactiva si los estados de excitación formados en el material conductor de electrones/conductor de huecos por absorción de luz, en los que los portadores de carga están ligados y los cuales se denominan también excitones, se separan en los portadores de carga individuales en la zona de heterounión, es decir, electrones y huecos, que por su parte se transportan a continuación por el material conductor de electrones/material conductor de huecos a los contactos, donde se puede tomar la energía eléctrica.

70

Una heterounión entre el material conductor de electrones y el material conductor de huecos se denomina una unión plana si la interfase entre el material conductor de electrones y el material conductor de huecos está formada por una zona sustancialmente continua entre los dos zonas de materiales, es decir, una zona constituida por el material conductor de electrones y una zona constituida por el material conductor de huecos (ver C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., 48 (2), 183-185 (1986) o N. Karl *et al.*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 252, 243-258 (1994)).

75

Una heterounión entre el material conductor de electrones y el material conductor de huecos es una heterounión de volumen si el material conductor de electrones y el material conductor de huecos están mezclados por lo menos en parte, de modo que la interfase entre el material conductor de electrones y el material conductor de huecos comprende un gran número de secciones de superficie de interfase que están distribuidas por el volumen de la mezcla de materiales (ver, por ejemplo, C. J. Brabec *et al.*, Adv. Funct. Mater., 11 (1), 15 (2001)).

Idóneamente, los materiales de capas fotoactivas en los componentes presentan un elevado coeficiente de absorción en un intervalo de longitudes de onda lo más amplio posible adaptado al espectro solar. El excitón generado en el material de semiconductores por absorción debería ser capaz de difundir a la heterounión fotoactiva sin grandes pérdidas de energía, debiendo ser mínimo cualquier desplazamiento de Stokes que aparezca. Las longitudes de difusión de excitones largas permiten maximizar el espesor de las capas orgánicas en las que la luz absorbida contribuye a la fotocorriente, mejorando de esta forma la eficacia del componente fotoactivo orgánico aún más.

Además, un nivel de energía más alto ocupado (HOMO) y un nivel de energía más bajo sin ocupar (LUMO) del material aceptor orgánico (material conductor de electrones) y del material donante orgánico (material de conductor de huecos) deberían seleccionarse preferentemente de tal manera que por un lado tiene lugar una separación eficaz de los excitones en electrones en el material aceptor y en huecos en el material donante y por otro lado la energía libre del sistema de electrones y huecos generado es la mayor posible. Este último conduce a una maximización de la fototensión en circuito abierto del componente. Los portadores de carga deberían separarse espacialmente uno del otro de forma rápida. Un transporte de electrones eficaz en el material aceptor y un transporte de huecos eficaz en el material donante garantizan pequeñas pérdidas y dan lugar a un factor de relleno bueno de la característica de corriente/tensión del componente fotoactivo orgánico.

Las células solares orgánicas son conocidas en el estado de la técnica en varios diseños:

- Un metal de contacto presenta una gran afinidad electrónica y el otro metal de contacto una pequeña, con lo cual se forma una barrera Schottky con la capa orgánica (ver US 4.127.738).
- La capa fotoactiva está constituida por un semiconductor orgánico en un gel o un aglutinante (US 3.844.843, US 3.900.945, US 4.175.981 y US 4.175.982).
- Se forma una capa de transporte de portadores de carga que contiene partículas pequeñas con un tamaño comprendido entre 0,01 y 50 μm , que realizan el transporte de los portadores de carga (ver US 5.965.063).
- Una capa de la célula solar contiene dos o más tipos de pigmentos orgánicos, que presentan características espectrales distintas (ver JP 04024970).
- Una capa de la célula solar contiene un pigmento que produce portadores de carga y adicionalmente un material que transporte los portadores de carga hacia fuera (ver, JP 07142751).
- Se prepararon células solares a base de polímeros, que contienen partículas de carbono como aceptores de electrones (ver, US 5.986.206).
- Un dopaje de sistemas mixtos estaba previsto para mejorar las propiedades de transporte en las células solares multicapas (ver, DE 102 09 789).
- Se formaron disposiciones de células solares individuales una por encima de la otra (célula tándem) (US 4.461.922; US 6.198.091 y US 6.198.092). Las células tándem pueden mejorarse más utilizando estructuras p-i-n con capas de transporte dopadas de gran intervalo entre bandas (ver DE 103 13 232).

La patente US nº 5.093.698, da a conocer el dopaje de materiales orgánicos. Agregando una sustancia dopante, es decir una sustancia con alta afinidad electrónica para el dopaje p o de una sustancia con baja energía de ionización para el dopaje n, aumenta la concentración de portadores de carga de equilibrio en la capa dopada y la conductividad. Dado el estado de la técnica de la patente US nº 5.093.698, las capas dopadas se utilizan como capas de inyección en la interfase con los contactos en los componentes fotoluminescentes.

En la patente US nº 5.849.403, se describen capas orgánicas finas constituidas por un material con moléculas de donantes y aceptores que se disponen una relativamente a otra, formando estructuras complejas cristalinas. Existen dos tipos de complejos: complejos neutros, es decir, moléculas de donantes y aceptores sin transferencia de cargas, así como complejos iónicos en los que tiene lugar una transferencia parcial de cargas. En ambos casos, los componentes de los complejos están libres de enlaces covalentes.

En el documento US 2004/0147701 A1, se han descrito unos compuestos químicos con un grupo de donantes de electrones, un grupo de aceptores de electrones así como un puente conjugado entre el grupo de donantes de

electrones y el grupo de aceptores de electrones. En una forma de realización, se ha formado la siguiente estructura: aceptor-puente-donante-puente-aceptor.

Sumario de la invención

5 El objetivo de la invención es crear un componente fotoactivo orgánico, en particular una célula fotovoltaica orgánica del tipo citado al principio con un rendimiento mejorado.

10 Dicho objetivo se alcanza por medio de los componentes fotoactivos orgánicos según las reivindicaciones independientes 1, 2 y 3.

15 Debido a la utilización de los oligómeros de aceptor-donante-aceptor (oligómeros A-D-A') conjugados y de los oligómeros de donante-aceptor-donante (oligómeros D-A-D') conjugados, se obtienen diversas ventajas frente al estado de la técnica, las cuales se expondrán con mayor detalle a continuación.

20 Al utilizarse los oligómeros A-D-A'/D-A-D' con un bloque de donantes extendido como componente conductor de huecos en una heterounión fotoactiva, sea una heterounión plana o una heterounión de volumen, para un material conductor de electrones, la separación de excitones produce en la heterounión huecos sobre el oligómero, los cuales se deslocalizan dentro del bloque de donante/de los bloques de donantes. La deslocalización da lugar a un descenso de la interacción electrostática con el electrón que se encuentra en el material conductor de electrones después de la separación, con lo cual los dos portadores de carga pueden separarse eficazmente e incluso por medio de bajos campos eléctricos. La deslocalización de los huecos proporciona a los mismos una elevada movilidad y permite descargarlos rápida y eficazmente con sólo pequeñas pérdidas por recombinación. Esto resulta ventajoso en particular en heterouniones de volumen, en las que coexisten ambos portadores de carga en un volumen mixto del componente conductor de huecos y del componente conductor de electrones y no están en peligro de recombinarse hasta que no hayan salido de dicho volumen.

25 De forma análoga, los oligómeros A-D-A'/D-A-D' que comprenden un bloque de aceptores extendido se utilizan como componente conductor de electrones en una heterounión fotoactiva para un material conductor de huecos. Las ventajas para la separación de excitones y el transporte de electrones resultan de forma análoga de la deslocalización de los electrones sobre el bloque de aceptor/los bloques de aceptores.

30 Al utilizarse los oligómeros A-D-A'/D-A-D' como componente conductor de electrones y/o conductor de huecos en una heterounión plana, se ha hallado sorprendentemente que los oligómeros sin bloque de aceptores extendido en combinación con un conductor de huecos adecuado pueden utilizarse también ventajosamente como conductor de electrones, aunque en este caso los electrones formados en la separación de excitones no están deslocalizados sobre el oligómero. En las heterouniones de volumen, una utilización de este tipo conduce a eficiencias muy bajas, debido a la baja movilidad de electrones y a consecuencia de esto a las altas pérdidas por recombinación. Todas las ventajas de la clase de materiales propuesta, con la excepción de una movilidad aumentada de los portadores de carga fotogenerados, se despliegan plenamente en las heterouniones planas. El problema de la baja movilidad de los portadores de carga puede superarse utilizando una heterounión plana, en la que no existe ningún volumen en el que pueden coexistir electrones y huecos y, por tanto, ya no pueden producirse recombinaciones, una vez que los excitones se hayan separado.

35 A diferencia de los compuestos poliméricos, los oligómeros se distinguen por el hecho de comprender un número bien definido de monómeros (unidades recurrentes), que típicamente está comprendido entre tres y diez. De esta manera, los oligómeros forman moléculas de un número definido de monómeros. Por tanto, presentan un peso molecular bien definido, típicamente de menos de 1200 g/mol y están libres de posibles grupos reactivos, no definidos en el extremo de la cadena molecular, tales como pueden estar presentes en los polímeros como productos secundarios de una reacción de polimerización en cadena.

40 Entre las ventajas tecnológicas de los oligómeros, se incluyen también su evaporabilidad al vacío, que conlleva la posibilidad de una purificación por sublimación en gradiente. De esto resulta la posibilidad para los oligómeros aplicables por evaporación de preparar casi cualquier sistema multicapa complejo por evaporación secuencial de varios materiales puros o mixtos. Las capas mixtas de composición controlada se preparan por aplicación por evaporación simultánea de varios materiales sobre un sustrato a partir de distintos fuentes de evaporadores, pudiendo controlarse las velocidades de evaporación por separado, por ejemplo mediante monitores de cuarzo oscilantes.

45 Esto permite preparar también capas p- y n-dopadas y capas mixtas de donante-aceptor fotoactivas de forma controlada. Durante este proceso, la morfología de las capas mixtas puede variarse dentro de un intervalo amplio por selección de la temperatura de sustrato durante la evaporación. En los sustratos fríos, se produce típicamente una mezcla homogénea, sustancialmente amorfa, mientras que a temperaturas de sustrato más altas se obtiene en mayor grado una separación de nanofases y posiblemente una formación de nanodominios cristalinos. Dicho control a través de la separación de fases consigue una escala de tamaños comprendida entre 10 y 100 nm, lo cual es particularmente ventajoso en las heterouniones de volumen. Para los polímeros aplicados por inyección de

soluciones mixtas, se observa a menudo una separación de fases demasiado pronunciada, en particular cuando uno de los componentes presenta una solubilidad demasiado baja.

Utilizando los oligómeros A-D-A' y los oligómeros D-A-D' según los varios aspectos de la invención, ha sido posible conseguir eficiencias fotovoltaicas mucho más altas en comparación con todas las células solares conocidas a base de oligómeros conjugados. Hasta la actualidad, se han conseguido eficiencias comparables sólo con politiofeno y grandes moléculas condensadas, tales como ftalocianina o derivados de perileno, los cuales, sin embargo, no presentan un carácter oligomérico. La razón para este avance radica en una combinación de propiedades únicas de la clase de materiales utilizada y en su utilización selectiva en componentes fotactivos orgánicos, utilizando de esta forma las propiedades de los materiales óptimamente.

En comparación con los oligómeros convencionales, los oligómeros A-D-A' y los oligómeros D-A-D' se distinguen por su efecto de donante-aceptor intramolecular, que se manifiesta ya en solución, lo cual da lugar a un espectro de absorción óptico desplazado sustancialmente hacia las longitudes de onda más largas. Esto soluciona un problema de los oligómeros convencionales para la fotovoltaica, que presentan un intervalo entre bandas óptico más amplio que polímeros análogos.

Al formarse capas finas de los oligómeros A-D-A'/D-A-D', el espectro de absorción se amplía y se traslada más hacia las longitudes de onda más largas, mejorándose más la solapa espectral con el espectro solar. Al contrario, en capas finas de los oligómeros convencionales, se observa a menudo un desplazamiento hacia las longitudes de onda más cortas (ver, por ejemplo, los datos para quinquetiofeno en D. Fichou y C. Ziegler, Chap. 4, p. 227 en: D. Fichou (Ed.) Handbook of Oligo- and Polythiophenes, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, o Tabla 1 en: J. Gierschner *et al.*, J. Chem. Phys. 123, p. 144914 (2005)).

Los oligómeros A-D-A'/D-A-D' presentan una fluorescencia intensa desplazada sólo ligeramente hacia las longitudes de onda más largas, relativo al máximo de absorción, puesto que la transición ópticamente permitida es al mismo tiempo también el estado de excitación energéticamente más bajo, de modo que se pierde poca energía por relajación en la banda de excitones. Por tanto, la relación del intervalo entre bandas óptico a la máxima fototensión posible es más favorable que para los oligómeros convencionales, en los que la formación de los denominados agregados H en capas finas produce a menudo una fluorescencia desplazada sustancialmente hacia las longitudes de onda más largas, muy ineficaz, lo cual puede explicarse por las altas pérdidas de energía por procesos de relajación en la banda de excitones inmediatamente después de la excitación y/o formación de excímeros (ver J. Gierschner *et al.*, J. Chem. Phys. 123, p. 144914 (2005)).

Las energías de un orbital más bajo sin ocupar (LUMO) y/o de un orbital molecular más alto ocupado (HOMO) de los oligómeros de donantes/aceptores convencionales pueden optimizarse energéticamente para los requerimientos en componentes fotoactivos orgánicos incorporándolos en los oligómeros A-D-A'/D-A-D'. Por ejemplo, la incorporación de oligómeros donantes convencionales en los oligómeros A-D-A'/D-A-D' puede conducir a un descenso del HOMO y a un descenso aún más pronunciado del LUMO, en comparación con el oligómero donante convencional correspondiente, lo cual da lugar simultáneamente a una reducción del intervalo entre bandas óptico y a un aumento de la fototensión si el oligómero A-D-A'/D-A-D' se utiliza como conductor de huecos en una heterounión fotactiva con un conductor de electrones dado, por ejemplo fullereno C60.

