

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 362**

51 Int. Cl.:

H01L 51/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2000 E 00978656 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2015 EP 1234338**

54 Título: **Dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico con una capa de bloqueo de excitones**

30 Prioridad:

26.11.1999 US 449801

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

08.05.2015

73 Titular/es:

**THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY
(100.0%)**

**P.O. BOX 36
PRINCETON, NJ 08544-0036, US**

72 Inventor/es:

**FORREST, STEPHEN, R.;
BULOVIC, VLADIMIR y
PEUMANS, PETER**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 535 362 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

Dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico con una capa de bloqueo de excitones

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere en general a los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles de película delgada orgánicos. De manera más específica, esta se dirige a dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos, por ejemplo, células solares y fotodetectores de espectro visible, que tienen una capa de bloqueo de excitones.

10

Antecedentes de la invención

Los dispositivos optoelectrónicos dependen de las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales para o bien producir o bien detectar la radiación electromagnética de forma electrónica o para generar electricidad a partir de la radiación electromagnética ambiente. Los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles convierten radiación electromagnética en electricidad. Las células solares, que también se conocen como dispositivos fotovoltaicos (FV), se usan de manera específica para generar potencia eléctrica. Los dispositivos FV se usan para accionar cargas que consumen potencia para proporcionar, por ejemplo, iluminación, calefacción, o para operar equipo electrónico tal como ordenadores o equipo de supervisión o de comunicaciones a distancia. Estas aplicaciones de generación de potencia también comportan a menudo la carga de baterías u otros dispositivos de almacenamiento de energía de tal modo que la operación del equipo puede continuar cuando no hay disponible iluminación directa alguna a partir del sol u otras fuentes de luz ambiente. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "carga resistiva" hace referencia a cualquier dispositivo, equipo o sistema de consumo o de almacenamiento de potencia.

15

20

25

30

35

40

Tradicionalmente, los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles se han construido de un número de *semiconductores* inorgánicos, por ejemplo, silicio cristalino, policristalino y amorfo, arseniuro de galio, telurio de cadmio y otros. En el presente documento, la expresión "semiconductor" denota unos materiales que pueden conducir electricidad cuando se inducen portadores de carga mediante excitación térmica o electromagnética. La expresión "fotoconductor" se refiere en general al proceso en el que se absorbe energía radiante electromagnética y, de ese modo, se convierte en energía de excitación de portadores de carga eléctrica de tal modo que los portadores pueden conducir, es decir, transportar, carga eléctrica en un material. Las expresiones "fotoconductor" y "material fotoconductor" se usan en el presente documento para hacer referencia a materiales semiconductores que se eligen por su propiedad de absorción de radiación electromagnética de unas energías espectrales seleccionadas para generar portadores de carga eléctrica. Las células solares están caracterizadas por la eficiencia con la que estas pueden convertir la potencia solar incidente en una potencia eléctrica útil. Los dispositivos que utilizan silicio cristalino o amorfo dominan las aplicaciones comerciales y algunos han conseguido unas eficiencias de un 23 % o más grandes. No obstante, los dispositivos basados en materiales cristalinos eficientes, en especial de gran área superficial, son difíciles y costosos de producir debido a los problemas inherentes en la producción de cristales grandes sin unos defectos significativos que deterioren de la eficiencia. Por otro lado, los dispositivos de silicio amorfo de alta eficiencia aún adolecen de problemas con la estabilidad. Las células de silicio amorfo comercialmente disponibles en la actualidad tienen unas eficiencias estabilizadas entre un 4 y un 8 %. Esfuerzos más recientes se han centrado en el uso de células fotovoltaicas orgánicas para conseguir unas eficiencias de conversión fotovoltaica aceptables con unos costes de producción económicos.

45

50

Por lo general, los dispositivos FV tienen la propiedad de que, cuando estos están conectados de un lado a otro de una carga y se irradian mediante luz, estos producen un voltaje fotogenerado. Cuando se irradia sin carga electrónica externa alguna, un dispositivo FV genera su máximo voltaje posible, V de circuito abierto, o V_{OC} . Si un dispositivo FV se irradia con sus contactos eléctricos cortocircuitados, se produce una corriente de cortocircuito, o I_{SC} , máxima. Cuando se usa en la práctica para generar potencia, un dispositivo FV se conecta a una carga resistiva finita y la salida de potencia viene dada por el producto de corriente y voltaje, $I \times V$. La máxima potencia total que se genera por un dispositivo FV es inherentemente incapaz de superar el producto, $I_{SC} \times V_{OC}$. Cuando el valor de carga se optimiza para una máxima extracción de potencia, la corriente y el voltaje tienen, respectivamente, unos valores $I_{m\acute{a}x}$ y $V_{m\acute{a}x}$. Un factor de calidad para las células solares es el *factor de relleno* ff , que se define como:

$$ff = \frac{I_{m\acute{a}x} V_{m\acute{a}x}}{I_{SC} V_{OC}} \quad (1)$$

55

en la que ff es siempre menor que 1 debido a que, durante el uso real, I_{SC} y V_{OC} nunca se obtienen de forma simultánea. Sin embargo, a medida que ff se aproxima a 1, el dispositivo es más eficiente.

60

Cuando una radiación electromagnética de una energía apropiada es incidente sobre un material orgánico semiconductor, por ejemplo, un material de cristal molecular orgánico (OMC, *organic molecular crystal*), o un polímero, un fotón puede absorberse para producir un estado molecular excitado. Esto se representa de forma simbólica como $S_0 + h\nu \Rightarrow S_0^*$. En el presente caso, S_0 y S_0^* denotan unos estados moleculares no excitado y

excitado, respectivamente. Esta absorción de energía está asociada con la promoción de un electrón desde un estado de enlace en la banda de valencia, que puede ser un enlace π , a la banda de conducción, que puede ser un enlace π^* , o de forma equivalente, la promoción de un hueco desde la banda de conducción a la banda de valencia. En los fotoconductores de película delgada orgánicos, se cree en general que el estado molecular generado es un excitón, es decir, un par de electrón - hueco en un estado de enlace que se transporta como una cuasipartícula. Los excitones pueden tener un periodo de vida apreciable antes de una recombinación geminada, que hace referencia al proceso de que el electrón y el hueco originales se recombinen uno con otro en contraposición a la recombinación con huecos o electrones a partir de otros pares. Para producir una fotocorriente, el par de electrón - hueco ha de quedar separado. Si las cargas no se separan, estas pueden recombinarse en un proceso de recombinación de geminación, que también se conoce como *desactivación*, o bien de forma radiativa -- volviendo a emitir luz de una energía inferior a la de la luz incidente -, o bien de forma no radiativa -- con la producción de calor.

Ninguno de estos resultados es deseable en un dispositivo optoelectrónico fotosensible. A pesar de que la ionización, o disociación, de excitones no se entiende completamente, en general se cree que esta tiene lugar en los defectos, impurezas, contactos, superficies de contacto u otras inhomogeneidades. Con frecuencia, la ionización tiene lugar en el campo eléctrico que se induce en torno a un defecto en el cristal, que se denota, M. Esta reacción se denota $S_0^* + M \Rightarrow e^- + h^+$. Si la ionización tiene lugar en un defecto aleatorio en una región de material sin un campo eléctrico global, probablemente se recombinará un par de electrón - hueco generado. Para conseguir una fotocorriente útil, el electrón y el hueco han de captarse por separado en electrodos opuestos respectivos, a los que con frecuencia se hace referencia como contactos. La disociación de excitones tiene lugar o bien en regiones de campo eléctrico elevado por emisión de campo, o bien en una superficie de contacto entre, por ejemplo, materiales de tipo donador y de tipo aceptor tales como ftalocianina de cobre (CuPc) y bis-bencimidazol 3,4,9,10-perileno-tetracarboxílico (PTCBI), mediante transferencia de carga. Esto último puede verse como una reacción química exotérmica, es decir, una reacción en la que una cierta energía se libera como energía de vibración. Esta reacción tiene lugar debido a que la separación energética de los excitones disociados, es decir, la diferencia de energía entre el electrón libre en, por ejemplo, PTCBI, y el hueco libre en, por ejemplo, CuPc, es más pequeña que la energía del excitón antes de la disociación.

Los campos eléctricos o inhomogeneidades en un contacto pueden dar lugar a que un excitón se desactive en lugar de disociarse, dando como resultado una no contribución neta a la corriente. Por lo tanto, se desea mantener los excitones fotogenerados lejos de los contactos. Esto tiene el efecto de limitar la difusión de excitones a la región cerca de la unión de tal modo que el campo eléctrico asociado con la unión tiene una oportunidad aumentada de separar los portadores de carga que se liberan mediante la disociación de los excitones cerca de la unión.

En el presente caso, deberían apreciarse algunas de las distinciones entre los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos (OPOD, *organic photosensitive optoelectronic device*) y los dispositivos emisores de luz orgánicos (OLED, *organic light emitting device*). En un OLED, se aplica una polarización a un dispositivo para producir un flujo de huecos y electrones al interior de un dispositivo. En los OLED, en general se forman excitones que, con el tiempo, pueden recombinarse o bien de forma radiativa o bien de forma no radiativa. En los OLED, la máxima recombinación radiativa es el resultado deseado. En los OPOD, la máxima generación y disociación de excitones es el resultado deseado. Los diferentes objetivos de los dispositivos conducen a una selección diferente de los materiales y los espesores de capa. Los materiales fotosensibles de OPOD se eligen por sus propiedades de absorción mientras que los materiales fotoluminescentes para los OLED se eligen por sus propiedades de emisión.

Para producir unos campos eléctricos generados de forma interna que ocupen un volumen sustancial, el método habitual es yuxtaponer dos capas de material con unas propiedades conductoras seleccionadas de forma apropiada, en especial con respecto a su distribución de estados de energía cuántica molecular. La superficie de contacto de estos dos materiales se denomina una heterounión fotovoltaica. En la teoría tradicional de semiconductores, los materiales para formar heterouniones FV se han denotado como que son en general o bien de tipo *n*, o *donador*, o bien de tipo *p*, o *aceptor*. En el presente caso, tipo *n* denota que el tipo de portador mayoritario es el electrón. Esto podría verse como que el material tiene muchos electrones en unos estados de energía relativamente libre. El tipo *p* denota que el tipo de portador mayoritario es el hueco. Tal material tiene muchos huecos en unos estados de energía relativamente libre. El tipo de la concentración de portadores mayoritarios fundamentales, es decir, no fotogenerados, depende principalmente de un dopado no deliberado mediante defectos o impurezas. El tipo y la concentración de las impurezas determinan el valor de la energía, o nivel, de Fermi en el interior de la brecha entre el orbital molecular ocupado más alto (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) y el orbital molecular no ocupado más bajo (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*), que se denomina la brecha de HOMO - LUMO. La energía de Fermi caracteriza la ocupación estadística de los estados de energía cuántica molecular que se denota por el valor de energía para el cual la probabilidad de ocupación es igual a $\frac{1}{2}$. Una energía de Fermi cerca de la energía de LUMO indica que los electrones son el portador predominante. Una energía de Fermi cerca de la energía de HOMO indica que los huecos son el portador predominante. Por consiguiente, la energía de Fermi es una propiedad caracterizadora primaria de los semiconductores tradicionales y la heterounión FV prototípica ha sido tradicionalmente la superficie de contacto *p - n*.

Además de las concentraciones de portadores libres relativas, una propiedad significativa en los semiconductores orgánicos es la movilidad de los portadores. La movilidad mide la facilidad con la que un portador de carga puede

5 moverse a través de un material conductor en respuesta a un campo eléctrico. En contraposición a las concentraciones de portadores libres, la movilidad de los portadores está determinada en gran parte por propiedades intrínsecas del material orgánico tales como la periodicidad y la simetría del cristal. Una simetría y una periodicidad apropiadas pueden producir un solapamiento de función de onda cuántica más alto de los niveles de HOMO produciendo una movilidad de huecos más alta o, de forma similar, un solapamiento más alto de los niveles de LUMO para producir una movilidad de electrones más alta. Además, la naturaleza de donador o de aceptor de un semiconductor orgánico, por ejemplo, dianhídrido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCDA), puede estar en conflicto con la movilidad más alta de los portadores. Por ejemplo, a pesar de que los argumentos químicos sugieren un carácter de donador, o de tipo n, para el PTCDA, los experimentos indican que las movilidades de huecos superan las movilidades de electrones en varios órdenes de magnitud de tal modo que la movilidad de huecos es un factor crítico. El resultado es que puede que las predicciones de configuraciones de los dispositivos a partir de criterios de donador / aceptor no se vean corroboradas por el rendimiento real de los dispositivos. Debido a estas propiedades electrónicas únicas de los materiales orgánicos, en lugar de designarlos como "tipo p" o "tipo aceptor" y "tipo n" o "tipo donador", se usa con frecuencia la nomenclatura de "capa de transporte de huecos" (HTL, *hole transporting layer*) o "capa de transporte de electrones" (ETL, *electron transporting layer*). En este esquema de designación, una ETL será de forma preferente conductora de electrones y una HTL será de forma preferente transportadora de huecos. La expresión "rectificador" denota, entre otras cosas, que una superficie de contacto tiene una característica de conducción asimétrica, es decir, la superficie de contacto soporta el transporte de carga electrónica preferiblemente en un sentido. La rectificación está asociada normalmente con un campo eléctrico incorporado que tiene lugar en la heterounión entre unos materiales seleccionados de forma apropiada.

