



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 422 736**

⑮ Int. Cl.:
H01L 51/42
(2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2007 E 07853199 (3)**

⑯ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013 EP 2089920**

④ Título: **Células fotovoltaicas orgánicas que usan una capa de sensibilización ultradelgada**

⑩ Prioridad:

01.12.2006 US 566134

⑤ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.09.2013

⑬ Titular/es:

**THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY (50.0%)
P.O. Box 36
Princeton, NJ 08544, US y
THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MICHIGAN (50.0%)**

⑭ Inventor/es:

**FORREST, STEPHEN R.;
YANG, FAN y
RAND, BARRY P.**

⑮ Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 422 736 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Células fotovoltaicas orgánicas que usan una capa de sensibilización ultradelgada

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere generalmente a dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos. Más específicamente, se dirige a dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos que incluyen una capa activa de baja movilidad ultradelgada que es receptiva al infrarrojo cercano.

Antecedentes

10 Los dispositivos optoelectrónicos se basan en las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales que producen o detectan radiación electromagnética electrónicamente o que generan electricidad a partir de la radiación electromagnética ambiente.

15 Los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles convierten la radiación electromagnética en una señal eléctrica o en electricidad. Las células solares, también denominadas dispositivos fotovoltaicos ("PV"), son un tipo de dispositivo optoelectrónico fotosensible que se usa junto con circuitería de detección de señal que monitoriza la resistencia del dispositivo para detectar cambios debidos a la luz absorbida. Los fotodetectores, que pueden recibir una tensión de polarización aplicada, son un tipo de dispositivo optoelectrónico fotosensible que se usa junto con circuitos de detección de corriente que miden la corriente generada cuando el fotodetector se expone a la radiación electromagnética.

20 Existen tres clases de dispositivos optoelectrónicos fotosensibles que se pueden distinguir si está presente una unión rectificadora tal como se define más adelante y también si el dispositivo opera con una tensión externa aplicada, también conocida como polarización o tensión de polarización. Una célula fotoconductora no tiene unión rectificadora y opera normalmente con una polarización. Un dispositivo PV tiene al menos una unión rectificadora y opera sin polarización. Un fotodetector tiene al menos una unión rectificadora y opera habitualmente, pero no siempre, con una polarización.

25 Como se usa en el presente documento, el término "rectificadora" denota, entre otras cosas, que la interfase posee la característica de conducción asimétrica, es decir, la interfase soporta el transporte de carga electrónica preferentemente en una dirección. El término "semiconductor" designa materiales que pueden conducir la electricidad cuando se inducen portadores de carga mediante excitación térmica o electromagnética. El término "fotoconductor" se refiere generalmente al procedimiento en el que se absorbe la energía de una radiación electromagnética y después de esto se convierte en energía de excitación de los portadores de carga eléctrica, de modo que los portadores puedan conducir (es decir, transportar) la carga eléctrica en un material. El término "material fotoconductor" se refiere a materiales semiconductores que se usan por su propiedad de absorber radiación electromagnética para generar portadores de carga eléctrica. Como se usa en el presente documento, "parte superior" significa lo más alejado del sustrato, mientras que "fondo" significa lo más cerca del sustrato. Pueden existir capas intermedias, a menos que se especifique que la primera etapa esta "en contacto físico con" la segunda capa.

30 Cuando una radiación electromagnética de una energía apropiada incide en un material semiconductor orgánico, se puede absorber un fotón para producir un estado molecular excitado. Se cree generalmente que, en los materiales fotoconductores orgánicos, el estado molecular excitado es un "excitón", es decir, un par electrón-hueco en un estado de unión que se transporta como una cuasipartícula. Un excitón puede tener una vida útil apreciable antes de formar un par por recombinación ("inactivación"), que se refiere a la recombinación del electrón y del hueco originales entre sí (a diferencia de la recombinación con huecos o electrones de otros pares). Para producir una fotocorriente, el electrón-hueco que forma el excitón se separa normalmente en una unión rectificadora.

35 En el caso de los dispositivos fotosensibles, la unión rectificadora se denomina heterounión fotovoltaica. Los tipos de heterouniones fotovoltaicas orgánicas incluyen una heterounión donador-aceptor formada en una interfase de un material donador y un material acceptor, y una heterounión de barrera Schottky formada en la interfase de un material fotoconductor y un metal.

40 La Figura 1 es un diagrama de niveles de energía que ilustra un ejemplo de heterounión donador-aceptor. En el contexto de los materiales orgánicos, los términos "donador" y "aceptor" se refieren a las posiciones relativas de los niveles de energía del orbital molecular ocupado de mayor energía ("HOMO") y del orbital molecular vacío de menor energía ("LUMO") de dos materiales orgánicos en contacto pero diferentes. Si el nivel de energía del LUMO de un material en contacto con otro es inferior, entonces ese material es un acceptor. De lo contrario es un donador. Es favorable energéticamente, en ausencia de una polarización externa, que los electrones en una unión donador-aceptor se muevan hacia el material acceptor.

45 Como se usa en el presente documento, un primer nivel de energía de un HOMO o un LUMO es "mayor que" o "menor que" un segundo nivel de energía de un HOMO o un LUMO si el primer nivel de energía está más cerca del nivel de energía vacío 10. Un mayor nivel de energía de un HOMO corresponde a un potencial de ionización ("IP")

que tiene un valor absoluto de energía más pequeño con respecto al nivel vacío. De forma similar, un mayor nivel de energía de un LUMO corresponde a una afinidad electrónica ("EA") que tiene un valor absoluto de energía más pequeño con respecto al nivel vacío. En un diagrama convencional de niveles de energía, con el nivel vacío en la parte superior, el nivel de energía del LUMO de un material es mayor que el nivel energía del HOMO del mismo material.

5 Después de la absorción de un fotón 6 en el donador 152 o en el aceptor 154 se crea un excitón 8, y el excitón 8 se disocia en la interfase rectificadora. El donador 152 transporta el hueco (círculo sin rellenar) y el aceptor 154 transporta el electrón (círculo con relleno oscuro).

10 Una propiedad importante de los semiconductores orgánicos es la movilidad de portadores. La movilidad mide la facilidad con la que un portador de carga se puede mover a través de un material conductor en respuesta a un campo eléctrico. En el contexto de los dispositivos fotosensibles orgánicos, un material que conduce de manera preferencial mediante electrones debido a una alta movilidad de electrones se puede denominar material de transporte de electrones. Un material que conduce de manera preferencial mediante huecos debido a una alta movilidad de huecos se puede denominar material de transporte de huecos. Una capa que conduce de forma preferencial mediante electrones, debido a la movilidad y/o posición del dispositivo, se puede denominar capa de transporte de electrones ("ETL"). Una capa que conduce de forma preferencial mediante huecos, debido a la movilidad y/o posición del dispositivo, se puede denominar capa de transporte de huecos ("HTL"). Preferentemente, pero no necesariamente, un material aceptor es un material de transporte de electrones y un donador es un material de transporte de huecos.

20 Se conoce bien en la técnica la forma de emparejar dos materiales fotoconductores orgánicos para que sirvan como donador y como aceptor en una heterounión fotovoltaica basada en las movilidades de portadores y a los niveles relativos de HOMO y LUMO, y no se aborda en el presente documento.

25 Una característica común de los semiconductores masivos, así como de los aislantes, es la "banda prohibida". La banda prohibida es la diferencia de energía entre el nivel de energía lleno de electrones más alto y el nivel de energía más bajo que está vacío. En un semiconductor inorgánico o en un aislante inorgánico, esta diferencia de energía es la diferencia entre el borde de la banda de valencia (la parte superior de la banda de valencia) y el borde de la banda de conducción (fondo de la banda de conducción). En un semiconductor orgánico o en un aislante orgánico, esta diferencia de energía es la diferencia entre el HOMO y el LUMO. La banda prohibida de un material puro está desprovista de estados de energía en los que puedan existir electrones y huecos. Los únicos portadores disponibles para la conducción son los electrones y los huecos que tienen suficiente energía para que se puedan excitados a través de la banda prohibida. En general, los semiconductores tienen una banda prohibida relativamente pequeña en comparación con los aislantes.

30 En términos de un modelo de bandas de energía para los semiconductores orgánicos, solamente son portadores de carga los electrones en el extremo LUMO de la banda prohibida, y solamente son portadores de carga los huecos en el extremo HOMO de la banda prohibida.

35 Como se usa en el presente documento, el término "orgánico" incluye materiales poliméricos así como materiales orgánicos de molécula pequeña que se pueden usar para fabricar dispositivos optoelectrónicos orgánicos. "Molécula pequeña" se refiere de cualquier material orgánico que no sea un polímero, y las "moléculas pequeñas" pueden ser en realidad bastante grandes. Las moléculas pequeñas pueden incluir unidades de repetición en algunas 40 circunstancias. Por ejemplo, el uso de un grupo alquilo de cadena larga como sustituyente no excluye una molécula de la clase "molécula pequeña". Las moléculas pequeñas también se pueden incorporar en los polímeros, por ejemplo como un grupo colgante en el esqueleto de un polímero o como parte del esqueleto. Las moléculas pequeñas también pueden servir como el resto del núcleo de un dendrímero, que consiste en una serie de envueltas químicas que se añaden al resto del núcleo. El resto del núcleo de un dendrímero puede ser un emisor fluorescente 45 o fosorescente de molécula pequeña. Un dendrímero puede ser una "molécula pequeña". En general, una molécula pequeña tiene una fórmula química definida con un peso molecular que es el mismo entre molécula y molécula, mientras que un polímero tiene una fórmula química definida con un peso molecular que puede variar entre molécula y molécula. Como se usa en el presente documento, "orgánico" incluye complejos metálicos de ligandos hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido con heteroátomo.

50 Para una explicación adicional de los antecedentes y una descripción del estado de la técnica de los dispositivos fotosensibles orgánicos, incluyendo su construcción general, características, materiales, y rasgos, se hace referencia a la patente de Estados Unidos Nº 6.657.378 de Forrest *y col.*, la patente de Estados Unidos Nº 6.580.027 de Forrest *y col.*, la patente de Estados Unidos Nº 6.352.777 de Bulovic *y col.* y al documento US 2003/0127967.

Sumario de la invención

55 Un dispositivo fotosensible como se define en la reivindicación 1 incluye una pluralidad de materiales fotoconductores orgánicos dispuestos en una pila entre un primer electrodo y un segundo electrodo, incluyendo una primera capa continua de material anfitrión donador, una segunda capa continua de material anfitrión aceptor, y al menos un material fotoconductor orgánico distinto dispuesto como una pluralidad de islas discontinuas entre la

primera capa continua y la segunda capa continua. Cada uno de estos materiales fotoconductores distintos tiene un espectro de absorción diferente que el material anfitrón donador y el material anfitrón aceptor.

Cada una de las islas discontinuas consisten básicamente en un cristalito del material fotoconductor orgánico respectivo. Los cristalitos son nanocristales, teniendo cada una de las islas discontinuas ninguna dimensión mayor de 100 nm. Más preferentemente, la distancia de cada punto dentro de cada una de las islas a la frontera de la isla es no más de una longitud de difusión de excitón del material fotoconductor orgánico respectivo para la mayoría de las islas de cada material fotoconductor orgánico.

La primera capa continua puede estar en contacto directo con la segunda capa continua entre las islas de los materiales fotoconductores orgánicos distintos.

10 Al menos uno de los materiales fotoconductores orgánicos distintos es preferentemente una molécula pequeña. Asimismo, el material anfitrón donador y el material anfitrón aceptor son preferentemente moléculas pequeñas.

A modo de ejemplo de un material fotoconductor orgánico dispuesto como sensibilizador, la banda prohibida de al menos uno de los materiales fotoconductores orgánicos distintos es menor en magnitud (es decir, el valor absoluto de la diferencia entre HOMO y LUMO) que la banda prohibida del material anfitrón donador y menor que la banda prohibida del material anfitrón aceptor. A modo de otro ejemplo de un material fotoconductor orgánico dispuesto como sensibilizador, la banda prohibida de al menos uno de los materiales fotoconductores orgánicos distintos es mayor en magnitud que la banda prohibida del material anfitrón donador y mayor que la banda prohibida del material anfitrón aceptor. A modo de otro ejemplo más de un material fotoconductor orgánico dispuesto como sensibilizador, la banda prohibida de al menos uno de los materiales fotoconductores orgánicos distintos es intermedia (en magnitud) a la banda prohibida del material anfitrón donador y la banda prohibida del material anfitrón aceptor. Si se incluyen sensibilizadores plurales, los sensibilizadores que tienen bandas prohibidas que reflejan cada uno de estos ejemplos se pueden incluir en una misma región fotoactiva.

A modo de ejemplo, al menos un material fotoconductor orgánico de los materiales fotoconductores orgánicos distintos puede tener una movilidad de huecos de menos de $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y un coeficiente de absorción de al menos $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ a través de una banda de longitudes de onda de 600 nm a 900 nm.

25 Los ejemplos preferentes de materiales de sensibilizador incluyen ftalocianina de estaño (II) (SnPc) y ftalocianina de plomo (PbPc). Con tales sensibilizadores, un material anfitrón aceptor preferente es C₆₀.

Al menos un sensibilizador tiene preferentemente un coeficiente de absorción de al menos $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ a través de una banda de longitudes de onda de 600 nm a 900 nm.

30 El dispositivo puede incluir una superficie reflectora. Al menos una parte de las islas del sensibilizador que tiene un coeficiente de absorción de al menos $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ a través de una banda de longitudes de onda de 600 nm a 900 nm se dispone con una longitud de camino óptico de $\lambda_1 \cdot d + \lambda_1/4$ desde la superficie reflectora del dispositivo, en la que λ_1 es una longitud de onda en la banda de longitudes de onda de 600 nm a 900 nm, d es un número entero ≥ 0 , y la superficie reflectora es reflectora de al menos un 50 % de la luz incidente a λ_1 . La superficie reflectora se puede proporcionar, por ejemplo, mediante uno del primer electrodo, el segundo electrodo, y un reflector.

35 El dispositivo se puede disponer en una estructura tándem que incluye regiones fotoactivas plurales. Por ejemplo, la pluralidad de materiales fotoconductores orgánicos puede ser parte de una primera célula en una pila de células fotoactivas dispuestas entre el primer electrodo y el segundo electrodo. El dispositivo tándem incluye además al menos una segunda célula de la pila de células fotoactivas, comprendiendo la segunda célula al menos una heterounión donador-aceptor. Preferentemente, la primera célula y la segunda célula tienen diferentes características de absorción, siendo la absorción media de la primera célula mayor que la absorción media de la segunda célula en un intervalo de longitudes de onda $\lambda_1 \pm 5 \%$, y siendo la absorción media de la segunda célula mayor que la absorción media de la primera célula en un intervalo de longitudes de onda $\lambda_2 \pm 5 \%$, en las que $\lambda_1 \geq \lambda_2 + 10 \%$.

