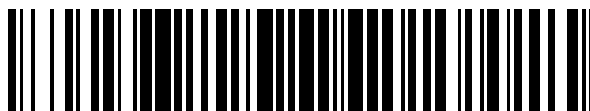


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 779**

51 Int. Cl.:

H01L 51/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.04.2014 PCT/US2014/033981**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.10.2014 WO14169270**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2014 E 14731841 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 2984690**

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

30 Prioridad:

12.04.2013 US 201361811570 P
29.08.2013 US 201361871452 P
05.12.2013 US 201361912051 P

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

73 Titular/es:

THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MICHIGAN (50.0%)
U-M Office of Technology Transfer 1600 Huron Parkway, 2nd Floor
Ann Arbor, MI 48104-2590, US y
UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA (50.0%)

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 791 779 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 excitón

- 5 La presente invención se refiere en general a dispositivos eléctricamente activos, ópticamente activos, solares, y de semiconductores y, en particular, a dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos que comprenden al menos un filtro de portadores de bloqueo de carga de excitón. También se divulgan en el presente documento métodos para preparar los mismos.
- 10 El documento US 2012/0235125 A1 enseña una celda fotovoltaica orgánica que incorpora capas de bloqueo de excitones de conducción de electrones. El documento US 2006/0027834 A1 enseña dispositivos fotosensibles orgánicos apilados.
- 15 Los dispositivos optoelectrónicos se basan en las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales para producir o detectar radiación electromagnética electrónicamente o para generar electricidad a partir de radiación electromagnética ambiental.
- 20 Los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles convierten la radiación electromagnética en electricidad. Las celdas solares, también llamadas dispositivos fotovoltaicos (PV), son un tipo de dispositivo optoelectrónico fotosensible que se utiliza específicamente para generar energía eléctrica. Los dispositivos fotovoltaicos, que pueden generar energía eléctrica a partir de fuentes de luz distintas a la luz solar, se pueden usar para impulsar cargas que consumen energía para proporcionar, por ejemplo, iluminación, calefacción o para alimentar circuitos electrónicos o dispositivos como calculadoras, radios, ordenadores o monitoreo remoto o equipo de comunicaciones. Estas aplicaciones de generación de energía también a menudo implican la carga de baterías u otros dispositivos de almacenamiento de energía para
- 25 que la operación pueda continuar cuando la iluminación directa del sol u otras fuentes de luz no esté disponible, o para equilibrar la potencia de salida del dispositivo fotovoltaico con los requisitos de una aplicación específica. Como se usa aquí, el término "carga resistiva" se refiere a cualquier circuito, dispositivo, equipo o sistema que consuma o almacene energía.
- 30 Otro tipo de dispositivo optoelectrónico fotosensible es una celda fotoconductor. En esta función, los circuitos de detección de señal monitorean la resistencia del dispositivo para detectar cambios debido a la absorción de luz.
- 35 Otro tipo de dispositivo optoelectrónico fotosensible es un fotodetector. En funcionamiento, 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 un voltaje de polarización aplicado. Un circuito de detección como se describe aquí es capaz de proporcionar un voltaje de polarización a un fotodetector y medir la respuesta electrónica del fotodetector a la radiación electromagnética.
- 40 Estas tres clases de dispositivos optoelectrónicos fotosensibles pueden caracterizarse de acuerdo con si una unión rectificadora como se define más adelante está presente y también de acuerdo con si el dispositivo funciona con un voltaje aplicado externo, también conocido como polarización o voltaje de polarización. Una celda fotoconductor no tiene una unión rectificadora y normalmente funciona con una polarización. Un dispositivo fotovoltaico 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 celda 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.
- 45 Tradicionalmente, los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles se han construido con varios semiconductores inorgánicos, *por ejemplo*, silicio cristalino, policristalino y amorfo, arseniato de galio, telururo de cadmio y otros. En el presente documento el término "semiconductor" denota materiales que pueden conducir electricidad cuando los portadores de carga son inducidos por excitación térmica o electromagnética. El término "fotoconductor" generalmente se refiere al proceso en el cual la energía radiante electromagnética es absorbida y por lo tanto convertida en energía de excitación de portadores de carga eléctrica para que los portadores puedan conducir, *es decir*, transportar, carga eléctrica en un material. Los términos "fotoconductor" y "material fotoconductor" se usan en este documento para referirse a materiales semiconductores que se eligen por su propiedad de absorber radiación electromagnética para generar portadores de carga eléctrica.
- 50 Los dispositivos PV se pueden caracterizar por la eficiencia con la que 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 eficientes basados en cristales, especialmente de gran superficie, 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 todavía sufren problemas de estabilidad. Los esfuerzos más recientes se han
- 60
- 65

centrado en el uso de celdas fotovoltaicas orgánicas para lograr eficiencias de conversión fotovoltaica aceptables con costes de producción económicos.

Los dispositivos PV pueden optimizarse para la generación de energía eléctrica máxima en condiciones de iluminación estándar (es decir, condiciones de prueba estándar que son 1000 W/m², iluminación espectral AM1.5), para el producto máximo fotocorriente por fotovoltaaje. La eficiencia de conversión de potencia de dicha celda en condiciones de iluminación estándar depende de los siguientes tres parámetros: (1) la corriente bajo polarización cero, es decir, la corriente de cortocircuito/sc, en amperios (2) el fotovoltaaje en condiciones de circuito abierto, es decir, el voltaje de circuito abierto V_{OC}, en voltios y (3) la tasa de ocupación, *FF*.

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

Una figura de mérito para dispositivos PV es la tasa de ocupación, *FF*, definida como:

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

donde *FF* es siempre menor que 1, como I_{sc} y V_{OC} no se obtienen simultáneamente en el uso real. Sin embargo, a medida que *FF* se acerca 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. Cuando P_{inc} es el incidente de energía en un dispositivo, la eficiencia energética del dispositivo, *η_P*, puede calcularse de la siguiente manera:

$$\eta_P = FF * (I_{sc} * V_{oc}) / P_{inc}$$

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 apropiadamente, 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 de tipo n o p. En el presente documento el tipo n denota que el tipo portador mayoritario es el electrón. Esto podría verse 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 orificio. Tal material tiene muchos orificios en estados de energía relativamente libres. El tipo de fondo, es decir, no fotogenerado, la concentración de 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 del espacio entre las energías mínimas de la banda de conducción y las energías máximas de la banda de cenefa, también conocido 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 orificios son el portador predominante. De acuerdo con lo anterior, la energía de Fermi es una propiedad de caracterización primaria de los semiconductores tradicionales y la unión fotovoltaica prototípica ha sido tradicionalmente la interfaz p-n.

El término "rectificar" denota, *entre otras cosas*, que una interfaz tiene una característica de conducción asimétrica, es decir, los soportes interfaz de transporte de carga electrónica preferiblemente en una dirección. La rectificación se asocia normalmente con un campo eléctrico incorporado que se produce en la unión entre materiales seleccionados adecuadamente.

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

Las celdas 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 de tipo p-n, el desplazamiento del nivel de energía de la heterojuntura también juega un papel importante.

Se considera que la compensación del nivel de energía en la heterojuntura del donante-aceptor orgánico (D-A) es importante para el funcionamiento de los dispositivos fotovoltaicos orgánicos debido a la naturaleza fundamental del proceso de fotogeneración en materiales orgánicos. Tras la excitación óptica de un material orgánico, se generan excitones localizados de Frenkel o de transferencia de carga. Para que se produzca la detección eléctrica o la generación de corriente, los excitones unidos deben disociarse en sus electrones y orificios constituyentes. Tal proceso puede ser inducido por el campo eléctrico incorporado, pero la eficiencia en los campos eléctricos típicamente encontrados en dispositivos orgánicos ($F \sim 10^6$ V/cm) es baja. La disociación de excitón más eficiente en materiales orgánicos ocurre en una interfaz D-A. En dicha interfaz, el material donante con un bajo potencial de ionización forma una heterojuntura con un material aceptor con una alta afinidad electrónica. Dependiendo de la alineación de los niveles de energía de los materiales donantes y aceptores, la disociación del excitón puede ser energéticamente favorable en dicha interfaz, lo que lleva a un polarón de electrones libre en el material receptor y a un polarón de orificio libre en el material donante.

La generación de portadores requiere la generación de excitones, difusión e ionización o recolección. Hay una eficiencia η asociada con cada uno de estos procesos. Los subíndices pueden usarse 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. Usando 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 (~ 500 Å), lo que requiere una compensación entre el uso de una celda gruesa, y por lo tanto resistiva, con múltiples o interfaces altamente plegadas, o una celda delgada con una baja eficiencia de absorción óptica.

Las celdas PV orgánicas tienen muchas ventajas potenciales en comparación con los dispositivos tradicionales basados en silicio. Las celdas fotovoltaicas orgánicas son livianas, económicas en el uso de materiales y se pueden depositar en sustratos de bajo coste, como láminas de plástico flexibles. Para la comercialización, sin embargo, la eficiencia del dispositivo debe mejorar aún más a través de nuevos materiales y enfoques de diseño del dispositivo.

