

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 943**

51 Int. Cl.:

H01L 51/46 (2006.01)

H01L 51/42 (2006.01)

C09B 47/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2007 E 07815040 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013 EP 2020047**

54 Título: **Dispositivos fotosensibles orgánicos que utilizan compuestos de subftalocianina**

30 Prioridad:

25.05.2006 US 442062

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

25.10.2013

73 Titular/es:

**THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY
(33.3%)
P.O. Box 36
Princeton, NJ 08544, US;
THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF
MICHIGAN (33.3%) y
UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA
(33.3%)**

72 Inventor/es:

**RAND, BARRY P.;
FORREST, STEPHEN R.;
MARTINEZ, KRISTIN L.;
MAYO, ELIZABETH y
THOMPSON, MARK E.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 426 943 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

Dispositivos fotosensibles orgánicos que utilizan compuestos de subftalocianina

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere en general a dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos. Más específicamente, está dirigida a dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos que tienen una heterounión donante aceptor, que comprende un material de tipo donante y un material de tipo aceptor, por lo menos uno del material tipo donante y el material tipo aceptor comprende un material de subftalocianina, de subporfirina y/o de subporfirazina y/o el dispositivo comprende opcionalmente al menos uno de una capa de bloqueo o una capa de transporte de carga, en los que la capa de bloqueo y/o la capa de transporte de carga comprende un compuesto de subftalocianina, de subporfirina y/o de subporfirazina.

Antecedentes de la invención

Los dispositivos optoelectrónicos se basan en las propiedades óptimas y electrónicas de los materiales ya sea para producir o detectar la radiación electromagnética electrónicamente o para generar electricidad a partir de la radiación electromagnética ambiental.

15 Los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles convierten la radiación electromagnética en una señal eléctrica o electricidad. Las células solares, también denominadas dispositivos fotovoltaicos ("FV"), son un tipo de dispositivo optoelectrónico fotosensible que se usa específicamente para generar energía eléctrica. Las células fotoconductoras son un tipo de dispositivo optoelectrónico fotosensible que se utilizan en conjunción con el circuito de detección de señal que supervisa 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 utiliza en conjunción con los circuitos de detección de corriente que mide la corriente generada cuando el fotodetector se expone a la radiación electromagnética.

Estas tres clases de dispositivos optoelectrónicos fotosensibles se pueden distinguir en función de si una unión rectificadora como se define más adelante está presente y también según si el dispositivo funciona con una tensión externa aplicada, también conocida como una polarización o tensión de polarización. Una célula fotoconductoras no tiene una unión rectificadora y normalmente se opera con una polarización. Un dispositivo FV tiene al menos una unión rectificadora y se opera sin polarización. Un fotodetector tiene al menos una unión rectificadora y, por lo general, pero no siempre se opera con una polarización.

25 Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "rectificación" denota, entre otras cosas, que una interfaz tiene una característica de conducción asimétrica, es decir, la interfaz soporta el transporte de carga electrónica preferentemente en una dirección. El término "semiconductor" denota materiales que pueden conducir la electricidad cuando los portadores de carga son inducidos por excitación térmica o electromagnética. El término "fotoconductor" se refiere en general al proceso en el que la energía radiante electromagnética es absorbida y, por lo tanto, se convierte en energía de excitación de portadores de carga eléctrica, de modo que los portadores puedan conducir (es decir, transportar) carga eléctrica en un material. La expresión "material fotoconductor" se refiere a materiales semiconductores que se utilizan por su propiedad de absorber la radiación electromagnética para generar portadores de carga eléctrica. Como se usa en la presente memoria, "superior" significa más alejado del sustrato, mientras que "inferior" significa más cercano al sustrato. Puede haber capas intermedias, a menos que se especifique que la primera capa está "en contacto físico con" la segunda capa.

30 Cuando la radiación electromagnética de una energía apropiada incide sobre un material semiconductor orgánico, un fotón puede ser absorbido para producir un estado molecular excitado. En los materiales fotoconductores orgánicos, se cree generalmente que el estado molecular generado es un "excitón," es decir, un par electrón-hueco en un estado ligado que se transporta como una cuasi-partícula. Un excitón puede tener un tiempo de vida apreciable antes de la recombinación geminada ("enfriamiento"), que se refiere a que el electrón y el hueco original se recombinan entre sí (en contraposición a la recombinación con huecos o electrones de otros pares). Para producir una fotocorriente, el electrón-hueco formador del excitón se separa normalmente en una unión rectificadora.

En el caso de dispositivos fotosensibles, la unión rectificadora se denomina una heterounión fotovoltaica. Tipos de heterouniones fotovoltaicas orgánicas incluyen una heterounión donante-aceptor formada en una interfaz de un material donante y un material aceptor y una heterounión de barrera Schottky formada en la interfaz de un material fotoconductor y un metal.

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 "donantes" y "aceptor" se refieren a las posiciones relativas de los niveles de energía del Orbital Molecular Más Ocupado ("HOMO") y el Orbital Molecular Más Desocupado ("LUMO") de dos materiales orgánicos que están en contacto aunque son diferentes. Si el nivel de energía LUMO de un material en contacto con otro es inferior, entonces ese material es un aceptor. De lo contrario, es un donante. Es energéticamente favorable, en ausencia de una polarización externa, para electrones en una unión donador-aceptor moverse en el material aceptor.

Como se usa en la presente memoria, un primer nivel de energía HOMO o LUMO es "mayor que" o "superior a " un segundo nivel de energía HOMO o LUMO si el primer nivel de energía está más cerca del nivel de energía de vacío 10. A un nivel de energía HOMO superior le corresponde un potencial de ionización ("IP"), que tiene una energía total menor en relación a un nivel de vacío. Del mismo modo, un nivel de energía LUMO más alto corresponde a una afinidad electrónica ("EA") que tiene una energía absoluta menor con relación al nivel de vacío. En un diagrama de nivel de energía convencional, con el nivel de vacío en la parte superior, el nivel de energía LUMO de un material es más alto que el nivel de energía HOMO del mismo material.

Después de la absorción de un fotón 6 en el donante 152 o el aceptor 154 crea un excitón 8, el excitón 8 se disocia en la interfaz rectificadora. El donante 152 transporta el hueco (círculo abierto) y el aceptor 154 transporta el electrón (círculo oscuro).

Una propiedad significativa de los semiconductores orgánicos es la movilidad de portador. La movilidad mide la facilidad con la que un portador de carga puede moverse a través de un material conductor en respuesta a un campo eléctrico. En el contexto de dispositivos fotosensibles orgánicos, un material que conduce preferencialmente mediante electrones debido a una alta movilidad de los electrones puede ser denominado como un material de transporte de electrones. Un material que conduce preferentemente mediante huecos debido a una alta movilidad de los huecos puede denominarse un material de transporte de huecos. Una capa que conduce preferentemente mediante electrones, debido a la movilidad y/o la posición en el dispositivo, puede ser denominada como una capa de transporte de electrones ("ETL"). Una capa que conduce preferentemente mediante los huecos, debido a la movilidad y/o la posición en el dispositivo, puede denominarse como una capa de transporte de huecos ("HTL"). Preferiblemente, pero no necesariamente, un material aceptor es un material de transporte de electrones y un material donante es un material de transporte de huecos.

En la técnica se conoce bien cómo emparejar dos materiales fotoconductores orgánicos para servir como un donante y un aceptor en una heterounión fotovoltaica basada en movilidades portadoras y niveles HOMO y LUMO relativos y no se aborda aquí.

Como se usa en la presente memoria, el término "orgánico" incluye materiales poliméricos, así como materiales orgánicos de moléculas pequeñas que pueden utilizarse para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos orgánicos. "Molécula pequeña" se refiere a cualquier material orgánico que no es un polímero y las "moléculas pequeñas" pueden ser en realidad bastante grandes. Las moléculas pequeñas pueden incluir unidades de repetición en algunas circunstancias. Por ejemplo, el uso de un grupo alquilo de cadena larga como sustituyente no excluye a una molécula de la clase de "molécula pequeña". Las moléculas pequeñas también se pueden incorporar en polímeros, por ejemplo como un grupo pendiente del esqueleto del polímero o como una parte del esqueleto. Las moléculas pequeñas también pueden servir como la fracción del núcleo de un dendrímero, que consiste en una serie de capas químicas construidas sobre la fracción del núcleo. La fracción del núcleo de un dendrímero puede ser un emisor del tipo molécula pequeña fluorescente o fosforescente. 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 de una molécula a otra, mientras que un polímero tiene una fórmula química definida con un peso molecular que puede variar de una molécula a otra. Como se usa en la presente memoria, "orgánico" incluye complejos metálicos de hidrocarbilo y ligandos hidrocarbilo sustituidos con heteroátomos.

Padinger, et al., Adv. Func. Mater., 2003, 13, 85-88, describió células fotovoltaicas, que comprenden heterouniones polímero fullereno, que al parecer tenían una eficiencia de conversión de energía promedio de 3 a 4 por ciento. Las eficiencias cercanas al 5 por ciento también se obtenían supuestamente mediante variaciones en las técnicas de procesamiento. Xue, et al., Appl. Phys. Lett., 2004, 84, 3013-3015 han descrito eficiencias de hasta un 4 por ciento con 4 soles de iluminación simulada AM1.5G en una célula de película delgada de ftalocinana de cobre (CuPc)/C₆₀ de doble heteroestructura con Ag como cátodo de metal. Xue, et al., Appl. Phys. Lett. 2004, 85, 5757-5759 han descrito células fotovoltaicas, reforzadas por el apilamiento de dos células en serie y obteniéndose eficiencias superiores a 5,5 por ciento.

H. Neugebauer, MA Loi, C. Winder, NS Sariciftci, G. Cerullo, A. Gouloumis, P. Vázquez T. Torres, Solar. Energy Mat. & Solar Cells 83 (2004) 201-209 divulga un sistema de donante-aceptor intramolecular de ftalocianina-fullereno Pc-C₆₀.

D. González-Rodríguez, T. Torres, DM Guldi, J. Rivera, L. Echegoyen Organic Letters 4 (2002) 335-338 divulga diadas de subftalocianina-C₆₀.

Para la explicación adicional de antecedentes y la descripción del estado de la técnica para los dispositivos fotosensibles orgánicos, incluyendo su construcción general, características, materiales, y características, véanse las patentes US-6.657.378 concedida a Forrest et al., US-6.580.027 concedida a Forrest et al., y US-6.352.777 concedida a Bulovic et al.

Otras mejoras en la eficiencia de los dispositivos fotosensibles orgánicos serían claramente ventajosas. La presente invención proporciona tales dispositivos fotosensibles orgánicos con una mayor eficiencia.

Sumario de la invención

La invención se refiere a dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos como los expuestos en la reivindicación 1.

5 La invención se refiere además a un procedimiento de preparación de una heterounión como el mencionado en la reivindicación 8.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama del nivel de energía que ilustra una heterounión donante-aceptor;

La Figura 2 ilustra un dispositivo fotosensible orgánico que incluye una heterounión donante-aceptor;

La Figura 3 ilustra una bicapa donante-aceptor formadora de una heterounión plana;

10 La Figura 4 ilustra una heterounión híbrida que incluye una heterounión mixta entre una capa donante y una capa aceptora;

La Figura 5 ilustra una heterounión mayor;

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

La Figura 7 ilustra células fotosensibles en tándem en serie;

15 La Figura 8 ilustra células fotosensibles en tándem en paralelo;

La Figura 9 ilustra un diagrama esquemático del nivel de energía para los dispositivos con capas donantes de CuPc y SubPc;

La Figura 10 ilustra espectros de absorción de películas apiladas de CuPc (200 Å)/C₆₀ (400 Å)/BCP (100 Å) sobre cuarzo y de películas de SubPc_{BCl} (130 Å)/C₆₀ (325 Å), BCP (100 Å) sobre cuarzo;

20 La Figura 11 ilustra el uso de un compuesto de subftalocianina como un material del tipo aceptor;

La Figura 12 ilustra características *J-V* de un dispositivo ITO/CuPc (200 Å)/C₆₀ (400 Å)/BCP (100 Å)/A1 (1000 Å) e ITO/SubPc (130 Å)/C₆₀ (325 Å)/BCP (100 Å)/A1 (1000 Å) en iluminación simulada AM1.5G a 1 sol y en la oscuridad;

25 La Figura 13 ilustra características *J-V* de un dispositivo ITO/SubPc_{BCl} (130 Å)/C₆₀ (325 Å)/BCP (100 Å)/A1 (1000 Å) (SubPc4) bajo iluminación solar simulada AM1.5G a 1-5 soles y

La Figura 14 ilustra características *J-V* de un dispositivo ITO/CuPc (200 Å)/SubPc (130 Å)/BCP (100 Å)/A1 (1000 Å) bajo iluminación solar simulada AM1.5G a 1 sol y en la oscuridad.

Las figuras no están necesariamente dibujadas a escala.

