

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 249**

51 Int. Cl.:

**H01L 51/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.10.2006 PCT/US2006/041990**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2007 WO07055931**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2006 E 06826859 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2020 EP 1952455**

54 Título: **Células fotovoltaicas orgánicas que utilizan una capa de sensibilización ultradelgada**

30 Prioridad:

**02.11.2005 US 263865**

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

**25.06.2020**

73 Titular/es:

**THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY  
(100.0%)  
P.O. BOX 36  
PRINCETON, NJ 08544-0036, US**

72 Inventor/es:

**RAND, BARRY, P. y  
FORREST, STÉPHEN, R.**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 769 249 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Células fotovoltaicas orgánicas que utilizan una capa de sensibilización ultradelgada

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere en general a dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos. Más específicamente, está dirigida a dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos que incluyen una capa activa de baja movilidad ultra delgada que responde al infrarrojo cercano.

10

## Antecedentes

Los dispositivos optoelectrónicos se basan en las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales para producir o detectar radiaciones electromagnéticas 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 llamadas dispositivos fotovoltaicos ("PV"), 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 usa junto con un circuito de detección de señal que monitoriza la resistencia del dispositivo para detectar cambios debidos a la luz absorbida. Los fotodetectores, que pueden recibir una tensión de polarización aplicada, son un tipo de dispositivo optoelectrónico fotosensible que se usan junto con los circuitos de detección de corriente que miden la corriente generada cuando el fotodetector está expuesto a radiación electromagnética.

20

25

Estas tres clases de dispositivos optoelectrónicos fotosensibles pueden distinguirse de acuerdo con si existe una unión rectificadora como se define a continuación y también de acuerdo con si el dispositivo opera con una tensión exterior aplicada, también conocida como tensión de polarización o polarización. Una célula fotoconductoras no tiene una unión rectificadora y normalmente opera con una polarización. Un dispositivo de PV tiene al menos una unión rectificadora y opera sin polarización. Un fotodetector tiene al menos una unión rectificadora y en general se opera, pero no siempre, con una polarización.

30

Como se usa en el presente documento, el término "rectificar" indica, entre otros, que una interfaz tiene una característica de conducción asimétrica, es decir, la interfaz soporta el transporte electrónico de carga preferentemente en una dirección. El término "semiconductor" indica materiales que pueden conducir electricidad cuando los portadores de carga se inducen por excitación térmica o electromagnética. El término "fotoconductor" en general se refiere al proceso en el que la energía radiante electromagnética se absorbe y por lo tanto se convierte en energía de excitación de los portadores de carga eléctrica de tal manera que los portadores puedan conducir (es decir, transporten) carga eléctrica en un material. El término "material fotoconductor" se refiere a materiales semiconductores que se usan por su propiedad de absorber radiación electromagnética para generar portadores de carga eléctrica. Como se usa en el presente documento, "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.

35

40

45

Cuando la radiación electromagnética de una energía apropiada incide sobre un material semiconductor orgánico, puede absorberse un fotón para producir un estado molecular excitado. En los materiales fotoconductores orgánicos, en general se cree que el estado molecular generado es un "excitón" es decir, un par de huecos de electrones en un estado unido que se transportan como una cuasi partícula. Un excitón puede tener un tiempo de vida apreciable antes de la recombinación geminada ("enfriamiento"), que se refiere al electrón original y al hueco que se recombinan entre sí (en oposición a la recombinación con huecos o electrones de otros pares). Para producir una fotocorriente, los huecos de electrones que forman el excitón en general se separan en una unión rectificadora.

50

En el caso de los dispositivos fotosensibles, la unión rectificadora se denomina heterounión fotovoltaica. Los 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 barrera de Schottky formada en la interfaz de un material fotoconductor y un metal.

55

La figura 1 es un diagrama de nivel de energía que ilustra un ejemplo de una heterounión donante-receptor. En el contexto de los materiales orgánicos, los términos "donante" y "aceptor" se refieren a las posiciones relativas de los niveles de energía del orbital molecular más alto ocupado ("HOMO") y del orbital molecular más bajo no ocupado ("LUMO") de dos materiales orgánicos en contacto pero diferentes. Si el nivel de energía LUMO de un material en contacto con otro es bajo, entonces ese material es un aceptor. De lo contrario, es un donante. Es energéticamente favorable, en ausencia de una polarización exterior, que los electrones en una unión donante-aceptor se muevan hacia el material aceptor.

60

65

Como se usa en el presente documento, un primer nivel de energía HOMO o LUMO es "mayor que" o "más alto que"

un segundo nivel de energía HOMO o LUMO si el primer nivel de energía está más cerca del nivel de energía de vacío 10. Un nivel de energía HOMO más alto corresponde a un potencial de ionización ("IP") que tiene una energía absoluta más pequeña en relación con 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 más pequeña en relación con el 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 se 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 importante en los semiconductores orgánicos es la movilidad de operador. La movilidad mide la facilidad con que un portador de carga puede moverse a través de un material conductor en respuesta a un campo eléctrico. En el contexto de los dispositivos fotosensibles orgánicos, un material que conduce preferentemente por electrones debido a una alta movilidad de electrones puede denominarse como un material de transporte de electrones. Un material que conduce preferentemente por huecos debido a una alta movilidad de huecos puede denominarse como un material de transporte de huecos. Una capa que conduce preferentemente por electrones, debido a la movilidad y/o la posición en el dispositivo, puede denominarse como una capa de transporte de electrones ("ETL"). Una capa que conduce preferentemente por huecos, debido a la movilidad y/o la posición en el dispositivo, puede denominarse como una capa de transporte de huecos ("HTL"). Preferentemente, pero no necesariamente, un material aceptor es un material de transporte de electrones y un material donante es un material de transporte de huecos.

Se conoce bien en la técnica cómo emparejar dos materiales fotoconductores orgánicos para que sirvan como donante y aceptor en una heterounión fotovoltaica basada en la movilidad de portador y en los niveles relativos de HOMO y LUMO, y no se aborda en este caso.

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

En términos de un modelo de banda de energía para semiconductores orgánicos, solo los electrones en el lado LUMO de la brecha de banda son portadores de carga, y solo los huecos en el lado HOMO de la brecha de banda son portadores de carga.

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

Para obtener una explicación de antecedentes adicional y una descripción del estado de la técnica de los dispositivos fotosensibles orgánicos, incluida su construcción general, características, materiales y funciones, se citan la patente de Estados Unidos N.º 6.657.378 de Forrest et al., la patente de Estados Unidos N.º 6.580.027 de Forrest et al., y la patente de Estados Unidos N.º 6.352.777 de Bulovic et al.

#### Sumario de la invención

La invención se refiere a un dispositivo fotosensible de acuerdo con la reivindicación 1.

Un dispositivo fotosensible comprende una serie de capas fotoactivas orgánicas dispuestas entre un primer electrodo

- y un segundo electrodo. Cada capa de la serie está en contacto directo con la siguiente capa de la serie. La serie de capas fotoactivas orgánicas está dispuesta para formar al menos una heterounión donante-aceptor. La serie de capas fotoactivas orgánicas incluye una primera capa fotoactiva orgánica que comprende un primer material anfitrión que sirve como donante, una segunda capa fotoactiva orgánica que comprende un segundo material anfitrión dispuesto entre la primera capa fotoactiva orgánica y una tercera capa fotoactiva orgánica, y la tercera capa fotoactiva orgánica que comprende un tercer material anfitrión que sirve como aceptor. El primer material anfitrión, el segundo material anfitrión y el tercer material anfitrión son diferentes. La segunda capa fotoactiva orgánica sirve como aceptor en relación con la primera capa fotoactiva orgánica o como donante en relación con la tercera capa fotoactiva. Una distancia desde cualquier punto dentro del segundo material anfitrión de la segunda capa fotoactiva orgánica hasta un límite de esa capa no es más que una longitud de difusión de excitón en la mayor parte de la zona de la segunda capa fotoactiva orgánica. Preferentemente, la distancia desde cualquier punto dentro del segundo material anfitrión de la segunda capa fotoactiva orgánica hasta un límite de esa capa no es más que una longitud de difusión de excitón sobre la totalidad de la zona de la segunda capa fotoactiva orgánica.
- 15 La segunda capa fotoactiva orgánica es una capa unitaria que tiene aberturas a través de la misma, estando la primera capa fotoactiva orgánica en contacto directo con la tercera capa fotoactiva orgánica a través de dichas aberturas.
- El segundo material anfitrión es preferentemente una molécula pequeña. El primer material anfitrión y dicho tercer material anfitrión también son preferentemente moléculas pequeñas. El segundo material anfitrión de molécula pequeña tiene preferentemente un coeficiente de absorción de al menos  $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  a través de una banda de longitud de onda de 600 nm a 900 nm.
- Cada una de la primera capa fotoactiva orgánica, la segunda capa fotoactiva orgánica y la tercera capa fotoactiva orgánica pueden tener espectros de absorción diferentes.
- 25 La segunda capa fotoactiva orgánica puede servir como donante, teniendo el primer material anfitrión y el segundo material anfitrión espectros de absorción diferentes. Sirviendo como donante, el HOMO del segundo material anfitrión está preferentemente no más de 0,16 eV por encima de un HOMO del primer material anfitrión, y la brecha de banda del segundo material anfitrión es preferentemente menor que una brecha de banda del primer material anfitrión. Si sirve como donante, el segundo material de anfitrión puede tener una movilidad de hueco de menos de  $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  y un coeficiente de absorción de al menos  $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  a través de una banda de longitud de onda de 600 nm a 900 nm. Los ejemplos del segundo material anfitrión para servir como donante incluyen ftalocianina de estaño (II) (SnPc) y ftalocianina de plomo (PbPc). Un ejemplo de un tercer material anfitrión para que el tercer material anfitrión sirva como aceptor con el donante SnPc o PbPc es el  $\text{C}_{60}$ .
- 30 La segunda capa fotoactiva orgánica puede servir como aceptor, teniendo el segundo material anfitrión y el tercer material anfitrión espectros de absorción diferentes. Sirviendo como aceptor, el LUMO del segundo material anfitrión está preferentemente no más de 0,16 eV por debajo de un LUMO del tercer material anfitrión. Si sirve como aceptor, la brecha de banda del segundo material anfitrión es preferentemente menor que una brecha de banda del tercer material anfitrión.
- El espesor de la segunda capa fotoconductor orgánica es preferentemente no mayor que 200 Å, o más preferentemente, no mayor que 100 Å.
- 45 El segundo material anfitrión tiene preferentemente un coeficiente de absorción de al menos  $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  a través de una banda de longitud de onda de 600 nm a 900 nm, y en el que al menos una parte de la segunda capa fotoactiva orgánica está dispuesta en una longitud de camino óptico de  $\lambda_1 \cdot d + \lambda_1/4$  desde una superficie reflectante del dispositivo, donde  $\lambda_1$  es una longitud de onda en la banda de longitud de onda de 600 nm a 900 nm, d es un entero  $\geq 0$ , y la superficie reflectante es reflectante para al menos el 50 % de la luz incidente en  $\lambda_1$ . La superficie reflectante puede proporcionarse, por ejemplo, por uno de entre el primer electrodo, el segundo electrodo y un reflector.
- 50 El dispositivo puede comprender una pila de células fotoactivas dispuestas entre el primer electrodo y el segundo electrodo. En dicha pila, la serie de capas fotoactivas orgánicas puede ser parte de una primera célula en la pila de células fotoactivas. La pila también incluye al menos una segunda célula fotoactiva que comprende otra heterounión donante-aceptor. La primera célula y la segunda célula de la pila pueden tener diferentes características de absorción. Preferentemente, una absorción promedio de la primera célula es mayor que la absorción promedio de la segunda célula en un intervalo de longitudes de onda  $\lambda_1 \pm 5 \%$ , y una absorción promedio de la segunda célula es mayor que la absorción promedio de la primera célula en un intervalo de longitudes de onda  $\lambda_2 \pm 5 \%$ , donde  $\lambda_1 \geq \lambda_2 + 10 \%$ .
- 60 La serie de capas fotoactivas orgánicas puede comprender además una capa de donante-aceptor en bruto o mezclada dispuesta entre la primera capa fotoactiva orgánica y la tercera capa fotoactiva orgánica. La capa de donante-aceptor en bruto o mezclada incluye tanto el primer material anfitrión de la primera capa fotoactiva orgánica como el tercer material anfitrión de la tercera capa fotoactiva orgánica.
- 65 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama de 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 que forma una heterounión plana.  
 La figura 4 ilustra una heterounión híbrida que incluye una heterounión mezclada entre una capa donante y una  
 5 capa aceptora.  
 La figura 5 ilustra una heterounión en bruto.  
 La figura 6 ilustra un dispositivo fotosensible orgánico que incluye una heterounión de barrera de Schottky.  
 La figura 7 ilustra células fotosensibles en tándem en serie.  
 La figura 8 ilustra células fotosensibles en tándem en paralelo.  
 10 La figura 9 ilustra una heterounión plana modificada para incluir una capa fotoactiva delgada adicional.  
 La figura 10A ilustra una sección transversal de un ejemplo de la capa fotoactiva delgada.  
 La figura 10B ilustra una sección transversal de un ejemplo inventivo de la capa protectora delgada.  
 La figura 11 ilustra un diagrama de nivel de energía que incluye la capa fotoactiva delgada como donante.  
 La figura 12 ilustra un diagrama de nivel de energía que incluye la capa fotoactiva delgada como acepto.  
 15 La figura 13 ilustra una heterounión híbrida que incluye la capa fotoactiva delgada como donante.  
 La figura 14 ilustra una heterounión híbrida que incluye la capa fotoactiva delgada como acepto.  
 La figura 15 ilustra una heterounión plana que incluye una pluralidad de capas fotoactivas delgadas.  
 La figura 16 ilustra un diagrama de nivel de energía que incluye la pluralidad de capas fotoactivas delgadas para  
 la heterounión plana en la figura 15.  
 20 La figura 17 ilustra la colocación de las diversas capas para maximizar la absorción por la capa fotoactiva delgada.  
 La figura 18 ilustra la densidad de corriente en función de la tensión, en la oscuridad y bajo diversas intensidades  
 de iluminación, de un ejemplo de célula fotosensible que incluye la capa fotoactiva delgada.  
 La figura 19 ilustra el factor de relleno de célula ( $FF$ ) y la tensión de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) en función de la intensidad  
 de iluminación para el mismo dispositivo que la figura 14.  
 25 La figura 20 ilustra la eficacia de conversión de potencia en función de la intensidad de iluminación para el mismo  
 dispositivo que la figura 14.  
 La figura 21 ilustra la eficacia cuántica exterior y los coeficientes de absorción como una longitud de onda funcional  
 para el mismo dispositivo que la figura 14.  
 La figura 22 ilustra los resultados de difracción de rayos X para el material fuente de SnPc purificado usado para  
 30 la capa fotoactiva delgada, tanto en polvo como depositado en un ITO.  
 La figura 23 ilustra la morfología de superficie de una película de SnPc de 250 Å de espesor sobre cuarzo.