40 La pluralidad de islas discontinuas puede incluir islas de múltiples sensibilizadores diferentes. Preferentemente, se incluyen no más de 11 sensibilizadores diferentes en una única región fotoactiva. Por ejemplo, en una región fotoactiva, puede haber islas de un primer sensibilizador de los materiales fotoconductores distintos e islas de un segundo sensibilizador de los materiales fotoconductores distintos, teniendo el primer sensibilizador un espectro de absorción diferente que el segundo sensibilizador. El límite preferente de no más de 11 sensibilizadores se aplica a una única región fotoactiva, y en una disposición tándem, cada región fotoactiva incluye preferentemente al menos algunos sensibilizadores diferentes. Por ejemplo, dos regiones fotoactivas podrían incluir dos conjuntos de sensibilizadores completamente separados o parcialmente superpuestos (en términos de los materiales seleccionados), incluyendo cada conjunto un número no mayor de 11 sensibilizadores.

45 Si se incluyen múltiples sensibilizadores en una región fotoactiva, la distancia de cualquier punto dentro de cada isla de un primer sensibilizador a la frontera de la isla es preferentemente no más de una longitud de difusión de excitón del material sensibilizador (es decir, el respectivo material fotoconductor orgánico) para la mayoría de las islas del primer sensibilizador, y la distancia de cualquier punto dentro de cada isla del segundo sensibilizador a la frontera de

la isla es en no más de una longitud de difusión de excitón del segundo sensibilizador para la mayoría de las islas del segundo sensibilizador.

Un procedimiento para la fabricación de un dispositivo optoelectrónico fotosensible incluye la deposición de un primer material fotoconductor orgánico sobre un primer electrodo para formar una primera capa continua, la deposición de un segundo material fotoconductor orgánico sobre la primera capa continua para formar una primera capa discontinua que comprende una pluralidad de islas, la deposición de un tercer material fotoconductor sobre la primera capa discontinua para formar una segunda capa continua, y la deposición de un segundo electrodo sobre la segunda capa continua. Uno del primer material fotoconductor orgánico y del segundo material fotoconductor orgánico consiste básicamente en un material anfitrón donador, y el otro del primer material fotoconductor orgánico y el segundo material fotoconductor orgánico consiste básicamente en un material anfitrón aceptor. El segundo material fotoconductor orgánico es un sensibilizador que tiene un espectro de absorción diferente que el material anfitrón donador y el material anfitrón aceptor.

Preferentemente, cada isla consiste básicamente en un cristalito del segundo material fotoconductor orgánico. Los cristalitos son preferentemente nanocrystalitos, de modo que durante la deposición del segundo material fotoconductor orgánico, cada área de crecimiento de material contribuye no más de 100 nm al crecimiento en cualquier dimensión. Más preferentemente, la distancia de cualquier punto dentro de cada una de las islas a la frontera de la isla es no más de una longitud de difusión de excitón en el segundo material fotoconductor orgánico para la mayoría de las islas del segundo material fotoconductor orgánico.

El espesor de la primera capa discontinua es preferentemente no mayor de 200 Å (10 Å = 1 nm). Más preferentemente, el espesor de la primera capa discontinua es no mayor de 100 Å.

También se pueden depositar otras capas discontinuas. Por ejemplo, el procedimiento puede incluir adicionalmente la deposición de un cuarto material fotoconductor orgánico, después de la deposición de la primera capa discontinua pero antes de la deposición de la segunda capa continua, para formar una segunda capa discontinua que comprende una pluralidad de islas, consistiendo cada isla básicamente en un cristalito del cuarto material fotoconductor orgánico. El cuarto material fotoconductor orgánico es un sensibilizador que tiene un espectro de absorción diferente que el material anfitrón donador, el material anfitrón aceptor, y el segundo material fotoconductor orgánico. Durante la deposición del cuarto material fotoconductor orgánico, cada área de crecimiento de material contribuye preferentemente no más de 100 nm al crecimiento en cada dimensión

Preferentemente al menos uno de los sensibilizadores (o todos), así como el donador y el aceptor, son materiales de molécula pequeña. Por ejemplo, el primer, segundo, tercer, y cuarto materiales fotoconductores orgánicos pueden ser materiales de molécula pequeña.

El procedimiento puede incluir adicionalmente la deposición secuencial adicional de materiales fotoconductores orgánicos, después de la deposición del cuarto material fotoconductor orgánico pero antes de la deposición de la segunda capa continua, para formar capas discontinuas adicionales que comprenden islas. Preferentemente, cada isla consiste básicamente en un cristalito del respectivo material fotoconductor orgánico, y durante la deposición de cada material fotoconductor orgánico adicional, cada área de crecimiento de material contribuye no más de 100 nm al crecimiento en cualquier dimensión. Cada material fotoconductor orgánico adicional es un sensibilizador que tiene un espectro de absorción diferente que el material anfitrón donador, el material anfitrón aceptor, y los demás sensibilizadores (incluyendo el segundo y el cuarto materiales fotoconductores orgánicos del ejemplo anterior). Preferentemente, no se depositan más de 11 sensibilizadores diferentes entre la primera capa continua y la segunda capa continua (es decir, no se depositan más de 11 sensibilizadores diferentes en una única región fotoactiva).

Como se ha indicado en la discusión del dispositivo acabado anterior, un ejemplo de un material fotoconductor orgánico dispuesto como sensibilizador es si el segundo material fotoconductor orgánico tiene una banda prohibida que es menor que la banda prohibida del material anfitrón donador y menor que la banda prohibida del material anfitrón aceptor. A modo de otro ejemplo, el segundo material fotoconductor orgánico puede tener una banda prohibida que es mayor que la banda prohibida del material anfitrón donador y mayor que la banda prohibida del material anfitrón aceptor. A modo de otro ejemplo más, el segundo material fotoconductor orgánico puede tener una banda intermedia entre la banda prohibida del material anfitrón donador y la banda prohibida del material anfitrón aceptor. Si se depositan sensibilizadores plurales, los sensibilizadores que tienen bandas prohibidas que reflejan cada uno de estos ejemplos se pueden depositar en lo que se convertirá en una misma región fotoactiva.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un diagrama de niveles de energía que ilustra una heterounión donador-aceptor.

La Figura 2 ilustra un dispositivo fotosensible orgánico que incluye una heterounión donador-aceptor.

La Figura 3 ilustra una bicapa donador-aceptor que forma una heterounión plana.

La Figura 4 ilustra una heterounión híbrida que incluye una heterounión mixta entre una capa de donador y una capa de aceptor.

La Figura 5 ilustra una heterounión masiva.

La Figura 6 ilustra un dispositivo fotosensible orgánico que incluye una heterounión de barrera Schottky.

La Figura 7 ilustra células fotosensibles tandem en serie.

La Figura 8 ilustra células fotosensibles tandem en paralelo.

5 La Figura 9 ilustra una heterounión plana modificada para incluir una capa fotoactiva delgada adicional.

La Figura 10A ilustra la sección transversal de un ejemplo de la capa fotoactiva delgada.

La Figura 10B ilustra la sección transversal de otro ejemplo de la capa fotoactiva delgada.

La Figura 11 ilustra un diagrama de niveles de energía que incluye la capa fotoactiva delgada como donador.

La Figura 12 ilustra un diagrama de niveles de energía que incluye la capa fotoactiva delgada como aceptor.

10 La Figura 13 ilustra una heterounión híbrida que incluye la capa fotoactiva delgada como donador.

La Figura 14 ilustra una heterounión híbrida que incluye la capa fotoactiva delgada como aceptor.

La Figura 15 ilustra una heterounión plana que incluye una pluralidad de capas fotoactivas delgadas.

La Figura 16 ilustra un diagrama de niveles de energía que incluye la pluralidad de capas fotoactivas delgadas de la heterounión plana de la Figura 15.

15 La Figura 17 ilustra un diagrama de niveles de energía que incluye una pluralidad de capas fotoactivas delgadas de materiales de sensibilizador entre un donador y un aceptor dispuestos para formar una cascada de energía.

La Figura 18 demuestra los niveles relativos del HOMO y del LUMO y de los intervalos de energía para una diversidad de materiales fotoconductores orgánicos como ejemplos no exclusivos de los materiales que se pueden usar dentro de la región fotoactiva de una heterounión masiva nanocrystalina plana híbrida como donadores, aceptores, y sensibilizadores.

20 La Figura 19 ilustra el posicionamiento de las diversas capas para maximizar la absorción de la capa fotoactiva delgada.

La Figura 20 ilustra un diagrama de niveles de energía para una disposición de ejemplo de cuatro materiales fotoconductores.

25 La Figura 21 ilustra el espectro de absorción normalizado para los materiales de la Figura 20.

La Figura 22 es un espectro de radiación AM 1,5 G (como referencia).

Las Figuras 23A-23G ilustran las etapas en la formación de un dispositivo de ejemplo que incluye capas de sensibilizador de nanocrystal.

La Figura 24 ilustra un circuito que utiliza el dispositivo formado mediante el procedimiento de las Figuras 23A-23G.

30 Las figuras de la estructura de los dispositivos no se han dibujado necesariamente a escala.

Descripción detallada

Un dispositivo fotosensible orgánico comprende al menos una región fotoactiva en la que se absorbe luz para formar un excitón, que se puede disociar posteriormente en un electrón y un hueco. La Figura 2 muestra un ejemplo de un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico 100 en el que la región fotoactiva 150 comprende una heterounión donador-aceptor. La "región fotoactiva" es una parte de un dispositivo fotosensible que absorbe radiación electromagnética para generar excitones que se pueden disociar para generar una corriente eléctrica. El dispositivo 100 comprende un ánodo 120, una capa de suavizado del ánodo 122, un donador 152, un aceptor 154, una capa de bloqueo de excitones ("EBL") 156, y un cátodo 170, sobre un sustrato 110.

35 Los ejemplos de la EBL 156 se describen en la patente de Estados Unidos N° 6.451.415 de Forrest *y col.*, comprendiendo la divulgación relacionada con las EBL. Se puede encontrar una explicación adicional de los antecedentes de las EBL en Peumans *y col.*, "Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes," Applied Physics Letters 76, 2650-52 (2000). Las EBL (entre otras cosas) reducen la inactivación evitando que los excitones emigren al exterior de los materiales donador y/o aceptor.

40 Los términos "electrodo" y "contacto" se usan de forma intercambiable en el presente documento para referirse a una capa que proporciona un medio para el suministro de corriente fotogenerada a un circuito externo o para

45 Los términos "electrodo" y "contacto" se usan de forma intercambiable en el presente documento para referirse a una capa que proporciona un medio para el suministro de corriente fotogenerada a un circuito externo o para

proporcionar una corriente o tensión polarizada al dispositivo. Como se ilustra en la Figura 2, son ejemplos el ánodo 120 y el cátodo 170. Los electrodos pueden estar compuestos de metales o "sustitutos de metales". En el presente documento, el término "metal" se usa para incluir tanto materiales compuestos de un metal elemental puro, como también aleaciones metálicas que son materiales compuestos de dos o más metales elementales puros. El término "sustituto de metal" se refiere a un material que no es un metal según la definición normal, pero que tiene propiedades metálicas tales como conductividad, tales como semiconductores de banda prohibida ancha dopados, semiconductores degenerados, óxidos conductores, y polímeros conductores. Los electrodos pueden comprender una única capa o múltiples capas (electrodos "compuestos"), y pueden ser transparentes, semitransparentes, u opacos. Los ejemplos de electrodos y de materiales de electrodo incluyen los que se desvelan en la patente de Estados Unidos Nº 6.352.777 de Bulovic *y col.*, y la patente de Estados Unidos Nº 6.420.031, de Parthasarathy, *y col.* Como se usa en el presente documento, se dice que una capa es "transparente" si transmite al menos un 50 % de la radiación electromagnética ambiente en la longitud de onda pertinente.

El sustrato 110 puede ser cualquier sustrato adecuado que proporcione las propiedades estructurales deseadas. El sustrato puede ser flexible o rígido, plano o no plano. El sustrato puede ser transparente, translúcido u opaco. Los plásticos y vidrios rígidos son ejemplos de materiales de sustrato rígido preferentes. Los plásticos y láminas metálicas flexibles son ejemplos de materiales de sustrato flexible preferentes.

Se puede situar una capa de suavizado del ánodo 122 entre la capa del ánodo 120 y la capa del donador 152. Las capas de suavizado del ánodo se describen en la patente de Estados Unidos Nº 6.657.378 de Forrest *y col.*

En la Figura 2, la región fotoactiva 150 comprende el material donador 152 y el material aceptor 154. Los materiales orgánicos para su uso en la región fotoactiva pueden incluir compuestos organometálicos, incluyendo compuestos organometálicos ciclometalados. El término "organometálico" como se usa en el presente documento es el que se entiende generalmente por un experto habitual en la materia y como el que se ofrece, por ejemplo, en el capítulo 13 de "Inorganic Chemistry" (2^a Edición) de Gary L. Miessler y Donald A. Tarr, Prentice Hall (1999).

Las capas orgánicas se pueden fabricar usando deposición al vacío, revestimiento por rotación, deposición orgánica en fase de vapor, deposición orgánica por inyección de vapor, impresión de chorro de tinta y otros procedimientos conocidos en la técnica.

En las Figuras 3-5 se muestran ejemplos de los diversos tipos de heterouniones donador-aceptor. La Figura 3 ilustra una bicapa donador-aceptor que forma una heterounión plana. La Figura 4 ilustra una heterounión híbrida que incluye una heterounión mixta 153 que comprende una mezcla de materiales donador y aceptor dispuestos entre el material donador 152 y el material aceptor 154. La Figura 5 ilustra una heterounión "masiva" idealizada. Una heterounión masiva 253, en el caso de fotocorriente ideal, tiene una interfase continua única entre el material donador 252 y el material aceptor 254, aunque existen normalmente múltiples interfaces en los dispositivos reales. Las heterouniones mixtas y masivas pueden tener múltiples interfaces donador-aceptor como resultado de poseer dominios de material plurales. Los dominios que están rodeados por materiales de tipo opuesto (por ejemplo, un dominio de material donador rodeado por material aceptor) pueden estar aislados eléctricamente, de modo que estos dominios no contribuyen a la fotocorriente. Otros dominios pueden estar conectados mediante rutas de percolación (rutas de fotocorriente continua), de modo que estos otros dominios puedan contribuir a la fotocorriente. La distinción entre una heterounión mixta y masiva estriba en el grado de separación de fase entre los materiales donador y aceptor. En una heterounión mixta, existe muy poca o ninguna separación de fase (los dominios son muy pequeños, por ejemplo, menos de unos pocos nanómetros), mientras que en una heterounión masiva, existe una considerable separación de fase (por ejemplo, formación de dominios con tamaños de unos pocos nanómetros a 100 nm).

Se pueden formar heterouniones mixtas de molécula pequeña, por ejemplo, mediante codeposición de los materiales donador y aceptor usando deposición al vacío o deposición por vapor. Se pueden formar heterouniones masivas de molécula pequeña, por ejemplo, mediante crecimiento controlado, codeposición con recocido posterior a la deposición, o procesamiento en solución. Se pueden formar heterouniones poliméricas mixtas o masivas, por ejemplo, mediante procesamiento en solución de mezclas de polímeros de los materiales donador y aceptor.

Si una región fotoactiva incluye una capa mixta (153) o capas masivas (252, 254) y una o ambas capas del donador (152) y el aceptor (154), se dice que la región fotoactiva incluye una heterounión "híbrida". La disposición de las capas en la Figura 4 es un ejemplo. Para una explicación adicional de las heterouniones híbridas, se hace referencia a la solicitud de patente publicada de Estados Unidos 2005-0224113 A1 titulada "High efficiency organic photovoltaic cells employing hybridized mixed-planar heterojunctions" de Jiangeng Xue *y col.*, publicada el 13 de octubre de 2005.