15 Los *electrodos*, o *contactos*, que se usan en un dispositivo optoelectrónico fotosensible son una consideración importante. En un dispositivo optoelectrónico fotosensible, se desea permitir que se admita la cantidad máxima de radiación electromagnética ambiente a partir del exterior del dispositivo en la región interior activa de forma fotoconductora. Es decir, se desea llevar la radiación electromagnética a donde esta pueda convertirse en electricidad mediante una absorción fotoconductora. A menudo, esto dicta que por lo menos uno de los contactos eléctricos debería ser mínimamente absorbente y mínimamente reflector de la radiación electromagnética incidente. Es decir, tal contacto debería sustancialmente transparente. Cuando se usa en el presente documento, las expresiones "electrodo" y "contacto" hacen referencia solo a capas que proporcionan un medio para la entrega de potencia fotogenerada a un circuito externo o proporcionar un voltaje de polarización al dispositivo. Es decir, un electrodo, o contacto, proporciona la superficie de contacto entre las regiones activas de forma fotoconductora de un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico y un hilo, un cable, una pista u otros medios para transportar los portadores de carga hasta o desde el circuito externo. La expresión "*capa de transferencia de carga*" se usa en el presente documento para hacer referencia a unas capas similares a, pero diferentes de, los electrodos, ya que una capa de transferencia de carga solo entrega portadores de carga de una subsección de un dispositivo optoelectrónico a la subsección adyacente. Tal como se usa en el presente documento, se dice que una capa de material o una secuencia de varias capas de diferentes materiales es "transparente" cuando la capa o capas permiten que por lo menos un 50 % de la radiación electromagnética ambiente en las longitudes de onda relevantes se transmita a través de la capa o capas. De forma similar, se dice que las capas que permiten una cierta transmisión, si bien menor que un 50 %, de radiación electromagnética ambiente en las longitudes de onda relevantes, son "semi-transparentes".

25 Por lo general, los electrodos o contactos son metales o "sustitutos de metal". En el presente documento la expresión "metal" se usa para abarcar tanto materiales compuestos por un metal elementalmente puro, por ejemplo, Mg, como también aleaciones de metales que son unos materiales compuestos por dos o más metales elementalmente puros, por ejemplo, Mg y Ag juntos, que se denotan Mg : Ag. En el presente caso, la expresión "sustituto de metal" hace referencia a un material que no es un metal dentro de la definición normal, pero que tiene las propiedades de tipo metal que se desean en determinadas aplicaciones apropiadas. Los sustitutos de metal de uso común para electrodos y capas de transferencia de carga incluirían semiconductores de banda prohibida amplia dopados, por ejemplo, óxidos conductores transparentes tal como óxido de indio - estaño (ITO), óxido de galio - indio - estaño (GITO) y óxido de zinc - indio - estaño (ZITO). En particular, el ITO es un semiconductor n+ degenerado sumamente dopado con una banda prohibida óptica de aproximadamente 3,2 eV que lo vuelve transparente a unas longitudes de onda más grandes que aproximadamente 390 nm (3900 Å). Otro material de sustituto de metal adecuado es el polímero conductor transparente polianilina (PANI) y sus parientes químicos. Los sustitutos de metal pueden seleccionarse adicionalmente de entre una amplia gama de materiales no metálicos, en donde se pretende que la expresión "no metálico" abarque una amplia gama de materiales con la condición de que el material se encuentre libre de metal en su forma química no combinada. Cuando un metal se encuentra presente en su forma química no combinada, o bien solo o bien en combinación con otros uno o más metales como una aleación, como alternativa puede hacerse referencia al metal como que está presente en su forma metálica o como que es un "metal libre". Por lo tanto, a veces puede hacerse referencia a los electrodos de sustituto de metal de la presente invención como "libre de metal" en donde se pretende de forma expresa que la expresión "libre de metal" abarque un material libre de metal en su forma química no combinada. Por lo general, los metales libres tienen una forma de enlace metálico en la que puede pensarse como un tipo de enlace químico que resulta de un mar de electrones de valencia que son libres de moverse en una banda de conducción electrónica por toda la estructura de metal. A pesar de que los sustitutos de metal pueden contener constituyentes de metal, estos son "no metálicos" en varias bases. Estos no son metales libres puros ni son aleaciones de metales libres. Cuando se encuentran

presentes metales en su forma metálica, la banda de conducción electrónica tiende a proporcionar, de entre otras propiedades metálicas, una alta conductividad eléctrica así como una alta reflectividad para la radiación óptica.

5 Una configuración de dispositivo fotovoltaico típica de la técnica anterior es la célula de bicapa orgánica. En la célula de bicapa, la separación de carga tiene lugar de forma predominante en la heterounión orgánica. El potencial incorporado está determinado por la diferencia de energía de brecha de HOMO - LUMO entre los dos materiales que entran en contacto para formar la heterounión. Los niveles de energía de HOMO - LUMO para una heterounión de este tipo se ilustran de forma esquemática en la figura 1 en la que 101 representa un ánodo, 102 representa una capa HTL, 103 representa una capa ETL y 104 representa un cátodo. El desplazamiento de la brecha de HOMO - LUMO entre la HTL y la ETL produce un campo eléctrico en torno a la superficie de contacto de HTL / ETL.

15 En el presente documento, la expresión "cátodo" se usa de la siguiente forma. En un dispositivo FV no apilado o una unidad individual de un dispositivo FV apilado bajo irradiación ambiente y conectado con una carga resistiva y sin voltaje aplicado de forma externa alguno, por ejemplo, una célula solar, los electrones se mueven al cátodo desde el material fotoconductor adyacente. De forma similar, la expresión "ánodo" se usa en el presente documento de tal modo que, en una célula solar bajo iluminación, los huecos se mueven al ánodo desde el material fotoconductor adyacente, lo que es equivalente a que los electrones se muevan de la forma opuesta. Se observará que, tal como se usan las expresiones en el presente documento, los ánodos y los cátodos pueden ser electrodos o capas de transferencia de carga.

20 Por lo general, los dispositivos FV orgánicos tienen un rendimiento cuántico (la relación de fotones que se absorben con respecto a los pares de portadores que se generan, o la eficiencia de la conversión de radiación electromagnética en electricidad) relativamente bajo, que es del orden de un 1 % o menor. Se cree que esto es, en parte, debido a la naturaleza de segundo orden del proceso fotoconductor intrínseco, es decir, la generación de portadores requiere la generación, la difusión y la ionización de excitones, tal como se ha descrito en lo que antecede. Con el fin de aumentar estos rendimientos, son deseables unos materiales y unas configuraciones de dispositivo que puedan potenciar el un rendimiento cuántico y, por lo tanto, la eficiencia de conversión de potencia.

30 Thompson y col. en la solicitud de patente de EE. UU. con Nº de serie 09/311.126 para "*Very High Efficiency Organic Light Emitting Devices Based on Electrophosphorescence*" han descrito el uso de una capa de bloqueo de excitones para confinar los excitones a la capa de emisión en un dispositivo emisor de luz orgánico (OLED) con el fin de aumentar la eficiencia de los dispositivos. En el contexto de la presente invención, una EBL está caracterizada por su capacidad de evitar la difusión de excitones a partir de una capa orgánica adyacente al interior o a través de la EBL.

35 Los documentos "*Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques*", *Chemical Reviews*. Vol. 97, Nº 6, 1997 (en lo sucesivo en el presente documento, Forrest, Chem. Rev. 1997) y Arbour, C., Armstrong, N. R., Brina, R., Collins, G., Danziger, J. P., Lee, P., Nebesny, K. W., Pankow, J., Waite, S., "*Surface Chemistries and Photoelectrochemistries of Thin Film Molecular Semiconductor Materials*", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1990, 183, 307, (en lo sucesivo en el presente documento, Arbour y col.), divulgan que podría usarse una alternancia de pilas de múltiples capas delgadas de fotoconductores de tipo similar para potenciar la eficiencia de captación de portadores fotogenerados frente a la que usa una estructura de única capa. Además, estas fuentes describen unas estructuras de pozo cuántico múltiple (MQW, *multiple quantum well*) en las que tienen lugar unos efectos de tamaño cuántico cuando los espesores de capa se vuelven comparables a las dimensiones de los excitones.

Sumario y objetos de la invención

50 Han de tenerse en mente varias directrices en el diseño de un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico eficiente. Se desea que la longitud de difusión de excitones, L_D , sea más grande que o comparable al espesor de capa, L , debido a que se cree que la mayor parte de la disociación de excitones tendrá lugar en una superficie de contacto. Si L_D es menor que L , entonces muchos excitones pueden recombinarse antes de la disociación. Se desea adicionalmente que el espesor de material fotoconductor total sea del orden de la longitud de absorción de radiación electromagnética, $1/\alpha$ (en la que α es el coeficiente de absorción), de tal modo que casi la totalidad de la radiación incidente sobre la célula solar se absorba para producir excitones. No obstante, el espesor no debería ser tan grande en comparación con la medida de los campos eléctricos de heterounión como para que se generen muchos excitones en una región libre de campo. Una razón para esto es que los campos ayudan a disociar los excitones. Otra razón es que, si un excitón se disocia en una región libre de campo, es más probable que este experimente una recombinación, o desactivación, de geminación y no contribuya en absoluto a la fotocorriente. Además, pueden existir campos eléctricos en las superficies de contacto de electrodo / semiconductor. Estos campos en las superficies de contacto de electrodo también pueden promover la desactivación de excitones. Además, el espesor de capa fotoconductor debería ser tan delgado como sea posible para evitar una resistencia en serie excesiva debido a la elevada resistividad volumétrica de los semiconductores orgánicos.

65 Por otro lado, otra consideración compensatoria es que, a medida que aumenta la separación entre la superficie de contacto de disociación de excitones y los electrodos adyacentes, la región de campo eléctrico en torno a la

superficie de contacto tendrá un valor más alto a lo largo de un volumen más grande. Debido a que la absorción de la luz aumenta con una intensidad de campo eléctrico creciente, más excitones se generarán. Así mismo, los campos eléctricos más altos también promoverán una disociación de excitones más rápida.

5 Se ha sugerido que un medio para eludir la limitación de longitud de difusión es usar células delgadas con unas superficies de contacto múltiples o sumamente plegadas, tal como puede conseguirse usando materiales con nanotexturas, mezclas de polímeros, superficies de contacto repetidas muy poco separadas, o sitios de disociación espacialmente distribuidos. Hasta la fecha, ninguna de estas propuestas ha conducido a una mejora significativa en el rendimiento global de las células solares, en particular a unas intensidades de iluminación altas.

10 Por consiguiente, en la presente invención se han conseguido unas eficiencias cuánticas internas y externas más altas por la inclusión en los OPOD de una o más capas de bloqueo de excitones (EBL, *exciton blocking layer*) para confinar los excitones fotogenerados a la región cerca de la superficie de contacto de disociación y evitar la desactivación de excitones parásita en una superficie de contacto fotosensible orgánica / electrodo. Además de limitar el volumen a lo largo del cual los excitones pueden difundirse, una EBL también puede actuar como una barrera frente a la difusión para las sustancias que se introducen durante la deposición de los electrodos. En algunas circunstancias, una EBL puede hacerse lo bastante gruesa para llenar los poros o defectos por cortocircuito que, de lo contrario, podrían volver no funcional un OPOD. Por lo tanto, una capa de bloqueo de excitones puede ayudar a proteger capas orgánicas frágiles frente al daño que se produce cuando se depositan electrodos sobre los materiales orgánicos.

25 Se cree que las EBL que comprenden la presente invención obtienen su propiedad de bloqueo de excitones de tener una brecha de energía de HOMO - LUMO sustancialmente más grande que la del semiconductor orgánico adyacente del cual se están bloqueando los excitones. Se impide que los excitones así confinados existan en la EBL debido a consideraciones de energía cuántica. A pesar de que se desea que la EBL bloquee excitones, no se desea que la EBL bloquee así mismo todos los cuantos que portan carga. No obstante, debido a la naturaleza de los niveles de energía adyacentes, necesariamente una EBL bloqueará un signo de portador de carga. Por diseño, siempre existirá una EBL entre dos capas adyacentes, por lo general una capa de semiconductor fotosensible orgánica y un electrodo o capa de transferencia de carga. El electrodo o capa de transferencia de carga adyacente será, dependiendo del contexto, o bien un cátodo o bien un ánodo. Por lo tanto, el material para una EBL en una posición dada en un dispositivo se elegirá de tal modo que el signo deseado del portador no se vea obstaculizado en su transporte hasta el electrodo o capa de transferencia de carga. Una alineación de niveles de energía apropiada asegura que no exista barrera alguna al transporte de carga, evitando un aumento en la resistencia en serie. Debería apreciarse que la naturaleza de bloqueo de excitones de un material no es una propiedad intrínseca. Si un material dado actuará como un bloqueador de excitones depende de los niveles de HOMO y de LUMO relativos del material fotosensible orgánico adyacente. Por lo tanto, no es posible identificar una clase de compuestos en aislamiento como bloqueadores de excitones sin tener en cuenta el contexto del dispositivo en el que estos pueden usarse. No obstante, con las enseñanzas en el presente documento, un experto en la materia puede identificar si un material dado funcionará como una capa de bloqueo de excitones cuando se usa con un conjunto seleccionado de materiales para construir un OPOD.

45 Por ejemplo, las figuras. 2A a 2C ilustran tres tipos de OPOD de bicapa que tienen una o más EBL para moderar la difusión de excitones no deseada y potenciar la eficiencia de los dispositivos. Estas figuras ilustran de forma esquemática los niveles de energía relativa de los diversos materiales que comprenden diversas realizaciones de una célula de OPOD que tiene una o más EBL. Las líneas en cada figura en los extremos representan la función de trabajo de los electrodos o capas de transferencia de carga en los extremos. Los recuadros sombreados representan las brechas de energía de HOMO - LUMO relativas de las diversas capas constituyentes del OPOD.