Las figuras no están necesariamente dibujadas a escala.

### 35 Descripción detallada

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

45 Se describen ejemplos de la EBL 156 en la patente de estados unidos N.º 6.451.415 de Forrest et al., que se cita por  
 su divulgación relacionada con las EBL. También puede encontrarse una explicación adicional de las EBL en Peumans  
 et al., "Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic  
 diodes", Cartas físicas aplicadas 76, 2650-52 (2000). Las EBL reducen el enfriamiento al evitar que los excitones  
 migren fuera de los materiales donantes y/o aceptores.

50 Los términos "electrodo" y "contacto" se usan indistintamente en el presente documento para referirse a una capa  
 que proporciona un medio para suministrar corriente fotogenerada a un circuito externo o proporcionar una corriente  
 o tensión de polarización al dispositivo. Como se ilustra en la figura 2, el ánodo 120 y el cátodo 170 son ejemplos. Los  
 electrodos pueden estar compuestos de metales o "sustitutos de metales". En este caso, el término "metal" se usa  
 55 para abarcar tanto materiales compuestos de un metal elementalmente puro, como también aleaciones metálicas que  
 son materiales compuestos de dos o más metales elementalmente puros. La expresión "sustituto de metal" se refiere  
 a un material que no es un metal dentro de la definición normal, pero que tiene propiedades similares a las de los  
 metales, como la conductividad, tal como los semiconductores dopados de brecha de banda ancha, los  
 semiconductores degenerados, los óxidos conductores y los polímeros conductores. Los electrodos pueden  
 60 comprender una sola capa o múltiples capas (un electrodo "compuesto"), pueden ser transparentes,  
 semitransparentes u opacos. Los ejemplos de electrodos y materiales de electrodos incluyen los descritos en la patente  
 de Estados Unidos N.º 6.352.777 de Bulovic et al., Y la patente de Estados Unidos N.º 6.420.031, de Parthasarathy,  
 et al.

65 Como se usa en el presente documento, se dice que una capa es "transparente" si transmite al menos el 50 % de la  
 radiación electromagnética ambiental en una longitud de onda relevante.

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 localizada entre la capa de ánodo 120 y la capa donante 152. Las capas de suavizado de ánodos se describen en la patente de Estados Unidos 6.657.378 de 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, que incluyen compuestos organometálicos ciclometalizados. El término "organometálico", como se usa en el presente documento, es en general entendido por un experto en la materia y como se da, por ejemplo, en el Capítulo 13 de "Inorganic Chemistry" (2ª edición) de Gary L. Miessler y Donald A. Tarr, Prentice Hall (1999).

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

En las figuras 3-5 se muestran ejemplos de diversos tipos de heterouniones donantes-aceptores. La figura 3 ilustra una bicapa donante-aceptor que forma una heterounión plana. La figura 4 ilustra una heterounión híbrida que incluye una heterounión mezclada 153 que comprende una mezcla de materiales donantes y aceptores. La figura 5 ilustra una heterounión "en bruto" idealizada. Una heterounión en bruto 253, en el caso ideal de la fotocorriente, tiene una única interfaz continua entre el material donante 252 y el material aceptor 254, aunque normalmente existen múltiples interfaces en los dispositivos reales. Las heterouniones mezcladas y en bruto pueden tener múltiples interfaces donante-aceptor como resultado de tener dominios plurales de material. Dominios que están rodeados por el material de tipo opuesto (por ejemplo, un dominio de material donante rodeado de material receptor) puede estar aislado eléctricamente, de tal manera que estos dominios no contribuyan a la fotocorriente. Otros dominios pueden estar conectados por caminos de percolación (caminos de fotocorriente continua), de tal manera que estos otros dominios pueden contribuir a la fotocorriente. La distinción entre una heterounión mezclada y una en bruto radica en los grados de separación de fases entre los materiales donantes y aceptores. En una heterounión mezclada, hay muy poca o ninguna separación de fases (los dominios son muy pequeños, por ejemplo, menos de unos pocos nanómetros), mientras que en una heterounión en bruto, hay una separación de fases significativa (por ejemplo, formando dominios con tamaños de unos pocos nanómetros a 100 nm).

Pueden formarse heterouniones mezcladas de molécula pequeña, por ejemplo, por deposición conjunta de los materiales donantes y aceptores usando deposición al vacío o deposición de vapor. Las heterouniones en bruto de moléculas pequeñas pueden formarse, por ejemplo, por crecimiento controlado, deposición conjunta con recocido posterior al depósito o procesamiento de la solución. Pueden formarse heterouniones poliméricas mezcladas o en bruto, por ejemplo, mediante procesamiento en solución de mezclas de polímeros de materiales donantes y aceptores.

Si una región fotoactiva incluye una capa mezclada (153) o capas en bruto (252, 254) y una o ambas capas donantes (152) yceptoras (154), se dice que la región fotoactiva incluye una heterounión "híbrida". La disposición de las capas en la figura 4 es un ejemplo. Para una explicación adicional de las heterouniones híbridas, se cita la solicitud de patente publicada en los Estados Unidos 2005-0224113 A1 titulada "High efficiency organic photovoltaic cells employing hybridized mixed-planar heterojunctions" por Jiangeng Xue *et al.*, publicada el 13 de octubre de 2005.

En general, las heterouniones planas tienen una buena conducción de portador, pero una disociación de excitón pobre; una capa mezclada tiene una mala conducción de portador y una buena disociación de excitón, y una heterounión en bruto tiene una buena conducción de portador y una buena disociación de excitón, pero puede experimentar acumulación de carga al final del material "cul-de-sacs", disminuyendo la eficacia. A menos que se indique lo contrario, las heterouniones planas, mezcladas, en bruto e híbridas pueden usarse indistintamente como heterouniones donante-aceptor en todas las realizaciones descritas en el presente documento.

La figura 6 muestra un ejemplo de un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico 300 en el que la región fotoactiva 350 es parte de una heterounión de barrera de Schottky. El dispositivo 300 comprende un contacto transparente 320, una región fotoactiva 350 que comprende un material fotoconductor orgánico 358 y un contacto de Schottky 370. El contacto de Schottky 370 se forma normalmente como una capa de metal. Si la capa fotoconductor 358 es una ETL, puede usarse un metal de alta función de trabajo como el oro, mientras que si la capa fotoconductor es una HTL, puede usarse un metal de baja función de trabajo como aluminio, magnesio o indio. En una célula de barrera de Schottky, un campo eléctrico incorporado asociado con la barrera de Schottky separa el electrón y el hueco en un excitón. En general, esta disociación de excitón asistida por campo no es tan eficaz como la disociación en una interfaz donante-aceptor.

Los dispositivos como se ilustra 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 está expuesto a la luz, y que puede aplicar una polarización al dispositivo (como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente publicada de Estados Unidos 2005-0110007 A1, publicada el 26 de mayo de 2005 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 pueden usarse como una célula fotoconductor, en cuyo caso el elemento 190 es un circuito de detección de señal para monitorizar cambios en la resistencia a través del dispositivo debido a la absorción de luz. A menos que se indique lo contrario, cada una de estas disposiciones y modificaciones puede usarse para los dispositivos en cada uno de los dibujos y realizaciones desveladas en el presente documento.

Un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico también puede comprender capas de transferencia de carga transparentes, electrodos o zonas de recombinación de carga. Una capa de transferencia de carga puede ser orgánica o inorgánica, y puede o no ser activa fotoconductoramente. Una capa de transferencia de carga es similar a un electrodo, pero no tiene una conexión eléctrica exterior al dispositivo y entrega portadores de carga desde una subsección de un dispositivo optoelectrónico a la subsección adyacente. Una zona de recombinación de carga es similar a una capa de transferencia de carga, pero permite la recombinación de electrones y huecos entre subsecciones adyacentes de un dispositivo optoelectrónico. Una zona de recombinación de carga puede incluir centros de recombinación de metal semitransparente o sustituto de metal que comprenden nanogrupos, nanopartículas y/o nanobarras, como se describe, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N.º 6.657.378 de Forrest et al.; La solicitud de patente de Estados Unidos 10/915.410 titulada "Organic Photosensitive Devices" de Rand *et al.* presentada el 11 de agosto de 2004; y la solicitud de patente de Estados Unidos 10/979.145 titulada "Stacked Organic Photosensitive Devices" por Forrest *et al.* presentada el 3 de noviembre de 2004; cada una citada para su divulgación de materiales y estructuras de zonas de recombinación. Una zona de recombinación de carga puede incluir o no una capa de matriz transparente en la que están incrustados los centros de recombinación. Una capa de transferencia de carga, electrodo o zona de recombinación de carga puede servir como cátodo y/o ánodo de subsecciones del dispositivo optoelectrónico. Un electrodo o capa de transferencia de carga puede servir como contacto de Schottky.