En general, las heterouniones planas tienen una buena conducción de portadores, pero una mala disociación de excitones; una capa mixta tiene una mala conducción de portadores y una buena disociación de excitones, y una heterounión masiva tiene una buena conducción de portadores y una buena disociación de excitones, pero puede experimentar acumulación de carga en el extremo de los materiales de "fondo de saco", lo que disminuye la eficacia. A menos que se indique otra cosa, se pueden usar heterouniones planas, mixtas, masivas, e híbridas de forma intercambiable como las heterouniones donador-aceptor en las realizaciones que se desvelan en el presente

documento.

La Figura 6 muestra un ejemplo de un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico 300 en el que la región fotoactiva 350 es parte de una heterounión de barrera Schottky. El dispositivo 300 comprende un contacto transparente 320, una región fotoactiva 350 que comprende un material fotoconductor orgánico 358, y un contacto Schottky 370. El contacto Schottky 370 está formado normalmente por una capa metálica. Si la capa fotoconductora 358 es ETL, se puede usar un metal de elevada función de trabajo tal como oro, mientras que si la capa fotoconductora es HTL, se puede usar un metal de baja función de trabajo tal como aluminio, magnesio, o indio. En una célula de barrera Schottky, un campo eléctrico incorporado asociado con la barrera Schottky separa los electrones y huecos en un excitón. Generalmente, esta disociación de excitones asistida por un campo no es tan eficaz como la disociación en una interfase donador-aceptor.

Los dispositivos que se han ilustrado se pueden conectar a un elemento 190. Si el dispositivo es un dispositivo fotovoltaico, el elemento 190 es una carga resistiva que consume o almacena energía. Si el dispositivo es un fotodetector, el elemento 190 es un circuito de detección de corriente que mide la corriente generada cuando el fotodetector se expone a la luz, y que puede aplicar una polarización al dispositivo (como se describe, por ejemplo, en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos publicada 2005-0110007 A1, publicada el 26 de mayo de 2005 por Forrest y col.). Si la unión rectificadora se elimina del dispositivo (por ejemplo, usando un único material fotoconductor como región fotoactiva), las estructuras resultantes se pueden usar como célula fotoconductora, en cuyo caso el elemento 190 es un circuito de detección de señal para monitorizar cambios en la resistencia a través del dispositivo debido a la absorción de luz. A menos que se indique otra cosa, cada una de estas disposiciones y modificaciones se puede usar para los dispositivos en cada una de las figuras y realizaciones que se desvelan en el presente documento.

Un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico también puede comprender capas de transferencia de carga, electrodos, o zonas de recombinación de carga transparentes. Una capa de transferencia de carga puede ser orgánica o inorgánica, y puede ser o no ser fotoconductivamente activa. Una capa de transferencia de carga es similar a un electrodo, pero no tiene una conexión eléctrica externa al dispositivo y suministra portadores de carga de una subsección de un dispositivo optoelectrónico a la subsección adyacente. Una zona de recombinación de carga es similar a una capa de transferencia de carga, pero permite la recombinación de electrones y huecos entre las secciones adyacentes de un dispositivo optoelectrónico. Una zona de recombinación de carga puede incluir centros de recombinación de metal o de sustituto de metal semitransparente que comprenden nanoagrupaciones, nanopartículas, y/o nanobarras, como se describe por ejemplo en la patente de Estados Unidos Nº 6.657.378 de Forrest y col.; la patente de Estados Unidos 10/915.410 titulada "Organic Photosensitive Devices" de Rand y col., presentada el 11 de agosto de 2004 (en la actualidad publicación de solicitud de patente de Estados Unidos publicada 2006-0032529 A1); y la solicitud de patente de Estados Unidos 10/979.145 titulada "Stacked Organic Photosensitive Devices" de Forrest y col., presentada el 3 de noviembre de 2004 (en la actualidad publicación de solicitud de patente de Estados Unidos publicada 2006-0027802 A1). Una zona de recombinación de carga puede incluir o no incluir una capa matriz transparente en la que se embeben los centros de recombinación. Una capa de transferencia de carga, un electrodo, o una zona de recombinación de carga pueden servir como cátodo y/o ánodo de las subsecciones de los dispositivos optoelectrónicos. Un electrodo o una capa de transferencia de carga pueden servir como contacto Schottky.

Las Figuras 7 y 8 ilustran ejemplos de dispositivos de que incluyen tales capas de transferencia de carga, electrodos, y zonas de recombinación de carga transparentes. En el dispositivo 400 de la Figura 7, las regiones fotoactivas 150 y 150' están apiladas eléctricamente en serie con una región conductora intermedia 460. Dado que se ilustra sin conexiones eléctricas externas, la región conductora intermedia 460 puede ser una zona de recombinación de carga o puede ser una capa de transferencia de carga. Como zona de recombinación, la región 460 comprende centros de recombinación 461 con o sin una capa matriz transparente. Si no existe ninguna capa matriz, la disposición del material que forma la zona puede no ser continua a través de la región 460. El dispositivo 500 de la Figura 8 ilustra las regiones fotoactivas 150 y 150' apiladas eléctricamente en paralelo, estando la célula de la parte superior en una configuración invertida (es decir, con el cátodo hacia abajo). En cada una de las Figuras 7 y 8, las regiones fotoactivas 150 y 150' y las capas de bloqueo 156 y 156' se pueden formar fuera de materiales respectivos iguales, o de materiales diferentes, dependiendo de la aplicación. Asimismo, las regiones fotoactivas 150 y 150' pueden tener el mismo tipo de heterounión (es decir, plana, mixta, masiva, híbrida), o pueden ser de tipos diferentes.

En cada uno de los dispositivos que se han descrito anteriormente, se pueden omitir capas, tal como las capas de bloqueo de excitones. Se pueden añadir otras capas, tales como capas reflectantes o regiones fotoactivas adicionales. El orden de las capas se puede alterar o invertir. Se puede emplear un concentrador o una configuración de captura para aumentar la eficacia, como se desvela, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos Nº 6.333.458 de Forrest y col. y en la patente de Estados Unidos Nº 6.440.769 de Peumans y col. Se pueden usar revestimientos para concentrar la energía óptica en las regiones deseadas de un dispositivo, como se desvela, por ejemplo, en la solicitud de patente de Estados Unidos Nº 10/857,747 titulada "Aperiodic dielectric multilayer stack" de Peumans y col., presentada el 1 de junio de 2004 (en la actualidad publicación de solicitud de patente de Estados Unidos publicada US 2005-0266218 A1). En los dispositivos tándem, se pueden formar capas aislantes transparentes entre las células, proporcionándose la conexión eléctrica entre las células a través de electrodos. También en los dispositivos tándem, una o más regiones fotoactivas pueden ser una heterounión de barrera

Schottky en lugar de una heterounión donador-aceptor. Se puede usar otras disposiciones distintas a las que se han descrito de forma específica.

Los dispositivos fotovoltaicos producen una corriente fotogenerada cuando se conectan a través de una carga y se irradian con luz. Cuando se irradia con una carga infinita, un dispositivo fotovoltaico genera su máxima tensión posible, V de circuito abierto o V_{oc} . Cuando se irradia con sus contactos eléctricos cortocircuitados, un dispositivo fotovoltaico genera su máxima corriente posible, I de cortocircuito, o I_{sc} . Cuando se usa en realidad para generar energía, un dispositivo fotovoltaico se conecta a una carga resistiva finita y la energía de salida se obtiene mediante el producto de la corriente y la tensión, $I \times V$. La energía total máxima generada por un dispositivo fotovoltaico es intrínsecamente incapaz de exceder el producto, $I_{sc} \times V_{oc}$. Cuando el valor de la carga se optimiza para una extracción de energía máxima, la corriente y la tensión tienen los valores, I_{max} y V_{max} , respectivamente.

Un factor de la calidad de un dispositivo fotovoltaico es el factor de forma, ff , que se define como:

$$ff = \{ I_{max} V_{max} \} / \{ I_{sc} V_{oc} \}$$

en la que ff es siempre menor que 1, ya que I_{sc} y V_{oc} no se obtiene nunca simultáneamente en un uso real. No obstante, a medida que ff se aproxima a 1, el dispositivo tiene menos resistencia serie o interna y de ese modo suministra un mayor porcentaje del producto de I_{sc} y V_{oc} a la carga en condiciones óptimas. Cuando P_{inc} es la energía incidente en un dispositivo, la eficacia de energía del dispositivo, p , se puede calcular mediante:

$$p = ff * (I_{sc} * V_{oc}) / P_{inc}$$

Las células fotovoltaicas orgánicas tienen numerosas ventajas potenciales cuando se comparan con los dispositivos tradicionales basados en silicio. Las células fotovoltaicas orgánicas son ligeras, económicas en el uso de materiales, y se pueden depositar sobre sustratos de bajo coste, tales como láminas de plástico flexibles. Sin embargo, algunos dispositivos fotovoltaicos orgánicos tienen normalmente una eficacia cuántica externa relativamente baja, siendo del orden de un 1 % o inferior. Aunque esto se debe, en parte, a la naturaleza de segundo orden del procedimiento fotoconductor intrínseco. Es decir, la generación de portadores requiere generación, difusión e ionización o recolección de excitones. Existe una eficacia asociada con cada uno de estos procedimientos. Los subíndices se pueden usar de la siguiente forma: P para la eficacia de energía, EQE para la eficacia cuántica externa, A para la absorción de fotones, ED para la difusión de excitones, CC para la recolección de carga, e INT para la eficacia cuántica interna. Usando esta notación:

$$\begin{aligned} \eta_P &\sim \eta_{EQE} = \eta_A * \eta_{ED} * \eta_{CC} \\ \eta_{EQE} &= \eta_A * \eta_{INT} \end{aligned}$$

Los fotodetectores y las células fotovoltaicas (PV) que usan películas orgánicas delgadas de bajo peso molecular depositadas sobre sustratos plásticos tienen las ventajas potenciales de tener un bajo coste y ser ligeras. Véase S. R. Forrest, "The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic," Nature 428, 911-918 (2004). Recientemente, la eficacia de conversión de energía de las células PV orgánicas moleculares está mejorando de forma continuada debido al uso de nuevos materiales y arquitecturas de dispositivo. Véase S. R. Forrest, "The Limits to Organic Photovoltaic Cell Efficiency," MRS Bulletin 30, 28-32 (2005); y J. Xue y col., "Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions," Applied Physics Letters 85, 5757-5759 (2004).

Sin embargo, un problema de la conversión de energía PV orgánica es la limitada superposición entre la absorción de la capa activa y el espectro solar. De hecho, más de un 60 % del flujo total de fotones solares se produce a longitudes de onda $\lambda > 600$ nm con aproximadamente un 50 % en el espectro rojo e infrarrojo cercano (NIR) a $600 < \lambda < 1000$ nm. Por lo tanto, se necesita desarrollar nuevos materiales que puedan absorber radiación NIR, y convertir eficientemente los fotones absorbidos en corriente.

Recientemente, una célula solar basada en polímeros sensible a la radiación NIR hasta $\lambda = 1000$ nm consiguió una eficacia de conversión de energía de un 0,3 % con una iluminación de 1 sol. Véase X. J. Wang y col., Applied Physics Letters 85, 5081 (2004). Sin embargo, los esfuerzos previos con materiales de molécula pequeña han fallado al extender la receptividad del dispositivo al NIR.

La investigación para el desarrollo de un dispositivo fotosensible de molécula pequeña ha proporcionado una nueva arquitectura que, además de conseguir receptividad frente al NIR, se puede usar para ajustar y/o ampliar la sensibilidad de cualquier heterounión donador-aceptor. Al incorporar una capa de sensibilización delgada entre el donador y el receptor, esta nueva arquitectura permite la construcción de dispositivos fotosensibles que conservan el espesor total del dispositivo, pero que pueden producir photocurrent en una parte del espectro que de otro modo es

inaccesible usando otros materiales.

Además, se dispone de un mayor abanico de diferentes materiales para su uso ya que la capa de sensibilización delgada podría ser viable de otro modo como capa convencional de donador o aceptor. Por ejemplo, se puede emplear un material que tenga una baja movilidad de portadores de carga sin una pérdida de rendimiento del dispositivo. Emparejando la capa de sensibilización delgada con una capa de donador o de aceptor energéticamente favorable, la capa de sensibilización delgada contribuye a la photocorriente, sin impedir el transporte de carga entre el donador y el aceptor.

La Figura 9 ilustra una heterounión donador-aceptor, como se usa en los dispositivos que se han discutido anteriormente (por ejemplo, 100, 400, 500), modificada para incorporar la nueva capa de sensibilización delgada 980 dentro de una región fotoactiva 950. La capa de sensibilización delgada 980 comprende un material anfitrión que es diferente que el del donador 152 o el del aceptor 154. Un "material anfitrión" de una capa fotoactiva orgánica, como se define en el presente documento, es una molécula orgánica fotoactiva que compone más de un 50 % molar de la respectiva capa. La capa de sensibilización delgada 980 se puede configurar como donador o como aceptor. En cualquier caso, la distancia de cualquier punto dentro del material anfitrión de la capa de sensibilización 980 a la frontera de esa capa es preferentemente no más de una longitud de difusión de excitón para la mayoría (> 50 %) del área de la capa de sensibilización delgada 980. Una longitud de difusión de excitón es la distancia recorrida en la que decaen/recombinan 1/e excitones. La distancia es sobre la "mayoría" del área ya que la capa 980 puede incluir efectos de borde y pequeñas variaciones en el espesor local (por ejemplo, baches o cuentas). Preferentemente, se evitan los efectos de borde y similares, y la distancia de cualquier punto dentro del material anfitrión de la capa de sensibilización delgada 980 a la frontera de esa capa es no más de una longitud de difusión de excitón en la totalidad del área de la capa de sensibilización delgada 980. Preferentemente, incluso si el doble de esta distancia a través de la capa de sensibilización 980 es más de 200 Å, el espesor de la capa no es mayor de 200 Å. Más preferentemente, el espesor de la capa no es mayor de 100 Å.

Debido a problemas de eficacia, se debe llegar a un equilibrio entre la delgadez y la contribución de photocorriente de la capa de sensibilización 980. Favorecer una capa delgada es el deseo de minimizar la resistividad a través de la capa fotoactiva para el tránsito de portadores entre la capa de donador 152 y la capa de aceptor 154, y maximizar la capacidad de los excitones formados en la capa de sensibilización 980 para alcanzar la interfase rectificadora. Favorecer una capa gruesa es favorecer el volumen en el que se pueden absorber los fotones en la banda de longitud de onda de absorción de la capa de sensibilización 980. Mientras que dos longitudes de difusión de excitón es el límite superior de espesor idealizado, se espera que para la mayoría de las combinaciones de materiales y espectros de fuentes luminosas, sea deseable una capa de sensibilización 980 más delgada.