Descripción detallada

30 Un dispositivo fotosensible orgánico comprende al menos una región fotoactiva en la que la luz se absorbe para formar un excitón, que puede disociarse 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 donante-aceptor. La "región fotoactiva" es una porción de un dispositivo fotosensible que absorbe la radiación electromagnética para generar excitones que pueden disociarse para generar una corriente eléctrica. El dispositivo 100 comprende un ánodo 120, una capa de suavizado del ánodo 122, un donante 152, un aceptor 154, una capa de bloqueo de excitones ("EBL") 156 y un cátodo 170, sobre un sustrato 110.

Ejemplos de EBL 156 se describen en la patente US-6.451.415 concedida a Forrest et al. Una explicación básica adicional de los EBL también se puede encontrar en Peumans et al., "Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes" Applied Physics Letters 76, 2650-52 (2000). Las EBL reducen la neutralización evitando que los excitones migren de los materiales del donante y/o aceptores.

Los términos "electrodo" y "contacto" se utilizan indistintamente en la presente memoria para referirse a una capa que proporciona un medio para suministrar una corriente fotogenerada a un circuito externo o proporcionar una tensión de polarización al dispositivo. Como se ilustra en la Fig. 2, el ánodo 120 y el cátodo 170 son ejemplos. Los electrodos pueden estar compuestos por metales o "sustitutos de metal". En la presente memoria, el término "metal" se utiliza para abarcar tanto materiales compuestos por un metal elementalmente puro como también aleaciones metálicas que son materiales compuestos de dos o más metales elementalmente puros. El término "sustituto de metal" se refiere a un material que no es un metal dentro de la definición normal, pero que tiene las propiedades de

un metal, tales como la conductividad, tales como los semiconductores de ancho de banda amplio dopados, semiconductores degenerados, óxidos conductores y polímeros conductores. Los electrodos pueden comprender una sola capa o múltiples capas (un electrodo "compuesto"), puede ser transparente, semitransparente u opaco. Ejemplos de electrodos y los materiales de electrodos incluyen los divulgados en la patente US-6.352.777 concedida a Bulovic et al., y la patente US-6.420.031 concedida a Parthasarathy, et al. Como se usa en la presente memoria, se dice que una capa es "transparente" si se transmite al menos el 50 por ciento de la radiación electromagnética ambiente en una longitud de onda correspondiente.

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 rígidos y el vidrio son ejemplos de materiales de sustrato rígidos preferidos. Los plásticos flexibles y las láminas metálicas son ejemplos de materiales de sustrato flexibles preferidos.

Una capa de suavizado de ánodo 122 puede estar situada entre la capa de ánodo 120 y la capa donante 152. Las capas de suavizado de ánodo se describen en la patente US-6.657.378 concedida a Forrest et al.

En la Figura 2, la región fotoactiva 150 comprende el material donante 152 y el material aceptor 154. Los materiales orgánicos para su uso en la región fotoactiva pueden incluir compuestos organometálicos, incluidos los compuestos organometálicos ciclometalados. El término "organometálico" como se usa en la presente memoria es como se entiende generalmente por alguien de experiencia ordinaria en la técnica y, tal como se explica, por ejemplo, en el Capítulo 13 de "Inorganic Chemistry" (2ª Edición) por Gary L. Miessler y Donald A. Tarr, Prentice Hall (1999).

Las capas orgánicas pueden fabricarse usando deposición al vacío, recubrimiento por rotación, deposición en fase vapor orgánica, impresión de inyección de tinta, y otros métodos conocidos en la técnica.

Ejemplos de diversos tipos de heterouniones de donante-aceptor se muestran en las Figuras 3-5. La Figura 3 ilustra una bicapa de donante-aceptor que forma una heterounión plana. La Figura 4 ilustra una heterounión híbrida incluyendo una heterounión mixta 153 que comprende una mezcla de materiales donante y aceptor. La Figura 5 ilustra una heterounión idealizada "masiva". Una heterounión masiva, en el caso ideal de la fotocorriente, tiene una única interfaz continua entre el material donante 252 y el material aceptor 254, aunque generalmente pueden existir múltiples interfaces en los dispositivos reales. Las heterouniones mixtas y masivas pueden tener múltiples interfaces de donante-aceptor como resultado de tener una pluralidad de dominios de material. Los dominios que están rodeados por el material de tipo opuesto (por ejemplo, un dominio de material donante rodeado por el material aceptor) puede estar aislado eléctricamente, de tal manera que estos dominios no contribuyan a la fotocorriente. Otros dominios pueden estar conectados por vías de percolación (vías de fotocorriente continuas), de tal manera que estos otros dominios pueden contribuir a la fotocorriente. La distinción entre una heterounión mixta y una masiva radica en los grados de separación de fases entre el donante y aceptor de materiales. En una heterounión mixta, existe muy poca o ninguna separación de fases (los dominios son muy pequeños, por ejemplo, menos de unos pocos nanómetros), mientras que en una heterounión masiva, hay una separación de fases significativa (por ejemplo, la formación de dominios con tamaños de unos pocos nanómetros a 100 nm).

Se pueden formar heterouniones mixtas de pequeña molécula, por ejemplo, mediante codeposición de los materiales donante y aceptor usando deposición al vacío o deposición de vapor. Las heterouniones masivas de molécula pequeña pueden formarse, por ejemplo, por crecimiento controlado, codeposición con recocido postdeposición de recocido o procesamiento de la solución. Las heterouniones mixtas o masivas poliméricas se pueden formar, por ejemplo, mediante el procesamiento de la solución de mezclas de polímeros de materiales donantes y aceptores.

Si una región fotoactiva incluye una capa mixta (153) o capas masivas (252, 254) y uno o ambas de las capas donantes (152) y aceptoras (154), se dice que la región fotoactiva incluye una heterounión "híbrido". La disposición de las capas en la Figura 4 es un ejemplo. Para una explicación adicional de heterouniones híbridas, véase la solicitud de patente US 2005/0224113 A1, titulada "Células fotovoltaicas orgánicas de alta eficiencia que utilizan heterouniones mixtas planas híbridas" por Jiangeng Xue y col., publicada el 13 de octubre de 2005.

En general, las heterouniones planas tienen una buena conducción de portador, pero una disociación de excitón insuficiente; una capa mixta tiene mala conducción de portador y buena disociación de excitón y una heterounión masiva tiene una buena conducción de portador y una buena disociación de excitón, pero pueden experimentar una acumulación de carga al final del "cul-de-sacs" del material, disminuyendo la eficiencia. A menos que se indique lo contrario, se pueden usar heterouniones planas, mixtas, masivas e híbridas indistintamente como heterouniones de donante-aceptor a lo largo de las realizaciones divulgadas en este 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 Schottky de barrera. El dispositivo 300 comprende un contacto transparente 320, una región fotoactiva 350 comprende un material fotoconductor orgánico 358 y un contacto Schottky 370. El contacto Schottky 370 se forma normalmente como una capa de metal. Si la capa fotoconductor 358 es una ETL, se puede usar un metal de función de trabajo alta, tal como el oro, mientras que si la capa fotoconductor es una HTL, se puede usar un metal de función de trabajo baja tal como aluminio, magnesio o indio.

En una célula Schottky de barrera, un campo eléctrico incorporado asociado con la barrera de Schottky tira del electrón y del hueco en un excitón aparte. En general, esta disociación del excitón asistida en campo no es tan eficiente como la disociación en una interfaz de donante-aceptor.

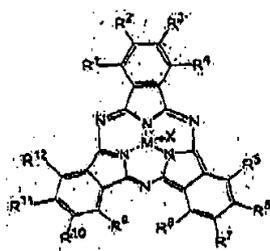
5 Los dispositivos que se ilustran pueden estar conectados a un elemento 190. Si el dispositivo es un dispositivo fotovoltaico, el elemento 190 es una carga resistiva que consume o almacena energía. Si el dispositivo es un fotodetector, el elemento 190 es un circuito de detección de corriente que mide 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 solicitud de patente US 2005-0110007 A1, publicada el 25 de mayo de 2005 concedida a Forrest et al.). Si la unión rectificadora se elimina del dispositivo (por ejemplo, usando un solo material fotoconductor como la región fotoactiva), las estructuras resultantes se pueden usar como una célula fotoconductora, en cuyo caso el elemento 10 190 es un circuito de detección de la señal para controlar los cambios en la resistencia de todo el dispositivo debido a la absorción de la luz. A menos que se indique lo contrario, cada una de estas disposiciones y modificaciones se pueden utilizar para los dispositivos en cada uno de los dibujos y realizaciones divulgadas en este documento.

15 Un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico también puede comprender capas transparentes de transferencia de carga, electrodos, o zonas de recombinación de carga. Una capa de transferencia de carga puede ser orgánica o inorgánica y puede o puede 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 sólo suministra portadores de carga desde una subsección de un dispositivo optoelectrónico hasta la subsección adyacente. Una zona de recombinación de carga es similar a una capa de transferencia de carga, pero permite la recombinación de 20 electrones y huecos entre las subsecciones adyacentes de un dispositivo optoelectrónico. Una zona de recombinación de carga puede incluir centros de recombinación de metal o sustitutos de metal semitransparentes que comprenden nanogrupos, nanopartículas y/o nanobarras, tal como se describe por ejemplo en la patente US-6.657.378 concedida a Forrest et al.; Publicación de solicitud de patente US nº 2006-0032529 A1, titulada "Dispositivos fotosensibles orgánicos" de Rand et al., publicada el 16 de febrero de 2006 y Publicación de solicitud de patente US nº 2006-0027802 A1, titulada "Dispositivos fotosensibles orgánicos apilados" de Forrest et al., 25 publicada el 9 de febrero de 2006. Una zona de recombinación de carga puede o no puede incluir una capa de matriz transparente en la que están embebidos los centros de recombinación. Una capa de transferencia de carga, el electrodo, o una zona de recombinación de carga pueden servir como un cátodo y/o un ánodo de subsecciones del dispositivo optoelectrónico. Un electrodo o capa de transferencia de carga pueden servir como un contacto de Schottky. 30

Las Figuras 7 y 8 ilustran ejemplos de dispositivos en tándem incluyendo dichas capas de transferencia de carga transparentes, electrodos y zonas de recombinación de carga. En el dispositivo 400, en la Figura 7, las regiones fotoactivas 150 y 150' se apilan eléctricamente en serie con una región conductora intermedia 460. Como se ilustra sin conexiones eléctricas externas, la región conductora intermedia 460 puede ser una zona de recombinación de 35 carga o puede ser una capa de transferencia de carga. Como una zona de recombinación, la región 460 comprende centros de recombinación 461 con o sin una capa de matriz transparente. Si no hay ninguna capa de la matriz, la disposición del material que forma la zona puede no ser continua a través de la región 460. El dispositivo 500, en la Figura 8, ilustra las regiones fotoactivas 150 y 150' apiladas eléctricamente en paralelo estando la célula superior en una configuración invertida (es decir, 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' pueden estar formadas de los mismos materiales respectivos o diferentes materiales, dependiendo de la aplicación. Del mismo modo, las regiones fotoactivas 150 y 150' pueden ser del mismo tipo (es decir, plana, mixta, masiva, híbrida) de heterounión o pueden ser de diferentes tipos. 40

En cada uno de los dispositivos descritos anteriormente, las capas pueden omitirse, tales como las capas de bloqueo del excitón. Pueden añadirse otras capas, tales como capas reflectantes o regiones fotoactivas adicionales. El orden de las capas puede ser alterado o invertido. Se puede utilizar una configuración de concentrador o atrapamiento para aumentar la eficiencia, como se divulga, por ejemplo, en la patente US- 6.333.458 concedida a Forrest et al. y la patente US-6.440.769 concedida a Peumans et al. Se pueden usar revestimientos para enfocar la energía óptica en las regiones deseadas de un dispositivo, como se divulga, por ejemplo, en la Solicitud de patente 45 US 2005-0266218 A1, titulada "Pila multicapa dieléctrica aperiódica" de Peumans et al., publicada el 1 de diciembre de 2005. En los dispositivos en tándem, se pueden formar entre las células capas aislantes transparentes, proporcionándose la conexión eléctrica entre las células a través de electrodos. Además, en los dispositivos en tándem, una o más de las regiones fotoactivas puede ser una heterounión de barrera Schottky en lugar de una heterounión donante-aceptor. Se pueden utilizar disposiciones distintas a las descritas específicamente. 50

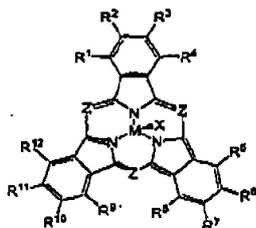
55 Como se usa en la presente memoria, los términos "compuestos de subftalocianina" y "SubPc" se refieren a compuestos de fórmula



5 donde R_1 a R_{12} , M, y X se seleccionan cada uno independientemente, R_1 a R_{12} puede ser un extractor de electrones o un donante de electrones y se seleccionan preferiblemente independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo lineal, ramificado o cíclico, haluro, tioalquilo (por ejemplo, SC_8H_{17}) tioarilo (por ejemplo, SC_6H_5), arilsulfonilo (por ejemplo, $SO_2C_6H_5$), alquilsulfonilo (por ejemplo, $SO_2C_8H_{17}$), amino, alquilamino, arilamino, hidroxilo, alcoxi, acilamino, aciloxi, fenilo, carboxi, carboxoamido, carboalcoxi, acilo, sulfonilo, ciano, nitro y grupos aceptores y donantes de electrones relacionados bien conocidos por los expertos en la técnica. Además, cualquiera de los dos grupos R adyacentes (R_1 a R_{12}) puede ser parte de un anillo aromático (incluyendo heterocíclico) condensado, M es boro o un metal divalente, tal como Be o Mg, o un metal trivalente, tal como Al o Ga y X es un grupo aniónico, tal como haluro (fluoruro, cloruro, bromuro, o yoduro), alcoxi, fenoxi, hidroxilo, arilo, fenilo y $OCOR_{13}R_{14}R_{15}$, donde R_{13} , R_{14} y R_{15} puede ser un extractor de electrones o donante de electrones y se seleccionan preferiblemente independientemente entre el grupo que consiste en H, alquilo lineal, ramificado o cíclico, haluro, tioalquilo (por ejemplo, SC_8H_{17}) tioarilo (por ejemplo, SC_6H_5), arilsulfonilo (por ejemplo, $SO_2C_6H_5$), alquilsulfonilo (por ejemplo, $SO_2C_8H_{17}$), amino, alquilamino, arilamino, hidroxilo, alcoxi, acilamino, aciloxi, fenilo, carboxi, carboxoamido, carboalcoxi, acilo, sulfonilo, ciano, nitro y grupos aceptores y donadores de electrones relacionados bien conocidos por los expertos en la técnica. Preferiblemente, M es B o Al y, más preferiblemente, M es B. Cualquiera de R_1 a R_{12} que son adyacentes pueden formar parte de un anillo alifático o aromático condensado, donde el anillo puede contener uno o más átomos distintos de carbono, tales como N, O, y S.