50 Con respecto a la figura 2A, el dispositivo de OPOD 2A00 comprende una capa de ánodo 2A01, tal como óxido de indio - estaño (ITO), una capa de transporte de huecos (HTL) 2A02, tal como CuPc que se cree que tiene una separación de LUMO - HOMO de aproximadamente 1,7 eV, una capa de transporte de electrones (ETL) 2A03, tal como PTCBI que también se cree que tiene una separación de LUMO - HOMO de aproximadamente 1,7 eV, una capa de bloqueo de excitones (EBL) 2A04, tal como 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (que también se denomina batocuproína o BCP) que se cree que tiene una separación de LUMO - HOMO de aproximadamente 3,5 eV, y una capa de cátodo 2A05, tal como plata. Debería apreciarse que la brecha de energía de HOMO - LUMO más grande en EBL 2A04 impedirá la difusión de excitones a partir de la ETL 2A03 al interior de la EBL 2A04. Así mismo, de forma coincidente la EBL 2A04 bloquearía el tránsito de huecos a partir de la ETL 2A03 hacia el cátodo debido a la brecha desfavorable entre los niveles de HOMO de ETL 2A03 y EBL 2A04, es decir, el más alto potencial de ionización de la EBL. No obstante, se cree que este efecto es de poca consecuencia debido a que el campo eléctrico interno que se genera en torno a la superficie de contacto de HTL / ETL tenderá a impulsar los huecos hacia la capa de ánodo 1 de tal modo que hay relativamente pocos huecos cerca de la región de superficie de contacto de ETL / EBL. Un resultado de este aspecto de bloqueo de huecos es que la EBL 2A04 es de forma óptima una EBL de lado de cátodo. Obsérvese también que hay, de forma incidental, una brecha de LUMO ligeramente desfavorable para los electrones en la superficie de contacto de ETL / EBL en el ejemplo que se ilustra usando PTCBI como la ETL y BCP como la EBL. De forma óptima, se desea que un material que se usa como una EBL de lado de cátodo tenga un nivel de LUMO que coincide estrechamente con el nivel de LUMO del material de ETL adyacente de tal

modo que se minimiza la barrera no deseada a los electrones.

Con respecto a la figura 2B, se ilustra la situación análoga de una EBL de lado de ánodo. El dispositivo de OPOD 2B00 comprende una capa de ánodo 2B01, tal como óxido de indio - estaño (ITO), una capa de bloqueo de excitones (EBL) 2B02, tal como 4,4',4"-tris {N,-(3-metilfenil)-N-fenilamino}trifenilamina (m-MTDATA) o polietilendioxitiofeno (PEDOT). Las separaciones de LUMO - HOMO para m-MTDATA y PEDOT no se conocen con precisión pero se cree que son tal como se ilustra en la figura 2B. El OPOD comprende además una capa de transporte de huecos (HTL) 2B03, tal como CuPc, una capa de transporte de electrones (ETL) 2B04, tal como PTCBI, y una capa de cátodo 2B05, tal como plata. Debería apreciarse que la brecha de energía de HOMO - LUMO más grande en EBL 2B02 impedirá la difusión de excitones a partir de la HTL 2B03 al interior de la EBL 2B02. Así mismo, de forma coincidente la EBL 2B02 bloquearía el tránsito de electrones a partir de la HTL 2B03 hacia el cátodo debido a la brecha desfavorable entre los niveles de LUMO de HTL 2B03 y EBL 2B02, es decir, el nivel de LUMO más alto de la EBL. No obstante, se cree que este efecto es de poca consecuencia debido a que el campo eléctrico interno que se genera en torno a la superficie de contacto de HTL / ETL tenderá a impulsar los electrones hacia la capa de cátodo 2B05 de tal modo que hay relativamente pocos electrones cerca de la región de superficie de contacto de HTL / EBL. Un resultado de este aspecto de bloqueo de electrones es que la EBL 2B02 es de forma óptima una EBL de lado de ánodo.

Por último, en la figura 2C, se ilustran las diversas capas de energía relativa de un OPOD 2C00 que tiene unas EBL tanto de lado de ánodo como de lado de cátodo. Una capa de ánodo 2C01, tal como ITO, una EBL de lado de ánodo 2C02, tal como m-MTDATA o PEDOT, una HTL 2C03, tal como CuPc, una ETL 2C04, tal como PTCBI, una EBL de lado de cátodo 2C05, tal como BCP, y una capa de cátodo 2C06, tal como plata. Por consiguiente, tanto con una EBL de lado de ánodo como con una EBL de lado de cátodo, los excitones que se generan en el interior de la HTL 2C03 y ETL 2C04 se confinan de forma eficaz hasta que estos preferiblemente se disocian o, de forma no deseable, se desactivan.

Una estructura de múltiples capas como aquellas cuya estructura de estado de energía se ilustra en la figura 2D es un fotodetector sumamente eficiente. En la figura 2D, 2D01 es un ánodo transparente, por ejemplo, ITO, que es adyacente a una de varias capas HTL, por ejemplo, de CuPc, 2D02. Entre las capas HTL 2D02 y adyacentes a la capa de bloqueo de excitones 2D04 hay varias capas ETL, por ejemplo, de PTCBI 2D03. La capa de bloqueo de excitones 2D04 es de BCP en este ejemplo. La capa de bloqueo de excitones 2D04 es adyacente al cátodo 2D05 que es, por ejemplo, plata. Arbour y col. y Forrest, Chem. Rev. 1997 sugirieron que las numerosas superficies de contacto de ETL - EBL pueden proporcionar una generación de portadores libres eficiente cuando se proporciona una polarización para extraer los portadores del dispositivo. Arbour y Forrest no sugirieron, no obstante, el uso de una capa de bloqueo de excitones tal como se describe en el presente documento para potenciar adicionalmente la eficiencia en tales dispositivos.

Los OPOD que operan sin una polarización y que incluyen una EBL de acuerdo con la presente invención pueden hacerse muy delgados sin una pérdida severa de fotocorriente. Por consiguiente, los OPOD que incluyen unas EBL pueden usarse en combinación con los sumamente eficientes OPOD. Los OPOD apilados que incluyen unas EBL y que tienen numerosas subcélulas y / o que incluyen una configuración de guía de ondas pueden construirse de acuerdo con la presente invención para conseguir unas altas eficiencias cuánticas internas y externas.

Cuando la expresión "subcélula" se usa en lo sucesivo en el presente documento, esta hace referencia a una construcción optoelectrónica fotosensible orgánica que puede incluir una capa de bloqueo de excitones de acuerdo con la presente invención. Cuando una subcélula se usa de forma individual como un dispositivo optoelectrónico fotosensible, por lo general esta incluye un conjunto completo de electrodos, es decir, positivo y negativo. Tal como se divulga en el presente documento, en algunas configuraciones apiladas es posible que subcélulas adyacentes utilicen electrodos o capas de transferencia de carga comunes, es decir, compartidos. En otros casos, las subcélulas adyacentes no comparten electrodos o capas de transferencia de carga comunes. La expresión "subcélula" se divulga en el presente documento para abarcar la construcción de subunidades con independencia de si cada subunidad tiene sus propios electrodos distintos o comparte electrodos o capas de transferencia de carga con subunidades adyacentes. En el presente documento las expresiones "célula", "subcélula", "unidad", "subunidad", "sección" y "subsección" se usan de forma intercambiable para hacer referencia a una capa o conjunto de capas fotoconductoras y los electrodos o capas de transferencia de carga contiguos. Tal como se usan en el presente documento, las expresiones "pila", "apilado", "de múltiples secciones" y "de múltiples células" hacen referencia a cualquier dispositivo optoelectrónico con múltiples capas de un material fotoconductor separadas por uno o más electrodos o capas de transferencia de carga.

Debido a que las subcélulas apiladas de la célula solar pueden fabricarse usando unas técnicas de deposición en vacío que permiten que se hagan conexiones eléctricas externas a los electrodos que separan las subcélulas, cada una de las subcélulas en el dispositivo puede conectarse eléctricamente o bien en paralelo o bien en serie, dependiendo de si va a maximizarse la potencia y / o el voltaje que se genera por la célula solar. La eficiencia cuántica externa mejorada que puede conseguirse para realizaciones de células solares apiladas de la presente invención también puede atribuirse al hecho de que las subcélulas de la célula solar apilada pueden conectarse eléctricamente en paralelo debido a que una configuración eléctrica en paralelo permite que se consigan unos

factores de relleno sustancialmente más altos que cuando las subcélulas se conectan en serie.

5 A pesar de que la alta resistencia en serie de los materiales orgánicos fotoconductores inhibe el uso de subcélulas en una configuración en serie para aplicaciones de alta potencia, existen determinadas aplicaciones, por ejemplo, al
operar visualizadores de cristal líquido (LCD, *liquid crystal display*), para las cuales puede requerirse un voltaje más
alto, pero solo a una corriente baja y, por lo tanto, a unos niveles de potencia bajos. Para este tipo de aplicación, las
células solares conectadas en serie y apiladas pueden ser adecuadas para proporcionar el voltaje requerido al LCD.
10 En el caso en el que la célula solar está compuesta por unas subcélulas conectadas eléctricamente en serie con el
fin de producir un dispositivo de voltaje más alto de este tipo, la célula solar apilada puede fabricarse con el fin de
tener cada subcélula produciendo aproximadamente la misma corriente con el fin de reducir la ineficiencia. Por
ejemplo, si la radiación incidente pasa a través en solo un sentido, las subcélulas apiladas pueden tener un espesor
creciente, siendo la subcélula más exterior, que está expuesta de la forma lo más directa a la radiación incidente, la
más delgada. Como alternativa, si las subcélulas se superponen sobre una superficie reflectante, los espesores de
15 las subcélulas individuales pueden ajustarse para justificar la radiación total combinada que se admite en cada
subcélula a partir de las direcciones original y reflejada.

Además, puede desearse tener un suministro de potencia de corriente continua capaz de producir un número de
diferentes voltajes. Para esta aplicación, las conexiones externas a los electrodos intermedios podrían tener una
gran utilidad. Por consiguiente, además de ser capaz de proporcionar el máximo voltaje que se genera a través de la
20 totalidad del conjunto de subcélulas, una realización a modo de ejemplo de las células solares apiladas de la
presente invención también puede usarse para proporcionar múltiples voltajes a partir de una fuente de alimentación
individual al tomar un voltaje seleccionado a partir de un subconjunto seleccionado de subcélulas.

Las realizaciones representativas también pueden comprender unas capas de transferencia de carga transparentes.
25 Tal como se describe en el presente documento, las capas de transferencia de carga se distinguen de las capas ETL
y HTL por el hecho de que las capas de transferencia de carga son con frecuencia, si bien no necesariamente,
inorgánicas y en general estas se escogen para que no sean activas de forma fotoconductoras.

Las realizaciones de la presente invención pueden incluir, como uno o más de los electrodos transparentes del
30 dispositivo optoelectrónico, un cátodo sumamente transparente, no metálico y de baja resistencia tal como se
divulga en la solicitud de patente de EE. UU. con N° de serie 09/054.707 a Parthasarathy y col. ("el documento '707
de Parasarathy"), o un cátodo compuesto metálico / no metálico de baja resistencia y sumamente eficiente tal como
se divulga en la patente de EE. UU. con N° 5.703.436 a Forrest y col. ("el documento '436 de Forrest"). Cada tipo de
cátodo se prepara preferiblemente en un proceso de fabricación que incluye la etapa de deposición mediante
35 metalizado por bombardeo atómico de una capa de ITO o bien sobre un material orgánico, tal como ftalocianina de
cobre (CuPc), PTCDA y PTCBI, para formar un cátodo sumamente transparente, no metálico y de baja resistencia o
bien sobre una capa de Mg : Ag delgada para formar un cátodo compuesto metálico / no metálico de baja resistencia
y sumamente eficiente. El documento '707 de Parasarathy divulga que una capa de ITO sobre la cual se había
deposicionado una capa orgánica, en lugar de una capa orgánica sobre la cual se había depositado la capa de ITO, no
40 funciona como un cátodo eficiente.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un OPOD y una subcélula de OPOD que comprende una o más
capas de bloqueo de excitones para aumentar la eficiencia cuántica interna del OPOD o subcélula de OPOD.

45 Un objeto de la presente invención es proporcionar un OPOD capaz de operar con una alta eficiencia cuántica
externa y que comprende unas subcélulas de OPOD apiladas.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un OPOD apilado capaz de operar con una eficiencia cuántica
externa que se aproxima a la eficiencia cuántica interna máxima de una subcélula de OPOD óptima.

50 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un OPOD con una absorción mejorada de radiación incidente
para una fotogeneración más eficiente de los portadores de carga.

Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un OPOD con un V_{OC} mejorado y una I_{SC} mejorada.

55 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un OPOD apilado que tiene una interconexión eléctrica en
paralelo de las subcélulas.

60 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un OPOD apilado que está compuesto por múltiples
subcélulas de OPOD orgánicas con electrodos transparentes y que tiene una capa de debajo sustancialmente
reflectante para aumentar la absorción de radiación electromagnética global mediante la captura de la radiación
electromagnética que se refleja por la capa de debajo.

65 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un OPOD de configuración de guía de ondas que tiene
una capa de bloqueo de excitones.

Aún otro objeto de la presente invención es proporcionar unos OPOD que incluyen un sustrato conductor o uno aislante.

5 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar unos OPOD que incluyen un sustrato rígido o uno flexible.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar unos OPOD en los que los materiales orgánicos que se usan son películas delgadas poliméricas o no poliméricas.

10 Breve descripción de los dibujos

Las características anteriores, y otras, de la presente invención serán más inmediatamente evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de realizaciones a modo de ejemplo, tomada en conjunción con los dibujos adjuntos.

15 La figura 1 ilustra los niveles de energía relativa en un dispositivo típico de la técnica anterior.

Las figuras 2A - 2C ilustran los niveles de energía relativa en realizaciones a modo de ejemplo de la invención que tienen una EBL de lado de cátodo, una EBL de lado de ánodo, o ambas.

La figura 2D ilustra los niveles de energía relativa en una realización a modo de ejemplo de un fotodetector de múltiples capas que tiene una EBL sobre el lado de cátodo.

20 La figura 3 ilustra un OPOD a modo de ejemplo de acuerdo con la presente invención.

La figura 4 es una gráfica de perfiles de densidad de excitones calculados que compara el efecto de una EBL con el efecto de una superficie de contacto de desactivación de excitones.

