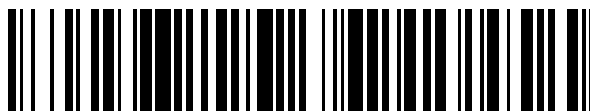


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 753**

51 Int. Cl.:

**H01L 27/30** (2006.01)

**H01L 51/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.10.2014 PCT/US2014/062351**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2015 WO15061772**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2014 E 14795920 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 3061134**

54 Título: **Dispositivos fotosensibles orgánicos con filtros portadores de carga de bloqueo de excitones**

30 Prioridad:

**25.10.2013 US 201361895837 P**  
**05.12.2013 US 201361912051 P**  
**07.01.2014 US 201461924577 P**  
**14.04.2014 WO PCT/US2014/033981**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.11.2020**

73 Titular/es:

**FORREST, STEPHEN R. (12.5%)**  
**336 Rock Creek Court**  
**Ann Arbor, MI 48104, US;**  
**XIAO, XIN (12.5%);**  
**BERGEMANN, KEVIN (12.5%);**  
**PANDA, ANURAG (12.5%);**  
**ZIMMERMAN, JERAMY D. (12.5%);**  
**LASSITER, BRIAN E. (12.5%);**  
**CHE, XIAOZHOU (12.5%) y**  
**THE UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA**  
**(12.5%)**

72 Inventor/es:

**FORREST, STEPHEN R.;**  
**XIAO, XIN;**  
**BERGEMANN, KEVIN;**  
**PANDA, ANURAG;**  
**ZIMMERMAN, JERAMY D.;**  
**LASSITER, BRIAN E.;**  
**THOMPSON, MARK E.;**  
**BARTYNSKI, ANDREW N.;**  
**TRIHN, CONG y**  
**CHE, XIAOZHOU**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 791 753 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Dispositivos fotosensibles orgánicos con filtros portadores de carga de bloqueo de excitones

5 La presente invención se refiere generalmente a dispositivos eléctricamente activos, ópticamente activos, solares y semiconductores y, en particular, a dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos que comprenden al menos un filtro portador de carga de bloqueo de excitones. También se describen en la presente descripción métodos para preparar estos.

10 El documento US2012/0235125 A1 muestra dispositivos optoelectrónicos fotosensibles que comprenden una capa de bloqueo compuesta ubicada entre un material aceptor y un cátodo, la capa de bloqueo compuesta que comprende: al menos un material conductor de electrones y al menos una capa de bloqueo de excitación y conductora de electrones de brecha grande. El documento US2006/0027802 A1 muestra dispositivos fotosensibles orgánicos apilados que tienen un primer electrodo, un segundo electrodo, una primera región fotoactiva que tiene una longitud de onda de absorción característica  $\lambda_1$  y una segunda región fotoactiva que tiene una longitud de onda de absorción característica  $\lambda_2$ .

15 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.

20 Los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles convierten la radiación electromagnética en electricidad. Las células solares, también llamadas dispositivos fotovoltaicos (PV), son un tipo de dispositivo optoelectrónico fotosensible que se usa específicamente para generar energía eléctrica. Los dispositivos PV, que pueden generar energía eléctrica a partir de fuentes de luz distintas de la luz solar, se pueden usar para impulsar abastecimiento a consumidores de energía para proporcionar, por ejemplo, iluminación, calefacción o para alimentar circuitos electrónicos o dispositivos como calculadoras, radios, ordenadores o equipos de monitoreo o comunicaciones remotos. Estas aplicaciones de generación de energía también a menudo implican la carga de baterías u otros dispositivos de almacenamiento de energía para que la operación pueda continuar cuando la iluminación directa del sol o de otras fuentes de luz no estén disponibles, o para equilibrar la potencia de salida del dispositivo PV con los requerimientos de una aplicación específica. Como se usa en la presente descripción, el término "carga resistiva" se refiere a cualquier circuito, dispositivo, equipo o sistema que consuma o almacene energía.

25 Otro tipo de dispositivo optoelectrónico fotosensible es una célula fotoconductora. En esta función, los circuitos de detección de señal monitorean la resistencia del dispositivo para detectar cambios debido a la absorción de luz.

30 Otro tipo de dispositivo optoelectrónico fotosensible es un fotodetector. En operación, se usa un fotodetector junto con un circuito de detección de corriente que mide la corriente generada cuando el fotodetector está expuesto a radiación electromagnética y puede tener una tensión de polarización aplicada. Un circuito de detección como se describe en la presente descripción es capaz de proporcionar una tensión de polarización a un fotodetector y de medir la respuesta electrónica del fotodetector a la radiación electromagnética.

35 Estas tres clases de dispositivos optoelectrónicos fotosensibles se pueden caracterizar de acuerdo con si existe una unión rectificadora como se define a más abajo y también de acuerdo con si el dispositivo funciona con una tensión externa aplicada, también conocida como polarización o tensión de polarización. Una célula fotoconductora no tiene una unión rectificadora y normalmente funciona con una polarización. Un dispositivo PV tiene al menos una unión rectificadora y funciona sin polarización. Un fotodetector tiene al menos una unión rectificadora y generalmente, pero no siempre, se opera con una polarización. Como regla general, una célula fotovoltaica proporciona energía a un circuito, dispositivo o equipo, pero no proporciona una señal o corriente para controlar los circuitos de detección, o la salida de información de los circuitos de detección. Por el contrario, un fotodetector o fotoconductor proporciona una señal o corriente para controlar los circuitos de detección, o la salida de información de los circuitos de detección, pero no proporciona energía a los circuitos, dispositivos o equipos.

40 Tradicionalmente, los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles se han construido con varios semiconductores inorgánicos, por ejemplo, silicio cristalino, policristalino y amorfo, arseniuro de galio, telururo de cadmio y otros. En la presente descripción el término "semiconductor" denota materiales que pueden conducir electricidad cuando los portadores de carga son inducidos mediante la excitación térmica o electromagnética. El término "fotoconductor" generalmente se refiere al proceso en el que la energía radiante electromagnética se absorbe y, de esta manera, se convierte en energía de excitación de los portadores de carga eléctrica para que los portadores puedan conducir, *es decir*, transportar, la carga eléctrica en un material. Los términos "fotoconductor" y "material fotoconductor" se usan en la presente descripción para referirse a materiales semiconductores que se eligen por su propiedad de absorber radiación electromagnética para generar portadores de carga eléctrica.

45 Los dispositivos PV se pueden caracterizar por la eficiencia con la cual pueden convertir la energía solar incidente en energía eléctrica útil. Los dispositivos que utilizan silicio cristalino o amorfo dominan las aplicaciones comerciales, y algunos han logrado eficiencias del 23 % o más. Sin embargo, los dispositivos basados en cristales eficientes, especialmente de área superficial grande, son difíciles y costosos de producir debido a los problemas inherentes a la

producción de cristales grandes sin defectos significativos que degraden la eficiencia. Por otro lado, los dispositivos de silicio amorfo de alta eficiencia aún sufren de problemas con la estabilidad. Los esfuerzos más recientes se han centrado en el uso de células fotovoltaicas orgánicas para lograr eficiencias de conversión fotovoltaica aceptables con costos de producción económicos.

Los dispositivos PV se pueden optimizar para la máxima generación de energía eléctrica en condiciones de iluminación estándar (es decir, condiciones de prueba estándar que son 1000 W/m<sup>2</sup>, iluminación espectral AM1.5), para el producto máximo de fotocorriente por fototensión. La eficiencia de conversión de energía de dicha célula en condiciones de iluminación estándar depende de los siguientes tres parámetros: (1) la corriente bajo polarización cero, es decir, la corriente de cortocircuito  $I_{SC}$ , en amperios (2) la fototensión en condiciones de circuito abierto, es decir, la tensión de circuito abierto  $V_{OC}$ , en voltios y (3) el factor de llenado,  $FF$ .

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

Una figura de mérito para los dispositivos PV es el factor de llenado,  $FF$ , definido como:

$$FF = \{ I_{max} V_{max} \} / \{ I_{SC} V_{OC} \} \quad (1)$$

dónde  $FF$  siempre es menor de 1, como  $I_{SC}$  y  $V_{OC}$  nunca se obtienen simultáneamente en uso real. No obstante, como  $FF$  se aproxima a 1, el dispositivo tiene menos serie o resistencia interna y, por lo tanto, entrega un mayor porcentaje del producto de  $I_{SC}$  y  $V_{OC}$  a la carga en condiciones óptimas. Donde  $P_{inc}$  es la energía incidente en un dispositivo, la eficiencia energética del dispositivo,  $\eta_P$ , se puede calcular mediante:

$$\eta_P = FF^* (I_{SC} * V_{OC}) / P_{inc}$$

Para producir campos eléctricos generados internamente que ocupan un volumen sustancial del semiconductor el método habitual es yuxtaponer dos capas de material con propiedades conductoras seleccionadas adecuadamente, especialmente con respecto a su distribución de estados de energía cuántica molecular. La interfaz de estos dos materiales se llama unión fotovoltaica. En la teoría tradicional de semiconductores los materiales para formar uniones PV se han designado generalmente como del tipo n o p. Aquí el tipo n denota que el tipo de portador mayoritario es el electrón. Esto se podría ver como el material que tiene muchos electrones en estados de energía relativamente libres. El tipo p denota que el tipo de portador mayoritario es el hueco. Tal material tiene muchos huecos en estados de energía relativamente libres. En el tipo del fondo, es decir, no fotogenerado, la concentración del portador mayoritario depende principalmente del dopaje involuntario por defectos o impurezas. El tipo y la concentración de impurezas determinan el valor de la energía de Fermi, o nivel, dentro de la brecha entre la energía mínima de la banda de conducción y la máxima de la banda de valencia, también conocida como la brecha HOMO-LUMO. La energía de Fermi caracteriza la ocupación estadística de los estados de energía cuántica molecular indicados por el valor de la energía para la cual la probabilidad de ocupación es igual a 1/2. Una energía de Fermi cerca de la energía mínima de la banda de conducción (LUMO) indica que los electrones son el portador predominante. Una energía de Fermi cerca de la energía máxima de la banda de valencia (HOMO) indica que los huecos son el portador predominante. En consecuencia, la energía de Fermi es una propiedad de caracterización primaria de los semiconductores tradicionales y la unión PV prototípica ha sido tradicionalmente la interfaz p-n.

El término "rectificador" denota, *entre otros*, que una interfaz tiene una característica de conducción asimétrica, es decir, la interfaz admite el transporte electrónico de carga preferentemente en una dirección. La rectificación se asocia normalmente con un campo eléctrico incorporado que se produce en la unión entre los materiales seleccionados adecuadamente.

Una propiedad importante en los semiconductores orgánicos es la movilidad del portador. La movilidad mide la facilidad con que un portador de carga se puede mover a través de un material conductor en respuesta a un campo eléctrico. En el contexto de los dispositivos fotosensibles orgánicos una capa que incluye un material que conduce preferentemente mediante electrones, debido a una alta movilidad de electrones, se puede denominar capa de transporte de electrones o ETL. Una capa que incluye un material que conduce preferentemente por huecos debido a una alta movilidad de los huecos se puede denominar capa de transporte de huecos, o HTL. En algunos casos un material aceptor puede ser una ETL y un material donante puede ser una HTL.

Las células PV semiconductoras inorgánicas convencionales pueden emplear una unión p-n para establecer un campo interno. Sin embargo, ahora se reconoce que, además del establecimiento de una unión del tipo p-n, el desplazamiento del nivel de energía de la heterounión también juega un papel importante.

Se cree que el desplazamiento del nivel de energía en la heterounión donante-aceptor (D-A) orgánica es importante para la operación de los dispositivos PV orgánicos debido a la naturaleza fundamental del proceso de fotogeneración en los materiales orgánicos. Tras la excitación óptica de un material orgánico, se generan excitones de Frenkel o de transferencia de carga localizadas. Para que se produzca la detección eléctrica o la generación de corriente, los excitones unidos se deben disociar en sus electrones y huecos constituyentes. Tal proceso puede ser inducido por el campo eléctrico incorporado, pero la eficiencia en los campos eléctricos que típicamente se encuentra en los dispositivos orgánicos ( $F \sim 10^6$  V/cm) es baja. La disociación de excitones más eficiente en materiales orgánicos ocurre en una interfaz D-A. En tal interfaz el material donante con un potencial de ionización bajo forma una heterounión con un material aceptor con una alta afinidad electrónica. En dependencia de la alineación de los niveles de energía de los materiales donantes y aceptores, la disociación de excitones puede ser energéticamente favorable en dicha interfaz, lo que lleva a un polarón de electrones libres en el material aceptor y a un polarón de huecos libres en el material donante.

La generación de portadores requiere la generación, difusión y ionización o recolección de excitones. Hay una eficiencia  $\eta$  asociada con cada uno de estos procesos. Los subíndices se pueden usar de la siguiente manera: P para eficiencia energética, EXT para eficiencia cuántica externa, A para absorción de fotones, ED para difusión, CC para recolección e INT para eficiencia cuántica interna. Mediante el uso de esta notación:

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

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

La longitud de difusión ( $L_D$ ) de un excitón es típicamente mucho menor ( $L_D \sim 50$  Å) que la longitud de absorción óptica ( $\sim 500$  Å), lo que requiere una compensación entre el uso de una célula gruesa y, por lo tanto, resistiva, con interfaces múltiples o altamente plegadas, o una célula delgada con una baja eficiencia de absorción óptica.

Las células fotovoltaicas orgánicas tienen muchas ventajas potenciales en comparación con los dispositivos tradicionales basados en el silicio. Las células fotovoltaicas orgánicas son livianas, económicas en el uso de materiales y se pueden depositar en sustratos de bajo costo, como hojas de plástico flexibles. Sin embargo, para la comercialización, la eficiencia del dispositivo debe mejorar aún más a través del enfoque de nuevos materiales y de diseño del dispositivo.

En las células fotovoltaicas orgánicas se puede observar que los fenómenos interfaciales dominan el comportamiento de los procesos clave, como la separación de carga en la interfaz donante/aceptor y la extracción de carga en la interfaz orgánica/electrodo. Para mejorar la extracción de carga mientras se inhibe la recombinación de excitones, las capas amortiguadoras a menudo se usan entre la región fotoactiva y uno o ambos de los electrodos.

Se han empleado materiales de brecha de energía grande, como el BCP y el BPhen, como amortiguadores. Estos materiales funcionan mediante el bloqueo del transporte de excitones debido a su brecha de energía HOMO-LUMO grande mientras transportan electrones a través de estados defectuosos inducidos por la deposición del cátodo. Una segunda función de estos amortiguadores de brecha grande es espaciar las capas de absorción óptica más lejos del cátodo reflectante en la posición óptima en el campo óptico. Sin embargo, estos amortiguadores están limitados a películas extremadamente delgadas ( $< 10$  nm) por la profundidad de penetración de los estados defectuosos acumulados durante la deposición y ellos son altamente resistivos.

Los materiales con energías HOMO pequeñas, como Ru(acac), se han usado como amortiguadores para transportar huecos desde el cátodo para recombinarse con electrones en la interfaz aceptor/amortiguador.

Se ha desarrollado un tercer tipo de amortiguador basado en materiales con energías LUMO alineadas con aquellas del aceptor, como PTCBI y NTCDA. La alineación de los niveles LUMO permite la conducción eficiente de electrones del aceptor al cátodo. Estos materiales también pueden funcionar para bloquear excitones si su brecha HOMO/LUMO es lo suficientemente grande. Sin embargo, estos materiales pueden dificultar el rendimiento del dispositivo si absorben en la misma región espectral que los materiales de la capa activa. Se deben realizar mejoras en estas arquitecturas de dispositivos para aumentar las eficiencias de conversión de las células PV orgánicas.

Los presentes inventores han desarrollado un nuevo tipo de amortiguador, descrito en la presente descripción como filtros portadores de carga de bloqueo de excitones. Estos amortiguadores novedosos comprenden una mezcla de al menos un material de brecha de energía grande y al menos un material conductor de electrones o huecos. Los filtros se optimizan en dependencia de su ubicación en el dispositivo. Es decir, un filtro conductor de huecos de bloqueo de excitones está dispuesto entre la región fotoactiva y el ánodo para bloquear excitones y conducir huecos al ánodo. Por el contrario, un filtro conductor de electrones de bloqueo de excitones está dispuesto entre la región fotoactiva y el cátodo para bloquear los excitones y conducir electrones al cátodo. Por ejemplo, en el filtro de electrones de bloqueo de excitones, los electrones son transportados por el material conductor de electrones a través de un mecanismo similar a una banda de impurezas. Simultáneamente, los excitones son bloqueados por una combinación de una barrera energética causada por el material de brecha de energía grande y una barrera estadística causada por una reducción en la cantidad de estados disponibles para la transferencia al conductor de electrones.

Un problema con muchos amortiguadores como el BCP o el BPhen es que son altamente resistivos y dependen de estados de transporte inducidos por daños que limitan el grosor práctico de la capa a  $\sim 10$  nm. Al mezclar un material de brecha de energía grande (por ejemplo, BCP) con un material con buenas propiedades de transporte (por ejemplo,  $C_{60}$ ), la conductividad general se puede mejorar mediante el uso de un transporte similar a una banda de impurezas.

5

Estos filtros también proporcionan una segunda función al evitar la acumulación de cargas en la capa activa, lo cual ayuda a reducir la extinción excitón-polarón de excitones, lo que aumenta la corriente de cortocircuito y el factor de llenado de los dispositivos.

10

Por lo tanto, la presente invención proporciona un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico de acuerdo con la reivindicación 1.

Las figuras adjuntas se incorporan y constituyen una parte de esta descripción.

15

La Figura 1 muestra esquemas de dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos ilustrativos de acuerdo con la presente descripción. El dispositivo A comprende un filtro de electrones de bloqueo de excitones o un filtro de huecos de bloqueo de excitones, y el dispositivo B comprende un filtro de electrones de bloqueo de excitones y un filtro de huecos de bloqueo de excitones.

20

La Figura 2 muestra espectros de extinción de películas  $C_{60}$ :BCP con relaciones de volumen de dopaje de 1:0 ( $\blacktriangleleft$ ), 3:1 ( $\blacktriangledown$ ), 1:1 ( $\bullet$ ), 1:2 ( $\blacksquare$ ) y 0:1 ( $\blacktriangleright$ ) calculadas a partir de  $k$  determinada por elipsometría espectroscópica. Recuadro: Disminución de la extinción en función de la fracción  $C_{60}$ . 450 nm ( $\blacksquare$ ), 360 nm ( $\bullet$ ).

25

La Figura 3 muestra curvas J-V de dispositivos bajo una iluminación AM1.5G de un sol en la parte superior con el recuadro superior que muestra las características de los dispositivos y un gráfico de eficiencia cuántica externa en la parte inferior con el recuadro inferior que muestra la estructura del dispositivo. (A:B) = 1:0 (D1), 2:1 (D2), 1:1 (D3) y 1:2 (D4).

30

La Figura 4 muestra curvas J-V de dispositivos bajo una iluminación AM1.5G de un sol en la parte superior y un gráfico de eficiencia cuántica externa en la parte inferior con el recuadro que muestra la estructura del dispositivo.  $x = 10$  nm (D7), 20 nm (D6), 30 nm (D5).

35

La Figura 5 muestra curvas J-V de dispositivos bajo una iluminación AM1.5G de un sol en la parte superior y un gráfico de eficiencia cuántica externa en la parte inferior con el recuadro que muestra la estructura del dispositivo.  $x = 0$  nm (D8), 20 nm (D9) y 40 nm (D10).

40

La Figura 6 muestra curvas J-V de dispositivos bajo una iluminación AM1.5G de un sol en la parte superior y la eficiencia cuántica externa en la parte inferior, con el recuadro inferior que muestra la estructura del dispositivo. El "primer grosor  $C_{60}$ " se refiere al grosor del al menos un material aceptor que forma una heterounión donante-aceptor con DPSQ ( $x = 9$  nm, 15 nm, 25 nm, 35 nm).

45

La Figura 7 muestra curvas J-V de dispositivos bajo una iluminación AM1.5G de un sol en la parte superior y la eficiencia cuántica externa en la parte inferior, con el recuadro inferior que muestra la estructura del dispositivo.

50

La Figura 8 muestra la eficiencia cuántica externa bajo la polarización aplicada (+0,5 V discontinua, -1 V sólida) normalizada a EQE a polarización cero para varias capas amortiguadoras.

55

La Figura 9 muestra la simulación Montecarlo de la difusión de excitones en una capa mixta de BCP: $C_{60}$  sobre una capa activa  $C_{60}$  pura, basada únicamente en la cantidad reducida de moléculas  $C_{60}$  en las películas mixtas disponibles para la transferencia de excitones. Los excitones se generan aleatoriamente en la capa activa. Se mueven al azar durante una cantidad de etapas establecida, luego se registra su posición final. Se supone que se difunden únicamente por el salto al vecino más cercano. En la interfaz entre las capas mixtas y activas, la probabilidad de saltar entre capas se escala por la cantidad relativa de moléculas  $C_{60}$  en cada capa.

60

Figura 10 en la parte superior muestra espectros de extinción normalizados de  $C_{70}$  cubiertos con diferentes capas amortiguadoras y en la parte inferior muestra espectros de emisión de  $C_{70}$  (excitado a 450 nm) cubiertos con capas de extinción (NPD), de bloqueo (BCP) y amortiguadoras mixtas en la parte inferior.

65

La Figura 11 muestra espectros EQE de dispositivos cubiertos con varias capas amortiguadoras (arriba) y curvas J-V de dispositivos bajo iluminación AM1.5G de 0,8 soles.

70

La Figura 12 muestra curvas J-V de dispositivos bajo una iluminación AM1.5G de un sol en la parte superior, y un gráfico de eficiencia cuántica externa en la parte inferior, con el recuadro inferior que muestra la estructura del dispositivo. Amortiguadores: 10 nm BCP (D11), 10 nm  $C_{60}$ :BCP (D12), 10 nm PTCBI (D13), 10 nm  $C_{60}$ :BCP/5 nm PTCBI (D14), 10 nm BCP: $C_{60}$ /5 nm BCP (D15).

75

La Figura 13 en la parte superior muestra EQE a -1 V normalizado a EQE de 0 V para los dispositivos de la Figura 12 con varias capas amortiguadoras, y en la parte inferior muestra la capacidad de respuesta en función de la intensidad de iluminación para los dispositivos. Amortiguadores: 10 nm BCP (D11), 10 nm BCP: $C_{60}$  (D12), 10 nm PTCBI (D13), 10 nm BCP: $C_{60}$ /5 nm PTCBI (D14), 10 nm BCP: $C_{60}$ /5 nm BCP (D15).

80

La Figura 14 muestra curvas J-V de dispositivos bajo una iluminación AM1.5G de un sol en la parte superior, y un gráfico de eficiencia cuántica externa en la parte inferior, con el recuadro inferior que muestra la estructura del dispositivo.  $x = 5$  nm (D16), 15 nm (D17), 25 nm (D18) y 35 nm (D19).

85

La Figura 15 muestra curvas J-V bajo una iluminación AM1.5G de un sol en la parte superior y en la parte inferior un gráfico de la eficiencia cuántica externa de dispositivos con varias capas amortiguadoras.

La Figura 16 muestra las curvas J-V bajo iluminación AM1.5G de un sol en la parte superior y en la parte inferior un gráfico de la eficiencia cuántica externa de los dispositivos con varias capas amortiguadoras que contienen diversas relaciones de  $C_{60}$  a BCP.

90

La Figura 17 muestra J-V para iluminación con iluminación AM1.5G simulada de 1 sol (arriba a la izquierda) y EQE (arriba a la derecha) y parámetros de eficiencia extraídos (abajo) para células OPV mixtas planas con capas activas que

comprenden una relación de volumen de 1:8 relativamente gruesas de DBP y una capa pura de C<sub>70</sub>. La relación de grosor y volumen de BPhen:C<sub>70</sub> para cada amortiguador se da en la tabla.

La Figura 18 muestra J-V para iluminación con iluminación AM1.5G simulada de 0,7 soles (arriba a la izquierda) y la EQE (arriba a la derecha) y parámetros de eficiencia extraídos (abajo) para células OPV mixtas planas con capas activas que

comprenden una relación de volumen de 1:8 relativamente delgadas de DBP y una capa pura C<sub>70</sub> y varios amortiguadores. La relación de grosor y volumen de BCP:C<sub>70</sub> para cada amortiguador se da en la tabla.

La Figura 19 muestra las curvas EQE y J-V para dilución con BPhen, CBP y UGH2.

La Figura 20 (a) muestra la densidad de corriente corregida espectralmente frente a las características de tensión (J-V) bajo iluminación AM1.5G simulada de 1 sol para DBP:C<sub>70</sub> células mixtas HJ OPV. La región sombreada enfatiza la diferencia en los factores de llenado y, por lo tanto, la energía de salida máxima de las dos células. El recuadro muestra el esquema de la estructura del dispositivo y (b) muestra espectros de eficiencia cuántica externa (EQE) para las células en (a). El recuadro muestra diagramas esquemáticos de niveles de energía en la interfaz DBP:C<sub>70</sub>/amortiguador (izquierda: amortiguador BPhen puro; derecha: amortiguador compuesto BPhen:C<sub>60</sub>).

La Figura 21 muestra la capacidad de respuesta frente a la intensidad de la luz para la célula de control HJ mixta y la célula amortiguadora compuesta con ajustes lineales de acuerdo con la teoría de recombinación bimolecular (líneas discontinuas).

La Figura 22 (a) muestra el tiempo de extracción de carga frente al campo eléctrico para varios grosores de capa calculados mediante el uso de simulaciones Montecarlo 3-D. El recuadro muestra la resistencia de la serie de células (R<sub>S</sub>) frente al grosor de capa con un ajuste lineal (línea discontinua) a los datos obtenidos de las células OPV (cuadrados) (Las barras de error en el recuadro son más pequeñas que los puntos de datos), y (b) muestra espectros de fotoluminiscencia (PL) para una capa C<sub>70</sub> pura en contacto con capas de BPhen (bloqueo), de NPD (extinción) y mixtas de BPhen:C<sub>60</sub> obtenidas a una longitud de onda de excitación de  $\lambda = 520$  nm.

La Figura 23 (a) muestra la densidad de corriente corregida espectralmente frente a las características de tensión (J-V) bajo iluminación AM1.5G simulada de 1 sol y (b) muestra espectros de eficiencia cuántica externa para DBP: C<sub>70</sub> células PM-HJ OPV con varias capas amortiguadoras.

La Figura 24 muestra los espectros de absorción calculados y la eficiencia cuántica interna para la célula de control y la célula con un amortiguador BPhen:C<sub>60</sub>/BPhen.

La Figura 25 muestra la capacidad de respuesta (cuadrado sólido) y la eficiencia de conversión de energía (cuadrado hueco) frente a la intensidad de la luz para la célula de control y la célula con un amortiguador BPhen:C<sub>60</sub>/BPhen.

La Figura 26 (a) muestra características de J-V espectralmente corregidas bajo iluminación AM1.5G simulada de 1 sol, y (b) muestra espectros de eficiencia cuántica externa como una función del grosor de la capa mixta BPhen:C<sub>60</sub> en las células con un amortiguador BPhen:C<sub>60</sub>/BPhen.

La Figura 27 muestra el tiempo de extracción medio modelado frente al campo eléctrico como una función del grosor de la capa mixta BPhen:C<sub>60</sub>, y el recuadro muestra resistencia en serie frente al grosor de la capa mixta con un ajuste.