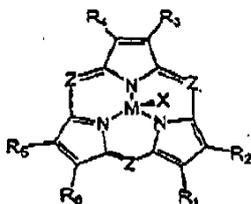
20 Como se usa condensado en esta memoria, "SubPc_{BCl}" se refiere a cloruro de boro de subftalocianina, un compuesto SubPc en el que M es B, X es Cl y cada uno de R_1 a R_{12} es H. Los compuestos de subftalocianina se pueden preparar usando los procedimientos divulgados por Geyer et al., Subphthalocyanine: Preparation, Reactivity and Physical Properties, Synthesis, septiembre de 1996, 1139-51, Rauschnabel et al., News Derivatives and Homologues of Subphthalocyanine, Tetrahedron Letters, 36, 1995, 1629-32.

25 También, como se usa en la presente memoria, los términos "subporfirina", "compuesto de subporfirina" y "compuesto SubPor" se refieren a compuestos de fórmula



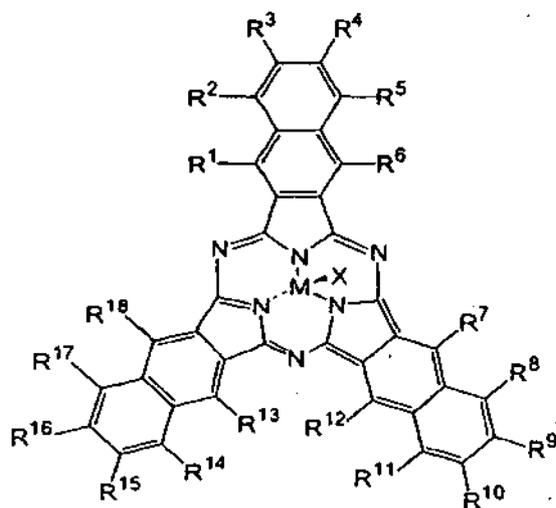
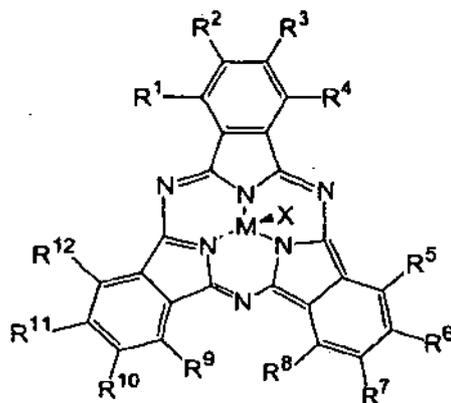
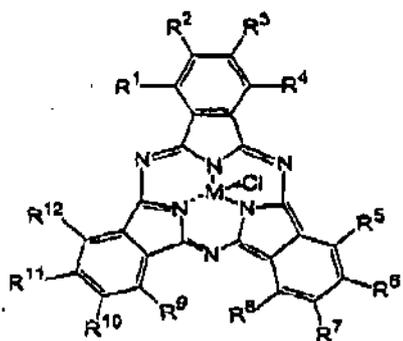
30 en la que R_1 a R_{12} , M, X, y Z se seleccionan cada uno independientemente. R_1 a R_{12} , M y X son como se han definido anteriormente y Z es N, CH, CR_{16} , donde R_{16} puede ser un extractor de electrones o un donante de electrones y preferiblemente se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, alquilo lineal, ramificado o cíclico, haluro, tioalquilo (por ejemplo, SC_8H_{17}) tioarilo (por ejemplo, SC_6H_5), arilsulfonilo (por ejemplo, $SO_2C_6H_5$), alquilsulfonilo (por ejemplo, $SO_2C_8H_{17}$), amino, alquilamino, arilamino, hidroxilo, alcoxi, acilamino, aciloxi, fenilo, carboxi, carboxoamido, carboalcoxi, acilo, sulfonilo, ciano, nitro y grupos aceptores y donantes de electrones relacionados, bien conocido por los expertos en la técnica. Los compuestos de subporfirina se preparan preferiblemente usando la síntesis divulgada por Inokuma et al, Tribenzosubporphine: Synthesis and Characterization, Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 961-64.

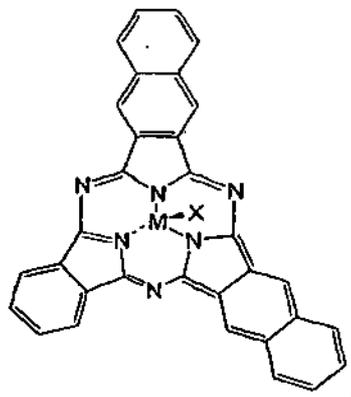
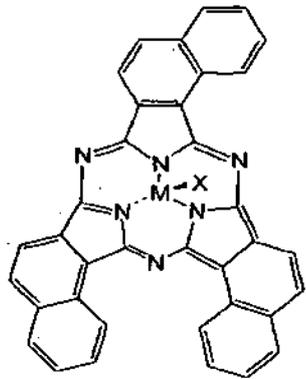
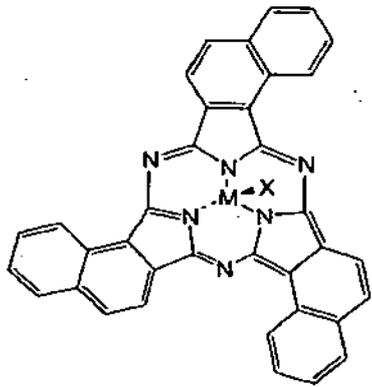
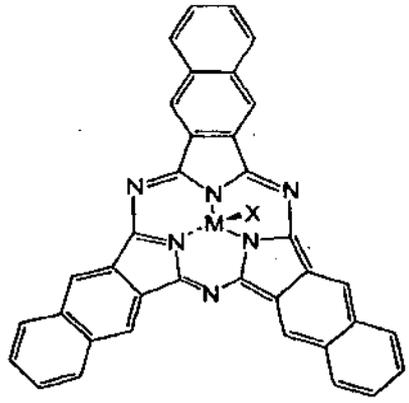
35 Como se usa en este documento, los términos "subporfirazina" y "compuestos de subporfirazina" se refieren a compuestos de fórmula:

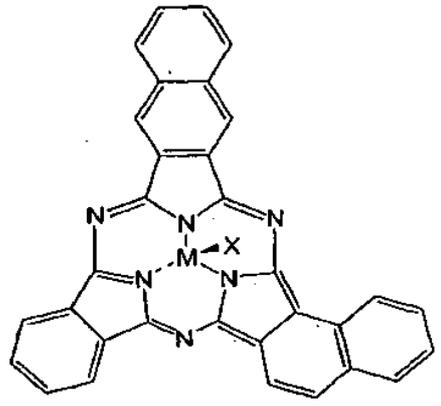
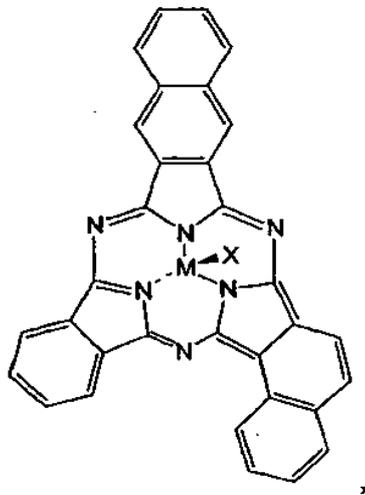
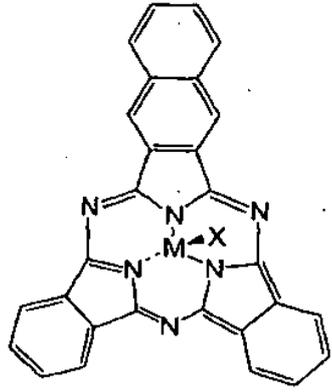


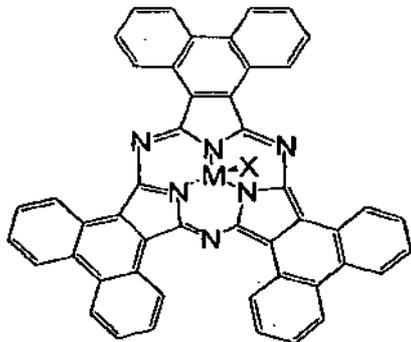
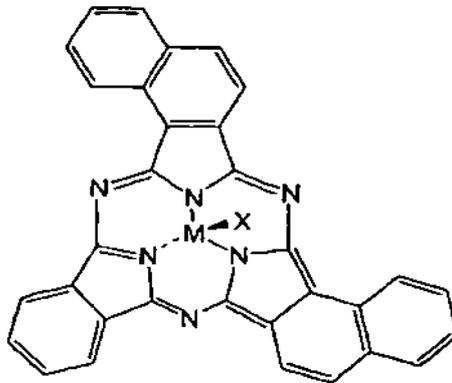
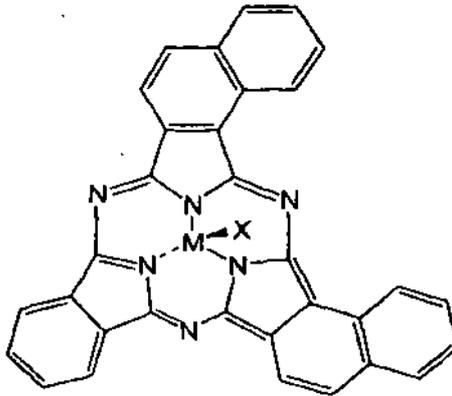
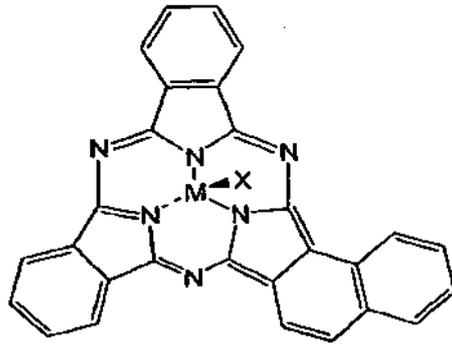
en la que R_1 a R_6 , M, X, y Z se seleccionan cada uno independientemente, R_1 a R_6 , M y X son como se han definido anteriormente y Z es N, CH, CR_{16} , donde R_{16} puede ser extractor de electrones o donantes de electrones y preferiblemente se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, alquilo lineal, ramificado o cíclico, haluro, tioalquilo (por ejemplo, SC_8H_{17}) tioarilo (por ejemplo, SC_6H_5), arilsulfonilo (por ejemplo, $SO_2C_6H_5$), alquilsulfonilo (por ejemplo, $SO_2C_8H_{17}$), amino, alquilamino, arilamino, hidroxilo, alcoxi, acilamino, aciloxi, fenilo, carboxi, carboxoamido, carboalcoxi, acilo, sulfonilo, ciano, nitro y grupos aceptores y donantes de electrones relacionados bien conocidos por los expertos en la técnica. Sin embargo, si alguno de los pares adyacentes de R_1 a R_6 son parte de un sistema de anillo aromático condensado, el compuesto es una subftalocianina o subporfirina, no una subporfirazina. Los compuestos de subporfirazina se preparan preferiblemente usando la síntesis divulgada por Rodrigues-Morgade, et al, Síntesis, caracterización y propiedades de subporfirazinas: una nueva clase de macrociclos aromáticos no planas en la región verde, *Che. Euro. J.*, 2005, 11, 354-360.