En las celdas PV orgánicas, los fenómenos interfaciales pueden verse para dominar el comportamiento de los procesos clave, tales como la separación de cargas en la interfaz de donante/aceptor y la extracción de la carga en la interfaz orgánica/de electrodo. Para mejorar la extracción de carga mientras se inhibe la recombinación de excitones, las capas regulador a menudo se usan entre la región fotoactiva y uno o ambos electrodos.

Los materiales de brecha de energía amplia, tales como BCP y BPhen, se han empleado como reguladores. Estos materiales funcionan bloqueando el transporte de excitones debido a su brecha de energía HOMO-LUMO amplia mientras transportan electrones a través de estados defectuosos inducidos por la deposición del cátodo. Una segunda función de estos reguladores de brecha amplia es separa las capas ópticamente absorbentes más lejos del cátodo reflectante en la posición óptima en el campo óptico. Sin embargo, estos reguladores están limitados a películas extremadamente delgadas (< 10 nm) por la profundidad de penetración de los estados de defectos acumulados durante la deposición y son altamente resistentes.

Los materiales con pequeñas energías HOMO, como Ru (acac), se han utilizado como reguladores para transportar orificios desde el cátodo para recombinarse con electrones en la interfaz aceptor/regulador.

Se ha desarrollado un tercer tipo de regulador basado en materiales con energías LUMO alineadas con las del aceptor, tales como PTCBI y NTCDA. La alineación de los niveles de LUMO permite la conducción eficiente de electrones desde el receptor al cátodo. Estos materiales también pueden funcionar para bloquear excitones si su brecha HOMO/LUMO es 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 la eficiencia de conversión de las celdas PV orgánicas.

Los presentes inventores han desarrollado un nuevo tipo de regulador, se describe aquí como filtros de portadores de carga de excitones de bloqueo. Estos reguladores novedosos comprenden una mezcla de al menos un material de brecha de energía amplia y al menos un material conductor de electrones o orificios. Los filtros están optimizados según su ubicación en el dispositivo. Es decir, un filtro conductor de orificio de bloqueo de excitones está dispuesto entre la región fotoactiva y el ánodo para bloquear excitones y conducir orificios al ánodo. Por el contrario, un filtro conductor de electrones bloqueadores de excitones está dispuesto entre la región fotoactiva y el cátodo para bloquear excitones y conducir electrones al cátodo. Por ejemplo, en el filtro de electrones bloqueador 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

provocada por el amplio brecha de energía y una barrera estadística causada por una reducción en el número de estados disponibles para la transferencia al conductor de electrones.

5 Un problema con muchos reguladores tales como BCP o BPhen es que son altamente resistiva y se basan en el daño inducido por estados de transporte que limitan el grosor de la capa práctica a ~10 nm. Al mezclar un material de gran brecha de energía (por ejemplo, BCP) con un material con buenas propiedades de transporte (por ejemplo, C₆₀), la conductividad general se puede mejorar mediante el uso de un transporte en forma de banda de impurezas.

10 Estos filtros también proporcionan una segunda función mediante la prevención de una acumulación de cargas en la capa activa que ayuda a reducir el apagado de excitón polarón de excitones, aumentar d la corriente de cortocircuito y tasa de ocupación de dispositivos.

15 La presente invención proporciona por lo tanto un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico de acuerdo con la reivindicación 1. Las figuras adjuntas se incorporan en, y constituyen una parte de esta especificación.

20 La figura 1 muestra esquemas de dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos ejemplares de acuerdo con la presente divulgación. El dispositivo A comprende un filtro de electrones bloqueador de excitones o un filtro de orificios bloqueadores de excitones, y el dispositivo B comprende un filtro de electrones bloqueador de excitones y un filtro de orificios bloqueadores de excitones.

La figura 2 muestra espectros de extinción de C₆₀: películas BCP con relaciones de dopaje de volumen de 1:0 (◄), 3:1 (▼), 1:1 (●), 1:2 (■) y 0:1 (►) calculado a partir de k determinado por elipsometría espectroscópica. Recuadro: decadencia de la extinción en función de la fracción C₆₀. 450 nm (■), 360 nm (●).

25 La figura 3 muestra las curvas J-V de los dispositivos bajo una iluminación solar AM1.5G en la parte superior con el recuadro superior que muestra las características de los dispositivos y una gráfica de la 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 solar AM1.5G en la parte superior y una gráfica de eficiencia cuántica externa en la parte inferior con 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 solar AM1.5G en la parte superior y una gráfica 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 las curvas J-V de dispositivos bajo una iluminación solar AM1.5G 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 C₆₀" se refiere al grosor del al menos un material aceptor que forma una heterojuntura donante-aceptor con DPSQ (x = 5 nm, 15 nm, 25 nm, 35 nm).

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

La Figura 8 muestra la eficiencia cuántica externa bajo sesgo aplicado (+0.5 V discontinuo, -1 V sólido) normalizado a EQE en polarización cero para varias capas de regulador.

50 La Figura 9 muestra la simulación de Monte Carlo de la difusión de excitones en una capa mezclada de BCP: C₆₀ encima de una capa activa C₆₀ pura, basada únicamente en el número reducido desde moléculas C₆₀ en las películas mixtas disponibles para la transferencia de excitones. Los excitones se generan aleatoriamente en la capa activa. Se mueven al azar durante un número determinado de pasos, luego se registra su posición final. Se supone que se difunden únicamente por el salto del vecino más cercano. En la interfaz entre las capas mixta y activa, la probabilidad de saltar entre capas se escala por el número relativo de moléculas de C₆₀ en cada capa.

55 La Figura 10 en la parte superior muestra los espectros de extinción normalizados de C₇₀ cubiertos con diferentes capas de regulador y en la parte inferior muestra los espectros de emisión de C₇₀ (excitados a 450 nm) cubiertos con temple (NPD), bloqueo (BCP) y capas de reguladores mixtos en la parte inferior.

60 La Figura 11 muestra espectros EQE de dispositivos cubiertos con varias capas de regulación (arriba) y curvas J-V de dispositivos bajo iluminación solar de 0.8 AM1.5G.

65 La Figura 12 muestra curvas J-V de dispositivos bajo una iluminación solar AM1.5G en la parte superior, y una gráfica de eficiencia cuántica externa en la parte inferior, con el recuadro inferior que muestra la estructura del dispositivo. Reguladores: BCP 10 nm (D11), C₆₀:BCP 10 nm (D12), PTCBI 10 nm (D13), C₆₀:BCP/5 nm PTCBI 10 nm (D14), BCP: C₆₀/5 nm BCP 10 nm (D15).