La Figura 28 (a) muestra J-V para iluminación bajo iluminación AM1.5G simulada de 1 sol con el recuadro que muestra NPD, y (b) muestra la eficiencia cuántica externa para células OPV con capas activas compuestas de DBP y C<sub>60</sub> y varios amortiguadores.

La Figura 29 muestra esquemas de dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos en cascada ilustrativos de acuerdo con la presente descripción. El dispositivo A comprende un filtro de electrones de bloqueo de excitones o un filtro de huecos de bloqueo de excitones, y el dispositivo B comprende un filtro de electrones de bloqueo de excitones y un filtro de huecos de bloqueo de excitones.

Como se usa en la presente descripción, el término "orgánico" incluye materiales poliméricos, así como también materiales orgánicos de molécula pequeña que se pueden usar para fabricar dispositivos fotosensibles 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 de "molécula pequeña". Las moléculas pequeñas también se pueden incorporar en polímeros, por ejemplo, como un grupo colgante en una cadena principal de polímero o como parte de la cadena principal.

En el contexto de los materiales orgánicos de la presente descripción, los términos "donante" y "aceptor" se refieren a las posiciones relativas de los niveles de energía de orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y de orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) de dos materiales orgánicos en contacto, pero diferentes. Si el nivel de energía LUMO de un material en contacto con otro está más alejado del nivel de vacío, entonces ese material es un aceptor. De cualquier otra manera, es un donante. Es energéticamente favorable, en ausencia de una polarización externa, que los electrones en una unión donante-aceptor se muevan hacia el material aceptor, y que los huecos se muevan hacia el material donante.

En la presente descripción el término "cátodo" se usa de la siguiente manera. En un dispositivo PV no apilado o una sola unidad de un dispositivo PV apilado bajo irradiación ambiental y conectado con una carga resistiva y sin tensión aplicada externamente, por ejemplo, una célula solar, los electrones se mueven al cátodo desde el material fotoconductor adyacente. De manera similar, el término "ánodo" se usa en la presente descripción de manera que, en una célula solar bajo iluminación, los huecos se mueven hacia el ánodo desde el material fotoconductor adyacente, lo cual es equivalente a los electrones que se mueven de manera opuesta. Se debe señalar que los electrodos "ánodo" y "cátodo" pueden ser regiones de transferencia de carga o zonas de recombinación, tales como las usadas en dispositivos fotovoltaicos en cascada.

En un dispositivo optoelectrónico fotosensible puede ser conveniente permitir que la cantidad máxima de radiación electromagnética ambiental desde el exterior del dispositivo sea admitida en la región interior activa fotoconductor. Es decir, la radiación electromagnética debe alcanzar una(s) capa(s) fotoconductor(a)s, donde se puede convertir en electricidad mediante la absorción fotoconductor. Esto a menudo dicta que al menos uno de los contactos eléctricos debe ser mínimamente absorbente y mínimamente reflectante de la radiación electromagnética incidente. En algunos casos dicho contacto debe ser transparente o al menos semitransparente. Se dice que un electrodo es "transparente" cuando permite que al menos el 50 % de la radiación electromagnética ambiental en longitudes de onda relevantes se transmita a través de él. Se dice que un electrodo es "semitransparente" cuando permite algo, pero menos del 50 % de transmisión de la radiación electromagnética ambiental en longitudes de onda relevantes. El electrodo opuesto puede ser un material reflectante, de manera que la luz que ha pasado a través de la célula sin ser absorbida se refleje de vuelta a través de la célula.

Como se usa en la presente descripción, una "región fotoactiva" se refiere a una región del dispositivo que absorbe radiación electromagnética para generar excitones. De manera similar, una capa es "fotoactiva" si absorbe radiación electromagnética para generar excitones. Los excitones se pueden disociar en un electrón y un hueco para generar una corriente eléctrica.

Como se usa y se representa en la presente descripción, una "capa" se refiere a un miembro o componente de un dispositivo fotosensible cuya dimensión primaria es XY, es decir, a lo largo de su longitud y ancho. Debe entenderse que el término capa no está necesariamente limitado a capas individuales o láminas de materiales. Además, debe entenderse que las superficies de ciertas capas, incluidas las interfaces de dichas capas con otros materiales o capas, pueden ser imperfectas, en donde dichas superficies representan una red interpenetrante, enredada o enrevesada con otros materiales o capas. De manera similar, también debe entenderse que una capa puede ser discontinua, de manera que la continuidad de dicha capa a lo largo de la dimensión X-Y se puede ver perturbada o interrumpida de cualquier otra manera por otras capas o materiales.

Como se usa en la presente descripción un primer nivel de energía HOMO o LUMO es "más pequeño que" un segundo nivel de energía HOMO o LUMO si el primer nivel de energía HOMO o LUMO está más cerca del nivel de vacío que el segundo nivel de energía HOMO o LUMO. De manera similar, un primer nivel de energía HOMO o LUMO es "mayor que" un segundo nivel de energía HOMO o LUMO si el primer nivel de energía HOMO o LUMO está más alejado del nivel de vacío que el segundo nivel de energía HOMO o LUMO.

Como se usa en la presente descripción dos niveles de energía orbital son "iguales" entre sí como ese término se usa en la presente descripción si sus energías coinciden con la décima posición decimal. Por ejemplo, una energía LUMO de -3,70 eV se consideraría "igual" a una energía LUMO de -3,79 eV para los fines de la presente descripción.

Como se usa en la presente descripción  $LUMO_{Acc}$  y  $HOMO_{Acc}$  representan el nivel de energía de orbital molecular más bajo desocupado y el nivel de energía de orbital molecular más alto ocupado, respectivamente, del al menos un material aceptor.

Como se usa en la presente descripción,  $LUMO_{Don}$  y  $HOMO_{Don}$  representan el nivel de energía de orbital molecular más bajo desocupado y el nivel de energía de orbital molecular más alto ocupado, respectivamente, del al menos un material donante.

Como se usa en la presente descripción,  $LUMO_{CS-WG}$  y  $HOMO_{CS-WG}$  representan el nivel de energía de orbital molecular más bajo desocupado y el nivel de energía de orbital molecular más alto ocupado, respectivamente, del al menos un material de brecha de energía grande del lado del cátodo.

Como se usa en la presente descripción,  $LUMO_{AS-WG}$  y  $HOMO_{AS-WG}$  representan el nivel de energía de orbital molecular más bajo desocupado y el nivel de energía de orbital molecular más alto ocupado, respectivamente, del al menos un material de brecha de energía grande del lado del ánodo.

Como se usa en la presente descripción,  $LUMO_{CE}$  y  $HOMO_{CE}$  representan el nivel de energía de orbital molecular más bajo desocupado y el nivel de energía de orbital molecular más alto ocupado, respectivamente, del al menos un material conductor de electrones.

Como se usa en la presente descripción,  $LUMO_{HC}$  y  $HOMO_{HC}$  representan el nivel de energía de orbital molecular más bajo desocupado y el nivel de energía de orbital molecular más alto ocupado, respectivamente, del al menos un material conductor de huecos.

Como se usa en la presente descripción, una brecha de energía HOMO-LUMO es la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO de un material.

Los dispositivos de la presente descripción comprenden al menos un filtro portador de carga de bloqueo de excitones. Por ejemplo, un esquema de un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico de acuerdo con la presente descripción se muestra en la Figura 1. El electrodo 110 comprende un ánodo o cátodo. El electrodo 140 comprende un ánodo cuando el

electrodo 110 comprende un cátodo. El electrodo 140 comprende un cátodo cuando el electrodo 110 comprende un ánodo. Una región fotoactiva comprende las capas orgánicas donantes/aceptoras 120 y 130 para formar una heterounión donante-aceptor como se describe en la presente descripción. La región fotoactiva puede comprender capas donantes y/o aceptoras adicionales para formar, por ejemplo, una heterounión mixta plana híbrida. La capa orgánica 120 comprende al menos un material donante o al menos un material aceptor. La capa orgánica 130 comprende al menos un material donante cuando la capa 120 comprende al menos un material aceptor. La capa orgánica 130 comprende al menos un material aceptor cuando la capa 120 comprende al menos un material donante. Se debe señalar que las capas donante/aceptora en la Figura 1 no necesitan ser planas. Es decir, la presente descripción contempla todos los tipos de heterouniones donante-aceptor conocidas en la técnica para dispositivos fotovoltaicos orgánicos, que incluyen los específicamente descritos en la presente descripción.

En el dispositivo A de la Figura 1, la capa 115 es un filtro de electrones de bloqueo de excitones cuando el electrodo 110 comprende un cátodo, la capa orgánica 120 comprende al menos un material aceptor, la capa orgánica 130 comprende al menos un material donante y el electrodo 140 comprende un ánodo. La capa 115 es un filtro de huecos de bloqueo de excitones cuando el electrodo 110 comprende un ánodo, la capa orgánica 120 comprende al menos un material donante, la capa orgánica 130 comprende al menos un material aceptor y el electrodo 140 comprende un cátodo.

En algunas modalidades, como en el dispositivo B, el dispositivo incluye tanto un filtro de electrones de bloqueo de excitones como un filtro de huecos de bloqueo de excitones. La capa 115 es un filtro de electrones de bloqueo de excitones cuando el electrodo 110 comprende un cátodo, la capa orgánica 120 comprende al menos un material aceptor, la capa orgánica 130 comprende al menos un material donante, la capa 135 es un filtro de huecos de bloqueo de excitones y el electrodo 140 comprende un ánodo. La capa 115 es un filtro de huecos de bloqueo de excitones cuando el electrodo 110 comprende un ánodo, la capa orgánica 120 comprende al menos un material donante, la capa orgánica 130 comprende al menos un material aceptor, la capa 135 es un filtro de electrones de bloqueo de excitones y el electrodo 140 comprende un cátodo.

Si bien no se muestra en la Figura 1, los dispositivos A y B pueden comprender capas amortiguadoras o capas de cubierta adicionales situadas entre los filtros de electrones/huecos de bloqueo de excitones y el electrodo más cercano.

El filtro de electrones de bloqueo de excitones está dispuesto entre el cátodo y el al menos un material aceptor y comprende una mezcla que comprende al menos un material de brecha de energía grande del lado del cátodo y al menos un material conductor de electrones. El al menos un material de brecha de energía grande del lado del cátodo tiene:

- un nivel de energía de orbital molecular más bajo desocupado ( $LUMO_{CS-WG}$ ) menor o igual que  $LUMO_{Acc}$ ;
- un nivel de energía de orbital molecular más alto ocupado ( $HOMO_{CS-WG}$ ) mayor de, igual a, o menor en el ámbito de 0,3 eV que el  $HOMO_{Acc}$ ; y
- una brecha de energía  $HOMO_{CS-WG}-LUMO_{CS-WG}$  más grande que una brecha de energía  $HOMO_{Acc}-LUMO_{Acc}$ .

El al menos un material conductor de electrones tiene un nivel de energía de orbital molecular más bajo desocupado ( $LUMO_{CE}$ ) más grande, igual o menor en el ámbito de 0,3 eV que el  $LUMO_{Acc}$ , como menor en el ámbito de 0,2 eV.

En algunas modalidades, el  $HOMO_{CS-WG}$  es mayor que el  $HOMO_{Acc}$ , como al menos 0,2 eV mayor, al menos 0,3 eV mayor, al menos 0,5 eV mayor, al menos 1 eV mayor, al menos 1,5 eV mayor, o al menos 2 eV mayor, y el  $LUMO_{CS-WG}$  es menor que el  $LUMO_{Acc}$ , como al menos 0,2 eV menor, al menos 0,3 eV menor, al menos 0,5 eV menor, al menos 1 eV menor, al menos 1,5 eV menor, o al menos 2 eV menor.

En algunas modalidades, el  $LUMO_{CE}$  es igual al  $LUMO_{Acc}$ .

En algunas modalidades, el  $LUMO_{CE}$  es mayor que el  $LUMO_{Acc}$ , como mayor en el ámbito de 0,5 eV, mayor en el ámbito de 0,4 eV, mayor en el ámbito de 0,3 eV o mayor en el ámbito de 0,2 eV.

En algunas modalidades, el  $LUMO_{CE}$  no es más de 0,1 eV mayor o menor que el  $LUMO_{Acc}$ .

En algunas modalidades, el  $LUMO_{CS-WG}$  es más pequeño que el  $LUMO_{CE}$ , como al menos 0,2 eV menor, al menos 0,3 eV menor, al menos 0,5 eV menor, al menos 1 eV menor, al menos 1,5 eV menor, o al menos 2 eV menor.

En algunas modalidades, el  $LUMO_{CS-WG}$  es más de 0,2 eV menor que el  $LUMO_{Acc}$ , como más de 0,3 eV menor, más de 0,5 eV menor, más de 1 eV menor, más de 1,5 eV menor o más de 2 eV menor.

En algunas modalidades, el al menos un material de brecha de energía grande del lado del cátodo comprende un material elegido entre batocuproína (BCP), batofenantrolina (BPhen), *p*-Bis (trifenilsilil)benceno (UGH-2), (4,4'-N,N'-dicarbazol) bifenilo (CBP), N,N'-dicarbazolil-3,5-benceno (mCP), poli(vinilcarbazol) (PVK), fenantreno y fenantrenos alquilo y/o arilo sustituidos, derivados alquilo y/o arilo sustituidos de benceno, trifenileno y trifenilenos alquilo y/o arilo sustituidos, trifenilenos aza sustituidos, oxidiazoles, triazoles, aril-bencimidazoles, adamantano y adamantanos alquilo y/o arilo sustituidos, tetraarilmetano y sus derivados, 9,9-dialquil-fluoreno y sus oligómeros, 9,9-diaril-fluoreno y sus oligómeros, espiro-bifenilo y derivados sustituidos, coranuleno y sus derivados alquilo y/o arilo sustituidos y derivados de estos.



- 5 En algunas modalidades, el al menos un material aceptor comprende un material elegido entre subftalocianinas, subnaftalocianinas, complejos de dipirrina, como complejos de dipirrina de zinc, complejos BODIPY, perilenos, naftalenos, fullerenos y derivados de fullereno (*por ejemplo*, PCBM, ICBA, ICMA, etc.) y polímeros, como politiofenos carbonilo sustituidos, politiofenos ciano sustituidos, polifenilenvinilenos o polímeros que contienen monómeros deficientes en electrones, como diamida de perileno, benzotiadiazol o polímeros de fullereno. Se hace mención no limitativa a los elegidos de C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>76</sub>, C<sub>82</sub>, C<sub>84</sub>, o derivados estos, como Fenil-C<sub>61</sub>-butírico-ácido-éster metílico ([60] PCBM), Fenil-C<sub>71</sub>-butírico-ácido-éster metílico ([70] PCBM) o Tienilo-C<sub>61</sub>-butírico-ácido-éster metílico ([60] ThCBM) y otros aceptores como 3,4,9,10-perilenetetracarboxílico-bisbencimidazol (PTCBI), hexadecafluoroftalocianina (F<sub>16</sub>CuPc), y derivados de estos.
- 10 En algunas modalidades, el al menos un material conductor de electrones comprende un material elegido entre subftalocianinas, subnaftalocianinas, complejos de dipirrina, como complejos de dipirrina de zinc y complejos BODIPY, perilenos, naftalenos, fullerenos y derivados de fullereno (*por ejemplo*, PCBM, ICBA, ICMA, etc.) y polímeros, como politiofenos carbonilo sustituidos, politiofenos ciano sustituidos, polifenilenvinilenos o polímeros que contienen monómeros deficientes en electrones, como diamida de perileno, benzotiadiazol o polímeros de fullereno. Se hace mención no limitativa a los elegidos de C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>76</sub>, C<sub>82</sub>, C<sub>84</sub>, o derivados estos, como Fenil-C<sub>61</sub>-butírico-ácido-éster metílico ([60] PCBM), Fenil-C<sub>71</sub>-butírico-ácido-éster metílico ([70] PCBM) o Tienilo-C<sub>61</sub>-butírico-ácido-éster metílico ([60] ThCBM) y otros aceptores como 3,4,9,10-perilenetetracarboxílico-bisbencimidazol (PTCBI), hexadecafluoroftalocianina (F<sub>16</sub>CuPc), y derivados de estos.
- 15 En algunas modalidades, el al menos un material aceptor comprende un material elegido entre fullerenos y derivados de fullereno funcionalizados. En algunas modalidades, el al menos un material conductor de electrones comprende un material elegido entre fullerenos y derivados de fullereno funcionalizados.
- 20 Los fullerenos son de particular interés para su uso como al menos un material conductor de electrones. El C<sub>60</sub>, por ejemplo, tiene un espectro de absorción en solución que está dominado por dos características con picos en longitudes de onda de 260 nm y 340 nm que se atribuyen a las transiciones electrónicas permitidas que resultan en estados excitados de tipo Frenkel (es decir, monomoleculares), mientras que la absorción en longitudes de onda más largas se debe a una transición prohibida por la simetría. En la transición de solución a estado sólido, C<sub>60</sub>, por ejemplo, experimenta un aumento significativo en la absorción entre  $\lambda = 400$  y 550 nm debido a la aparición de un estado de transferencia de carga (CT) intermolecular resultante de la excitación de un electrón del HOMO de un fullereno al LUMO de sus vecinos más cercanos. Al mezclar C<sub>60</sub> con un material de brecha de energía grande en el lado del cátodo, como BCP, la absorción del estado CT disminuye más rápidamente que la de la característica de tipo Frenkel. Por lo tanto, los fullerenos cuando se mezclan con un material de brecha de energía grande en el lado del cátodo se pueden usar como un buen material conductor de electrones, con una capacidad de absorción disminuida (incluso en diluciones moderadas, como 70 % C<sub>60</sub> y 30 % de material de brecha grande), para no generar excitones en el material conductor de electrones de fullereno que de cualquier otra manera no contribuiría a la eficiencia del dispositivo.
- 25 En algunas modalidades, el al menos un material conductor de electrones comprende un material elegido de C<sub>60</sub> y C<sub>70</sub>.
- 30 En algunas modalidades, el al menos un material aceptor y el al menos un material conductor de electrones comprenden el mismo material. En ciertas modalidades, el mismo material es un fullereno o un derivado de fullereno funcionalizado. En ciertas modalidades, el mismo material es C<sub>60</sub> o C<sub>70</sub>. En algunas modalidades, el al menos un material aceptor y el al menos un material conductor de electrones comprenden diferentes materiales.
- 35 En algunas modalidades, el al menos un material aceptor y el al menos un material conductor de electrones se eligen entre diferentes fullerenos y derivados de fullereno funcionalizados.
- 40 En algunas modalidades, la mezcla comprende el al menos un material de brecha de energía grande del lado del cátodo y el al menos un material conductor de electrones en una relación que varía de aproximadamente 10:1 a 1:10 en volumen, tal como aproximadamente de 8:1 a 1:8 en volumen, aproximadamente de 6:1 a 1:6 en volumen, aproximadamente de 4:1 a 1:4 en volumen, o aproximadamente de 2:1 a 1:2 en volumen. En ciertas modalidades, la relación es de aproximadamente 1:1. Debe entenderse que las proporciones identificadas incluyen valores enteros y no enteros.
- 45 En algunas modalidades, la heterounión donante-aceptor se elige entre una heterounión mixta, una heterounión a granel, una heterounión plana y una heterounión plana-mixta híbrida. En ciertas modalidades, la heterounión donante-aceptor es una heterounión plana mixta (PM-HJ) híbrida. Por ejemplo, en la estructura PM-HJ, hay dos mecanismos principales de pérdida que pueden conducir a un bajo FF. Una es la recombinación bimolecular de portadores de carga libres en la región mezclada donante-aceptor extensa de la estructura PM-HJ cuya tasa está dada por  $k_{BM} = \gamma \cdot n \cdot p$ . Aquí,  $\gamma$  es la constante de recombinación de Langevin, y  $n$  ( $p$ ) es la densidad de electrones (huecos) libres. Una segunda pérdida significativa se debe a la extinción excitón-polarón en la capa aceptora pura. La acumulación de electrones-polarones que se ha observado en la interfaz de capa aceptor/bloqueo pura da como resultado una extinción rápida y, por lo tanto, una reducción de la eficiencia cuántica interna (IQE). Se debe señalar que la extinción excitón-polarón sigue una relación similar con la recombinación bimolecular, ya que las concentraciones de excitón y polarón son proporcionales a la intensidad. Ambos mecanismos pueden dar como resultado una pérdida en la fotocorriente bajo polarización directa que aumenta la pendiente de la tensión de densidad de corriente ( $J$ - $V$ ) características en el cuarto cuadrante, finalmente que disminuyen ambos el FF y la PCE.
- 50
- 55
- 60
- 65

El filtro de electrones de bloqueo de excitones dispuesto entre la región fotoactiva y el cátodo puede aumentar la eficiencia de las células OPV bicapa. El material conductor de electrones conduce eficientemente electrones-polarones y el material de brecha de energía grande bloquea los excitones. La extinción excitón-polarón se puede reducir significativamente en las células de dos capas que emplean el filtro de electrones debido a su capacidad de separar espacialmente los excitones y los polarones en la interfaz de bloqueo. A su vez, esto puede conducir a un aumento significativo en  $J_{sc}$ , mientras  $V_{oc}$  y  $FF$  permanecen sin cambios. Las células PM-HJ sufren adicionalmente de recombinación bimolecular en la capa fotoactiva mixta. Sin embargo, los filtros (capas mixtas) de la presente descripción dan como resultado un campo interfacial reducido con la capa activa debido a su conductividad aumentada en comparación con una capa amortiguadora de bloqueo convencional pura. El aumento resultante en el campo a través de la región fotosensible conduce a una extracción de carga más rápida. Esto, a su vez, conduce a una recombinación bimolecular reducida en la célula.

En algunas modalidades, el dispositivo comprende además al menos una capa amortiguadora adicional o capa de cubierta dispuesta entre el filtro de electrones de bloqueo de excitones y el cátodo. En algunas modalidades, la al menos una capa de cubierta tiene un nivel de energía LUMO mayor que, igual a o menor en el ámbito de 0,3 eV que el  $LUMO_{CE}$ , como menor en el ámbito de 0,2 eV, para conducir electrones al cátodo. En ciertas modalidades, el nivel de energía LUMO de la capa de cubierta es mayor en el ámbito de 0,5 eV que el  $LUMO_{CE}$ , como mayor en el ámbito de 0,4 eV, mayor en el ámbito de 0,3 eV o mayor en el ámbito de 0,2 eV. En algunas modalidades, la capa de cubierta tiene un nivel de energía LUMO no más de 0,1 eV menor o mayor que el  $LUMO_{CE}$ . En algunas modalidades, la al menos una capa de cubierta se elige entre fullerenos y derivados de fullereno funcionalizados. En algunas modalidades, la al menos una capa de cubierta comprende PTCBI.

En algunas modalidades, la capa de cubierta comprende un material que tiene un nivel de energía LUMO que no facilita la conducción de electrones al cátodo. En estas modalidades, la capa de cubierta puede ser lo suficientemente delgada como para transportar electrones a través de estados inducidos dañados. En algunas modalidades, la al menos una capa de cubierta comprende un material elegido entre BCP, BPhen, UGH-2 y CBP.

En algunas modalidades, la al menos una capa de cubierta y el al menos un material conductor de electrones comprenden el mismo material. En algunas modalidades, la al menos una capa de cubierta, el al menos un material conductor de electrones y el al menos un material aceptor comprenden el mismo material.

En algunas modalidades, la al menos una capa de cubierta y el al menos un material de brecha de energía grande del lado del cátodo comprenden el mismo material.

El filtro de huecos de bloqueo de excitón está dispuesto entre el ánodo y el al menos un material donante y comprende una mezcla que comprende al menos un material de brecha de energía grande del lado del ánodo y al menos un material conductor de electrones. El al menos un material de brecha de energía grande del lado del ánodo tiene:

- un nivel de energía de orbital molecular más alto ocupado ( $HOMO_{AS-WG}$ ) mayor o igual que el  $HOMO_{Don}$ ;
- un nivel de energía de orbital molecular más bajo desocupado ( $LUMO_{AS-WG}$ ) menor que, igual a o mayor en el ámbito de 0,3 eV que el  $LUMO_{Don}$ ; y
- una brecha de energía  $HOMO_{AS-WG}-LUMO_{AS-WG}$  más grande que la brecha de energía  $HOMO_{Don}-LUMO_{Don}$ .

El al menos un material conductor de huecos tiene un nivel de energía de orbital molecular más alto ocupado ( $HOMO_{HC}$ ) menor (más cerca del vacío), igual a o mayor en el ámbito de 0,2 eV (más lejos del vacío) que el  $HOMO_{Don}$ .

En algunas modalidades, el  $HOMO_{AS-WG}$  es mayor que el  $HOMO_{Don}$ , como al menos 0,2 eV mayor, al menos 0,3 eV mayor, al menos 0,5 eV mayor, al menos 1 eV mayor, al menos 1,5 eV mayor, o al menos 2 eV mayor, y el  $LUMO_{AS-WG}$  es menor que el  $LUMO_{Don}$ , como al menos 0,2 eV menor, al menos 0,3 eV menor, al menos 0,5 eV menor, al menos 1 eV menor, al menos 1,5 eV menor, o al menos 2 eV menor.

En algunas modalidades, el  $HOMO_{HC}$  es igual al  $HOMO_{Don}$ .

En algunas modalidades, el  $HOMO_{HC}$  es menor que el  $HOMO_{Don}$ , como menor en el ámbito de 0,5 eV, menor en el ámbito de 0,4 eV, menor en el ámbito de 0,3 eV o menor en el ámbito de 0,2 eV.

En algunas modalidades, el  $HOMO_{HC}$  no es más de 0,1 eV menor o mayor que el  $HOMO_{Don}$ .

En algunas modalidades, el  $HOMO_{AS-WG}$  es mayor que el  $HOMO_{HC}$ , como al menos 0,2 eV mayor, al menos 0,3 eV mayor, al menos 0,5 eV mayor, al menos 1 eV mayor, al menos 1,5 eV mayor o al menos 2 eV mayor.

En algunas modalidades, el  $HOMO_{AS-WG}$  es más de 0,2 eV mayor que el  $HOMO_{Don}$ , como más de 0,3 eV mayor, más de 0,5 eV mayor, más de 1 eV más grande, más de 1,5 eV mayor o más de 2 eV mayor.

En algunas modalidades, el al menos un material de brecha de energía grande del lado del ánodo comprende un material elegido entre las tetraaril-benzindinas, como N,N'-difenil-N,N'-bis (1-naftil)-1-1'bifenilo-4,4'diamina (NPD) y N,N'-bis-(3-metilfenil)-N,N'-bis-(fenil)-bencidina (TPD), triarilaminas, antracenos 5,10 disustituidos, oligotiofenos, 9,9-dialquil-fluoreno

y sus oligómeros, 9,9-diaril-fluoreno y oligómeros de los mismos, oligofenilenos, espiro-bifenilo y sus derivados sustituidos, y derivados de estos.