Mientras que la capa de sensibilización delgada 980 puede ser sólida, en lugar de esto puede ser porosa, como se ilustra en la Figura 10A. Si es porosa, la capa de sensibilización 980 incluye una pluralidad de rutas 1001 (es decir, aberturas) a través de una capa unitaria. Las capas adyacentes (por ejemplo, el donador 152 y el aceptor 154) contactan directamente entre sí a través de las rutas 1001, proporcionando un camino directo entre las capas para los portadores de carga. Las rutas 1001 se pueden manifestar durante el procedimiento de deposición debido, por ejemplo, el uso de una capa delgada 980 tal que exista una irregularidad natural a cubrir (por ejemplo, crecimiento hasta conectar los sitios de nucleación de material, pero antes de que se rellenen todos los espacios), o al tener una irregularidad superficial en la capa subyacente (por ejemplo, el donador 152) que resulte en un revestimiento irregular.

La Figura 10B es otro ejemplo de capa delgada 980. En este ejemplo, la capa comprende una pluralidad de islas de material discontinuas. Las islas 1002 se pueden manifestar durante el procedimiento de deposición debido, por ejemplo, a la detención del crecimiento poco después de la nucleación.

Se puede seleccionar una capa sólida, una capa discontinua de islas, o una capa unitaria porosa durante la fabricación simplemente mediante el control del tiempo que se permite continuar el crecimiento después de la nucleación del material. Mientras que los tres estilos de capa 980 son operativos, la capa de islas discontinuas es preferente. Más preferentemente, cada una de las islas comprende un cristalito del respectivo material fotoconductor, no teniendo cada cristalito ninguna dimensión mayor de 100 nm (es decir, nanocrstales).

Entre las ventajas de los nanocrstales está la mejora de la movilidad de portadores y la disminución de la resistencia serie en comparación con las islas de fase amorf. Además, la disposición cuasialeatoria de los nanocrstales, incluyendo las capas discontinuas plurales de diferentes materiales fotoconductores, aumenta el rendimiento dado que la distribución cuasialeatoria de cristales aumenta la aparición de rutas conductoras para la recolección de portadores de carga fotogenerada y aumenta además la absorción de luz debido a la capacidad para formar dispositivos más gruesos. Preferentemente, la capa continua de donador 152 y la capa continua de aceptor 154 también son policristalinas o monocrystalinas.

Preferentemente, la capa de sensibilización delgada 980 es un material de molécula pequeña. Asimismo, es preferente que la capa de donador 152 y la capa de aceptor 154 también sean materiales de molécula pequeña. Sin embargo, mientras que las moléculas pequeñas son preferentes, también se pueden usar polímeros para uno o más de los sensibilizadores, donador, y aceptor, dependiendo del procedimiento de deposición que se describe con

posterioridad adicionalmente.

Para absorber NIR, el material de sensibilización debería tener preferentemente un coeficiente de absorción de al menos $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ a través de una banda de longitudes de onda de 600 nm a 900 nm. Para maximizar la cobertura del espectro de absorción, las tres capas fotoactivas (152, 980, 154) deberían tener cada una preferentemente un espectro de absorción diferente.

Por referencia a la Figura 11, la capa de sensibilización delgada 980 puede servir como donador, teniendo un material anfitrión diferente que en la capa de donador 152. Preferentemente para tal disposición, el HOMO de la capa de sensibilización delgada 980 no es más de $5kT$ mayor que el HOMO de la capa de donador 152 (siendo k la constante de Boltzmann y siendo T la temperatura de operación), evitando de ese modo la captura de huecos en la interfase de la capa de donador (152)-capa de sensibilización (980). Esta diferencia en los niveles del HOMO se ilustra como ΔE_1 en la Figura 11.

Las temperaturas de operación para los dispositivos fotosensibles orgánicos se especifican habitualmente para que estén en un intervalo de $T = -40 \text{ }^\circ\text{C}$ a $+100 \text{ }^\circ\text{C}$, con una temperatura de operación nominal aproximada de $+300 \text{ }^\circ\text{K}$. Usando la temperatura de operación nominal y resolviendo $5kT$, el HOMO de la capa de sensibilización delgada 980 debería ser preferentemente no más de 0,13 eV mayor que el HOMO de la capa de donador 152 si sirve como donador.

Si se dispone la capa de sensibilización 980 como donador, la banda prohibida del material que forma la capa de sensibilización 980 es preferentemente menor que la banda prohibida del material que forma la capa de donador 152. Dado que la sensibilidad de absorción es, en general, inversamente proporcional a la banda prohibida de un material puro, la disposición de las bandas prohibidas de este modo permite la absorción de fotones de menor longitud de onda que lo que ocurriría con la capa de donador 152 sola.

Manteniendo delgada la capa de sensibilización 980, se pueden usar una clase completa de materiales que de otro modo no serían viables con una eficacia razonable en un dispositivo fotoactivo. Por ejemplo, si se dispone la capa de sensibilización 980 como donador, se puede usar un material anfitrión que tiene una movilidad de huecos de menos de $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para la capa de sensibilización 980. Clásicamente, el uso de tal material como donador es contrario a la intuición, dado que la alta movilidad de huecos es una característica que se busca en los donadores para maximizar la eficacia cuántica externa del dispositivo. Sin embargo, existen numerosos materiales de baja movilidad de huecos, tales como ftalocianina de estaño (II) (SnPc) y ftalocianina de plomo (PbPc) con malas movilidades de huecos, pero con coeficientes de absorción de al menos $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ a través de una banda de longitudes de onda de 600 nm a 900 nm.

Además, como resultado de las rutas de conducción a través de cada capa discontinua de las Figuras 10A y 10B, las capas discontinuas de sensibilizador se pueden hacer de materiales que tengan casi cualquier banda prohibida, incluyendo bandas prohibidas más anchas que el donador y/o el aceptor. A diferencia de las células fotovoltaicas orgánicas poliméricas o de bajo peso molecular convencionales, en las que solo se permiten generalmente materiales conductores o semiconductores, las nuevas células fotovoltaicas pueden incluir colorantes no conductores tales como los colorantes de Ru usados en las células solares sensibilizadas con colorantes (DSSC). Tales colorantes tienen un elevado coeficiente de absorción en un amplio intervalo de longitud de onda, aunque en realidad son aislantes.

Por ejemplo, un donador de CuPc y un aceptor de C₆₀ se pueden emparejar con SnPc (que absorbe longitudes de onda más largas que CuPc y C₆₀) y Ru(acac)₃ (que absorbe longitudes de onda más cortas que CuPc y C₆₀).

De ese modo, se pueden usar materiales con propiedades de absorción altamente deseables pero malas propiedades de movilidad en la capa de sensibilización 980, incluso aunque tales materiales no se hayan podido usar anteriormente debido a su malas propiedades de movilidad o de transporte de portadores.

Por referencia a la Figura 12, la capa de sensibilización delgada 980 puede servir como aceptor, teniendo un material anfitrión diferente que la capa de aceptor 154. Preferentemente, el LUMO de la capa de sensibilización delgada 980 es no más de $5kT$ menor que el LUMO de la capa de aceptor 154, evitando de ese modo la captura de electrones en la interfase de la capa de aceptor (154)-capa de sensibilización (980). Esta diferencia en los niveles del LUMO se ilustra como ΔE_2 en la Figura 12.

Si se dispone en la capa de sensibilización 980 como aceptor, la banda prohibida del material que forma la capa de sensibilización 980 es preferentemente menor que la banda prohibida del material que forma la capa de aceptor 154. Dado que la sensibilidad de absorción es, en general, inversamente proporcional a la banda prohibida de un material puro, la disposición de las bandas prohibidas de esta forma permite la absorción de fotones de longitud de onda más larga que lo que se produciría con la capa de aceptor 154 sola.

Manteniendo delgada la capa de sensibilización 980, se puede usar un material anfitrión que tiene una movilidad de electrones de menos de $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{V}$. Clásicamente, el uso de tal material como aceptor es contrario a la intuición, dado que la alta movilidad de electrones es una característica que se busca en los aceptores para maximizar la eficacia cuántica externa del dispositivo. De ese modo, se pueden usar materiales con propiedades de absorción

altamente deseables pero malas propiedades de movilidad en la capa de sensibilización 980, incluso aunque tales materiales no se hayan podido usar anteriormente debido a sus malas propiedades de movilidad.

La capa de sensibilización 980 también se puede usar en una reunión híbrida, como se ilustra en las Figuras 13 y 14. En la Figura 13, la capa de sensibilización 980 sirve como donador dentro de la región fotoactiva 1350.

5 Preferentemente, como donador, el HOMO de la capa de sensibilización delgada 980 es no más de $5kT$ mayor que el HOMO de la capa de donador 152 (ΔE_1). En la Figura 14, la capa de sensibilización 980 sirve como aceptor dentro de la región fotoactiva 1450. Preferentemente, como aceptor, el LUMO de la capa de sensibilización delgada 980 es no más de $5kT$ menor que el LUMO de la capa de aceptor 154 (ΔE_2).

10 La Figura 15 ilustra una región fotoactiva 1550 que incluye una pluralidad de capas de sensibilización de donador (980a, 980b) y una pluralidad de capas de sensibilización de aceptor (980c, 980d). Preferentemente, cada una de las capas 980a-d está compuesta de una pluralidad de islas discontinuas como se ilustra en la Figura 10B. Más preferentemente, cada una de las islas es un nanocrystal.

15 La Figura 16 es un diagrama de niveles de energía de una célula fotosensible que comprende una pluralidad de capas de sensibilización delgadas 980a-d dentro de la única región fotoactiva de la Figura 15. Preferentemente, para evitar la captura de portadores de carga: el HOMO de la primera capa de donador de sensibilización delgada 980a es no más de $5kT$ mayor que el HOMO de la capa de donador 152 ($\Delta E_{1,1}$); el HOMO de la segunda capa de donador de sensibilización delgada 980b es no más de $5kT$ mayor que el HOMO de la primera capa de donador de sensibilización delgada 980a ($\Delta E_{1,2}$); el LUMO de la primera capa de aceptor de sensibilización delgada 980c es no más de $5kT$ menor que el LUMO de la segunda capa de aceptor de sensibilización delgada 980d ($\Delta E_{2,1}$); y del LUMO de la segunda capa de aceptor de sensibilización delgada 980d es no más de $5kT$ menor que el LUMO de la capa de aceptor 154 ($\Delta E_{2,2}$).

20 Mientras que no existe límite en el número de materiales de sensibilización diferentes que se podrían usar en una única región fotoactiva, se piensa que no merece la pena usar más de 10 u 11 sensibilizadores diferentes, dado que un aumento adicional en el número de sensibilizadores podría conseguir la disminución de rendimiento en términos de ensanchamiento de la cobertura espectral. Adicionalmente, la complejidad de crecimiento y fabricación aumenta al aumentar el número de materiales diferentes.

25 Como se ha indicado anteriormente, además de disponer los sensibilizadores como donadores y aceptores que complementan la capa continua de donador 152 y la capa continua de aceptor 154 (por ejemplo, Figura 16), la disposición de los sensibilizadores puede ser aleatoria. Sin embargo, una disposición alternativa a la región fotoactiva de la Figura 16 es disponer los sensibilizadores para formar una cascada de energía, creando un potencial incorporado de separación de carga para disociar espacialmente los excitones fotogenerados. Por ejemplo, la Figura 30 17 ilustra un diagrama de niveles de energía de una región fotoactiva 1850 que incluye tres sensibilizadores 980a-980c dispuestos entre una capa continua de donador 152 y una capa continua de aceptor 154. Para una discusión adicional de la disociación espacial de excitones fotogenerados usando una cascada de energía, véase la solicitud 35 de patente de Estados Unidos 11/486.163 de B. Rand y col. presentada el 14 de julio de 2006 y titulada "New Architectures and Criteria For the Design of High Efficiency Organic Photovoltaic Cells," que se incorpora en el presente documento por referencia.

40 Para demostrar la practicidad del diseño de la disposición ilustrada en la Figura 17, la Figura 18 ilustra los HOMO y los LUMO para una diversidad de materiales semiconductores orgánicos. La figura se orienta de lado, con el nivel vacío (0 eV) en el lado izquierdo. Los nombres completos de los materiales listados son los siguientes:

PTCDA: dianhídrido 3,4,9,10-perilentetracarboxílico.

TAZ: 3-fenil-4-(1'-naftil)-5-fenil-1,2,4-triazol.

BCP: 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina.

C₆₀: C₆₀.

45 C₇₀: C₇₀.

PTCBI: 3,4,9,10- perilentetracarboxílico bis-benzimidazol.

SC5: 1,3,5-tris-fenil-2-(4-bifenil)benceno.

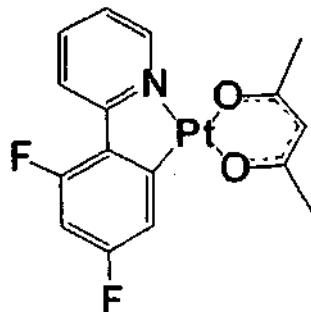
PCBM: éster de metilo del ácido [6,6]-fenil-C61 butírico.

OPCOT: octafenil-ciclooctatetraeno.

50 CBP: 4,4'-N,N-dicarbazol-bifenil.

Alq₃: 8-tris-hidroxiquinolina aluminio.

FPt1: el siguiente (2-4,6-difluorofenil)piridinato-*N,C*²)β-dicetonato de platino(II):



Flrpic: picolinato de bis(2-(4,6-difluorofenil)piridil-N,C2')iridio(III).

α -NPD: 4,4'-bis[N-(1-naftil)-Nfenil-amino] bifenilo.

5 SubPc: cloruro de subftalocianina de boro.

(ppy)₂Ir(acac): acetilacetonato de bis(2-fenilpiridina)iridio(III).

HMTPD: 4,4'-bis[N,N'-(3-tolil)amino]-3,3'-dimetil bifenilo.

NPD: N,N'-difenil-N,N'-di(1-naftil)-bencidina.

Tetraceno: tetraceno.

10 ZnPc: ftalocianina de cinc.

NiPc: ftalocianina de níquel.

CuPc: ftalocianina de cobre.

ppz₂Ir(dpm): Iridio(III)bis(1-fenilpirazolato,N,C2')(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionato-*O,O*).

SnPc: ftalocianina de estaño.

15 m-MTDATA: 4,4',4"-tris(3-metilfenilfenilamino)trifenilamina.

fac-Ir(ppz)₃: facial tris(1-fenilpirazolato,N,C2')iridio(III).

PbPc: ftalocianina de plomo.

Pentaceno: pentaceno.

Ru(acac)₃: tris(acetilacetonato)rutenio(III).

20 fac-Ir(ppy)₃: facial tris(2-fenilpiridina)iridio(III).

P3HT: poli(3-hexiltifeno).

fac-Ir(mpp)₃: facial tris(3-metil-2fenilpiridina)iridio(III).

La invención no se limita a estos materiales, y se puede disponer fácilmente de los datos de numerosos materiales adicionales en la bibliografía de semiconductores orgánicos. Además, las bandas prohibidas de los materiales, los HOMO y los LUMO para algunas moléculas se pueden ajustar mediante el cambio de sustituyentes.

Como se conoce en la técnica, el error en la medida de los HOMO y los LUMO puede ser considerable. Por ejemplo, con las mediciones electroquímicas y de espectroscopia fotoelectrónica actuales, las variaciones en los HOMO puede ser tan alta como +/- 0,1 eV y en los LUMO puede ser tan alta como 0,2-0,5 eV, en particular cuando se comparan ensayos de diferentes laboratorios. La exactitud de los ensayos está mejorando continuamente. Mientras tanto, se recomienda que los materiales candidatos para una disposición de cascada se seleccionen a partir de la bibliografía, y a continuación se miran los LUMO y los HOMO de cada uno de los materiales candidatos en las mismas condiciones y en el mismo equipamiento para minimizar el error experimental.