La figura 5 ilustra un efecto de la EBL para desplazar la región activa de disociación de excitones a la región de máxima intensidad de campo eléctrico óptico.

25 La figura 6 es una gráfica de la eficiencia cuántica externa (η_{ext}) medida en $\lambda = 620$ nm de los dispositivos de ITO / CuPc / PTCBI / BCP / Ag como una función de diferentes espesores de capa.

La figura 7 es una gráfica de mediciones de corriente frente a voltaje ($I - V$) de un dispositivo delgado que incorpora una EBL (ITO / 150 Å de CuPc / 60 Å de PTCBI / 150 Å de BCP : PTCBI / 800 Å de Ag) bajo diferentes intensidades de iluminación espectral de AM 1,5 (10 Å = 1 nm).

30 La figura 8 ilustra una realización a modo de ejemplo de un OPOD apilado de acuerdo con la presente invención.

La figura 9 ilustra una realización a modo de ejemplo de un OPOD de tipo de geometría de guía de ondas de acuerdo con la presente invención.

La figura 10 ilustra de forma esquemática un OPOD apilado que tiene una capa de bloqueo de excitones.

La figura 11 ilustra un OPOD de tipo de guía de ondas que tiene una capa de bloqueo de excitones.

35 La figura 12 es una vista con la parte superior abajo de la figura 12 a través de la línea A - A.

La figura 13 es una gráfica de características de corriente / voltaje de algunos fotodetectores de múltiples capas de acuerdo con la presente invención.

La figura 14 es una representación gráfica de algunos datos de eficiencia y de absorción como una función de la longitud de onda incidente para un fotodetector de múltiples capas de acuerdo con la presente invención.

40 La figura 15 es una representación gráfica de la eficiencia cuántica externa como una función del voltaje para algunos fotodetectores de múltiples capas de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada

45 Se han construido dispositivos y se han registrado datos a modo de ejemplo para realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, en particular, el dispositivo que se ilustra en la figura 3.

En la figura 3, el OPOD 300 tiene un cátodo 301 de un material de electrodo adecuado tal como plata, una EBL 302 de un material adecuado tal como BCP, una ETL 303 tal como PTCBI, una HTL 304 tal como CuPc, y un ánodo de un material de electrodo adecuado tal como ITO. En un dispositivo de este tipo, por lo menos uno de los electrodos ha de ser transparente para permitir la admisión de radiación electromagnética. En lo sucesivo en el presente documento, se presentan cálculos y datos procedentes de dispositivos reales y se comparan con la teoría y la técnica anterior. También se describen otras realizaciones potenciales de dispositivos de acuerdo con la presente invención.

55 Se fabricaron realizaciones a modo de ejemplo sobre sustratos de vidrio previamente limpiados que están revestidos con un ánodo de óxido de indio - estaño (ITO) transparente y conductor de ~150 nm (~1500 Å) de espesor (con una resistencia laminar de 40 Ω / cuadrado.). Antes de la deposición, los materiales orgánicos se purificaron en tres ciclos usando sublimación de gradiente térmico. Las películas se desarrollaron sobre el ITO empleando una deposición de haz molecular orgánica de vacío ultra-alto ($1,33 \times 10^{-8}$ Pa = 1×10^{-10} Torr) en la siguiente secuencia: 60 unas películas de un espesor de 3 nm a 60 nm (30 Å a 600 Å) de ftalocianina de cobre (CuPc) de tipo donador estuvo seguida por unas películas con un espesor de 30 Å a 600 Å de bis-imidazol 3,4,9,10-perilenotetra-carboxílico (PTCBI) de tipo aceptor. A continuación, se depositó una película con un espesor de 10 nm 20 nm (100 Å a 200 Å) de la EBL de batocuproína (BCP). En el presente caso, se ha mostrado previamente que la BCP con una brecha de energía de 3,5 eV, es un bloqueador de excitones eficaz que puede transportar fácilmente electrones hasta el cátodo 65 de Ag de 80 nm (800 Å) de espesor de arriba (que se evapora a $1,33 \cdot 10^{-4}$ Pa = 1×10^{-6} Torr, a través de una

máscara de sombra con unas aberturas de 1 mm de diámetro, en una cámara de vacío separada después de exponer los materiales orgánicos a la atmósfera) desde la capa de PTCBI contigua. Todas las mediciones eléctricas de los OPOD completados se realizaron en aire a menos que se especifique lo contrario.

5 La figura 4 es un cálculo teórico de la densidad de excitones como una función de la posición en un material orgánico fotosensible bajo dos diferentes condiciones de contorno para la superficie de contacto derecha. Ambos perfiles de excitón son para una capa de 6 nm (60 Å) de espesor de un material fotosensible orgánico, por ejemplo, PTCBI, suponiendo una generación uniforme de excitones por toda la película. La generación uniforme se deduce de suponer que $L_D \ll \alpha^{-1}$, es decir, la longitud de absorción es mucho más grande que la longitud de difusión de excitones. En el presente caso, la longitud de difusión de excitones, L_D , se tomó como de 30 Å. La línea de trazo continuo supone una EBL al lado derecho. Línea de trazo discontinuo tiene una superficie de contacto de desactivación en el lado derecho. En ambos casos, la superficie de contacto al lado izquierdo es el sumidero de excitones deliberado (por ejemplo, la superficie de contacto de CuPc / PTCBI en la realización 300). En un dispositivo de acuerdo con la presente invención tal como 300, los excitones se pierden de forma deliberada en la superficie de contacto de sumidero de excitones en la que estos se convierten en pares de portadores de carga libres. El valor mucho más alto de la curva de trazo continuo en el extremo derecho de la gráfica ilustra que la tasa de recombinación de excitones en la superficie de contacto con la EBL es mucho más baja y es, preferiblemente, despreciable.

20 La figura 5 ilustra otro atributo beneficioso de una EBL en determinadas configuraciones de OPOD. Se predice que la región activa se desplazará lejos de la región de campo eléctrico óptico que se está desvaneciendo cuando se inserta una capa de bloqueo de excitones en un OPOD que tiene un electrodo posterior metálico, por ejemplo, Ag. Tal como puede verse a partir de esta gráfica, la inserción de una capa de bloqueo de excitones, por ejemplo, BCP, aumenta de forma eficaz el valor promedio del cuadrado de la componente eléctrica del campo óptico en las regiones activas del dispositivo. El perfil de campo eléctrico óptico que se ilustra es conceptual y surge debido a las condiciones de contorno en la superficie de contacto metálica que se corresponden con la reflexión óptica. Obsérvese que el perfil de campo eléctrico óptico real dependerá de la constante dieléctrica de las capas respectivas que son recorridas por la luz incidente y varía para las diferentes longitudes de onda de la radiación incidente. A pesar de que los detalles pueden variar, es evidente que la inserción de una capa de EBL en una configuración de dispositivo a modo de ejemplo, tal como se ilustra en la figura 5, proporciona una cierta separación adicional entre el electrodo de reflexión posterior y la heterounión. Es probable que esto ponga la heterounión en una región de campo eléctrico óptico más alto. El desplazamiento del campo eléctrico óptico aumenta la absorción de las capas activas y, por lo tanto, la eficiencia de captación de fotones. Esto no afecta a la eficiencia cuántica *interna*. No obstante, en un dispositivo en el que la luz capturada se refleja múltiples veces a través de las capas fotoactivas, tal como la configuración de guía de ondas que se describe más adelante en el presente documento, este sí afecta al número requerido de pasadas que ha de hacer la luz para obtener unas altas eficiencias *externas*. En los dispositivos apilados que, en general, carecen de capas reflectantes, este efecto de potenciación de la absorción no se encontrará presente debido a que el valor cuadrático medio del campo eléctrico óptico será en general una función de desintegración pura de la profundidad de penetración al interior del dispositivo de la radiación incidente.

La figura 6 muestra la eficiencia cuántica externa (η_{ext}) en $\lambda = 620$ nm (que se corresponde con un pico de absorción de CuPc) de varios dispositivos a modo de ejemplo que materializan la presente invención, por ejemplo, ITO / CuPc / PTCBI / BCP / Ag, como una función de diferentes espesores de capa. Para dispositivos con 30 nm (300 Å) de PTCBI y 10 nm (100 Å) de BCP (círculos rellenos), se observa un *aumento* en η_{EXT} a medida que se *reducen* los espesores de capa de CuPc. De forma similar, para dispositivos con 30 nm (300 Å) de CuPc y 10 nm (100 Å) de BCP (cuadrados rellenos), se observa un aumento en η_{EXT} en $\lambda = 540$ nm (un pico de absorción de PTCBI) a medida que se reducen los espesores de capa de PTCBI. Si se omite la EBL de BCP, la respuesta de fotocorriente de célula FV se reduce de forma significativa para las células más delgadas, tal como se muestra para dispositivos con 30 nm (300 Å) de CuPc y una capa de PTCBI de diversos espesores (cuadrados abiertos). Obsérvese que esta capa de BCP permite la fabricación de dispositivos con unos espesores de capa activa totales de solo 6 nm (60 Å) sin cortocircuitos eléctricos. Además, las mediciones eléctricas muestran que la resistencia en serie de las células permanece no afectada para capas de BCP tan gruesas como 20 nm (200 Å) de BCP. EL aumento monótono de η_{EXT} y el aumento incluso mayor de η_{INT} con unos espesores de capa fotoactiva de capa decrecientes en la presencia de la EBL proporcionan una evidencia llamativa de que los excitones han de difundirse a la superficie de heterocontacto para una disociación y una captación de carga posterior eficientes. La eficiencia cuántica externa decreciente para unas películas más gruesas se debe entonces únicamente a la absorción aumentada en las regiones inactivas (es decir, regiones más alejadas que una longitud de difusión con respecto a la superficie de heterocontacto). Se cree que además de mantener los excitones fotogenerados lejos de la superficie de contacto de Ag de desactivación, la EBL también ayuda a evitar la intromisión de agrupaciones de Ag al interior de la capa de transporte de electrones. Tales agrupaciones pueden dar lugar a defectos por cortocircuito y proporcionar unos sitios de desactivación adicionales para los excitones.

Las mediciones de corriente frente a voltaje ($I - V$) de otro dispositivo de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, ITO / 150 Å de CuPc / 60 Å de PTCBI / 150 Å de BCP : PTCBI / 800 Å de Ag (10 Å = 1 nm) bajo diferentes

intensidades de iluminación espectral de AM 1,5 se muestran en la figura 7. Una iluminación espectral simulada de intensidad variable se obtuvo bajo un ambiente de nitrógeno usando una lámpara de arco de Xe de 150 W equipada con AM 1,5 y filtros de densidad neutra para atenuar el haz. (La potencia óptica se midió usando un fotodiodo de Si calibrado procedente de Newport, Inc. La lámpara de arco de Xe era de Oriel.) La respuesta $I - V$ está caracterizada por una resistencia en derivación (R_{oA} , en la que A es el área de unión) de $20 \pm 2 \text{ k}\Omega\text{-cm}^2$, y una pequeña resistencia en serie de $30 \pm 10 \text{ }\Omega\text{-cm}^2$. La corriente de oscuridad sigue la expresión para un diodo de unión $p - n$ clásico con un factor de idealidad de $n = 1,4 - 1,7$. Estos valores pueden compararse de forma favorable con las células de silicio amorfo y son una mejora significativa frente a informes previos de células de película delgada de polímero.

Debería apreciarse que la capa de BCP se dopó con $\sim 10 \%$ (en peso) de PTCBI. Se cree que la BCP tal como se deposita en los presentes dispositivos es amorfa. Se cree que una cristalina de buena calidad también funcionaría como una EBL y podría tener unas mejores propiedades de transporte de electrones. No obstante, puede ser difícil o poco eficiente preparar un buen material cristalino. Las presentes capas de bloqueo de excitones de BCP aparentemente amorfa sí muestran una recristalización laminar, que es especialmente rápida bajo unas intensidades de luz altas. El cambio de morfología resultante a un material policristalino da como resultado una película de calidad inferior con defectos posibles tales como cortocircuitos, huecos o intrusión del material de electrodo. Por consiguiente, se ha descubierto que el dopado de algunos materiales de EBL, tal como BCP, que muestran este efecto con una molécula adecuada, relativamente grande y estable, puede estabilizar la estructura de EBL para evitar cambios de morfología que deterioren el rendimiento. Debería apreciarse además que el dopado de una EBL que está transportando electrones en un dispositivo dado con un material que tiene un nivel de energía de LUMO cerca de la de la EBL ayudará a asegurar que no se formen trampas para electrones, lo que podría producir una acumulación de carga espacial y reducir el rendimiento. Adicionalmente, debería apreciarse que unas densidades de dopado relativamente bajas deberían minimizar la generación de excitones en sitios de dopante aislados. Debido a que se impide de forma eficaz que tales excitones se difundan mediante el material de EBL circundante, tales absorciones reducen la eficiencia de fotoconversión del dispositivo.

La dependencia de los parámetros de rendimiento para un OPOD de acuerdo con la presente invención con el flujo óptico de AM 1,5 se muestra en la figura 8. La corriente de cortocircuito (I_{SC}) es lineal con la intensidad de iluminación, indicando que incluso a los niveles de iluminación más altos de ~ 15 soles, no tiene lugar acumulación de carga espacial significativa alguna. El voltaje de circuito abierto (V_{OC}) aumenta de forma monótona hasta que este alcanza un nivel estable de $V_{OC} = 0,54 \text{ V}$ para unas intensidades de iluminación > 10 soles. El factor de relleno (ff), tal como se define en la ecuación 1 y se ilustra en la figura 7, se aproxima a 0,57 a unas intensidades bajas, un valor típico para las células solares inorgánicas convencionales, y supera el valor típico de $ff < 0,35$ que se encuentra en otros FV orgánicos incluso a las intensidades de iluminación más altas en consideración. Debido a que ff disminuye con una V_{OC} y una intensidad luminosa crecientes, la eficiencia de conversión de potencia externa (η_P) a AM 1,5 es solo una función lentamente variable de la intensidad de iluminación, alcanzando un máximo de $\eta_P = (1,1 \pm 0,1) \%$ a lo largo de un nivel estable ancho que se extiende de 0,1 a 10 soles. Estos resultados representan una mejora significativa frente a las demostraciones previas de células FV orgánicas de película delgada y, por primera vez, se consigue una operación eficiente bajo una iluminación solar simulada de múltiples soles sin una disminución en la eficiencia de conversión de potencia.