- 5 La Figura 13 en la parte superior muestra EQE a -1 V normalizado a 0 V EQE para los dispositivos de la Figura 12 con varias capas de regulación, y en la parte inferior muestra la capacidad de respuesta en función de la intensidad de iluminación para los dispositivos. Reguladores: BCP 10 nm (D11), BCP:C₆₀ 10 nm (D12), PTCBI 10 nm (D13), BCP: C₆₀/5nm PTCBI 10 nm (D14), BCP: C₆₀/5 nm BCP 10 nm (D15).
- 10 La Figura 14 muestra curvas J-V de dispositivos bajo una iluminación solar AM1.5G en la parte superior, y una gráfica 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).
- 15 La Figura 15 muestra las curvas J-V bajo una iluminación solar AM1.5G en la parte superior e inferior de una gráfica de la eficiencia cuántica externa de dispositivos con varias capas de regulación.
- 20 La Figura 16 muestra curvas J-V bajo una iluminación solar AM1.5G en la parte superior e inferior de un gráfico de la eficiencia cuántica externa de dispositivos con varias capas de regulación que contienen diversas relaciones de C₆₀ a BCP.
- 25 La Figura 17 muestra J-V para iluminación con iluminación AM1.5G simulada a 1 sol (arriba a la izquierda) y EQE (arriba a la derecha) y parámetros de eficiencia extraídos (abajo) para celdas OPV mixtas planas con capas activas que comprenden una relación de volumen relativamente gruesa de 1:8 de DBP y una capa limpia de C₇₀. La relación de grosor y volumen de BPhen: C₇₀ para cada regulador se proporciona en la tabla.
- 30 La Figura 18 muestra J-V para iluminación con iluminación AM1.5G simulada a sol 0.7 (superior izquierda) y EQE (superior derecha) y parámetros de eficiencia extraídos (inferior) para celdas OPV mixtas planas con capas activas que comprenden una relación de volumen relativamente delgada de 1:8 de DBP y una capa limpia de C₇₀ y varios reguladores. La relación de grosor y volumen del BCP: C₇₀ para cada regulador se proporciona en la tabla.
- 35 La Figura 19 muestra las curvas EQE y J-V para dilución con BPhen, CBP y UGH2.
- 40 La Figura 20 (a) muestra las características de densidad de corriente corregida espectralmente v. Voltaje (J-V) bajo AM simulada 1.5G, iluminación de 1 sol para DBP: celdas HJ OPV mixtas C₇₀. La región sombreada enfatiza la diferencia en los factores de llenado y, por lo tanto, la potencia máxima de salida de las dos celdas. El recuadro muestra el esquema de la estructura del dispositivo y (b) muestra los espectros de eficiencia cuántica externa (EQE) para las celdas en (a). El inserto muestra diagramas esquemáticos de los niveles de energía en la interfaz DBP: C₇₀/regulador (izquierda: regulador BPhen puro; derecha: BPhen: regulador compuesto C₆₀).
- 45 La Figura 21 muestra la capacidad de respuesta frente a la intensidad de la luz para la celda de control de HJ mixta y la celda reguladora compuesta con ajustes lineales de acuerdo con la teoría de recombinación bimolecular (líneas discontinuas).
- 50 La Figura 22 (a) muestra el tiempo de extracción de carga frente al campo eléctrico para varios grosores de capa calculados usando simulaciones tridimensionales de Montecarlo. El recuadro muestra la resistencia de la serie de celdas (R_s) frente al grosor de la capa con un ajuste lineal (línea discontinua) a los datos obtenidos de las celdas 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 C₇₀ pura en contacto con BPhen (bloqueo), NPD (apagado) y capas mezcladas BPhen:C₆₀ obtenidas a una longitud de onda de excitación de $\lambda = 520$ nm.
- 55 La Figura 23 (a) muestra las características de densidad de corriente corregida espectralmente v. voltaje (J-V) bajo iluminación AM 1.5G simulada, 1 sol y (b) muestra espectros de eficiencia cuántica externa para celdas DBP: C₇₀ PM-HJ OPV con varias capas de regulación.
- 60 La Figura 24 muestra los espectros de absorción calculados y la eficiencia cuántica interna para la celda de control y la celda con un regulador BPhen: C₆₀/BPhen.
- La Figura 25 muestra la capacidad de respuesta (cuadrado sólido) y la eficiencia de conversión de potencia (cuadrado orificio) frente a la intensidad de luz para la celda de control y la celda con un regulador BPhen: C₆₀/BPhen.
- La Figura 26 (a) muestra las características J-V espectralmente corregidas bajo iluminación AM 1.5G simulada, 1 sol, y (b) muestra los espectros de eficiencia cuántica externa en función del grosor de la capa mezclada BPhen: C₆₀ en las celdas con un regulador BPhen:C₆₀/BPhen.
- La Figura 27 muestra el tiempo de extracción medio modelado v. campo eléctrico como una función de grosor de capa mezclada BPhen:C₆₀, y el recuadro muestra resistencia en serie v. grosor de capa mezclada con un ajuste.

La Figura 28 (a) muestra J-V para iluminación bajo iluminación AM1.5G simulada con 1 sol con recuadro que muestra NPD, y (b) muestra la eficiencia cuántica externa para celdas OPV con capas activas compuestas de DBP y C₆₀ y varios reguladores.

5 Tal como se utiliza aquí, el término “orgánico” incluye materiales poliméricos, así como materiales orgánicos de moléculas pequeñas que pueden usarse 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 pendiente en una cadena principal de polímero o como parte de la cadena principal.

15 En el contexto de los materiales orgánicos de la presente divulgación, los términos “donante” y “aceptor” se refieren a las posiciones relativas del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y los niveles de orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) de energía de dos materiales orgánicos diferentes, pero en contacto. 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 lo contrario, es un donante. Es energéticamente favorable, en ausencia de una polarización externa, que los electrones en una unión donante-receptor se muevan hacia el material receptor, y que los orificios se muevan hacia el material donante.

20 En este documento, el término “cátodo” se utiliza en 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 voltaje aplicado externamente, por ejemplo, una celda solar, los electrones se mueven al cátodo desde el material fotoconductor adyacente. De manera similar, el término “ánodo” se usa en el presente documento de manera que, en una celda solar bajo iluminación, los orificios se mueven hacia el ánodo desde el material fotoconductor adyacente, que es equivalente a los electrones que se mueven de la manera opuesta. Se observa que los electrodos “ánodo” y “cátodo” pueden ser regiones de transferencia de carga o zonas de recombinación, tales como las utilizadas en dispositivos fotovoltaicos en tándem. En un dispositivo optoelectrónico fotosensible, puede ser deseable 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 capa o capas fotoconductoras, donde puede convertirse en electricidad mediante absorción fotoconductor. Esto a menudo dicta que al menos uno de los contactos eléctricos debe absorber y reflejar mínimamente 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 radiación electromagnética ambiental en longitudes de onda relevantes. El electrodo opuesto puede ser un material reflectante de modo que la luz que ha pasado a través de la celda sin ser absorbida se refleje a través de la celda.

40 Como se usa en el presente documento, una “región fotoactiva” se refiere a una región del dispositivo que absorbe la radiación electromagnética para generar excitones. Del mismo modo, una capa es “fotoactiva” si absorbe radiación electromagnética para generar excitones. Los excitones pueden disociarse en un electrón y un orificio para generar una corriente eléctrica.

45 Como se usa y describe en el presente documento, una “capa” se refiere a un miembro o componente de un dispositivo fotosensible cuya dimensión principal es X-Y, es decir, a lo largo de su longitud y anchura. 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 el que dichas superficies representan una red interpenetrante, enredada o enrevesada con otro(s) material(es) o capa(s). De manera similar, también debe entenderse que una capa puede ser discontinua, de modo que la continuidad de dicha capa a lo largo de la dimensión X-Y puede verse perturbada o interrumpida de otra manera por otra(s) capa(s) o material(es).

55 Como se usa en este documento, 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.

60 Como se usa en este documento, dos niveles de energía orbitales son “iguales” entre sí como se usa ese término en el presente documento si sus energías coinciden en el décimo lugar decimal. Por ejemplo, una energía LUMO de -3.70 eV se consideraría “igual” a una energía LUMO de -3.79 eV para los propósitos de la presente divulgación.

65 Como se usa en este documento, LUMO_{Acc} y HOMO_{Acc} representan el nivel de energía orbital molecular no ocupado más bajo y el nivel de energía orbital molecular ocupado más alto, respectivamente, de al menos un material aceptor.

Como se usa en este documento, $LUMO_{Don}$ y $HOMO_{Don}$ representan el nivel de energía orbital molecular no ocupado más bajo y el nivel de energía orbital molecular ocupado más alto, respectivamente, de al menos un material donante.

5 Como se usa en este documento, $LUMO_{CS-WG}$ y $HOMO_{CS-WG}$ representan el nivel de energía orbital molecular no ocupado más bajo y el nivel de energía orbital molecular ocupado más alto, respectivamente, de al menos un material de brecha de energía amplia del lado del cátodo.

10 Como se usa en este documento, $LUMO_{AS-WG}$ y $HOMO_{AS-WG}$ representan el nivel de energía orbital molecular no ocupado más bajo y el nivel de energía orbital molecular ocupado más alto, respectivamente, del material de brecha de energía amplia del lado del ánodo al menos uno.

15 Como se usa en este documento, $LUMO_{EC}$ y $HOMO_{EC}$ representan el nivel de energía orbital molecular no ocupado más bajo y el nivel de energía orbital molecular ocupado más alto, respectivamente, del material conductor de al menos un electrón.

20 Como se usa en este documento, $LUMO_{HC}$ y $HOMO_{HC}$ representan el nivel de energía orbital molecular no ocupado más bajo y el nivel de energía orbital molecular ocupado más alto, respectivamente, del material conductor de al menos un orificio.

25 Como se usa en este documento, un intervalo de energía HOMO-LUMO es la diferencia de energía entre el HOMO y LUMO de un material.

30 Los dispositivos de la presente divulgación comprenden al menos un filtro de portador de carga de bloqueo excitones. Por ejemplo, en la Figura 1 se muestra un esquema de un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico de acuerdo con la presente descripción. 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 120 y 130 orgánicas donante/aceptor para formar una heterojuntura donante-aceptor como se describe en el presente documento. La región fotoactiva puede comprender capas donantes y/o aceptoras adicionales para formar, por ejemplo, una heterojuntura mixta plana híbrida. La capa 120 orgánica comprende al menos un material donante o al menos un material aceptor. La capa 130 orgánica comprende al menos un material donante cuando la capa 120 comprende al menos un material aceptor. La capa 130 orgánica comprende al menos un material aceptor cuando la capa 120 comprende al menos un material donante. Se observa que las capas de donante/aceptor en la Figura 1 no necesitan ser planas. Es decir, la presente divulgación contempla todos los tipos de heterojunturas donantes-aceptadores conocidas en la técnica para dispositivos fotovoltaicos orgánicos, incluidos los específicamente descritos en este documento.