En comparación con los oligómeros de donantes-aceptores sencillos (oligómero D-A), los oligómeros A-D-A'/D-A-D' presentan un momento dipolar más bajo o mínimo, lo cual disminuye el desorden dipolar en los sólidos amorfos o policristalinos, por ejemplo en capas finas. Un desorden dipolar debe evitarse, puesto que reduce drásticamente la movilidad de los portadores de carga (ver P. M. Borsenberger *et al.*, J. Chem. Phys., 95 (7), 5327-5331 (1991)).

Los oligómeros A-D-A'/D-A-D' presentan la ventaja adicional de comprender por lo menos un bloque donante extendido o un bloque aceptor extendido. Con la ayuda de los bloques extendidos, puede conseguirse una deslocalización deseada de los excitones formados por absorción de luz, con lo cual la separación subsiguiente de los portadores de carga está optimizada. En cambio, las moléculas D-A alternantes con una secuencia de monómeros D-A-D-A-D ... adolecen del problema de que desciende el ancho de banda "On-Chain", puesto que por ejemplo la función de onda HOMO se centra en los módulos donantes y la interacción entre los orbitales HOMO que da lugar a una separación de banda disminuye, si entre los mismos se encuentran componentes aceptores que no ofrecen ningún nivel que puede entrar en resonancia con el HOMO del donante. Esto disminuye la longitud efectiva de conjugación, con lo cual perturbaciones mínimas ya pueden provocar una localización de portadores de carga sustancialmente en un solo monómero, lo cual por su parte afecta adversamente a la separación de excitones y al transporte de los portadores de carga.

Para comprender mejor la invención, a continuación se explicarán las denominaciones utilizadas en la presente solicitud con mayor detalle.

Un oligómero A-D-A' conjugado con un bloque de donante/aceptor extendido se denominará aquí para fines de simplificación también oligómero A-D-A'-BCO ("cooligómero de bloque de aceptor-donante-aceptor"). De forma análoga, un oligómero D-A-D' conjugado con un bloque de donante/aceptor extendido se denominará también

oligómero D-A-D'-BCO ("cooligómero de bloque de donante-aceptor- donante"). Queda entendido que por lo menos un bloque de donante extendido o dos bloques de aceptores extendidos están presentes en A-D-A'-BCO y un bloque de aceptor extendido o dos bloques de donantes extendidos están presentes en D-A-D'-BCO.

5 Para los fines de la presente solicitud, una unidad es un grupo de átomos dentro de un compuesto químico que comprende por lo menos un monómero. Para los fines de la presente solicitud, un monómero es un grupo de átomos dentro de un compuesto químico que comprende por lo menos un subgrupo de átomos con un sistema de electrones π conjugado y que cumple la condición de que el grupo de átomos no está constituido por varias unidades del mismo tipo unidas solamente a través de un enlace.

10 Una unidad forma una unidad de aceptor, relativo a una unidad de donante, si un orbital más bajo sin ocupar (LUMO) de la unidad de aceptor está energéticamente más bajo en por lo menos 0,2 eV, preferentemente en por lo menos 0,3 eV, que un orbital más bajo sin ocupar (LUMO) de la unidad de donante. Para una optimización adicional del efecto aceptor, en una forma de realización ventajosa puede estar previsto que un orbital más alto ocupado (HOMO) de la unidad de aceptor está energéticamente más bajo en por lo menos 0,1 eV, preferentemente por lo menos en 0,2 eV, que un orbital más alto ocupado (HOMO) de la unidad de donante.

20 De forma análoga, queda entendido que una unidad forma una unidad de donante, relativa a una unidad de aceptor, si un orbital más alto ocupado (HOMO) de la unidad de donante está energéticamente más alto por lo menos en 0,2 eV, preferentemente en por lo menos 0,3 eV, que un orbital más alto ocupado (HOMO) de la unidad de aceptor. Para una optimización adicional del efecto donante, en una forma de realización ventajosa puede estar previsto que un orbital más bajo sin ocupar (LUMO) de la unidad de donante está energéticamente más alto en por lo menos 0,1 eV, preferentemente por lo menos en 0,2 eV, que un orbital más bajo sin ocupar (LUMO) de la unidad de aceptor.

25 Si por lo menos una de las unidades participantes comprende varios monómeros, una unidad forma una unidad de aceptor con i ($i \geq 1$) monómeros A_i , relativo a una unidad de donante con j ($j \geq 1$) monómeros D_j , si en la unidad de aceptor, por lo menos para un monómero adyacente a la unidad de donante, un orbital más bajo sin ocupar (LUMO) está energéticamente más bajo en por lo menos 0,2 eV, preferentemente en por lo menos 0,3 eV, que un orbital más bajo sin ocupar (LUMO) de un monómero adyacente asociado en la unidad de donante, que en la unidad de donante forma el vecino del monómero adyacente en la unidad de aceptor. En un desarrollo ulterior preferido, las relaciones energéticas citadas son válidas para todos los monómeros de la unidad de aceptor, relativo a todos los monómeros de la unidad de donante. Las discusiones anteriores referentes a la optimización adicional del efecto aceptor son aplicables de forma análoga. También puede estar previsto que la unidad de aceptor comprende varios monómeros y la unidad de donante sólo uno y viceversa.

35 Si por lo menos una de las unidades participantes comprenden varios monómeros, una unidad forma también una unidad de aceptor con i ($i \geq 1$) monómeros A_i , relativo a una unidad de donante con j ($j \geq 1$) monómeros D_j , si se cumple la siguiente condición, que puede comprobarse experimentalmente en el sólido por ejemplo por medio de mediciones electroquímicas en solución y/o por medio de una combinación de espectroscopia fotoelectrónica y espectroscopia óptica: adjuntar la unidad de aceptor en uno o ambos lados de la unidad de donante conduce a una disminución de un orbital más bajo sin ocupar (LUMO) de la molécula formada de esta manera en por lo menos 0,2 eV, preferentemente en por lo menos 0,3 eV, relativo a un orbital más bajo sin ocupar (LUMO) de la unidad de donante, mientras que un orbital más alto ocupado (HOMO) de la molécula así formada queda energéticamente al mismo nivel, disminuye o se levanta en 0,1 eV, como máximo.

45 Para los fines de la presente solicitud, también considerada como unidad es una unidad de donante con i ($i \geq 1$) monómeros D_i , relativo a una unidad de aceptor con j ($j \geq 1$) monómeros A_j , si en la unidad de donante, por lo menos para un monómero adyacente a la unidad de aceptor, un orbital más alto ocupado (HOMO) está energéticamente más alto en por lo menos 0,2 eV, preferentemente en por lo menos 0,3 eV, que un orbital más alto ocupado (HOMO) de un monómero adyacente asociado en la unidad de aceptor, que en la unidad de aceptor forma el vecino del monómero adyacente en la unidad de donante. En el caso preferido, las relaciones energéticas citadas son válidas también para todos los monómeros de la unidad de donante, relativo a todos los monómeros de la unidad de aceptor. Las exposiciones anteriores referentes a la optimización adicional del efecto donante son aplicables de forma análoga.

55 Para los fines de la presente solicitud, también considerada como unidad es una unidad de donante con i ($i \geq 1$) monómeros D_i , relativo a una unidad de aceptor con j ($j \geq 1$) monómeros A_j , si se cumple la siguiente condición, que puede comprobarse experimentalmente en el sólido por ejemplo por medio de mediciones electroquímicas en solución y/o por medio de una combinación de espectroscopia fotoelectrónica y espectroscopia óptica: adjuntar la unidad de donante en uno o ambos lados de la unidad de aceptor conduce a la elevación de un orbital más alto ocupado (HOMO) de la molécula formada de esta manera en por lo menos 0,2 eV, relativo a un orbital más alto ocupado 0,3 eV (LUMO) de la unidad de aceptor, mientras que un orbital más bajo sin ocupar (LUMO) de la molécula así formada queda energéticamente al mismo nivel, se levanta o disminuye en 0,1 eV, como máximo.

65 Una unidad de aceptor es un bloque de aceptor extendido, si la unidad de aceptor (i) comprende por lo menos dos monómeros, preferentemente por lo menos tres monómeros y/o si la unidad de aceptor (ii) comprende por lo menos

ocho, preferentemente por lo menos diez, átomos con un sistema de electrones π común formados por átomos de uno o más elementos químicos del siguiente grupo de elementos: C, N, B, P, S, Si y O. Este último puede ser cumplido en particular también si la unidad de aceptor comprende sólo un monómero. De forma análoga, está definido un bloque de donante extendido a base de una unidad de donante. Los bloques extendidos ayudan en la deslocalización deseada de los excitones formados por absorción de luz, con lo cual la separación de los portadores de carga queda optimizada.

En un desarrollo ulterior preferido de la invención, un bloque de aceptor extendido se distingue por el hecho de que el bloque de aceptor extendido contiene por lo menos un subbloque de aceptor extendido, que por su parte es un bloque extendido en el sentido citado anteriormente y en el que el orbital más bajo sin ocupar (LUMO) de todos los monómeros participantes en el subbloque de aceptor se encuentran en un intervalo energético con un ancho de aproximadamente 0,5 eV, como máximo, preferentemente de 0,3 eV, como máximo, de modo que una función de onda para los electrones presenta coeficientes grandes los más uniformes posibles en los monómeros participantes del subbloque del aceptor extendido. De forma análoga, queda entendido que en un desarrollo ulterior preferido de la invención, un bloque de donante extendido contiene por lo menos un subbloque de donante extendido, que por su parte es un bloque extendido en el sentido citado anteriormente y en el que el orbital más alto ocupado (HOMO) de todos los monómeros participantes en el subbloque de donante se encuentra en un intervalo energético con un ancho de aproximadamente 0,5 eV, como máximo, preferentemente de 0,3 eV, como máximo, de modo que una función de onda para los huecos presenta coeficientes grandes lo más uniformes posibles en los monómeros participantes del subbloque del donante extendido.

Preferentemente, la separación de cargas después de la absorción de luz se produce de tal forma que el tipo de portador de carga formado sobre el oligómero (electrones; huecos) está deslocalizado dentro del bloque extendido, lo cual mejora tanto la separación de cargas como el transporte de los portadores de carga subsiguiente. La deslocalización de los portadores de carga reduce además la densidad de espín local de las moléculas cargadas, lo cual generalmente disminuye la reactividad de las especies en forma de radicales libres, aumentando su estabilidad electroquímica.

En un desarrollo ulterior ventajoso de la invención, está previsto que en el oligómero conjugado de aceptor-donante-aceptor (oligómero A-D-A'), la unidad de aceptor (A) y la unidad de aceptor adicional (A') están formadas por monómeros del mismo tipo. Una estructura de este tipo de los oligómeros presenta la ventaja de que un desorden energético que aparece cuando se incorpora una molécula en el sólido de forma irregular, por ejemplo con el imagen invertido, queda pequeño, con lo cual pueden conseguirse movilidades relativamente altas de los portadores de carga incluso en el caso de desorden. Esto es válido de forma análoga para los oligómeros conjugados de donante-aceptor-donante (oligómero D-A-D'), en los que la unidad de donante (D) y la unidad de donante adicional (D') están formadas por monómeros del mismo tipo.

Una forma de realización ventajosa de la invención prevé que en el oligómero conjugado de aceptor-donante-aceptor (oligómero A-D-A'), la unidad de donante (D) es una secuencia de monómeros del tipo $D_1 D_2 \dots D_{m-1} D_m$ ($m > 2$), estando un orbital más alto ocupado (HOMO) de los monómeros D_1 y D_m cada uno energéticamente más alto en por lo menos 0,2 eV que un orbital más alto ocupado (HOMO) de los demás monómeros $D_2 \dots D_{m-1}$. Esto compensa por lo menos en parte el efecto electrón-aceptor de las unidades de aceptor sobre los monómeros de donante en el borde del bloque de donante, utilizando monómeros que en forma aislada están particularmente ricos en electrones, por ejemplo monómeros de ETOD, si los otros monómeros son anillos de tiofeno. Esto contrarresta una concentración de los huecos fotogenerados en los monómeros que no están en la vecindad inmediata de los grupos aceptor y permite a la función de onda de los huecos distribuirse óptimamente y uniformemente por todo el bloque de donante.

De forma análoga, puede estar previsto de forma ventajosa que en el oligómero conjugado de donante-aceptor-donante (oligómero D-A-D') la unidad de aceptor (A) es una secuencia de monómeros del tipo $A_1 A_2 \dots A_{m-1} A_m$ ($m > 2$), estando un orbital más bajo sin ocupar (LUMO) de los monómeros A_1 y A_m cada uno energéticamente más bajo en por lo menos 0,2 eV que un orbital más bajo sin ocupar (LUMO) de los demás monómeros $A_2 \dots A_{m-1}$.

En un desarrollo ulterior preferido de la invención, puede estar previsto que en el oligómero conjugado de aceptor-donante-aceptor (oligómero A-D-A') está formada una simetría especular o puntual. Igualmente, en un desarrollo ulterior ventajoso de la invención, puede estar previsto que en el oligómero conjugado de donante-aceptor-donante (oligómero D-A-D') está formada una simetría especular o puntual. La ventaja de una simetría especular o puntual radica en que el momento dipolar estático se minimiza, evitando un desorden dipolar, el cual reduce la movilidad de los portadores de carga. De todas formas, las altas simetrías permiten que se formen capas altamente ordenadas con más facilidad, puesto que ciertos tipos de errores puntuales (moléculas reflejadas) están excluidas a priori.

En un desarrollo ulterior ventajoso de la invención, está previsto que el contacto y/o el contracontacto está diseñado como un electrodo transparente o semitransparente.

Un desarrollo ulterior preferido de la invención puede prever que entre el contacto y el contracontacto está formada por lo menos una capa inorgánica constituida por uno o más materiales inorgánicos.