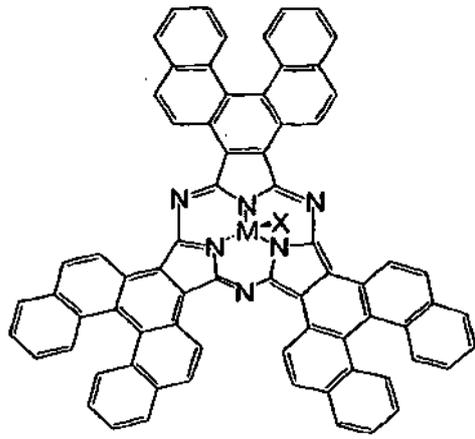
Ejemplos de compuestos de subftalocianina útiles en la invención incluyen, pero no se limitan a



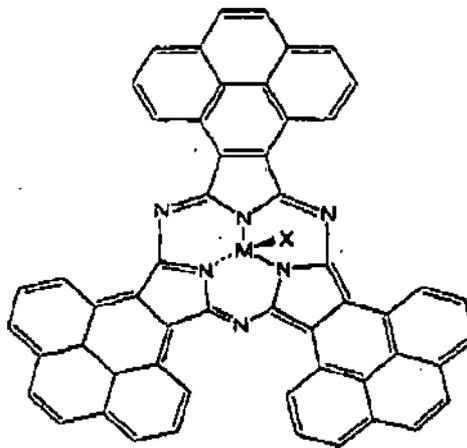






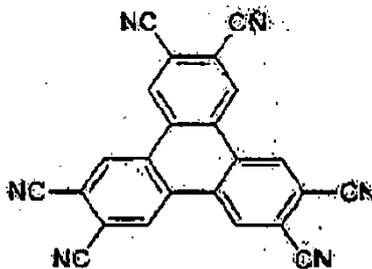


y



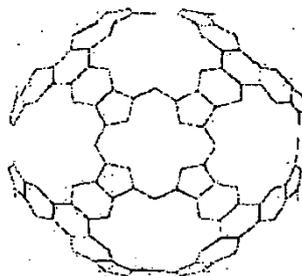
en la que R_1 a R_{12} , M y X son como se han definido anteriormente.

Kreml et al., Synthesis 2000, 1705-8, divulgan la reacción de hexacianotriphenileno

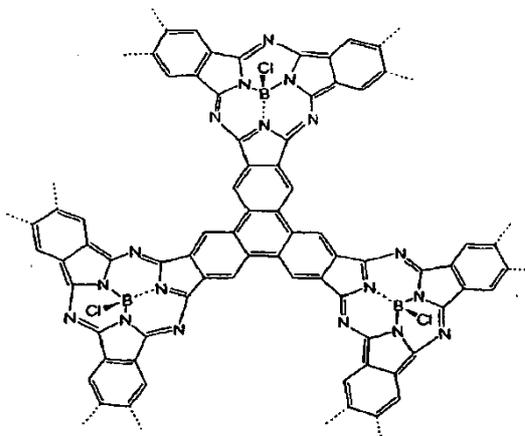


5

con una ftalocianina para preparar moléculas de ftalocianina esféricas, tales como compuestos que tienen la siguiente estructura.



La misma técnica se puede utilizar para preparar hojas oligoméricas de SubPc y compuestos SubPor, tales como un hexacianotriphenileno SubPc_{BCl}, que tiene la estructura parcial siguiente.



5 Donde el oligómero SubPc es suficientemente grande, es decir, que comprende un número suficiente de unidades SubPc, el oligómero será sustancialmente esférico. Usando la misma técnica se pueden preparar hojas oligoméricas de subporfirazina similares.

La invención se refiere a dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos, que comprenden un ánodo, un cátodo y una heterounión donante-aceptor entre el ánodo y el cátodo. La heterounión comprende un material de tipo donante y un material de tipo aceptor y al menos uno de los materiales de tipo donante y el material de tipo aceptor comprende un compuesto de subftalocianina, de subporfirina y/o de subporfirazina y/o el dispositivo comprende opcionalmente al menos una de una capa de bloqueo o una capa de transporte de carga, en donde la capa de bloqueo y/o la capa de transporte de carga comprende un compuesto de subftalocianina, de subporfirina y/o de subporfirazina. De acuerdo con la invención, los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles en los que se pueden utilizar compuestos de subftalocianina, de subporfirina y/o de subporfirazina como materiales de tipo donante y/o de tipo aceptor incluyen, pero no se limitan a, células solares, fotodetectores y fotosensores. Las heterouniones útiles en los dispositivos de la invención incluyen, pero no se limitan a heterouniones planas, heterouniones mixtas, heterouniones masivas y heterouniones moleculares mixtas híbridas-planas.

Una cifra meritoria para los dispositivos FV es el factor de llenado, FF , definido en la patente US-6.451.415 como:

$$FF = (J_{max} \cdot V_{max}) / (J_{sc} \cdot V_{oc}) \quad (1)$$

20 donde J_{max} y V_{max} son la corriente y la tensión máxima que puede obtenerse del dispositivo, J_{sc} es la densidad de corriente de cortocircuito y V_{oc} es el voltaje de circuito abierto. El factor de llenado, FF , es siempre menor que 1, ya que J_{sc} y V_{oc} no se pueden obtener simultáneamente en el uso real. Sin embargo, a medida que FF se acerca a 1, la resistencia en serie o interna de los dispositivos disminuye, y, por lo tanto, el dispositivo proporciona un mayor porcentaje del producto de J_{sc} y V_{oc} a la carga en condiciones óptimas.

25 La eficiencia de conversión de potencia de un dispositivo FV, η_P , es una función de V_{oc} , J_{sc} y FF a través de:

$$\eta_P = (J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF) / P_o \quad (2)$$

30 donde P_o es la potencia óptica incidente. Como FF es una función de la resistencia en serie, que por lo general tiene un valor de desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 0,65 para los dispositivos FV orgánicos de bajo peso molecular. El valor de J_{sc} es una función de la superposición entre el espectro de absorción de los materiales de tipo donante y de tipo aceptor orgánicos en el dispositivo y el espectro solar, así como las magnitudes de los coeficientes de extinción y los espesores de las capas absorbentes. Sin embargo, la superposición espectral mejorada se proporciona, preferiblemente, sin una pérdida significativa en la longitud de difusión del excitón ni en las propiedades de transporte de carga de los materiales. Generalmente, el valor de V_{oc} es de unos 500 mV a 1 sol para una célula FV de CuPc/C₆₀ convencional, que es significativamente menor que la energía del fotón absorbido, es decir, alrededor de 2 eV. Un aumento de V_{oc} sin una correspondiente disminución significativa en J_{sc} o FF proporcionaría una mejora significativa en η_P . Sin embargo, antes de la presente invención, era difícil, si no imposible, obtener un aumento significativo en el valor de V_{oc} sin una disminución acompañante de J_{sc} y/o FF , lo que limita cualquier mejora en η_P .

40 Sin estar ligado por la teoría, se cree que el valor de V_{oc} en un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico, tal como una célula solar orgánica, depende de la diferencia de energía entre el orbital molecular más desocupado (LUMO) del material tipo aceptor y el orbital molecular más ocupado (HOMO) del material tipo donante en la célula

heterointerfaz en una célula bicapa, denominado en esta memoria como el hueco de la interfaz, I_g , como se ilustra en la Fig. 9. Preferiblemente, en los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos de la invención, se consigue un hueco de la interfaz significativamente mayor con un material de subftalocianina, de subporfirina y/o de subporfirazina, particularmente cuando el compuesto de subftalocianina, de subporfirina y/o de subporfirazina se usa como el material de tipo donante, que se puede obtener en los dispositivos usando los materiales de la técnica anterior. Por ejemplo, una célula de película delgada con heteroestructura doble de SubPc_{BCl}/C60 tiene un I_g de 1,9 eV, en comparación con 1,5 eV para una célula de CuPc/C60. El valor de V_{oc} de la célula SubPc_{BCl} también se incrementa en aproximadamente la misma magnitud, lo que indica que el valor de V_{oc} puede ser una función de I_g .

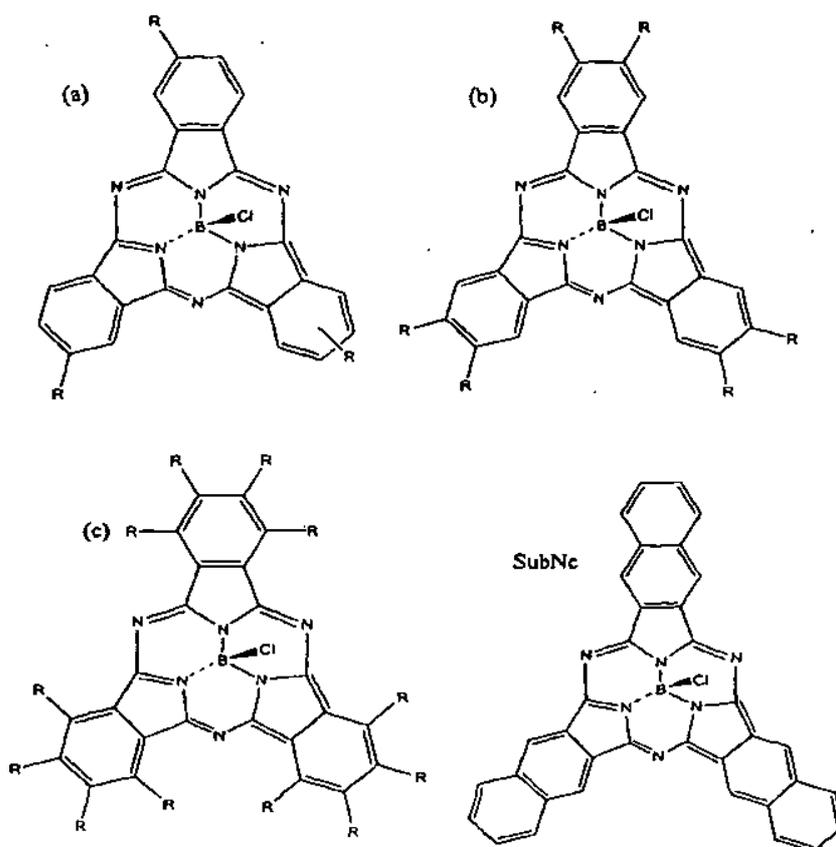
Una célula FV de película delgada con heterounión doble SubPc_{BCl}/C60 proporciona por lo menos aproximadamente el doble de V_{oc} y η_P de una célula FV de ftalocianina de cobre convencional (CuPc)/C60 sin una disminución correspondiente en J_{oc} y/o FF . El aumento de los valores de V_{oc} y η_P es el resultado de un incremento en el valor de I_g , como resultado del aumento del potencial de oxidación del compuesto SubPc respecto a CuPc.

La sustitución de los sustituyentes periféricos en un compuesto de subftalocianina, de subporfirina y/o de subporfirazina cambia las propiedades redox del material, modulando las energías LUMO y HOMO del complejo. A medida que el estado excitado está en gran medida basado en el ligando, en el sistema π , el grupo R afecta directamente también a las energías de absorción y emisión de un compuesto de subftalocianina, de subporfirina y/o de subporfirazina. En general, se espera que los grupos extractores de electrones estabilicen los niveles HOMO y LUMO, bajando el valor absoluto del potencial de reducción (por lo general caen a potenciales negativos relativos a las referencias comunes) y aumentan el potencial de oxidación, moviendo de este modo las energías HOMO y LUMO más allá del nivel de vacío (en energía). Por el contrario, en general, se espera que los grupos donantes de electrones desestabilicen los niveles HOMO y LUMO, desplazando los niveles HOMO y LUMO a un nivel más cercano al nivel de vacío, con relación al material análogo no sustituido. Sin embargo, los niveles HOMO y LUMO no necesariamente están afectados por igual. En la Tabla 1 se presentan las propiedades físicas publicadas para los análogos de cloruro de subftalocianina de boro con sustitución periférica y cloruro de subnaftalocianina de boro (SubNc).