35 Las regiones fotoactivas (950, 1350, 1450, 1550, 1850) que tienen las una o más capas de sensibilización 980 son intercambiables con regiones fotoactivas 150 y/o 150' en los dispositivos fotosensibles que se han discutido anteriormente, incluyendo los dispositivos 100, 400, y 500. Se puede usar cualquier patrón de capas discontinuas para las respectivas regiones fotoactivas de los diseños tándem. Cada región fotoactiva del dispositivo tándem puede ser igual o diferente en términos de patrón de material y selección de materiales. Como se conoce en la técnica, se puede utilizar una diversidad de disposiciones tándem distintas, como se describe por ejemplo en la patente de Estados Unidos N° 6.352.777 en la que se colocan aislantes entre las regiones fotoactivas.

40 Aunque la capa de suavizado del ánodo 122 se muestra en los ejemplos, la capa es completamente opcional y no existe un requisito particular para la suavización antes de la deposición de la primera capa continua de material fotoconductor (donador 152 en los ejemplos). Una construcción preferente es omitir la capa de suavizado y depositar la primera capa continua de material fotoconductor en forma de una capa conformada sobre un material de electrodo de fondo rugoso (tal como SnO₂). Para una discusión detallada de la deposición conformada sobre un electrodo rugoso, véase F. Yang y col., "Organic Solar Cells Using Transparent SnO₂-F Anodes," Advanced Materials Vol. 18, número 15, pp. 2018-2022 (2006), y la solicitud de patente de Estados Unidos 11/483.642 de F. Yang y col. presentada el 11 de julio de 2006 y titulada "Organic Photosensitive Cells Grown On Rough Electrode With Nano-Scale Morphology Control".

50 Se puede reducir el coste mediante el uso de materiales rugosos para los electrodos/capas de transferencia de carga debido a que los materiales rugosos tales como SnO₂ son menos caros que los conductores transparentes

más suaves (tales como óxido de indio y estaño). Además, eliminando la capa de suavizado 122, se aumenta el área superficial dentro de la región fotoactiva si una primera capa continua conformada de material fotoconductor soporta la rugosidad superficial subyacente. La resistencia serie se puede disminuir si la capa conformada se fabrica muy delgada y se omite la capa de suavizado. Preferentemente, el electrodo de fondo rugoso tiene una superficie expuesta con una raíz media cuadrática de la rugosidad de al menos 30 nm y una variación de altura de al menos 200 nm. "Variación de altura" se refiere a la diferencia entre el punto más alto y el punto más bajo de la superficie del material rugoso.

Se dispone de una gran cantidad de óxidos conductores transparentes (TCO) menos caros con una alta rugosidad de superficie. Los ejemplos de otros óxidos conductores transparentes rugosos menos caros incluyen ZnO, y SnO₂. Preferentemente, la conductividad del TCO rugoso se aumenta mediante dopado, tal como en ZnO dopado con aluminio (ZnO:Al), SnO₂ dopado con antimonio (SnO₂:Sb), ZnO dopado con flúor (ZnO:F), y ZnO dopado con galio (ZnO:Ga). Además, como alternativa a los TCO, se puede formar un óxido transparente rugoso con propiedades de conductividad excepcionales a partir de nanotubos de carbono en una matriz de molécula pequeña o de polímero. Si se desea, también se pueden usar TCO rugosos más caros, tales como GaO e InGaO.

Como se ilustra en la Figura 19, se mejora el rendimiento del dispositivo posicionando al menos una parte de la capa de sensibilización delgada 980 (como se ilustra, dispuesta en forma de una capa dentro de una región fotoactiva 950/1350/1450/1550/1850 en el dispositivo tándem que se muestra en la Figura 7) con una longitud de camino óptico de $\lambda_1 \cdot d + \lambda_1/4$ (d es un número entero ≥ 0) a partir de una superficie reflectora del dispositivo. Si, por ejemplo, la capa de sensibilización 980 tiene un coeficiente de absorción de al menos $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ a través de una banda de longitudes de onda de 600 nm a 900 nm, entonces λ_1 es una longitud de onda en la banda de longitudes de onda de 600 nm a 900 nm. Al posicionar un pico en esta banda (750 nm, como se ilustra) para superponer una parte de la capa de sensibilización se asegura que se absorba mejor la luz en el ancho de banda deseado.

La superficie reflectora refleja preferentemente al menos un 50 % de la luz incidente a λ_1 . La superficie reflectora puede ser una capa separada, o se puede proporcionar mediante uno de los electrodos (por ejemplo, el cátodo 170 de la Figura 2 y de la Figura 7; el ánodo 170' de la Figura 8).

Si la capa de sensibilización 980 está en una región fotoactiva de una primera célula dentro de una pila de células, el rendimiento global se puede mejorar configurando las diferentes células para que tengan diferentes características de absorción. Preferentemente, la absorción media de la primera célula (que tiene la capa de sensibilización 980), es mayor que la absorción media de la segunda célula en un intervalo de longitudes de onda $\lambda_1 \pm 5 \%$, y la absorción media de la segunda célula es mayor que la absorción media de la primera célula en un intervalo de longitudes de onda $\lambda_2 \pm 5 \%$; en las que $\lambda_1 \geq \lambda_2 + 10 \%$, λ_1 es una longitud de onda en la banda de absorción de 600 nm a 900 nm, y el material anfitrión que sirve como capa de sensibilización 980 tiene un coeficiente de absorción de al menos $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ a través de 600 nm a 900 nm.

Dado que los materiales que constituyen el donador y los materiales que constituyen el aceptor dependen de los niveles relativos de energía entre las capas, un mismo material (por ejemplo, SnPc, PbPc) puede servir como capa de donador con un conjunto de materiales como donador 152/252 y aceptor 154/254, y servir como capa de aceptor con un conjunto diferente de materiales como donador 152/252 y aceptor 154/254.

En la Figura 20 se ilustra una disposición preferente de cuatro materiales fotoactivos. La capa continua de donador 2052 consiste básicamente en CuPc, la primera capa discontinua 2080a consiste básicamente en SnPc, la segunda capa discontinua 2080b consiste básicamente en C₆₀, y la capa continua de aceptor 2054 consiste básicamente en PTCDA. Como se ilustra en la Figura 21, esta selección de materiales proporciona una mejora de la absorción en el espectro solar en comparación con una disposición sencilla donador-aceptor de los materiales. En la Figura 22 se reproduce un espectro de radiación solar AM 1.5 G como referencia.

Para producir materiales entre las fronteras de grano de alta calidad, los nanocrstales se hacen crecer preferentemente en condiciones que estimulan la nucleación de los cristalitos en la interfase con las capas fotoconductoras depositadas previamente. El crecimiento del cristal en tránsito con la superficie se inhibe (por ejemplo, se inhibe la nucleación en fase gaseosa dentro del ambiente de gas portador).

Se puede usar cualquier técnica de crecimiento controlado capaz de hacer crecer cristales moleculares orgánicos *in situ* (en la superficie de deposición) para fabricar las capas discontinuas. Las técnicas de crecimiento controlado que se contemplan para el crecimiento de los nanocrstales incluyen deposición orgánica en fase de vapor (OVPD), deposición orgánica por inyección de vapor (OVJD; también conocida como impresión orgánica por inyección de vapor), evaporación térmica al vacío (VTE), deposición orgánica por rayo molecular (OMBD), autoensamblado molecular a partir de soluciones o cristales líquidos, y recocido de películas amorfas de polímero.

Si se hace crecer una pluralidad de capas discontinuas de islas de nanocrstalitos a partir de diferentes materiales fotoconductores, el gran número de diferentes interfases de material estimula la aparición de rutas conductoras. Sin embargo, dependiendo de los niveles de energía relativos de los orbitales moleculares entre los materiales, puede haber algunas islas de sensibilizador aisladas eléctricamente que aumentan la resistencia serie del dispositivo y no contribuyen a la mejora de la eficacia.

Además de emplear crecimiento de superficie controlado y mantener delgadas las capas discontinuas para estimular la separación lateral entre los cristalitos, se pueden usar técnicas de deposición suplementarias para minimizar la aparición de islas de materiales aisladas que no conecten con una ruta eléctricamente conductora por sus respectivos portadores de carga. Estas técnicas incluyen la selección del orden del crecimiento del material para estimular la formación de rutas conductoras, el control de la concentración/densidad de las islas, deposición selectiva (por ejemplo, usando una máscara de sombra colocada cerca del sustrato; pulsado, inclinación y/o posicionamiento dirigido del rayo molecular o de las boquillas), e inclinación del sustrato entre las capas para proporcionar un grado de control que pueda ayudar a minimizar la aparición de islas. La selectividad también puede incluir el cambio de la posición del sustrato con respecto al flujo gaseoso (OVJD, OVPD) durante el procedimiento de deposición.

Como procedimiento de crecimiento para las capas continuas, se puede usar casi cualquier procedimiento, incluyendo OVJD, OVPD, VTE, OMBD, procesamiento de solución, e impresión por inyección de tinta. Como se ha indicado anteriormente, las capas continuas son preferentemente policristalinas o monocristalinas.

Como procedimiento de crecimiento para las capas discontinuas, se puede usar OVJD y OVPD para deposición de materiales de molécula pequeña, monómeros, oligómeros, y dendrímeros. Dado que OVJD y OVPD calientan la fuente molecular, estos procedimientos generalmente no son adecuados para su uso con polímeros que se descompongan térmicamente cuando se calientan. VTE y OMBD son generalmente adecuados para su uso con casi cualquier molécula orgánica, incluyendo polímeros térmicamente sensibles. En general, OVJD y OVPD son preferentes para el crecimiento de las capas discontinuas, dado que VTE proporciona un control menos preciso sobre el espesor de la película, y dado que OMBD puede ser prohibitivamente caro.

OVPD es inherentemente diferente del ampliamente usado VTE en que OVPD usa un gas portador para transportar los vapores al interior de una cámara de deposición. La separación espacial de las funciones de evaporación y transporte conduce a un control preciso sobre el procedimiento de deposición, y permite el control de la morfología de la superficie orgánica. Otra característica de OVPD, en comparación con VTE, es la gran difusividad de superficie molecular y las trayectorias no balísticas seguidas por las moléculas en su llegada a la superficie. La corta ruta libre promedio de OVPD la hacen particularmente eficaz para llenar huecos preexistentes y otras desigualdades de la superficie, mientras que VTE es ineficaz debido a las largas rutas libres promedio y a las trayectorias balísticas que siguen las moléculas incidentes.

En las condiciones típicas de deposición usadas en OVPD, el flujo del gas portador alrededor del sustrato crea una capa frontera hidrodinámica en la que el transporte molecular está limitado por difusión. La cantidad de deposición, eficacia de deposición, y morfología de la película se controlan ajustando la concentración de la especie orgánica, la hidrodinámica de flujo, y la difusividad de superficie.

OVJD es similar a OVPD (por ejemplo, cámara de pared caliente, suministro de gas portador, presiones similares) y ambos procedimientos de suministro se pueden realizar en la misma cámara. En general, OVJD proporciona el mayor grado de control. Mientras que las moléculas tienen vectores bastante aleatorios en OVPD, OVJD suministra chorros colimados de vapor orgánico y gas portador (similar a la naturaleza direccional de OMBD, pero teniendo un flujo hidrodinámico en la superficie de deposición). Para una discusión de los antecedentes de OVJD, véase la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos 2004/0048000A1 de Shtein, titulada "Device and Method For Organic Vapor Jet Deposition", que se incorpora el presente documento por referencia. Para ejemplos de deposición selectiva mediante OVPD y OVJD, véase en la solicitud de patente de Estados Unidos 11/483.641 de F. Yang y col. presentada el 11 de julio de 2006 y titulada "Organic Photosensitive Cells Grown On Rough Electrode with Nano-Scale Morphology Control", que se incorpora en el presente documento por referencia.

Otra consideración cuando se elige el procedimiento de deposición para las capas discontinuas es el deseo de evitar huecos sin llenar en el dispositivo acabado. Mientras que se pueden usar VTE y OMBD para formar las capas discontinuas, una deficiencia tanto de VTE como de OMBD es la mala capacidad para llenar bolsas y huecos en las capas subyacentes. Sin embargo, la dinámica de flujo del gas portador de OVPD y OVJD es capaz de proporcionar un excelente revestimiento y cobertura de tales bolsas.

En general, OVPD es menos selectiva que OVJD y es mejor para el relleno de huecos. Sin embargo, la dinámica de flujo de OVJD se puede modificar para estimular el relleno de huecos mediante, entre otros, la disminución de la presión en la cámara de deposición, la disminución del caudal del gas portador, el alejamiento del objetivo de las boquillas, y el aumento de la temperatura de superficie del objetivo. Mientras que, localmente, esto hace que la deposición por OVJD sea menos selectiva, se puede conservar un alto grado de selectividad global mediante el control sobre las áreas en las que se activan las boquillas.

Con cada uno de estos procedimientos, la técnica preferente para la formación de nanocrstales es detener el crecimiento poco después de la nucleación, como se ha hecho referencia anteriormente en la discusión de la Figura 10B.

Si se forma una capa discontinua mediante recocido de una película amorfa de polímero, las islas de la película amorfa se pueden depositar mediante, por ejemplo, técnicas de impresión basadas en máscaras o basadas en

inyección y a continuación recocido térmico de los cristales creados. Esta técnica también se puede usar con películas revestidas por rotación para formar capas continuas que consisten en una mezcla de cristales de polímero en una matriz amorfa no cristalizada (con un recocido más corto) o en una capa monocrristalina de polímero (con un recocido más largo). Para una discusión de los antecedentes de la deposición y morfología de las películas

5 recocidas de polímero, véase (por ejemplo) P. Vanlaeke y col., "P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics," *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90, 2150-2158 (2006), que se incorpora en el presente documento por referencia.

También se pueden usar técnicas de autoensamblado para formar las islas discontinuas. Para una discusión de los 10 antecedentes de la formación de nanoestructuras discretas mediante autoensamblado, véase (por ejemplo) Yong-Sik Yoo y col., "3-D Organic nanostructures from self-assembly of branched aromatic rods," *J. Mater. Chem.* 15, 419-423 (2005), que se incorpora en el presente documento por referencia. También se pueden usar técnicas de impresión basadas en inyección o basadas en máscaras para aumentar adicionalmente el grado de control sobre la 15 colocación del material si se usan las técnicas de autoensamblado.

Las Figuras 23A a 23G ilustran etapas de procedimientos que demuestran la deposición de nanocristales en cuatro 20 materiales de sensibilizador diferentes entre una capa continua de donador y una capa continua de aceptor. La capa continua de donador 152 se deposita en la Figura 23A antes del crecimiento de las capas discontinuas nanocristalinas. En la Figura 23B, se depositan nanocristales plurales como primera capa discontinua 2380a. En la Figura 23C, se depositan nanocristales plurales como segunda capa discontinua 2380b. En la Figura 23D, se depositan nanocristales plurales como tercera capa discontinua 2380c. En la Figura 23E, se depositan nanocristales plurales como cuarta capa discontinua 2380d. En la Figura 23F, se deposita una capa continua de aceptor 154. En la Figura 23G, se deposita la capa de bloqueo de excitones 156 y el cátodo 170. La Figura 24 ilustra el dispositivo 25 acabado dispuesto en un circuito.