Una forma de realización ventajosa de la invención prevé que el oligómero conjugado de aceptor-donante-aceptor (oligómero A-D-A') y/o el oligómero conjugado de donante-aceptor-donante (oligómero D-A-D') está formado por un oligómero que presenta en por lo menos una unidad de aceptor (A; A') grupos nitrilo y en el que por lo menos una unidad de donante (D; D') presenta átomos de hidrógeno periféricos, tales como por ejemplo en los derivados de tiofeno. Aquí se produce una interacción intermolecular atrayente entre el nitrilo y el hidrógeno entre las unidades de aceptor de una molécula y la unidad de donante de las moléculas adyacentes, lo cual ayuda en una disposición ventajosa de las moléculas entre sí y con un alto desplazamiento en las pilas. La formación de puentes de nitrilo-hidrógeno de este tipo puede comprobarse por espectroscopia, puesto que conduce a un desplazamiento característico de los modos de vibración, en los que participa el átomo de hidrógeno.

Ventajosamente, puede estar previsto que el contacto es un ánodo y entre el ánodo y la heterounión fotoactiva está dispuesta una capa orgánica p-dopada (diodo de M-i-p).

En un desarrollo ulterior preferido, está previsto que el contracontacto es un cátodo y que entre el cátodo y la heterounión fotoactiva está dispuesta una capa orgánica n-dopada (diodo M-i-n o n-i-p).

Un desarrollo ulterior ventajoso de la invención puede prever que la zona orgánica se ha depositado por lo menos en parte por medio de deposición térmica a alto vacío o evaporación de materiales orgánicos en un gas portador inerte, que transporta los materiales orgánicos evaporados a un sustrato ("*Organic Vapor Phase Deposition*").

En una forma de realización ventajosa de la invención, está previsto que la zona orgánica se ha depositado por lo menos en parte a partir de una o más soluciones por medio de proyección, aplicación por raclado y/o impresión.

Un desarrollo ulterior preferido de la invención puede prever que la unidad de donante (D) y/o la unidad de donante adicional (D') contiene por lo menos uno de los siguientes monómeros del tipo donante con o sin sustituyentes periféricos adicionales: tiofeno; tienopirazina; benzotiadiazola; etilendioxotiofeno (EDOT) o etilenditiofeno; isotianafteno (ITN); unidad de tiofeno con puente; 1,3-tiazola; 1,3,4-tiadiazola; tienotiadiazola; tienoselenodiazola; fenilo; naftilo; antrazeno; tetrazeno; pentazeno; vinileno; fenilvinileno; piridinas; pirimidinas; porfirina; ftalocianinas; fluoreno; carbazola; perileno; pireno y di- o triarilamina.

Un desarrollo ulterior ventajoso de la invención puede prever que la unidad de aceptor (A) y/o la unidad de aceptor adicional (A') contiene por lo menos uno de los siguientes monómeros del tipo aceptor con o sin sustituyentes periféricos adicionales: ciano-, diciano- o triclanovinileno; unidad de tiofeno con un puente electrón-aceptor; benzotiadiazola; oxadiazola; triazola; benzimidazola; quinolinas; quinoxalinas; pirazolininas; anhídridos naftalendicarboxílicos; imidas naftalendicarboxílicas, imidazolas naftalendicarboxílicas, homo- y heterociclos halogenados; di- o triarilborilo; derivados de dioxaborina; estructuras quinoides con sustituyentes cetona o dicianometano.

Además, puede estar previsto un dispositivo con una disposición apilada de varios componentes fotoactivos orgánicos apilados uno encima de otro, en particular células fotovoltaicas orgánicas, en una de las formas de realización citadas anteriormente.

Descripción de formas de realización ejemplificativas preferidas de la invención

A continuación, la invención se ilustrará con mayor detalle haciendo referencia a formas de realización ejemplificativas con relación a las figuras de un dibujo, en las que:

- la Fig. 1 muestra una representación esquemática de un componente fotoactivo orgánico;
- la Fig. 2 muestra la estructura química de derivados de bis(dicianovinileno)oligotiofeno: Ejemplo de una estructura química de derivados de bis(dicianovinileno)oligotiofeno, en los que $n \geq 1$ y R1 – R4 son unos radicales cualesquiera, preferentemente un átomo de hidrógeno o radicales halógeno, nitrilo, alquilo, alcoxi o arilo;
- la Fig. 3 muestra un espectro de absorción de DCV3T en solución (círculos) y en una capa depositada de un espesor de 30 nm sobre cristal de cuarzo (cuadrángulos);
- la Fig. 4 muestra una estructura de cristales de DCV3T, determinada a partir de experimentos de difracción de rayos X;
- la Fig. 5 muestra una secuencia de trazas general para los oligómeros de A-D-A conjugados con un bloque de donante extendido con simetría especular/puntual y dicianovinileno como grupo aceptor;
- la Fig. 6 muestra ejemplos de unidades de donante en oligómeros A-D-A'/D-A-D' conjugados;

- la Fig. 7 muestra ejemplos de unidades de aceptor a base de un grupo dioxaborina
- la Fig. 8 muestra ejemplos de unidades de aceptor que pueden utilizarse en oligómeros A-D-A' conjugados;
- 5 la Fig. 9 muestra ejemplos de oligómeros A-D-A' conjugados en los que en ambos extremos del bloque de donante extendido están dispuestas fuertes unidades de donante, en las que los radicales Y1 y Y2 son átomos de oxígeno o azufre y R1 – R6 son radicales cualesquiera, pero preferentemente un átomo de hidrógeno o radicales halógeno, nitrilo, alquilo, alcoxi o arilo;
- 10 la Fig. 10 muestra ejemplos de oligómeros D-A-D conjugados con un bloque de aceptor extendido;
- la Fig. 11 muestra ejemplos de oligómeros D-A-D/D-A-D' conjugados con bloques de donantes extendidos en ambos extremos;
- 15 la Fig. 12 muestra ejemplos de oligómeros A-D-A'/A-D-A conjugados con bloques de aceptores extendidos en ambos extremos;
- la Fig. 13 muestra un espectro de absorción en solución de diclorometano y para una capa de deposición de DCV-2T-TPy-2T-DCV;
- 20 la Fig. 14 muestra una característica de corriente/tensión con iluminación para una célula solar con un capa de DCV3T con un espesor de 20 nm y una capa de MeO-TPD con un espesor de 5 nm;
- la Fig. 15 muestra una característica de corriente/tensión con y sin iluminación para una célula solar con una capa de DCV3T con un espesor de 20 nm y una capa de ZnPc con un espesor de 10 nm;
- 25 la Fig. 16 muestra una característica de corriente/tensión con y sin iluminación para una célula solar con un capa de C₆₀ con un espesor de 20 nm y una capa de DCV5T con un espesor de 15 nm;
- 30 la Fig. 17 muestra un espectro de absorción de DCV5T (a) así como un espectro de fluorescencia de DCV5T (b);
- la Fig. 18 muestra un rendimiento cuántico externo para la célula solar medida en la Fig. 16;
- 35 la Fig. 19 muestra una característica de corriente/tensión con iluminación para una célula solar a base de una heterounión fotoactiva entre C₆₀ y DCV6T;
- la Fig. 20 muestra la estructura química de batocuproina y batofenantrolina;
- 40 la Fig. 21 muestra la estructura química de MeO-TPD y di-NPB; y
- la Fig. 22 muestra una característica de corriente/tensión con iluminación para una célula solar según el Ejemplo 8;
- 45 la Fig. 23 muestra una comparación de una célula solar optimizada según el Ejemplo 3 con una heterounión fotoactiva entre DCV5T y C₆₀ con diNPD p-dopado como transportador de huecos (rectángulos) con una estructura análoga a base de una heterounión fotoactiva constituida por ftalocianina de zinc (ZnPc) y C₆₀ (triángulos).

50 Los oligómeros A-D-A'-BCO/D-A-D'-BCO (oligómeros de aceptor-donante-aceptor conjugados (oligómeros A-D-A')/oligómeros de donante-aceptor-donante conjugados (oligómeros D-A-D') se utilizan como material absorbente de luz, conductor de electrones (ETM – “*electron transport material*”) o material absorbente de luz, conductor de huecos (HTM – “*hole transport material*”) en componentes fotoactivos orgánicos con una heterounión fotoactiva en varios diseños. En los mismos, el material conductor de huecos (HTM) forma el donante de la heterounión y el material conductor de electrones (ETM) el aceptor de la heterounión.

La Fig. 1 muestra una representación esquemática de un componente fotoactivo orgánico con un contacto 1 y un contracontacto 2 así como una zona orgánica 3 conectada eléctricamente al contacto 1 y al contracontacto 2, estando formada en la zona orgánica 3 una zona fotoactiva 4 con una heterounión fotoactiva 5 entre un material orgánico conductor de electrones 6 y un material orgánico conductor de huecos 7.

Si el A-D-A'-BCO se utiliza como material conductor de huecos (HTM), el material conductor de electrones (ETM) asociado, por ejemplo fullereno C₆₀, se seleccionará de tal manera que después de la excitación del A-D-A'-BCO por la luz se produce una transición de electrones rápida al material conductor de electrones (ETM). Si al revés el A-D-A'-BCO se utiliza como material conductor de electrones (ETM), el material conductor de huecos (HTM)

complementario se seleccionará de tal manera que después de la excitación del A-D-A'-BCO por la luz se produce una transición de huecos rápida al material conductor de huecos (HTM).

5 La heterounión 5 entre el material conductor de electrones 6 y el material conductor de huecos 7 está diseñada como una heterounión plana, si el material conductor de electrones y el material conductor de huecos 6, 7 están formados por una zona sustancialmente continua entre las dos zonas de material, es decir, una zona constituida por un material conductor de electrones 6 y un material conductor de huecos 7.

10 La heterounión 5 entre el material conductor de electrones y el material conductor de huecos 6, 7 es una heterounión de volumen, si el material conductor de electrones 6 y el material conductor de huecos 7 están mezclados por lo menos en parte, de modo que la interfase entre el material conductor de electrones y el material conductor de huecos 6, 7 comprende un gran número de secciones de interfase distribuidas sobre el volumen de la mezcla de materiales.

15 La zona fotoactiva 4 con la heterounión fotoactiva 5 entre un A-D-A'-BCO y un material de aceptor (material conductor de electrones) puede estar diseñada como una estructura M-i-M, p-i-n, M-i-p o M-i-n (M = metal, p = semiconductor p-dopado orgánico o inorgánico, n = semiconductor n-dopado orgánico o inorgánico, i = sistema intrínsecamente conductor de capas orgánicas).

20 Puede estar previsto un diseño como células tándem, que son conocidas como tales (ver P. Peumanns *et al.*, J. Appl. Phys., 93 (7), 3693-3723 (2003): US 4.461.922; US 6.198.091; US 6.198.092). Células tándem constituidas por dos o más diodos M-i-M, p-i-n, M-i-p o M-i-n apilados uno encima de otro son posibles también (ver a tal respecto DE 103 13 232).

25 El componente fotoactivo se prepara en varios diseños depositando las capas por evaporación térmica en una instalación de alto vacío a una presión básica comprendida entre 10^{-6} y 10^{-8} mbar. Los materiales orgánicos se evaporan a partir de fuentes de cerámica calentadas por alambres de resistencia. Los contactos de metal se evaporan a partir de navetas de molibdeno o cerámica calentadas directamente por paso de corriente por la navetilla. La velocidad de deposición se mide y controla por medio de monitores con cuarzo oscilante. Las capas mixtas se preparan por deposición simultánea de un sustrato a partir de varias fuentes calentadas por separado y controladas por medio de varios monitores de cuarzo oscilante. Los materiales orgánicos utilizados se purificaron anteriormente por sublimación a alto vacío en un horno con gradiente de temperatura.

30 Un representante sencillo del grupo de los A-D-A'-BCO es DCV3T. La Fig. 5 muestra ejemplos de la estructura química de derivados de bis(dicianovinileno)oligotiofeno, en los que $n \geq 1$ y R1 – R4 son radicales cualesquiera, preferentemente hidrógeno, radicales halógeno, nitrilo, alquilo, alcoxi o arilo:

DCV3T: R1, R2 y R3 = hidrógeno, R4 = butilo y $n = 1$;

40 DCV5T: R1, R2 y R3 = hidrógeno, R4 = butilo y $n = 2$;

DCV7T: R1, R2 y R3 = hidrógeno, R4 = butilo y $n = 3$;

45 TCV3T: R1 = nitrilo, R2 y R3 = hidrógeno, R4 = butilo y $n = 1$;

50 Entre los radicales alquilo, se incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo o similares, que pueden estar también ramificados, por ejemplo como terc.-butilo. Entre los ejemplos de radicales arilo, se incluyen fenilo, naftilo o también heterociclos con nitrógeno o azufre u oxígeno en el anillo. En los radicales alquilo, alcoxi y arilo, los átomos de hidrógeno periféricos pueden estar substituidos en parte o completamente por átomos de halógeno o grupos nitrilo.

55 En comparación con el espectro de moléculas disueltas, el espectro de absorción de capas finas de DCV3T muestra el desplazamiento deseado hacia el rojo (ver la Fig. 3). Se trata de un oligómero A-D-A' conjugado, lo cual se manifiesta comparándolo con tertiofeno (3T) sin grupos terminales DCV. Puesto que la reducción electroquímica del 3T no puede medirse, el carácter de A-D-A' se muestra lo más claramente en el desplazamiento extremo hacia el rojo de la absorción del 3T frente al DCV3T con un aumento simultáneo del potencial de oxidación primero (ver la Tabla 1).

60 La Fig. 3 muestra un espectro de absorción de DCV3T en solución (círculos) y en una capa depositada con un espesor de 30 nm sobre cristal de cuarzo (cuadrángulos). En la capa, el espectro está desplazado hacia las longitudes de onda más largas (desplazamiento hacia el rojo). La estructura pronunciada del espectro en la capa es una indicación de que los anillos del monómero en el oligómero se han hecho de maneja que sean más planos, lo cual es ventajoso para movilidades elevadas de los portadores de carga, puesto que favorece el solapamiento del orbital π de moléculas adyacentes.