5 En algunas modalidades, el al menos un material donante comprende un material elegido entre ftalocianinas, tales como ftalocianina de cobre (CuPc), ftalocianina de cloroaluminio (CIAIPc), ftalocianina de estaño (SnPc), ftalocianina de zinc (ZnPc) y otras ftalocianinas modificadas, subftalocianinas, como subftalocianina de boro (SubPc), naftalocianinas, tintes de merocianina, tintes de boro-dipirrometeno (BODIPY), tiofenos, como poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), polímeros de brecha de banda baja, poliácenos, como el pentaceno y el tetraceno, diindenoperileno (DIP), tintes de escuaraina (SQ), tetrafenildibenzoperilanteno (DBP) y derivados de estos. Los ejemplos de materiales donantes de escuaraina incluyen, pero no se limitan a 2,4-bis[4-(N,N-dipropilamino)-2,6-dihidroxifenil] escuaraina, 2,4-bis[4-(N, Ndiisobutilamino)-2,6-dihidroxifenil] escuaraina, 2,4-bis[4-(N, N-difenilamino)-2,6-dihidroxifenil] escuaraina (DPSQ).

15 En algunas modalidades, el material conductor de al menos un agujero comprende un material elegido entre ftalocianinas, tales como ftalocianina de cobre (CuPc), ftalocianina de cloroaluminio (CIAIPc), ftalocianina de estaño (SnPc), ftalocianina de zinc (ZnPc) y otras ftalocianinas modificadas, subftalocianinas, como subftalocianina de boro (SubPc), naftalocianinas, tintes de merocianina, tintes de boro-dipirrometeno (BODIPY), tiofenos, como poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), polímeros de brecha de banda baja, poliácenos, como el pentaceno y el tetraceno, diindenoperileno (DIP), tintes de escuaraina (SQ), tetrafenildibenzoperilanteno (DBP) y derivados de estos. Los ejemplos de materiales donantes de escuaraina incluyen, pero no se limitan a 2,4-bis[4-(N,N-dipropilamino)-2,6-dihidroxifenil] escuaraina, 2,4-bis[4-(N, Ndiisobutilamino)-2,6-dihidroxifenil] escuaraina, 2,4-bis[4-(N, N-difenilamino)-2,6-dihidroxifenil] escuaraina (DPSQ).

20 En algunas modalidades, el al menos un material donante y el al menos un material conductor de huecos comprenden el mismo material. En algunas modalidades, el al menos un material donante y el al menos un material conductor de huecos comprenden diferentes materiales.

25 En algunas modalidades, la mezcla comprende el al menos un material de brecha de energía grande del lado del ánodo y el al menos un material conductor de huecos en una relación que varía de aproximadamente 10:1 a 1:10 en volumen, tal como de aproximadamente 8:1 a 1:8 en volumen, de aproximadamente 6:1 a 1:6 en volumen, de aproximadamente 4:1 a 1:4 en volumen, o de aproximadamente 2:1 a 1:2 en volumen. En ciertas modalidades, la relación es de aproximadamente 1:1. Debe entenderse que las proporciones identificadas incluyen valores enteros y no enteros.

30 En algunas modalidades, el dispositivo comprende además al menos una capa amortiguadora adicional o capa de cubierta dispuesta entre el filtro de huecos de bloqueo de excitones y el ánodo.

35 Los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos descritos en la presente descripción pueden crecer o colocarse sobre cualquier sustrato que proporcione las propiedades estructurales deseadas. Por lo tanto, en algunas modalidades, el dispositivo comprende además un sustrato. Por ejemplo, el sustrato puede ser flexible o rígido, plano o no plano. El sustrato puede ser transparente, translúcido u opaco. El sustrato puede ser reflectante. El plástico, el vidrio, el metal y el cuarzo son ejemplos de sustratos rígidos. Las hojas de plástico y metal y el vidrio delgado son ejemplos de materiales de sustrato flexibles. El material y el grosor del sustrato se pueden elegir para obtener las propiedades estructurales y ópticas deseadas.

40 Los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos de la presente descripción pueden funcionar, por ejemplo, como dispositivos PV, como células solares, fotodetectores o fotoconductores.

45 Siempre que los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos descritos en la presente descripción funcionen como un dispositivo PV, los materiales usados en las capas orgánicas fotoconductoras y sus grosores se pueden seleccionar, por ejemplo, para optimizar la eficiencia cuántica externa del dispositivo. Por ejemplo, se pueden seleccionar grosores apropiados para lograr el espacio óptico deseado en el dispositivo y/o reducir la resistencia en el dispositivo. Siempre que los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos descritos en la presente descripción funcionen como fotodetectores o fotoconductores, los materiales usados en las capas orgánicas fotoconductoras y sus grosores se pueden seleccionar, por ejemplo, para maximizar la sensibilidad del dispositivo a las regiones espectrales deseadas.

50 Adicionalmente, los dispositivos pueden comprender además al menos una capa de alisado. Se puede ubicar una capa de alisado, por ejemplo, entre las capas fotoactivas y cada uno o ambos electrodos. Una película que comprende 3,4 polietilendioxitiofeno:poliestirenosulfonato (PEDOT:PSS) es un ejemplo de una capa de alisado.

55 Los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos de la presente descripción pueden existir como un dispositivo en cascada que comprende dos o más subcélulas. Una subcélula, como se usa en la presente descripción, significa un componente del dispositivo que comprende al menos una heterounión donante-aceptor. Cuando una subcélula se usa individualmente como un dispositivo optoelectrónico fotosensible, típicamente incluye un conjunto completo de electrodos. Un dispositivo en cascada puede comprender material de transferencia de carga, electrodos o material de recombinación de carga o una unión de túnel entre las heterouniones donantes-aceptores en cascada. En algunas configuraciones en cascada es posible que las subcélulas adyacentes utilicen zonas comunes, es decir, compartidas, de electrodo, de transferencia de carga o de recombinación de carga. En otros casos, las subcélulas adyacentes no comparten electrodos

o regiones de transferencia de carga comunes. Las subcélulas pueden estar conectadas eléctricamente en paralelo o en serie.

En algunas modalidades, la capa de transferencia de carga o la capa de recombinación de carga se puede elegir entre Al, Ag, Au, MoO<sub>3</sub>, Li, LiF, Sn, Ti, WO<sub>3</sub>, óxido de indio y estaño (ITO), óxido de estaño (TO), óxido de galio e indio y estaño (GITO), óxido de zinc (ZO) u óxido de zinc e indio y estaño (ZITO). En otra modalidad, la capa de transferencia de carga o la capa de recombinación de carga puede estar constituida por nanoclúster de metal, nanopartículas o nanobarras.

De acuerdo con otra modalidad, los dispositivos de la presente descripción pueden comprender un filtro portador de carga de bloqueo de excitones, como se describe en la presente descripción, dispuesto entre una primera subcélula y una segunda subcélula de un dispositivo que comprende dos o más subcélulas. Por ejemplo, los esquemas de dispositivos optoelectrónicos fotosensibles en cascada orgánicos de acuerdo con la presente descripción se muestran en la Figura 29. El electrodo 110 comprende un ánodo o cátodo. El electrodo 140 comprende un ánodo cuando el electrodo 110 comprende un cátodo. El electrodo 140 comprende un cátodo cuando el electrodo 110 comprende un ánodo. Los dispositivos en cascada incluyen dos regiones fotoactivas 150 y 160. Cada una de estas regiones puede comprender materiales orgánicos donantes y aceptores para formar heterouniones donador-aceptor como se describe en la presente descripción.

En el dispositivo A de la Figura 29 la capa 115 puede ser un filtro de electrones de bloqueo de excitones como se describe en la presente descripción. En algunas modalidades, la capa 115 puede ser un filtro de huecos de bloqueo de excitones como se describe en la presente descripción. La capa 115 está dispuesta entre las regiones fotoactivas 150 y 160 de las subcélulas. En otras modalidades más, como se representa por el dispositivo B de la Figura 29 un dispositivo en cascada puede incluir filtros portadores de carga de bloqueo de excitones adicionales. Por ejemplo, el dispositivo fotosensible en cascada puede incluir dos filtros portadores de carga dispuestos entre las subcélulas. En esta configuración, si el filtro de carga de bloqueo de excitones 115 es un filtro de huecos de bloqueo de excitones, luego filtro de carga de bloqueo de excitones 135 es un filtro de electrones de bloqueo de excitones y viceversa. El dispositivo en tándem también puede incluir, además, filtros portadores de carga de bloqueo de excitones dispuestos entre una región fotoactiva y un electrodo, como entre la región fotoactiva 150 y el electrodo 140.

Aunque no se muestra en la Figura 29 los dispositivos A y B comprende, además, una capa de separación adicional dispuesta entre las subcélulas. La capa de separación comprende al menos una capa de recombinación de carga. Por ejemplo, en el dispositivo A la capa de separación puede estar dispuesta entre el filtro de carga de bloqueo de excitones 115 y en cualquiera de la región fotoactiva 150 o la región fotoactiva 160, y es opcionalmente adyacente al filtro de carga de bloqueo de excitones 115. En las modalidades de la invención, la capa de separación es una capa de recombinación de carga como se conoce en la técnica o como se describe en la presente descripción de cualquier otra manera.

Como otro ejemplo, en el dispositivo B, la capa de separación puede estar dispuesta entre el filtro de carga de bloqueo de excitones 115 y el filtro de carga de bloqueo de excitones 135, y es opcionalmente adyacente a una o ambas capas 115 y 135. En algunas modalidades, la capa de separación es una capa de recombinación de carga como se conoce en la técnica o como se describe en la presente descripción de cualquier otra manera.

Para ilustrar, en el dispositivo A de la Figura 29, si una capa de recombinación de carga está dispuesta entre la capa 115 y la región fotoactiva 150 y cuando el electrodo 110 comprende un cátodo, la capa 115 puede ser un filtro de huecos de bloqueo de excitones que bloquea excitones y conduce los huecos de la región fotoactiva 160 a la capa de recombinación de carga.

Alternativamente, en la misma configuración, excepto cuando el electrodo 110 es un ánodo, la capa 115 puede ser un filtro de electrones de bloqueo de excitones que bloquea excitones y conduce electrones de la región fotoactiva 160 a la capa de recombinación de carga.

Un dispositivo en cascada también podría incluir dos o más filtros de carga de bloqueo de excitones dispuestos entre las subcélulas, como se muestra en el dispositivo B de la Figura 29. Si una capa de recombinación de carga está dispuesta entre las capas 115 y 135, cuando el electrodo 110 comprende un cátodo, la capa 135 puede ser un filtro de huecos de bloqueo de excitones que bloquea los excitones y conduce los huecos de la región fotoactiva 160 a la capa de recombinación de carga. La capa 115 puede ser un filtro de electrones de bloqueo de excitones que bloquea excitones y conduce electrones desde la región fotoactiva 150 a la capa de recombinación de carga.

Alternativamente, en la misma configuración, excepto cuando el electrodo 110 es un ánodo, la capa 135 puede ser un filtro de electrones de bloqueo de excitones que bloquea excitones y conduce electrones de la región fotoactiva 160 a la capa de recombinación de carga. La capa 115 puede ser un filtro de huecos de bloqueo de excitones que bloquea los excitones y conduce los huecos de la región fotoactiva 150 a la capa de recombinación de carga.

Una ventaja de la presente descripción es que los filtros portadores de carga de bloqueo de excitones pueden ser transparentes porque ellos utilizan materiales de brecha de energía grande. Al mezclar un material transparente de brecha de energía grande con un material conductor de electrones o huecos, el material conductor de electrones o huecos se puede diluir lo suficiente, lo que hace que el filtro portador de carga de bloqueo de excitones sea transparente a las

longitudes de onda relevantes. Se dice que un filtro portador de carga de bloqueo de excitones es "transparente" cuando permite que al menos el 50 % de la radiación electromagnética incidente a las longitudes de onda relevantes se transmita a través de él. En algunas modalidades, los filtros permiten que se transmita al menos el 60 %, al menos el 70 %, al menos el 80 %, al menos el 90 %, o aproximadamente el 100 % de la radiación electromagnética incidente a las longitudes de onda relevantes. Se dice que los filtros portadores de carga no tienen pérdidas ópticas cuando absorben muy poca (<1 %) radiación electromagnética a longitudes de onda relevantes.

En diversas modalidades, los dispositivos pueden emplear una o más capas amortiguadoras que son preferentemente transparentes en todo el espectro visible. Las capas amortiguadoras de recolección/transporte de carga, por ejemplo, pueden estar entre las regiones fotoactivas y los electrodos correspondientes. Las capas amortiguadoras de recolección/transporte de carga también se pueden disponer, por ejemplo, entre la capa de separación y una región fotoactiva. En ciertas modalidades, las capas de recolección/transporte de carga comprenden un material elegido entre óxidos metálicos. En ciertas modalidades, los óxidos metálicos se eligen de MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO y TiO<sub>2</sub>.

Las capas y los materiales se pueden depositar mediante el uso de técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, las capas y materiales descritos en la presente descripción se pueden depositar o codepositar a partir de una solución, vapor o una combinación de ambos. En algunas modalidades, los materiales orgánicos o las capas orgánicas se pueden depositarse o codepositar mediante el procesamiento de la solución, como mediante una o más técnicas elegidas de recubrimiento por rotación, fundición por rotación, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por inmersión, con cuchilla dosificadora, impresión por inyección de tinta, o transferencia de impresión.

En otras modalidades, los materiales orgánicos se pueden depositar o codepositar mediante el uso de la evaporación al vacío, como evaporación térmica al vacío, deposición en fase de vapor orgánica o impresión por chorro de vapor orgánico.

Los filtros portadores de carga de bloqueo de excitones de la presente descripción, los cuales comprenden una mezcla de materiales, se pueden fabricar mediante condiciones de deposición variables. Por ejemplo, la concentración de cada material en la mezcla se puede controlar mediante la variación de la velocidad de deposición de cada material.

Debe entenderse que las modalidades descritas en la presente descripción se pueden usar en relación con una amplia variedad de estructuras. Los dispositivos fotovoltaicos orgánicos funcionales se pueden lograr mediante la combinación de las diversas capas descritas de diferentes maneras, o las capas se pueden omitir por completo con base en el diseño, el rendimiento y los factores de costo. También se pueden incluir capas adicionales no descritas específicamente. Se pueden usar materiales distintos a los específicamente descritos. Los nombres dados a las diversas capas en la presente descripción no pretenden ser estrictamente limitantes.

Aparte de los de los ejemplos, o donde se indique de cualquier otra manera, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, mediciones analíticas, etcétera, usados en la descripción y las reivindicaciones se deben entender como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la descripción y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar en dependencia de las propiedades que se desean obtener mediante la presente descripción. Por lo menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico descrito debería construirse a la luz de la cantidad de dígitos significativos y los enfoques de redondeo ordinarios.

A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que exponen el amplio alcance de la descripción son aproximaciones, a menos que se indique de cualquier otra manera los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se reportan tan precisos como sea posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus mediciones de prueba respectivas.

Los dispositivos y métodos descritos en la presente descripción se describirán adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes, que pretenden ser solamente ilustrativos.

## EJEMPLOS

Ejemplo 1

Se mezclaron C<sub>60</sub> y batocuproína (BCP) a diversas concentraciones para formar un filtro de electrones de bloqueo de excitones. El BCP es un material de brecha de energía grande con energías singlete (3,17 eV) y triplete (2,62 eV) más altas que C<sub>60</sub> (singlete de 1,86 eV, triplete de 1,55 eV) y un LUMO (-1,6 eV), lo que hace al BCP un dopante inerte y evita tanto la transferencia de energía como de electrones desde C<sub>60</sub>. La película C<sub>60</sub>:BCP dopada bloquea efectivamente los excitones, mientras aún conduce electrones. En base a estas propiedades, las películas dopadas se aplicaron como una capa/filtro amortiguador, lo que resultó en un mejor rendimiento del dispositivo en comparación con los dispositivos con otros amortiguadores.

El efecto del dopaje con BCP en la absorción de fullereno se investigó mediante la fabricación de películas  $C_{60}$ :BCP en varias relaciones de volumen. Los espectros de absorción de las películas  $C_{60}$  puras y dopada se muestran en la Figura 2. Cuando la fracción de  $C_{60}$  disminuye, la absorción disminuye y se aproxima a la de BCP. Sin embargo, la disminución de los dos picos de absorción a 340 nm y 450 nm, que corresponden a los excitones de Frenkel y de transferencia de carga (CT), respectivamente, adoptaron velocidades bastante diferentes como se representa en el recuadro de la Figura 2. El coeficiente de extinción de la transición de Frenkel permitida a 340 nm se ha ajustado a una disminución lineal con la fracción  $C_{60}$  como lo predice la ley de Beer, que refleja la naturaleza monomolecular de esta transición. Curiosamente, el coeficiente de extinción de la absorción CT intermolecular a 450 nm exhibió una disminución exponencial y se ajustó a la ecuación  $\alpha = \chi^{-24}$  donde  $\chi$  es la fracción de volumen de  $C_{60}$ . Esto implicó que la formación de excitones CT involucra 2-3 moléculas. Los espectros de absorción de las películas  $C_{60}$ :BCP mostraron que la concentración de dopaje muestra un efecto significativo en los excitones CT, lo que suprime su formación incluso a niveles moderados de dopaje.

#### Ejemplo 2

Los dispositivos que no son de la invención se fabricaron de la siguiente manera: Los sustratos de vidrio recubiertos con ITO estampado (el ancho de las líneas estampadas fue de 2 mm, grosor =  $150 \pm 10$  nm; resistencia de la lámina =  $20 \pm 5 \Omega \text{ cm}^{-2}$ ; transmisión 84 % a 550 nm; cortesía de Thin Film Devices, Inc.) se limpiaron con jabón y se hirvieron en tetracloroetileno, acetona y propanol (5 min cada uno). Los sustratos de ITO se expusieron a la atmósfera de ozono (UVOCS T10X10/OES) durante 10 minutos inmediatamente antes de cargarlos en la cámara de vacío alto. Las velocidades de deposición para las capas de materiales puros fueron las siguientes:  $\text{MoO}_x$  (0,02 nm/s), NPD (0,1 nm/s),  $C_{60}$  (0,1 nm/s), BCP (0,1 nm/s) y Al (0,2 nm/s). Las velocidades de deposición para las películas dopadas (contenido en volumen  $C_{60}$ :BCP) fueron los siguientes:  $C_{60}$ :BCP (2:1) - codeposición  $C_{60}$  (0,08 nm/s): BCP (0,04 nm/s);  $C_{60}$ :BCP (1:1) - codeposición  $C_{60}$  (0,06 nm/s): BCP (0,06 nm/s);  $C_{60}$ :BCP (1:2) - codeposición  $C_{60}$  (0,04 nm/s): BCP (0,08 nm/s). Después de las deposiciones orgánicas, se colocaron máscaras con un ancho de líneas de 2 mm sobre los sustratos bajo  $\text{N}_2$  y se depositaron 100 nm de cátodo de Al. El área de los dispositivos era de  $4 \text{ mm}^2$ .

Para observar una fotorrespuesta inequívoca de  $C_{60}$ , se fabricaron dispositivos bicapa, que no son de la invención, que usan el material de transporte de huecos de brecha grande  $N,N'$ -di-[(1-naftil)- $N,N'$ -difenil]-1,1'-bifenil-4,4'-diamina (NPD) como donante, con la estructura ilustrada en la Figura 3. La capa pura de  $C_{60}$  en la interfaz D/A se pretendía que preservara las termodinámicas y cinéticas de la separación de carga para que todos los cambios observados entre los dispositivos se relacionaran con la mayor parte de las películas dopadas en lugar de con los efectos interfaciales.

Las características de tensión de corriente (J-V) bajo iluminación AM1.5G simulada con intensidad de 1 sol ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) y las curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) de los dispositivos se muestran en la Figura 3. Como la concentración de dopaje de la capa  $C_{60}$ :BCP aumentó de 1:0 a 1:2, la corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ) disminuyó en  $1,7 \text{ mA/cm}^2$  de  $3,0 \pm 0,1 \text{ mA/cm}^2$  a  $1,3 \pm 0,1 \text{ mA/cm}^2$ , como se muestra en la tabla 1. Esta disminución se debió a la caída en la fotorrespuesta de  $C_{60}$ , como se refleja en las mediciones EQE, mientras que el circuito abierto ( $V_{oc}$ ) permaneció en gran medida sin cambios en  $0,87 \pm 0,01$  y el factor de llenado (FF) aumenta de  $0,45 \pm 0,01$  a  $0,49 \pm 0,01$  a medida que disminuyó la fracción de  $C_{60}$ . La caída en la respuesta EQE se correlacionó bien con el perfil de absorción de las películas dopadas  $C_{60}$ , donde la disminución en la respuesta entre 400 nm y 550 nm se produjo más rápidamente que la respuesta a longitudes de onda de menos de 400 nm. El impacto de excitones CT se puede ver más claramente al comparar D1 y D2. En estos dispositivos, la respuesta EQE a 350 nm se mantuvo sin cambios, mientras que la respuesta EQE a 450 nm disminuye aproximadamente un tercio del 23 % al 15,5 %.

La observación de una disminución en la fotorrespuesta a medida que se aumenta la concentración de dopaje de BCP en la capa mixta estaba en claro contraste con los de Menke y otros, J. Nat. Mater. 2012, donde la dilución de SubPc con el material de brecha de energía grande UGH2 resultó en un aumento significativo en la fotocorriente. Para el caso de SubPc, Menke demostró que el aumento en la fotocorriente se debió al aumento en la longitud de difusión de excitones causada por el hecho de que había un régimen de concentración en el que el radio Forster aumentaba más rápido que la distancia de separación molecular promedio. El aumento en la longitud de difusión se debió a un aumento en la eficiencia de fotoluminiscencia, la vida útil del estado excitado y la superposición espectral integral y una disminución en la tasa de disminución no radiativa en la película dopada. El contraste entre estos resultados se puede explicar al examinar el origen de los excitones involucrados en los dos sistemas. En SubPc se formaron excitones de Forster monomoleculares. En la dilución, la pérdida de absorción fue lineal, mientras que las ganancias en la longitud de difusión de excitones fueron exponenciales. Por el contrario, en  $C_{60}$ , se formó una cantidad significativa de excitones CT multimoleculares. En la dilución, esto condujo a una disminución exponencial en la formación de excitones CT, lo cual superó cualquier ganancia en la longitud de difusión. Debido al hecho de que la característica de absorción CT en  $C_{60}$  reside en un área de irradiancia solar alta, el rendimiento general del dispositivo disminuyó.

Mientras que los dispositivos mixtos tienen una fotocorriente menor, la  $V_{oc}$  de los dispositivos permaneció sin cambios, lo que indica que la preservación de la interfaz D/A logró el efecto deseado. El hecho de que el FF no disminuyó en la dilución  $C_{60}$  indicó que las películas mixtas podían transportar electrones de manera eficiente. La  $V_{oc}$  inalterada y el aumento en el FF en combinación con la disminución en  $J_{sc}$  resultó en una caída de la eficiencia de conversión de energía ( $\eta$ ) de más del 50 % de 1,14 % (D1) a 0,56 % (D4) en la dilución. Sin embargo, el aumento de la transparencia y el transporte de carga eficiente de las películas mixtas hacen que las películas  $C_{60}$ :BCP sean candidatas atractivas para una capa amortiguadora.

Tabla 1: Datos de rendimiento del dispositivo.

Dispositivo	Relación (A:B)/ Grosor (nm)		$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
C <sub>60</sub> :BCP	1:0	D1	3,0	0,87	0,44	1,14
	2:1	D2	2,2	0,87	0,43	0,84
	1:1	D3	1,7	0,86	0,45	0,64
	1:2	D4	1,3	0,86	0,49	0,56

Ejemplo 3

Un dispositivo que no es de la invención, que se muestra en la Figura 4, se fabricó de acuerdo con el método de fabricación descrito en el Ejemplo 2. La Figura 4 muestra curvas J-V de dispositivos bajo una iluminación AM1.5G de un sol y un gráfico de la eficiencia cuántica externa como una función de la longitud de onda, con la estructura del dispositivo en el recuadro. (x = 10 nm (D7), 20 nm (D6) y 30 nm (D5)). La tabla 2 proporciona datos de rendimiento para este dispositivo.

Tabla 2: Datos de rendimiento del dispositivo.

Dispositivo	Grosor (nm)		$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
NPD/C <sub>60</sub> /(C <sub>60</sub> :BCP (1:1))/C <sub>60</sub>	10/20/30	D5	1,94	0,87	0,44	0,73
	20/20/20	D6	3,05	0,88	0,44	1,18
	30/20/10	D7	3,62	0,89	0,43	1,40

Ejemplo 4

Un dispositivo que no es de la invención, que se muestra en la Figura 5, se fabricó de acuerdo con el método de fabricación descrito en el Ejemplo 2. La Figura 5 muestra curvas J-V de dispositivos bajo una iluminación AM1.5G de un sol y un gráfico de eficiencia cuántica externa como una función de la longitud de onda, con la estructura del dispositivo en el recuadro. (x = 0 nm (D8), 20 nm (D9) y 40 nm (D10)). La tabla 3 proporciona datos de rendimiento para este dispositivo.

Tabla 3: Datos de rendimiento del dispositivo.

Dispositivo	Grosor (nm)		$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
C <sub>60</sub> /(C <sub>60</sub> :BCP (1:1))	40/0	D8	3.06	0.88	0.44	1.16
	40/20	D9	4.48	0.89	0.43	1.72
	40/40	D10	3.49	0.85	0.43	1.27

Ejemplo 5

Se fabricaron dispositivos OPV que no son de la invención, como se muestra en la Figura 6 (recuadro inferior). Se fabricaron una capa OPV que contiene un BCP: C<sub>60</sub> de 10 nm de grueso intercalada entre dos capas C<sub>60</sub> (una es de grueso x ≤ 35nm y la otra es de grueso de [40 nm - X]) con el donante absorbente rojo (2,4-bis[4-(N,N-difenilamino)-2,6-dihidroxifenil]escuaraina) (DPSQ). Los grosores totales de las películas de C<sub>60</sub> puro y BCP:C<sub>60</sub> fueron de 50 nm. La Figura 6 muestra las características J-V y EQE de los dispositivos D20-D23 con x = 5 nm a 35 nm, con otros parámetros de rendimiento dados en la tabla 4. La J<sub>SC</sub> disminuyó de 6,2 ± 0,3 mA/cm<sup>2</sup> a 4,1 ± 0,2 mA/cm<sup>2</sup> a medida que la capa BCP:C<sub>60</sub> se movió hacia la interfaz D/A (es decir, a medida que x disminuye). Esta tendencia también fue evidente en los espectros EQE donde la respuesta de C<sub>60</sub> disminuyó a medida que el grosor de la capa C<sub>60</sub> pura adyacente a la interfaz D/A disminuyó (de D20 a D23 en la tabla 4). Estos datos sugieren que BCP:C<sub>60</sub> evita que los excitones generados en la película C<sub>60</sub> adyacente al electrodo de metal se difundan a la interfaz D/A donde se puede producir la disociación en cargas libres. Por el contrario, la capa mixta no impide el transporte de carga, como se infiere de la constante y el FF = 0,72 ± 0,01 alto y V<sub>OC</sub> = 0,94 ± 0,01 V. El incremento del grosor de la capa C<sub>60</sub> adyacente a la interfaz D/A de x = 5 nm a 35 nm aumentó la eficiencia de conversión de energía bajo iluminación AM1.5G de 1 sol de 2,7 ± 0,1 % a 4,1 ± 0,1 %.

Tabla 4: Datos de rendimiento del dispositivo.