La figura 9 muestra el espectro de acción de fotocorriente (η_{EXT} , círculos rellenos) con polarización cero (estado de cortocircuito) de un dispositivo de acuerdo con la presente invención. La estructura de dispositivo era ITO / 90 Å de CuPc / 90 Å de PTCBI / 100 Å de BCP / Ag (una EBL no dopada, 10 Å = 1 nm). La excelente coincidencia del espectro de acción con el espectro solar es evidente. El espectro de acción también se describe bien mediante la suma de los espectros de absorción de las películas orgánicas (ponderada por el flujo óptico incidente sobre cada capa absorbente a través del sustrato de vidrio), corroborando la suposición de que la especie excitónica es el estado intermedio entre la absorción de fotones y el par de electrón - hueco separados. A continuación, se observa que η_{EXT} aumenta de forma lineal con polarización inversa, con la pendiente de la fotocorriente frente al voltaje aplicado dependiente solo del espesor de capa de PTCBI. Además, el aumento en η_{EXT} sigue el espectro de absorción de PTCBI. Por consiguiente, se cree que la dependencia de la fotocorriente con el voltaje se debe a la fotoconducción intrínseca en el PTCBI, es decir, la disociación de excitones en la masa de película.

La figura 9 también representa gráficamente la dependencia espectral de la eficiencia cuántica interna (η_{INT} , círculos abiertos) calculada, con una eficiencia máxima de un 25 % observada para unos espesores de PTCBI y de CuPc de 9 nm (90 Å). Debería apreciarse que una eficiencia cuántica interna de $\sim 25 \%$ es consistente con soluciones analíticas a la ecuación de difusión de excitones para la geometría de interés. Esta es una fuerte indicación de que la eficiencia de recogida de fotones está limitada solo por la difusión de excitones.

Debido a las capas fotoactivas delgadas de las realizaciones que se han descrito hasta el momento, se prefieren unas geometrías de dispositivo que proporcionen un medio para aumentar el espesor eficaz de las capas absorbentes. Una configuración de este tipo es un OPOD apilado. Un OPOD apilado 1000 que comprende capas de bloqueo de excitones se ilustra de forma esquemática en la figura 10. Las capas 1001, 1003, 1005, y 1007 son electrodos o capas de transferencia de carga que pueden ser metal o sustitutos de metal tal como se ha descrito en

lo que antecede y en las solicitudes de OPOD de Forrest. Las secciones 1002, 1004 y 1006 representan unas heteroestructuras fotosensibles tal como las que se ilustran en las figuras 2A - 2C que forman subcélulas de OPOD del OPOD apilado 1000. Los electrodos o capas de transferencia de carga 1003 y 1005 son preferiblemente transparentes mientras que por lo menos una de las capas 1001 o 1007 es preferiblemente transparente de tal modo que la luz incidente sobre la cara o bien lo más superior o bien lo más inferior del dispositivo 1000 se admitirá al interior del dispositivo para la fotoconversión. La capa 1008 es un material de sustrato convencional tal como vidrio, metales, plásticos, etc. El sustrato es transparente cuando va a admitirse luz a través del sustrato. De forma opcional, una de 1001 o 1007, puede ser reflectante o puede añadirse una capa reflectante adicional sobre la cara opuesta a la luz incidente. Pueden incorporarse subcélulas adicionales en una estructura apilada de este tipo. Tal como se describe en las solicitudes de OPOD de Forrest, las subcélulas del dispositivo 1000 puede conectarse eléctricamente en serie o en paralelo o en combinaciones de en serie y en paralelo. Así mismo, una capa de bloqueo de excitones puede incorporarse en otros diseños de heteroestructura tales como las estructuras *de una capa y de múltiples capas* que se describen en las solicitudes de OPOD de Forrest.

Como alternativa, es evidente a partir de las mediciones de η_{INT} que un η_P aumentado puede conseguirse en una configuración concentradora en la que se fuerza a los fotones a hacer múltiples pasadas a través de la región de absorción delgada. Debería apreciarse, con respecto a la realización 1000, que la luz incidente sobre una cara transparente del dispositivo puede reflejarse en general una vez fuera de una capa de reflexión interior opuesta y, a continuación, o bien absorberse o bien posiblemente transmitirse de vuelta fuera del dispositivo. Se describen configuraciones de dispositivo en la solicitud de patente de EE. UU. en tramitación junto con la presente con N° de expediente del mandatario 10644/50501 ("la solicitud 50501") que dan lugar a que cualquier luz que se admita en un dispositivo se refleje múltiples veces para aumentar la eficiencia de absorción.

Un dispositivo de acuerdo con la presente invención (que se ilustra en la figura 11) que tiene una capa de Ag reflectante 1101 con un pequeño orificio sobre la superficie del sustrato se usó para demostrar este aumento en la eficiencia. La capa transparente 1102 de, por ejemplo, vidrio o plástico, era mucho más ancha que la longitud de coherencia óptica. Un ánodo transparente de ITO 1103 dopado de forma degenerativa permitió que la luz alcanzara las capas electrónicamente activas 1104. El cátodo metálico 1105 reflejó la luz no absorbida. Una radiación concentrada (10 soles a AM 1,5) se enfocó sobre un orificio en la capa reflectante 1101 y formó un haz de incidencia casi normal que se reflejó varias veces entre el cátodo y la superficie de reflexión de Ag 1101, con cada pasada experimentando una absorción adicional por una bicapa de CuPc / PTCBI adyacente a una EBL de BCP (que se muestran de forma colectiva como 1104 y como la figura 2A). La figura 12 usa los mismos números de referencia que la figura 11 para ilustrar el orificio circular en la capa reflectante 1101 debido a que la capa 1102 puede verse a través del orificio en esta vista de la realización 1100 que se toma a lo largo de la línea A - A en la figura 11. Usando esta técnica, se midió una eficiencia de potencia externa de $\eta_P = 2,4 \pm 0,3 \%$ para una célula con 60 Å de CuPc, 60 Å de PTCBI y 150 Å de BCP (10 Å = 1 nm). Se cree que esta es la eficiencia de conversión de potencia externa más alta a AM 1,5 que se haya notificado para una célula fotovoltaica de película delgada orgánica. Obsérvese también que, debido al pequeño electrodo de arriba, en este ejemplo no se atrapó toda la radiación incidente. Por lo tanto, la eficiencia de potencia que se obtiene representa un *límite inferior*. Mediante la colocación de múltiples células conectadas en paralelo (tal como las que se divulgan en las solicitudes de OPOD de Forrest) en una trayectoria de haz de reflexión, se cree que, dado un número suficiente de pasadas, pueden conseguirse unas eficiencias que superan un 3 % bajo una captación de luz mejorada. Debería apreciarse que esta estructura de dispositivo es particularmente capaz de aprovechar la potenciación del campo eléctrico óptico que se ilustra en la figura 5.

También debería apreciarse que un mejor control del proceso de desarrollo permitiría que se desarrollaran unos dispositivos más delgados y, por lo tanto, más eficientes. Una optimización adicional de la transparencia y la reflectividad de los electrodos reducirá la absorción parásita. Además, sintonizar la alineación de niveles de energía de los materiales donadores y aceptores de electrones, de tal modo que la energía de unión del excitón (~ 1 eV) coincida más estrechamente con el voltaje de circuito abierto, potenciará adicionalmente el rendimiento del dispositivo. Se cree que unas eficiencias internas de un ~ 80 %, que se corresponden con unas eficiencias de conversión de potencia de ~ 8 %, se encuentran dentro del alcance de tales células solares orgánicas optimizadas.

Debería apreciarse que las ventajas de un OPOD que tiene una EBL en un dispositivo de tipo de guía de ondas se demostraron usando una luz del sol concentrada simulada. Sin embargo, la luz real del sol puede concentrarse y dirigirse al interior de las regiones fotoactivas de un OPOD tal como se describe en la solicitud 50501.

Las figuras. 13 - 15 ilustran datos a partir de ejemplos de un fotodetector de múltiples capas que tiene una EBL tal como la de la figura 2D. Por lo general, la capa HTL 2D02 adyacente a un electrodo y la capa ETL 2D03 adyacente a un electrodo son más gruesas que los múltiples pares de capas HTL / ETL en el interior del dispositivo lejos de los electrodos. Por lo general, entonces la capa 2D02 adyacente al cátodo 2D05 es de aproximadamente (3 nm - 10 nm) (30 - 100 Å) de CuPc. De forma similar, la capa 2D03 adyacente al ánodo 2D01 es por lo general de 30 - 100 Å de PTCBI. La EBL 2D04 es, por ejemplo, de 5 nm - 20 nm (50 - 200 Å) de BCP. Los múltiples pares de capas HTL / ETL pueden tener unas capas ETL y HTL que tienen, por ejemplo, un espesor de 0,2 nm - 1 nm (2 - 10 Å), con los pares repetidos de 2 a 50 veces. La figura 13 muestra la corriente - voltaje para un fotodetector de múltiples capas y muestra, en este ejemplo, que 20 pares de HTL / ETL producen una respuesta de corriente más alta que 40

de tales superficies de contacto. La figura 14 muestra datos de eficiencia cuántica y de absorción para tales fotodetectores de múltiples capas e ilustra una amplia respuesta espectral plana. La figura 15 muestra unos datos de eficiencia cuántica externa para fotodetectores que tienen 20 o 40 pares de HTL / ETL y que el dispositivo de 20 capas tiene una eficiencia cuántica externa más alta. En los fotodetectores de 20 y de 40 pares, el espesor global del dispositivo no se aumentó por el mismo factor que el número de pares, es decir, 2 veces, por lo tanto las capas fotosensibles que forman los pares fueron mucho más delgadas para el dispositivo de 40 pares. Se cree que la respuesta de corriente y la eficiencia cuántica fueron mejores para el dispositivo de 20 pares, debido a que la delgadez de las capas HTL y ETL en el dispositivo de 40 pares puede haber dado lugar a que las capas comiencen a perder su carácter como capas discretas. En su lugar, se cree que los materiales que forman las capas pueden haberse entremezclado en cierta medida, produciendo el rendimiento algo más pobre.

Por lo tanto, se ha descrito e ilustrado en el presente documento un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico y un método para producir el mismo. Los expertos en la materia, no obstante, reconocerán que pueden hacerse muchas modificaciones y variaciones además de las que se mencionan de manera específica en el aparato y las técnicas que se describen en el presente documento sin apartarse de forma sustancial del concepto de la presente invención. Por consiguiente, debería entenderse claramente que la forma de la presente invención tal como se describe en el presente documento es solo a modo de ejemplo y no está prevista como una limitación al alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico que comprende:

5 dos electrodos en una relación superpuesta;
 una capa de transporte de huecos entre los dos electrodos, la capa de transporte de huecos formada por un
 primer material semiconductor orgánico fotoconductor;
 una capa de transporte de electrones entre los dos electrodos y adyacente a la capa de transporte de huecos, la
 10 capa de transporte de electrones formada por un segundo material semiconductor orgánico fotoconductor; y
 por lo menos una capa de bloqueo de excitones que está situada entre los dos electrodos y adyacente a por lo
 menos uno de los electrodos,
 en el que la por lo menos una capa de bloqueo de excitones

15 - es de BCP, está situada entre la capa de transporte de electrones y el electrodo adyacente a la capa de
 bloqueo de excitones, y tiene una brecha de energía de HOMO - LUMO más grande que el segundo material
 semiconductor orgánico fotoconductor; o

20 - es uno del grupo que consiste en m-MTDATA o PEDOT, está situada entre la capa de transporte de huecos
 y el electrodo adyacente a la capa de bloqueo de excitones, y tiene una brecha de energía de HOMO - LUMO
 más grande que el primer material semiconductor orgánico fotoconductor.

2. El dispositivo de la reivindicación 1, en el que la por lo menos una capa de bloqueo de excitones es una primera
 capa de bloqueo de excitones y una segunda capa de bloqueo de excitones,
 en el que la primera capa de bloqueo de excitones es de BCP, está situada entre la capa de transporte de electrones
 y el electrodo adyacente a la primera capa de bloqueo de excitones, y tiene una brecha de energía de HOMO -
 25 LUMO más grande que el segundo material semiconductor orgánico fotoconductor, y
 en el que la segunda capa de bloqueo de excitones es uno del grupo que consiste en m-MTDATA o PEDOT, está
 situada entre la capa de transporte de huecos y el electrodo adyacente a la segunda capa de bloqueo de excitones,
 y tiene una brecha de energía de HOMO - LUMO más grande que el primer material semiconductor orgánico
 fotoconductor.

3. El dispositivo de la reivindicación 1, en el que el primer material semiconductor orgánico fotoconductor y el
 segundo material semiconductor orgánico fotoconductor se seleccionan para tener sensibilidad espectral en el
 espectro visible.

35 4. El dispositivo de la reivindicación 1, en el que la capa de transporte de electrones es de PTCBI.

5. El dispositivo de la reivindicación 1, en el que la capa de transporte de huecos es de CuPc.

6. El dispositivo de la reivindicación 1, en el que la capa de transporte de electrones, la capa de transporte de
 40 huecos y la por lo menos una capa de bloqueo de excitones están dispuestas entre dos superficies reflectantes
 planas paralelas que forman una guía de ondas.