65

Tabla 1

	Tertiofeno (3T)	DCV3T
Primer pico de absorción en CH ₂ Cl ₂ (longitud de onda en nm y energía en eV)	336 nm: 3,69 eV	500 nm; 2,48 eV
Primer pico de reducción en CH ₂ Cl ₂ (vs. Fc/Fc+)	No observable en CH ₂ Cl ₂ (es decir < -1,7 V)	- 1,32 V
Primer pico de oxidación en CH ₂ Cl ₂ (vs. ~ Fc/Fc+)	~ +0,7 V (calculado de +1,1 V vs. Ag/AgCl)	+0,98 V

- 5 La Fig. 4 muestra una estructura cristalina de DCV3T. El gran desplazamiento de los oligómeros en la pila favorece una interacción atrayente entre los momentos dipolares de transición al ser excitado en fase y por tanto un desplazamiento hacia el rojo de las transiciones ópticas permitidas en comparación con la absorción de la solución. La interacción entre las unidades del aceptor dicianovinilo y los anillos de tiofeno de los vecinos más cercanos se ha indicado con flechas.
- 10 La Fig. 5 muestra una secuencia de estructura general para los oligómeros A-D-A conjugados con un bloque de donante extendido con simetría especular o puntual y dicianovinilenos como el grupo de aceptor, en el que $n \geq 1$ y R1 – R4 son radicales cualesquiera, preferentemente hidrógeno, radicales halógeno, nitrilo, alquilo, alcoxi o arilo. Los monómeros de donante D1-Dn y Dk utilizados en el bloque de donante en cualquier orden pueden ser por ejemplo los monómeros representados en la Fig. 6.
- 15 La Fig. 6 muestra ejemplos adicionales de monómeros de donantes que pueden utilizarse en A-D-A'-BCO o D-A-D'-BCO. En este caso, X y Y son CR1 o N, Z son S, CO, CR1R2, NR1, en el que R1 y R2 son cualquier radical, preferentemente hidrógeno, radicales halógeno, nitrilo, alquilo, alcoxi o arilo. Las unidades c) y f) presentan un carácter de donante sólo limitado y pueden ocurrir en combinación con unidades de donantes más fuertes también con función de aceptor en los oligómeros A-D-A'/D-A-D'. Además de los grupos donantes representados, pueden utilizarse también vinilo, fenilo, naftilo, antrazeno u otros homo- o heterociclos. La unión al monómero adyacente en el oligómero se realiza preferentemente a través de los enlaces indicados con líneas interrumpidas, pero también en cualquier otro sitio que lleve un hidrógeno periférico o un radical R. Si un enlace indicado aquí con una línea interrumpida no se utiliza para una unión con una molécula adyacente, cualquier radical R aparece otra vez.
- 20 La Fig. 7 muestra ejemplos de unidades del tipo aceptor a base del grupo dioxaborina que pueden utilizarse en A-D-A'-BCO o D-A-D'-BCO. En los A-D-A'-BCO según la Fig. 5, dichas unidades pueden sustituir por ejemplo los grupos terminales dicianovinileno. R es cualquier radical, pero preferentemente hidrógeno, radicales halógeno, nitrilo, alquilo, alcoxi o arilo. Todos los demás átomos de hidrógeno periféricos pueden ser substituidos también por cualquier radical R. La unión al monómero adyacente en el oligómero se realiza preferentemente a través de los enlaces indicados con líneas interrumpidas, pero puede realizarse también en cualquier otro sitio que lleve un hidrógeno periférico o un radical R. Si un enlace indicado aquí con una línea interrumpida no se utiliza para una unión con una molécula adyacente, cualquier radical R aparece otra vez.
- 25 El arista de absorción de A-D-A'-BCO puede ajustarse por medio de la selección de los bloques de donantes. Un desplazamiento de la absorción hacia el rojo tiene lugar, por ejemplo, cuando se incorporan en el bloque de donantes monómeros de donantes con un LUMO más bajo que en las formas de realización b), c) y f) en la Fig. 6.
- 30 La Fig. 8 muestra ejemplos adicionales de grupos de aceptores que pueden utilizarse en A-D-A'-BCO. X es un átomo de oxígeno o azufre, Y es S o NR, R es cualquier radical, pero preferentemente hidrógeno, radicales halógeno, nitrilo, alquilo, alcoxi o arilo. Las unidades de oligotiofeno en las moléculas c, e y g en la Fig. 8 presentan un carácter de aceptor debido a la estructura quinoide. La unión con el monómero adyacente en el oligómero se realiza preferentemente a través de los enlaces indicados con líneas interrumpidas, pero puede realizarse también en cualquier otro sitio que lleve un hidrógeno periférico o un radical R. Si un enlace indicado aquí con una línea interrumpida no se utiliza para una unión con una molécula adyacente, cualquier radical R ocurre aquí otra vez.
- 35 La Fig. 9 muestra ejemplos de oligómeros A-D-A conjugados en los que están incorporados en ambos extremos del bloque de donante extendido unidades de donante particularmente fuertes. Aquí Y1 y Y2 son átomos de oxígeno o azufre, R1 – R6 son unos radicales cualesquiera, pero preferentemente hidrógeno o radicales halógeno, nitrilo, alquilo, alcoxi o arilo.
- 40 La Fig. 10 muestra ejemplos de estructuras D-A-D-BCO con un bloque de aceptor extendido. En lugar del grupo EDOT representado, que presenta un carácter de donante particularmente fuerte, pueden utilizarse también otras unidades de donantes, por ejemplo las unidades de donantes representadas en la Fig. 6. Igualmente, pueden utilizarse, como monómero de aceptor, todas las unidades de las Figs. 7 y 8.
- 45 La Fig. 11 muestra ejemplos de D-A-D'-BCO con bloques de donantes extendidos en ambos extremos. Los átomos de hidrógeno periféricos pueden estar substituidos en parte o completamente por radicales cualesquiera, pero preferentemente por radicales halógeno, nitrilo, alquilo, alcoxi o arilo. Pueden utilizarse también otros bloques de donantes, por ejemplo cualquier combinación de las unidades representadas en la Fig. 6. Igualmente, pueden utilizarse, como monómero de aceptor, todas las unidades de las Figs. 7 y 8.

La Fig. 12 muestra ejemplos de A-D-A'-BCO con bloques de aceptores extendidos en ambos extremos, en los que $n > 0$, $m > 1$, $k > 1$. Los átomos de hidrógeno periféricos pueden estar substituidos en parte o completamente por radicales halógeno, nitrilo, alquilo, alcoxi o arilo. Pueden utilizarse también otras unidades de donantes, por ejemplo cualquier combinación de las unidades representadas en la Fig. 6. Igualmente, pueden utilizarse, como monómero de aceptor, cualquier combinación de las unidades de las Figs. 7 y 8. R es cualquier radical, preferentemente hidrógeno, radicales halógeno, nitrilo, alquilo, alcoxi o arilo.

La Fig. 13 muestra espectros de absorción en solución de diclorometano y para una capa depositada de DCV-2T-TPy-2T-DCV, un derivado de DCV5T con un grupo tienopirazina en el bloque de donante, así como la fórmula estructural de DCV-2T-TPy-2T-DCV.

A continuación, se describirán formas de realización preferidas de componentes fotoactivos orgánicos con una estructura según la Fig. 1 a base de A-D-A'-BCO.

Ejemplo 1

En un primer ejemplo, se utiliza DCV3T (ver la estructura en la Fig. 5 con $n = 1$ y el radical R1 = átomo de hidrógeno) como molécula de aceptor en una heterounión con N,N,N',N'-tetrakis(4-metoxifenil)benzidina (MeOTPD) como molécula donante. Una secuencia de capas posible para una heterounión de este tipo, incorporada en una estructura M-i-p, es la siguiente: sustrato de cristal/ITO/C₆₀ (opcionalmente como capa de transporte de electrones)/DCV3T/MeOTPD/MeOTPD p-dopado/ftalocianina de zinc p-dopada (ZnPc; opcionalmente para mejorar el contacto óhmico)/oro.

Puesto que MeOTPD es sustancialmente transparente y la unión entre C₆₀ y DCV3T no es apta para la separación de excitones, la generación de fotocorriente procede exclusivamente de la absorción de luz en DCV3T, seguida de la separación de excitones en la interfase entre DCV3T y MeOTPD.

La Fig. 14 muestra una característica de corriente/tensión con iluminación para una célula solar con una capa de DCV3T con un espesor de 20 nm y una capa de MeO-TPD puro con un espesor de 5 nm, que suministran la interfase que separa los excitones. La secuencia de capas exacta y los datos de las características de la célula solar iluminada también se han indicado en la Fig. 14. La forma S de la característica alrededor del valor de +1 V tiene que ver con la inyección de electrones deficiente de ITO en DCV3T. Dicho problema puede superarse incorporando una capa intermedia n-dopada con una posición adecuada del nivel Fermi.

Ejemplo 2

En un segundo ejemplo, se utiliza, en lugar del MeOTPD del Ejemplo 1, una capa de ZnPc, de modo que la secuencia de capas es la siguiente: sustrato de cristal/ITO/C₆₀ (opcionalmente como capa de transporte de electrones)/DCV3T/ZnPc/MeOTPD p-dopado/ZnPc p-dopada (opcionalmente para mejorar el contacto óhmico)/oro.

La Fig. 15 muestra la característica de corriente/tensión con y sin iluminación para una célula solar con una capa de DCV3T con un espesor de 20 nm y una capa de ZnPc con un espesor de 10 nm. Dichas capas forman la interfase que separa los excitones. La secuencia de capas exacta y los datos de las características de la célula solar iluminada también se han indicado en la Fig. 15.

El modo de funcionamiento corresponde al del Ejemplo 1 anterior. Adicionalmente, tiene lugar una generación de fotocorriente por absorción de luz sobre ZnPc y una separación de excitones en la heterounión con DCV3T. Esto aumenta la corriente de cortocircuito (j_{sc}) en comparación con el Ejemplo 1 arriba.

Esto significa que en los Ejemplos 1 y 2 A-D-A'-BCO DCV3T se utiliza como aceptor y material conductor de electrones. Las propiedades ventajosas de A-D-A'-BCO con relación a su comportamiento de apilado, absorción y dinámica de excitones ya se despliegan plenamente aquí. Sin embargo, este tipo de utilización no es óptimo, puesto que los electrones están altamente localizados sobre las unidades de aceptores, con lo cual A-D-A'-BCO con sus unidades de aceptor cortas no es un buen conductor de electrones. Sin embargo, para los componentes fotoactivos orgánicos con una heterounión plana y una capa de absorción fina, la movilidad de electrones no es tan crítica como en las heterouniones de volumen, en las que las bajas movilidades de electrones dan lugar inmediatamente a altas pérdidas por recombinación. Los intentos de preparar células solares constituidas por DCV3T y por ejemplo ZnPc ó 4P-TPD con una heterounión de volumen muestran, conforme a esto, bajas eficacias por debajo de un 0,5%.

No resulta ventajosa la utilización de A-D-A'-BCO con unidades de aceptor cada una de sólo un monómero en las heterouniones de volumen. Tampoco sirven D-A-D'-BCO con un bloque de aceptor muy corto ($m < 3$), cuya utilización como conductor de electrones en las heterouniones de volumen tampoco es una buena idea, puesto que no presentan una función de onda de electrones lo suficientemente deslocalizada.

Ejemplo 3

En un tercer ejemplo, para aumentar la absorción de luz aún más en la región espectral roja y para aumentar la energía de ionización, se utiliza, en lugar del DCV3T del Ejemplo 1, DCV5T (ver la estructura en la Fig. 5 con $n=2$ y $R1 = \text{hidrógeno}$), con lo cual se obtiene la secuencia de capas siguiente: sustrato de cristal/ITO/ C_{60} /DCV5T/MeOTPD/MeOTPD p-dopado/ZnPc p-dopada (opcionalmente para mejorar el contacto óhmico)/oro.

Se ha hallado que en el tercer ejemplo, al contrario de los Ejemplos 1 y 2, aparece la interfase fotoactiva entre DCV5T y C_{60} , actuando el A-D-A'-BCO DCV5T al contrario de DCV3T como dopante en la heterounión fotoactiva y conductor de huecos. La diferencia puede explicarse con la baja energía de ionización de la molécula DCV5T, el cual comprende el bloque de donante más largo.

La Fig. 16 muestra una característica de corriente/tensión con y sin iluminación para una célula solar con una capa de C_{60} con un espesor de 20 nm y una capa de DCV5T con un espesor de 15 nm, que actúan aquí como materiales activos. La secuencia de capas se ha indicado en el inserto. La célula alcanza una tensión en circuito abierto de 0,94 V, una densidad de corriente cortocircuito de aproximadamente 6 mA/cm² y por tanto una eficacia de aprox. un 1,8%. Una célula solar idéntica con relación a los demás puntos, en la que el DCV5T de 15 nm fue substituido por un dihexilquinetiofeno (DH5T), es decir, por un oligómero de donante convencional, sólo alcanza una tensión en circuito abierto de 0,34 V, una densidad de corriente cortocircuito de aprox. 3,1 mA/cm² y por tanto una eficacia de aprox. un 0,4%, cuya fotocorriente procede casi exclusivamente de la absorción debida a C_{60} .

La Fig. 17 muestra a) espectros de absorción de DCV5T como capa depositada por evaporación de DCV5T puro, como capa mixta con C_{60} (1:1) y disuelto en CH_2Cl_2 . Claramente visible es el desplazamiento de los picos de absorción al cambiar el DCV5T de la fase líquida a la sólida. Además, la Fig. 17 muestra b) un espectro de fluorescencia de DCV5T puro y de una capa mixta constituida por DCV5T y C_{60} (1:1). En el espectro de la capa mixta, puede apreciarse que la fluorescencia de DCV5T es extinguida por el C_{60} .

La Fig. 18 muestra un rendimiento cuántico externo de la célula solar medida en la Fig. 16. Puede apreciarse que la absorción del DCV5T contribuye más a la corriente de la célula solar, relativa a su proporción (ver los rendimientos cuánticos a 550-600 nm).