Dispositivo	Relación (A:B)/grosor (nm)	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>OC</sub> (V)	FF	$\eta$ (%)	
C <sub>60</sub> (C <sub>60</sub> :BCP (1:1)) C <sub>60</sub>	5/10/35	D20	4.1	0.92	0.72	2.7
	15/10/25	D21	4.8	0.94	0.73	3.3

Dispositivo	Relación (A:B)/grosor (nm)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )		$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
	25/10/15	D22	5.6	0.94	0.73	3.8
	35/10/5	D23	6.2	0.94	0.71	4.2

5

## Ejemplo 6

10 Un dispositivo que no es de la invención, que se muestra en la Figura 7, se fabricó de acuerdo con el método de fabricación descrito en el Ejemplo 2. La Figura 7 muestra curvas J-V de dispositivos bajo una iluminación AM1.5G de un sol con el recuadro que muestra las características de los dispositivos y la eficiencia cuántica externa como una función de la longitud de onda con el recuadro que muestra la estructura del dispositivo. Estos dispositivos compararon el rendimiento de la capa amortiguadora mixta cubierta con una capa adicional para mejorar la recolección de carga en una sola capa amortiguadora PTCBI pura.

15

## Ejemplo 7

20 Un dispositivo que no es de la invención, como se muestra en la Figura 8, se fabricó de acuerdo con el método de fabricación descrito en el Ejemplo 2. La Figura 8 muestra la eficiencia cuántica externa bajo la polarización aplicada (+0,5 V discontinua, -1 V sólida) normalizada a EQE a polarización cero para varias capas amortiguadoras. Estos datos demostraron que la capa amortiguadora mixta redujo la dependencia de polarización del dispositivo, lo que ilustra una disminución en la acumulación de carga en la interfaz de capa activa/amortiguador, lo que disminuye en consecuencia la cantidad de extinción excitón-polarón.

25

## Ejemplo 8

30 El mecanismo por el cual la capa mixta bloquea excitones se puede pensar de manera estadística, donde una reducción en la densidad de estados disponibles en la capa dopada reduce la tasa de transferencia de excitones. En la capa mixta hay una cantidad significativamente reducida de estados a los que la energía puede transferir, lo que bloquea efectivamente su progreso. El efecto del cambio en la densidad de estados fue modelado por una simulación Montecarlo, cuyos resultados se pueden ver en la Figura 9. En el modelo los excitones se generaron aleatoriamente en una película pura adyacente a una película mixta. Para simular la difusión, los excitones luego se movieron a través de un camino aleatorio durante una cantidad establecida de etapas y se registró su posición final. Se suponía que los excitones se transferían únicamente por el salto al vecino más cercano. En la interfaz entre las capas dopadas y puras, la probabilidad de saltar entre capas fue escalada por la cantidad relativa de sitios disponibles en cada capa. El modelo predijo que, para una unión entre dos materiales con densidades de sitio iguales, el 50 % de los excitones se difunden en el amortiguador. En el caso de una reducción del 50 % en los sitios en el amortiguador, que correspondía al caso de excitones Frenkel de  $C_{60}$  que se acercan a un amortiguador  $C_{60}$ :BCP de 1:1, solo se transfirió el 20 % de los excitones. Con una reducción de sitio del 80 %, que simula el caso de excitones CT que se acercan a un amortiguador  $C_{60}$ :BCP de 1:1, menos del 5 % de los excitones fueron transferidos. Estas simulaciones demostraron que el amortiguador dopado bloqueaba los excitones bastante bien, incluso cuando solo se consideraban los medios estadísticos.

35

## Ejemplo 9

45 Como se muestra en la Figura 10, los espectros de extinción normalizados de  $C_{70}$  cubierto con diferentes capas amortiguadoras se graficaron como una función de la longitud de onda en el gráfico superior. Estos datos demostraron que la energía de los excitones se hizo más grande con más mezcla, lo que ayudó a bloquear los excitones. El gráfico inferior muestra los espectros de emisión de  $C_{70}$  (excitado a 450 nm) cubierto con capas de extinción (NPD), de bloqueo (BCP) y amortiguadoras mixtas.

50

## Ejemplo 10

55 Como se muestra en la Figura 11, los espectros EQE de dispositivos que no son de la invención cubiertos con varias capas amortiguadoras (en la parte superior) y curvas J-V de los dispositivos bajo iluminación AM1.5G de 0,8 soles (en la parte inferior) ilustraron la mejora en el rendimiento debido a la inclusión del amortiguador compuesto en comparación con otras capas amortiguadoras.

## Ejemplo 11

60 El uso de un amortiguador compuesto de  $C_{60}$ :BCP se exploró y su rendimiento se comparó con el de los amortiguadores previamente desarrollados, BCP y PTCBI, y en los amortiguadores compuestos donde  $C_{60}$ :BCP se cubrió con BCP o PTCBI. En estos dispositivos la capa activa estaba compuesta por DPSQ/ $C_{60}$ . Las J-V, EQE y arquitecturas de los dispositivos se muestran en la Figura 12 y los datos asociados se muestran en la tabla 5. Las  $V_{ov}$  de los dispositivos permanecieron constantes a  $0,95 \pm 0,01$  V, independientemente del amortiguador. El dispositivo cubierto con el amortiguador PTCBI de 10 nm (D13), exhibió la menor  $J_{sc}$  de  $7,1 \pm 0,1$  mA/cm<sup>2</sup> debido a la absorción óptica parasitaria de PTCBI.<sup>20</sup> A diferencia del PTCBI, los otros amortiguadores con grosores de 10 nm, BCP (D11) y  $C_{60}$ :BCP (D12), no

65



absorbieron, lo que resultó en un aumento de la  $J_{SC}$  a  $7,5 \pm 0,1$  mA/cm<sup>2</sup> y  $7,6 \pm 0,1$  mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Las capas amortiguadoras compuestas con un grosor de 15 nm, C<sub>60</sub>:BCP/PTCBI (D14) y C<sub>60</sub>:BCP/BCP (D15), tenían incluso mayor  $J_{SC}$  de  $8,1 \pm 0,1$  mA/cm<sup>2</sup> y  $8,3 \pm 0,1$  mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Las mediciones de EQE demostraron que los cambios en la fotocorriente se debieron a una variación en la respuesta del C<sub>60</sub> y el modelado óptico mediante el uso del formalismo de matriz de transferencia confirmó que el aumento en  $J_{SC}$  en transición de 10 nm a 15 nm del amortiguador se debió a efectos ópticos. También se produjeron cambios significativos en el FF entre los dispositivos. Los dispositivos cubiertos con BCP, D11 y D15, exhibieron los FF más pequeños de  $0,64 \pm 0,01$  y  $0,65 \pm 0,01$ , respectivamente. El amortiguador compuesto solo por C<sub>60</sub>:BCP (D12) tuvo un FF ligeramente mejor de  $0,66 \pm 0,01$ . Los dispositivos cubiertos con PTCBI, D13 y D14, exhibieron los FF más grandes de  $0,68 \pm 0,01$  y  $0,71 \pm 0,01$ , respectivamente. Debido al aumento de la fotocorriente y el FF, la eficiencia de conversión de energía del amortiguador C<sub>60</sub>:BCP/PTCBI fue mayor de  $5,3 \pm 0,1$  % en comparación con  $5,0 \pm 0,1$  % para C<sub>60</sub>:BCP/BCP,  $4,8 \pm 0,1$  % para C<sub>60</sub>:BCP,  $4,8 \pm 0,0 = 1$  % para PTCBI, y  $4,8 \pm 0,1$  % para BCP.

La diferencia en el FF entre las capas amortiguadoras se podría explicar al examinar la EQE bajo polarización aplicada y capacidad de respuesta (R) en función de la intensidad de iluminación. La Figura 13 representa la EQE para los dispositivos con varias capas amortiguadoras bajo una polarización de -1 V normalizada a su EQE de 0 V. La señal de C<sub>60</sub>, entre 400 nm y 550 nm, se moduló mediante la aplicación de una polarización externa, mientras que la respuesta de DPSQ, entre 600 nm y 825 nm, se mantuvo constante. El efecto de la capa amortiguadora se podría ver en la magnitud de la desviación de la EQE de polarización cero. Para el dispositivo cubierto con un amortiguador de 10 nm BCP (D11), la dependencia de la tensión fue más significativa, mientras que fue menor para el amortiguador C<sub>60</sub>:BCP (D12) de 10 nm.

El dispositivo cubierto con C<sub>60</sub>:BCP de 10 nm/BCP de 5 nm (D15) experimentó una menor dependencia de la tensión que BCP (D11) de 10 nm. Esto se debió a dos factores. Primero, la capa BCP era más delgada, lo que redujo la cantidad de electrones atrapados. Segundo, como se muestra arriba, la capa C<sub>60</sub>:BCP bloqueó la difusión de excitones a la C<sub>60</sub>:BCP/Interfaz BCP mientras transporta electrones. Esto evitó que los excitones interactuaran con los electrones atrapados en la C<sub>60</sub>:BCP/Interfaz BCP.

El amortiguador PTCBI (D13) de 10 nm permitió el transporte isoenergético de electrones desde C<sub>60</sub> debido a su alineación LUMO. Simultáneamente, la interfaz PTCBI/Ag no formó dipolos ni barreras energéticas para la extracción de carga. C<sub>60</sub>:BCP de 10 nm/PTCBI de 5 nm (D14), funcionó de manera similar mientras que también evitó que los excitones llegaran al PTCBI.

La extinción de excitones inducida por polarón-excitón se evidenció aún más al examinar la capacidad de respuesta como una función de la intensidad de iluminación mostrada en la Figura 13. La capacidad de respuesta se define como la densidad de corriente de cortocircuito del dispositivo dividida por la intensidad de la luz de área incidente. Este parámetro nos permitió comparar la eficiencia de generación de corriente de un dispositivo bajo diversas intensidades de iluminación. Los dispositivos cubiertos con BCP, D11 y D15, exhibieron una disminución claramente no lineal en la capacidad de respuesta a medida que la iluminación se aumentó de 1 W/m<sup>2</sup> (0,01 soles) a 100 W/m<sup>2</sup> (1 sol). La naturaleza no lineal de la disminución fue consistente con la extinción de excitones inducida por excitón-polarón, donde el aumento de la intensidad de iluminación resultó en un aumento en la población de excitones y polarones. Los otros amortiguadores empleados en D12, D13 y D14 exhibieron un pequeño cambio en la capacidad de respuesta como una función de la intensidad de iluminación, lo que demuestra que se suprimió la extinción de excitones inducida por excitón-polarón.

Tabla 5: Datos de rendimiento del dispositivo.

Dispositivo	Relación (A:B)/grosor (nm)		$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
BCP	10	D11	7.5	0.95	0.65	4.8
C <sub>60</sub> :BCP	10	D12	7.6	0.95	0.66	4.8
PTCBI	10	D13	7.1	0.95	0.71	4.8
C <sub>60</sub> :BCP/PTCBI	10/5	D14	8.1	0.95	0.68	5.3
C <sub>60</sub> :BCP/BCP	10/5	D15	8.3	0.95	0.64	5.0

Ejemplo 12

Para examinar las propiedades de bloqueo de excitones de C<sub>60</sub>:BCP, se fabricaron dispositivos que contienen una capa dopada C<sub>60</sub> intercalada entre dos capas C<sub>60</sub> puras, con un donante absorbente rojo (2,4-bis[4-(N,N-difenilamino)-2,6-dihidroxifenil]escuaraina) (DPSQ)<sup>20, 21</sup> (Figura 14). El grosor total de las películas C<sub>60</sub> pura y C<sub>60</sub>:BCP fue constante; solo la posición de la película dopada se alejó de la interfaz D/A hacia el electrodo Ag.

Las características J-V y EQE de los dispositivos D16-19 se muestran en la Figura 14 y los datos asociados se muestran en la tabla 6. La fotocorriente de los dispositivos cayó significativamente de  $6,2 \pm 0,1$  mA/cm<sup>2</sup> a  $4,1 \pm 0,1$  mA/cm<sup>2</sup> a medida que el grosor de la capa C<sub>60</sub> pura adyacente a la interfaz D/A disminuyó de 35 nm a 5 nm (o la capa C<sub>60</sub>:BCP se movió

hacia la interfaz D/A). Esta tendencia también se puede ver en los espectros EQE donde la respuesta de C<sub>60</sub> disminuyó a medida que el grosor de la capa C<sub>60</sub> pura adyacente a la interfaz D/A disminuyó (de D16 a D19). Estos resultados demostraron claramente que C<sub>60</sub>:BCP actuó como una capa de bloqueo de excitones al bloquear efectivamente los excitones generados en la película C<sub>60</sub> pura adyacente al electrodo de metal de difundirse a la interfaz D/A para separarse de la carga. Por el contrario de su función de bloqueo de excitones, la capa dopada exhibió una buena conductividad de carga ya que el FF de los dispositivos permaneció constante alrededor de 0,72 ± 0,01. La V<sub>OC</sub> también se mantuvo constante en 0,94 ± 0,01. En general, aumentar el grosor de la capa C<sub>60</sub> pura adyacente a la interfaz D/A de 5 nm a 35 nm aumenta la η de 2,7 ± 0,1 % a 4,1 ± 0,1 %.

Tabla 6: Datos de rendimiento del dispositivo.

Dispositivo	Relación (A:B)/grosor (nm)	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>OC</sub> (V)	FF	η (%)	
C <sub>60</sub> /(C <sub>60</sub> :BCP(1:1))/C <sub>60</sub>	5/10/35	D16	4.1	0.92	0.72	2.7
	15/10/25	D17	4.8	0.94	0.73	3.3
	25/10/15	D18	5.6	0.94	0.73	3.8
	35/10/5	D19	6.2	0.94	0.71	4.2

Ejemplo 13

La Figura 15 muestra las curvas J-V bajo una iluminación AM1.5G de un sol en la parte superior y en la parte inferior un gráfico de la eficiencia cuántica externa de los dispositivos con varias capas amortiguadoras como una función de la longitud de onda. Estos dispositivos demostraron la mejora del rendimiento debido a la inclusión de la capa amortiguadora mixta.

Ejemplo 14

La Figura 16 muestra las curvas J-V bajo iluminación AM1.5G de un sol en la parte superior y en la parte inferior un gráfico de la eficiencia cuántica externa de los dispositivos con varias capas amortiguadoras que contienen diversas relaciones de C<sub>60</sub> a BCP. Estos dispositivos demostraron una relación de mezcla óptima de 1:1 en volumen.

Ejemplo 15

Los dispositivos que no son de la invención se fabricaron con la siguiente estructura: sustrato de vidrio/100 nm ITO/10nm MoO<sub>3</sub>/54nm 1:8 DBP:C<sub>70</sub>/amortiguador/100nm Ag. La Figura 17 muestra J-V para iluminación con iluminación AM1.5G simulada de 1 sol (arriba a la izquierda) y EQE (arriba a la derecha) y parámetros de eficiencia extraídos (abajo) para células OPV mixtas planas con capas activas que comprenden una relación de volumen de 1:8 relativamente gruesas de DBP y una capa pura de C<sub>70</sub>. La relación de grosor y volumen de BPhen:C<sub>70</sub> para cada amortiguador se da en la tabla. El mejor factor de llenado y eficiencia fue para los dispositivos con el amortiguador mixto con una capa adicional de BPhen o PTCBI entre la región mixta y el contacto, lo que demuestra que este contacto también mejoró los dispositivos de heterounión mixta o a granel.

Ejemplo 16

Los dispositivos que no son de la invención se fabricaron con la siguiente estructura: sustrato de vidrio/100 nm ITO/5 nm MoO<sub>3</sub>/25 nm 1:8 DBP:C<sub>70</sub>/amortiguador/100 nm Ag. La Figura 18 muestra J-V para iluminación con iluminación AM1.5G simulada de 0,7 soles (arriba a la izquierda) y la EQE (arriba a la derecha) y parámetros de eficiencia extraídos (abajo) para células OPV mixtas planas con capas activas que comprenden una relación de volumen de 1:8 relativamente delgadas de DBP y una capa pura C<sub>70</sub> y varios amortiguadores. La relación de grosor y volumen de BCP:C<sub>70</sub> para cada amortiguador se da en la tabla. El mejor factor de llenado y eficiencia fueron para los dispositivos con el amortiguador mixto con una capa adicional de BPhen o PTCBI entre la región mixta y el contacto, lo que demuestra que este contacto también mejoró los dispositivos de heterounión mixta o a granel y podría producir factores de llenado excepcionales en dispositivos de capa mixta.

Ejemplo 17

Los dispositivos que no son de la invención fueron fabricados con las estructuras identificadas en la Figura 19. El dispositivo en la Figura 19 (a) tenía la estructura ITO/MoO<sub>3</sub>/DPSQ/C60/C<sub>60</sub>:BPhen(x)/BPhen/Al. El dispositivo en la Figura 19 (b) tenía la estructura ITO/MoO<sub>3</sub>/DPSQ/C60/C<sub>60</sub>:BCP(x)/BPhen/Al. El dispositivo en la Figura 19 (c) tenía la estructura ITO/MoO<sub>3</sub>/DPSQ/C60/C<sub>60</sub>:UGH2(x)/BPhen/Al. La Figura 19 muestra la EQE y la curva J-V para dilución con BPhen, CBP y UGH2. Se observó una mejora en todos los casos, lo que confirma que reducir la acumulación de carga en la interfaz C<sub>60</sub>/amortiguador resultó en una mejora.

Ejemplo 18

Las células OPV que no son de la invención se cultivaron por evaporación térmica al vacío (VTE) a una presión base de  $2 \times 10^{-7}$  torr en sustratos de vidrio prerrecubiertos con óxido de indio y estaño (ITO, resistencia de la lámina:  $15 \Omega/\square$ ). Antes de la deposición, los sustratos se limpiaron en Tergitol® diluido (Tipo NP-10), agua desionizada, acetona y alcohol isopropílico, y luego se expusieron a ozono ultravioleta durante 10 minutos. El  $\text{MoO}_3$  se obtuvo de Acros Organics, el  $\text{C}_{60}$  de Materials and Electrochemical Research Corp., el BPhen y DBP de Luminescence Technology Corp., y el  $\text{C}_{70}$  de SES Research. El DBP,  $\text{C}_{60}$  y  $\text{C}_{70}$  se purificaron una vez mediante sublimación por gradiente térmico.

Las capas de  $\text{MoO}_3$  y BPhen se cultivaron a una velocidad de 0,1 nm/s, el DBP y el  $\text{C}_{70}$  se codepositaron mediante el uso de una velocidad de deposición del DBP de 0,02 nm/s y una velocidad de deposición del  $\text{C}_{70}$  de 0,16 nm/s para lograr una relación 1:8. El amortiguador mixto BPhen: $\text{C}_{60}$  se cultivó mediante la codeposición de BPhen y  $\text{C}_{60}$  cada uno a una velocidad de 0,05 nm/s lo que crea una mezcla 1:1. Subsecuentemente se depositó un cátodo Ag de 100 nm de grueso a través de una máscara de sombra que define una matriz de 15 dispositivos de 1 mm de diámetro (área del dispositivo de  $0,008 \text{ cm}^2$ ). Después de la fabricación, los dispositivos fueron transferidos a una guantera llena de pureza ultra alta  $\text{N}_2$  para medir el J-V características y EQE. Durante la medición solo el dispositivo probado estaba bajo iluminación, mientras que los otros dispositivos se mantuvieron en la oscuridad. Las intensidades del simulador solar se calibraron mediante el uso de una célula de referencia de Si rastreable con NREL, y  $J_{SC}$  fue corregido para el desajuste espectral. La EQE como una función de la longitud de onda ( $\lambda$ ) se obtuvo con un amplificador de bloqueo y luz monocromática de una lámpara Xe cortada a 200 Hz. Los errores en  $J_{SC}$  y PCE surgen principalmente de las incertidumbres en la intensidad de luz y la calibración espectral.

Las células HJ mixtas que no son de la invención se cultivaron por evaporación térmica al vacío (VTE) con la estructura:  $\text{MoO}_3$  (10 nm)/DBP: $\text{C}_{70}$  (54 nm, relación de volumen 1:8)/amortiguador/Ag (100 nm). Se emplearon dos capas amortiguadoras diferentes: BPhen de 8 nm de grueso (control) y la capa mixta BPhen: $\text{C}_{60}$  de 10 nm de grueso con una relación 1:1 (en volumen) cubierta con una capa BPhen pura de 5 nm de grueso. La Figura 20 muestra las características J-V y los espectros EQE de dispositivos HJ mixtos que no son de la invención que emplean amortiguadores de control y compuestos. El control tenía  $FF = 55 \pm 1 \%$ ,  $J_{SC} = 12,5 \pm 0,3 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{OC} = 0,91 \pm 0,1 \text{ V}$  y  $PCE = 6,3 \pm 0,3 \%$  bajo iluminación simulada AM1.5G de 1 sol (factor de desajuste espectral =  $1,00 \pm 0,01$ ), como anteriormente. Las células con el amortiguador de filtro de electrones compuesto mostraron una mejora en los tres parámetros de rendimiento, lo que condujo a  $FF = 63 \pm 1 \%$ ,  $J_{SC} = 12,8 \pm 0,3 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{OC} = 0,93 \pm 0,1 \text{ V}$  y  $PCE = 7,5 \pm 0,4 \%$ , este último corresponde a un aumento del 19 % en comparación con el control.

La mejora significativa en  $FF$  para el dispositivo con el amortiguador compuesto se muestra en la Figura 20 (a) (se indica por la región sombreada entre las curvas) con el diagrama de nivel de energía en la Figura 20 (b), recuadro. Estudios anteriores mostraron que la mezcla del nivel de energía se produjo en la interfaz fullereno/BCP, lo que condujo a la acumulación de electrones y una gran caída de potencial, como se muestra en el recuadro izquierdo. En consecuencia, el campo a través de las capas activas se redujo a medida que se redistribuyó la tensión, lo que aumentó el tiempo de extracción de carga y, por lo tanto, el tiempo de residencia para electrones y huecos en la heterointerfaz donante-aceptor donde tuvieron la oportunidad de recombinarse. En el caso del amortiguador compuesto, la alta conductividad la mezcla BPhen:  $\text{C}_{60}$  de 1:1 resultó en una menor acumulación de electrones y, por lo tanto, una menor caída de potencial en la interfaz (recuadro derecho, Figura 20 (b)) y un campo eléctrico mayor en la región mixta DBP: $\text{C}_{70}$ . Esto a su vez condujo a una extinción bimolecular reducida y, en consecuencia, a un aumento del  $FF$  y la EQE a longitudes de onda entre  $\lambda = 400 \text{ nm}$  y  $550 \text{ nm}$ , como se muestra en la Figura 20 (b).

Ambas células mostraron EQE casi idénticas a  $\lambda < 400 \text{ nm}$  y  $\lambda > 550 \text{ nm}$  (ver Figura 20 (b)). A  $\lambda < 400 \text{ nm}$ , la absorción de la región fotoactiva disminuyó en la célula amortiguadora compuesta como resultado de la absorción parasitaria en el amortiguador mixto BPhen: $\text{C}_{60}$ , mientras que la eficiencia cuántica interna (IQE) aumentó debido a la recombinación bimolecular reducida. En general, la EQE de la célula amortiguadora compuesta era casi igual a la de la célula control. A  $\lambda > 550 \text{ nm}$ , el pico de energía óptica absorbida, así como también el pico de distribución de carga se desplazaron hacia el ánodo, ya que los excitones generados en la región mixta DBP: $\text{C}_{70}$  se disociaron casi inmediatamente en las cargas. Esto redujo la población de huecos en la interfaz DBP: $\text{C}_{70}$ /BPhen (cerca del lado del cátodo) donde los electrones se acumularon en la célula de control, al tiempo que mejoró la extracción de huecos. La separación espacial de los huecos y los electrones a longitudes de onda de excitación más largas redujo la recombinación bimolecular en la célula de control, lo que condujo también a la casi idéntica EQE.

Para comprender el papel de la recombinación bimolecular, se investigó la capacidad de respuesta ( $R$ ) para ambas células como una función de la intensidad de luz ( $I$ ). Se encontró que la célula de control tenía una disminución monótonica en  $R$  con  $I$ , de  $R = 12,7 \pm 0,4 \text{ A/W}$  en  $I = 0,6$  soles, a  $11,8 \pm 0,3 \text{ A/W}$  a  $I = 2,7$  soles, mientras que para la célula amortiguadora compuesta,  $R$  cayó solo 0,2 A/W en el mismo intervalo de intensidades (ver la Figura 21). En general,  $J_{SC} = J_G - J_{MM} - J_{BM}$ , donde  $J_G$  es la densidad de corriente fotogenerada,  $J_{MM}$  es la densidad de corriente de recombinación monomolecular y  $J_{BM}$  es la densidad de corriente de recombinación bimolecular. Ambos,  $J_G$  y  $J_{MM}$  son linealmente proporcionales a  $I$ , mientras  $J_{BM} \propto \gamma \cdot n \cdot p \propto b \cdot I^2$ , donde  $\gamma$  es el coeficiente de Langevin y  $b$  es una constante. Por lo tanto,  $R = J_{SC}/I = R_0 - \beta \cdot I$ , donde  $R_0$  es la capacidad de respuesta en ausencia de recombinación bimolecular. Los ajustes lineales a este análisis (líneas discontinuas, Figura 21) produjeron  $R_0 = 12,9 \text{ A/W}$  para ambas células. La misma intercepción para ambas células a intensidad de luz cero sugirió que ambas células OPV tenían las mismas capacidades de respuesta cuando  $I \rightarrow 0$  en ausencia de recombinación bimolecular. Sin embargo,  $\beta$  para el control fue cuatro veces mayor que el de la célula con el

amortiguador compuesto. La  $\beta$  menor para la célula amortiguadora compuesta sugirió que la recombinación bimolecular era solo el 25 % de la de la célula control, lo que indica que las concentraciones de electrones y huecos habían disminuido, en promedio, en un 50 % debido al aumento del campo eléctrico en la región mixta. Este campo interno mayor a través de la heterounión en la célula amortiguadora compuesta en comparación con el control para una polarización externa dada resultó en una extracción de carga mejorada y, por lo tanto, un mayor  $FF$ .

Las propiedades de transporte de carga del amortiguador compuesto se investigaron más a fondo mediante simulaciones Montecarlo 3-D de la capa, programadas en Matlab. El amortiguador fue modelado como una distribución aleatoria de moléculas BPhen y  $C_{60}$  en una retícula cúbica, con transporte de electrones atribuido al salto al vecino más cercano entre las moléculas  $C_{60}$ . En este modelo, se descuidaron las interacciones de Coulomb entre las cargas y se supuso que los sitios de la retícula eran isoenergéticos, aparte de las diferencias de energía impuestas por el campo eléctrico aplicado. Las probabilidades de transferencia se calcularon de acuerdo con la teoría de Miller-Abrahams, a partir de la cual se obtuvo el tiempo de extracción medio para las cargas inyectadas en un lado de la capa amortiguadora. Luego, se calculó la movilidad de la capa a partir de la relación entre el tiempo de extracción y el campo eléctrico, normalizada mediante el establecimiento de la movilidad de campo cero de los electrones en la capa  $C_{60}$  pura al valor experimental de  $5,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Para un amortiguador mixto 1:1, el modelo predijo una movilidad efectiva de  $4,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , solo un orden de magnitud menor que el de  $C_{60}$  puro. En comparación, la película BPhen pura tenía una movilidad de electrones significativamente menor de  $1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , lo que lleva a la acumulación de carga en la interfaz del amortiguador lo que promovió la extinción.