7. El dispositivo de la reivindicación 6, en el que una de las dos superficies reflectantes tiene un orificio para admitir
 luz incidente sobre el dispositivo.

45 8. El dispositivo de la reivindicación 6, que tiene una abertura transparente entre las dos superficies reflectantes de
 tal modo que la luz es admitida en el dispositivo desde una dirección en paralelo con respecto a los planos de las
 superficies reflectantes.

50 9. Un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico apilado que comprende:

una pluralidad de subcélulas optoelectrónicas fotosensibles, en el que por lo menos una subcélula comprende
 dos electrodos en una relación superpuesta; una capa de transporte de huecos entre los dos electrodos, la capa
 de transporte de huecos formada por un primer material semiconductor orgánico fotoconductor; una capa de
 55 transporte de electrones entre los dos electrodos y adyacente a la capa de transporte de huecos, la capa de
 transporte de electrones formada por un segundo material semiconductor orgánico fotoconductor; y por lo menos
 una capa de bloqueo de excitones que está situada entre los dos electrodos y adyacente a por lo menos uno de
 los electrodos,
 en el que la por lo menos una capa de bloqueo de excitones

60 - es de BCP, está situada entre la capa de transporte de electrones y el electrodo adyacente a la capa de
 bloqueo de excitones, y tiene una brecha de energía de HOMO - LUMO más grande que el segundo material
 semiconductor orgánico fotoconductor; o

65 - es uno del grupo que consiste en m-MTDATA o PEDOT, está situada entre la capa de transporte de huecos
 y el electrodo adyacente a la capa de bloqueo de excitones, y tiene una brecha de energía de HOMO - LUMO
 más grande que el primer material semiconductor orgánico fotoconductor.

10. El dispositivo de la reivindicación 9, en el que la capa de transporte de electrones incluye PTCBI y la capa de transporte de huecos incluye CuPc.

11. Un fotodetector orgánico que comprende:

5 un cátodo y un ánodo en una relación superpuesta;
una pluralidad de pares de una capa de transporte de huecos formada por un primer material semiconductor orgánico fotoconductor adyacente a una capa de transporte de electrones formada por un segundo material semiconductor orgánico fotoconductor, los pares dispuestos entre el cátodo y el ánodo; y
10 una capa de bloqueo de excitones que está dispuesta entre uno del cátodo y el ánodo, y la pluralidad de pares, en el que la capa de bloqueo de excitones

- es de BCP, está dispuesta entre el cátodo y la pluralidad de pares, y tiene una brecha de energía de HOMO - LUMO más grande que el segundo material semiconductor orgánico fotoconductor; o
15 - es uno del grupo que consiste en m-MTDATA o PEDOT, está dispuesta entre el ánodo y la pluralidad de pares, y tiene una brecha de energía de HOMO - LUMO más grande que el primer material semiconductor orgánico fotoconductor.

12. El dispositivo de la reivindicación 11, en el que el primer material semiconductor orgánico fotoconductor y el segundo material semiconductor orgánico fotoconductor se seleccionan para tener sensibilidad espectral en el espectro visible.

13. El dispositivo de la reivindicación 11, en el que cada capa de transporte de huecos es de CuPc y cada capa de transporte de electrones es de PTCBI.