Ejemplo 4

En un cuarto ejemplo, para unidades de oligotiofeno más largas (por ejemplo DCV6T, estructura en la Fig. 5 con $D1 = D3 = \text{tiofeno}$, $D2 = \text{dibutiltiofeno}$ y $R1 = \text{hidrógeno}$ u opcionalmente con un radical electrón-donante R – por ejemplo grupo alquilo o alcoxi – para asegurar una afinidad electrónica lo suficientemente baja), la energía de ionización desciende aún más, con lo cual dichos A-D-A'-BCO pueden utilizarse también como molécula donante en combinación con C_{60} como molécula aceptor. Una secuencia de capas ejemplar para una heterounión de este tipo incorporada en una estructura M-i-p es la siguiente: sustrato de cristal/ITO/ C_{60} /DCV6T/MeOTPD p-dopado/ZnPc p-dopada (opcionalmente para mejorar el contacto óhmico)/oro.

La Fig. 19 muestra una característica de corriente/tensión con iluminación con luz solar simulada de 127 mW/cm² para células solares a base de una heterounión fotoactiva entre C_{60} y DCV6T diseñada como heterounión plana (línea continua) o heterounión de volumen (línea interrumpida – ver Ejemplo 5 abajo).

Ejemplo 5

En un quinto ejemplo, para aumentar la interfase activa, en la estructura del Ejemplo 4 se utiliza una capa mixta de C_{60} y DCV6T como heterounión de volumen en lugar de la heterounión plana. Se obtiene la siguiente secuencia de capas: sustrato de cristal/ITO/ C_{60} * DCV6T (relación en volumen entre 4:1 y 1:1)/MeOTPD p-dopado/ZnPc p-dopada (opcionalmente para mejorar el contacto óhmico)/oro.

Ejemplo 6

Todos los sistemas de capas activos citados anteriormente pueden incorporarse también en estructuras sin capas dopadas dotadas en lugar de las células M-i-p. Una realización ventajosa consiste en utilizar el sistema activa del Ejemplo 4 con la siguiente estructura: sustrato de cristal/ITO/3,4-polietilendioxitiofeno:sulfonato de poliestireno (PEDOT:PSS; opcionalmente como capa conductor de huecos polimérica)/DCV6T/ C_{60} /opcionalmente una capa para mejorar el contacto, por ejemplo batocuproina, batofenantrolina o LiF/aluminio.

La Fig. 20 muestra la estructura química de batocuproina y batofenantrolina.

Ejemplo 7

5 Según un séptimo ejemplo, está prevista una estructura p-i-n. Por ejemplo, se seleccionó la siguiente estructura de capas: sustrato de cristal/ITO/MeOTPD p-dopado/C₆₀ * DCV6T (relación en volumen entre 4:1 y 1:1)/C₆₀ n-dopado/aluminio.

Ejemplo 8

10 Un octavo ejemplo se refiere a una variante ventajosa del Ejemplo 3. En este caso, la heterounión fotoactiva entre C₆₀ y DCV5T se incorpora en la siguiente estructura p-i-i: sustrato de cristal/ITO/HTL p-dopado/HTL sin dopar/DCV5T/C₆₀/BPhen/A1, significando HTL un material de transporte de huecos con un gran intervalo entre bandas tal como MeO-TPD o di-NPB.

15 La Fig. 21 muestra la estructura química de MeO-TPD (arriba) y di-NPB (abajo).

20 La Fig. 22 muestra una característica de corriente/tensión con iluminación con luz solar simulada de 127 mW/cm² para células solares según el Ejemplo 8 a base de una heterounión fotoactiva entre C₆₀ y DCV5T en una estructura p-i-i con MeO-TPD o di-NPB (ver la Fig. 21) como material de transporte de huecos. La célula solar con di-NPB alcanza una eficacia energética de aprox. un 3% para la luz solar simulada.

25 La Fig. 23 muestra una comparación de una célula solar optimizada según el Ejemplo 3 con una heterounión fotoactiva entre DCV5T y C₆₀ con diNPD p-dopado como transportador de huecos (rectángulos) y una estructura análoga a base de una heterounión fotoactiva constituida por ftalocianina de zinc (ZnPc) y C₆₀ (triángulos). La célula de DCV5T presenta una eficacia casi doble de aprox. un 4,3%, aunque en la célula solar de ZnPc/C₆₀ se ha incorporado una capa mixta de ZnPc y C₆₀ con un espesor de 10 nm, con el fin de aumentar la fotocorriente. Sin dicha adición, la fotocorriente en la célula de ZnPc/C₆₀ disminuye a aprox. 6 mA/cm².

Ejemplo 9

30 En un noveno ejemplo, para aumentar la fotocorriente aún más, se han combinado heterouniones planas con heterouniones de volumen, formando por ejemplo la siguiente estructura: sustrato de cristal/ITO/MeOTPD p-dopado/DCV6T/C₆₀ * DCV6T (relación en volumen entre 4:1 y 1:1)/C₆₀/C₆₀ n-dopado/aluminio.

35 Por ejemplo, en la presente memoria, excitones excitados en la capa de DCV6T puro pueden difundir a la capa mixta adyacente, donde se separan en pares de portadores de carga libres al topar con moléculas de C₆₀. Lo mismo pasa con los excitones generados en la capa de C₆₀ puro.

40 En una heterounión combinada, tal como la del Ejemplo 8, pueden combinarse también materiales distintos, para ampliar más el espectro de excitación: sustrato de cristal/ITO/MeOTPD p-dopado/EDOT-DCV5T/C₆₀ * DCV6T (relación en volumen entre 4:1 y 1:1)/TCV3T/C₆₀ n-dopado/aluminio.

45 Las capas puras de EDOT-DCV5T (derivado de DCV5T, en el que por lo menos un anillo de tiofeno se ha substituido en el bloque de donante por el grupo EDOT (Fig. 6d con Y1 = Y2 = O y R1 = R2 = H), o TCV3T (ver la estructura en la Fig. 2 con n = 1 y R1 = CN) se han seleccionado de tal manera que una transición de la capa mixta a EDOT-DCV5T y una transición de electrones de la capa mixta a TCV3T es posible sin barrera.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Componente fotoactivo orgánico, en particular célula fotovoltaica orgánica, con un contacto y un contracontacto, así como una zona orgánica, que está conectada eléctricamente con el contacto y el contracontacto, estando formada en la zona orgánica una zona fotoactiva con una heterounión fotoactiva de volumen entre un material orgánico conductor de electrones y un material orgánico conductor de huecos y estando formado el material orgánico conductor de huecos por oligómeros según uno de los siguientes tipos:
- 10 - oligómero de aceptor-donante-aceptor (oligómero A-D-A') conjugado con una unidad de aceptor (A) y una unidad de aceptor adicional (A'), que están unidas, respectivamente, a una unidad de donante (D), estando formada la unidad de donante (D) a modo de bloque de donante extendido, comprendiendo la unidad de donante (D) por lo menos dos monómeros y/o por lo menos ocho átomos con un sistema de electrones π común conjugado, que están formados por átomos de uno o más elementos químicos del siguiente grupo de elementos: C, N, B, P, S, Si y O, y
- 15 - oligómero de donante-aceptor-donante (oligómero D-A-D') conjugado con una unidad de donante (D) y una unidad de donante adicional (D'), que están unidas, respectivamente, a una unidad de aceptor (A), estando formadas la unidad de donante (D) y la unidad de donante adicional (D'), respectivamente a modo de bloque de donante extendido, comprendiendo la unidad de donante (D) y la unidad de donante adicional (D'), respectivamente, por lo menos dos monómeros y/o por lo menos ocho átomos con un sistema de electrones π común conjugado, que están formados por átomos de uno o más elementos químicos del siguiente grupo de elementos: C, N, B, P, S, Si y O.
- 20
- 25 2. Componente fotoactivo orgánico, en particular célula fotovoltaica orgánica, con un contacto y un contracontacto, así como una zona orgánica que está conectada eléctricamente con el contacto y el contracontacto, estando formada en la zona orgánica una zona fotoactiva con una heterounión fotoactiva de volumen entre un material orgánico conductor de electrones y un material orgánico conductor de huecos y estando formado el material orgánico conductor de huecos por oligómeros según uno de los siguientes tipos:
- 30 - oligómero de aceptor-donante-aceptor (oligómero A-D-A') conjugado con una unidad de aceptor (A) y una unidad de aceptor adicional (A'), que están unidas, respectivamente, a una unidad de donante (D), estando formadas la unidad de aceptor (A) y la unidad de aceptor adicional (A') a modo de bloque de aceptor extendido, comprendiendo la unidad de aceptor (A) y la unidad de aceptor adicional (A'), respectivamente, por lo menos dos monómeros y/o por lo menos ocho átomos con un sistema de electrones π común conjugados, que están formados por átomos de uno o más elementos químicos del siguiente grupo de elementos: C, N, B, P, S, Si y O, y
- 35 - oligómero de donante-aceptor-donante (oligómero D-A-D') conjugado con una unidad de donante (D) y una unidad de donante adicional (D'), que están unidas, respectivamente, a una unidad de aceptor (A), estando formada la unidad de aceptor (A) a modo de bloque de aceptor extendido, comprendiendo la unidad de aceptor (A) por lo menos dos monómeros y/o por lo menos ocho átomos con un sistema de electrones π común conjugado, que están formados por átomos de uno o más elementos químicos del siguiente grupo de elementos: C, N, B, P, S, Si y O.
- 40
- 45 3. Componente fotoactivo orgánico, en particular célula fotovoltaica orgánica, con un contacto y un contracontacto, así como una zona orgánica que está conectada eléctricamente con el contacto y el contracontacto, estando formada en la zona orgánica una zona fotoactiva con una heterounión fotoactiva plana entre un material orgánico conductor de electrones y un material orgánico conductor de huecos, estando formada la interfase entre el material orgánico conductor de electrones y el material orgánico conductor de huecos como una zona sustancialmente continua entre dos zonas de materiales, es decir, una zona constituida por el material orgánico conductor de electrones y una zona constituida por el material orgánico conductor de huecos y estando formado el material orgánico conductor de electrones y/o el material orgánico conductor de huecos por oligómeros según uno de los siguientes tipos:
- 50 - oligómero de aceptor-donante-aceptor (oligómero A-D-A') conjugado con una unidad de aceptor (A) y una unidad de aceptor adicional (A'), que están unidas, respectivamente, a una unidad de donante (D), estando formada o bien por lo menos la unidad de donante (D) como un bloque de donante extendido o bien por lo menos la unidad de aceptor (A) y la unidad de aceptor adicional (A') respectivamente como un bloque de aceptor extendido, comprendiendo la unidad de donante (D), la unidad de aceptor (A) y la unidad de aceptor adicional (A') en el caso de estar formadas cada una como un bloque extendido por lo menos dos monómeros y/o por lo menos ocho átomos con un sistema de electrones π común conjugado, que están formados por átomos de uno o más elementos químicos del siguiente grupo de elementos: C, N, B, P, S, Si y O, y
- 60 - oligómero de donante-aceptor-donante (oligómero D-A-D') conjugado con una unidad de donante (D) y una unidad de donante adicional (D'), que están unidas, respectivamente, a una unidad de aceptor (A), estando formada o bien por la menos la unidad de aceptor (A) como un bloque extendido o bien la unidad de donante (D) y la unidad
- 65

de donante adicional (D') respectivamente como un bloque de donante extendido, comprendiendo la unidad de aceptor (A), la unidad de donante (D) y la unidad de donante adicional (D') en caso de estar formadas respectivamente como un bloque extendido por lo menos dos monómeros y/o por lo menos ocho átomos con un sistema de electrones π común conjugado, que están formados por átomos de uno o más elementos químicos del siguiente grupo de elementos: C, N, B, P, S, Si y O.

- 5
4. Componente según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el oligómero de aceptor-donante-aceptor (oligómero A-D-A') conjugado la unidad de donante (D) es una secuencia de monómeros del tipo $D_1D_2 \dots D_{m-1}D_m$ ($m > 2$), siendo un orbital más alto ocupado (HOMO) de los monómeros D_1 y D_m , en cada caso, energéticamente más alto en por lo menos 0,2 eV que un orbital más alto ocupado (HOMO) de los demás monómeros $D_2 \dots D_{m-1}$.
- 10
5. Componente según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el oligómero de donante-aceptor-donante (oligómero D-A-D') conjugado la unidad de aceptor (A) es una secuencia de monómeros del tipo $A_1A_2 \dots A_{m-1}A_m$ ($m > 2$), siendo un orbital más bajo sin ocupar (LUMO) de los monómeros A_1 y A_m , en cada caso, energéticamente más bajo en por lo menos 0,2 eV que un orbital más bajo sin ocupar (LUMO) de los demás monómeros $A_2 \dots A_{m-1}$.
- 15
6. Componente según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el oligómero de aceptor-donante-aceptor (oligómero A-D-A') conjugado se ha formado una simetría especular o puntual.
- 20
7. Componente según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el oligómero de donante-aceptor-donante (oligómero D-A-D') conjugado se ha formado una simetría especular o puntual.
- 25
8. Componente según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el contacto y/o el contracontacto está diseñado como un electrodo transparente o semitransparente.
- 30
9. Componente según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque entre el contacto y el contracontacto está formada por lo menos una capa inorgánica constituida por uno o varios materiales inorgánicos.
- 35
10. Componente según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el oligómero de aceptor-donante-aceptor (oligómero A-D-A') conjugado y/o el oligómero de donante-aceptor-donante (oligómero D-A-D') conjugado están formados por un oligómero, que presenta grupos de nitrilo por lo menos en una unidad de aceptor (A; A') y en el que por lo menos una unidad de donante (D; D') presenta átomos de hidrógeno periféricos.
- 40
11. Componente según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el contacto es un ánodo y entre el ánodo y la heterounión fotoactiva está dispuesta una capa orgánica p-dopada (diodo M-i-p).
- 45
12. Componente según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el contracontacto es un cátodo y entre el cátodo y la heterounión fotoactiva está dispuesta una capa orgánica n-dopada (diodo M-i-n o n-i-p).
- 50
13. Componente según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la unidad de donante (D) y/o la unidad de donante adicional contiene por lo menos uno de los siguientes monómeros del tipo donante con o sin sustituyentes periféricos adicionales:
- 55
- a) Tiofeno
 - b) Tienopirazina (Fig. 6 b))
 - c) Benzotiadiazola (Fig. 6 c))
 - d) Etilendioxotiofeno (EDOT) o etilenditiotiofeno (Fig. 6 d) con $Y = O/S$)
 - e) Isotianafteno (ITN) (Fig. 6e))
 - f) Unidad de ditiofeno puenteada (ver, en particular, Figs. 6 f), i) y j))
 - g) 1,3-Tiazola (Fig. 6 g))
 - h) 1,3,4-Thiadiazola (Fig. 6 h))
 - i) Tienotiadiazola (Fig. 6 k))
 - j) Tienoselenodiazola (Fig. 6 l))
 - k) Fenilo
 - l) Naftilo
 - 60 m) Antraceno
 - n) Tetraceno
 - o) Pentazenvinileno
 - p) Fenilenvinileno
 - q) Piridinas
 - 65 r) Pirimidinas
 - s) Porfirina