Tabla 1

Grupo R periférico	Abs $\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	ϵ ($10^4 M^{-1} cm^{-1}$)	E_s (kJ/mol)	ϕ_F	τ_s (ns)	E_T (kJ/mol)	ϕ_T	τ_T (μs)	ΔE (single-triplete)	red. (V)	OX. (V)
H	564	6,30	209	0,25	3,3	175	0,62	82	30-40	-1,05	1,04
SubNc	663	7,94		0,22	2,5	130	0,68-0,78	95	42 kJ/mol		
t-Butil ^a	570	5,01	209	0,16	2,8	166	0,55	127		-1,11	0,98
NO ₂ ^a	586	3,16	203	0,20	3,2	154	0,49	109		-0,57	1,34
I ^a	572	5,01	208	0,01	<0,5	169	0,77	56		-0,92	1,13
SC ₈ H ₁₇ ^a	586	3,16	202	0,25	2,8	173	0,62	130		-1,09	0,95
SO ₂ C ₈ H ₁₇ ^a	573	3,16	207	0,18	3,1	162	0,25	144		-0,70	1,27
p-tolilitio ^b	606	7,94	195	0,24	2,9	164	0,69	157		-0,97	1,02
p-tolilsulfonilo ^b	591	3,98	200	0,23	2,9	152	0,42	132		-0,78	1,29
F ^c	570	5 a 8			< 5					-0,53	1,50

(A) trisustituido en la posición meta (b) Hexasustituido (c) Dodecasustituido



5 La modulación de la energías HOMO y LUMO permite a las energías donante y aceptora de los compuestos de subftalocianina y de subporfirina ser sintonizadas para una aplicación dada. Como resultado de ello, en el dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico de la invención, los compuestos pueden ser utilizados como al menos uno de los materiales de tipo donante y de tipo aceptor haciendo coincidir la energía del material de subftalocianina, de subporfirina y/o de subporfirazina con un material de tipo aceptor o de tipo donante y adaptando I_g y V_{oc} para una aplicación específica.

10 Sin unirse a la teoría, también se cree que el momento dipolo de una molécula puede causar atrapamiento de la carga por el dipolo. Por ejemplo, en el cloruro de subftalocianina de boro, el cual tiene un sustituyente de cloro axial, el momento dipolar del compuesto de subftalocianina puede contribuir a la disminución del transporte de carga y al aumento de la resistencia en serie en capas más gruesas del compuesto de subftalocianina en un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico. El sustituyente axial tiene un impacto insignificante sobre las propiedades redox del material de subftalocianina o de subporfirina, como se muestra en la Tabla 2 para los compuestos SubPc
 15 en los cuales M es B y cada uno de R_1 a R_{12} es H, lo que indica que X no es parte del sistema π , y, por lo tanto, sólo tiene un efecto de segundo orden en el HOMO, LUMO y las energías del estado excitado a través de M. El sustituyente axial influye en cómo los compuestos de subftalocianina, de subporfirina y de subporfirazina se empaquetan en una película. Sin embargo, la sustitución adecuada del sustituyente axial que disminuye el momento dipolar de un compuesto de subftalocianina, de subporfirina o de subporfirazina y se espera que aumente la tasa de transporte de carga, debido a un menor nivel de atrapamiento de carga dipolar. Los grupos axiales que son menos atractores de electrones por lo general proporcionarán un complejo de subftalocianina, de subporfirina o de subporfirazina que tiene un momento dipolar inferior. El aumento de transporte de carga en el material de subftalocianina, de subporfirina o de subporfirazina permite el uso de dispositivos optoelectrónicos fotosensibles inorgánicos con capas de subftalocianina, de subporfirina y/o de subporfirazina más gruesas. En las células FV,
 20 capas de subftalocianina, subporfirina y/o más gruesas se traducirán en un aumento de J_{sc} y η_p . Además, la sustitución en las posiciones periféricas o axiales también puede afectar el empaquetamiento de la SubPc en películas delgadas y posteriormente afectará a las propiedades de transporte de la película.

Tabla 2

X	Potencial de oxidación (V)	Potencial de reducción (V)
Cl	0,69	-1,40
OEt	0,71	-1,46
O- <i>terc</i> -butilo	0,58	-1,46

Un momento dipolar inferior también disminuye la probabilidad de cristalización del complejo, lo que puede tener un efecto perjudicial sobre el rendimiento de un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico, cuando el dispositivo se fabrica con una película en gran parte amorfa. Una película cristalina es ventajosa. Sin embargo, la cristalización después de fabricado un dispositivo tendrá como resultado una disminución en al menos uno del rendimiento o la vida útil del dispositivo y un alto momento dipolar facilita la cristalización.

Aunque CuPc es un compuesto plano con un macrociclo de ftalocianina de 18 electrones π , los compuestos de subftalocianina y de subporfirina no sustituidos comprenden tres anillos aromáticos condensados centrados en un núcleo trivalente, tales como boro o un metal divalente o trivalente. El macrociclo aromático de 14 electrones π resultante tiene una estructura no plana, en forma de cono con un boro tetraédrico o un centro de metal divalente o trivalente fuera del plano del ligando aromático y se empaqueta en diferentes orientaciones, dependiendo de las condiciones de deposición. Como se entenderá por los expertos en la técnica, la adición de anillos aromáticos condensados a los anillos del macrociclo aromático incrementará el número de electrones en el sistema π del complejo. La extensión del sistema π dará lugar a la deslocalización, haciendo que se comporte de manera similar a un compuesto de subftalocianina o de subporfirina sustituido con un grupo atractor de electrones. Es decir, que se espera que la extensión del sistema π reduzca el potencial de reducción y aumente el potencial de oxidación, lo que reduce los niveles de HOMO y LUMO. Por ejemplo, hay un desplazamiento al rojo en el espectro de absorción para SubNc respecto a SubPc_{BCl}.

Con una fuerte absorción en los coeficientes de extinción visibles similares a CuPc, los compuestos de subftalocianina y de subporfirina funcionarán como material de tipo donante. Los primeros potenciales de oxidación y reducción de SubPc_{BCl} son 0,69 V y -1,40 V, en comparación con un ferroceno (Fc/Fc⁺) de referencia. Por lo tanto, C₆₀, con unos potenciales de oxidación y reducción de 1,26 V y -1,06 V, en comparación con Fc/Fc⁺, es adecuado como un material aceptor en una celda FV basada en SubPc_{BCl}. Una comparación de los espectros de absorbancia de películas apiladas de CuPc (200 Å)/C₆₀ (400 Å)/BCP(100 Å) sobre cuarzo y SubPc_{BCl}(130 Å)/C₆₀ (325 Å)/BCP (100 Å) sobre cuarzo se ilustra en la Figura 10. Con la sustitución adecuada, las energías HOMO y LUMO de los compuestos SubPc se pueden ajustar para su uso como materiales de tipo donantes en aplicaciones particulares.

Del mismo modo, una comparación de las energías HOMO y LUMO de CuPc y cloruro de subftalocianina de boro, como se ilustra en la Figura 11, muestra que el compuesto de subftalocianina es un material de tipo aceptor adecuado con CuPc como material de tipo donante. Al igual que con los materiales tipo donante, con la sustitución adecuada, las energías HOMO y LUMO de compuestos SubPc se pueden ajustar para su uso como materiales de tipo aceptor en aplicaciones particulares.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos no limitantes son meramente ilustrativos de realizaciones preferidas de la presente invención y no deben interpretarse como limitantes de la invención, cuyo alcance está definido por las reivindicaciones adjuntas.

El cloruro de subftalocianina de boro ha sido incorporado en una célula FV orgánica como material de tipo con C₆₀ como material tipo aceptor y presenta el doble de voltaje de circuito abierto y de eficiencia de conversión de energía en relación con un dispositivo estándar CuPc/C₆₀

Se dispusieron células fotovoltaicas sobre sustratos de vidrio recubiertos con ITO que se limpiaron con disolvente y se trataron con UV-ozono durante 10 minutos inmediatamente antes de cargarlas en una cámara de alto vacío ($\sim 3 \times 10^{-6}$ Torr). Los materiales orgánicos, SubPc (Aldrich), CuPc (Aldrich), C₆₀ (MTR Limited) y 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (BCP) (Aldrich) se purificaron mediante sublimación antes de su uso. Se utilizaron materiales de cátodo de metal, Ag y Al (Alfa Aesar) como se recibieron. Los materiales se sometieron secuencialmente a evaporación térmica en vacío a las siguientes velocidades: SubPc (1 Å/s), C₆₀ (2 Å/seg) y 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (BCP) (1,5 Å/seg) y metales: Ag de 1000 Å de espesor (4 Å/seg) o Al (2,5 Å/s). El cátodo se evaporó a través de una máscara de sombra con aberturas de 1 mm de diámetro. Las características de la corriente-voltaje (JV) de las células FV se midieron bajo iluminación solar simulada AM1.5G (Oriel Instruments) utilizando un medidor de fuente Keithley 2420 3A. Se utilizaron filtros de densidad neutra para variar la intensidad de la luz que se midió con un medidor de potencia óptica de banda ancha calibrado.

50

Las estructuras de las células FV convencionales fabricadas como controles fueron ITO/CuPc (200 Å)/C₆₀ (400 Å)/BCP (100 Å), ya sea con un cátodo de Ag (CuPc1) o Al (CuPc2). Las células de SubPc_{BCl} consistieron en ITO/SubPc_{BCl} (200 Å)/C₆₀ (400 Å)/BCP (100 Å) y un cátodo de Ag (SubPc1) o Al (SubPc2). Las características de densidad de corriente frente a voltaje (*J-V*) se midieron en la oscuridad y bajo iluminación simulada AM1.5G a 1,5 soles sin corregir la falta de coincidencia solar.

Aunque los dispositivos estándar se hacen con 200 Å de CuPc, los dispositivos de SubPc de 200 Å o de SubPc mostraban un rendimiento deficiente. Esto es probablemente debido a una alta resistencia en serie lo que sugiere que las capas más delgadas donantes son necesarias para un rendimiento óptimo del dispositivo. Dado que SubPc absorbe a longitudes de onda más cortas que CuPc, una estructura óptima de la célula requiere la correspondiente disminución en el espesor de C₆₀ para asegurarse que la interfaz SubPc/C₆₀ se encuentra localizada en una región en la que la intensidad de la luz de longitud de onda corta es la más alta. Siguiendo este criterio, se fabricaron dispositivos con la siguiente estructura: ITO/SubPc (130 Å)/C₆₀ (325 Å)/BCP (100 Å) con un cátodo de Ag o Al. Como se describió 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 la radiación electromagnética incidente (por ejemplo, una célula fotodetectora o fotoconductor).

En la Tabla 3 se presenta la estructura y los datos fotovoltaicos para dispositivos iluminados bajo iluminación solar simulada AM1.5G a 1 sol y las características *J-V* para los dispositivos a 1 sol. El *V_{oc}* de SubPc 1 y SubPc2 es 150 mV más alto que para las células CuPc, aunque ambos *J_{sc}* y *FF* se reducen, lo que resulta en una eficiencia de potencia reducida. Esto es probablemente debido a una alta resistencia en serie lo que sugiere que las capas donantes más delgadas son necesarias para un rendimiento óptimo del dispositivo. Como SubPc_{BCl} absorbe a longitudes de onda más cortas que CuPc, una estructura óptima de la célula requiere la correspondiente disminución en el espesor de C₆₀ para asegurar que la interfaz SubPc_{BCl}/C₆₀ se encuentra localizada en una región en la que la intensidad de la luz de longitud de onda corta es más alta. Siguiendo este criterio, se fabricó un dispositivo con la siguiente estructura: ITO/SubPc_{BCl} (130 Å)/C₆₀ (325 Å) BCP (100 Å) con un cátodo de Ag (SubPc3) o Al (SubPc4).

Tabla 3

Célula	D/C ₆₀ (Å)	M ^c	<i>J_{sc}</i> (mA cm ⁻²)	<i>V_{oc}</i> (V)	<i>FF</i>	<i>η</i>
CuPc1	200 ^a /400	Ag	4,13	0,43	0,61	1,2
CuPc2	200 ^a /400	Al	3,07	0,42	0,58	0,9
SubPc1	200 ^b /400	Ag	2,05	0,57	0,33	0,4
SubPc2	200 ^b /400	Al	1,83	0,58	0,36	0,4
SubPc3	130 ^b /325	Ag	3,61	0,98	0,41	1,7
SubPc4	130 ^b /325	Al	3,36	0,97	0,57	2,1
(A) D = CuPc (b) D = SubPc _{BCl} (C) M es el material del cátodo						

En la Figura 12 se muestran las características *J-V* de SubPc4 y CuPc2 con la ITO/CuPc (200 Å)/C₆₀ (400 Å) BCP (100 Å)/Al (1000 A) representados por los círculos abiertos y el ITO/SubPc (130 Å)/C₆₀ (325 Å)/BCP (100 Å)/Al (1000 A) representado por círculos rellenos menores de iluminación simulada AM 1.5G a 1 sol (sólido) y en la oscuridad (de trazos). En este caso, el *V_{oc}* de SubPc4 es más del doble que de CuPc2, acompañada de un aumento de casi 10 por ciento en *J_{sc}*. Aunque la absorción SubPc está desplazada al azul con respecto a la de CuPc con una disminución de la absorbancia a $\lambda = 700$ nm, como se ilustra en la figura. 10, esto es compensado por el aumento de absorbancia a $\lambda = 590$ nm, que está en una región de mayor intensidad del espectro solar. *V_{oc}* y *FF* de SubPc4 son casi independientes de la intensidad de la luz entre 1 y 5 soles, como se ilustra en la figura. 13, mientras que la eficiencia de conversión de potencia alcanza un valor máximo de $\eta_P = 2,1 \pm 0,2$ por ciento a 1 sol. En la Tabla 4 también se presentan los datos para el dispositivo fotovoltaico para el ITO/SubPc_{BCl} (130 Å)/C₆₀ (325 Å) BCP (100 Å)/Al (1000 Å) bajo iluminación solar simulada AM1.5G a 1-5 soles.