Como se ha descrito anteriormente, los materiales fotoconductores seleccionados para las capas discontinuas 2380a a 2380d se seleccionan preferentemente para ampliar el espectro de absorción de la región fotoactiva 2350 más allá de lo que proporcionarían los materiales donador y aceptor solos.

Aunque las estructuras de los ejemplos muestran una orientación convencional que tiene el ánodo en el fondo, también se pueden construir estructuras inversas que tengan el cátodo en el fondo. La capa de bloqueo de excitones 156 se puede omitir, y/o la capa de bloqueo de excitones se puede incluir entre el donador 152 y el cátodo 120

30 Como se ha descrito anteriormente, los dispositivos fotosensibles orgánicos de la presente invención se pueden usar para generar energía eléctrica a partir de radiación electromagnética incidente (por ejemplo, dispositivos fotovoltaicos) o se pueden usar para detectar radiación electromagnética incidente (por ejemplo, una célula fotodetectora o fotoconductora).

35 En el presente documento se ilustran y/o se describen ejemplos específicos de la invención. Sin embargo, se entenderá que las modificaciones y variaciones de la invención están cubiertas por las enseñanzas anteriores y están dentro del ámbito de las reivindicaciones anexas sin desviarse del ámbito de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo fotosensible que comprende:

5 un primer electrodo y un segundo electrodo;
 una pluralidad de materiales fotoconductores orgánicos dispuestos en una pila entre el primer electrodo y el segundo electrodo incluyendo una primera capa continua (152) de material anfitrón donador;
 una segunda capa continua (154) de material anfitrón aceptor; y
 al menos un material fotoconductor orgánico distinto, dispuesto como una pluralidad de islas discontinuas (1002, 2380a, 2380b) entre la primera capa continua (152) y la segunda capa continua (154), teniendo cada uno de dicho al menos un material fotoconductor distinto un espectro de absorción diferente que el material anfitrón donador y el material anfitrón aceptor;
10 **caracterizado por que** cada una de las islas discontinuas (1002, 2380a, 2380b) consiste básicamente en un cristalito del respectivo material fotoconductor orgánico, no teniendo ningún cristalito una dimensión mayor de 100 nm.

15 2. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 1, en el que la primera capa continua (152) está en contacto directo con la segunda capa continua (154) entre las islas (1002, 2380a, 2380b) de dicho al menos un material fotoconductor orgánico distinto.

3. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 1, en el que un primer material fotoconductor orgánico de dicho al menos un material fotoconductor orgánico distinto es una molécula pequeña.

20 4. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 3, en el que el material anfitrón donador y el material anfitrón aceptor son moléculas pequeñas.

5 5. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 1, en el que una banda prohibida de un primer material fotoconductor orgánico de dicho al menos un material fotoconductor orgánico distinto es menor que una banda prohibida del material anfitrón donador y menor que una banda prohibida del material anfitrón aceptor.

25 6. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 1, en el que una banda prohibida de un primer material fotoconductor orgánico de dicho al menos un material fotoconductor orgánico distinto es mayor que una banda prohibida del material anfitrón donador y mayor que una banda prohibida del material anfitrón aceptor.

7. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 1, en el que una banda prohibida de un primer material fotoconductor orgánico de dicho al menos un material fotoconductor orgánico distinto es intermedia a una banda prohibida del material anfitrón donador y una banda prohibida del material anfitrón aceptor.

30 8. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 1, en el que un primer material fotoconductor orgánico de dicho al menos un material fotoconductor orgánico distinto tiene una movilidad de huecos de menos de $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y un coeficiente de absorción de al menos $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ a través de una banda de longitudes de onda de 600 nm a 900 nm.

35 9. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 1, en el que un primer material fotoconductor orgánico de dicho al menos un material fotoconductor orgánico distinto se selecciona entre ftalocianina de estaño (II) (SnPc) y ftalocianina de plomo (PbPc).

10. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 9, en el que el material anfitrón aceptor es C₆₀.

40 11. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 1, en el que un primer material fotoconductor orgánico de dicho al menos un material fotoconductor orgánico distinto tiene un coeficiente de absorción de al menos $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ a través de una banda de longitudes de onda de 600 nm a 900 nm.

12. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 11, que comprende adicionalmente una superficie reflectora, en el que al menos una parte de las islas (1002, 2380a, 2380b) del primer material fotoconductor orgánico se dispone con una longitud de camino óptico de $\lambda_1 \cdot d + \lambda_1/4$ a partir de la superficie reflectora del dispositivo, en donde:

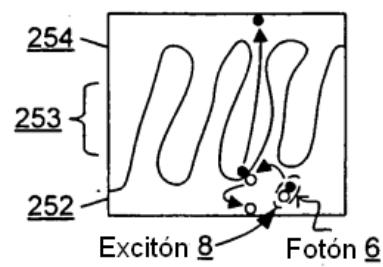
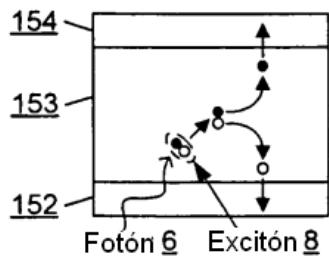
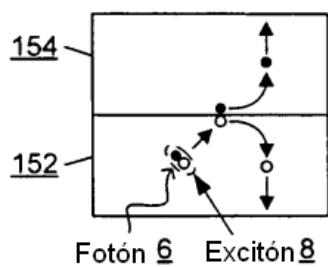
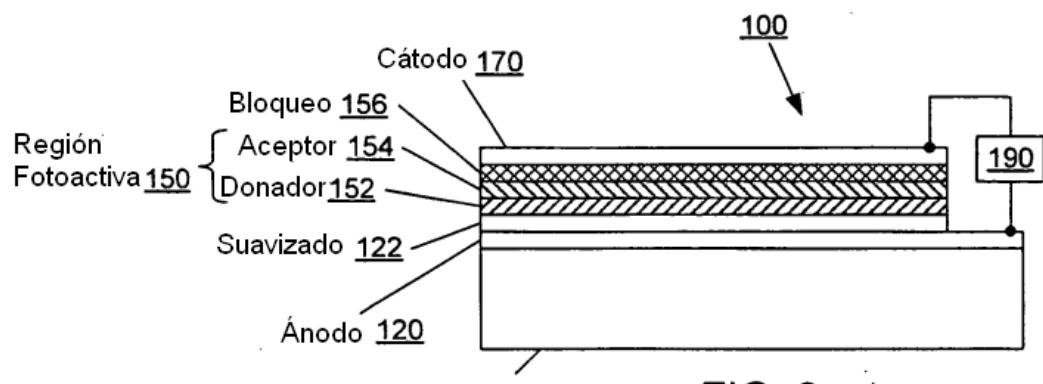
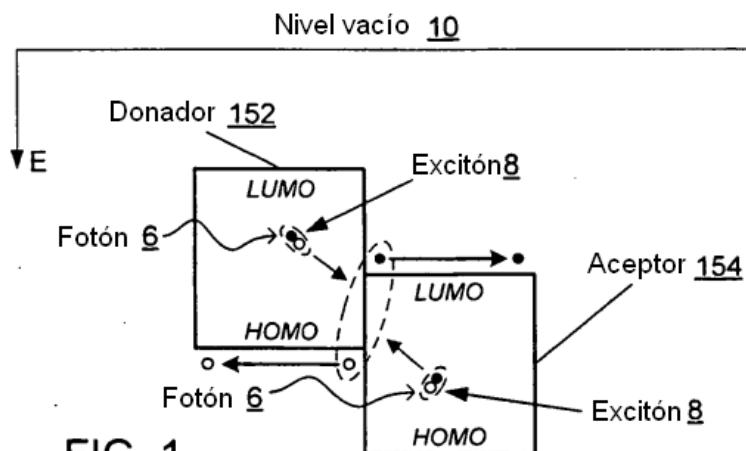
45 λ_1 es una longitud de onda en la banda de longitudes de onda de 600 nm a 900 nm,
 d es un número entero ≥ 0 , y
 la superficie reflectora es reflectora de al menos un 50 % de la luz incidente a λ_1 .

13. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 12, en el que la superficie reflectora se proporciona mediante uno del primer electrodo, el segundo electrodo y un reflector.

50 14. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 12, siendo la pluralidad de materiales fotoconductores orgánicos parte de una primera célula en una pila de células fotoactivas dispuestas entre el primer electrodo y el segundo electrodo, comprendiendo el dispositivo adicionalmente una segunda célula de la pila de células fotoactivas, comprendiendo la segunda célula al menos una heterounión donador-aceptor, en el que la primera célula y la segunda célula tienen diferentes características de absorción, siendo la absorción media de la primera célula mayor

que la absorción media de la segunda célula en un intervalo de longitudes de onda $\lambda_1 \pm 5\%$, y siendo la absorción media de la segunda célula mayor que la absorción media de la primera célula en un intervalo de longitudes de onda $\lambda_2 \pm 5\%$, en donde $\lambda_1 \geq \lambda_2 + 10\%$.

- 5 15. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 1, en el que la pluralidad de islas discontinuas (2380a, 2380b) incluye islas (2380a) de un primer material fotoconductor de dicho al menos un material fotoconductor distinto e islas (2380b) de un segundo material fotoconductor de dicho al menos un material fotoconductor distinto, teniendo el primer material fotoconductor un espectro de absorción diferente que el segundo material fotoconductor.