- 5 t) Ftalocianinas
u) Fluoreno
v) Carbazola
w) Perileno
x) Pireno
y) Di- o triarilamina
- 10 14. Componente según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la unidad de aceptor (A) y/o la unidad de aceptor adicional (A') contiene por lo menos uno de los siguientes monómeros del tipo aceptor con o sin sustituyentes periféricos adicionales:
- 15 a) Ciano-, biciano- o tricianovinileno
b) Unidad de ditiofeno puenteada electroatrayente (Fig. 8 m), n))
c) Benzotiadiazola (Fig. 6 c))
d) Oxadiazola
e) Triazola
f) Benzimidazola
g) Quinolinas
h) Quinoxalinas
20 i) Pirazolinas
j) Anhídridos naftalenodicarboxílicos
k) Imidas naftalenodicarboxílicas
l) Imidazolas naftalenodicarboxílicas
m) Homo- y heterociclos halogenados
25 n) Di- o triarilborilo
o) Derivados de dioxaborina (ver, en particular, la Fig. 7)
p) Estructuras quinoides (ver, en particular, las Figs. 8 a) hasta 8 g))
q) Arilos con sustituyentes cetona o dicianometano (ver, en particular, las Figs. 8 h), j), k) y l))
- 30 15. Dispositivo con una disposición apilada de varios componentes fotoactivos orgánicos apilados uno encima de otro, en particular células fotovoltaicas orgánicas, según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores.