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

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

45 Aunque no se muestra en la Figura 1, los dispositivos A y B pueden comprender capas de regulador adicionales o capas de tapa situadas entre los FILTROS DE ELECTRONES/ORIFICIOS DE BLOQUEO DE EXCITONES y el electrodo más cercano.

50 El filtro de electrones bloqueador 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 amplia del lado del cátodo y al menos un material conductor de electrones. El al menos un material de brecha de energía amplia del lado del cátodo tiene:

- 55 - un nivel de energía orbital molecular más bajo no ocupado ($LUMO_{CS-WG}$) menor o igual que el $LUMO_{Acc}$;
- 60 - un nivel de energía orbital molecular más alto ocupado ($HOMO_{CS-WG}$) mayor que, igual o dentro de 0.3 eV más pequeño que el $HOMO_{Acc}$; y

65

- una brecha energética $HOMO_{CS-WG}-LUMO_{CS-WG}$ más ancha que una brecha energética $HOMO_{Acc}-LUMO_{Acc}$.

El al menos un material conductor de electrones tiene un nivel de energía orbital molecular no ocupado más bajo ($LUMO_{EC}$) mayor que, igual o menor a 0.3 eV menor que el $LUMO_{Acc}$, tal como menor a 0.2 eV menor.

En algunas realizaciones, el $HOMO_{CS-WG}$ es más grande que el $HOMO_{Acc}$, tal como al menos 0.2 eV más grande, al menos 0.3 eV más grande, al menos 0.5 eV más grande, al menos 1 eV más grande, al menos 1.5 eV más grande, o al menos 2 eV más grande, y el $LUMO_{CS-WG}$ es más pequeño que el $LUMO_{Acc}$, como al menos 0.2 eV más pequeño, al menos 0.3 eV más pequeño, al menos 0.5 eV más pequeño, al menos 1 eV más pequeño, al menos 1.5 eV más pequeño, o al menos 2 eV más pequeño.

En algunas realizaciones, el $LUMO_{EC}$ es igual al $LUMO_{Acc}$.

En algunas realizaciones, el $LUMO_{EC}$ es más grande que el $LUMO_{Acc}$, tal como dentro de 0.5 eV más grande, dentro de 0.4 eV más grande, dentro de 0.3 eV más grande, o dentro de 0.2 eV más grande.

En algunas realizaciones, el $LUMO_{EC}$ no es más de 0.1 eV más pequeño o más grande que el $LUMO_{Acc}$.

En algunas realizaciones, el $LUMO_{CS-WG}$ es más pequeño que el $LUMO_{EC}$, tal como al menos 0.2 eV más pequeño, al menos 0.3 eV más pequeño, al menos 0.5 eV más pequeño, al menos 1 eV más pequeño, al menos 1.5 eV más pequeño, o al menos 2 eV más pequeños.

En algunas realizaciones, el $LUMO_{CS-WG}$ es más de 0.2 eV más pequeño que el $LUMO_{Acc}$, tal como más de 0.3 eV más pequeño, más de 0.5 eV más pequeño, más de 1 eV más pequeño, más de 1.5 eV más pequeño, o Más de 2 eV más pequeños.

En algunas realizaciones, el al menos un material de brecha de energía amplia del lado del cátodo comprende un material elegido de 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 fenantreno sustituido con alquilo y/o arilo, alquilo y/o derivados sustituidos con arilo de benceno, trifenileno y alquilo y/o trifenilenos sustituidos con arilo, trifenilenos sustituidos con aza, oxidiazoles, triazoles, aril-bencimidazoles, adamantano y alquilo y/o adamantanos sustituidos con arilo, 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 sustituidos con alquilo y/o arilo, y sus derivados.

En algunas realizaciones, el al menos un material aceptor comprende un material elegido entre subftalocianinas, subnaftalocianinas, complejos de dipirrina, tales como complejos de dipirrina de zinc, complejos de BODIPY, perilenos, naftalenos, fullerenos y derivados de fullereno (*por ejemplo*, PCBM, ICBA, ICMA, etc.), y polímeros, tales como politiofenos sustituidos con carbonilo, politiofenos sustituidos con ciano, polifenilvinileno, o polímeros que contienen monómeros deficientes en electrones, tales como diilenuro de perileno, polímeros de benzotiadiazol o fullereno. Se hace mención no limitativa a los elegidos entre C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{82} , C_{84} , o derivados de los mismos, tales como éster metílico de ácido butírico fenilo C_{61} ([60] PCBM), éster metílico de ácido butírico fenilo C_{71} ([70] PCBM), o éster metílico de ácido butírico tienilo- C_{61} ([60] ThCBM) y otros aceptores como 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico-bisbenzimidazol (PTCBI), hexadecafluorofalocianina ($F_{16}CuPc$) y derivados de los mismos.

En algunas realizaciones, el al menos un material conductor de electrones comprende un material elegido entre subftalocianinas, subnaftalocianinas, complejos de dipirrina, tales como complejos de dipirrina de zinc y complejos de BODIPY, perilenos, naftalenos, fullerenos y derivados de fullereno (*por ejemplo*, PCBM, ICBA, ICMA, etc.), y polímeros, tales como politiofenos sustituidos con carbonilo, politiofenos sustituidos con ciano, polifenilvinileno o polímeros que contienen monómeros deficientes en electrones, tales como diimida de perileno, polímeros de benzotiadiazol o fullereno. Se hace mención no limitativa a los elegidos entre C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{82} , C_{84} , o derivados de los mismos, tales como éster metílico de ácido butírico fenilo C_{61} ([60] PCBM), éster metílico de ácido butírico fenilo C_{71} ([70] PCBM), o éster metílico de ácido butírico tienilo C_{61} ([60] ThCBM) y otros aceptores como 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico-bisbenzimidazol (PTCBI), hexadecafluorofalocianina ($F_{16}CuPc$) y derivados de los mismos.

En algunas realizaciones, el al menos un material aceptor comprende un material elegido entre fullerenos y derivados de fullereno funcionalizados. En algunas realizaciones, el al menos un material conductor de electrones comprende un material elegido entre fullerenos y derivados de fullereno funcionalizados.

Los fullerenos son de particular interés para su uso como al menos un material conductor de electrones. C_{60} , 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 a longitudes de onda más largas se debe a una transición prohibida por la simetría. En la transición de la solución al estado sólido, C_{60} , 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 intermolecular (CT) resultante de la excitación de un electrón del HOMO de un fullereno en el

LUMO de sus vecinos más cercanos. Cuando se mezcla C₆₀ con un material de brecha de energía amplia del 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 amplia del lado del cátodo se pueden usar como un buen material conductor de electrones, con una capacidad de absorción disminuida (incluso a diluciones moderadas, como 70% de C₆₀ y 30% de material de espacio amplio), con el fin de no generar excitones en el material de conducción de electrones fullereno que de otro modo no contribuirían a la eficiencia del dispositivo.

En algunas realizaciones, el al menos un material conductor de electrones comprende un material elegido entre C₆₀ y C₇₀.

En algunas realizaciones, el al menos un material aceptor y el al menos un material conductor de electrones comprenden el mismo material. En ciertas realizaciones, el mismo material es un fullereno o derivado de fullereno funcionalizado. En ciertas realizaciones, el mismo material es C₆₀ o C₇₀. En algunas realizaciones, el al menos un material aceptor y el al menos un material conductor de electrones comprenden diferentes materiales.

En algunas realizaciones, 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.

La mezcla comprende al menos un material de brecha de energía de ancho 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 8:1 a 1:8 por volumen, aproximadamente 6:1 a 1:6 por volumen, aproximadamente 4:1 a 1:4 por volumen, o aproximadamente 2:1 a 1:2 por volumen. En ciertas realizaciones, la relación es de aproximadamente 1:1. Debe entenderse que las relaciones identificadas incluyen valores enteros y no enteros.

En algunas realizaciones, la heterojuntura donante-aceptor se elige entre una heterojuntura mixta, una heterojuntura en volumen, una heterojuntura plana y una heterojuntura híbrida plana-mixta. En ciertas realizaciones, la heterojuntura donante-aceptor es una heterojuntura híbrida plana mixta (PM-HJ). 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 los portadores de carga gratuita en la extensa región combinada de donante-receptor de la estructura PM-HJ cuya tasa está dada por $k_{BM} = \gamma n \cdot p$. Aquí, γ es la constante de recombinación de Langevin, y n (p) es la densidad de electrones libres (orificios). Una segunda pérdida significativa se debe al apagado de excitón polarón en la capa receptora pura. La acumulación de electrón-polarón se ha observado en la interfaz de capa de bloqueo/aceptador que da como resultado un apagado rápido y, por lo tanto, una reducción de la eficiencia cuántica interna (*IQE*). Tenga en cuenta que el apagado de 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 las características de densidad de voltaje de corriente (*J-V*) en el cuarto cuadrante, disminuyendo en última instancia tanto *FF* como *PCE*.