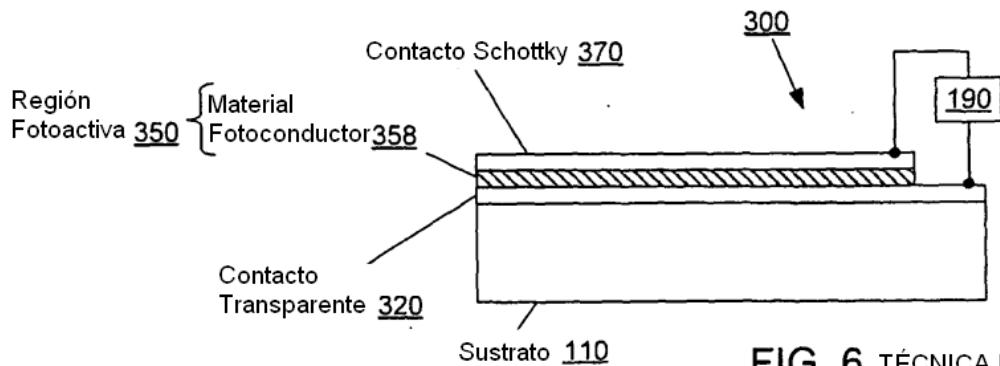


FIG. 6 TÉCNICA RELACIONADA

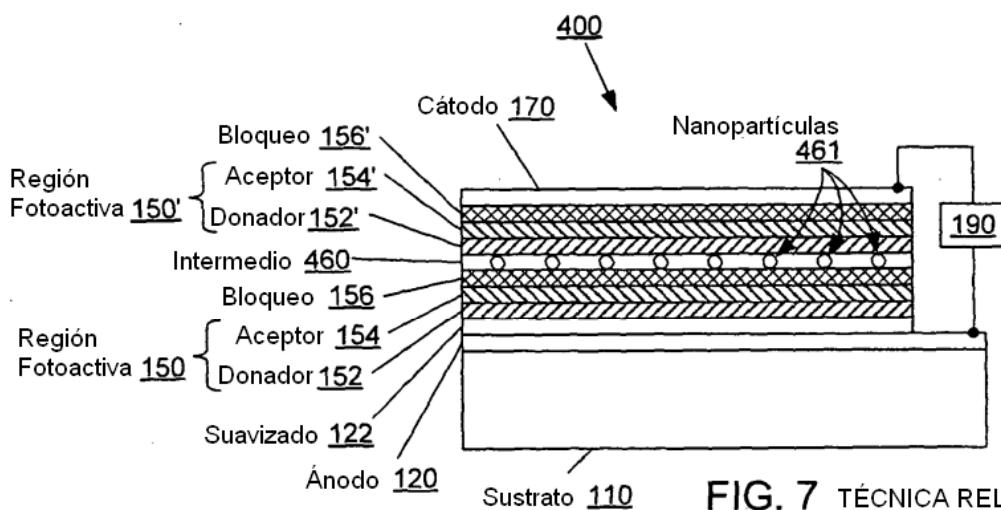


FIG. 7 TÉCNICA RELACIONADA

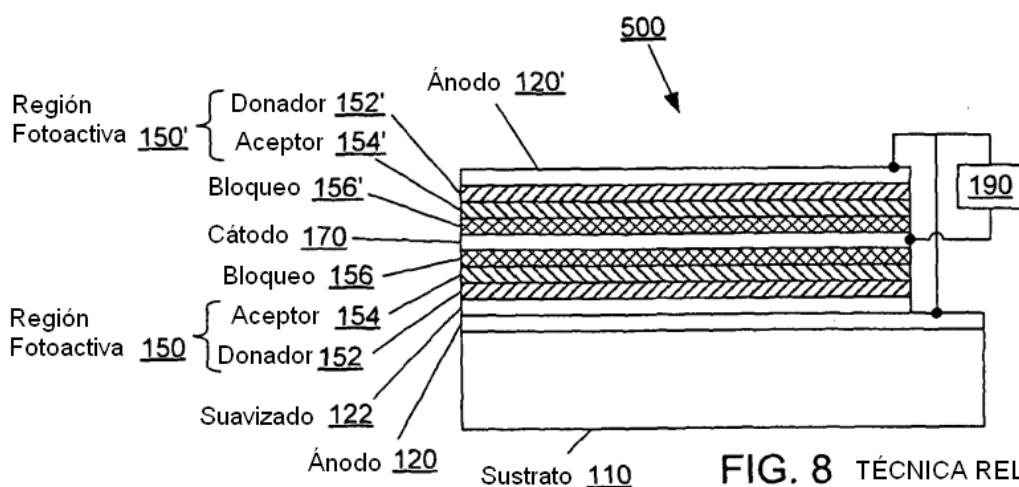


FIG. 8 TÉCNICA RELACIONADA

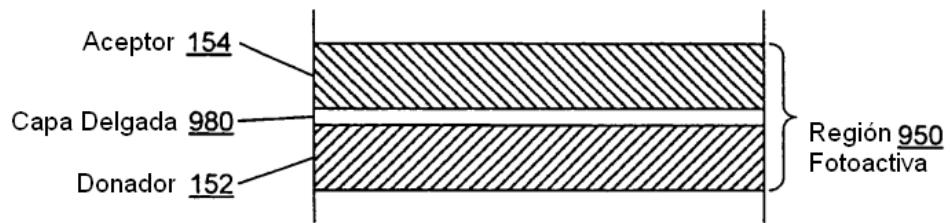


FIG. 9

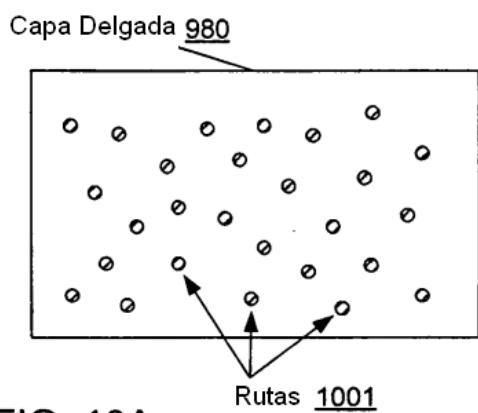


FIG. 10A

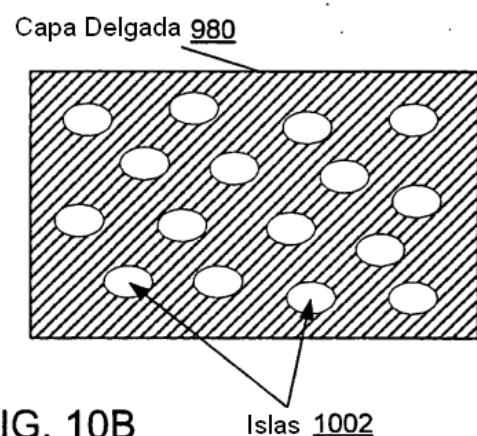


FIG. 10B

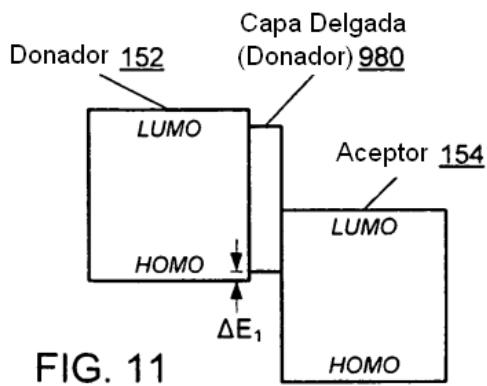


FIG. 11

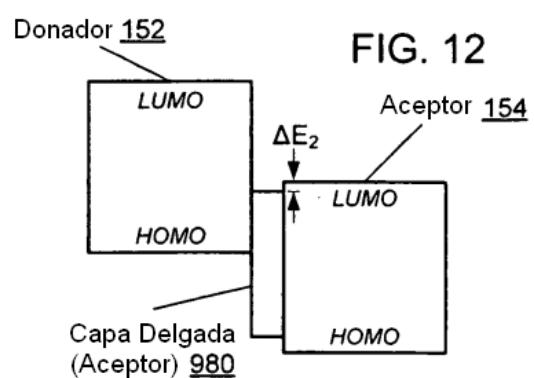
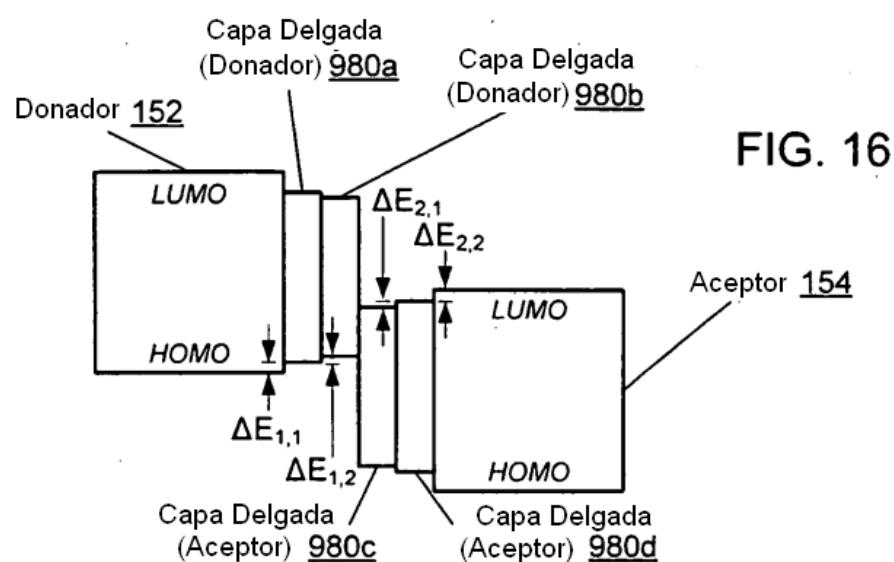
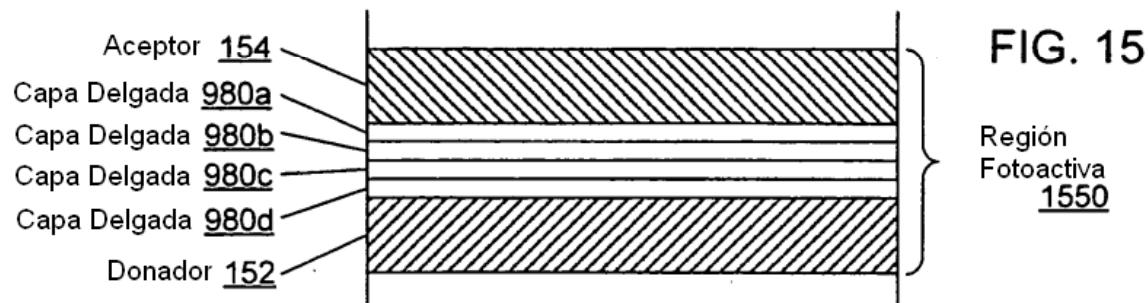
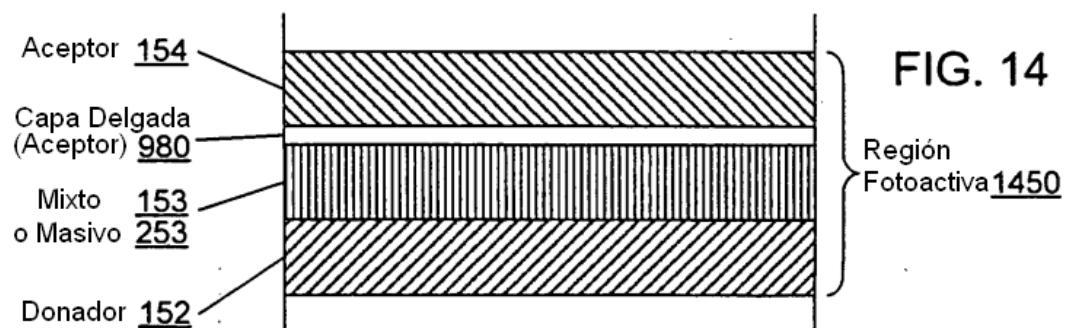
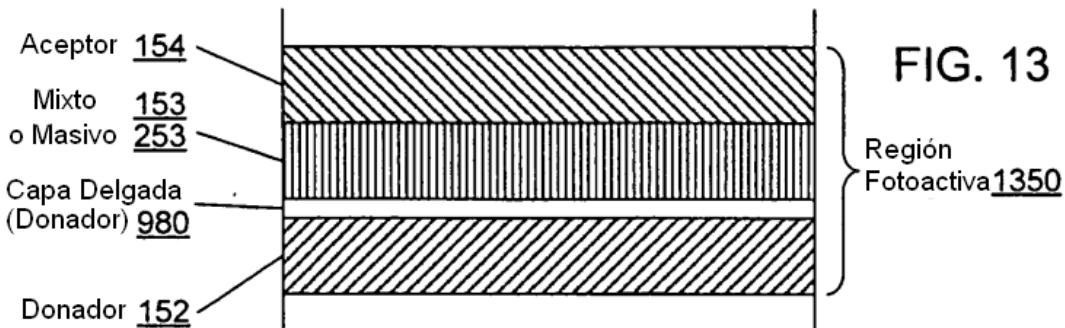


FIG. 12



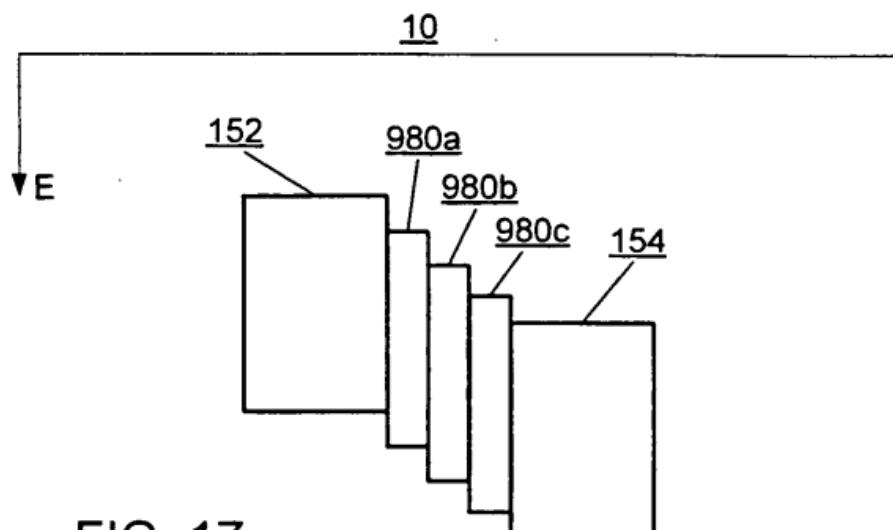


FIG. 17.