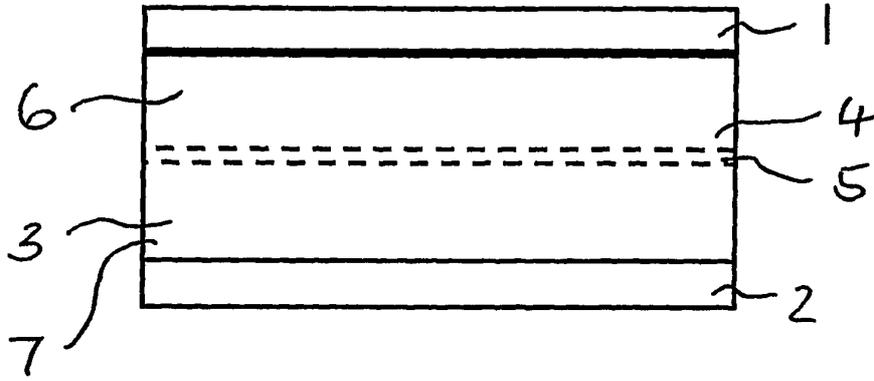


Fig. 1

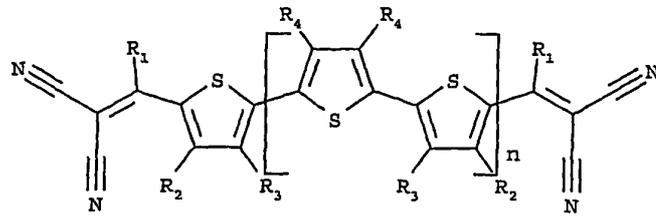


Fig. 2

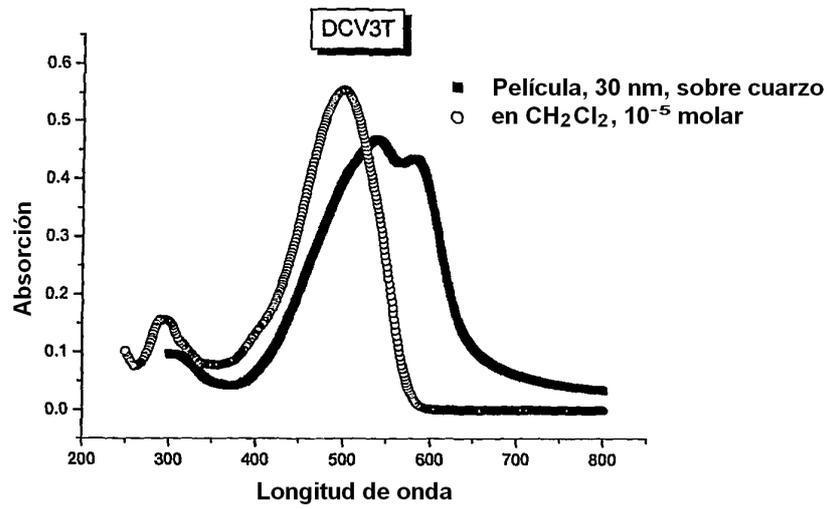


Fig. 3

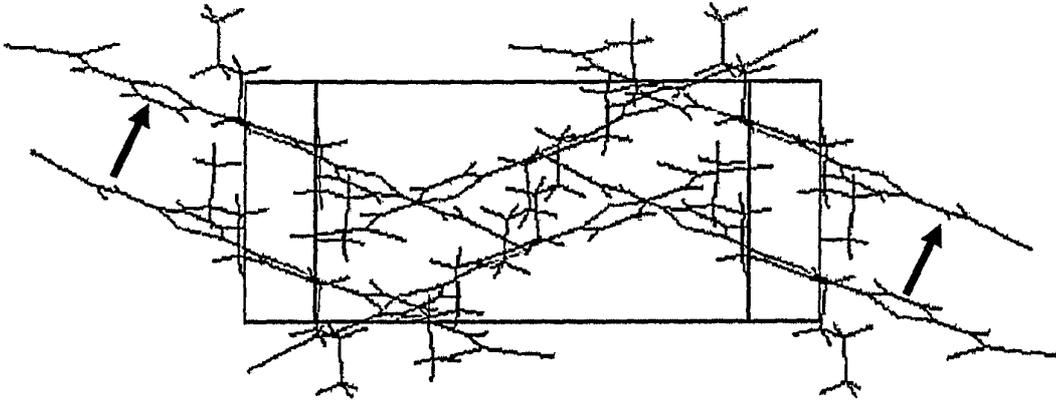


Fig. 4

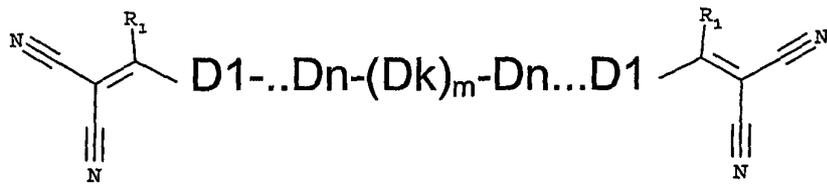


Fig. 5

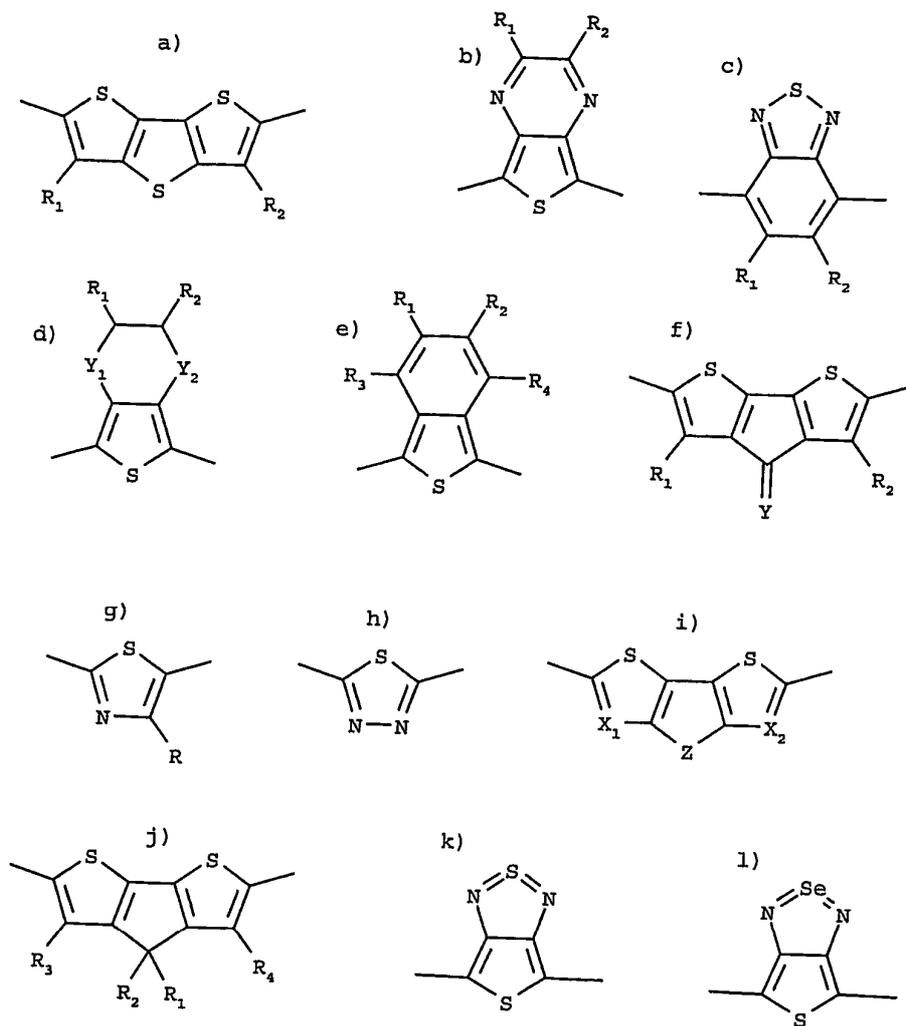


Fig. 6

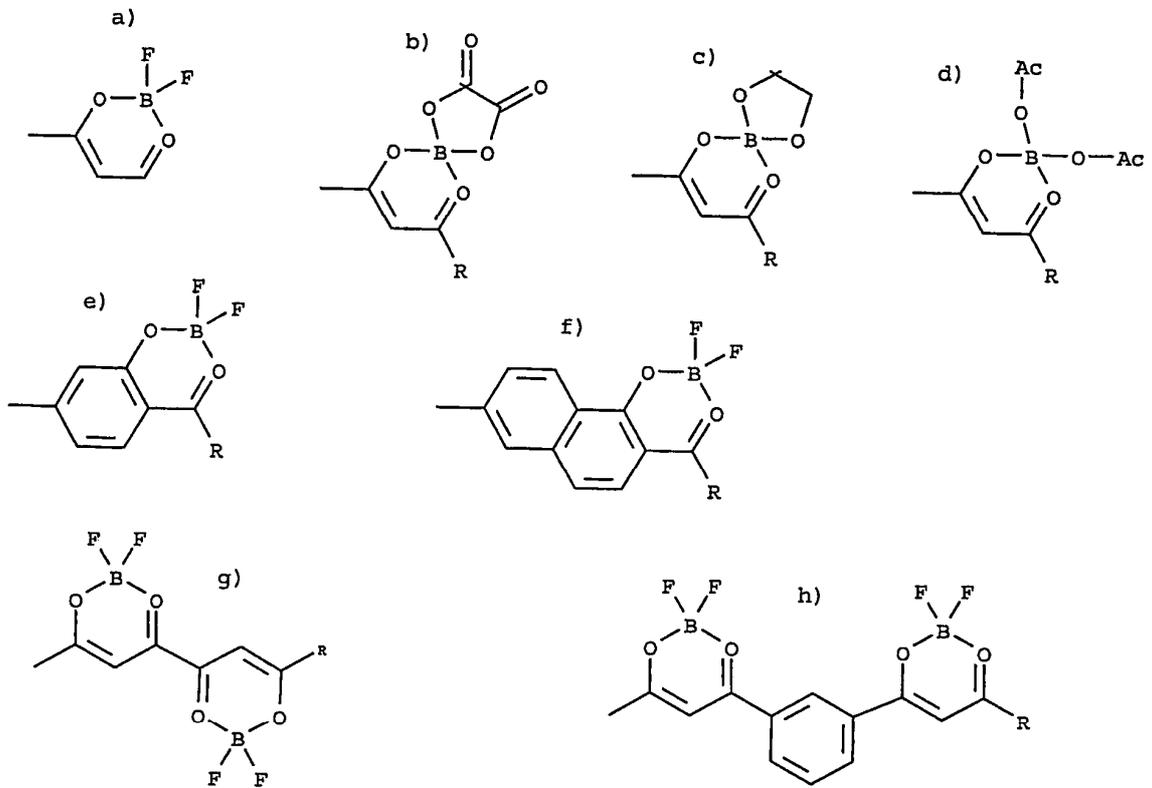


Fig. 7

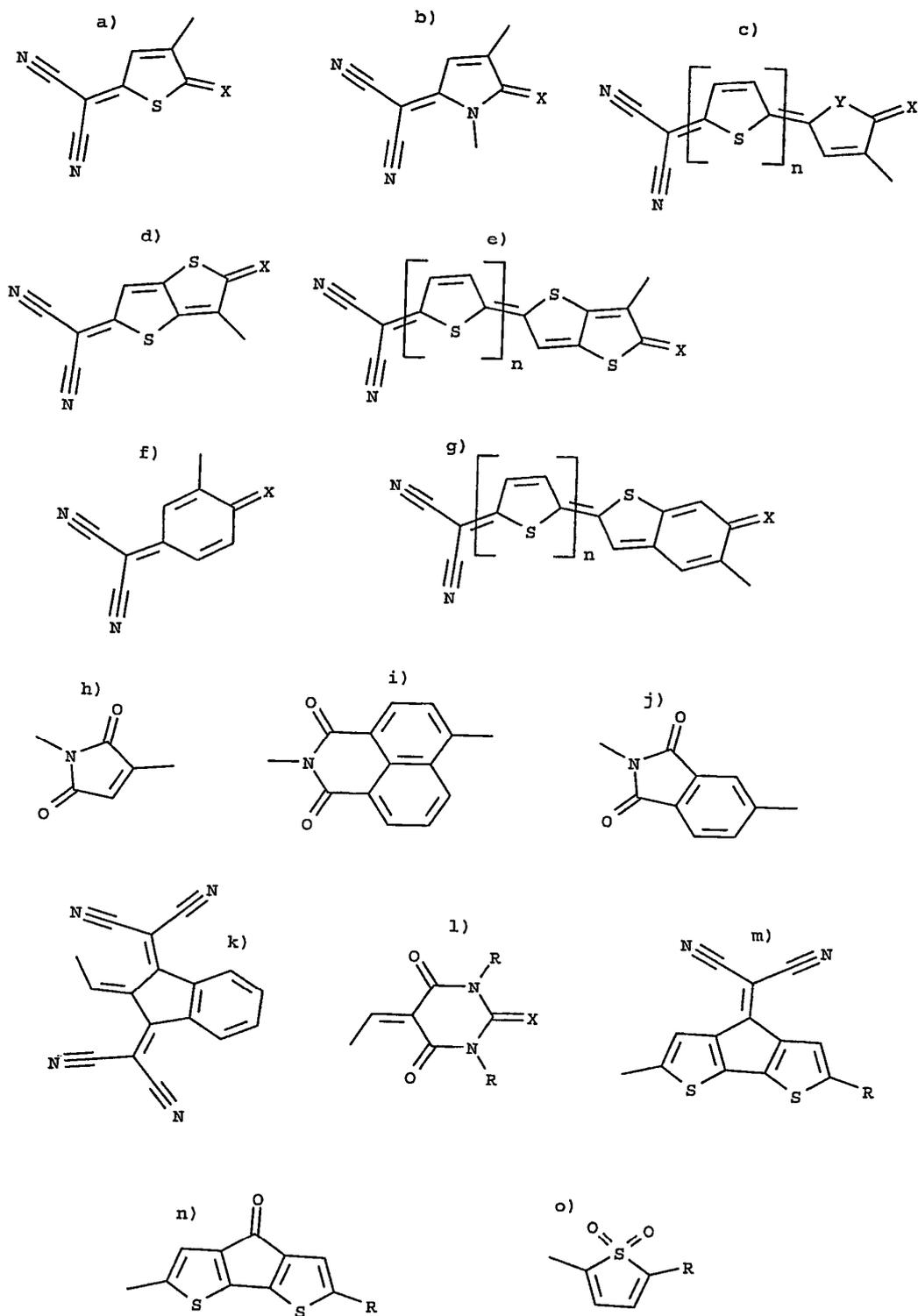


Fig. 8

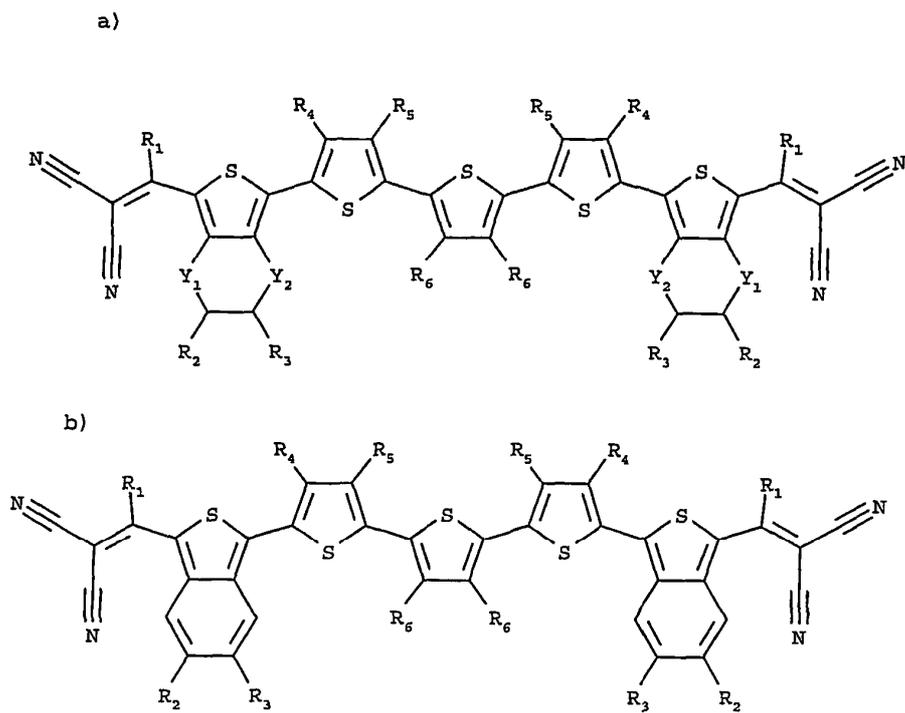


Fig. 9

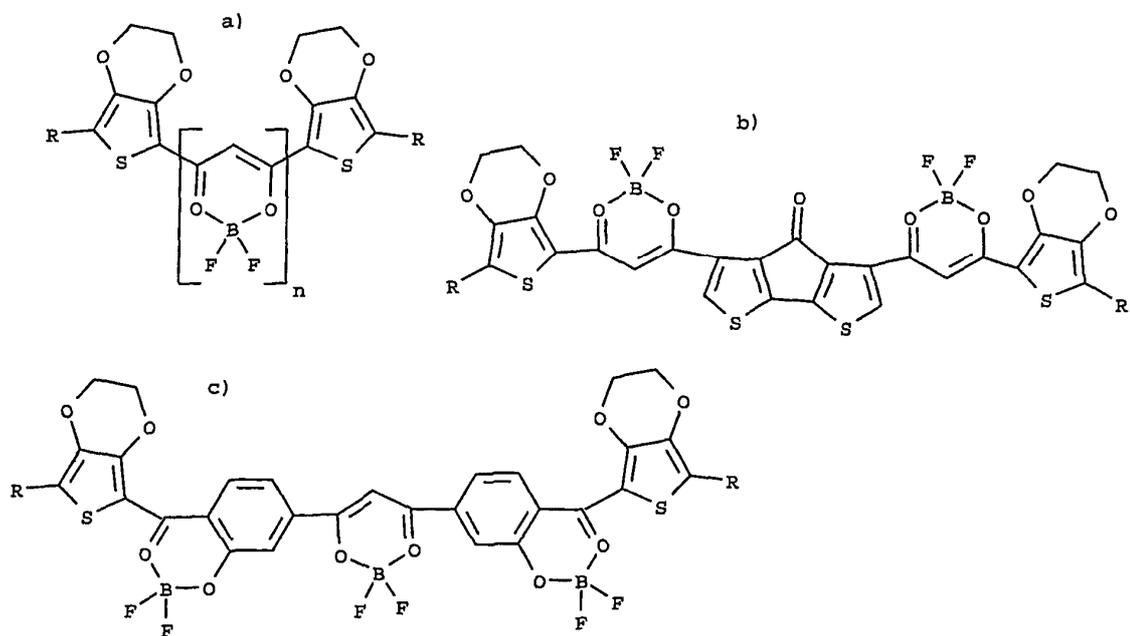


Fig. 10

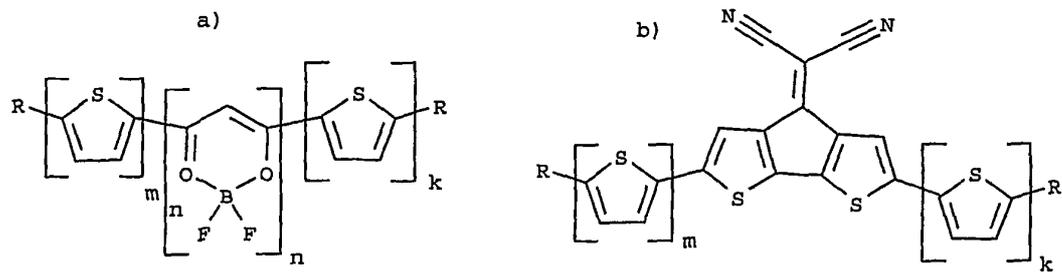


Fig. 11

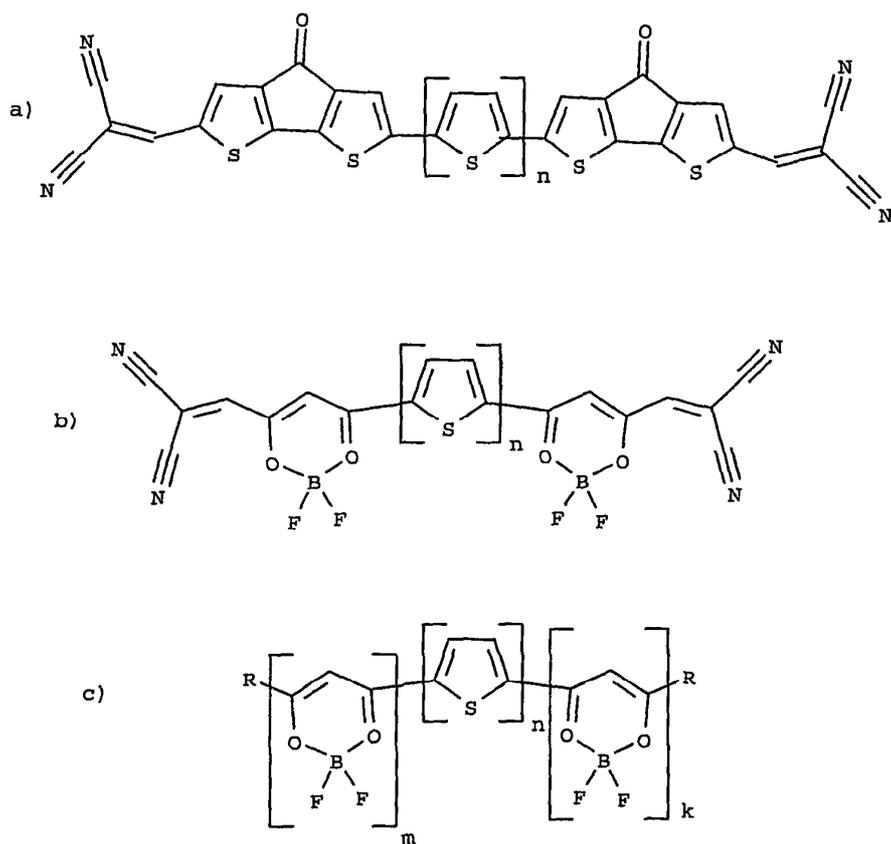


Fig. 12

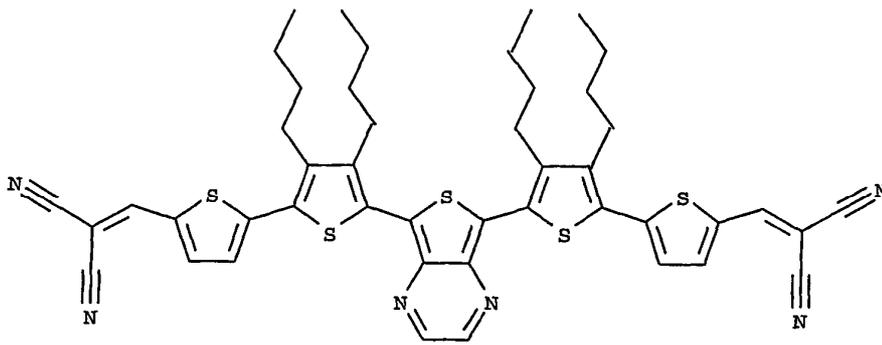
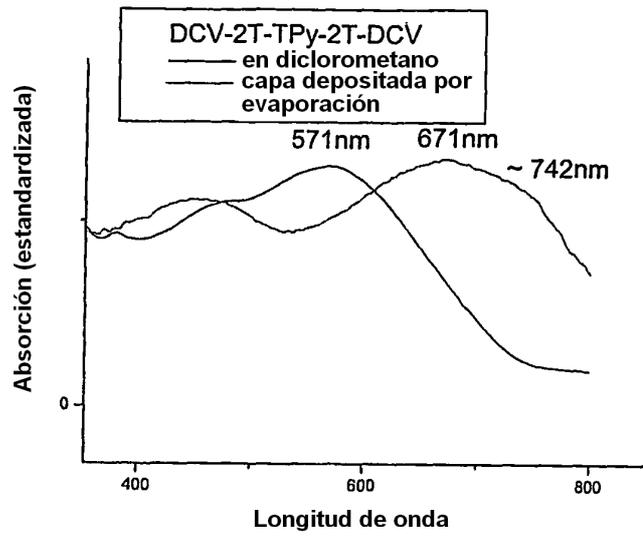