Las figuras 7 y 8 ilustran ejemplos de dispositivos en tándem que incluyen tales 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 de intervención 460. Como se ilustra sin conexiones eléctricas externas, la región conductora de intervención 460 puede ser una zona de recombinación de carga o puede ser una capa de transferencia de carga. Como zona de recombinación, la región 460 comprende centros de recombinación 461 con o sin una capa de matriz transparente. Si no hay una capa de 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, cátodo descendente). En cada una de las figuras 7 y 8, las regiones fotoactivas 150 y 150' y las capas de bloqueo 156 y 156' pueden formarse con los mismos materiales respectivos, o materiales diferentes, en función de la aplicación. Asimismo, las regiones fotoactivas 150 y 150' pueden ser del mismo tipo (es decir, planas, mixtas, en bruto, híbridas) de heterounión, o puede ser de diferentes tipos.

En cada uno de los dispositivos descritos anteriormente, pueden omitirse capas, tales como las capas de bloqueo de excitones. Se pueden agregar otras capas, como capas reflectantes o regiones fotoactivas adicionales. El orden de las capas puede alterarse o invertirse. Puede emplearse una configuración de concentrador o atrapamiento para aumentar la eficacia, como se desvela, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N.º 6.333.458 de Forrest et al. y la patente de Estados Unidos N.º 6.440.769 de Peumans et al.

Los recubrimientos pueden usarse para enfocar la energía óptica en las regiones deseadas de un dispositivo, como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente de Estados Unidos N.º 10/857.747 titulada "Aperiodic dielectric multilayer stack" por Peumans *et al.* presentada el 1 de junio de 2004. En los dispositivos en tándem, pueden formarse capas aislantes transparentes entre las células, con la conexión eléctrica entre las células a través de electrodos. También en los dispositivos en tándem, una o más de las regiones fotoactivas pueden ser una heterounión de barrera de Schottky en lugar de una heterounión donante-aceptor. Pueden usarse disposiciones distintas de las descritas específicamente.

Los dispositivos fotovoltaicos producen una corriente fotogenerada cuando se conectan a través de una carga y se irradian por la luz. Cuando se irradia bajo una carga infinita, un dispositivo fotovoltaico genera su tensión máxima posible, circuito abierto  $V$  o  $V_{OC}$ . Cuando se irradia con sus contactos eléctricos en cortocircuito, un dispositivo fotovoltaico genera su máxima corriente posible, cortocircuito  $I$ , o  $I_{SC}$ . Cuando realmente se usa para generar energía, un dispositivo fotovoltaico está conectado a una carga resistiva finita y la salida de energía se proporcióna por el producto de la corriente y la tensión,  $I \times V$ . La potencia total máxima generada por un dispositivo fotovoltaico es inherentemente incapaz de superar el producto,  $I_{SC} \times V_{OC}$ . Cuando el valor de la carga está optimizado para la máxima extracción de potencia, la corriente y la tensión tienen los valores,  $I_{m\acute{a}x}$  y  $V_{m\acute{a}x}$ , respectivamente.

Una figura de mérito para los dispositivos fotovoltaicos es el factor de relleno,  $ff$  definido como:

$$ff = \{ I_{m\acute{a}x} V_{m\acute{a}x} \} / \{ I_{SC} V_{OC} \}$$

dónde  $ff$  siempre es menor que 1, como  $I_{SC}$  y  $V_{OC}$  nunca se obtienen simultáneamente durante el funcionamiento real. No obstante, como  $ff$  se aproxima a 1, el dispositivo tiene menos resistencia serie o interna y, por lo tanto, ofrece un mayor porcentaje del producto de  $I_{SC}$  y  $V_{OC}$  a la carga en condiciones óptimas. Donde  $P_{inc}$  es el incidente de potencia en un dispositivo, la eficacia potencia del dispositivo,  $p$ , puede calcularse mediante:

5

$$P = ff * (I_{SC} * V_{OC}) / P_{inc}$$

Las células fotovoltaicas orgánicas tienen muchas ventajas potenciales en comparación con los dispositivos tradicionales basados en silicio. Las células fotovoltaicas orgánicas son livianas en peso, económicas en el uso de materiales y pueden depositarse en sustratos de bajo coste, tales como láminas de plástico flexibles. Sin embargo, algunos dispositivos fotovoltaicos orgánicos suelen tener una eficacia cuántica externa relativamente baja, del orden de 1 % o menos. Esto, en parte, se cree que se debe a la naturaleza de segundo orden del proceso fotoconductor intrínseco. Es decir, la generación de portadores necesita de la generación, difusión e ionización o recolección de excitones. Hay una eficacia asociada con cada uno de estos procesos. Los subíndices pueden usarse de la siguiente manera:  $P$  para eficacia de potencia,  $EQE$  para eficacia cuántica externa,  $A$  para absorción de fotones,  $ED$  para difusión de excitones,  $CC$  para recolección de carga e  $INT$  para eficacia cuántica interna. Usando esta notación:

15

$$\eta_P \sim \eta_{EQE} = \eta_A * \eta_{ED} * \eta_{CC}$$

$$\eta_{EQE} = \eta_A * \eta_{INT}$$

Los fotodetectores y las células fotovoltaicas (PV) que usan películas delgadas orgánicas de pequeño peso molecular depositadas sobre sustratos de plástico tienen las ventajas potenciales de ser de bajo coste y ligeros. Véase S.R. Forrest, "The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic", *Nature* 428, 911-918 (2004). Recientemente, la eficacia de conversión de potencia de las células PV orgánicas moleculares ha mejorado constantemente debido al uso de nuevos materiales y arquitecturas de dispositivos. Véase S.R. Forrest, "The Limits to Organic Photovoltaic Cell Efficiency", *Boletín 30 de MRS*, 28-32 (2005); y J. Xue et al., "Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions", *Cartas físicas aplicadas* 85, 5757-5759 (2004).

25

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

30

Recientemente, una célula solar basada en polímeros sensibles a la radiación NIR hasta  $\lambda = 1000$  nm logró una eficacia de conversión de potencia de 0,3 % bajo 1 iluminación solar. Véase X.J. Wang y et al., *Cartas físicas aplicadas* 85, 5081 (2004). Sin embargo, los esfuerzos previos con materiales de moléculas pequeñas no han podido extender la capacidad de respuesta del dispositivo a NIR.

35

La investigación sobre el desarrollo de un dispositivo fotosensible de molécula pequeña ha producido una nueva arquitectura que, además de lograr la capacidad de respuesta NIR, puede usarse para ajustar y/o ampliar la sensibilidad de cualquier heterounión donante-aceptor. Al incorporar una capa de sensibilización delgada entre el donante y el aceptor, esta nueva arquitectura permite la construcción de dispositivos fotosensibles que retienen el espesor total del dispositivo, pero que pueden producir fotocorriente en una parte del espectro que de otro modo sería inaccesible usando otros materiales.

45

Además, se dispone de una gama más amplia de materiales diferentes para usar como capa de sensibilización delgada que de lo contrario sería viable como una capa donante o aceptora convencional. Por ejemplo, puede emplearse un material que tenga movilidad de portador de baja carga sin pérdida de rendimiento del dispositivo. Al emparejar la capa de sensibilización delgada con una capa donante o aceptora energéticamente favorable, la capa de sensibilización delgada contribuye a la fotocorriente, sin evitar el transporte de portador entre el donante y el aceptor.

50

La figura 9 ilustra una heterounión donante-aceptor, como se usa en los dispositivos (por ejemplo, 100, 400, 500) tratados anteriormente, modificada para incorporar la nueva capa de sensibilización delgada 980 dentro de una región fotoactiva 950. La capa de sensibilización delgada 980 comprende un material anfitrión que es diferente del donante 152 o del aceptor 154. Un "material anfitrión" de una capa fotoactiva orgánica, como se define en este caso, es una molécula orgánica fotoactiva que constituye más del 50 % molar de la capa respectiva. La capa de sensibilización delgada 980 puede configurarse como donante o como aceptor. En cualquier caso, una distancia desde cualquier punto dentro del material anfitrión de la capa de sensibilización 980 hasta un límite de esa capa no es más de una longitud de difusión de excitón en una mayor parte (> 50 %) de la zona de la capa de sensibilización delgada 980. Una longitud de difusión de excitón es la distancia de desplazamiento en la que los excitones  $1/e$  se deterioran/se

60



recombinan. La distancia está en una "mayor parte" de la zona ya que la capa 980 puede incluir efectos de borde y pequeñas variaciones en el espesor local. (por ejemplo, golpes y cuentas). Preferentemente, se evitan los efectos de borde y similares, y la distancia desde cualquier punto dentro del material anfitrión de la capa de sensibilización delgada 980 hasta un límite de esa capa no es más que una longitud de difusión de excitón en la totalidad de la zona de la capa de sensibilización delgada 980. Preferentemente, incluso si el doble de esta distancia a través de la capa de sensibilización 980 es superior a 200 Å, el espesor de la capa no es superior a 200 Å. Más preferentemente, el espesor de la capa no es mayor que 100 Å.

Debido a problemas de eficacia, puede alcanzarse un equilibrio entre la delgadez y la contribución de la fotocorriente de la capa de sensibilización 980. Favorecer una capa delgada es el deseo de minimizar la resistividad a través de la capa fotoactiva para los portadores que transitan entre la capa donante 152 y la capa aceptora 154, y maximizar la capacidad de los excitones formados en la capa de sensibilización 980 para alcanzar una interfaz de rectificación. Favorecer una capa gruesa es el volumen en el que los fotones pueden absorberse en la banda de absorción de longitud de onda de la capa de sensibilización 980. Si bien dos longitudes de difusión de excitón es un límite superior de espesor idealizado, se espera que para la mayor parte de las combinaciones de materiales y espectros de fuente de luz, sea deseable una capa de sensibilización más delgada 980.

Mientras que la capa de sensibilización delgada 980 puede ser sólida, la capa de sensibilización delgada inventiva 980 de la invención es porosa, como se ilustra en la figura 10A. Si es porosa, la capa de sensibilización 980 incluye una pluralidad de caminos 1001 (es decir, aberturas) a través de una capa unitaria. Las capas adyacentes (por ejemplo, el donante 152 y el aceptor 154) hacen contacto directamente entre sí a través de los caminos 1001, proporcionando a los portadores de carga una ruta directa entre las capas. Los caminos 1001 pueden manifestarse durante el proceso de deposición debido, por ejemplo, al uso de una capa delgada 980 tal que existe una irregularidad natural en la cobertura (por ejemplo, el crecimiento hasta que los sitios de nucleación material se conectan, pero antes de que se llenen todos los huecos), o al tener irregularidades en la superficie de la capa subyacente (por ejemplo, donante 152) que da como resultado una cobertura irregular.

La figura 10B es otro ejemplo de capa delgada 980. En este ejemplo, que es útil para comprender la invención, la capa comprende una pluralidad de islas discontinuas de material. Las islas 1002 pueden manifestarse durante el proceso de deposición debido a, por ejemplo, la detección del crecimiento poco después de la nucleación.