El filtro de electrones bloqueador de excitones dispuesto entre la región fotoactiva y el cátodo puede aumentar la eficiencia de las celdas OPV de doble capa. El material conductor de electrones conduce eficientemente los polarones electrones y el material brecha de energía amplia bloquea los excitones. El apagado del excitón polarón se puede reducir significativamente en las celdas 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 que *V_{OC}* y *FF* permanecieron sin cambios. Las celdas PM-HJ sufren adicionalmente de recombinación bimolecular en la capa fotoactiva mixta. Sin embargo, los filtros (capas mezcladas) de la presente divulgación dan como resultado un campo interfacial reducido con la capa activa debido a su conductividad aumentada en comparación con una capa de regulador de bloqueo convencional limpia. 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 celda.

En algunas realizaciones, el dispositivo comprende además al menos una capa de tapa regulador adicional o capa de capa dispuesta entre el filtro de electrones bloqueador de excitones y el cátodo. En algunas realizaciones, la al menos una capa de tapa tiene un nivel de energía LUMO mayor que, igual o menor a 0.3 eV menor que el LUMO_{EC}, tal como menor a 0.2 eV, para conducir electrones al cátodo. En ciertas realizaciones, el nivel de energía LUMO de la capa de tapa es dentro de 0.5 eV más grande que el LUMO_{EC}, tal como dentro de 0.4 eV más grande, dentro de 0.3 eV más grande o dentro de 0.2 eV más grande. En algunas realizaciones, la capa de tapa tiene un nivel de energía LUMO no más de 0.1 eV más pequeño o más grande que el LUMO_{EC}. En algunas realizaciones, la al menos una capa de tapa se elige entre fullerenos y derivados de fullereno funcionalizados. En algunas realizaciones, la al menos una capa de tapa comprende PTCBI.

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

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

- 5 En algunas realizaciones, la al menos una capa de tapa y el al menos un material de brecha de energía amplia del lado del cátodo comprenden el mismo material.

En algunas realizaciones, el filtro de orificio 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 amplia del lado del ánodo y al menos un material conductor de electrones. El al menos un material de brecha de energía amplia del lado del ánodo tiene:

- 10 - un nivel de energía orbital molecular más alto ocupado ($HOMO_{AS-WG}$) mayor o igual que el $HOMO_{Don}$;
- 15 - un nivel de energía orbital molecular más bajo no ocupado ($LUMO_{AS-WG}$) menor, igual o mayor a 0.3 eV que el $LUMO_{Don}$; y
- una brecha energética $HOMO_{AS-WG}-LUMO_{AS-WG}$ más amplia que una brecha energética $HOMO_{Don}-LUMO_{Don}$.

20 El material conductor de al menos un orificio tiene un nivel de energía orbital molecular más alto ocupado ($HOMO_{HC}$) más pequeño (más cercano al vacío) que, igual o dentro de 0.2 eV más grande (más lejos del vacío) que el $HOMO_{Don}$.

En algunas realizaciones, el $HOMO_{AS-WG}$ es más grande que el $HOMO_{Don}$, tal como al menos 0.2 eV más grande, al menos 0.3 eV más grande, al menos 0.5 eV más grande, al menos 1 eV más grande, al menos 1.5 eV más grande, o al menos 2 eV más grande, y el $LUMO_{AS-WG}$ es más pequeño que el $LUMO_{Don}$, como al menos 0.2 eV más pequeño, al menos 0.3 eV más pequeño, al menos 0.5 eV más pequeño, al menos 1 eV más pequeño, al menos 1.5 eV más pequeño, o al menos 2 eV más pequeño.

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

En algunas realizaciones, el $HOMO_{HC}$ es más pequeño que el $HOMO_{Don}$, tal como dentro de 0.5 eV más pequeño, dentro de 0.4 eV más pequeño, dentro de 0.3 eV más pequeño o dentro de 0.2 eV más pequeño.

En algunas realizaciones, el $HOMO_{HC}$ no es más de 0.1 eV más pequeño o más grande que el $HOMO_{Don}$.

En algunas realizaciones, el $HOMO_{AS-WG}$ es más grande que el $HOMO_{HC}$, tal como al menos 0.2 eV más grande, al menos 0.3 eV más grande, al menos 0.5 eV más grande, al menos 1 eV más grande, al menos 1.5 eV más grande, o al menos 2 eV más grande.

En algunas realizaciones, el $HOMO_{AS-WG}$ es más de 0.2 eV más grande que el $HOMO_{Don}$, tal como más de 0.3 eV más grande, más de 0.5 eV más grande, más de 1 eV más grande, más de 1.5 eV más grande, o Más de 2 eV más grandes.

En algunas realizaciones, el al menos un material de brecha de energía amplia del lado del ánodo comprende un material elegido entre las tetraaril-benzindinas, tales como N,N'-difeniil-N,N'-bis(1-naftil)-1-1'bifeniil-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 oligómeros de los mismos, 9,9-diaril-fluoreno y oligómeros de los mismos, oligofenilenos, espiro-bifenilo y derivados sustituidos de los mismos, y derivados de los mismos.

En algunas realizaciones, 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, tales como subftalocianina de boro (SubPc), naftalocianinas, tintes de merocianina, tintes de boro-dipirometano (BODIPY), tiofenos, tales como poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), polímeros de banda baja, poliacenos y tales como pentacenos, tetraceno, diindenoperileno (DIP), colorantes de escuaraina (SQ), tetrafenildibenzoperiflanteno (DBP) y derivados de los mismos. Los ejemplos de materiales donadores de escuaraina incluyen, entre otros, 2,4-bis[4-(N,N-dipropilamino)-2,6-dihidroxifenil]escuaraina, 2,4-bis[4-(N,N-diisobutilamino)-2,6-dihidroxifenil]escuaraina, 2,4-bis[4-(N,N-difenilamino)-2,6-dihidroxifenil]escuaraina (DPSQ).

En algunas realizaciones, el al menos un material conductor de orificio comprende un material elegido entre las ftalocianinas, como la ftalocianina de cobre (CuPc), la ftalocianina de cloroaluminio (CIAIPc), la ftalocianina de estaño (SnPc), la ftalocianina de zinc (ZnPc) y otras ftalocianinas, subftalocianinas, tales como subftalocianina de boro (SubPc), naftalocianinas, colorantes de merocianina, boro-dipirometano (BODIPY), tintes, tiofenos, tales como poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), polímeros de bajo intervalo de banda, tales como poliacenos de banda baja, tales como los polímeros y tintes de tetraceno, diindenoperileno (DIP), escuaraina (SQ), tetrafenildibenzoperiflanthene (DBP) y derivados de los mismos. Los ejemplos de materiales donadores de escuaraina incluyen, entre otros, 2,4-bis[4-(N,N-diisobutilamino)-2,6-dihidroxifenil] escuaraina, 2,4-bis[4-(N,N-difenilamino)-2,6-dihidroxifenil] escuaraina (DPSQ).

En algunas realizaciones, el al menos un material donante y el al menos un material conductor del orificio comprenden el mismo material. En algunas realizaciones, el al menos un material donante y el al menos un material conductor del orificio comprenden diferentes materiales.

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

En algunas realizaciones, el dispositivo comprende además al menos una capa regulador adicional o capa de tapa dispuesta entre el filtro de orificio de bloqueo de excitones y el ánodo.

15 Los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos divulgados en este documento pueden crecer o colocarse sobre cualquier sustrato que proporcione las propiedades estructurales deseadas. Por lo tanto, en algunas realizaciones, 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 láminas de plástico y metal y el vidrio delgado son ejemplos de materiales de sustrato flexibles. El material y el grosor del sustrato pueden elegirse para obtener las propiedades estructurales y ópticas deseadas.

Los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos de la presente divulgación pueden funcionar, por ejemplo, como dispositivos fotovoltaicos, tales como celdas solares, fotodetectores o fotoconductores.

25 Cuando los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos descritos en el presente documento funcionan como un dispositivo PV, los materiales utilizados en las capas orgánicas fotoconductoras y sus grosores pueden seleccionarse, 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 el presente documento funcionen como fotodetectores o fotoconductores, los materiales utilizados en las capas orgánicas fotoconductoras y sus grosores pueden seleccionarse, por ejemplo, para maximizar la sensibilidad del dispositivo a las regiones espectrales deseadas.

35 Además, 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 uno o ambos electrodos. Una película que comprende 3,4 polietilendioxitiofeno:poliestirenosulfonato (PEDOT:PSS) es un ejemplo de una capa de alisado.