El modelo se probó mediante el examen de las predicciones para diferentes grosores de un amortiguador mixto 1:1, con los resultados en la Figura 22 (a). Se encontró una relación lineal entre el tiempo de extracción (correspondiente a la movilidad de la película) a una tensión dada y el grosor de las capas mixtas, lo que se convirtió en un aumento lineal en la resistencia en serie, con el supuesto de una densidad de carga constante (es decir, una intensidad de iluminación constante). El ajuste a los datos experimentales para el amortiguador mixto DBP: $C_{60}$  los OPV se muestran en la Figura 22 (a), recuadro. Ahora, una capa de BPhen puro que conducía electrones a través de estados defectuosos inducidos durante la deposición de metal, de esta manera conduce a una relación superlineal entre el grosor y la resistencia. Por el contrario, la resistencia del amortiguador mixto aumentó linealmente con un grosor de hasta 20 nm, lo que sugiere que los electrones en el amortiguador mixto fueron conducidos predominantemente por el  $C_{60}$  en la mezcla.

La eficiencia de bloqueo de excitones mediante el uso de los espectros de excitación de fotoluminiscencia (PL) de la película  $C_{70}$  de 40 nm de grueso cubierta con una mezcla BPhen: $C_{60}$  de 1:1 en cuarzo se investigó experimentalmente. Al comparar la intensidad de la PL de la capa depositada sobre la superficie de la mezcla en estudio con la de una capa ya sea de bloqueo "perfecto" o extinción, se pudo determinar la importancia relativa de estos procesos. Para esto, por lo tanto, una capa de BPhen o N,N'-difenil-N,N'-bis(1-naftil)-1-1'bifenil-4,4'diamina (NPD) de 8 nm de grueso se usaron como referencia, capas de bloqueo de excitones perfecto o de extinción, respectivamente. La intensidad de la PL del amortiguador mixto fue casi idéntica a la intensidad encontrada para la referencia de bloqueo (ver la **Figura 22 (b)**), lo que demuestra que la capa mixta BPhen: $C_{60}$  podría bloquear excitones eficientemente. Como la mezcla BPhen: $C_{60}$  tenía una movilidad de electrones relativamente alta, la capa amortiguadora mixta podía separar espacialmente los excitones y los polarones y actuar como un filtro efectivo, lo que condujo a una reducción de la extinción excitón-polarón dentro de la capa de fullereno puro.

Ejemplo 19

Las células OPV que no son de la invención con una heterounión mixta plana híbrida (PM-HJ) se fabricaron de acuerdo con el experimento descrito en el Ejemplo 18. Se emplearon DBP y  $C_{70}$  como donante y aceptor, respectivamente, en células OPV. Las células OPV tenían una estructura del dispositivo de óxido de indio y estaño (ITO)/ $\text{MoO}_3$  (10 nm)/DBP: $C_{70}$  (54 nm, relación en volumen de 1:8)/ $C_{70}$  (9 nm)/amortiguador/Ag (100 nm). Se emplearon tres capas amortiguadoras diferentes en el DBP:  $C_{70}$  células OPV PM-HJ: (1) batofenantrolina (BPhen) de 8 nm de grueso (control); (2) capa mixta BPhen: $C_{60}$  de 10 nm de grueso con relación 1:1; y (3) el mismo amortiguador mixto de (2) cubierto con una capa de BPhen puro de 5 nm de grueso.

La Figura 23 muestra la densidad de corriente frente a las características de la tensión (J-V) y la eficiencia cuántica externa, EQE, espectros de comparación del rendimiento para dispositivos que emplean las estructuras de la capa amortiguadora (1) - (3), con un resumen en la tabla 7.

Tabla 7: Rendimiento del dispositivo de células OPV PH-HJ con varias capas amortiguadoras.

Amortiguador	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$FF$	$PCE$ (%) 1 sol, AM1.5G	Factor de desajuste espectral
Control	0.91 ± 0.01	13.8 ± 0.4	0.56 ± 0.01	7.1 ± 0.2	0.99
Solo amortiguador mixto	0.91 ± 0.01	12.8 ± 0.3	0.62 ± 0.01	7.2 ± 0.2	0.99

Amortiguador mixto + BPhen	0.93 ± 0.01	13.2 ± 0.4	0.66 ± 0.01	8.1 ± 0.4	1.00
----------------------------	-------------	------------	-------------	-----------	------

5 La célula de control tenía FF = 56 % y corriente de cortocircuito  $J_{sc} = 13,8 \pm 0,4 \text{ mA/cm}^2$ , comparable con o marginalmente mejor que los resultados anteriores. Por lo tanto, la célula de control mostró una eficiencia de conversión de energía, PCE =  $7,1 \pm 0,2 \%$  bajo iluminación simulada AM1.5G de 1 sol. En comparación con la célula de control, la célula con solo un filtro BPhen: C<sub>60</sub> en relación (1:1) tenía una tensión de circuito abierto similar ( $V_{oc}$ ) =  $0,91 \pm 0,01 \text{ V}$ , pero un FF aumentado =  $62 \pm 1 \%$ , lo que se debió a la reducción de la extinción polarón-excitón. Sin embargo,  $J_{sc} = 12,8 \pm 0,3 \text{ mA/cm}^2$ , que fue un poco más pequeño debido a la reducción de la EQE para  $\lambda < 420 \text{ nm}$  y  $\lambda > 550 \text{ nm}$ , como se muestra en la Figura 23 (b). En general, la PCE aumentó ligeramente a  $7,2 \pm 0,2 \%$  bajo iluminación de 1 sol.

15 La célula OPV con un amortiguador compuesto BPhen: C<sub>60</sub>/BPhen tuvo un FF =  $66 \pm 1 \%$ , una mejora del 18 % en comparación con el control. También, la  $V_{oc}$  aumentó de  $0,91 \pm 0,1 \text{ V}$  para el control a  $0,93 \pm 0,1 \text{ V}$  para la célula con un amortiguador BPhen:C<sub>60</sub>/BPhen. Sin embargo,  $J_{sc}$  disminuyó a  $13,2 \pm 0,4 \text{ mA/cm}^2$ , una reducción del 5 % en comparación con el control. En general, la célula OPV con un amortiguador BPhen:C<sub>60</sub>/BPhen exhibió una PCE =  $8,1 \pm 0,4 \%$  bajo iluminación simulada AM 1.5G de 1 sol, un aumento del 14 % en comparación con la célula de control.

20 En la Figura 24 la eficiencia de absorción,  $\eta_A$ , de las regiones fotoactivas orgánicas (es decir, capa mixta DBP:C<sub>70</sub> y la capa de cobertura pura C<sub>70</sub>) se calculó mediante el uso del método de matriz de transferencia y la eficiencia cuántica interna (IQE) para ambas células. La absorción de la célula amortiguadora cubierta disminuyó entre  $\lambda = 350 \text{ nm}$  a  $500 \text{ nm}$  debido a la absorción del amortiguador mixto BPhen:C<sub>60</sub>, como se describió anteriormente.<sup>3</sup> A  $\lambda > 500 \text{ nm}$ , el amortiguador mixto era transparente y, por lo tanto, dos células tenían espectros de absorción casi idénticos.

25 De manera similar, la IQE aumentó para la célula con un amortiguador BPhen:C<sub>60</sub>/BPhen entre  $\lambda = 350 \text{ nm}$  a  $550 \text{ nm}$  en comparación con la célula de control. Por ejemplo, la IQE para la célula con un amortiguador BPhen:C<sub>60</sub>/BPhen tenía una EQE ~ 90 % entre  $\lambda = 350 \text{ nm}$  y  $\lambda = 500 \text{ nm}$ , que alcanza -100 % a  $\lambda = 430 \text{ nm}$ , lo que indica que cada fotón absorbido se convierte en portador de carga recolectado por los electrodos.

30 Se estudiaron la capacidad de respuesta (R) y la PCE para la célula filtrada BPhen: C<sub>60</sub>/BPhen y el control como funciones de las intensidades de luz que van desde 0,4 soles hasta 2,7 soles (Figura 25). La capacidad de respuesta de la célula de control disminuyó monótonicamente con la intensidad, desde  $R = 14,9 \pm 0,4 \text{ A/W}$  a 0,4 soles hasta  $13,0 \pm 0,4 \text{ A/W}$  a 2,7 soles, mientras que la célula filtrada permaneció sin cambios en este mismo intervalo de concentración solar. La célula de control también mostró una caída de la PCE a medida que aumentaba la intensidad de luz como se muestra en la Figura 25 debido a una disminución monótona de la capacidad de respuesta. La PCE de la célula con un amortiguador BPhen:C<sub>60</sub>/BPhen aumentó ligeramente al máximo a 1 sol, luego comenzó a caer a mayor intensidad de luz debido a una disminución del FF, probablemente causada por la recombinación bimolecular mejorada a alta intensidad de luz.

40 El grosor de la capa amortiguadora mixta en las células PM-HJ DBP:C<sub>70</sub> con un amortiguador BPhen:C<sub>60</sub>/BPhen también varió. Las características de J-V bajo iluminación de 1 sol y espectros EQE se muestran en la Figura 26 y el rendimiento del dispositivo se resume en la tabla 8.

Tabla 8: Rendimiento del dispositivo de células OPV que no son de la invención con capa amortiguadora mixta para diferentes grosores.

Amortiguador	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE (%) 1 sol, AM1.5G	Factor de desajuste espectral	$R_s$ (Ω·cm <sup>2</sup> )
0 nm	0.91 ± 0.01	13.9 ± 0.4	0.56 ± 0.01	7.1 ± 0.2	0.99	0.85 ± 0.02
5 nm	0.92 ± 0.01	12.7 ± 0.3	0.62 ± 0.01	7.2 ± 0.2	0.99	1.24 ± 0.06
10 nm	0.93 ± 0.01	13.2 ± 0.4	0.66 ± 0.01	8.1 ± 0.4	1.00	1.51 ± 0.06
15 nm	0.93 ± 0.01	12.3 ± 0.3	0.60 ± 0.01	6.8 ± 0.3	1.00	2.49 ± 0.09
20 nm	0.93 ± 0.01	12.0 ± 0.3	0.58 ± 0.01	6.4 ± 0.2	1.00	2.65 ± 0.09

65  $J_{sc}$  disminuyó monótonamente a medida que aumentaba el grosor del amortiguador mixto. Como se muestra en la Figura 26 (b), la EQE disminuyó en todo el espectro visible a medida que aumentó el grosor de la capa mixta. La  $V_{oc}$  aumentó ligeramente de  $0,91 \pm 0,01 \text{ V}$  para la célula sin capa amortiguadora mixta a  $0,93 \pm 0,01 \text{ V}$  para la célula con amortiguador mixto de 10 nm de grosor y permaneció estable para las capas amortiguadoras mixtas más gruesas. El FF aumentó de

0,56 ± 0,01 para la célula de control a 0,66 ± 0,01 V para el amortiguador mixto de 10 nm de grueso y luego cayó para amortiguador mixto más grueso, como resultado de una mayor resistencia en serie como se muestra en la tabla 8.

5 Mientras tanto, se modeló el transporte de carga a través de la capa amortiguadora mixta mediante el uso de una simulación Montecarlo 3-D del transporte de salto al vecino más cercano en una red cúbica, con la capa mixta modelada como una distribución aleatoria de moléculas de C<sub>60</sub> y BPhen. Se descuidó la interacción de Coulomb entre las cargas y se supuso que los sitios de la red eran isoenergéticos, aparte de las diferencias de energía debido a un campo eléctrico aplicado. Las probabilidades de salto relativas entre sitios se calcularon mediante el uso de las expresiones de Miller-Abrahams. Durante cada etapa de tiempo del modelo, la carga eligió un vecino más cercano al azar para saltar, lo que se ponderó por la probabilidad de salto relativa. Si el sitio elegido contenía una molécula de BPhen, la carga en cambio permaneció estacionaria para esa etapa. El comportamiento de las cargas en las capas mixtas y puras fue idéntico de cualquier otra manera.

15 Los tiempos de extracción medios para diferentes grosores se calculó mediante la inyección de cargas en un lado de una red simulada de sitios de 100x100 y la medición del tiempo para que las cargas escapen del lado opuesto bajo campos eléctricos. La Figura 27 muestra el tiempo de extracción medio frente al campo eléctrico como una función del grosor de la capa mixta. Para un grosor dado de la capa mixta, el campo eléctrico aceleró el transporte de carga en la capa mixta, de manera que se redujo el tiempo de extracción medio a medida que aumentaba el campo eléctrico. A medida que aumentaba el grosor del amortiguador mixto, la carga tardaba más en viajar a través de la capa mixta. Por lo tanto, el tiempo de extracción medio se hizo más largo a medida que aumentó el grosor de la capa mixta.

20 Para probar las predicciones del modelo, las resistencias en serie obtenidas mediante el ajuste de las características de J-V en la oscuridad, como se muestra en la tabla 8, se compararon con los valores del modelado para células PM-HJ con diferentes grosores de la capa mixta. Las movilidades de la capa mixta con diferentes grosores se calcularon a partir de la dependencia del campo del tiempo de extracción y todas las capas simuladas mostraron una movilidad efectiva de  $4,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , con una dependencia de  $1/\text{campo}$  del tiempo de extracción. Esto predijo que la resistencia de la capa debería depender linealmente del grosor, como se muestra en el recuadro de la Figura 27. La movilidad que se predijo de la capa amortiguadora mixta 1:1 fue solo de un orden de magnitud menor que la C<sub>60</sub> pura, relativamente alto para los orgánicos, lo que explica cómo estas capas fueron capaces de extraer eficientemente las cargas de la capa pura. Como se mostró en las simulaciones anteriores, estas capas fueron eficientes para bloquear excitones, lo que condujo a la separación espacial de excitones y polarones que suprimieron la extinción.

#### Ejemplo 20

35 Los dispositivos que no son de la invención, como se muestra en la Figura 28 fueron fabricados como se ilustra. La estructura completa era sustrato de vidrio/ITO (100 nm)/MoO<sub>3</sub> (100 nm)/amortiguador 1/DBP (20 nm)/C<sub>60</sub> (40 nm)/amortiguador 2/Ag (100 nm) donde el amortiguador 1 y el amortiguador 2 y los correspondientes parámetros de eficiencia medidos se muestran en la tabla 9. La Figura 28 (a) muestra J-V para una iluminación bajo iluminación simulada AM1.5G de 1 sol con el recuadro que muestra NPD, y (b) muestra la eficiencia cuántica externa para células OPV que no son de la invención con capas activas compuestas de DBP y C<sub>60</sub> y varios amortiguadores.

Tabla 9: Parámetros de medición de eficiencia para las células OPV con la capa activa DBP:C<sub>60</sub> y varios amortiguadores.

Dispositivos (Amortiguador 1/Amortiguador 2)	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>OC</sub> (V)	FF (%)	PCE (%)
Ref	-5.5	0.92	0.64	3.22
NPD (10nm)/BCP (10nm)	-7.9	0.91	0.54	3.87
NPD (10nm)/BCP:C <sub>60</sub> (10 nm, 1:1)	-7.5	0.91	0.53	3.64
NPD:DBP (10nm, 1:1)/BCP (10nm)	-6.1	0.93	0.57	3.21
NPD:DBP (10 nm, 1:1)/BCP:C <sub>60</sub> (10 nm, 1:1)	-6.6	0.93	0.57	3.53

55 El grosor, la composición y los parámetros de eficiencia medidos para cada filtro se dan en la tabla 9. En comparación con la referencia, la inclusión de una capa pura de NPD como filtro resultó en un aumento significativo en la J<sub>sc</sub> acompañado de una caída en el FF. El uso de un filtro compuesto por una mezcla 1:1 de DBP con NPD sirvió para mejorar el FF en comparación con el uso de NPD solo, mientras que seguía mejorando J<sub>sc</sub> en comparación con el dispositivo de referencia. Junto con un filtro de electrones en el cátodo, el filtro de huecos NDP:DBP resultó en un aumento del 10 % en la PCE.

## REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo optoelectrónico fotosensible que comprende:  
 5 una primera subcélula que comprende una primera región fotoactiva que comprende al menos un material donante y al menos un material aceptor, en donde el al menos un material aceptor tiene un nivel de energía de orbital molecular más bajo desocupado ( $LUMO_{Acc}$ ) y un nivel de energía de orbital molecular más alto ocupado ( $HOMO_{Acc}$ );  
 una segunda subcélula que comprende una segunda región fotoactiva; y  
 10 un filtro de electrones de bloqueo de excitones dispuesto entre la primera subcélula y la segunda subcélula, en donde el filtro de electrones de bloqueo de excitones es una capa mixta que comprende una mezcla de:  
 un material de brecha de energía grande; y  
 un material conductor de electrones;  
 en donde el material de brecha de energía grande tiene  
 15 - un nivel de energía de orbital molecular más bajo desocupado ( $LUMO_{CS-WG}$ ) menor o igual que  $LUMO_{Acc}$ ;  
 - un nivel de energía de orbital molecular más alto ocupado ( $HOMO_{CS-WG}$ ) mayor, igual o menor en el ámbito de 0,3 eV que  $HOMO_{Acc}$ ; y  
 - una brecha de energía  $HOMO_{CS-WG}-LUMO_{CS-WG}$  más grande que la brecha de energía  $HOMO_{Acc}-LUMO_{Acc}$ ; y  
 en donde el al menos un material conductor de electrones tiene un nivel de energía de orbital molecular más bajo desocupado ( $LUMO_{CE}$ ) más grande que, igual o menor en el ámbito de 0,3 eV que el  $LUMO_{Acc}$ ; en donde un primer nivel de energía HOMO o LUMO es "menor que" un segundo nivel de energía HOMO o LUMO si el primer nivel de energía HOMO o LUMO está más cerca del nivel de vacío que el segundo nivel de energía HOMO o LUMO y un primer nivel de energía HOMO o LUMO es "mayor que" un segundo nivel de energía HOMO o LUMO si el primer nivel de energía HOMO o LUMO está más alejado del nivel de vacío que el segundo nivel de energía HOMO o LUMO; y  
 20 en donde el dispositivo comprende, además, una capa de recombinación de carga dispuesta entre la primera subcélula y la segunda subcélula; y en donde la mezcla comprende el material de brecha de energía grande y el material conductor de electrones en una relación que varía de 10:1 a 1:10 en volumen.
2. El dispositivo de la reivindicación 1 en donde la mezcla comprende el material de brecha de energía grande y el material conductor de electrones en una relación que varía de 4:1 a 1:4 en volumen.
3. El dispositivo de la reivindicación 1 en donde la mezcla comprende el material de brecha de energía grande y el material conductor de electrones en una relación que varía de 2:1 a 1:2 en volumen.
- 35 4. El dispositivo de la reivindicación 1 en donde el filtro de electrones de bloqueo de excitones es transparente.
5. El dispositivo de la reivindicación 1 en donde el filtro de electrones de bloqueo de excitones no tiene pérdidas ópticas.
- 40 6. El dispositivo de la reivindicación 1, en donde la capa de recombinación de carga comprende Ag.
7. El dispositivo de la reivindicación 1, en donde el dispositivo es un dispositivo fotovoltaico.
8. Un dispositivo optoelectrónico fotosensible que comprende:  
 45 una primera subcélula que comprende una primera región fotoactiva que comprende al menos un material donante y al menos un material aceptor, en donde el al menos un material aceptor tiene un nivel de energía de orbital molecular más bajo desocupado ( $LUMO_{Acc}$ ) y un nivel de energía de orbital molecular más alto ocupado ( $HOMO_{Acc}$ ), y el al menos un material donante tiene un nivel de energía de orbital molecular más bajo desocupado ( $LUMO_{Don}$ ) y un nivel de energía de orbital molecular más alto ocupado ( $HOMO_{Don}$ );  
 50 una segunda subcélula que comprende una segunda región fotoactiva; y  
 un filtro de huecos de bloqueo de excitones dispuesto entre la primera subcélula y la segunda subcélula, en donde el filtro de huecos de bloqueo de excitones es una capa mixta que comprende una mezcla de:  
 un material de brecha de energía grande; y  
 un material conductor de huecos;  
 55 en donde el material de brecha de energía grande del filtro de huecos de bloqueo de excitones tiene  
 - un nivel de energía de orbital molecular más alto ocupado ( $HOMO_{AS-WG}$ ) mayor o igual que  $HOMO_{Don}$ ;  
 - un nivel de energía de orbital molecular más bajo desocupado ( $LUMO_{AS-WG}$ ) menor que, igual a o mayor en el ámbito de 0,3 eV (más lejos del vacío) que  $LUMO_{Don}$ ; y  
 - una brecha de energía  $HOMO_{AS-WG}-LUMO_{AS-WG}$  más grande que la brecha de energía  $HOMO_{Don}-LUMO_{Don}$ ; y  
 60 en donde el al menos un material conductor de huecos tiene un nivel de energía de orbital molecular más alto ocupado ( $HOMO_{HC}$ ) menor que, igual a o mayor en el ámbito de 0,3 eV que  $HOMO_{Don}$ ; en donde un primer nivel de energía HOMO o LUMO es "menor que" un segundo nivel de energía HOMO o LUMO si el primer nivel de energía HOMO o LUMO está más cerca del nivel de vacío que el segundo nivel de energía HOMO o LUMO y un primer nivel de energía HOMO o LUMO es "mayor que" un segundo nivel de energía HOMO o LUMO si el primer nivel de energía HOMO o LUMO está más alejado del nivel de vacío que el segundo nivel de energía HOMO o LUMO; y  
 65

en donde el dispositivo comprende, además, una capa de recombinación de carga dispuesta entre la primera subcélula y la segunda subcélula; y en donde la mezcla comprende el material de brecha de energía grande y el material conductor de electrones en una relación que varía de 10:1 a 1:10 en volumen.

- 5 9. El dispositivo de la reivindicación 8 en donde la mezcla comprende el material de brecha de energía grande y el material conductor de electrones en una relación que varía de 4:1 a 1:4 en volumen.
10. El dispositivo de la reivindicación 8 en donde la mezcla comprende el material de brecha de energía grande y el material conductor de electrones en una relación que varía de 2:1 a 1:2 en volumen.
- 10 11. El dispositivo de la reivindicación 8 en donde el filtro de huecos de bloqueo de excitones es transparente.
12. El dispositivo de la reivindicación 8 en donde el filtro de huecos de bloqueo de excitones no tiene pérdidas ópticas.
- 15 13. El dispositivo de la reivindicación 8, que comprende además un filtro de electrones de bloqueo de excitones dispuesto entre la primera subcélula y la segunda subcélula, en donde el filtro de electrones de bloqueo de excitones es una capa mixta que comprende una mezcla de:  
un material de brecha de energía grande; y  
un material conductor de electrones;
- 20 en donde el material de brecha de energía grande del filtro de electrones de bloqueo de excitones tiene  
- un nivel de energía de orbital molecular más bajo desocupado ( $LUMO_{CS-WG}$ ) menor o igual que  $LUMO_{Acc}$ ;  
- un nivel de energía de orbital molecular más alto ocupado ( $HOMO_{CS-WG}$ ) mayor, igual o menor en el ámbito de 0,3 eV que  $HOMO_{Acc}$ ; y  
- una brecha de energía  $HOMO_{CS-WG}-LUMO_{CS-WG}$  más grande que la brecha de energía  $HOMO_{Acc}-LUMO_{Acc}$ ; y
- 25 en donde el al menos un material conductor de electrones tiene un nivel de energía de orbital molecular más bajo desocupado ( $LUMO_{CE}$ ) mayor, igual o menor en el ámbito de 0,3 eV que el  $LUMO_{Acc}$ .