Puede seleccionarse una capa sólida, una capa discontinua de islas o una capa unitaria porosa durante la fabricación simplemente controlando cuánto tiempo se permite que continúe el crecimiento después de la nucleación del material. Si bien pueden operarse los tres estilos de la capa 980, la capa unitaria porosa se prefiere por su equilibrio de zona de superficie fotoactiva mientras proporciona un tránsito directo de portador de carga entre capas adyacentes (por ejemplo, el donante 152 y el aceptor 154) a través de los caminos 1001.

Preferentemente, la capa de sensibilización delgada 980 es un material de molécula pequeña. Del mismo modo, se prefiere en la capa donante 152 y la capa aceptora 154 sean también materiales de molécula pequeña. Para absorber un NIR, el segundo material puede tener un coeficiente de absorción de al menos  $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  a través de una banda de longitud de onda de 600 nm a 900 nm. Para maximizar la cobertura de los espectros de absorción, las tres capas fotoactivas (152, 980, 154) pueden tener cada una de las mismas un espectro de absorción diferente.

Cuando la capa de sensibilización delgada 980 sirve como donante en la figura 11 tiene un material anfitrión diferente al de la capa donante 152. Preferentemente, el HOMO de la capa de sensibilización delgada 980 no es más de  $5kT$  por encima del HOMO de la capa donante 152 ( $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura de operación), evitando de este modo la captura de huecos en la interfaz de capa donante (152)-capa de sensibilización (980). Esta diferencia en los niveles de HOMO se ilustra como  $\Delta E_1$  en la figura 11.

Las temperaturas de operación para dispositivos fotosensibles orgánicos se especifican comúnmente como que tienen un intervalo de  $T = -40 \text{ °C}$  a  $+100 \text{ °C}$ . Por lo tanto, usando  $+100 \text{ °C}$  como límite máximo y resolviendo para 35 kT (es decir,  $5 \times 1,3806505E-23 \text{ (J/K)} / 1,602E-19 \text{ (J/eV)} \times (T \text{ °C} + 273,15) \text{ °K}$ ), el HOMO de la capa de sensibilización delgada 980 no debe estar a más de 0,16 eV por encima del HOMO de la capa donante 152.

Si se dispone la capa de sensibilización 980 como donante, la brecha de banda del material que forma la capa de sensibilización 980 puede ser menor que la brecha de banda del material que forma la capa de donante 152. Ya que la sensibilidad de absorción es, en general, inversamente proporcional a la brecha de banda de un material puro, disponer las brechas de banda de esta manera permite la absorción de fotones de mayor longitud de onda de lo que ocurriría con la capa donante 152 sola.

Al mantener la capa de sensibilización 980 delgada, puede usarse toda una clase de materiales que de otra manera no serían viables con una eficacia razonable en un dispositivo fotoactivo. Por ejemplo, si se usa la capa de sensibilización 980 como donante, un material anfitrión de la capa de sensibilización 980 puede tener una movilidad del hueco de menos de  $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Clásicamente, el uso de un material como donante es contraintuitivo, ya que la alta movilidad de los huecos es una característica buscada por los donantes para maximizar la eficacia cuántica externa del dispositivo. Sin embargo, hay muchos materiales de baja movilidad de huecos, como la ftalocianina de

estaño (II) (SnPc) y la ftalocianina de plomo (PbPc) con escasa movilidad de huecos, pero con coeficientes de absorción de al menos  $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  a través de una banda de longitud de onda de 600 nm a 900 nm.

5 Por lo tanto, pueden usarse materiales con propiedades de absorción altamente deseables pero con propiedades de movilidad deficientes en la capa de sensibilización 980, aunque tales materiales pueden no haberse usado anteriormente debido a sus propiedades de movilidad deficientes.

10 Cuando la capa de sensibilización delgada 980 sirve como aceptor en la figura 12, tiene un material anfitrión diferente al de la capa aceptora 154. Preferentemente, el LUMO de la capa de sensibilización delgada 980 no es más que  $5kT$  por debajo del LUMO de la capa aceptora 154, evitando de este modo la captura de electrones en la interfaz de capa aceptora (154)- capa de sensibilización (980). Esta diferencia en los niveles de LUMO se ilustra como  $\Delta E_2$  en la figura 12.

15 Si se dispone la capa de sensibilización 980 como aceptor, la brecha de banda del material que forma la capa de sensibilización 980 puede ser menor que la brecha de banda del material que forma la capa de aceptora 154. Ya que la sensibilidad de absorción es, en general, inversamente proporcional a la brecha de banda de un material puro, al disponer las brechas de banda de esta manera se permite la absorción de fotones de longitud de onda más larga de lo que ocurriría con la capa aceptora 154 sola.

20 Al mantener la capa de sensibilización 980 delgada, puede usarse un material anfitrión que tenga una movilidad de electrones de menos de  $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{V}$ . Clásicamente, el uso de un material tal como aceptor es contraintuitivo, ya que la alta movilidad de electrones es una característica buscada por los aceptores para maximizar la eficacia cuántica externa del dispositivo. Por lo tanto, pueden usarse materiales con propiedades de absorción altamente deseables pero con propiedades de movilidad deficientes en la capa de sensibilización 980, aunque tales materiales pueden no haberse usado anteriormente debido a sus propiedades de movilidad deficientes.

30 La capa de sensibilización 980 también puede usarse en una heterounión híbrida, como se ilustra en las figuras 13 y 14. En la figura 13, la capa de sensibilización 980 sirve como donante dentro de la región fotoactiva 1350. Preferentemente, como donante, el HOMO de la capa de sensibilización delgada 980 no es más que  $5kT$  por encima del HOMO de la capa donante 152 ( $\Delta E_{1,1}$ ). En la figura 14, la capa de sensibilización 980 sirve como aceptor dentro de la región fotoactiva 1450. Preferentemente, como aceptor, el LUMO de la capa de sensibilización delgada 980 no es más que  $5kT$  por debajo del LUMO de la capa aceptora 154 ( $\Delta E_2$ ).

35 La figura 15 ilustra una región fotoactiva 1550 que incluye una pluralidad de capas de sensibilización de donante (980a, 980b) y una pluralidad de capas de sensibilización de aceptor (980c, 980d). La figura 16 es un diagrama de nivel de energía para una célula fotosensible que comprende la pluralidad de capas de sensibilización delgadas 980a-d dentro de la única región fotoactiva en la figura 15. Preferentemente, para evitar el atrapamiento del portador de carga: el HOMO de la primera capa donante de sensibilización delgada 980a no es más de  $5kT$  por encima del HOMO de la capa donante 152 ( $\Delta E_{1,1}$ ); El HOMO de la segunda capa delgada donante de sensibilización 980b no es más de  $5kT$  por encima del HOMO de la primera capa donante de sensibilización delgada 980a ( $\Delta E_{1,2}$ ); el LUMO de la primera capa de sensibilización delgada 980c no es más de  $5kT$  por debajo del LUMO de la segunda capa aceptora de sensibilización delgada 980d ( $\Delta E_{2,1}$ ); y el LUMO de la segunda capa aceptora de sensibilización delgada 980d no es más de  $5kT$  por debajo del LUMO de la capa aceptora 154 ( $\Delta E_{2,2}$ ).

45 Las regiones fotoactivas (950, 1350, 1450, 1550) que tienen la una o más capas de sensibilización 980 pueden intercambiarse con las regiones fotoactivas 150 y/o 150' en los dispositivos fotosensibles tratados anteriormente, incluidos los dispositivos 100, 400 y 500.

50 Como se ilustra en la figura 17, el rendimiento del dispositivo se mejora colocando al menos una parte de la capa de sensibilización delgada 980 (como se ilustra, dispuesta como una capa dentro de una región fotoactiva 950/1350/1450/1550 en el dispositivo en tándem mostrado en la figura 7) en una longitud de ruta óptica de  $\lambda_1 \cdot D + \lambda_1/4$  (d es un entero  $\geq 0$ ) de una superficie reflectante del dispositivo. Si, por ejemplo, la capa de sensibilización 980 tiene un coeficiente de absorción de al menos  $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  a través de una banda de longitud de onda de 600 nm a 900 nm, entonces  $\lambda_1$  es una longitud de onda en la banda de longitud de onda de 600 nm a 900 nm. Al colocar un pico en esta banda (750 nm, como se ilustra) para superponer una parte de la capa de sensibilización, se garantiza mejor que se absorberá la luz en el ancho de banda deseado.

60 La superficie reflectante refleja preferentemente al menos el 50 % de la luz incidente en  $\lambda_1$ . La superficie reflectante puede ser una capa separada, o puede proporcionarse por uno de los electrodos (por ejemplo, el cátodo 170 en la figura 2 y la figura 7; el ánodo 170' en la figura 8).

65 Si la capa de sensibilización 980 está en una región fotoactiva de una primera célula dentro de una pila de células, el rendimiento general puede mejorarse configurando las diferentes células para que tengan diferentes características de absorción. Preferentemente, la absorción promedio de la primera célula (que tiene la capa de sensibilización 980), es mayor que la absorción promedio de la segunda célula en un intervalo de longitudes de onda  $\lambda_1 \pm 5 \%$ , y una absorción promedio de la segunda célula es mayor que la absorción promedio de la primera célula en un intervalo de

longitudes de onda  $\lambda_2 \pm 5\%$ ; donde  $\lambda_1 \geq \lambda_2 + 10\%$ ,  $\lambda_1$  es una longitud de onda en la banda de absorción de 600 nm a 900 nm, y el material anfitrión que sirve como capa de sensibilización 980 tiene un coeficiente de absorción de al menos  $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  a través de 600 nm a 900 nm.

- 5 Ya que los materiales que constituyen un donante y los materiales que constituyen un aceptor dependen de los niveles de energía relativos entre capas, un mismo material (por ejemplo, SnPc, PbPc) puede servir como una capa donante con un conjunto de materiales como donante 152/252 y aceptor 154/254, y servir como una capa aceptora con un conjunto diferente de materiales como donante 152/252 y aceptor 154/254.

## 10 Ejemplos

Los experimentos se realizaron en una célula fotovoltaica orgánica basada en una heterounión donante/aceptor de ftalocianina de estaño (II) (SnPc)/C<sub>60</sub> con sensibilidad a las longitudes de onda de  $\lambda > 900$  nm. La baja movilidad de huecos en películas delgadas policristalinas del SnPc,  $\mu_h = (2 \pm 1) \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , evita el uso de capas gruesas, lo que conduce a factores de relleno bajos y eficacias de conversión de baja potencia. Sin embargo, debido a su gran coeficiente de absorción, una capa de SnPc de 50 Å de espesor produce eficacias cuánticas externas de células solares externas de hasta el 21 % en  $\lambda = 750$  nm. Con la doble heteroestructura de indio-estaño-óxido/100Å cobre ftalocianina/50 Å SnPc/540 Å C<sub>60</sub>/75Å batocuproína/Ag, se obtiene una eficacia de conversión de energía de  $(1,0 \pm 0,1)\%$  bajo iluminación solar AM1,5G convencional de 1 sol y eficacias de  $(1,3 \pm 0,1)\%$  bajo iluminación solar AM1,5G convencional intensa (10 soles). Para un ejemplo de un dispositivo sin la capa de sensibilización de SnPc (un indio-estaño-óxido/cobre ftalocianina/C<sub>60</sub>/Dispositivo Ag), véase "4.2 % efficient organic photovoltaic cells with low series resistances", por J. Xue et al., Cartas físicas aplicadas 84, 3013-3015 (2004).