14. El dispositivo de la reivindicación 11, en el que la pluralidad de pares es por lo menos de 5 pares.

15. El dispositivo de la reivindicación 11, en el que la pluralidad de pares es por lo menos de 10 pares.

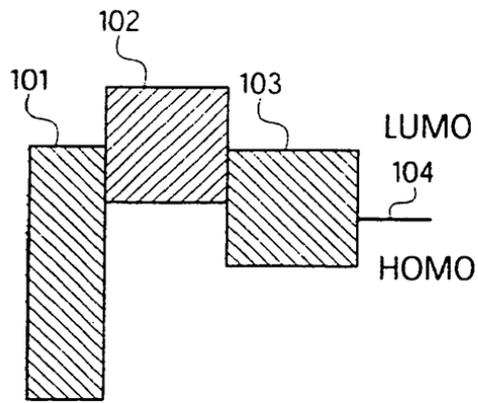


FIG. 1

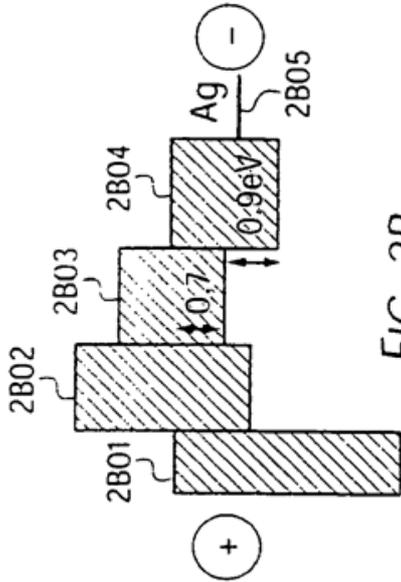


FIG. 2B

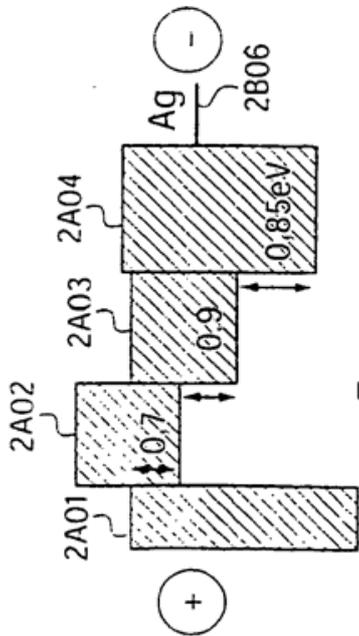


FIG. 2A

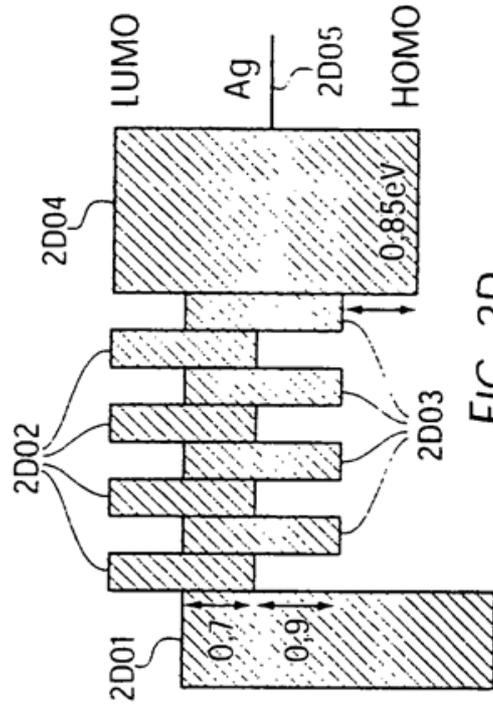


FIG. 2D

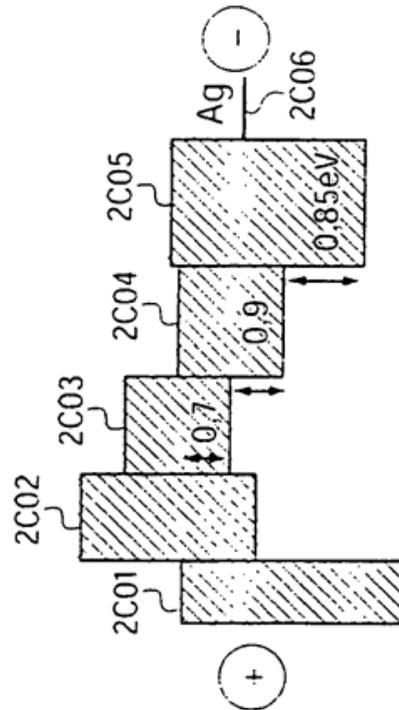


FIG. 2C

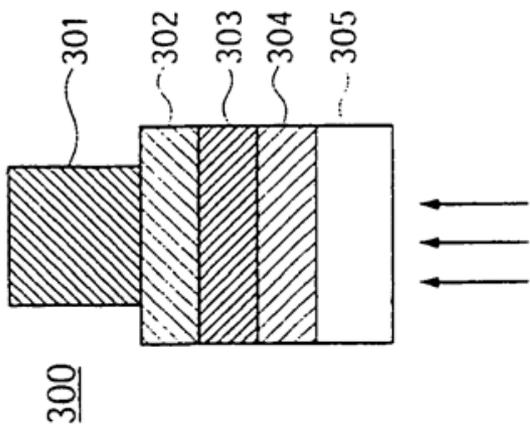


FIG. 3

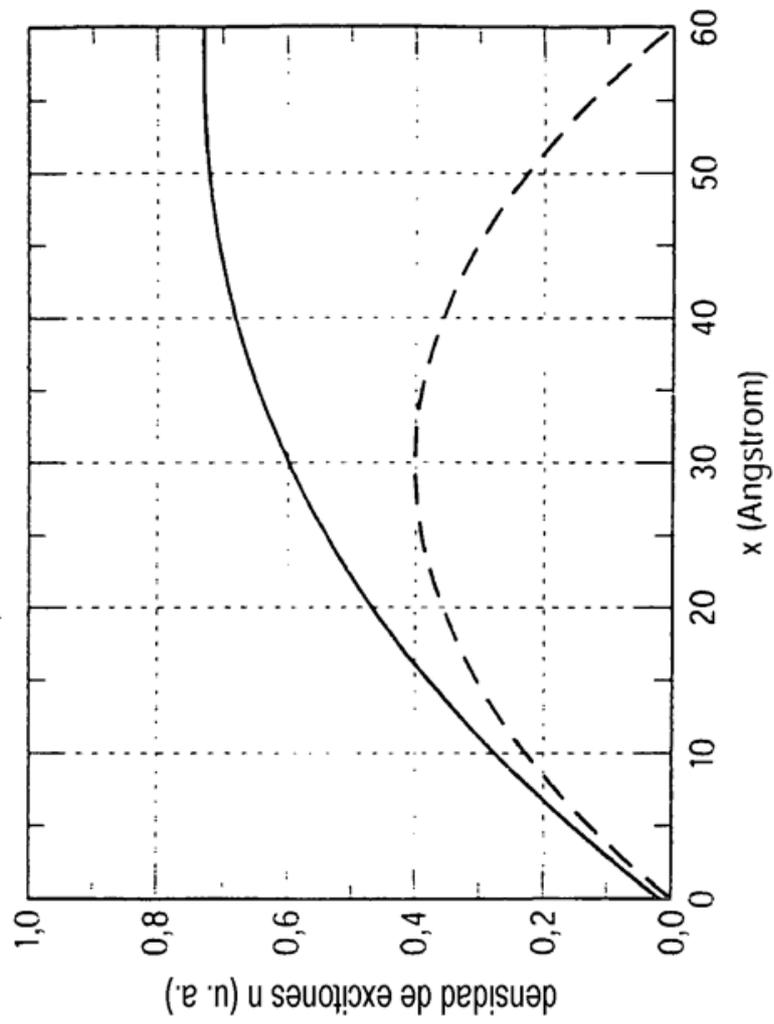