40 Los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos de la presente divulgación pueden existir como un dispositivo en tándem que comprende dos o más subceldas. Una subcelda, como se usa en el presente documento, significa un componente del dispositivo que comprende al menos una heterojuntura donante-aceptor. Cuando una subcelda se usa individualmente como un dispositivo optoelectrónico fotosensible, en general incluye un conjunto completo de electrodos. Un dispositivo en tándem puede comprender material de transferencia de carga, electrodos o material de recombinación de carga o una unión de túnel entre las heterojunturas del donante-aceptor en tándem. En algunas configuraciones de tándem, es posible que las subceldas adyacentes utilicen zonas comunes, es decir, compartidas, de electrodo, de transferencia de carga o de recombinación de carga. En otros casos, las subceldas adyacentes no comparten electrodos comunes o regiones de transferencia de carga. Las subceldas pueden estar conectadas eléctricamente en paralelo o en serie.

50 En algunas realizaciones, la capa de transferencia de carga o la capa de recombinación de carga se puede elegir entre Al, Ag, Au, MoO₃, Li, LiF, Sn, Ti, WO₃, óxido de estaño indio (ITO), óxido de estaño (TO), óxido de estaño y galio (GITO), óxido de zinc (ZO) u óxido de estaño, indio y zinc (ZITO). En otra realización, la capa de transferencia de carga o la capa de recombinación de carga puede estar constituida por nanoclústeres de metal, nanopartículas o nanobarras.

55 Se pueden depositar capas y materiales usando técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, las capas y materiales descritos en este documento pueden depositarse o codepositarse de una solución, vapor o una combinación de ambos. En algunas realizaciones, los materiales orgánicos o las capas orgánicas pueden depositarse o codepositarse mediante el procesamiento de la solución, tal como mediante una o más técnicas elegidas de recubrimiento por rotación, fundición por rotación, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por inmersión, raspado médico, impresión por inyección de tinta, o transferencia de impresión.

En otras realizaciones, los materiales orgánicos se pueden depositar o codepositar usando evaporación al vacío, tal como evaporación térmica al vacío, deposición en fase de vapor orgánico o impresión de chorro de vapor orgánico.

65

Los filtros portadores de carga de bloqueo de excitones de la presente divulgación, que comprenden una mezcla de materiales, pueden fabricarse mediante condiciones de deposición variables. Por ejemplo, la concentración de cada material en la mezcla se puede controlar variando la velocidad de deposición de cada material.

5 Debe entenderse que las realizaciones descritas en el presente documento pueden usarse en relación con una amplia variedad de estructuras. Los dispositivos fotovoltaicos orgánicos funcionales se pueden lograr combinando las diversas capas descritas de diferentes maneras, o las capas se pueden omitir por completo, en función del diseño, el rendimiento y los factores de coste. También se pueden incluir capas adicionales no descritas específicamente. Se pueden utilizar materiales distintos a los específicamente descritos. Los nombres dados a las diversas capas en este documento no pretenden ser estrictamente limitantes.

Además de en los ejemplos, o cuando se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, mediciones analíticas, etc., utilizados en la especificación y las reivindicaciones deben entenderse modificados en todos los casos por el término “acerca de.” De acuerdo con lo anterior, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la especificación y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se buscan obtener mediante la presente divulgación. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse a la luz del número de dígitos significativos y enfoques de redondeo ordinarios.

A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que establecen el amplio alcance de la divulgación son aproximaciones, a menos que se indique lo contrario, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se informan con la mayor precisión posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.

Los dispositivos y métodos descritos en el presente documento se describirán adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes, que están destinados a ser puramente ejemplares.

Ejemplos

30 Ejemplo 1

Se mezclaron C_{60} y batocuproína (BCP) a varias concentraciones para formar un filtro de electrones de bloqueo de excitón. BCP es un material de brecha de energía amplia con energías de singlete (3.17 eV) y triplete (2.62 eV) más altas que C_{60} (singlete de 1.86 eV, triplete de 1.55 eV) y un LUMO (-1.6 eV), lo que hace que BCP sea un dopante inerte y evite transferencia de energía y electrones desde C_{60} . La película dopada C_{60} :BCP bloquea efectivamente los excitones, mientras sigue conduciendo electrones. En base a estas propiedades, las películas dopadas se aplicaron como una capa/filtro de regulación, lo que resultó en un mejor rendimiento del dispositivo en comparación con los dispositivos con otros reguladores.

El efecto del dopaje con BCP sobre la absorción de fullereno se investigó mediante la fabricación de películas C_{60} :BCP a diversas relaciones de volumen. Los espectros de absorción de las películas C_{60} limpias y puras 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 tasas bastante diferentes, como se muestra en el recuadro de la Figura 2. El coeficiente de transición de extinción de Frenkel de 340 nm permitió ajustar a un decaimiento lineal con una fracción C_{60} como lo predice la ley de Beer, lo que refleja la naturaleza monomolecular de esta transición. Curiosamente, el coeficiente de extinción de la absorción de CT intermolecular a 450 nm exhibió una disminución exponencial y se ajustó a la ecuación $\alpha = X^{34}$ donde x es la fracción C_{60} de volumen. Esto implicaba 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 sobre el excitón de CT, suprimiendo su formación incluso a niveles de dopaje modestos.

55 Ejemplo 2

Los dispositivos se fabricaron de la siguiente manera: sustratos de vidrio recubiertos con ITO estampado (el ancho de las rayas estampadas fue de 2 mm, grosor = 150 ± 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 minutos 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 alto vacío. Las tasas de deposición para capas de materiales limpios fueron las siguientes: 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 tasas de deposición para películas dopadas (contenido por volumen de C_{60} :BCP) fueron las 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 deposiciones orgánicas, se colocan máscaras con 2 mm de ancho de tira sobre sustratos de bajo N_2 , y 100 nm de Al cátodo se depositan. El área de los dispositivos era de 4 mm^2 .

Con el fin de observar una fotorrespuesta inequívoca de dispositivos doble capa C_{60} , que se utilizan el material de transporte de orificio de brecha amplia se fabricó N,N' -di-[(1-naftil)- N,N' -difeníl]-1,1'-bifenil)-4,4'-diamina (NPD) como el donante, con la estructura ilustrada en la Figura 3. La capa limpia de C_{60} en la interfaz D/A estaba destinada a preservar la termodinámica y la cinética de la separación de carga para que todos los cambios observados entre los dispositivos que estén relacionados con la mayor parte de las películas dopadas en lugar de los efectos interfaciales.

Las características de corriente-voltaje (J-V) bajo iluminación AM1.5G simulada con intensidad de 1 sol (100 mW/cm^2) y las curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) de los dispositivos se muestran en la Figura 3. A medida que la concentración de dopado de la capa C_{60} : BCP aumentó de 1:0 a 1:2, la corriente de cortocircuito (J_{sc}) disminuyó en 1.7 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 Tabla 1. Esta disminución se debió a la caída de la fotorrespuesta de C_{60} , como se refleja en las mediciones de EQE, mientras que el circuito abierto (V_{oc}) permaneció en gran medida sin cambios en 0.87 ± 0.01 y la tasa de ocupación (FF) aumenta de 0.45 ± 0.01 a 0.49 ± 0.01 cuando la fracción de C_{60} disminuyó. 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 ocurrió más rápidamente que la respuesta en longitudes de onda más cortas que 400 nm. El impacto del excitón 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 aumentaba la concentración de dopaje de BCP en la capa mezclada estaba en marcado contraste con las de Menke et al., J. Nat. Mater. 2012, donde la dilución de SubPc con el material UGH2 de brecha energética amplia dio como resultado un aumento significativo en la fotocorriente. Para el caso de SubPc, Menke demostró que el aumento de la fotocorriente se debió al aumento en la longitud de difusión del excitón provocado 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 desintegración no radiactiva en la película dopada. El contraste entre estos resultados puede explicarse examinando el origen de los excitones involucrados en los dos sistemas. En SubPc, se formaron excitones monomoleculares de Forster. En la dilución, la pérdida de absorción fue lineal, mientras que las ganancias en la longitud de difusión del excitón fueron exponenciales. Por el contrario, en C_{60} , se formó un número significativo de excitones multimoleculares de CT. En la dilución, esto condujo a una disminución exponencial en la formación de excitones CT que superó cualquier ganancia en la longitud de difusión. Debido al hecho de que la función de absorción de CT en C_{60} reside en un área de alta irradiancia solar, el rendimiento general del dispositivo disminuyó.

Mientras que los dispositivos mixtos tienen una fotocorriente más baja, el 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 disminuyera con la dilución C_{60} indicaba que las películas mixtas podían transportar electrones de manera eficiente. El V_{oc} inalterado y el aumento de FF combinados con la disminución de J_{sc} dieron como resultado una caída de eficiencia de conversión de potencia (η) 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 un candidato atractivo para una capa regulador.