El proceso de fotogeneración en materiales orgánicos comienza con la absorción de un fotón que crea un excitón o un par electrón-hueco unidos. En dispositivos fotovoltaicos orgánicos eficaces, el excitón se disocia en una interfaz donante-aceptor en portadores de carga libres, que posteriormente se recogen en sus electrodos respectivos. Usando una capa de ftalocianina de estaño (II) (SnPc) como donante de electrones en células solares orgánicas de doble heteroestructura, la capa de SnPc convierte eficientemente la luz NIR incidente en fotocorriente. Son posibles eficacias de conversión de potencia de  $\eta_P = (1,0 \pm 0,1)\%$  bajo la iluminación solar AM1,5G convencional de 1 sol (masa de aire 1,5 global). Los resultados de alta eficacia ya que el factor de relleno es  $FF = 0,5$  para capas de SnPc ultradelgadas, mientras que los dispositivos anteriormente demostrados (X.J. Wang et al., Cartas físicas aplicadas 85, 5081 (2004)) tenían  $FF = 0,32$ . Esta altura  $FF$  se logra controlando el espesor de la capa de SnPc, de tal manera que su baja movilidad de huecos no afecte negativamente al rendimiento del dispositivo.

35 Todos los dispositivos se fabricaron en capas de 1500 Å de espesor de óxido de indio y estaño (ITO) prerrevestidas comercialmente sobre sustratos de vidrio con una resistencia de lámina de  $15 \Omega/\text{s}$ . La superficie ITO limpiada con disolvente (véase J. Xue et al., Revista física aplicada 95, 1869 (2004)) se trató en ultravioleta/O<sub>3</sub> durante 5 minutos inmediatamente antes de cargar los sustratos en una cámara de alto vacío (presión base  $\sim 3 \times 10^{-7}$  Torr), donde se depositaron capas orgánicas y un cátodo de Ag de 1000 Å de espesor mediante evaporación térmica. Antes de la deposición, los materiales orgánicos se purificaron en tres ciclos usando sublimación de gradiente térmico al vacío. (Véase R.A. Laudise y et al., Revista del crecimiento cristalino 187, 449 (1998)).

El cátodo de Ag se evaporó a través de una máscara de sombra con aberturas de 1 mm de diámetro para definir la zona del dispositivo. Las características de densidad de corriente frente a la tensión ( $J$ - $V$ ) se midieron en la oscuridad y bajo iluminación solar AM1,5G simulada (Oriol Instruments) usando un analizador de parámetros semiconductores HP4155B. Las mediciones de intensidad de iluminación y eficacia cuántica se realizaron usando métodos convencionales que emplean un detector de Si calibrado rastreable del Laboratorio Nacional de Energía Renovable (Normas ASTM E1021, E948, E973 Sociedad americana para pruebas y materiales, West Conshohocken PA).

50 Las diferencias entre los espectros solares simulados y reales (es decir convencionales) fueron corregidas en la determinación final de eficacia. Los espectros de absorción se midieron en sustratos de cuarzo usando un espectrómetro UV/Vis PerkinElmer Lambda 800 referenciado para limpiar sustratos de cuarzo para anular las pérdidas de absorción en el cuarzo. La conductividad del hueco de SnPc se midió para dispositivos que consisten en una capa de 1000 Å de espesor intercalada entre los contactos ITO y Au.

55 La figura 18 ilustra las características  $J$ - $V$  de un dispositivo con la estructura ITO/CuPc (100 Å)/SnPc (50 Å)/C<sub>60</sub>(540 Å)/BCP (75 Å)/Ag (en este caso CuPc indica ftalocianina de cobre, y BCP es batocuproína) en la oscuridad y bajo diversas intensidades de iluminación ( $P_0$ ) de iluminación solar convencional AM1,5G. La heterounión donante-aceptor se define en la interfaz SnPc/C<sub>60</sub> i y BCP sirve como una capa de bloqueo de excitones. Adaptando la corriente oscura a la teoría del diodo de unión clásica  $p$ - $n$  teoría del diodo de unión (véase J. Xue et al., Cartas físicas aplicadas 84, 3013-3015 (2004)) produce una resistencia en serie de  $R_S = 0,17 \Omega \text{ cm}^2$  y un factor de idealidad de  $n = 1,96 \pm 0,05$ . Un esquema de nivel de energía se muestra en el recuadro de la figura 18, donde los niveles de energía orbital molecular más altos ocupados se miden por espectroscopia de fotoelectrones ultravioleta. Las energías orbitales moleculares desocupadas más bajas se estiman usando el hueco de energía óptica de cada material.

65 Las figuras 19 y 20 ilustran diversos parámetros de rendimiento de la célula fotovoltaica para el mismo dispositivo en

- función de  $P_0$ . En este caso,  $FF \sim 0,5$  en todo el intervalo medido de intensidades, mientras que la tensión de circuito abierto ( $V_{OC}$ ) aumenta logarítmicamente con  $P_0$ , con un valor de 0,4 V a 1 sol (100 mW/cm<sup>2</sup>) y hasta 0,51 V a 12 soles de intensidad. La capacidad de respuesta (igual a  $J_{SC}/P_0$ , donde  $J_{SC}$  es la densidad de corriente de cortocircuito) permanece relativamente constante con  $P_0 = (0,05 \pm 0,02)$  A/W. Como resultado de estas tendencias en los parámetros del dispositivo,  $\eta_P$  aumenta junto con  $V_{OC}$  a  $(1,0 \pm 0,1)$  % bajo iluminación solar AM1,5G convencional de 1 sol, alcanzando  $(1,3 \pm 0,1)$  % bajo 12 soles. El hecho de que ambos  $FF$  y  $J_{SC}/P_0$  sean constantes con  $P_0$  de 1 a 12 soles indica que la recopilación de portadores en el dispositivo es eficaz, y que la recombinación de portadores no aumenta significativamente con la intensidad.
- La eficacia cuántica externa ( $\eta_{EQE}$ ) y los coeficientes de absorción ( $\alpha$ ) de las capas activas del dispositivo se muestran en la figura 21 como funciones de longitud de onda. La banda Q de baja energía del SnPc (línea discontinua) muestra una absorción considerablemente más fuerte que la del CuPc (línea continua), alcanzando valores pico de  $\alpha = 3,5 \times 10^5$  cm<sup>-1</sup> en  $\lambda = 740$  nm, en oposición a  $1,3 \times 10^5$  cm<sup>-1</sup> en  $\lambda = 620$  nm, respectivamente. Además,  $\alpha$  para el SnPc se extiende hacia el NIR, con una absorción significativa hasta  $\lambda = 1000$  nm. El coeficiente de absorción se calculó a partir de una película de SnPc de 50 Å de espesor; igual que la usada en el dispositivo. El aumento del espesor de la película conduce a un cambio en la forma espectral, ya que el pico a  $\lambda = 860$  nm aumenta con respecto al pico a 740 nm (datos no mostrados), posiblemente como resultado de agregados moleculares que forman dímeros de SnPc. Es decir, si suponemos que las capas de SnPc más delgadas no proporcionan una cobertura uniforme de la superficie, algunas regiones contendrán grupos de SnPc con una alta densidad de dímeros, mientras que otras regiones tendrán, o bien una monocapa o ninguna cobertura completamente ausente de dímeros. En este caso, la intensidad de pico agregada de longitud de onda larga también se reducirá. Los  $\eta_{EQE}$  de la célula PV en la figura 18 (círculos rellenos, figura 21) siguen la absorción de los materiales constituyentes, con la contribución de la fotocorriente a partir del C<sub>60</sub> generado entre  $350 < \lambda < 550$  nm, con un pico  $\eta_{EQE} = 36$  %, mientras que la capa de SnPc contribuye desde  $600 < \lambda < 1000$  nm, alcanzando un máximo del 21 %.
- El modelado óptico que usa matrices de transferencia (véase L.A.A. Pettersson et al., Revista de física aplicada 86, 487 (1999)) sugiere que la región de SnPc contribuye a una eficacia cuántica interior de  $\sim$  el 40 %. Hay pequeños picos de respuesta adicionales en  $\eta_{EQE}$  en  $\lambda = 575$  y 620 nm, correspondiente a una contribución de la capa de CuPc subyacente. Esta última respuesta surge ya que la capa de SnPc de 50 Å de espesor es discontinua, lo que permite el contacto directo local entre el CuPc y el C<sub>60</sub> que forman regiones de separación de carga eficientes, soportando aún más la suposición de cobertura de capa no uniforme para las películas más delgadas. (Véase J. Xue et al., Cartas físicas aplicadas 84, 3013-3015 (2004)).
- El átomo de Sn central se encuentra a 1,13 Å fuera del plano molecular, lo que hace que el SnPc se cristalice en la fase triclinica. (Véase M.K. Friedel et al., Comunicaciones químicas, 400 (1970); y R. Kubiak et al., Revista de aleaciones y compuestos 189, 107 (1992)). La difracción de rayos X en polvo del material fuente purificado se muestra en la figura 22, y los picos se identifican usando la estructura cristalina molecular conocida. En la figura 22 se muestra una película de SnPc de 1000 Å de espesor depositada sobre ITO para tener un solo pico en  $2\theta = (12,60 \pm 0,05)^\circ$ , correspondiente a una separación del plano reticular de  $d_{(101)}^- = (7,03 \pm 0,02)$  Å. Esto indica que la película de SnPc es policristalina con moléculas preferentemente planas sobre la superficie de ITO, de acuerdo con estudios anteriores. (Véase K. Walzer et al., Surf. Sci. 471, 1 (2001); y LB Chen et al., Acta Phys. Sin. 45, 146 (1996)).
- La figura 23 muestra la morfología de la superficie de una película de SnPc de 250 Å de espesor sobre cuarzo. La micrografía electrónica de barrido muestra una superficie rugosa y ondulada, indicativa de una película policristalina, mientras que la micrografía de fuerza atómica (figura 23, recuadro) produce una rugosidad cuadrática media de 47 Å.
- La movilidad del hueco en las películas de SnPc se midió ajustando la corriente de carga espacial limitada de un dispositivo ITO/SnPc (1000 Å)/Au a la ley del niño, (véase M. Pope y C.E. Swenberg, Procesos electrónicos en cristales y polímeros orgánicos, 2ª ed. (Oxford University Press, Nueva York, 1999); y B.P. Rand, J. Xue, S. Uchida y S.R. Forrest, "Mixed donor-acceptor molecular heterojunctions for photovoltaic application. I. Material properties", presentado en la Revista de física aplicada el 9 de febrero de 2005) suponiendo una constante dieléctrica relativa de 3 para el orgánico. Este análisis produce una movilidad de huecos de  $\mu_h = (2 \pm 1) \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/Vs, en comparación con el CuPc que tiene  $\mu_h = (7 \pm 1) \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/V · s (véase B.P. Rand, J. Xue, S. Uchida y S.R. Forrest, "Mixed donor-acceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications. I. Material properties", presentado en la Revista de física aplicada el 9 de febrero de 2005).
- Es posible que la película policristalina de la molécula de SnPc no plana tenga una superposición orbital molecular menor en comparación con el CuPc debido a una mayor separación intermolecular. De hecho, la separación entre los planos formados por los cuatro átomos de N coordinantes en el SnPc alterna dentro de una célula unitaria entre 3,56 Å y 2,87 Å (véase R. Kubiak et al., Revista de aleaciones y compuestos 189, 107 (1992)), mientras que es 3,34 Å en el caso del CuPc (véase C.J. Brown, J. Chem. Soc. A, 2488 (1968)).
- Es la mayor de las dos separaciones en la red de SnPc que determina la movilidad del hueco, lo que puede explicar las diferencias significativas en  $\mu_h$  observadas entre estos materiales. La baja movilidad del SnPc da como resultado una mayor resistencia en serie y, por lo tanto, una baja  $FF$  en las células fotovoltaicas a medida que aumenta el espesor de la capa. Es decir,  $FF = 0,5$  para una capa de SnPc de 50 Å de espesor (comparado con la figura 19),

cayendo a 0,31 para una capa donante de SnPc de 200 Å de espesor a intensidad de sol de 1. Depositar una capa de humectación de CuPc de 100 Å de espesor en la superficie de ITO antes de la deposición de SnPc evita que la capa aceptora posterior de C<sub>60</sub> contacte directamente con el ITO a través de discontinuidades en la capa donante delgada.