FIG. 4

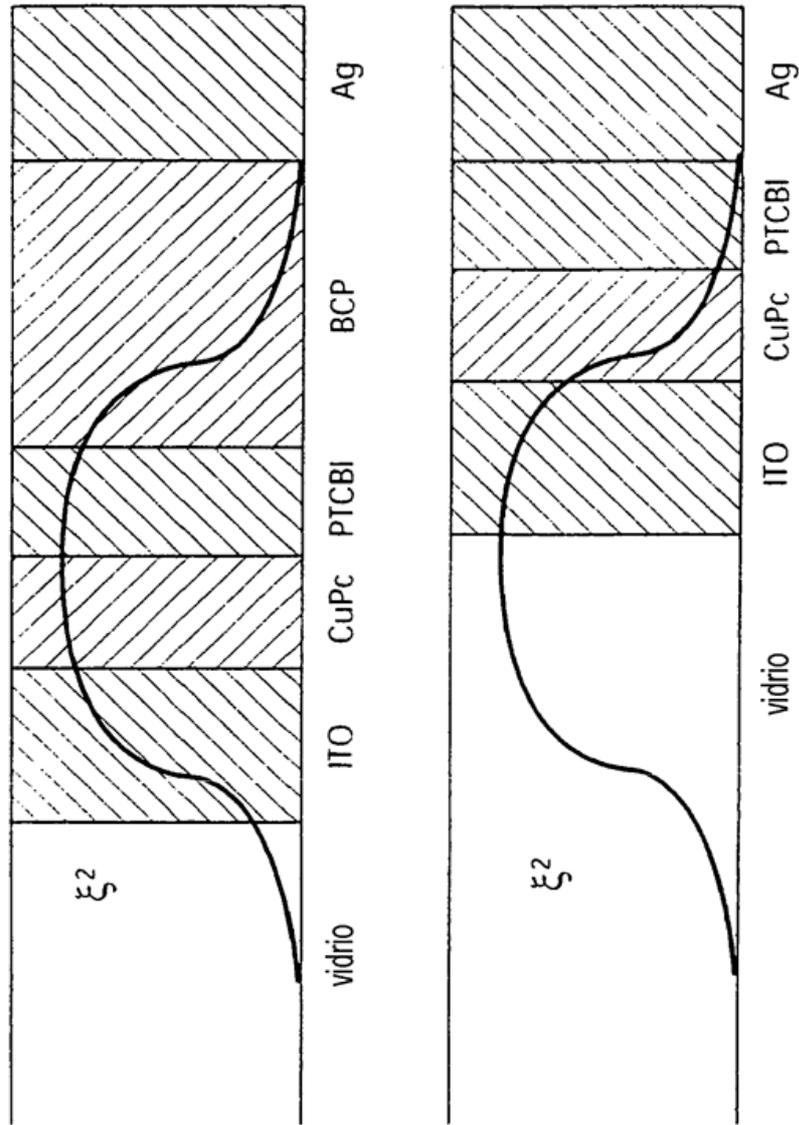


FIG. 5

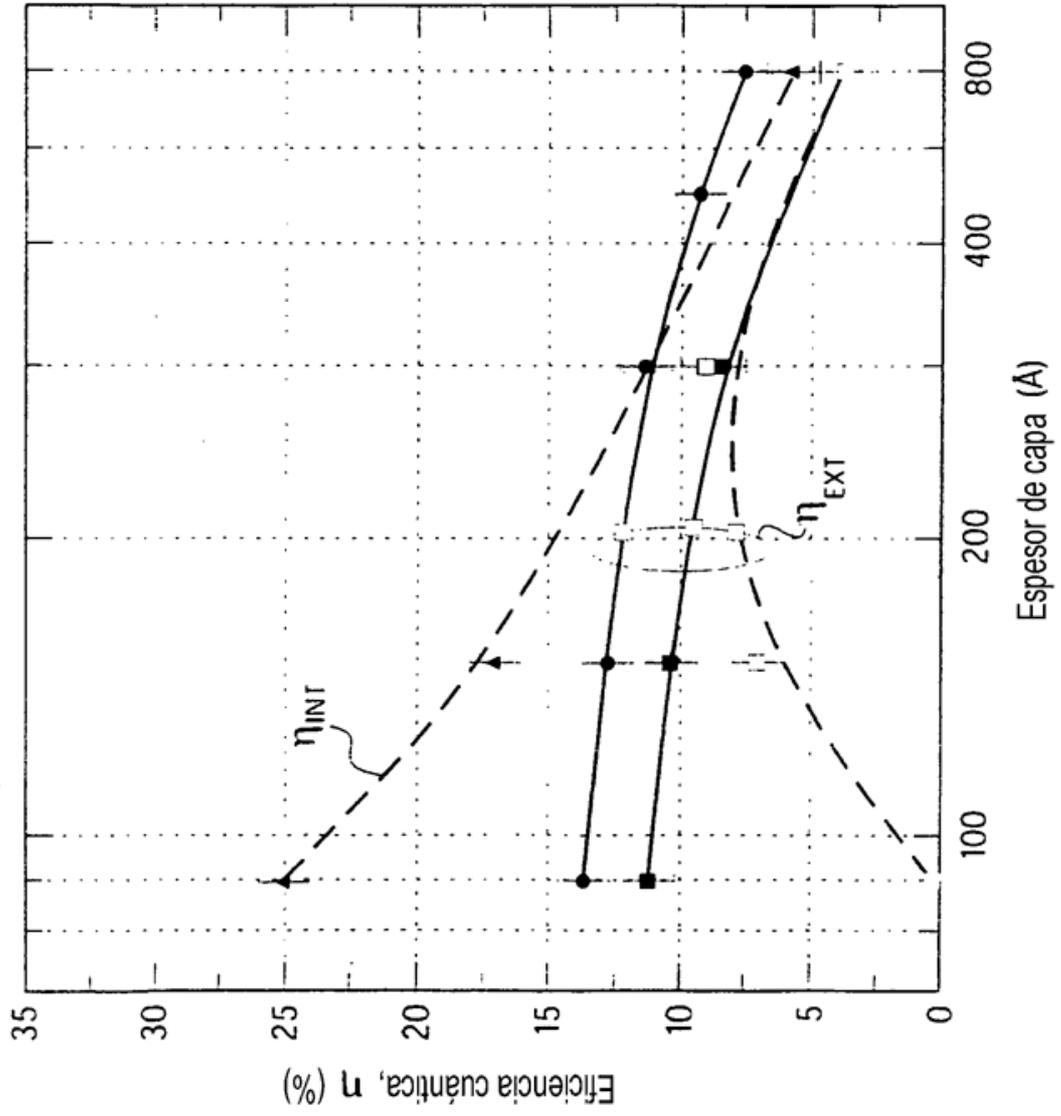


FIG. 6

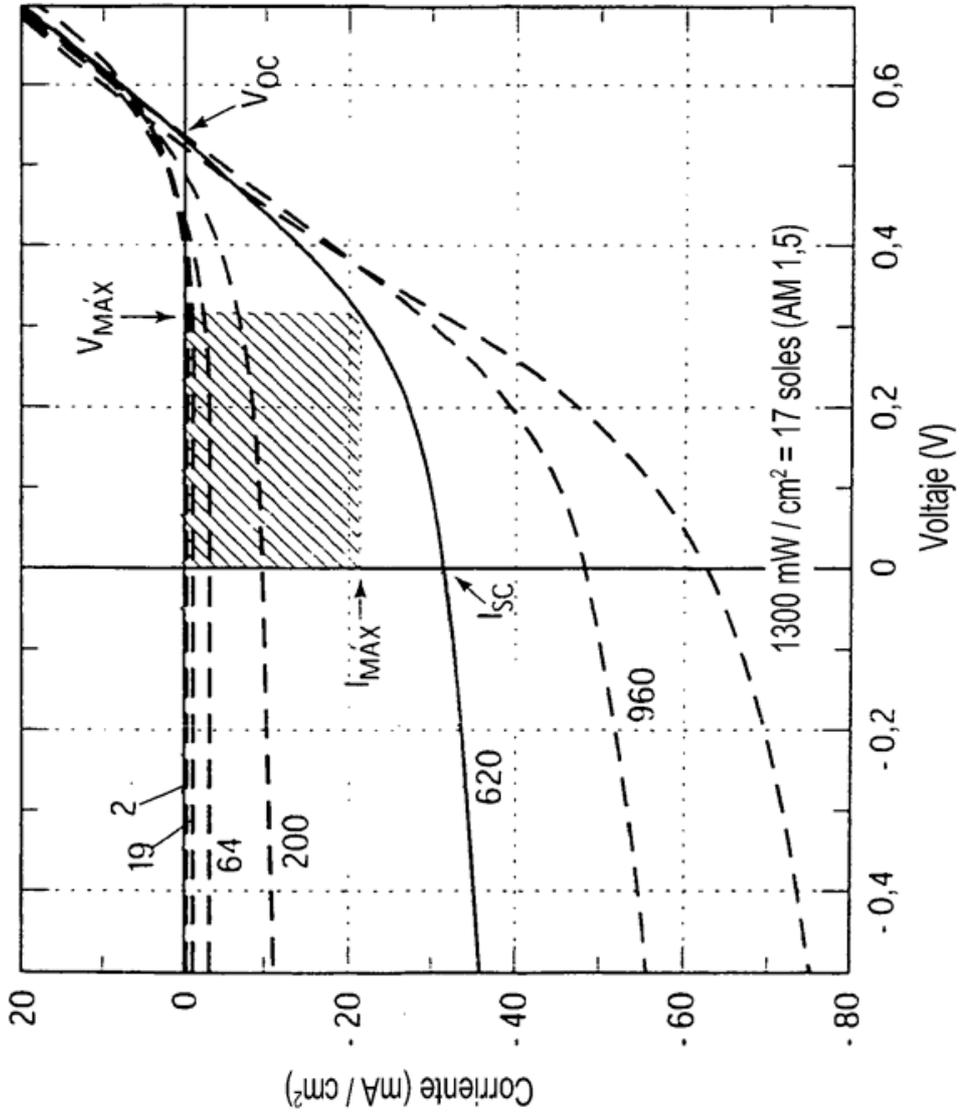


FIG. 7

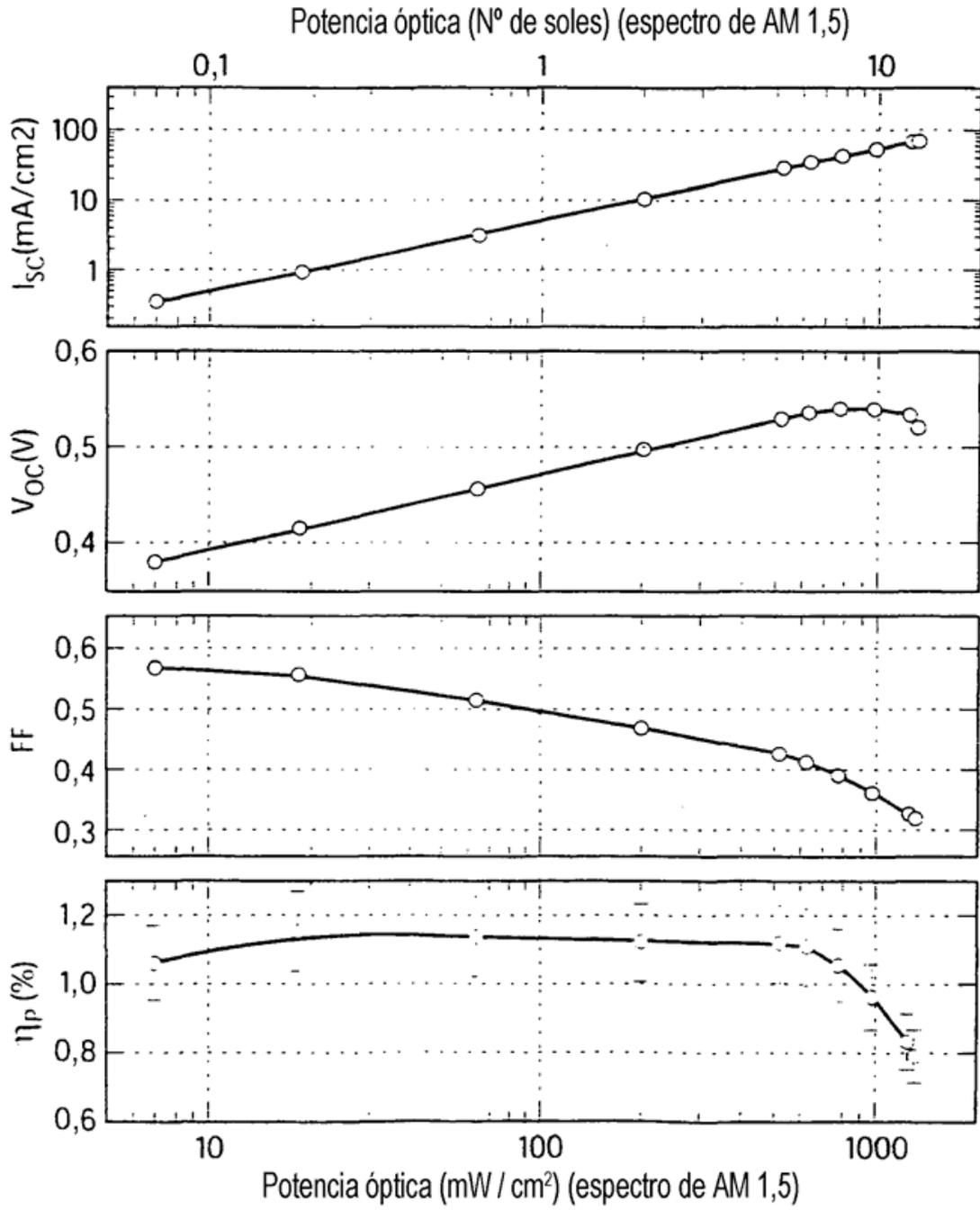


FIG. 8

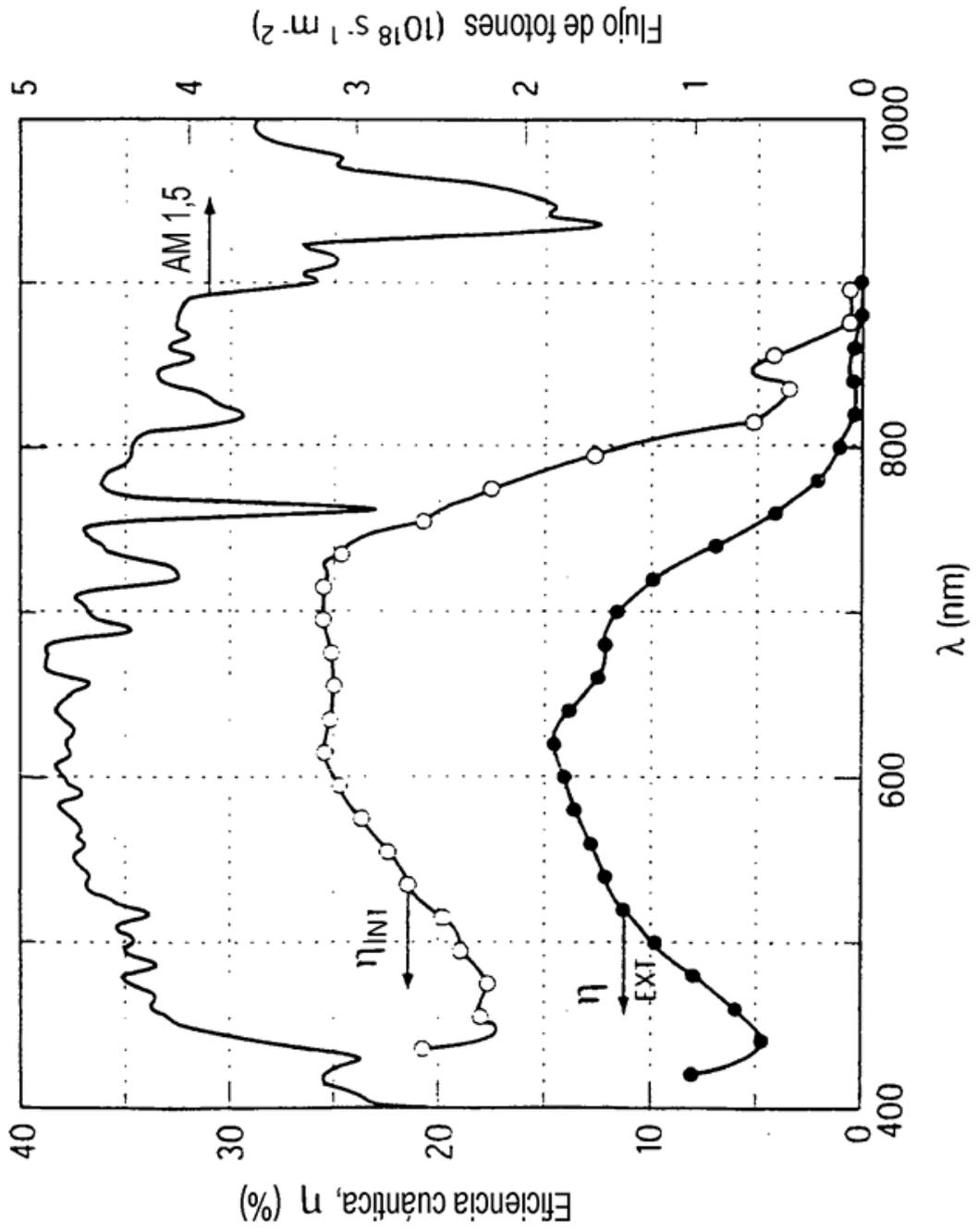


FIG. 9

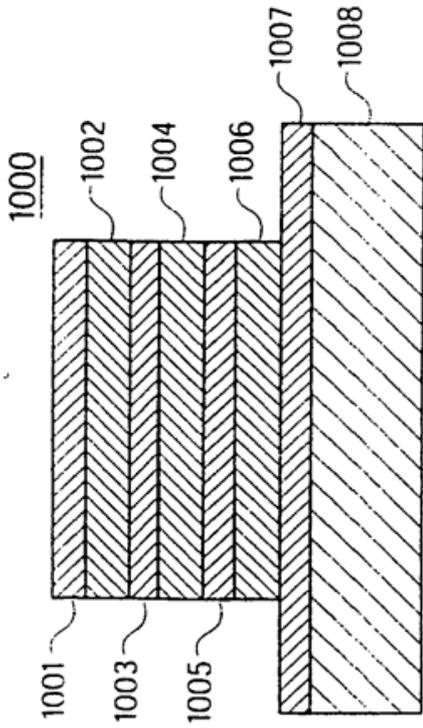


FIG. 10

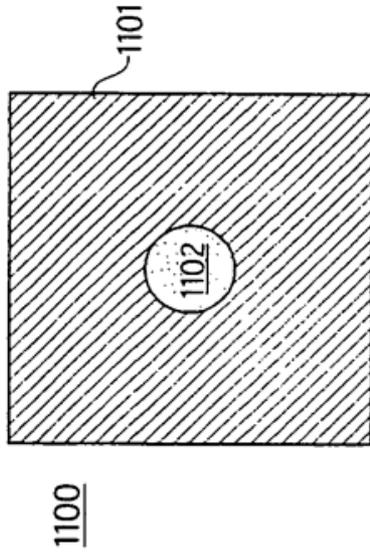


FIG. 12

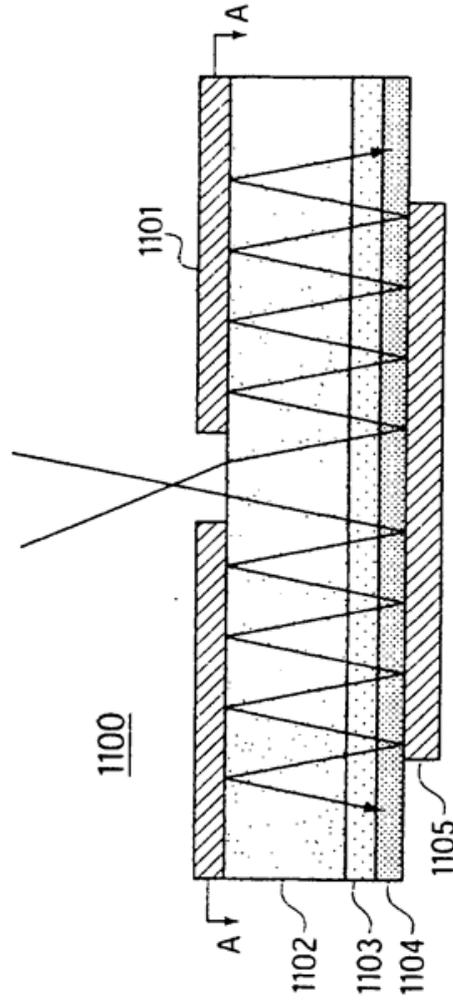


FIG. 11

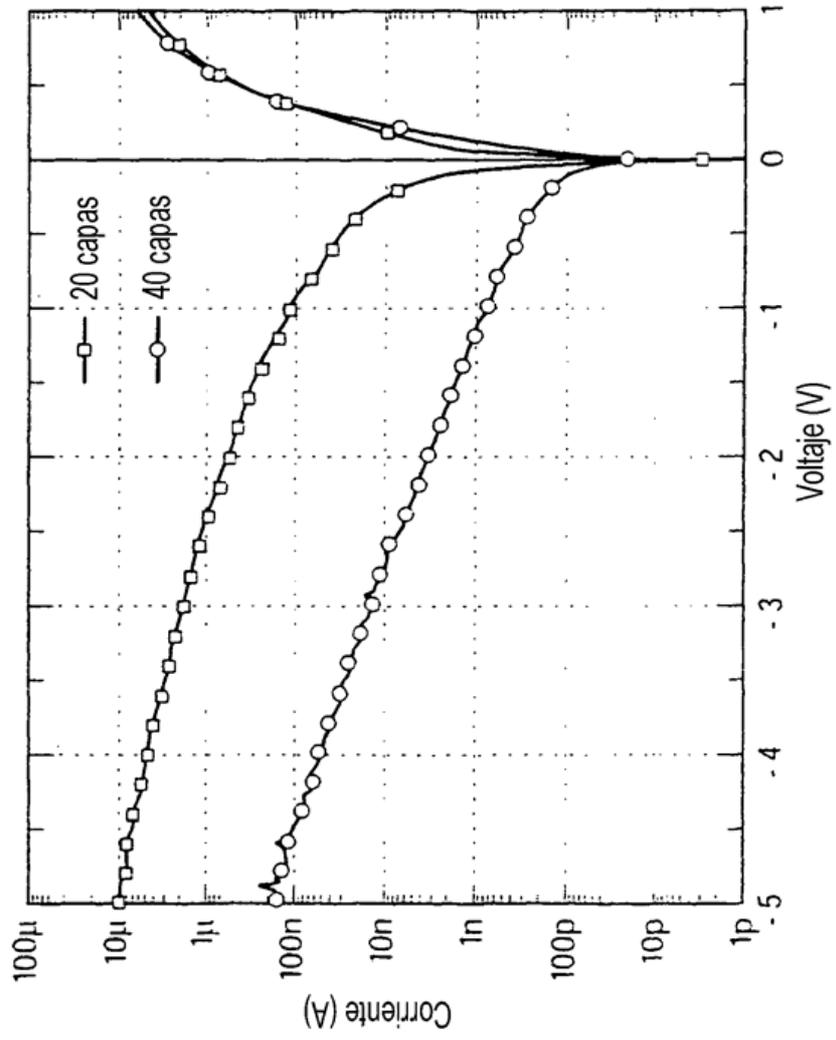


FIG. 13

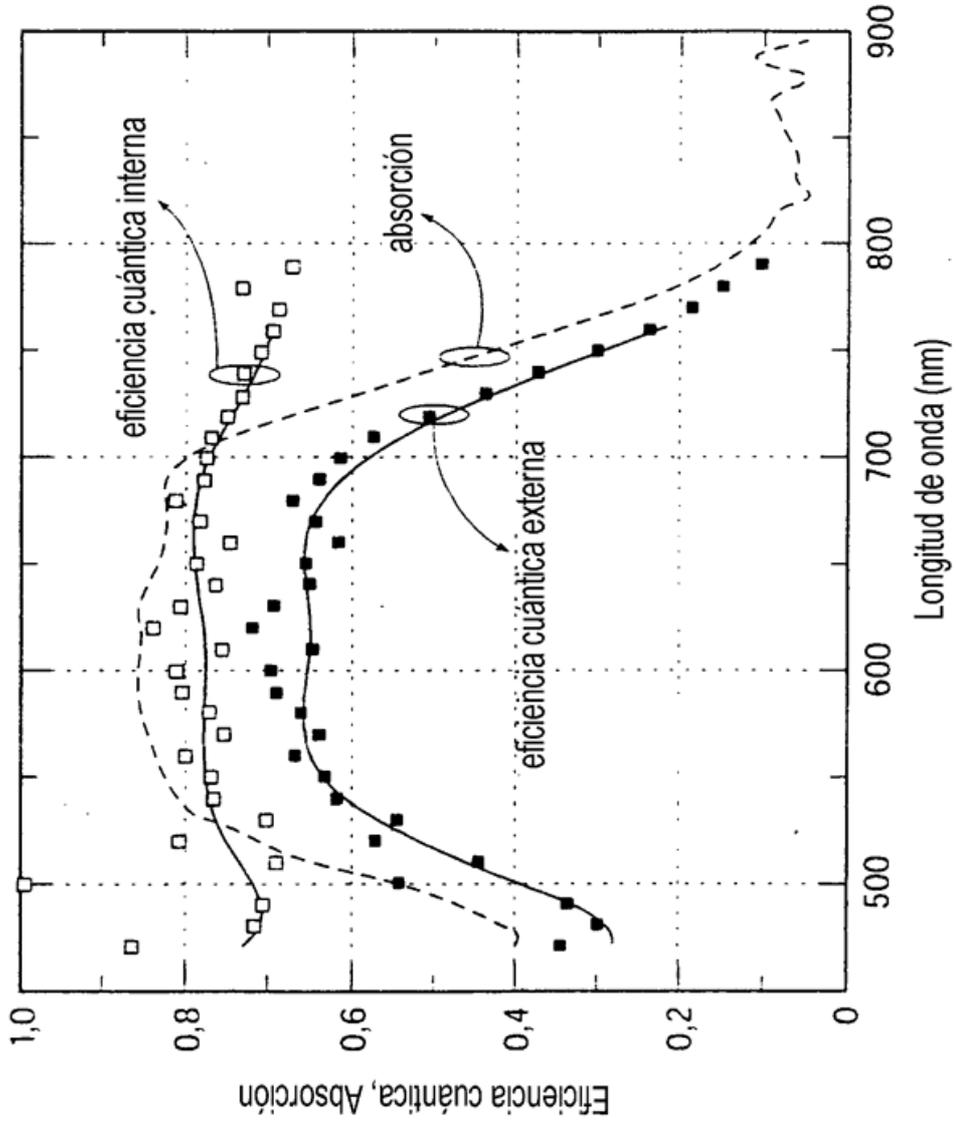


FIG. 14

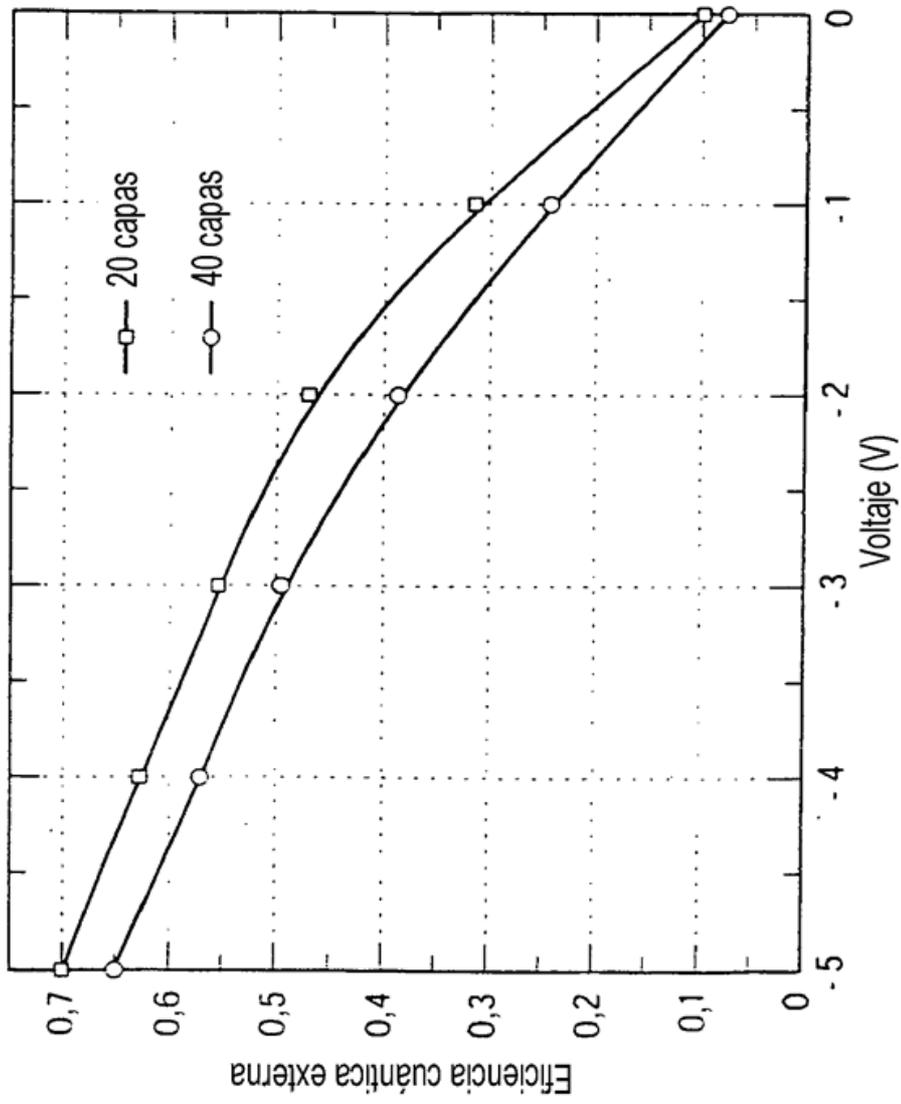


FIG. 15