**Figura 1**

**(a)**  
Dispositivo A

<b>140</b>	Electrodo
<b>130</b>	Donante/Aceptor
<b>120</b>	Donante/Aceptor
<b>115</b>	Filtro de electrones/huecos de bloqueo de excitones
<b>110</b>	Electrodo

**(b)**  
Dispositivo B

<b>140</b>	Electrodo
<b>135</b>	Filtro de electrones/huecos de bloqueo de excitones
<b>130</b>	Donante/Aceptor
<b>120</b>	Donante/Aceptor
<b>115</b>	Filtro de electrones/huecos de bloqueo de excitones
<b>110</b>	Electrodo

Figura 2

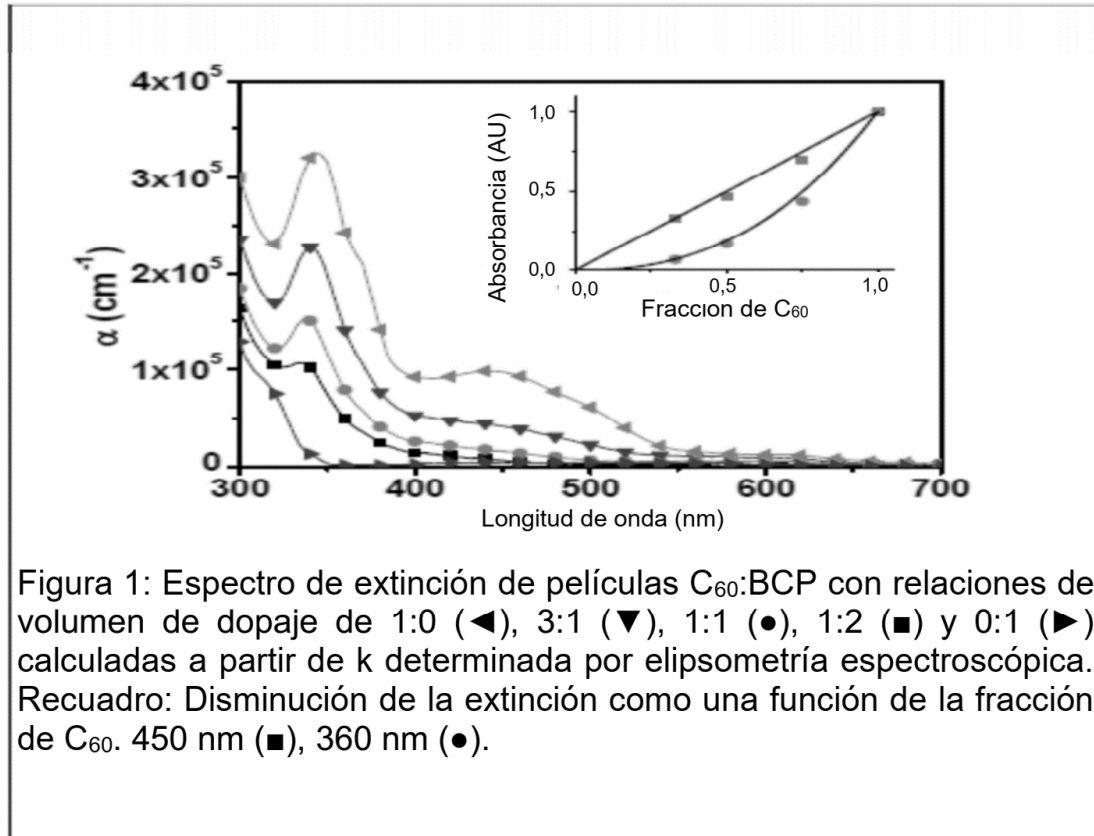


Figura 3

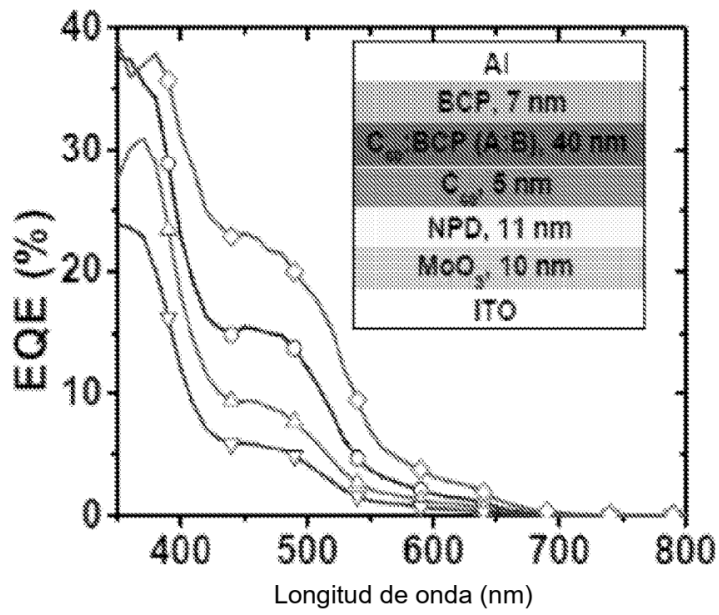
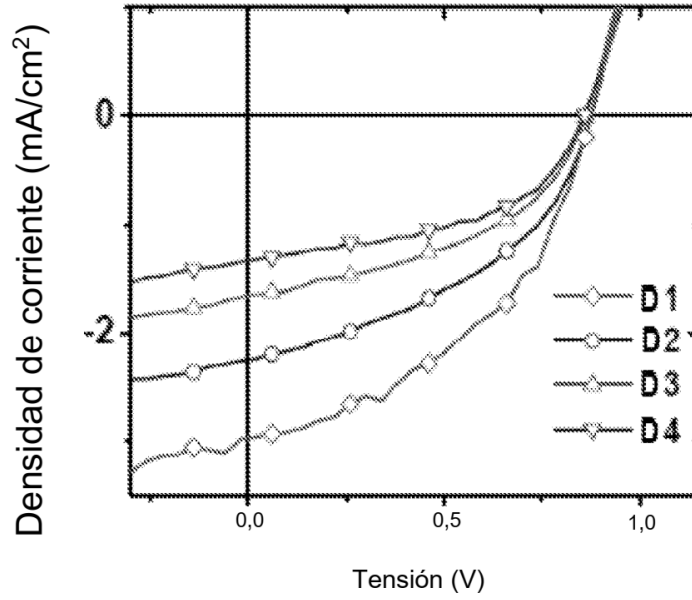


Figura 4

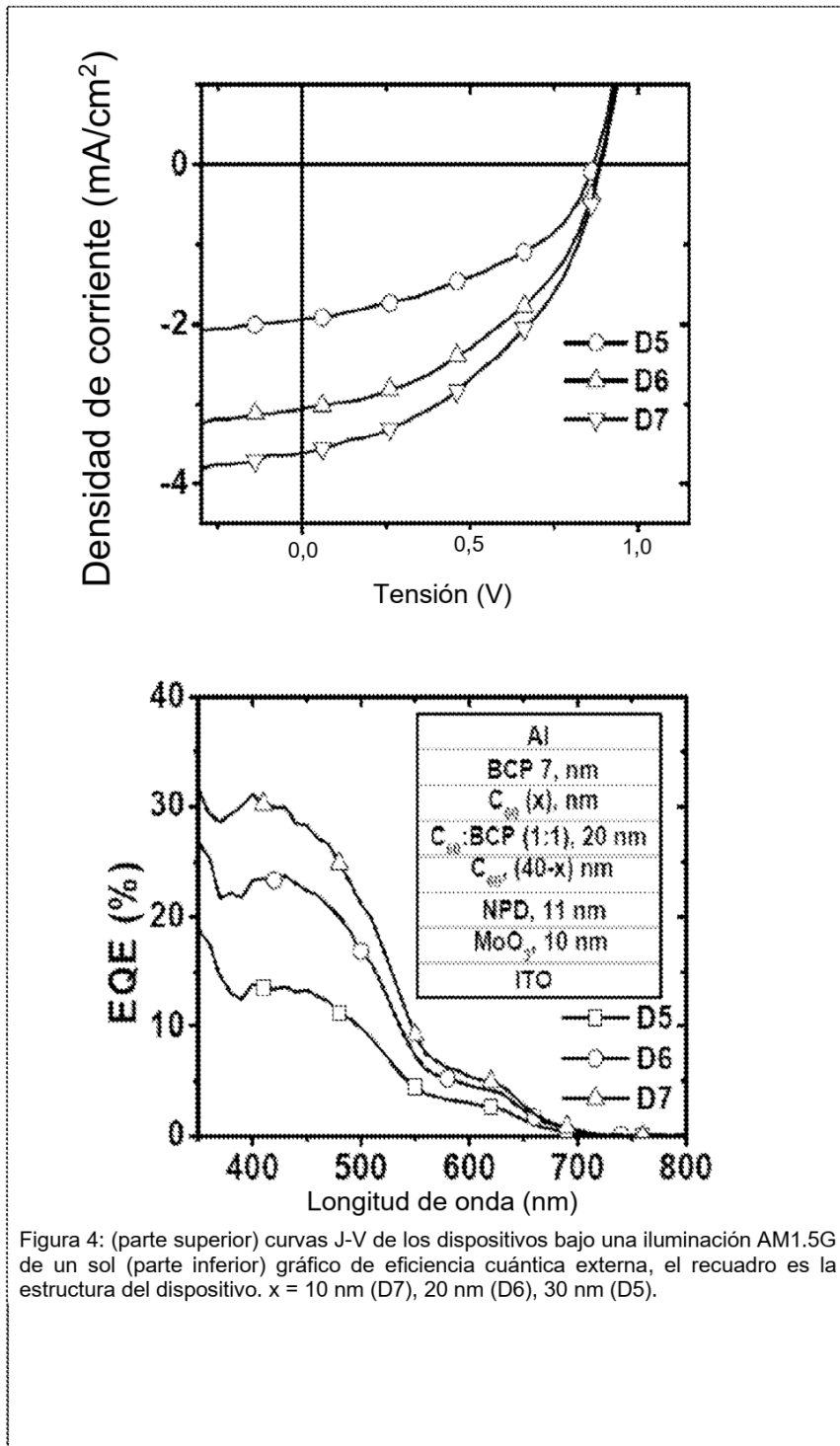


Figura 4: (parte superior) curvas J-V de los dispositivos bajo una iluminación AM1.5G de un sol (parte inferior) gráfico de eficiencia cuántica externa, el recuadro es la estructura del dispositivo. x = 10 nm (D7), 20 nm (D6), 30 nm (D5).

Figura 5

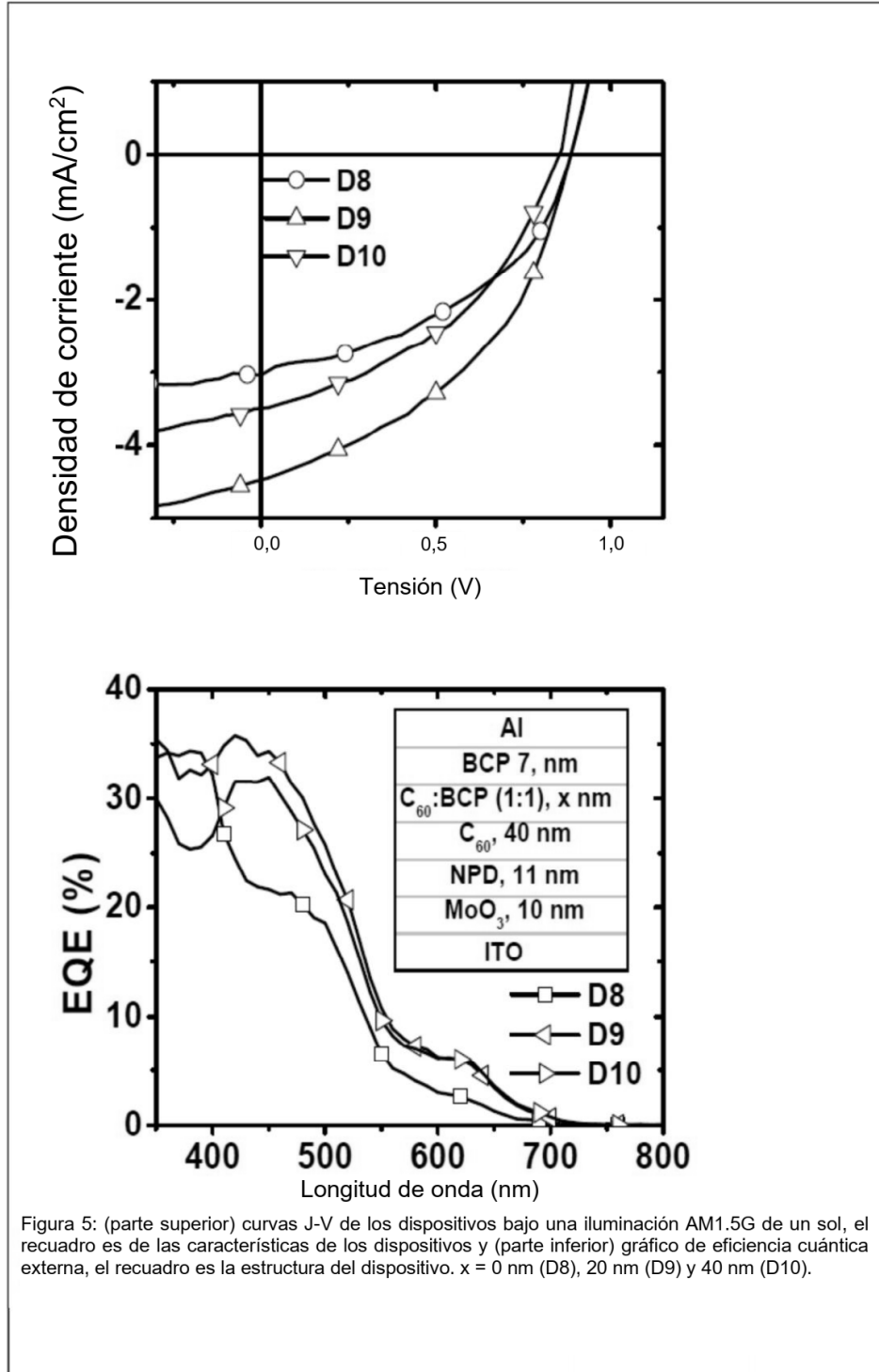


Figura 5: (parte superior) curvas J-V de los dispositivos bajo una iluminación AM1.5G de un sol, el recuadro es de las características de los dispositivos y (parte inferior) gráfico de eficiencia cuántica externa, el recuadro es la estructura del dispositivo. x = 0 nm (D8), 20 nm (D9) y 40 nm (D10).

Figura 6

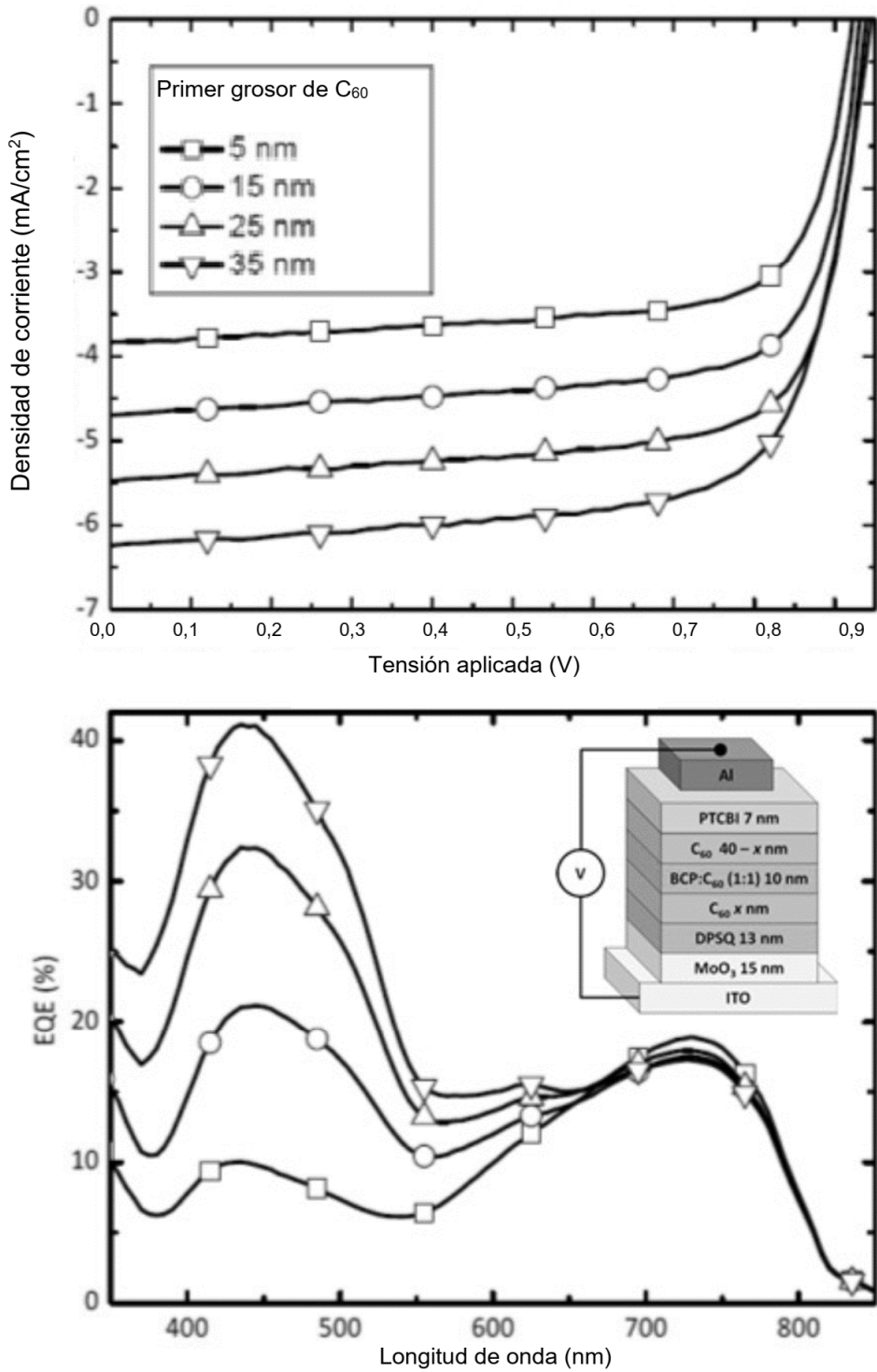


Figura 7

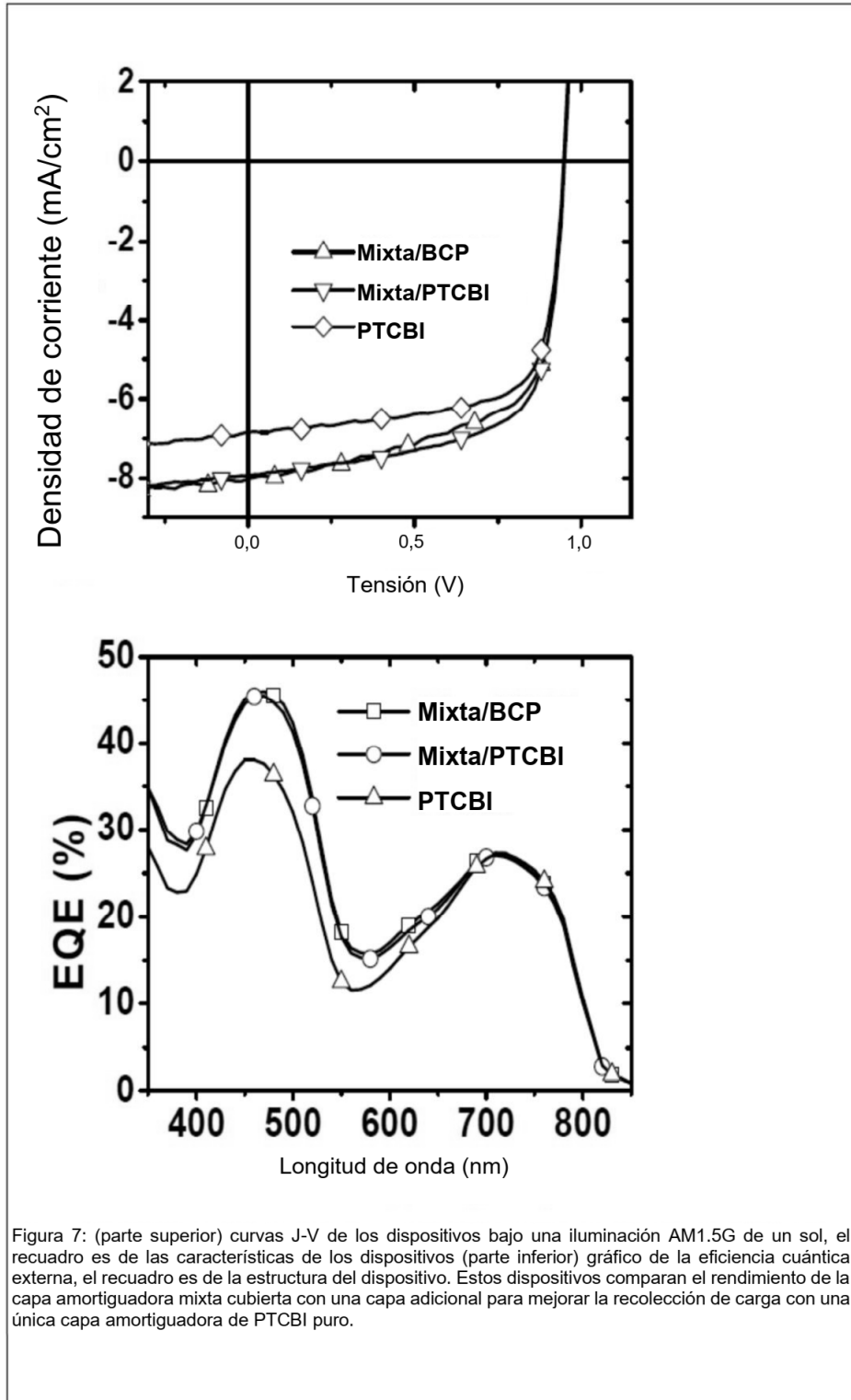


Figura 8

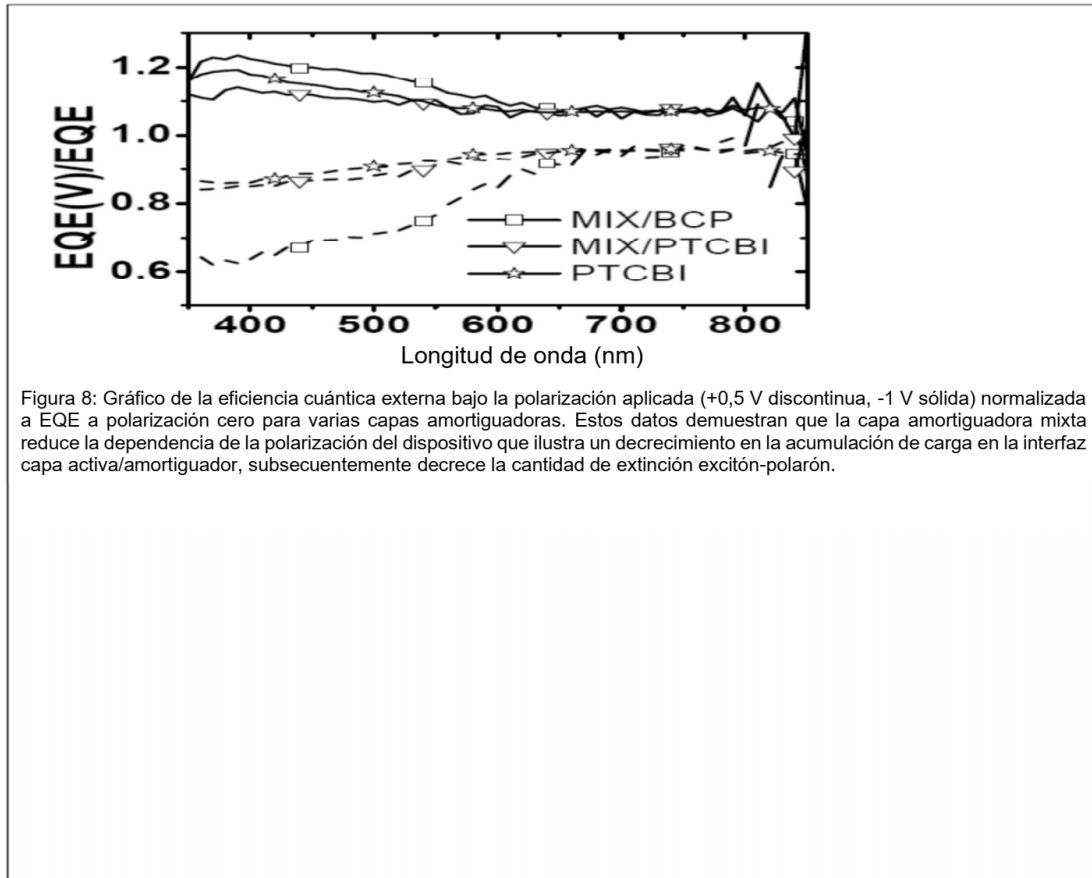




Figura 9

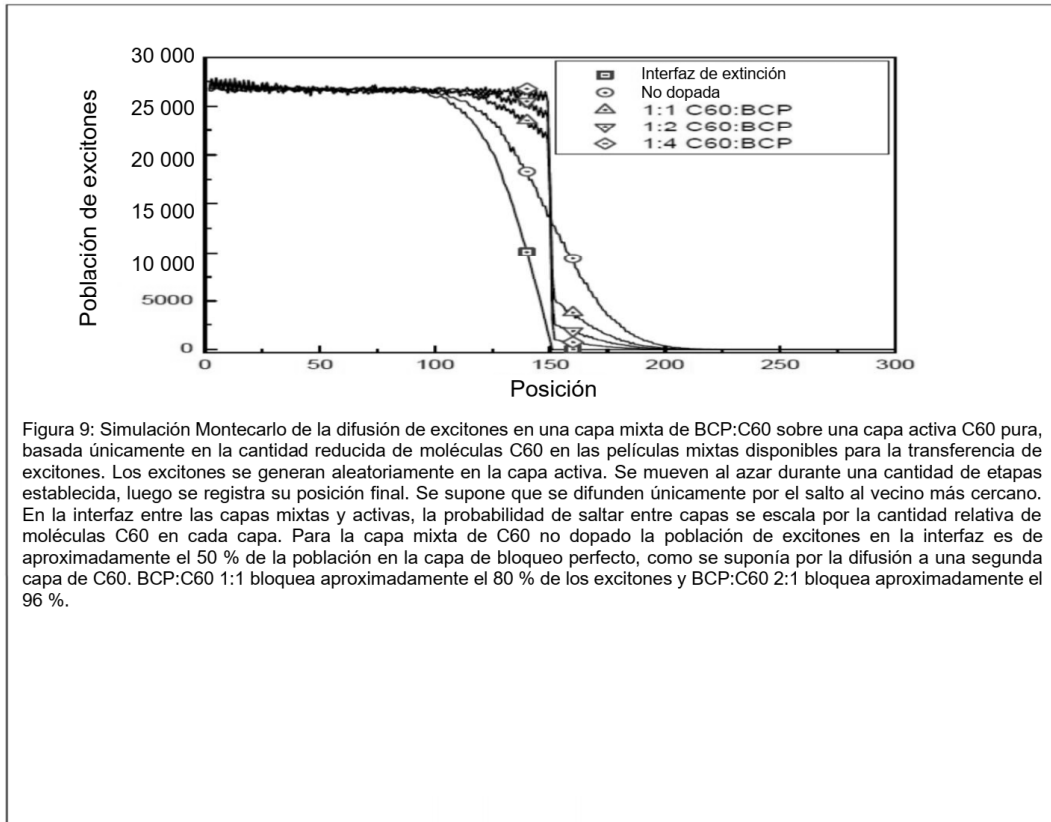


Figura 10

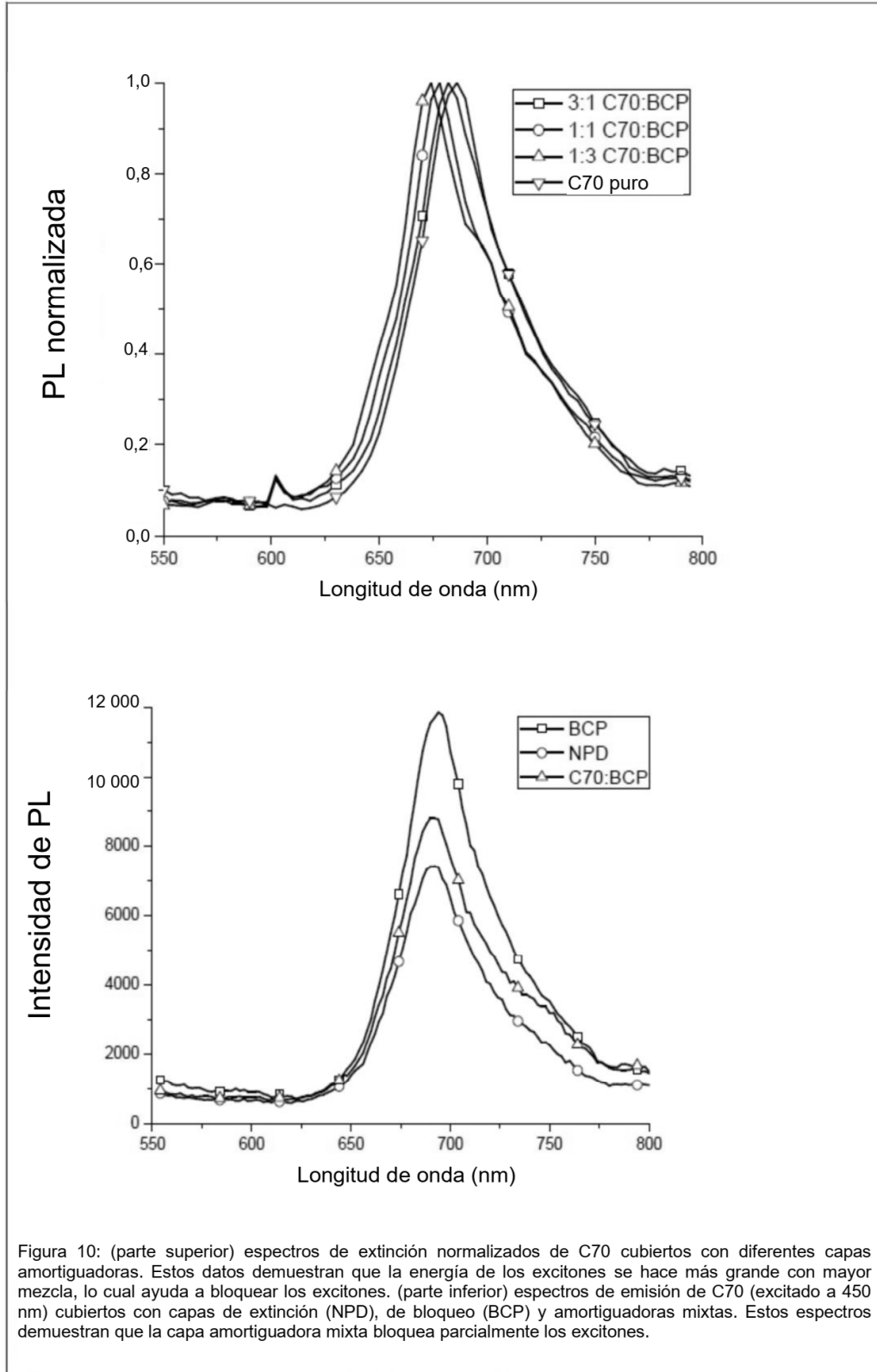


Figura 10: (parte superior) espectros de extinción normalizados de C70 cubiertos con diferentes capas amortiguadoras. Estos datos demuestran que la energía de los excitones se hace más grande con mayor mezcla, lo cual ayuda a bloquear los excitones. (parte inferior) espectros de emisión de C70 (excitado a 450 nm) cubiertos con capas de extinción (NPD), de bloqueo (BCP) y amortiguadoras mixtas. Estos espectros demuestran que la capa amortiguadora mixta bloquea parcialmente los excitones.