5 En resumen, estos experimentos demuestran la viabilidad de una célula solar orgánica con sensibilidad que se extiende hacia el NIR, usando SnPc como una capa donante delgada de electrones de sensibilización. La eficacia  
 10 cuántica externa de la célula es significativa para longitudes de onda entre  $350 < \lambda < 1000$  nm, permaneciendo por encima del 10 % en el intervalo de  $350 < \lambda < 875$  nm. Al optimizar el espesor de las capas para retener un buen transporte de carga, y al colocar la interfaz donante/aceptor en la región de mayor intensidad de luz incidente, se  
 15 logran eficacias de conversión de energía de  $(1,0 \pm 0,1)$  % bajo una iluminación solar AM1,5G convencional de 1 sol, y hasta  $(1,3 \pm 0,1)$  % bajo iluminación intensa. Estos resultados resaltan la capacidad de la unión de SnPc/C<sub>60</sub> para encontrar un uso en células solares orgánicas en tándem (véase J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand y S.R. Forrest, *Cartas físicas aplicadas* 85, 5757-5759 (2004); y B.P. Rand, P. Peumans y S.R. Forrest, *Revista de física aplicada* 96, 7519-7526 (2004)) para extender la capacidad de respuesta de las células fotovoltaicas orgánicas al infrarrojo.

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

Ejemplos específicos de la invención se ilustran y/o describen en el presente documento. Sin embargo, se apreciará que las modificaciones y variaciones de la invención están cubiertas por las enseñanzas anteriores y están dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo fotosensible que comprende:

5 un primer electrodo y un segundo electrodo;  
una serie de capas fotoactivas orgánicas dispuestas entre el primer electrodo y el segundo electrodo, estando cada capa de la serie en contacto directo con la siguiente capa de la serie, estando la serie de capas fotoactivas orgánicas dispuestas para formar al menos una heterounión donante-receptor, comprendiendo la serie:

10 una primera capa fotoactiva orgánica (152) que comprende un primer material anfitrión que sirve como donante;  
una segunda capa fotoactiva orgánica (980) que comprende un segundo material anfitrión dispuesto entre la primera capa fotoactiva orgánica (152) y una tercera capa fotoactiva orgánica (154); y  
comprendiendo la tercera capa fotoactiva orgánica (154) un tercer material anfitrión que sirve como aceptor;

15 en el que el primer material anfitrión, el segundo material anfitrión y el tercer material anfitrión son diferentes,  
en el que la segunda capa fotoactiva orgánica sirve como aceptor relativo a la primera capa fotoactiva orgánica o como donante relativo a la tercera capa fotoactiva, y una distancia desde cualquier punto dentro del segundo material anfitrión de la segunda capa fotoactiva orgánica hasta un límite de esa capa no es más que una longitud de difusión de excitón en la mayor parte de la zona de la segunda capa fotoactiva orgánica, y  
20 caracterizado por que la segunda capa fotoactiva orgánica (980) es una capa unitaria que tiene unas aberturas (1001) a través de la misma, estando la primera capa fotoactiva orgánica (152) en contacto directo con la tercera capa fotoactiva orgánica (154) a través de dichas aberturas.

25 2. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 1, en el que dicho segundo material anfitrión es una molécula pequeña.

3. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 2, en el que dicho primer material anfitrión y dicho tercer material anfitrión son moléculas pequeñas.

30 4. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 1, en el que cada una de la primera capa fotoactiva orgánica (152), la segunda capa fotoactiva orgánica (980) y la tercera capa fotoactiva orgánica (154) tiene un espectro de absorción diferente.

35 5. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 1, en el que la segunda capa fotoactiva orgánica (980) sirve como donante, y el primer material anfitrión y el segundo material anfitrión tienen espectros de absorción diferentes.

6. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 5, en el que una brecha de banda del segundo material anfitrión es menor que una brecha de banda del primer material anfitrión.

40 7. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 5, en el que el segundo material anfitrión se selecciona a partir de la ftalocianina de estaño (II) (SnPc) y de la ftalocianina de plomo (PbPc).

8. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 7, en el que el tercer material anfitrión es C<sub>60</sub>.

45 9. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 1, en el que la segunda capa fotoactiva orgánica (980) sirve como aceptor, y el segundo material anfitrión y el tercer material anfitrión tienen espectros de absorción diferentes.

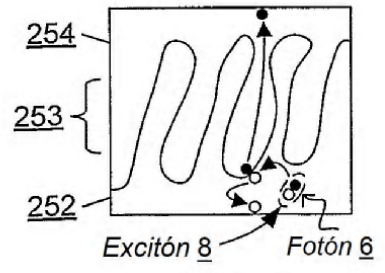
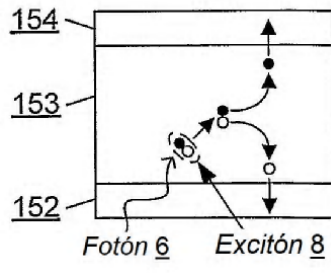
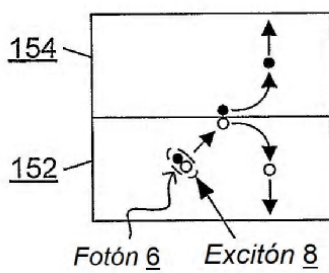
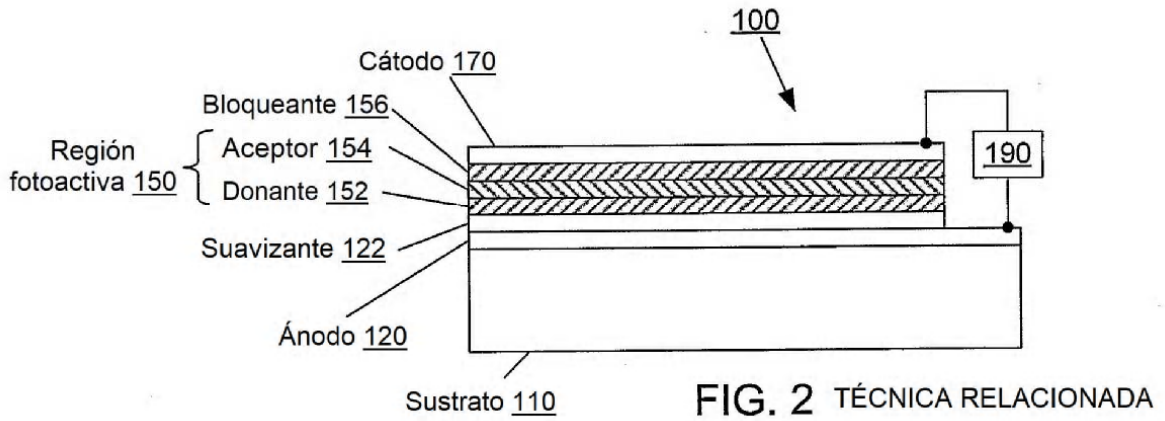
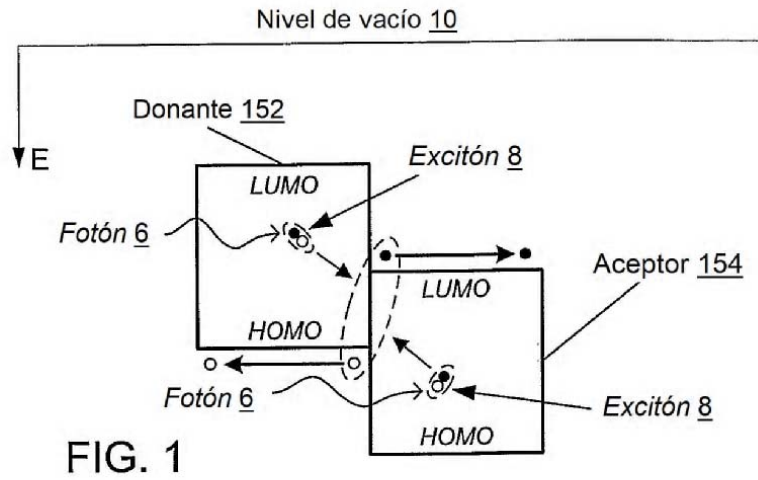
10. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 9, en el que una brecha de banda del segundo material anfitrión es menor que una brecha de banda del tercer material anfitrión.

50 11. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 1, en el que el espesor de la segunda capa fotoconductora orgánica (980) no es mayor que 200 Å.

55 12. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 1, en el que el espesor de la segunda capa fotoconductora orgánica (980) no es mayor que 100 Å.

60 13. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 1, en el que la serie de capas fotoactivas orgánicas comprende además una capa aceptor-donador en bruto o mezclada dispuesta entre la primera capa fotoactiva orgánica y la tercera capa fotoactiva orgánica, incluyendo dicha capa aceptor-donador en bruto o mezclada tanto el primer material anfitrión de la primera capa fotoactiva orgánica como el tercer material anfitrión de la tercera capa fotoactiva orgánica.

14. El dispositivo fotosensible de la reivindicación 1, en el que la distancia desde cualquier punto dentro del segundo material anfitrión de la segunda capa fotoactiva orgánica (980) hasta un límite de esa capa no es más que una longitud de difusión de excitón a lo largo de la totalidad de la zona de la segunda capa fotoactiva orgánica.