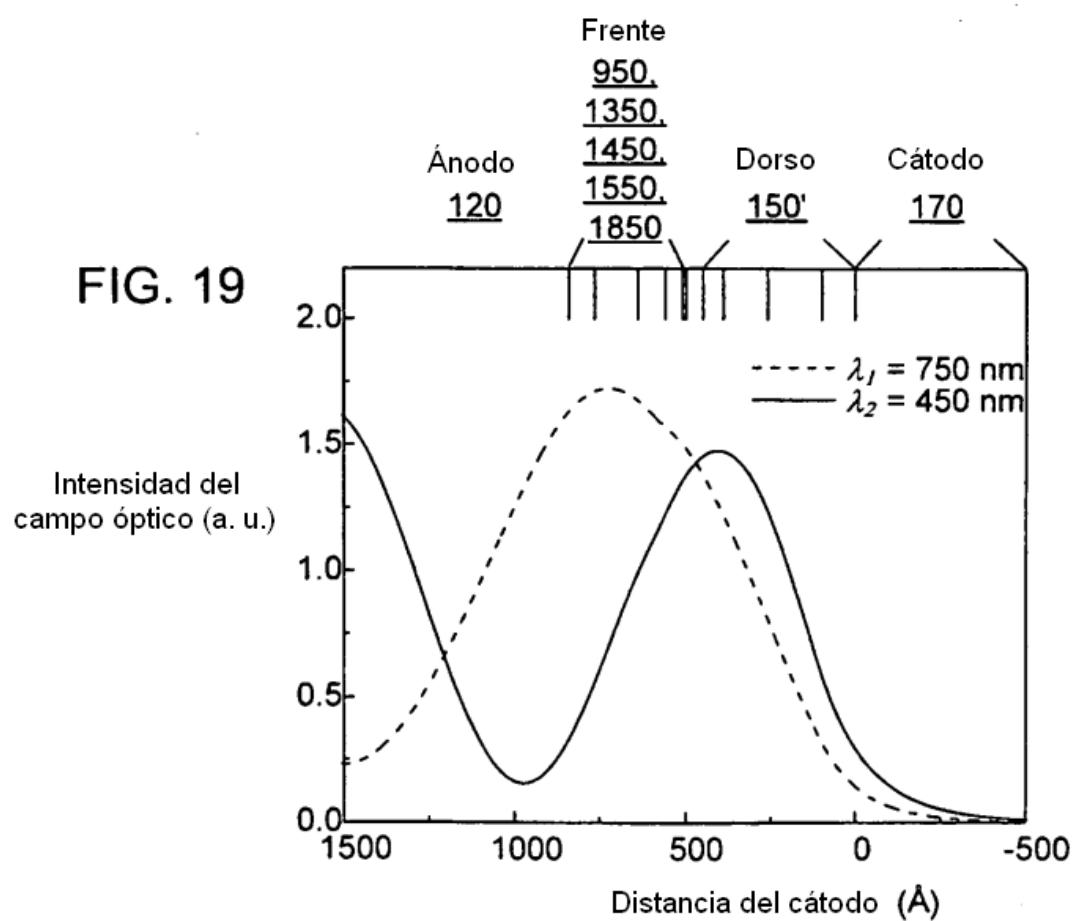


FIG. 18

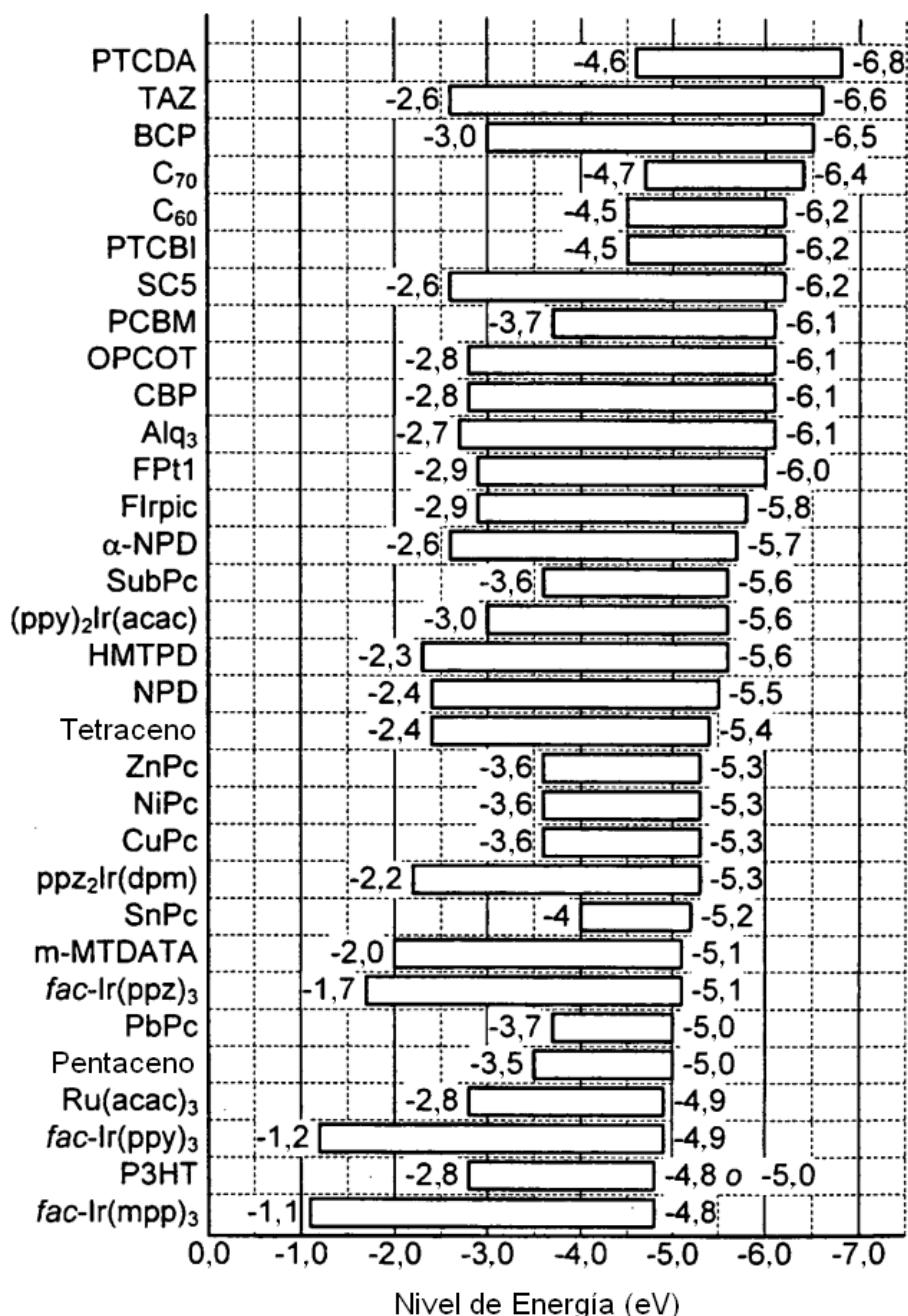
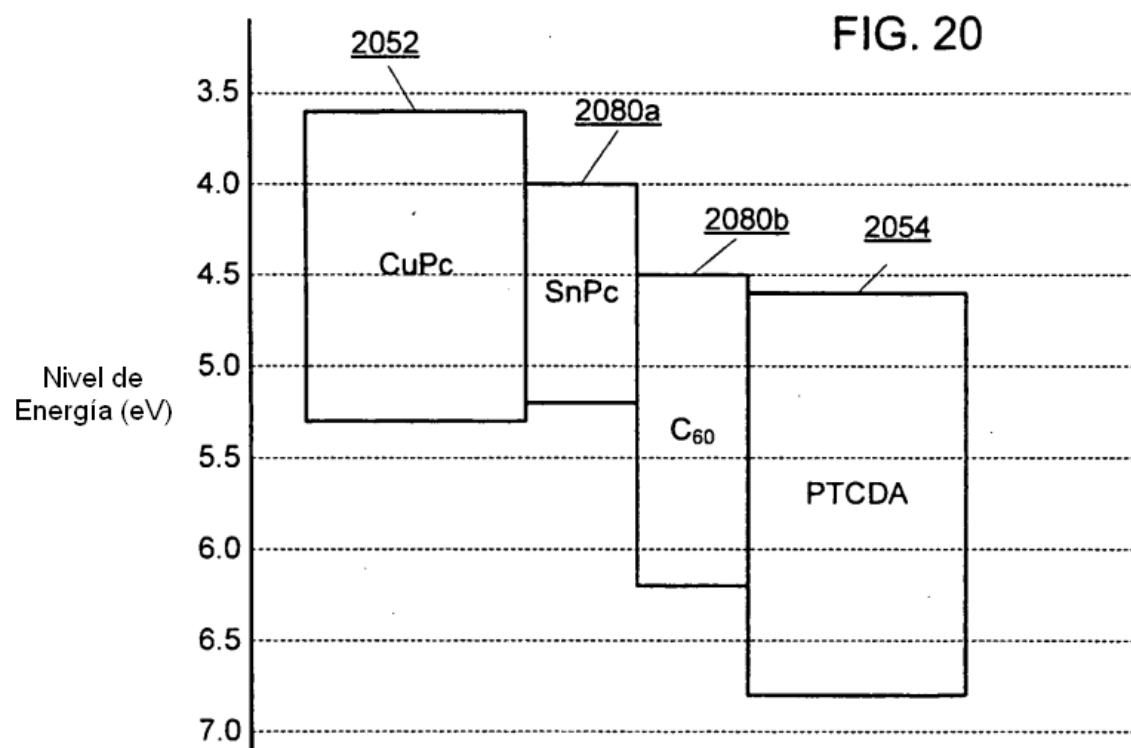
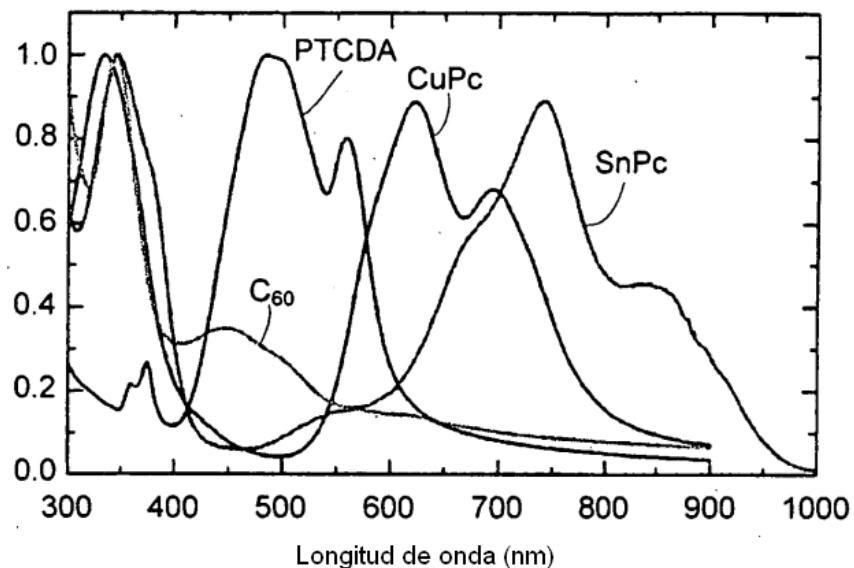


FIG. 20



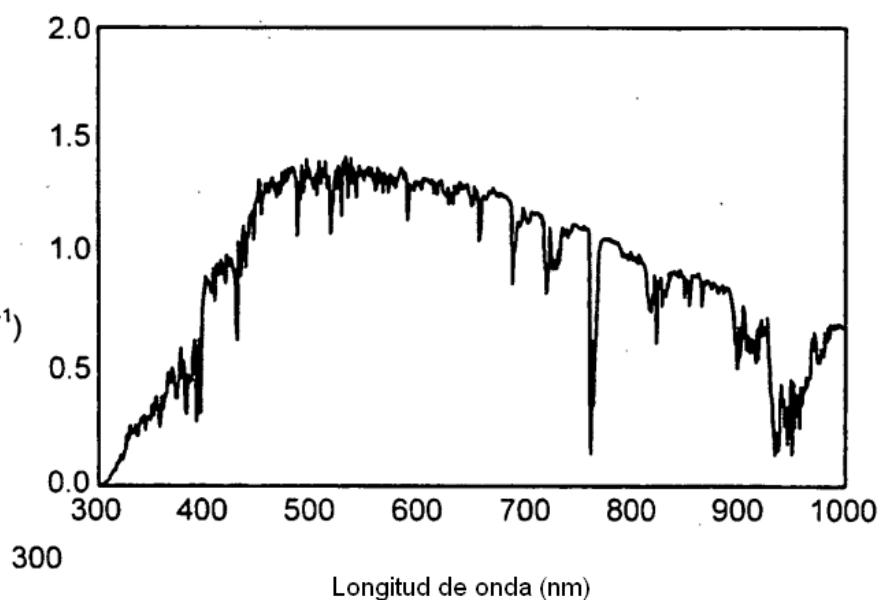
Coeficiente
de absorción
normalizado

FIG. 21



Irradiación
AM 1,5 G
(W·m⁻²·nm⁻¹)

FIG. 22



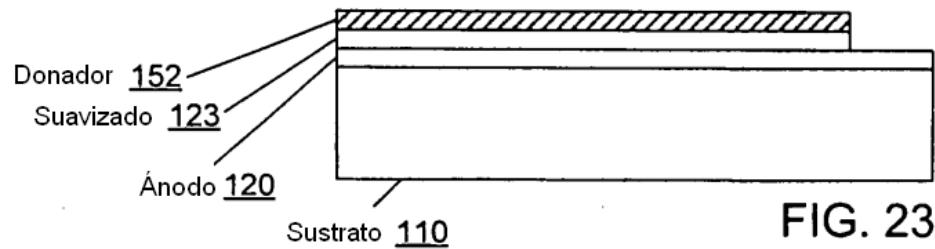


FIG. 23A

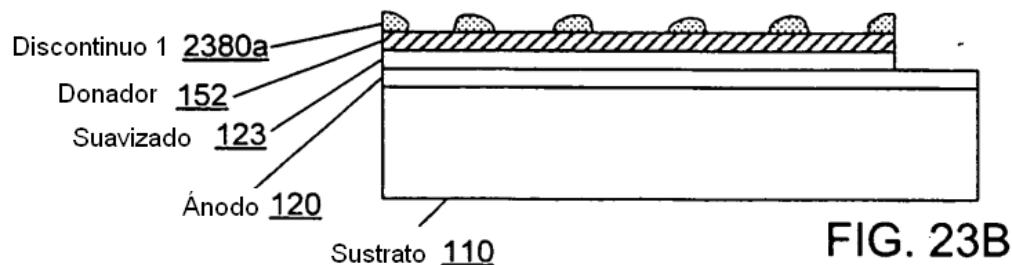


FIG. 23B

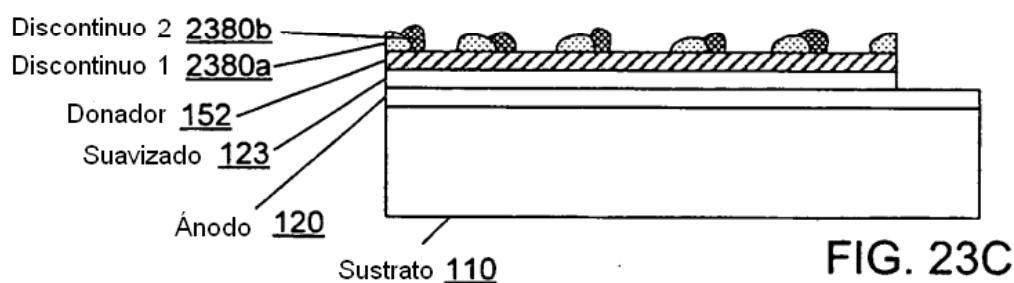


FIG. 23C

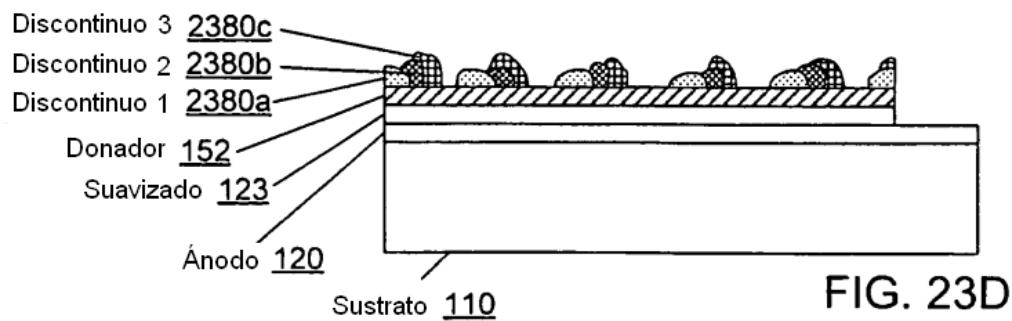


FIG. 23D

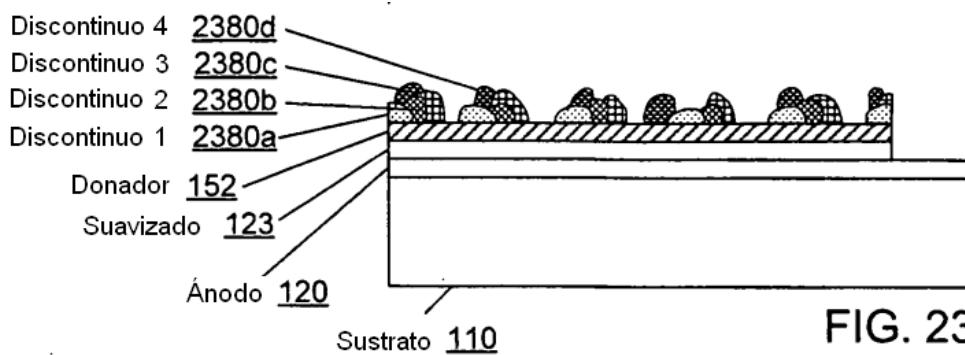


FIG. 23E

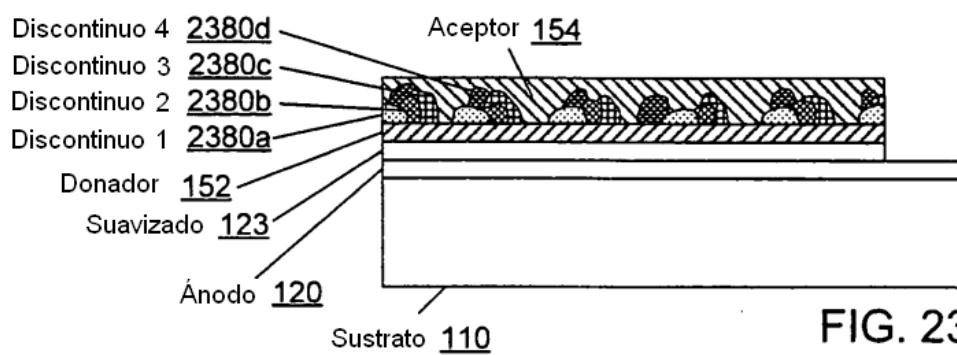


FIG. 23F

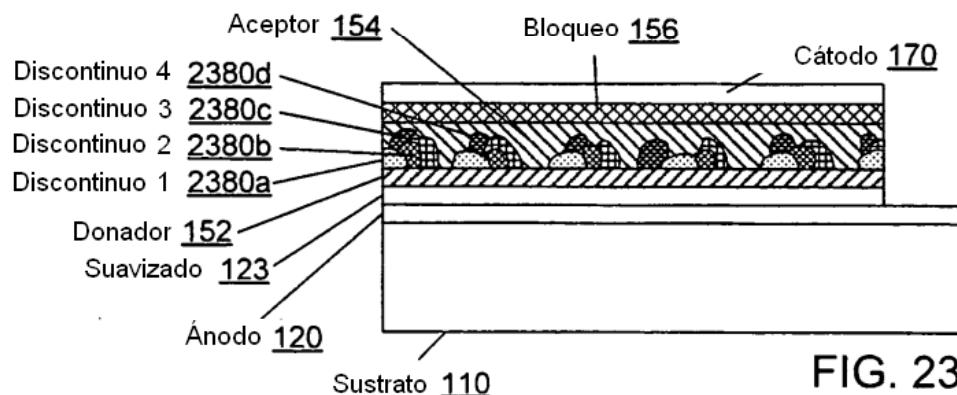


FIG. 23G

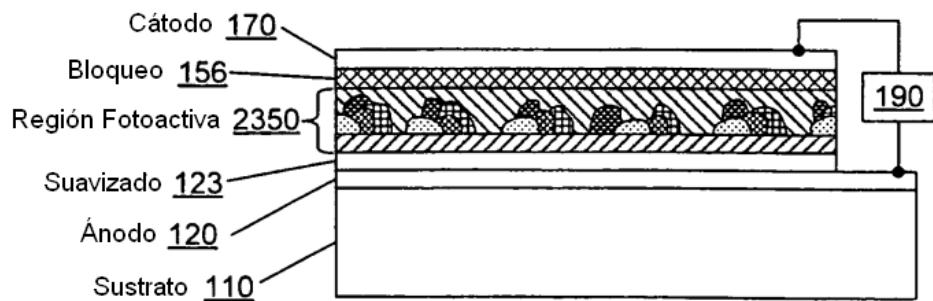


FIG. 24