Figura 11

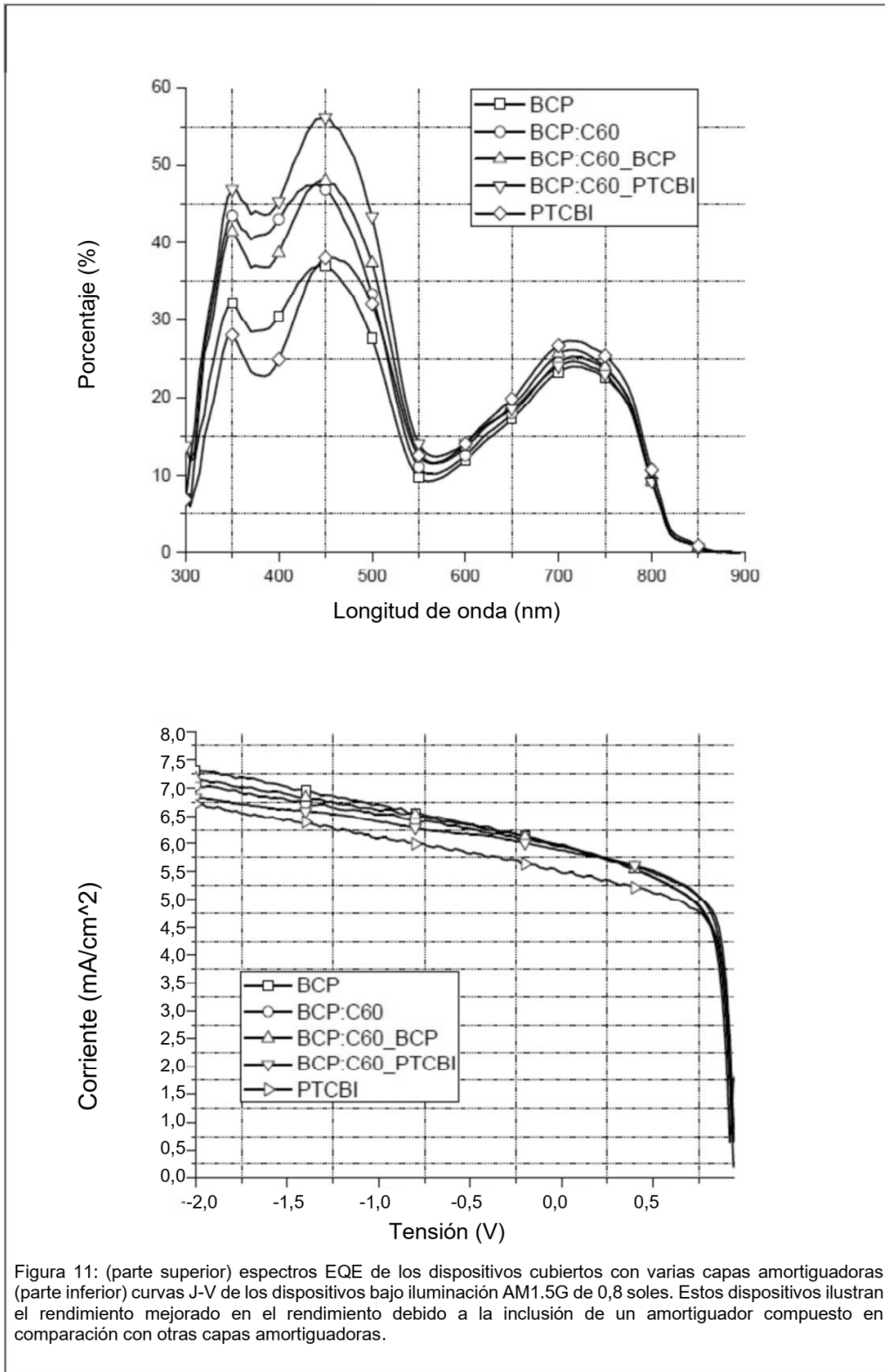


Figura 11: (parte superior) espectros EQE de los dispositivos cubiertos con varias capas amortiguadoras (parte inferior) curvas J-V de los dispositivos bajo iluminación AM1.5G de 0,8 soles. Estos dispositivos ilustran el rendimiento mejorado en el rendimiento debido a la inclusión de un amortiguador compuesto en comparación con otras capas amortiguadoras.

Figura 12

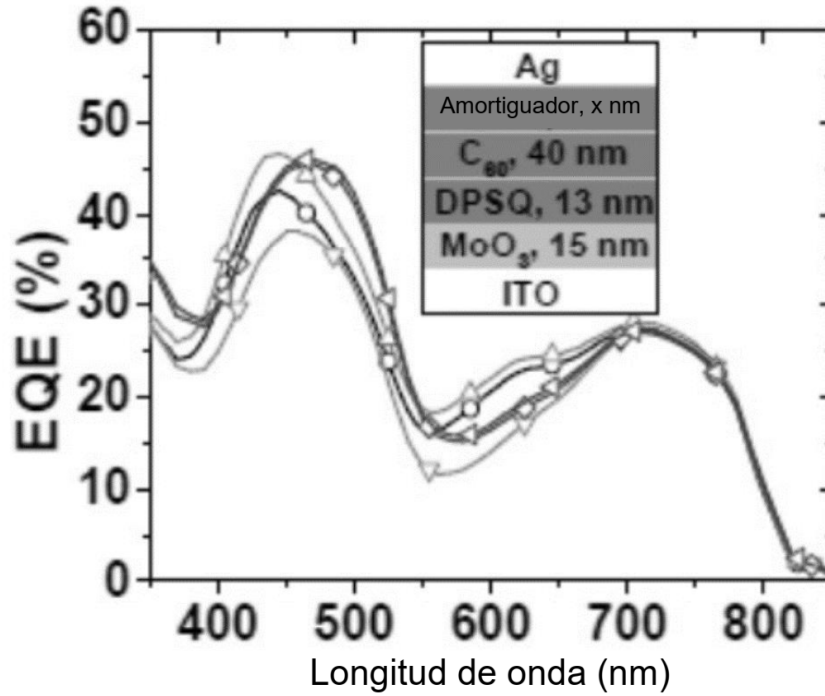
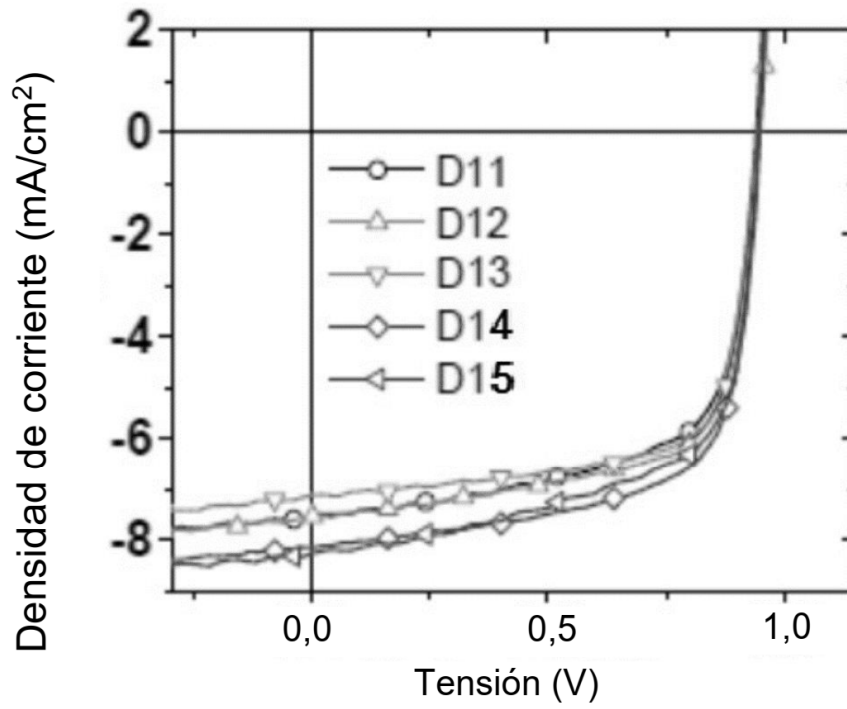


Figura 13

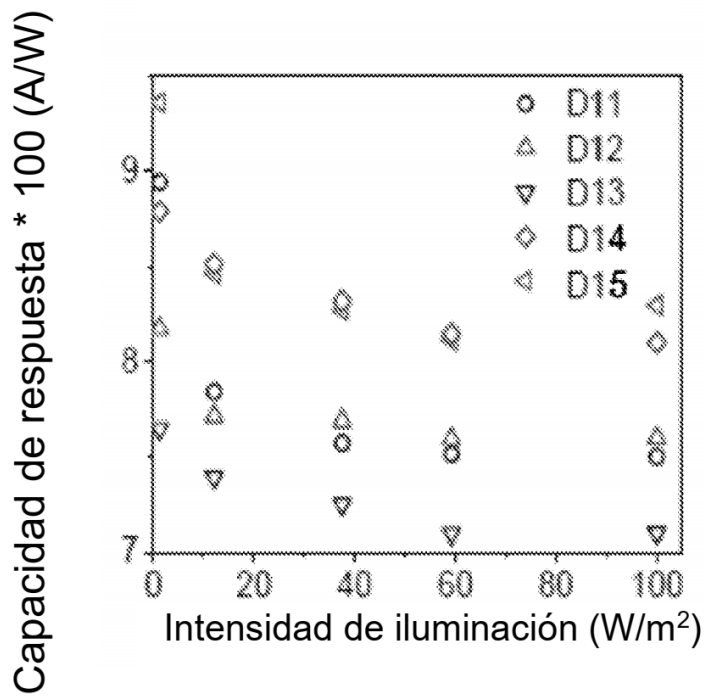
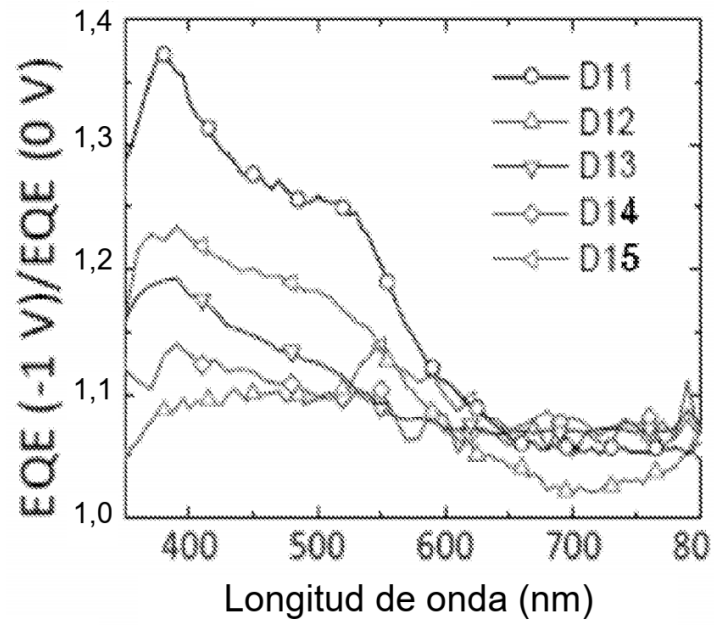


Figura 14

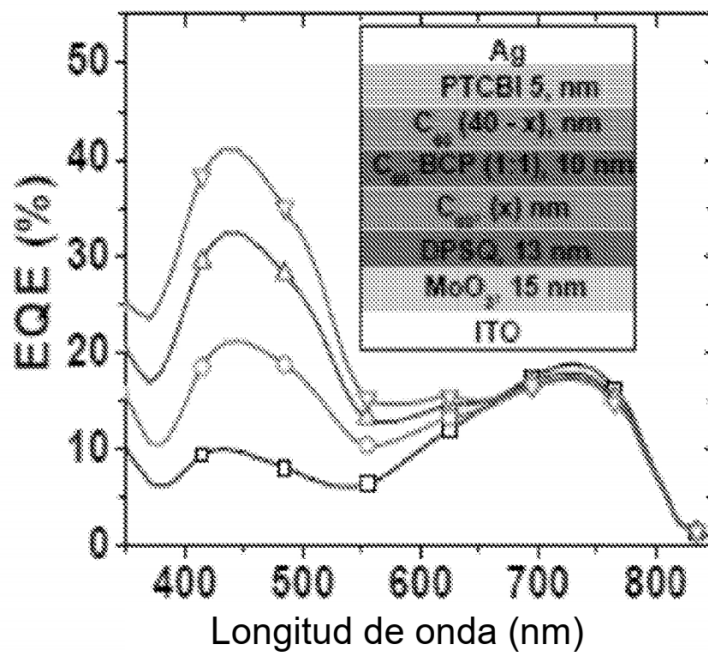
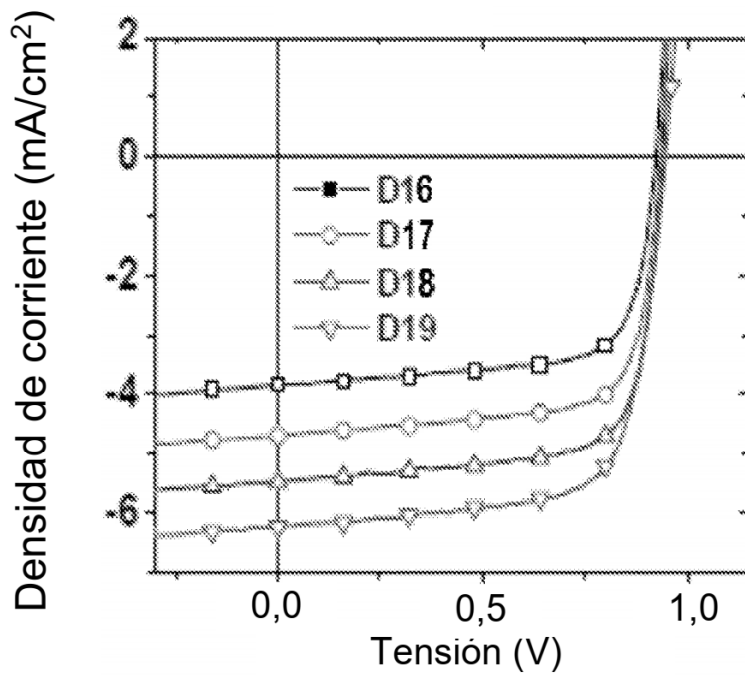


Figura 15

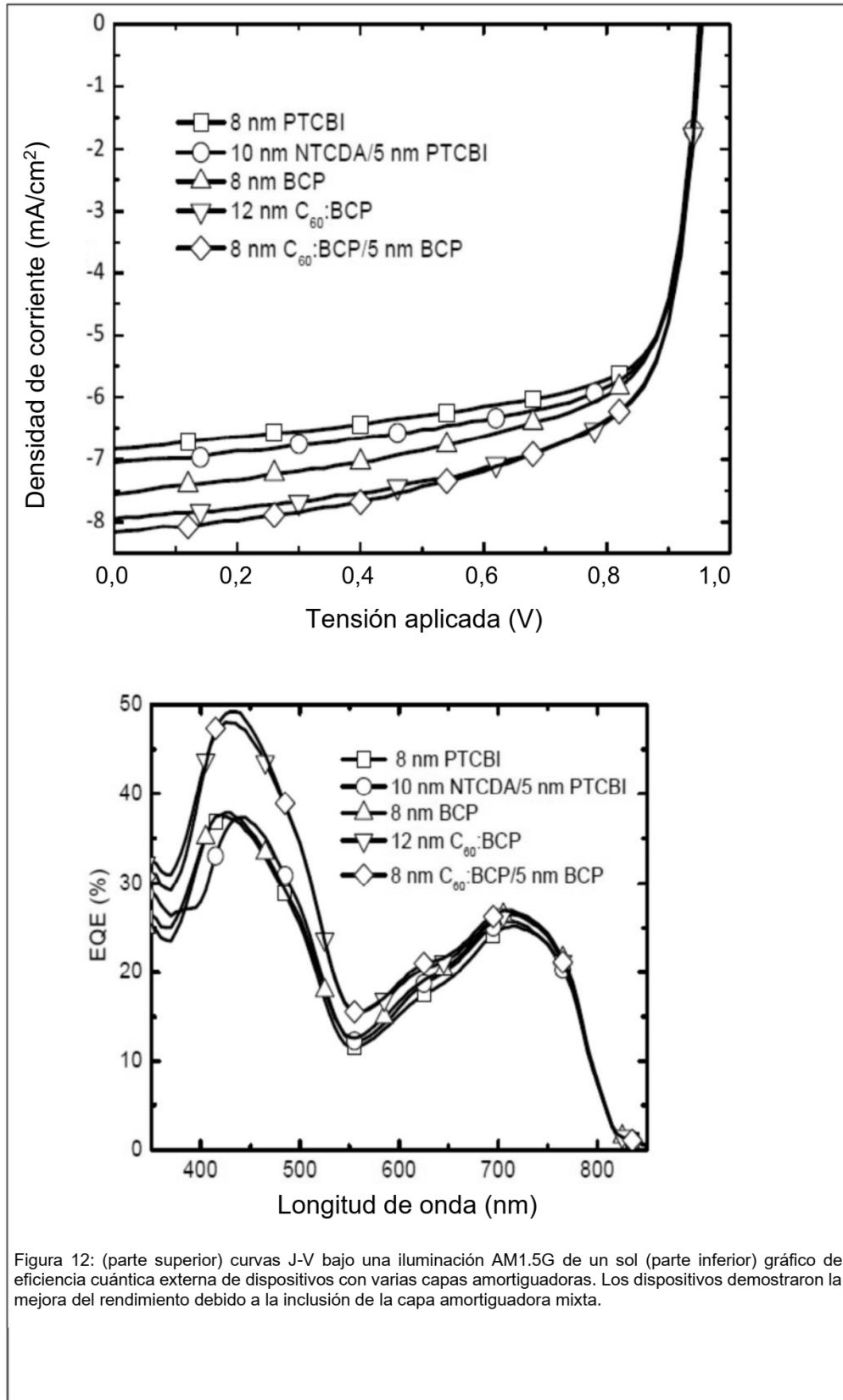


Figura 12: (parte superior) curvas J-V bajo una iluminación AM1.5G de un sol (parte inferior) gráfico de eficiencia cuántica externa de dispositivos con varias capas amortiguadoras. Los dispositivos demostraron la mejora del rendimiento debido a la inclusión de la capa amortiguadora mixta.