Tabla 4

Potencia	<i>J_{sc}</i> (mA cm ⁻²)	<i>V_{oc}</i> (V)	<i>FF</i>	<i>η</i>
1 Sol	3,4	0,97	0,58	2,1
2 Sol	5,6	0,97	0,57	1,7
3 Sol	8,6	0,97	0,56	1,6
4 Sol	10,8	0,96	0,55	1,6
5 Sol	13,6	0,94	0,54	1,5

En la Tabla 5 se proporcionan los datos fotovoltaicos para dispositivos que tienen diferentes grosores de la capa de SubPc_{BCL} en un dispositivo de ITO/SubPc_{BCL} (x Å)/C₆₀ (325 Å)/BCP (100 Å)/Al (1000 Å) en iluminación solar simulada AM1.5G a 1 sol.

Tabla 5

(x Å)	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η
100	3,07	0,81	0,48	1,3
115	2,63	0,88	0,60	1,5
130	3,36	0,97	0,57	2,1
200	1,83	0,58	0,36	0,4

5 Como se ilustra en el diagrama de niveles de energía para los dispositivos CuPc y SubPc_{BCL} ilustrados en la Figura 9, el dispositivo SubPc_{BCL}/C₆₀ tiene una I_g que es 400 meV mayor que la del dispositivo de CuPc/C₆₀, en correlación con un aumento del V_{oc} de aproximadamente la misma magnitud (550 mV). El aumento significativo del V_{oc} se atribuye a la energía HOMO más pequeña de SubPc_{BCL} y el consiguiente aumento de I_g , mostrando que V_{oc} es dependiente de I_g . V_{oc} puede ser aumentado por la resistencia en serie, que pueden depender, a su vez, de la presencia de impurezas o desorden cristalino. El aumento en V_{oc} es aproximadamente 20 por ciento mayor que de I_g , lo que indica que la resistencia está afectando a V_{oc} . Sin embargo, los elevados FF indican que la resistencia por sí sola no puede explicar el aumento de V_{oc} .

15 La variación del cátodo de metal tiene un efecto mínimo sobre V_{oc} . Sin embargo, CuPcI con un cátodo de Ag muestra un aumento de J_{sc} y FF con respecto al dispositivo análogo con Al (CuPc2). No está claro por qué se observa tal efecto sobre J_{sc} y FF , mientras que V_{oc} es igual para ambos dispositivos. Alternativamente, para SubPc_{BCL}, FF disminuye para el dispositivo Ag (SubPc3) en comparación con el dispositivo de Al (SubPc4). Sin embargo, las células FV basadas en SubPc_{BCL}/C₆₀ tienen más de dos veces el V_{oc} de las células CuPc/C₆₀ convencionales, lo que resulta en más del doble de la eficiencia de conversión de energía de la célula. Mediante el uso de un material donante que absorbe fuertemente con una HOMO profunda, I_g y, en consecuencia, V_{oc} , aumenta sin una reducción concomitante de J_{sc} . Esto indica que I_g es probablemente un factor dominante en la determinación de V_{oc} en células de heterounión orgánicas.

25 A continuación se describen las características de un dispositivo FV usando SubPc_{BCL} como un material de tipo aceptor. Se dispusieron células fotovoltaicas sobre sustratos de vidrio recubiertos con ITO que se limpiaron con disolvente y se trataron con UV-ozono durante 10 minutos inmediatamente antes de cargarlas en una cámara de alto vacío ($\sim 3 \times 10^{-6}$ Torr). Los materiales orgánicos, SubPc_{BCL} (Aldrich), CuPc (Aldrich) y 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (BCP) (Aldrich) se purificaron mediante sublimación antes de su uso. Se utilizó material de cátodo de metal Al (Alfa Aesar) como se recibió. Los materiales se sometieron secuencialmente a evaporación térmica en vacío: CuPc (200 Å, 2 Å/seg), SubPc_{BCL} (130 Å, 1 Å/seg), BCP (100 Å, 1,5 Å/s) y Al (1000 Å, 2,5 Å/seg). El cátodo se evaporó a través de una máscara de sombra con aberturas de 1 mm de diámetro. Las características de corriente-tensión (JV) de las células FV se midieron bajo iluminación solar simulada AM 1.5G (Oriel Instruments) utilizando un medidor de fuente Keithley 2420 3A. Se utilizaron filtros de densidad neutra para variar la intensidad de la luz que se midió con un medidor de potencia óptica de banda ancha calibrado.

35 En la Figura 14 se muestran las características $J-V$ a 1 sol y se enumeran en la Tabla 6, lo que demuestra que los dispositivos de la invención se pueden preparar con materiales SubPc y que los materiales actúan como materiales de tipo aceptor. La baja eficiencia de conversión de la energía de los dispositivos es una consecuencia de los J_{sc} y FF bajos. Sin embargo, estos valores se pueden incrementar mediante la optimización del dispositivo.

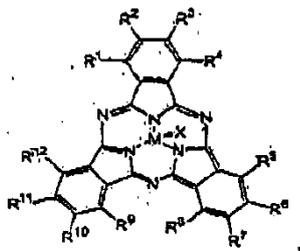
Tabla 6

J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
0,08	0,78	0,36	0,02

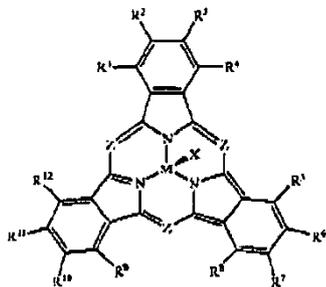
REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico, que comprende un ánodo,
un cátodo y
5 una heterounión plana, híbrida, mixta o masiva en capas entre el ánodo y el cátodo, comprendiendo la heterounión un material de tipo donante y un material de tipo aceptor,
en el que al menos uno del material del tipo donante y del material de tipo aceptor comprende un compuesto de subftalocianina, de subporfirina y/o de subporfirazina;

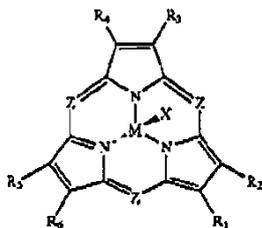
caracterizado porque el compuesto de subftalocianina es de la fórmula



- 10 en la que R_1 a R_{12} , M , y X se seleccionan cada uno independientemente, R_1 a R_{12} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo lineal, ramificado o cíclico, haluro, tioalquilo, tioarilo, arilsulfonilo, alquilsulfonilo, amino, alquilamino, arilamino, hidroxilo, alcoxi, acilamino, aciloxi, fenilo, carboxi, carboxoamido, carboalcoxi, acilo, sulfonilo, ciano y nitro y cualquiera de R_1 a R_{12} que son adyacentes pueden formar
15 parte de un anillo alifático o aromático condensado, en donde el anillo puede contener uno o más átomos distintos de carbono, M es boro y X es un grupo aniónico;
en el que el compuesto de subporfirina es de la fórmula



- 20 en la que R_1 a R_{12} , M , y X se seleccionan cada uno independientemente, R_1 a R_{12} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo lineal, ramificado o cíclico, haluro, tioalquilo, tioarilo, arilsulfonilo, alquilsulfonilo, amino, alquilamino, arilamino, hidroxilo, alcoxi, acilamino, aciloxi, fenilo, carboxi, carboxoamido, carboalcoxi, acilo, sulfonilo, ciano y nitro y cualquiera de R_1 a R_{12} que son adyacentes pueden formar
25 parte de un anillo alifático o aromático condensado, en donde el anillo puede contener uno o más átomos distintos de carbono, M es boro y X es un grupo aniónico y Z es N, CH, CR_{16} , en la que R_{16} se selecciona de entre el grupo que consiste en H, alquilo lineal, ramificado o cíclico, haluro, tioalquilo, tioarilo, arilsulfonilo, alquilsulfonilo, amino, alquilamino, arilamino, hidroxilo, alcoxi, acilamino, aciloxi, fenilo, carboxi, carboxoamido, carboalcoxi, acilo, sulfonilo, ciano y nitro; y
en el que el compuesto de subporfirazina es de la fórmula



- 30 en la que R_1 a R_6 , M , X y Z se seleccionan cada uno independientemente, R_1 a R_6 , se seleccionan de entre el grupo que consiste en H, alquilo lineal, ramificado o cíclico, haluro, tioalquilo, tioarilo, arilsulfonilo, alquilsulfonilo, amino, alquilamino, arilamino, hidroxilo, alcoxi, acilamino, aciloxi, fenilo, carboxi, carboxoamido, carboalcoxi, acilo, sulfonilo, ciano y nitro, M es boro y X es un grupo aniónico y Z es N, CH, CR_{16} , en la que R_{16} se selecciona de entre el grupo que consiste en H, alquilo lineal, ramificado o cíclico, haluro, tioalquilo, tioarilo, arilsulfonilo, alquilsulfonilo, amino, alquilamino, arilamino, hidroxilo, alcoxi, acilamino, aciloxi, fenilo, carboxi, carboxoamido, carboalcoxi, acilo, sulfonilo,
35

ciano y nitro.

2. El dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico de la reivindicación 1, en el que el material de tipo donante comprende el compuesto de subftalocianina, de subporfirina y/o de subporfirazina.

5 3. El dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico de la reivindicación 2, en el que el compuesto de subftalocianina, de subporfirina y/o de subporfirazina es un oligómero.

10 4. El dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico de la reivindicación 1, en el que X se selecciona entre el grupo que consiste en haluro, alcoxi, fenoxi, hidroxilo, arilo, fenilo y $\text{OCOCR}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}$, en el que R_{13} , R_{14} y R_{15} se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en H, alquilo lineal, ramificado o cíclico, haluro, tioalquilo, tioarilo, arilsulfonilo, alquilsulfonilo, amino, alquilamino, arilamino, hidroxilo, alcoxi, acilamino, aciloxi, fenilo, carboxi, carboxoamido, carboalcoxi, acilo, sulfonilo, ciano y nitro.

5. El dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico de la reivindicación 1, en el que el material de tipo aceptor comprende el compuesto de subftalocianina, de subporfirina y/o de subporfirazina.

6. El dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico de la reivindicación 1, en el que el dispositivo es una célula solar, una célula fotoeléctrica o un fotosensor.

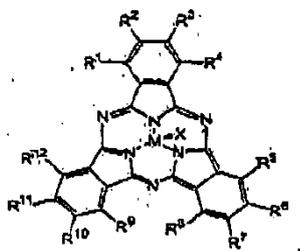
15 7. El dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico de la reivindicación 1, en el que el dispositivo es un fotodetector o fotosensor en el espectro visible.

8. Un procedimiento de preparación de una heterounión, en el que la heterounión comprende un material de tipo donante y un material de tipo aceptor, comprendiendo el procedimiento:

20 seleccionar un material de tipo donante que tiene un LUMO y un HOMO, seleccionar un material de subftalocianina o de subporfirina, sustituido con al menos un grupo sustituyente extractor de electrones o donante de electrones, en donde el grupo sustituyente modula el LUMO y HOMO del material de subftalocianina o de subporfirina, de tal manera que el material de subftalocianina o de subporfirina es un material de tipo aceptor para el material de tipo donante, y formar una heterounión a partir de los materiales de tipo donante y aceptor, en donde el compuesto de subftalocianina comprende boro, o

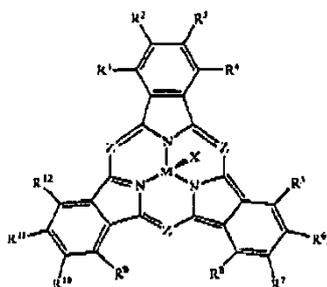
25 seleccionar un material de tipo aceptor, seleccionar un material de subftalocianina, de subporfirina o de subporfirazina, sustituido con al menos un grupo sustituyente extractor de electrones o donante de electrones, en el que el grupo sustituyente modula el LUMO y HOMO del material de subftalocianina, de subporfirina o de subporfirazina, de tal manera que el material de subftalocianina, de subporfirina o de subporfirazina es un material de tipo donante para el material de tipo aceptor, y formar una heterounión a partir de los materiales de tipo donante y aceptor, en donde al menos uno del material de tipo donante y del material de tipo aceptor comprende un compuesto de subftalocianina, de subporfirina y/o de subporfirazina;

caracterizado porque el compuesto de subftalocianina es de la fórmula



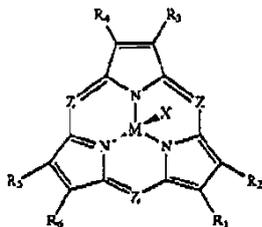
35 en la que R_1 a R_{12} , M, y X se seleccionan cada uno independientemente, R_1 a R_{12} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo lineal, ramificado o cíclico, haluro, tioalquilo, tioarilo, arilsulfonilo, alquilsulfonilo, amino, alquilamino, arilamino, hidroxilo, alcoxi, acilamino, aciloxi, fenilo, carboxi, carboxoamido, carboalcoxi, acilo, sulfonilo, ciano y nitro y cualquiera de R_1 a R_{12} que son adyacentes pueden formar parte de un anillo alifático o aromático condensado, en donde el anillo puede contener uno o más átomos