Tabla 1: Datos de rendimiento del dispositivo

Dispositivo	Relación (A:B) /Grosor (nm)		$J_{sc}(\text{mA/cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	FF	η (%)
C40: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 se muestra en la Figura 4, se fabricó de acuerdo con el método de fabricación divulgado en el Ejemplo 2. La Figura 4 muestra las curvas J-V de dispositivos bajo una iluminación solar AM1.5 G y un gráfico de la eficiencia cuántica externa en función de la longitud de onda, con la estructura del dispositivo en el recuadro. ($x = 10 \text{ nm}$ (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)		$J_{sc}(\text{mA/cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	FF	η (%)
NPD/ C_{60} (C_{60} :BCP (1:1:))/ C_{60}	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 se muestra en la Figura 5, se fabricó de acuerdo con el método de fabricación divulgado en el Ejemplo 2. La Figura 5 muestra las curvas J-V de dispositivos bajo una iluminación solar AM1.5G y una gráfica de la eficiencia cuántica externa en 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 ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
C ₆₀ /(C ₆₀ :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, como se muestra en la Figura 6 (recuadro inferior). Los OPV que contienen una capa BCP:C₆₀ de 10 nm de grosor intercalada entre dos capas C₆₀ (una tiene un grosor x ≤ 35 nm y la otra tiene un grosor [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 BCP:C₆₀ y C₆₀ limpias 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. El J_{sc} disminuyó de 6.2 ± 0.3 mA/cm² a 4.1 ± 0.2 mA/cm² a medida que la capa BCP:C₆₀ se movía 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 C₆₀ disminuyó a medida que disminuyó el grosor de la capa C₆₀ limpia de adyacente a la interfaz D/A (D20 a D23 en la Tabla 4). Estos datos sugirieron que BCP: C₆₀ evita que los excitones generados en la película C₆₀ adyacente al electrodo metálico se difundan a la interfaz D/A donde puede producirse la disociación en cargas libres. Por el contrario, la capa mezclada no impide el transporte de carga, como se infiere de la constante y alta FF = 0.72 ± 0.01 y V_{oc} = 0.94 ± 0.01 V. Aumentar el grosor de la capa adyacente C₆₀ a la interfaz D/A desde x = 5 nm a 35 nm aumentó la eficiencia de conversión de energía bajo 1 sol, iluminación AM 1.5G de 2.7 ± 0.1% a 4.1 ± 0.1%.

Tabla 4: Datos de rendimiento del dispositivo

Dispositivo	Relación (A:B) /Grosor (nm)		J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
C ₆₀ /(C ₆₀ :BCP(1:1)) /C ₆₀	5/10/35	D20	4.1	0.92	0.72	2.7
	15/10/25	D21	4.8	0.94	0.73	3.3
	25/10/15	D22	5.6	0.94	0.73	3.8
	35/10/5	D23	6.2	0.94	0.71	4.2

Ejemplo 6

Un dispositivo, que se muestra en la Figura 7, se fabricó de acuerdo con el método de fabricación divulgado en el Ejemplo 2. La Figura 7 muestra las curvas J-V de dispositivos bajo iluminación AM1.5G de un sol con el recuadro que muestra las características de los dispositivos y la eficiencia cuántica externa en función de la longitud de onda con el recuadro que muestra la estructura del dispositivo. Estos dispositivos compararon el rendimiento de la capa de regulación mezclada cubierta con una capa adicional para mejorar la recolección de carga en una sola capa de regulador PTCBI limpia.

Ejemplo 7

Un dispositivo, como se muestra en la Figura 8, se fabricó de acuerdo con el método de fabricación divulgado en el Ejemplo 2. La Figura 8 muestra la eficiencia cuántica externa bajo polarización aplicada (+0.5 V discontinuo, -1 V sólido) normalizado a EQE a cero polarización para varias capas de regulador. Estos datos demostraron que la capa de regulador mezclado redujo la dependencia de polarización del dispositivo, lo que ilustra una disminución en la acumulación de carga en la interfaz de capa/regulador activa, disminuyendo en consecuencia la cantidad de apagado de excitón polarón.

Ejemplo 8

El mecanismo por el cual la capa mezclada bloquea los excitones puede pensarse de manera estadística, donde una reducción en la densidad de estados disponibles en la capa dopada reduce la velocidad de transferencia de excitones. En la capa mezclada hay un número significativamente reducido de estados a los que la energía puede transferir, bloqueando efectivamente su progreso. El efecto del cambio en la densidad de estados se modeló mediante una simulación de Monte Carlo, cuyos resultados se pueden ver en la Figura 9. En el modelo, los excitones se generaron aleatoriamente en una película limpia adyacente a una película mixta. Para simular la difusión, los excitones luego se

movieron a través de una caminata aleatoria durante un número determinado de pasos y se registró su posición final. Se suponía que los excitones se transferían únicamente a través del salto del vecino más cercano. En la interfaz entre las capas dopadas y ordenadas, la probabilidad de saltar entre capas fue escalada por el número relativo 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 regulador. En el caso de una reducción del 50% en los sitios en el regulador, que correspondía al caso de un excitón Frenkel de C_{60} acercándose a un regulador de 1:1 C_{60} :BCP, solo se transfirió el 20% de los excitones. Con una reducción del sitio del 80%, simulando el caso de un excitón CT que se acerca a un regulador de 1:1 C_{60} :BCP, se transfirieron menos del 5% de los excitones. Estas simulaciones demostraron que el regulador dopado bloqueaba los excitones bastante bien incluso cuando solo se consideraban los medios estadísticos.

Ejemplo 9

Como se muestra en la Figura 10, los espectros de extinción normalizados de C_{70} cubiertos con diferentes capas de regulador se trazaron como una función de la longitud de onda en el gráfico superior. Estos datos demostraron que la energía del excitón 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} tapado (excitado a 450 nm) con apagado(NPD), bloqueo (BCP) y capas de regulador mezcladas.

Ejemplo 10

Como se muestra en la Figura 11, los espectros EQE de dispositivos cubiertos con varias capas de regulador (en la parte superior) y curvas J-V de dispositivos con una iluminación AM1.5G de 0.8 sol (en la parte inferior) ilustraron la mejora en el rendimiento debido a la inclusión del compuesto regulador en comparación con otras capas de regulador.

Ejemplo 11

El uso de un regulador compuesto por C_{60} exploró el:BCP y se comparó su rendimiento con el de los reguladores previamente desarrollados, BCP y PTCBI, y en reguladores compuestos donde C_{60} : BCP estaba cubierto con BCP o PTCBI. En estos dispositivos, la capa activa estaba compuesta por DPSQ/ C_{60} . En la Figura 12 se muestran arquitecturas J-V, EQE y de dispositivos, y los datos asociados se muestran en la Tabla 5. La V_{OC} de los dispositivos permaneció constante a 0.95 ± 0.01 V, independiente del regulador. El dispositivo cubierto con regulador PTCBI de 10 nm (D13), exhibió el más pequeño J_{SC} de 7.1 ± 0.1 mA/cm² debido a la absorción óptica parasitaria del PTCBI.²⁰ A diferencia de PTCBI, los otros reguladores con grosores de 10 nm, BCP (D11) y C_{60} :BCP (D12), no absorbieron, lo que resultó en un aumento de J_{SC} a 7.5 ± 0.1 mA/cm² y 7.6 ± 0.1 mA/cm², respectivamente. Las capas de regulador compuesto con un grosor de 15 nm, C_{60} : BCP/PTCBI (D14) y C_{60} : BCP/BCP (D15), tenían una incluso mayor J_{SC} de 8.1 ± 0.1 mA/cm² y 8.3 ± 0.1 mA/cm², respectivamente. Las mediciones de EQE demostraron que los cambios en la fotocorriente se debieron a una variación en la respuesta de C_{60} y el modelado óptico que utiliza el formalismo⁹ de la matriz de transferencia confirmó que el aumento en J_{SC} en la transición de 10 nm a 15 nm de regulador se debió a efectos ópticos. También se produjeron cambios significativos en el FF entre dispositivos. Los dispositivos con BCP, D11 y D15 exhibieron los FF más pequeños de 0.64 ± 0.01 y 0.65 ± 0.01 , respectivamente. El regulador compuesto solo por C_{60} :BCP (D12) tenía un FF ligeramente mejor de 0.66 ± 0.01 . Los dispositivos cubiertos con PTCBI, D13 y D14, exhibieron los FF más grandes de 0.68 ± 0.01 y 0.71 ± 0.01 , respectivamente. Debido al aumento en la fotocorriente y FF, la eficiencia de conversión de potencia del regulador C_{60} : BCP/PTCBI fue mayor en $5.3 \pm 0.1\%$ en comparación con $5.0 \pm 0.1\%$ para C_{60} : BCP/BCP, $4.8 \pm 0.1\%$ para C_{60} : BCP, $4.8 \pm 0.0 = 1\%$ para PTCBI, y $4.8 \pm 0.1\%$ para BCP.