Figura 16

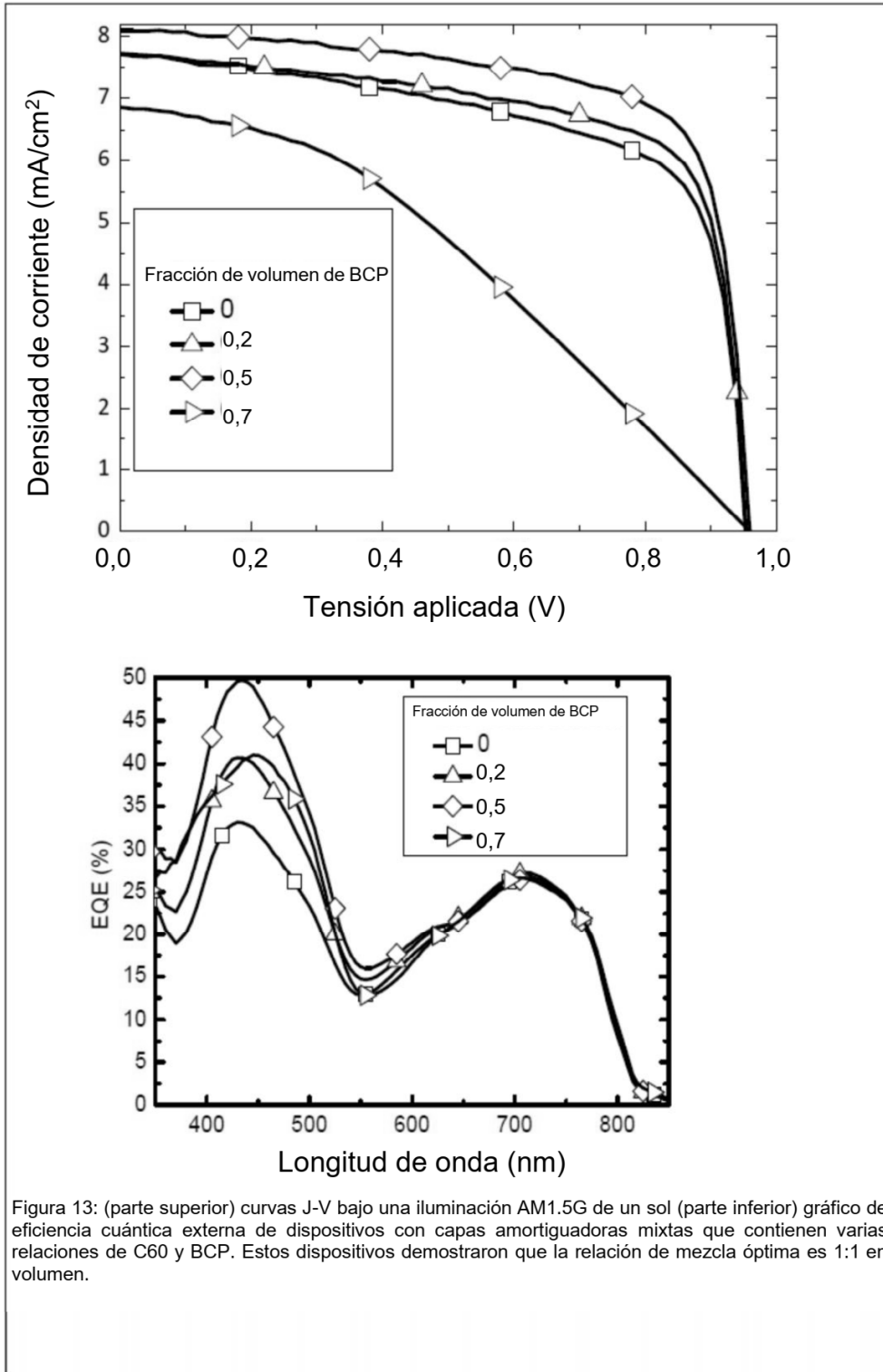




Figura 17

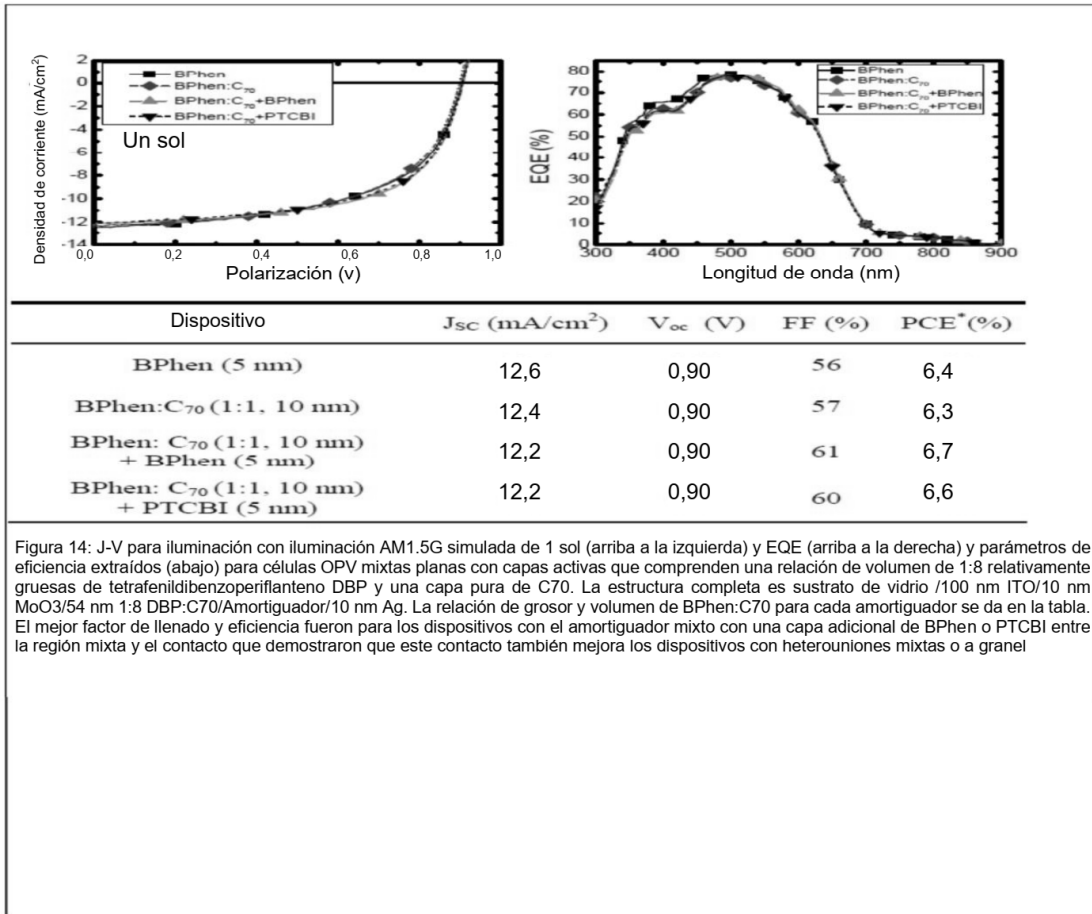


Figura 18

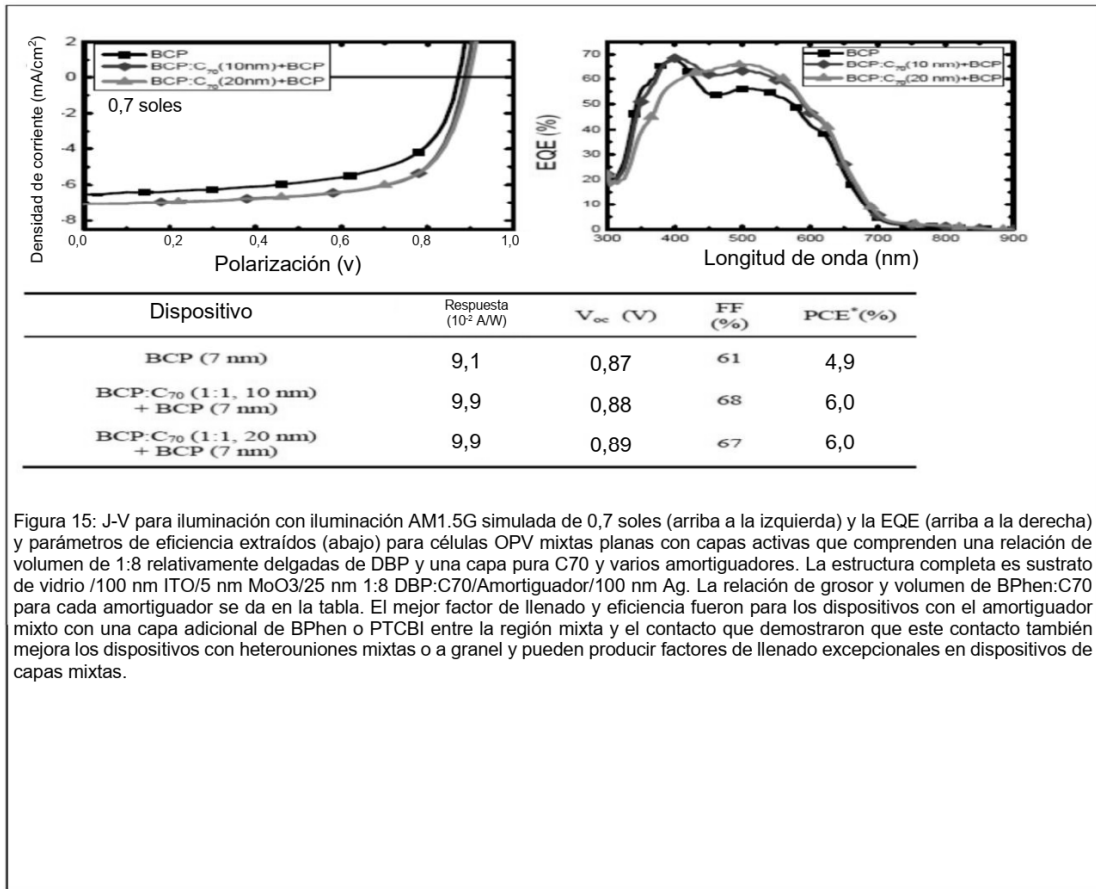


Figura 19

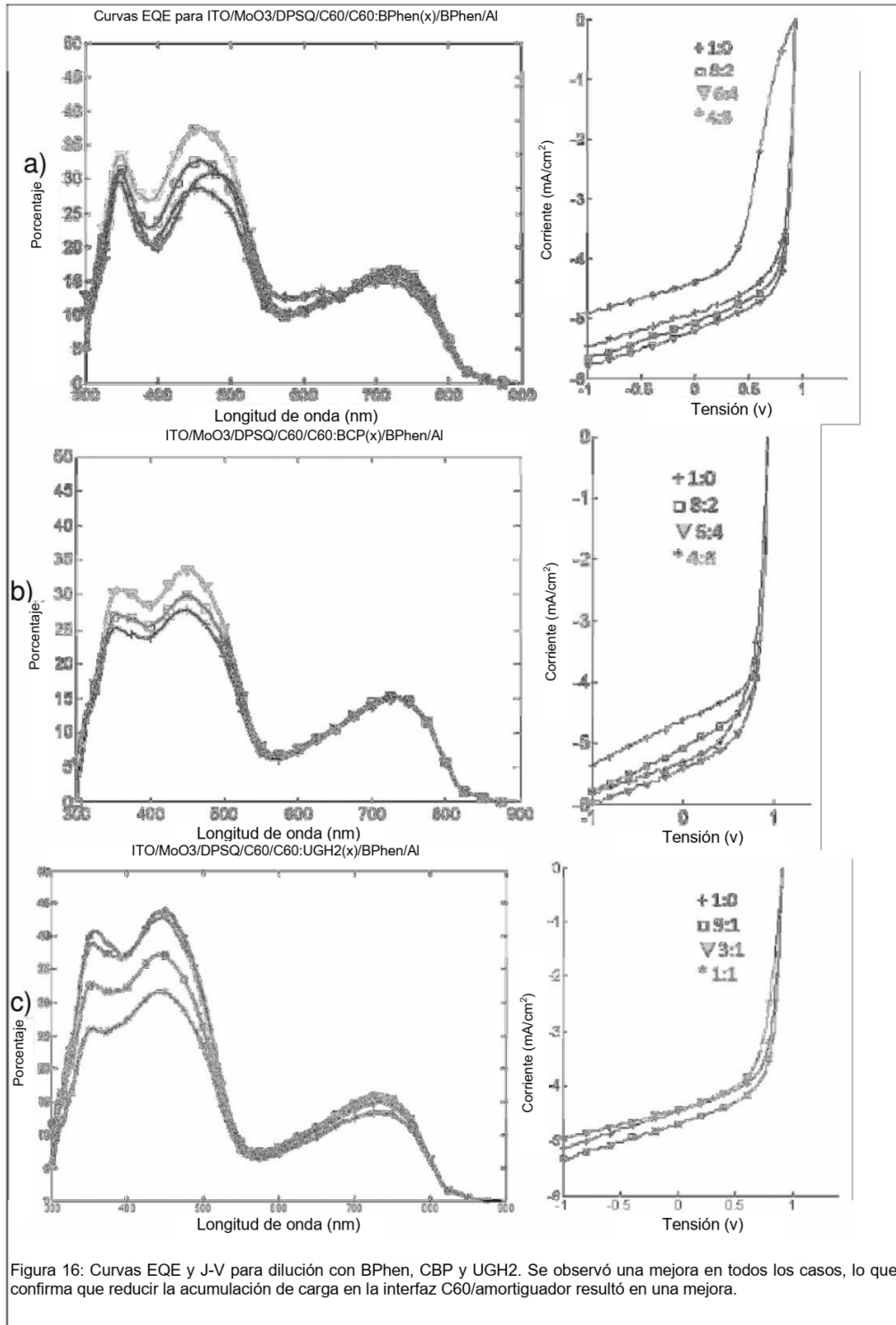


Figura 20

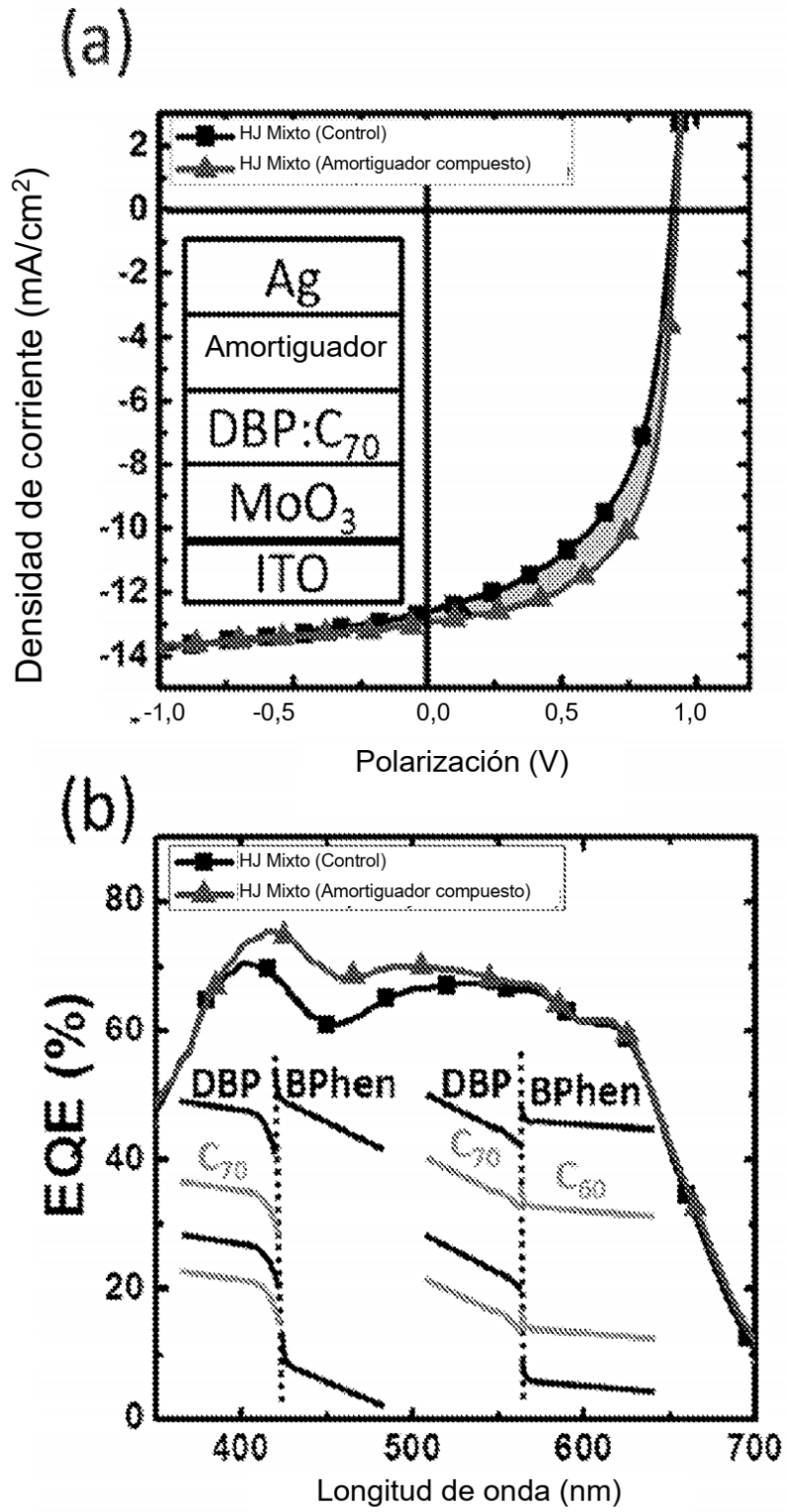


Figura 21

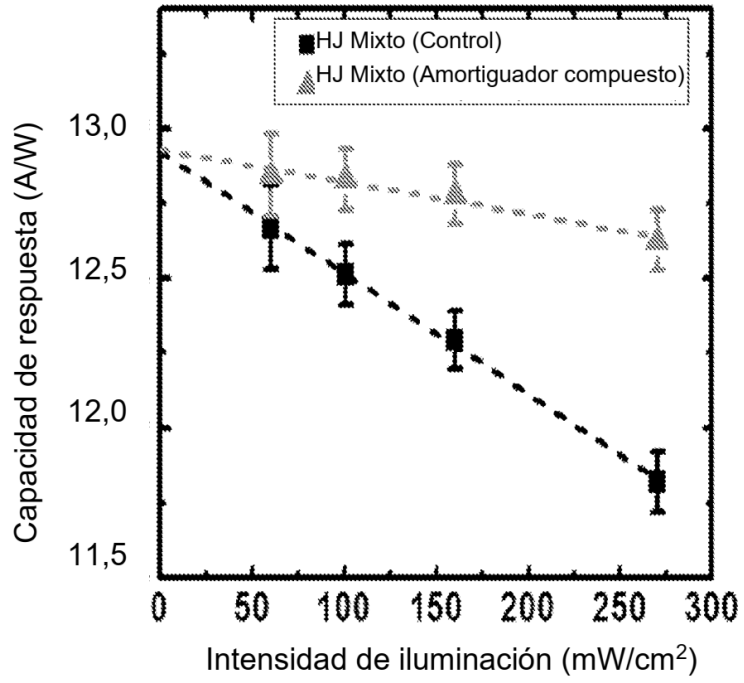


Figura 22

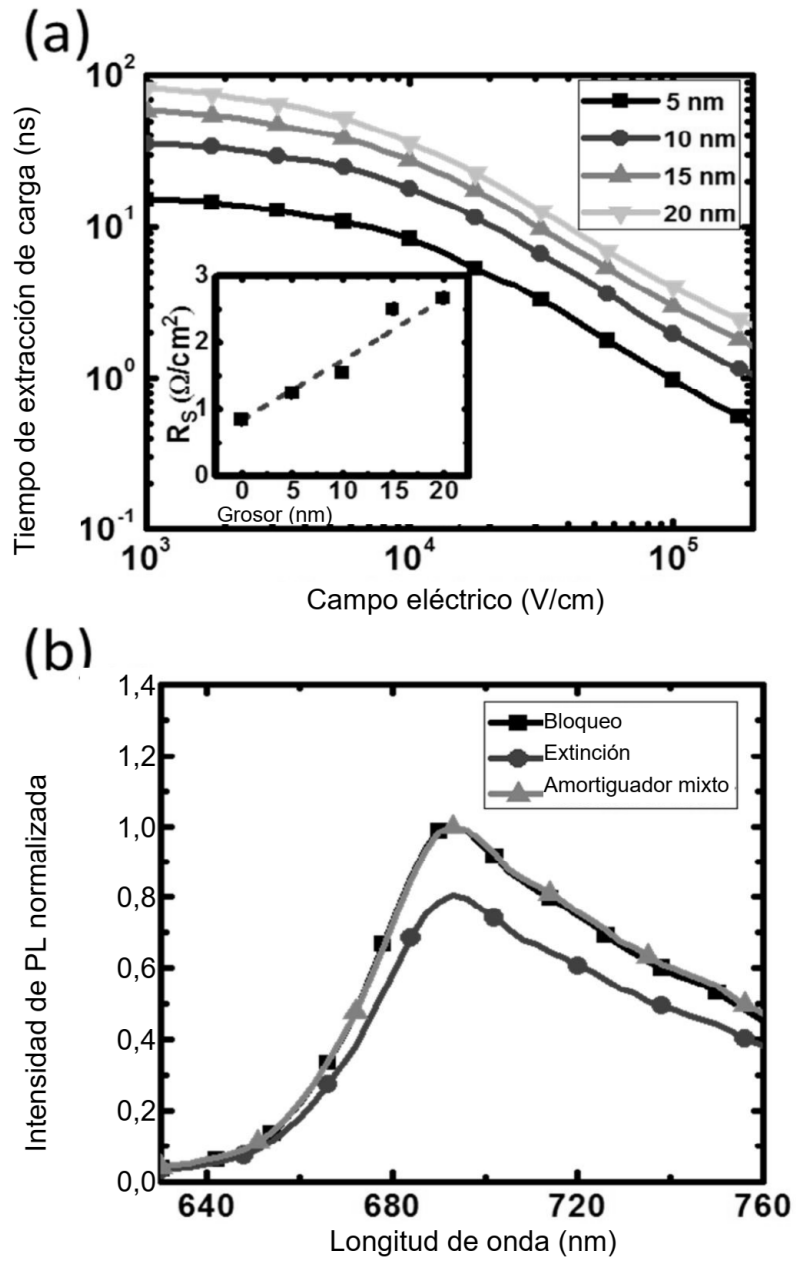


Figura 23

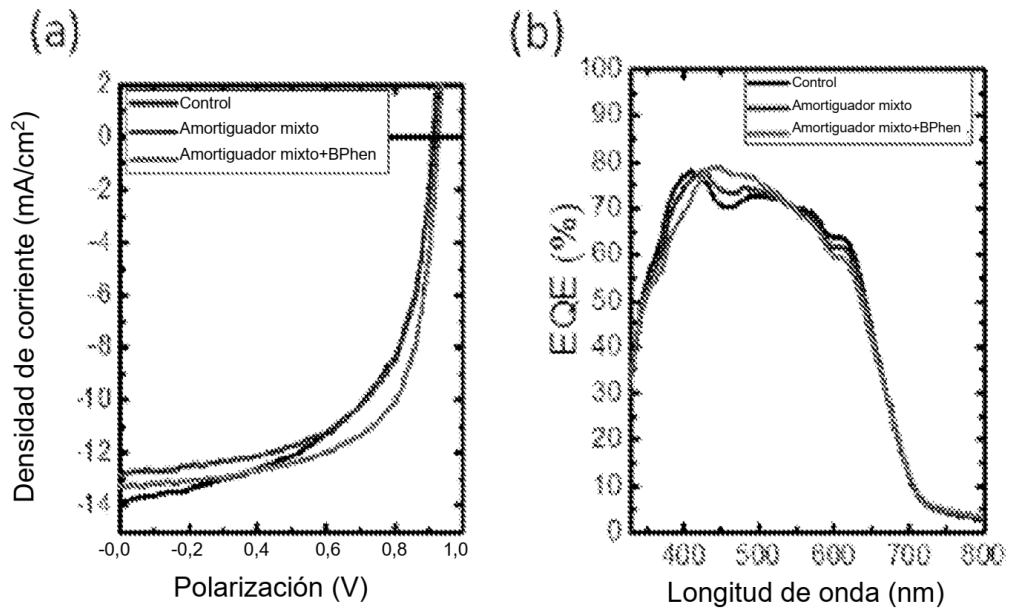


Figura 24

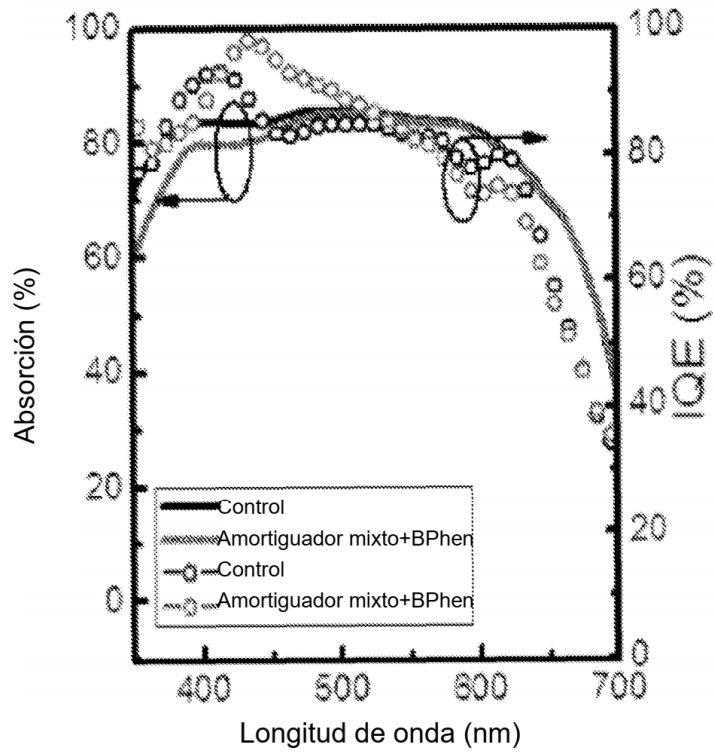




Figura 25

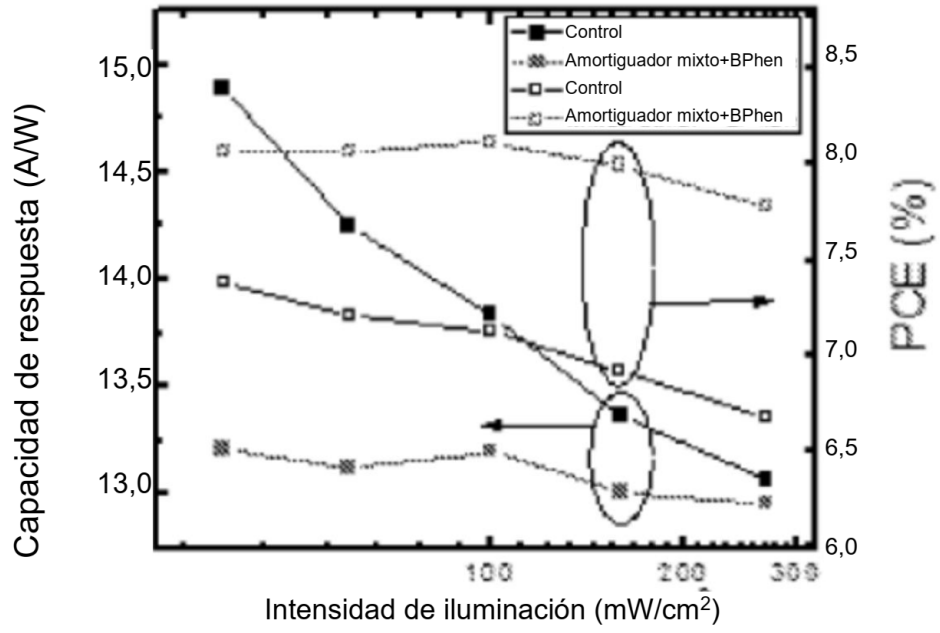


Figura 26

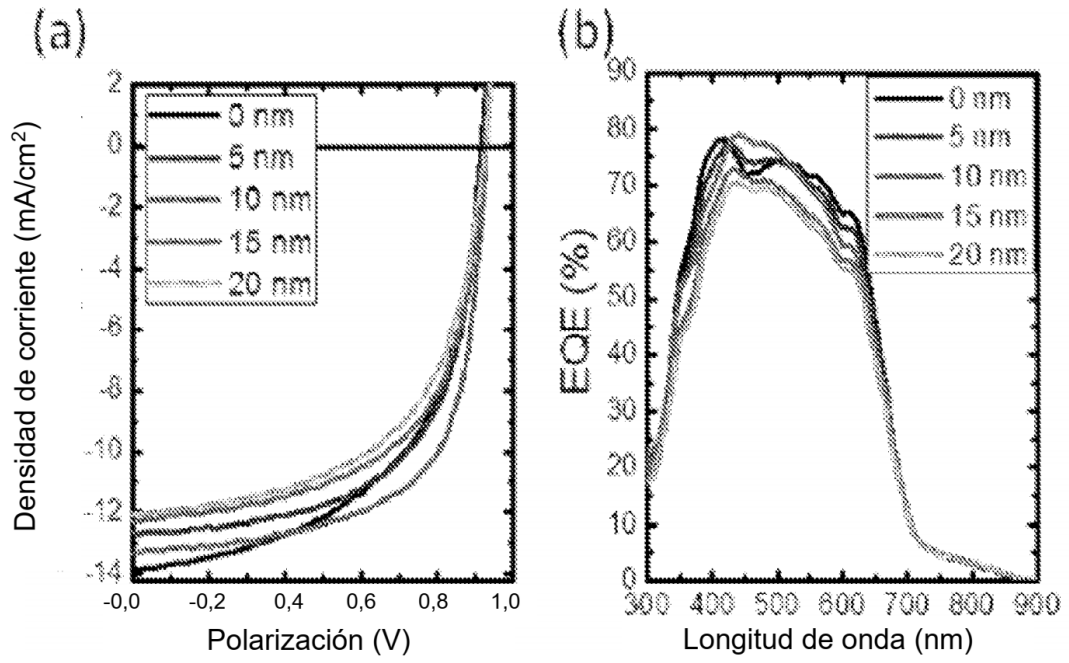


Figura 27

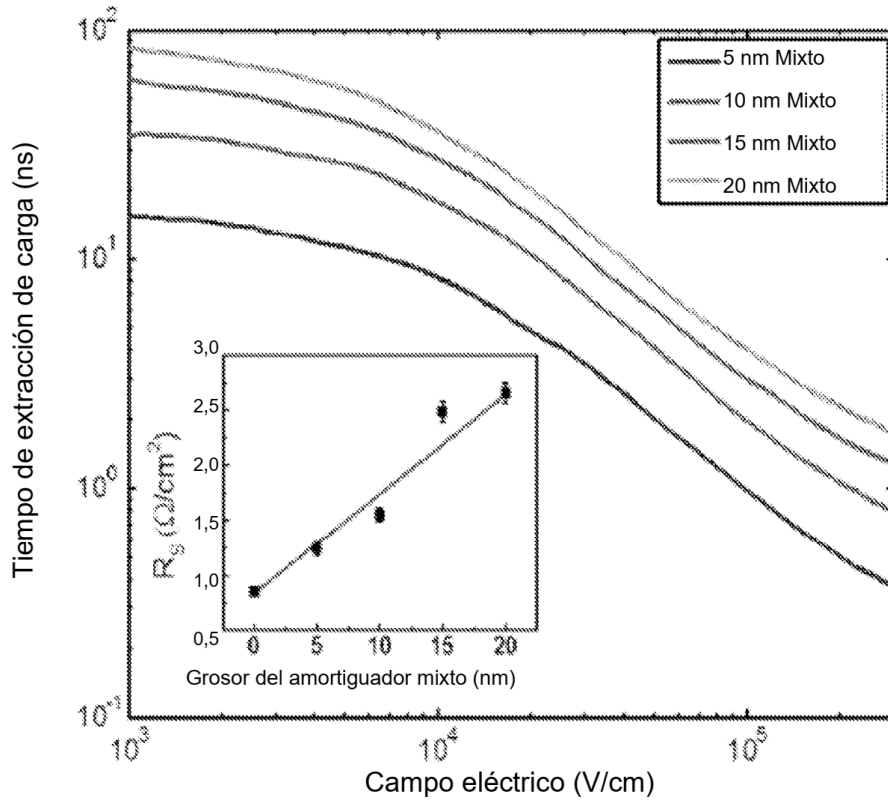
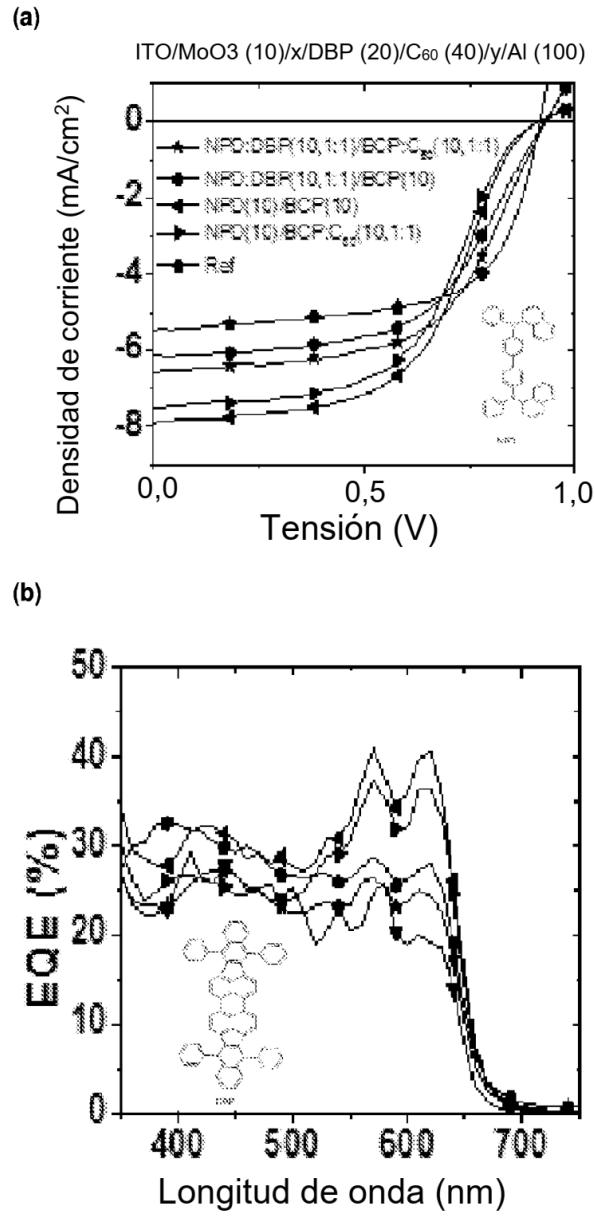


Figura 28



**Figura 29**

**(a)**  
Dispositivo A

<b>140</b>	Electrodo
<b>150</b>	Región fotoactiva
<b>115</b>	Filtro de electrones/huecos de bloqueo de excitones
<b>160</b>	Región fotoactiva
<b>110</b>	Electrodo

**(b)**  
Dispositivo B

<b>140</b>	Electrodo
<b>150</b>	Región fotoactiva
<b>115</b>	Filtro de electrones/huecos de bloqueo de excitones
<b>135</b>	Filtro de electrones/huecos de bloqueo de excitones
<b>160</b>	Región fotoactiva
<b>110</b>	Electrodo