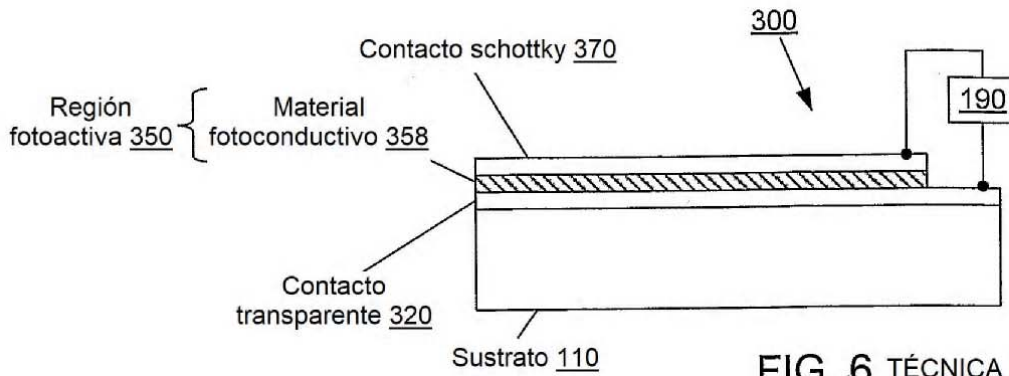


FIG. 6 TÉCNICA RELACIONADA

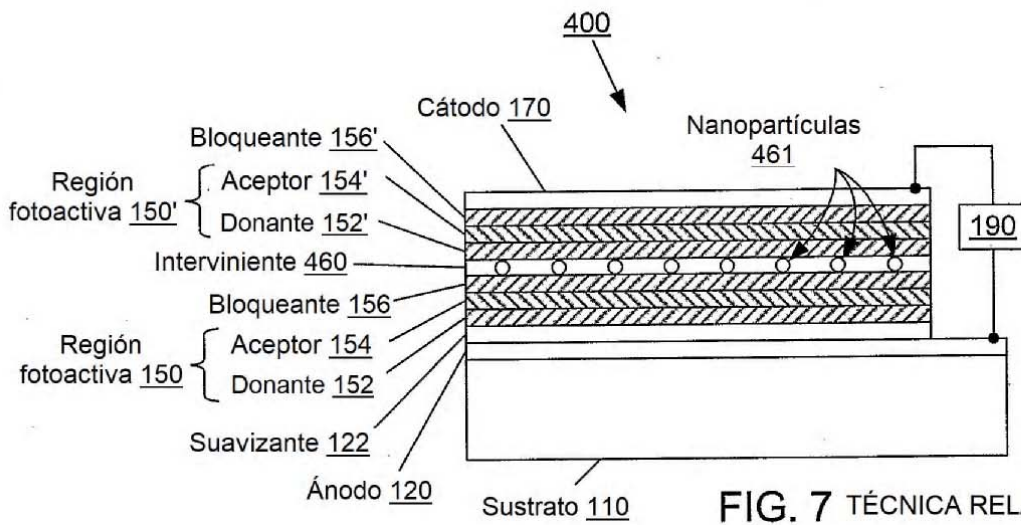


FIG. 7 TÉCNICA RELACIONADA

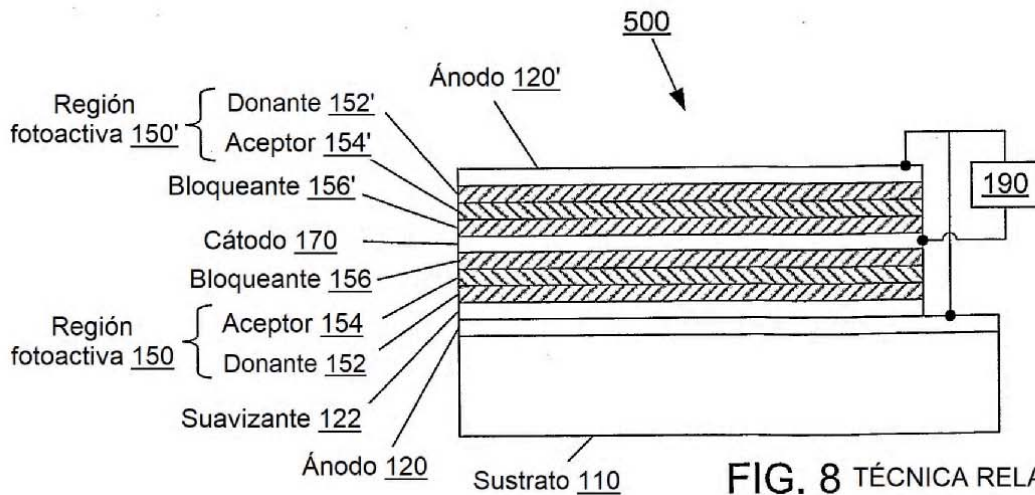


FIG. 8 TÉCNICA RELACIONADA



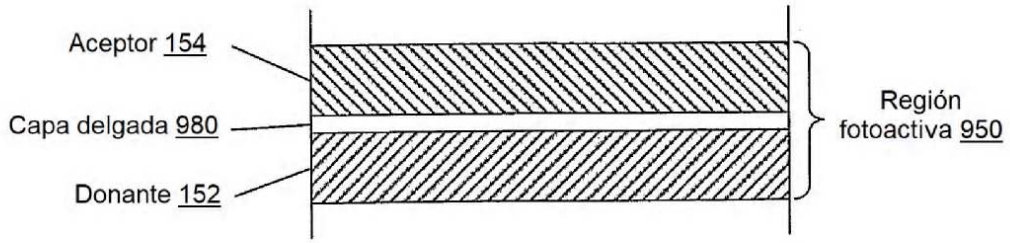


FIG. 9

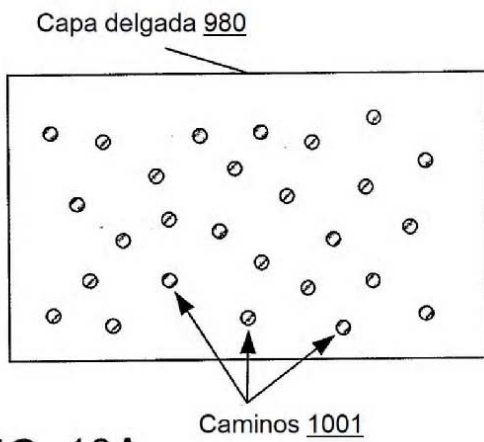


FIG. 10A

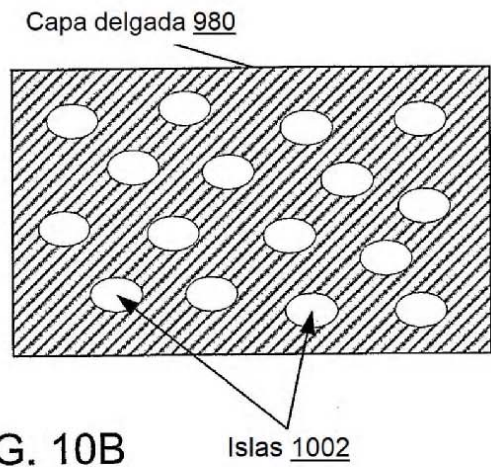


FIG. 10B

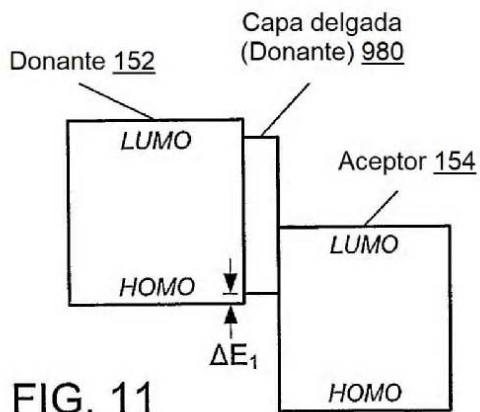


FIG. 11

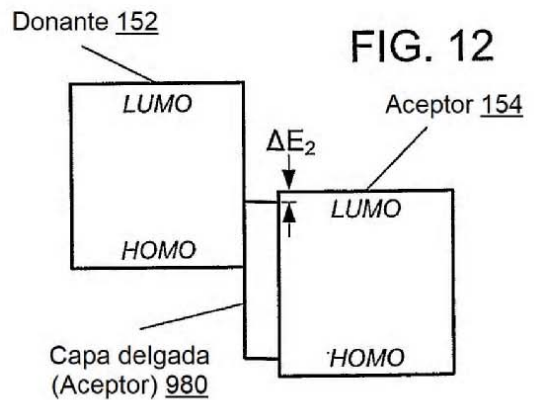
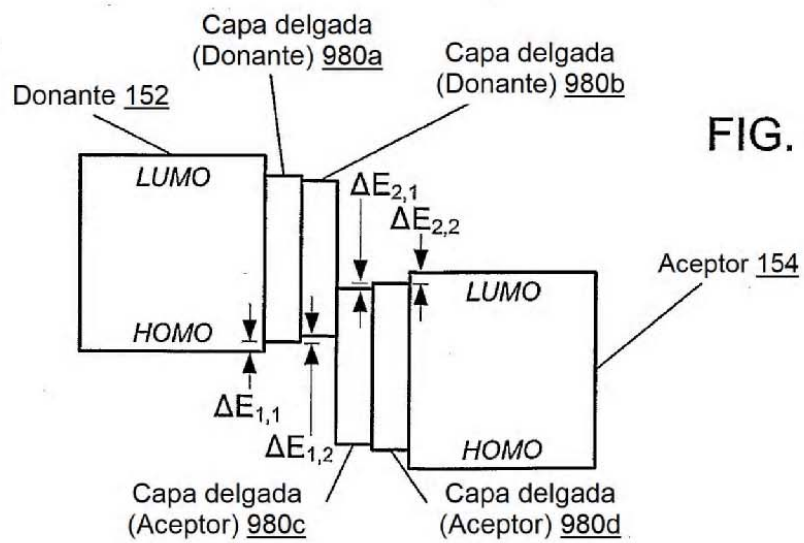
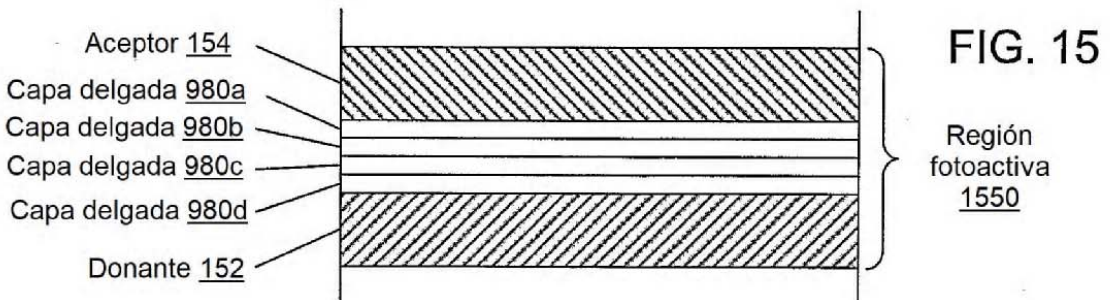
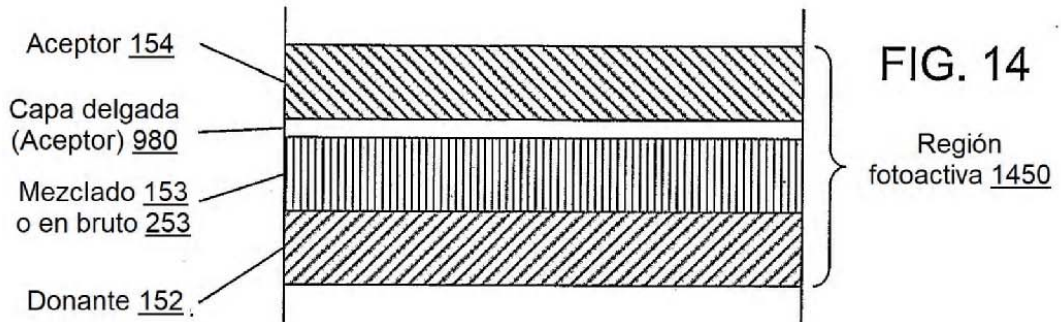
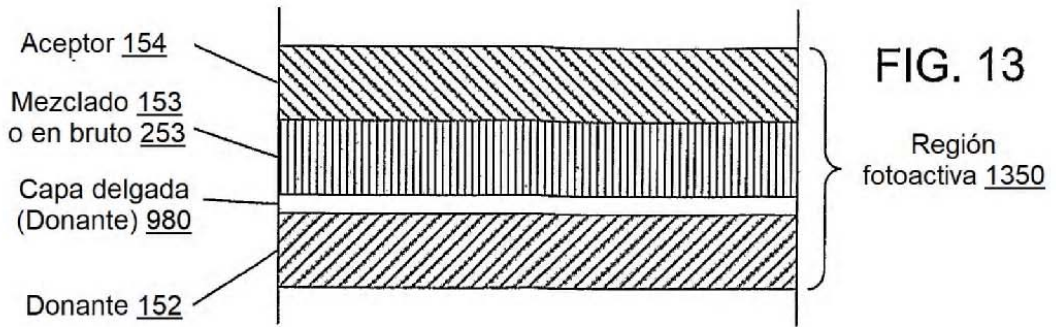
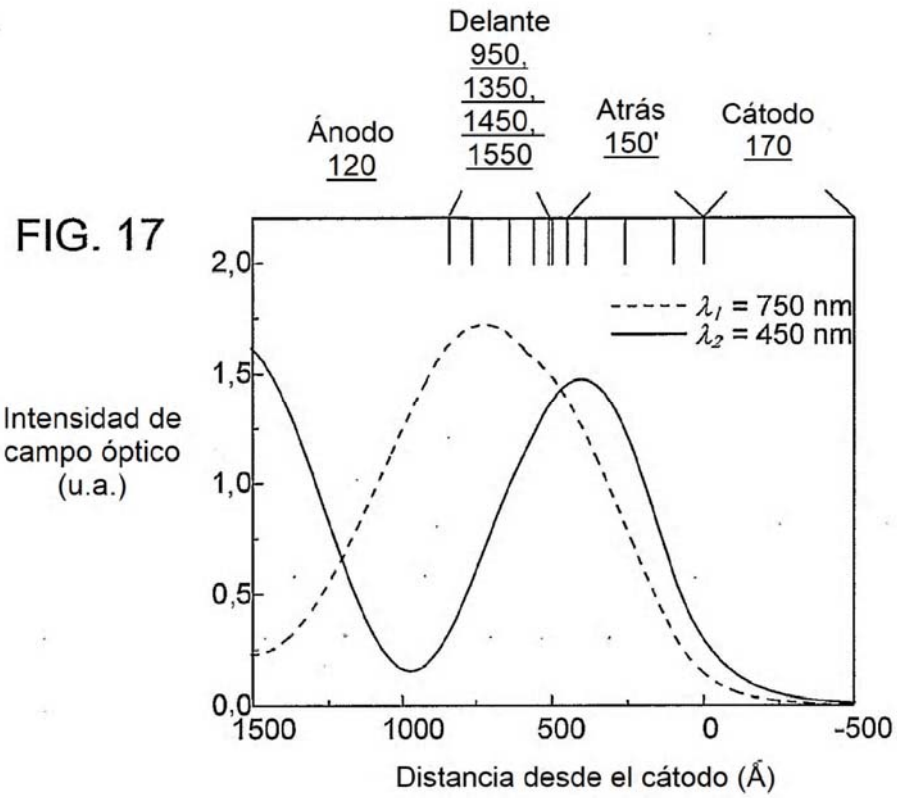