40 distintos de carbono, M es boro y X es un grupo aniónico; en el que el compuesto de subporfirina es de la fórmula



5 en la que R_1 a R_{12} , M, y X se seleccionan cada uno independientemente, R_1 a R_{12} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo lineal, ramificado o cíclico, haluro, tioalquilo, tioarilo, arilsulfonilo, alquilsulfonilo, amino, alquilamino, arilamino, hidroxilo, alcoxi, acilamino, aciloxi, fenilo, carboxi, carboxoamido, carboalcoxi, acilo, sulfonilo, ciano y nitro y cualquiera de R_1 a R_{12} que son adyacentes pueden formar parte de un anillo alifático o aromático condensado, en donde el anillo puede contener uno o más átomos distintos de carbono, M es boro y X es un grupo aniónico y Z es N, CH, CR_{16} , en la que R_{16} se selecciona de entre el grupo que consiste en H, alquilo lineal, ramificado o cíclico, haluro, tioalquilo, tioarilo, arilsulfonilo, alquilsulfonilo, amino, alquilamino, arilamino, hidroxilo, alcoxi, acilamino, aciloxi, fenilo, carboxi, carboxoamido, carboalcoxi, acilo, sulfonilo, ciano y nitro; y

10 en el que el compuesto de subporfirazina es de la fórmula



15 en la que R_1 a R_6 , M, X y Z se seleccionan cada uno independientemente, R_1 a R_6 , se seleccionan de entre el grupo que consiste en H, alquilo lineal, ramificado o cíclico, haluro, tioalquilo, tioarilo, arilsulfonilo, alquilsulfonilo, amino, alquilamino, arilamino, hidroxilo, alcoxi, acilamino, aciloxi, fenilo, carboxi, carboxoamido, carboalcoxi, acilo, sulfonilo, ciano y nitro, M es boro y X es un grupo aniónico tal como se ha definido anteriormente, y Z es N, CH, CR_{16} , en la que R_{16} se selecciona de entre el grupo que consiste en H, alquilo lineal, ramificado o cíclico, haluro, tioalquilo, tioarilo, arilsulfonilo, alquilsulfonilo, amino, alquilamino, arilamino, hidroxilo, alcoxi, acilamino, aciloxi, fenilo, carboxi, carboxoamido, carboalcoxi, acilo, sulfonilo, ciano y nitro.

20

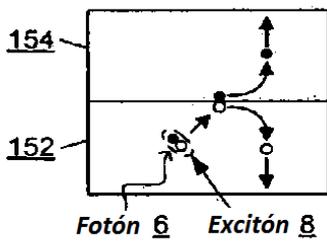
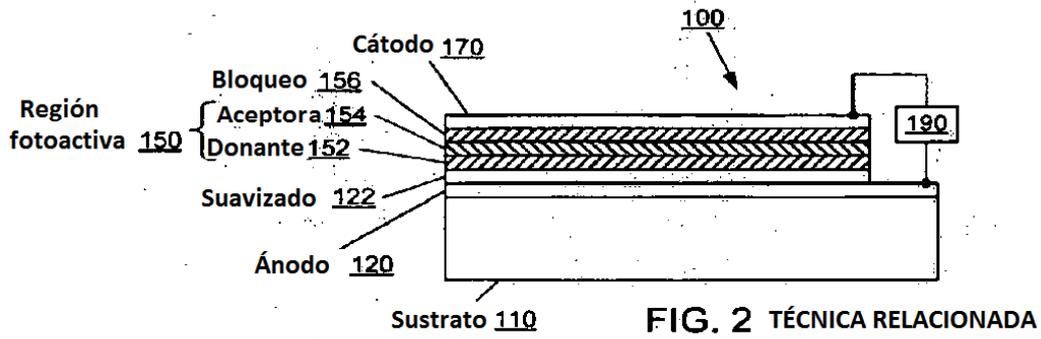
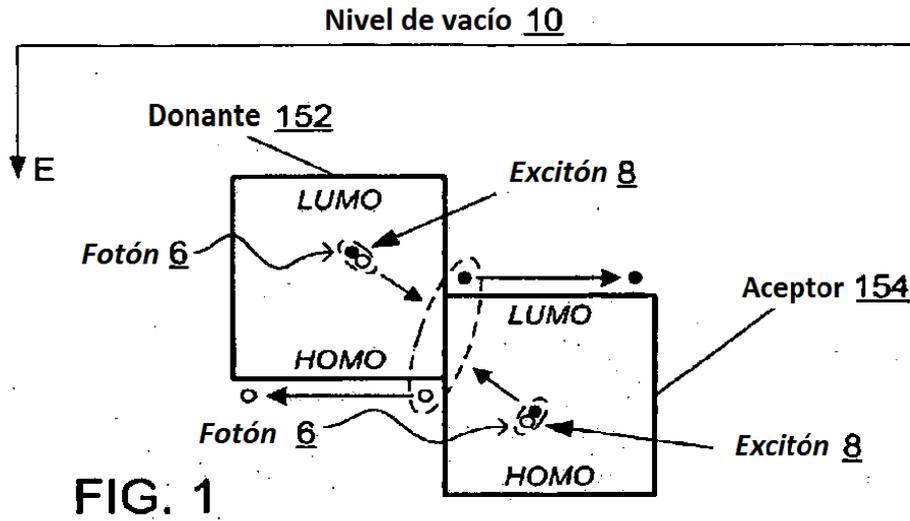


FIG. 3

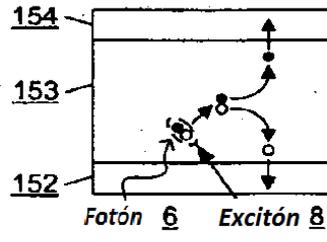


FIG. 4

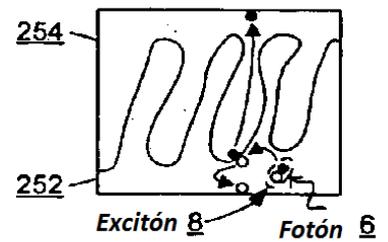
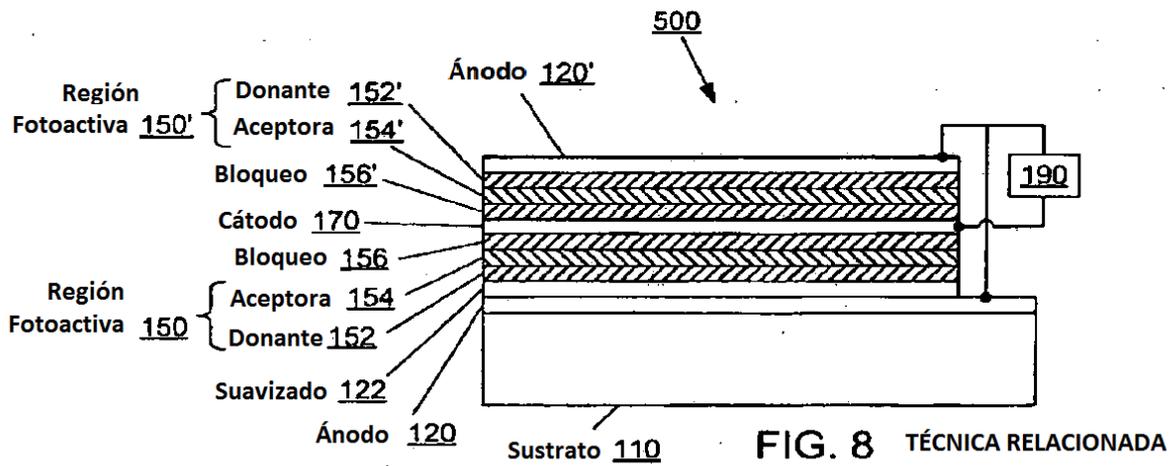
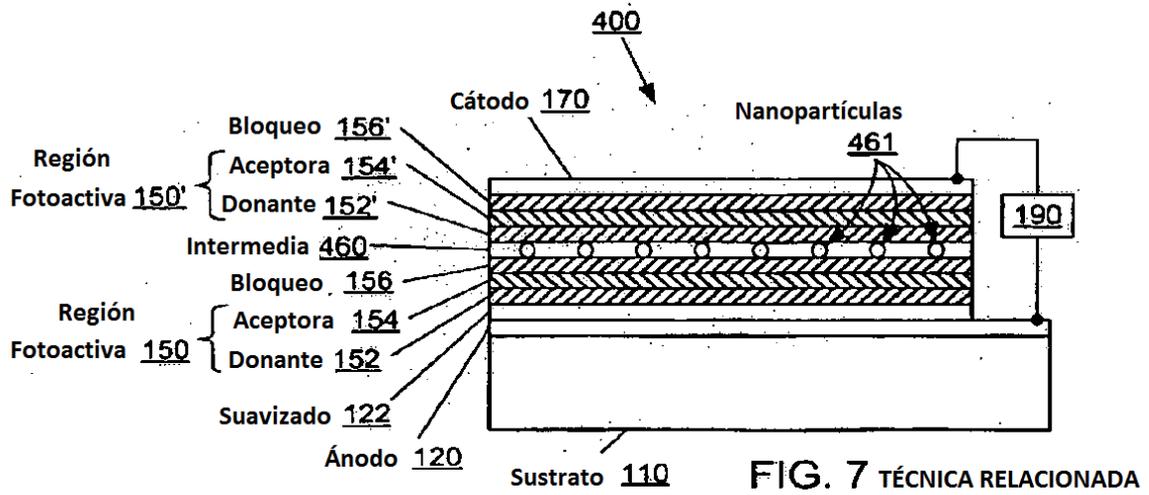
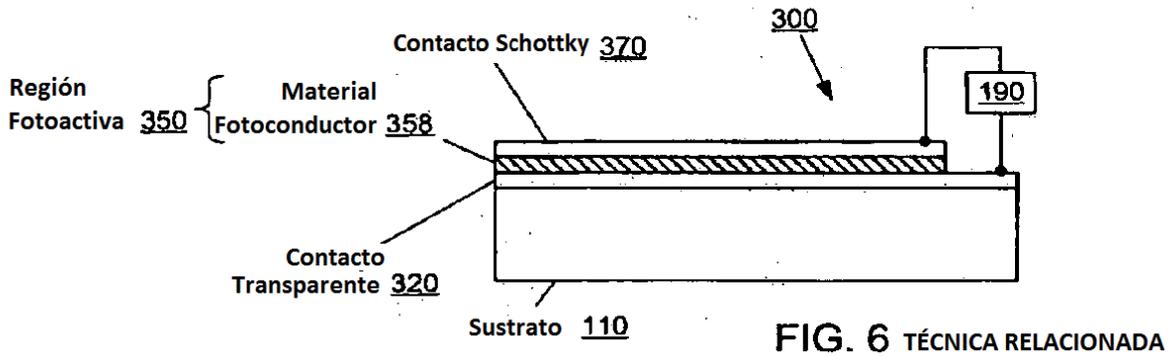