Fig. 13

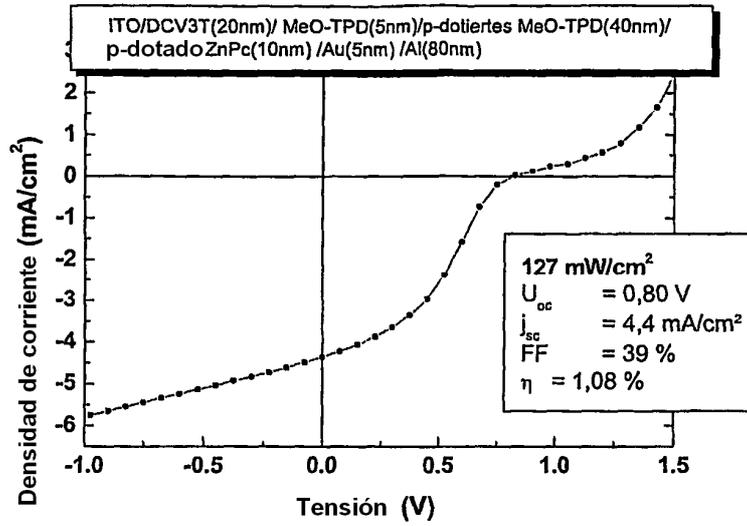


Fig. 14

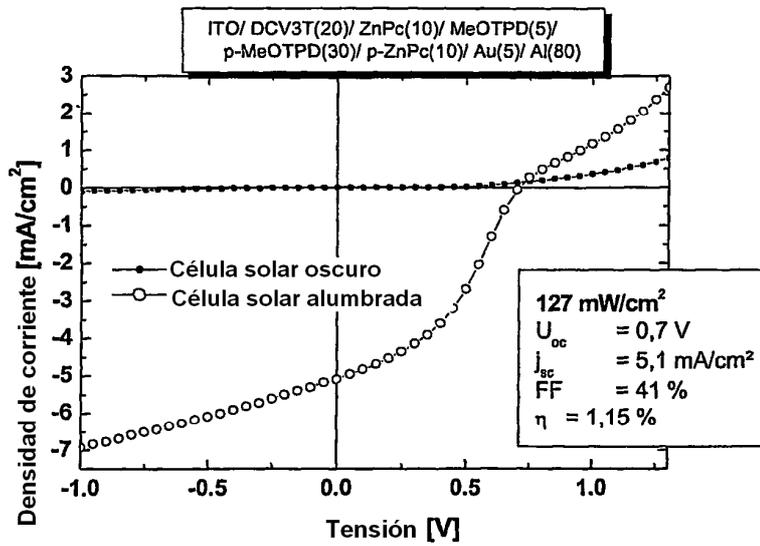


Fig. 15

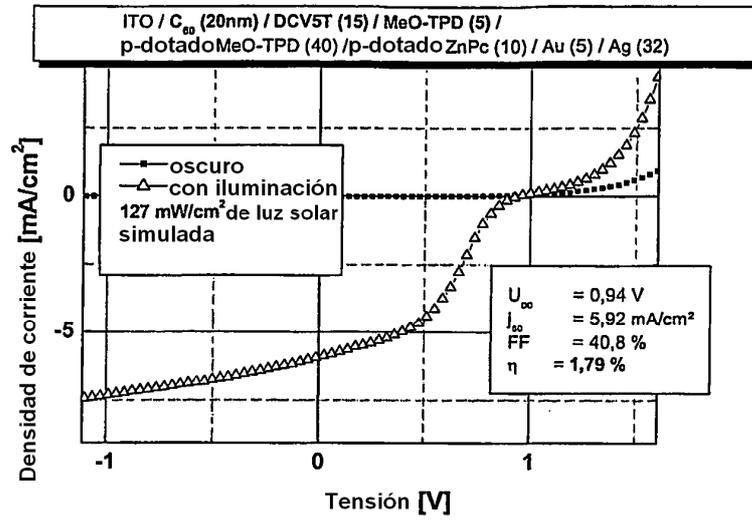


Fig. 16

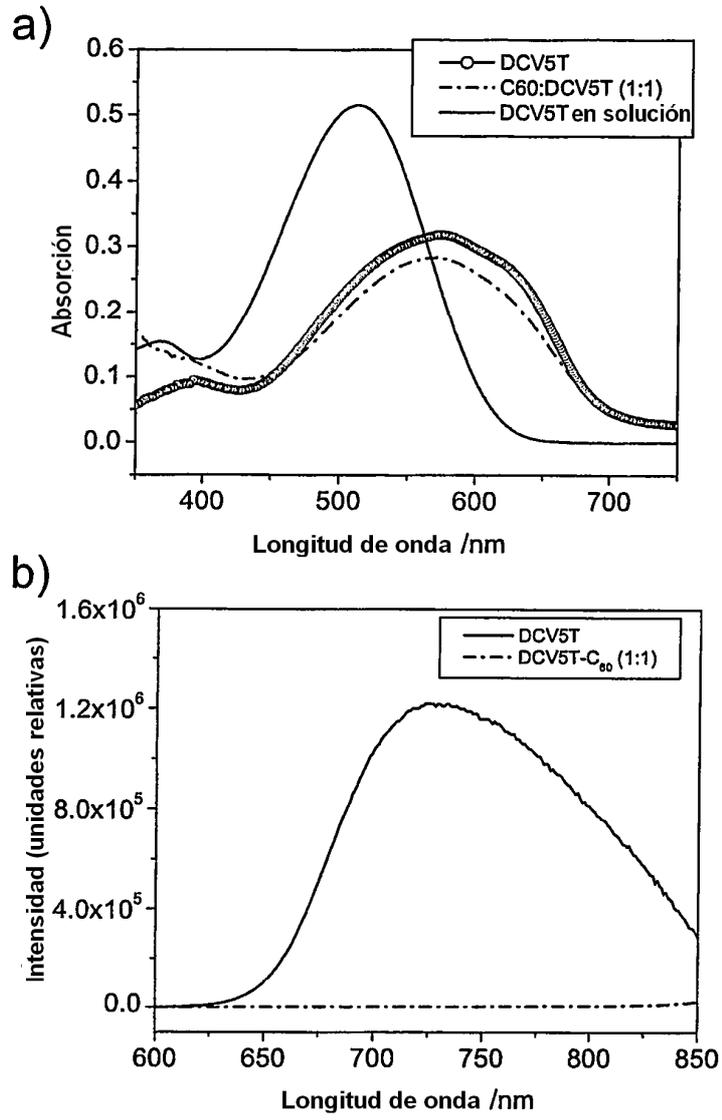


Fig. 17

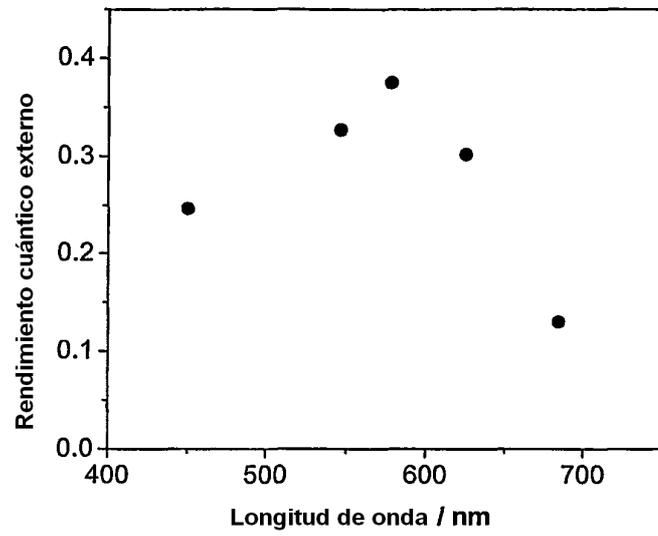


Fig. 18

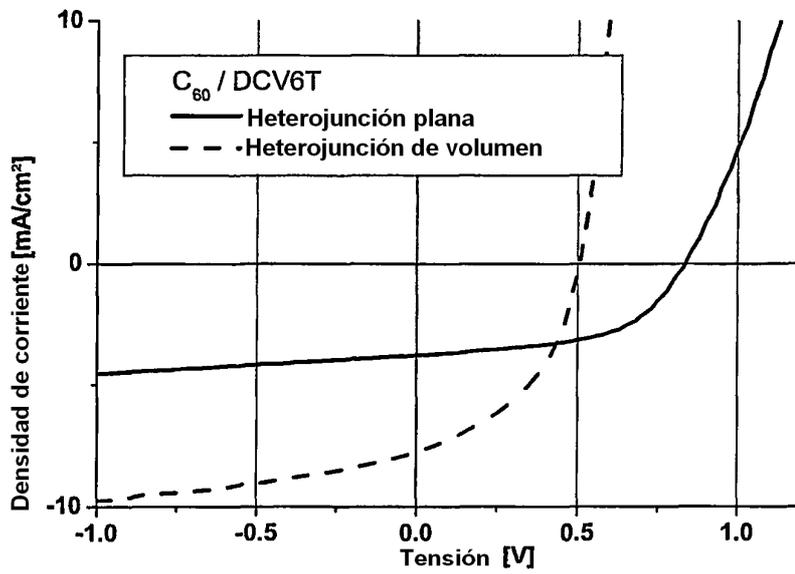
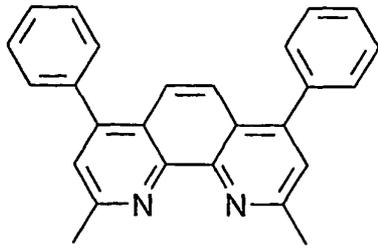
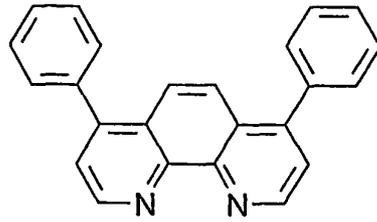


Fig. 19



BCP= Batocuproina
(2,9-Dimetil-4,7-difenil-1,10-fen
antrolina)
C₂₆H₂₀N₂



BPhen= Batofenantrolina
(4,7-Difenil-1,10-fenantrolina)
C₂₄H₁₆N₂

Fig. 20

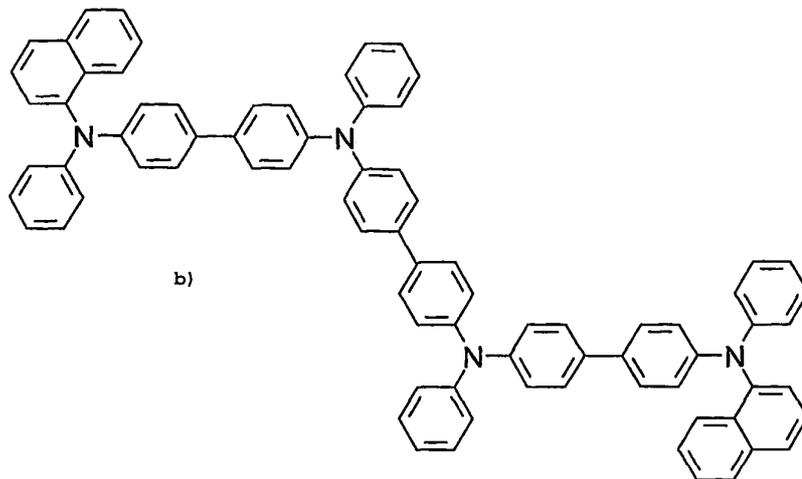
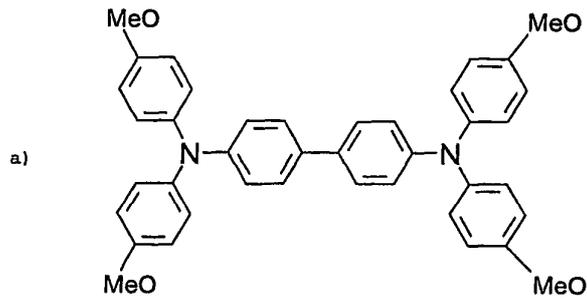


Fig. 21

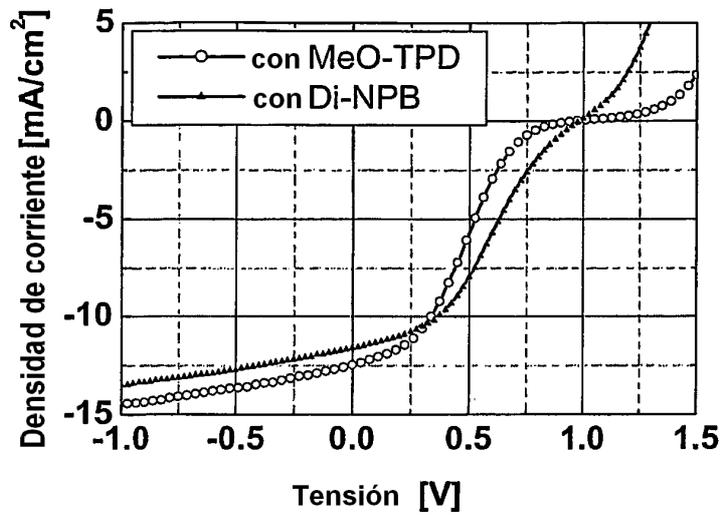


Fig. 22

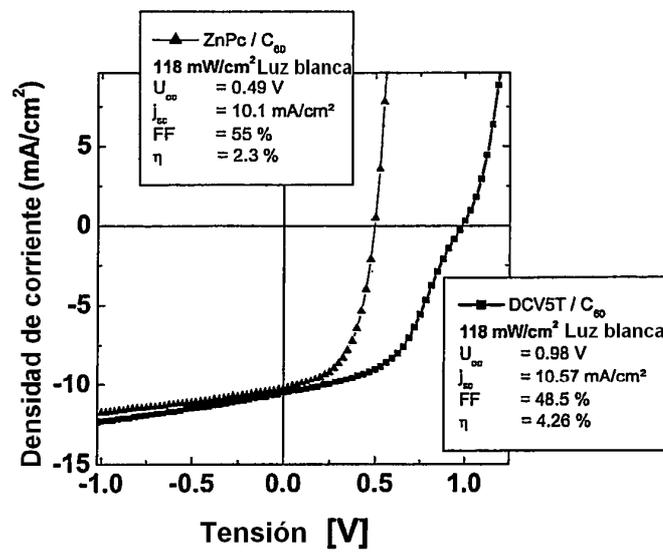


Fig. 23