FIG. 12





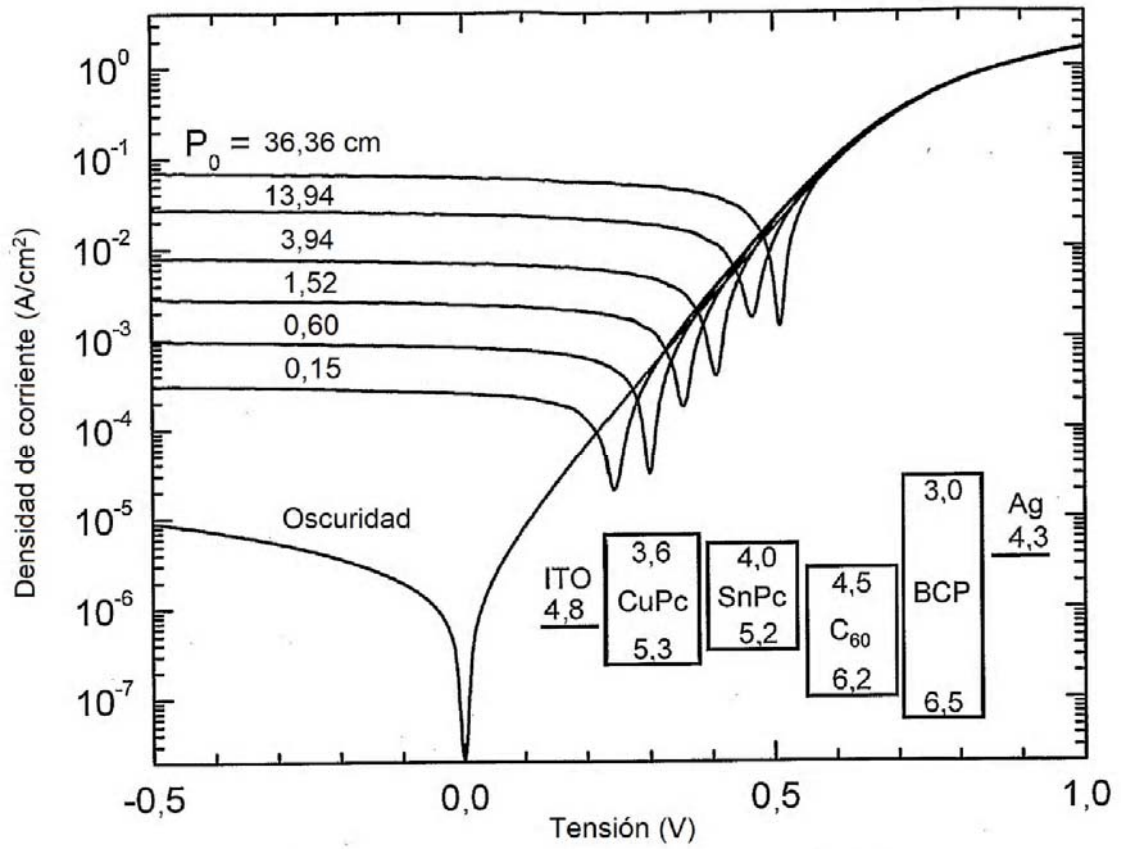


FIG. 18

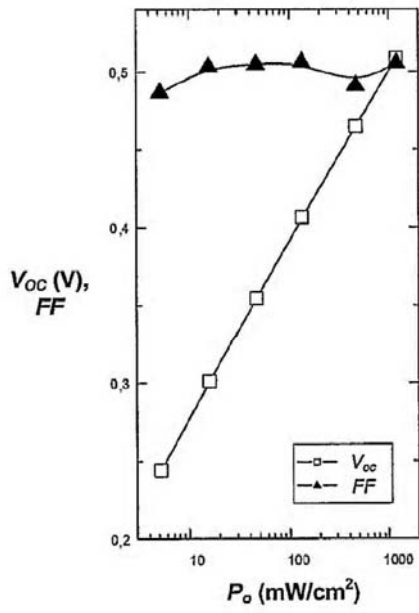


FIG. 19

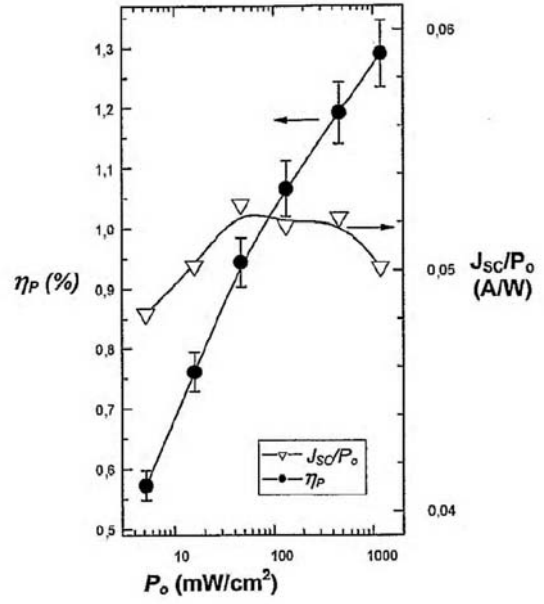


FIG. 20

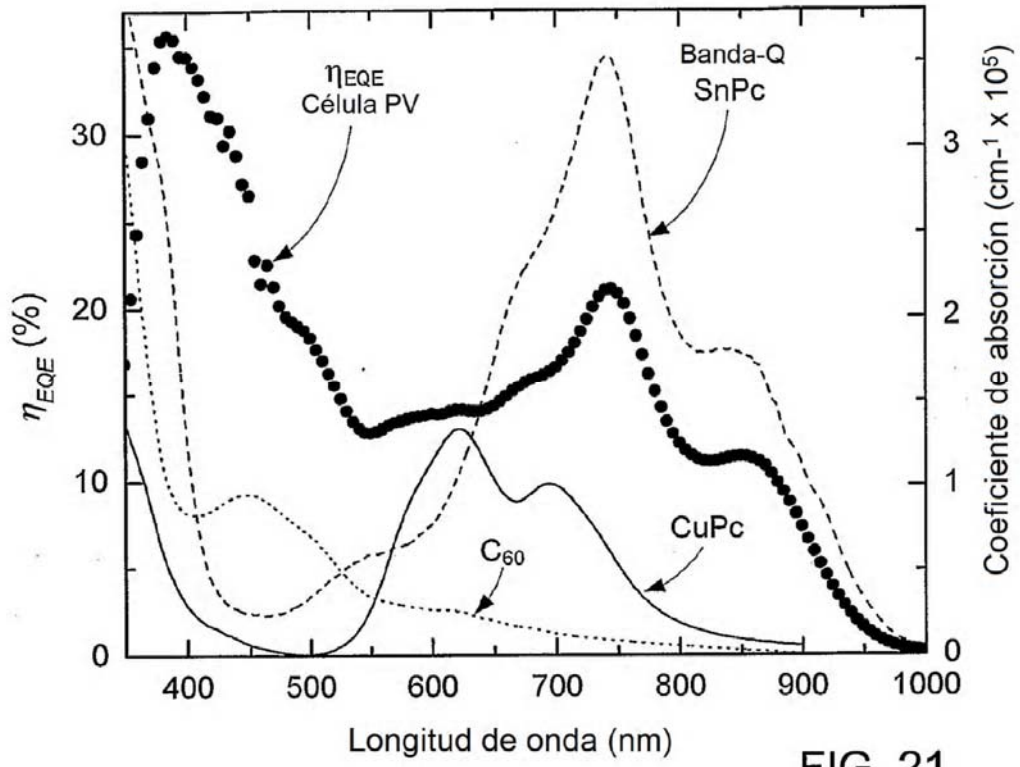


FIG. 21

FIG. 22

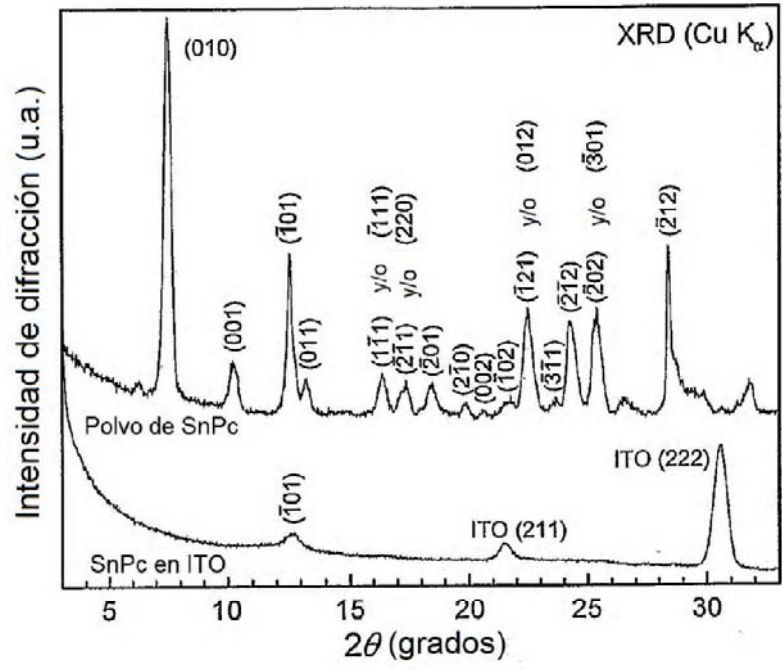


FIG. 23