FIG. 5



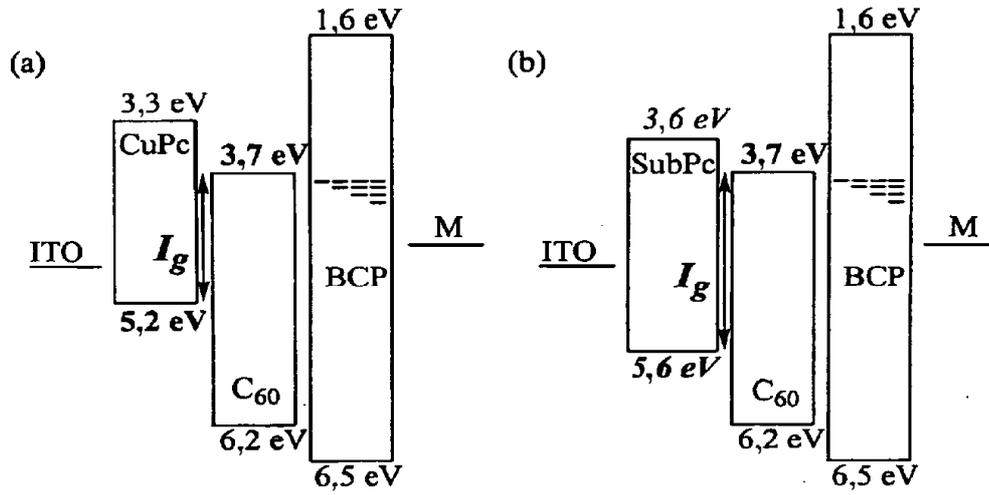


FIG. 9

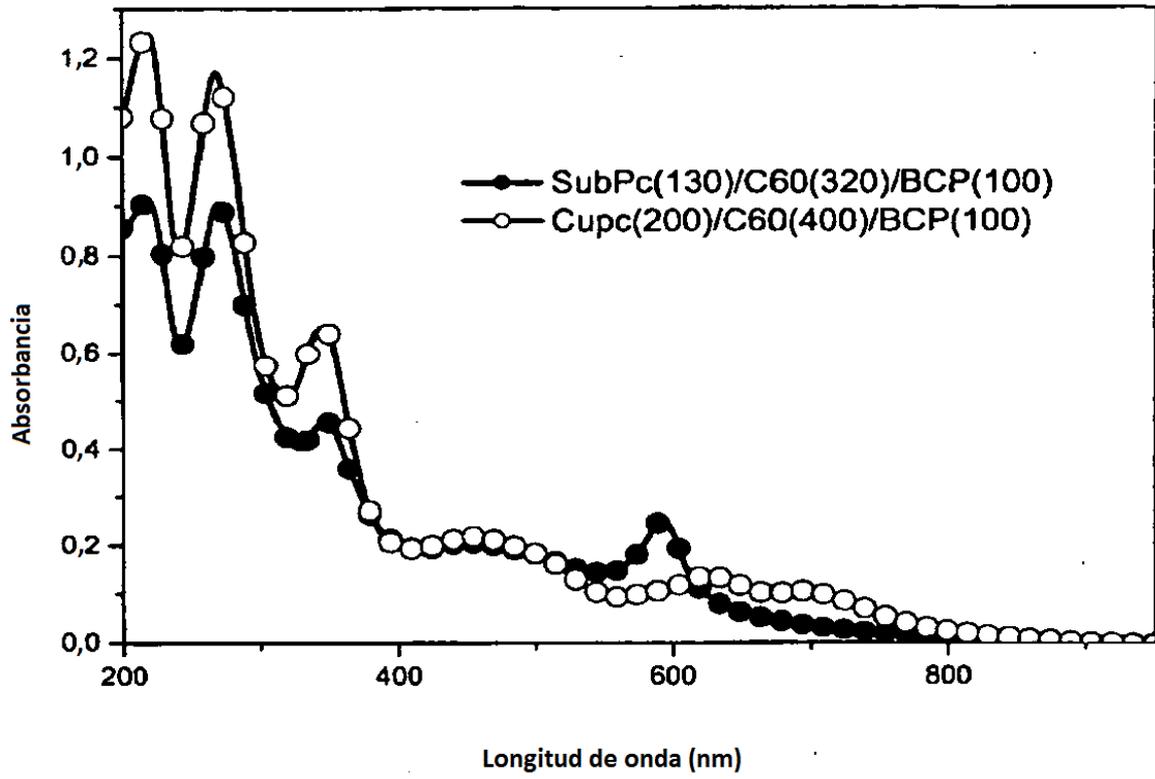


FIG. 10

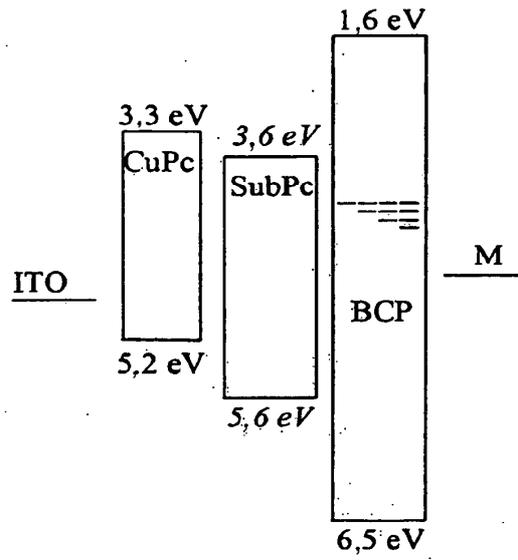


Fig. 11

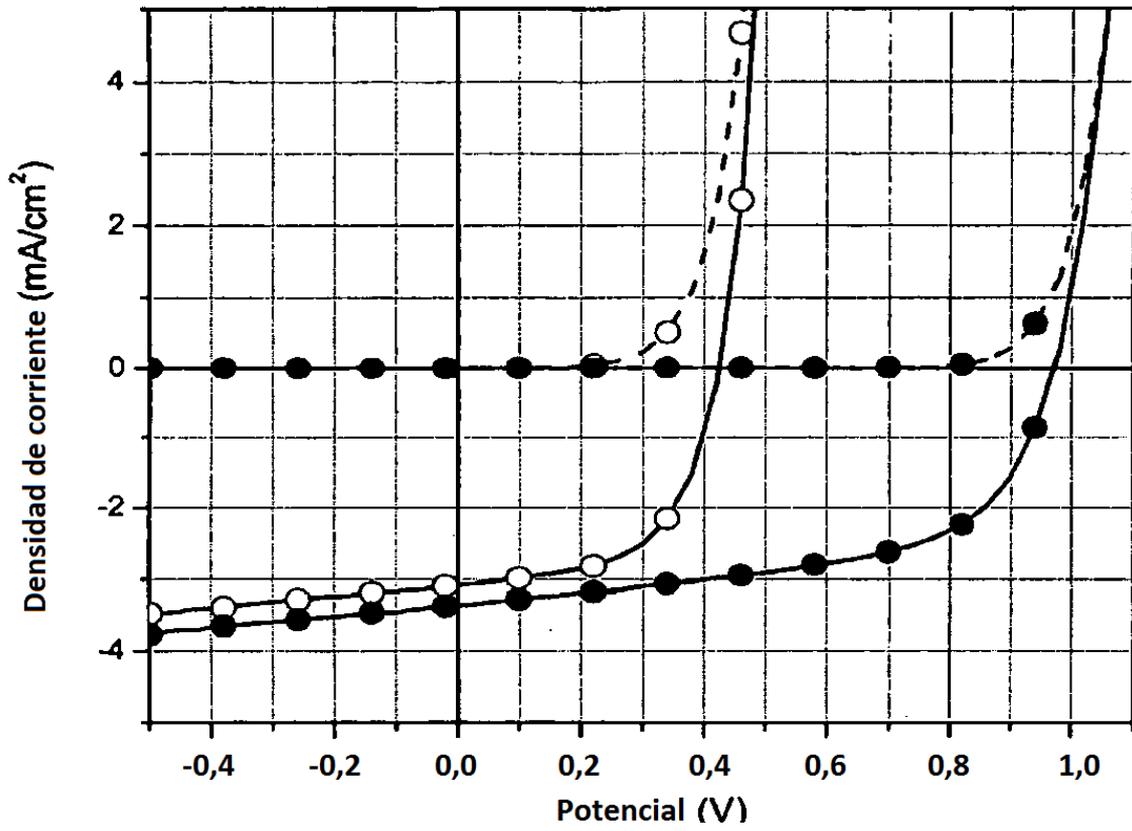


Fig. 12

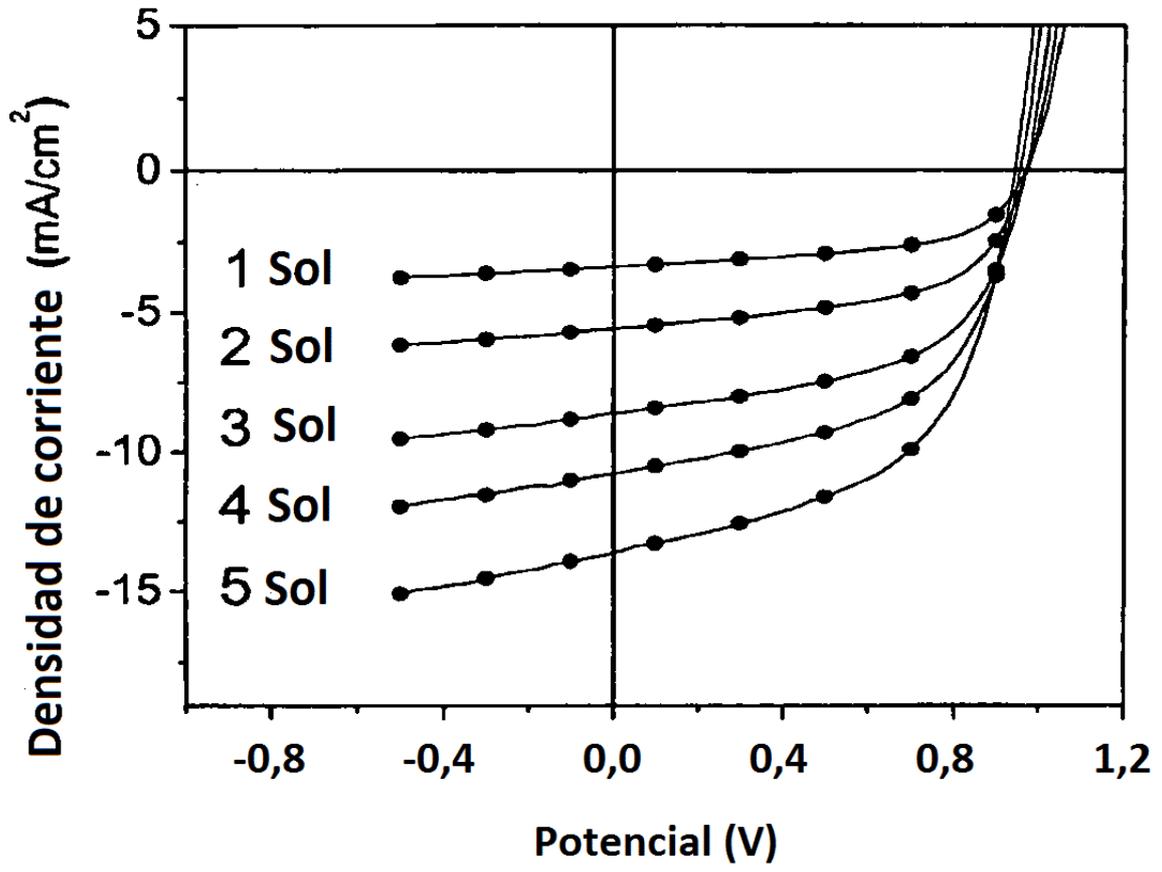


Fig. 13

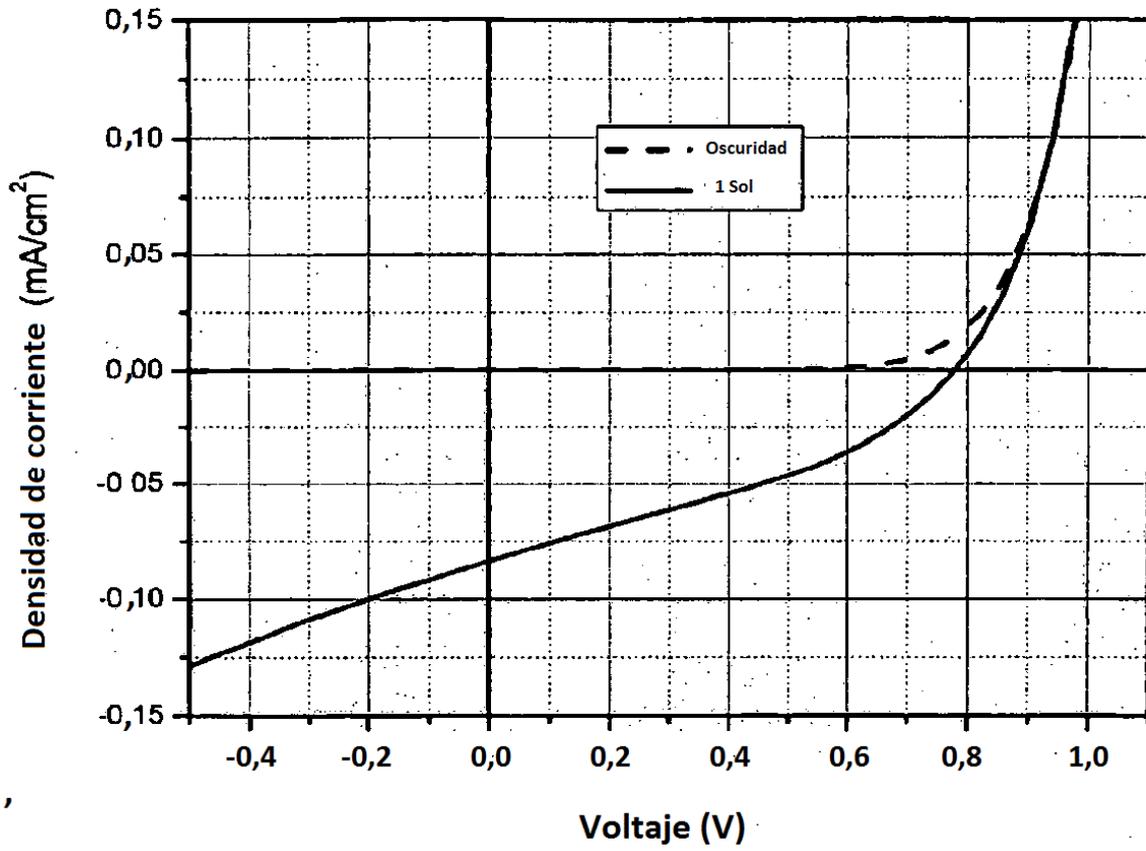


Fig. 14