La diferencia en FF entre las capas de regulador podría explicarse examinando el EQE bajo polarización aplicada y capacidad de respuesta (R) en función de la intensidad de la iluminación. La Figura 13 representa el EQE para los dispositivos con varias capas de regulador bajo una polarización de -1 V normalizado a su EQE de 0 V. La señal de C_{60} , entre 400 nm y 550 nm, se moduló mediante la aplicación de polarización externa, mientras que la respuesta DPSQ, entre 600 nm y 825 nm, se mantuvo constante. El efecto de la capa de regulación podría verse en la magnitud de la desviación del EQE de polarización cero. Para el dispositivo con un regulador de 10 nm BCP (D11), la dependencia del voltaje fue más significativa, mientras que fue menor para 10 nm de regulador de C_{60} :BCP (D12).

El dispositivo cubierto con 10 nm C_{60} :BCP/5 nm BCP (D15) experimentó una dependencia de voltaje menor que 10 nm BCP (D11). Esto se debió a dos factores. Primero, la capa BCP era más delgada, reduciendo el número de electrones atrapados. En segundo lugar, como se muestra arriba, la capa C_{60} : BCP bloqueó la difusión de los excitones hacia la C_{60} interfaz: BCP/BCP mientras transportaba electrones. Esto evitó que los excitones interactuaran con los electrones atrapados en la interfaz C_{60} : BCP/BCP.

El regulador PTCBI (D13) de 10 nm permitió el transporte isoenergético de electrones desde C_{60} debido a su alineación LUMO. Al mismo tiempo, la interfaz PTCBI/Ag no formó dipolos ni barreras energéticas para la extracción de carga. 10 nm C_{60} :BCP/5 nm PTCBI (D14), funcionó de manera similar al tiempo que evitó que los excitones llegaran al PTCBI.

El apagamiento del excitón inducido por excitón de Polarón se evidenció adicionalmente al examinar la capacidad de respuesta en función de la intensidad de iluminación mostrada en la Figura 13. Adaptativamente 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 actual 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 incrementó de 1 W/m² (0.0 1 sol) a 100 W/m² (1 sol). La naturaleza no lineal de la desintegración fue consistente con el apagado del excitón inducido por el excitón polarón, donde el aumento de la intensidad de la iluminación resultó en un aumento de la población de excitones y polarones. Los otros reguladores empleados en D12, D13 y D14 exhibieron un pequeño cambio en la capacidad de respuesta en función de la intensidad de la iluminación, lo que demuestra que se suprimió el apagado de excitón inducida por excitón polarón.

Tabla 5: Datos de rendimiento del dispositivo

Dispositivo	Relación (A:B) /Grosor (nm)		J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
BCP	10	D11	7.5	09.5	0.65	4.8
C ₆₀ :BCP	10	D12	7.6	09.5	0.66	4.8
PTCBI	10	D13	7.1	09.5	0.71	4.5
C ₆₀ :BCP/PTCBI	10/5	D14	8.1	09.5	0.68	5.3
C ₆₀ BCP/BCP	10/5	D15	8.3	09.5	0.64	5.0

Ejemplo 12

Para probar las propiedades de bloqueo de excitón de C₆₀:BCP, los dispositivos que contienen una capa intercalada dopada de C₆₀ entre dos capas C₆₀ limpias se fabricaron con un donante absorbente rojo (2,4-bis[4-(N,N-difenilamino)-2,6-dihidroxifenil]escuaraina) (DPSQ)^{20, 21} (Figura 14). El grosor total de las películas C₆₀ limpias y C₆₀: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 disminuyó significativamente de 6.2 ± 0.1 mA/cm² a 4.1 ± 0.1 mA/cm² ya que el grosor de la capa C₆₀ limpia adyacente a la interfaz D/A disminuyó de 35 nm a 5 nm (o la capa C₆₀:BCP se movió hacia la interfaz D/A). Esta tendencia también se puede ver en los espectros EQE donde la respuesta de C₆₀ disminuyó a medida que disminuyó el grosor de la capa C₆₀ limpia de adyacente a la interfaz D/A (D16 a D19). Estos resultados demostraron claramente que C₆₀:BCP actuó como una capa de bloqueo de excitones al bloquear de manera efectiva los excitones generados en la película C₆₀ limpia adyacente al electrodo metálico para difundirlos a la interfaz D/A para cargar por separado. En contraste con 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. El V_{oc} también permaneció constante en 0.94 ± 0.01. En general, al aumentar el grosor de la capa C₆₀ limpia adyacente a la interfaz D/A de 5 nm a 35 nm, se aumentó 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 _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
C ₆₀ /(C ₆₀ :BCP(1:1))/C ₆₀	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 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 dispositivos con diversas capas de regulación en función de la longitud de onda. Estos dispositivos demostraron la mejora del rendimiento debido a la inclusión de la capa de regulador mixta.

Ejemplo 14

La figura 16 muestra curvas J-V bajo iluminación AM1.5G de un sol en la parte superior e inferior de un gráfico de la eficiencia cuántica externa de dispositivos con varias capas de regulador que contienen diversas relaciones de C₆₀ a BCP. Estos dispositivos demostraron una relación de mezcla óptima de 1:1 por volumen.

Ejemplo 15

Los dispositivos se fabricaron con la siguiente estructura: sustrato de vidrio/100 nm de ITO/10 nm MoO₃/ 54nm 1:8 DBP:C₇₀/ Regulador/100 nm Ag. La Figura 17 muestra J-V para iluminación con iluminación AM1.5G simulada a 1 sol (arriba a la izquierda) y EQE (arriba a la derecha) y parámetros de eficiencia extraídos (abajo) para celdas OPV mixtas

planas con capas activas que comprenden una relación de volumen relativamente gruesa de 1:8 de DBP y una capa limpia de C₇₀. La relación de grosor y volumen de BPhen:C₇₀ para cada regulador se proporciona en la tabla. La mejor tasa de ocupación y eficiencia fue para dispositivos con el regulador mezclado 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 heterojuntura mixtos o en volumen.

Ejemplo 16

Los dispositivos se fabricaron con la siguiente estructura: sustrato de vidrio/100 nm de ITO/5 nm MoO₃/25 nm 1:8 DBP:C₇₀/ Regulador/100 nm Ag. La Figura 18 muestra J-V para iluminación con iluminación AM1.5G simulada a 0.7 soles (superior izquierda) y EQE (superior derecha) y parámetros de eficiencia extraídos (inferior) para celdas OPV mixtas planas con capas activas que comprenden una relación de volumen relativamente delgada de 1:8 de DBP y una capa limpia de C₇₀ y varios reguladores. La relación de grosor y volumen del BCP:C₇₀ para cada regulador se proporciona en la tabla. La mejor tasa de ocupación y eficiencia fueron para dispositivos con el regulador mezclado 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 heterojuntura mixtos o en masa y podría producir factores de llenado excepcionales en dispositivos de capa mezclada.

Ejemplo 17

Los dispositivos se fabricaron con estructuras identificadas en la Figura 19. El dispositivo en la Figura 19(a) tenía la estructura ITO/MoO₃/DPSQ/C₆₀/C₆₀: BPhen (x)/BPhen/Al. El dispositivo en la Figura 19(b) tenía la estructura ITO/MoO₃/ DPSQ/C₆₀/C₆₀: BCP (x)/BPhen/Al. El dispositivo en la Figura 19(c) tenía la estructura ITO/MoO₃/DPSQ/C₆₀/C₆₀: UGH2 (x)/BPhen/Al. La Figura 19 muestra la curva EQE y J-V para dilución con BPhen, CBP y UGH2. Se observó una mejora en todos los casos, lo que confirma que la reducción de la acumulación de carga en interfaz C₆₀/Regulador resultó en una mejora.

Ejemplo 18

Las celdas OPV se cultivaron por evaporación térmica al vacío (VTE) a una presión base de 2×10^{-7} torr sobre sustratos de vidrio pre-recubiertos 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 zona ultravioleta durante 10 minutos. MoO₃ Se obtuvo de Acros Organics, C₆₀ de Materials and Electrochemical Research Corp., BPhen y DBP de Luminescence Technology Corp., y C₇₀ de SES Research. DBP, C₆₀ y C₇₀ se purificaron una vez mediante sublimación por gradiente térmico.

Las capas de MoO₃ y BPhen se hicieron crecer a una velocidad de 0.1 nm/s, DBP y C₇₀ se depositaron conjuntamente usando una velocidad de deposición de DBP de 0.02 nm/s y una velocidad de deposición C₇₀ de 0.16 nm/s para lograr una relación de 1:8. El regulador BPhen:C₆₀ mezclado se cultivó depositando conjuntamente BPhen y C₆₀ cada uno a una velocidad de 0.05 nm/s creando una mezcla 1:1. Posteriormente se depositó un cátodo de Ag de 100 nm de grosor 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 cm²). Después de la fabricación, los dispositivos se transfirieron a una guantera cargada con N₂ de ultra-alta pureza para la medición de las *J-V* características y *EQE*. Durante la medición, solo el dispositivo probado estaba bajo iluminación mientras que otros dispositivos se mantuvieron en la oscuridad. Las intensidades del simulador solar se calibraron utilizando una celda de referencia de Si rastreada por NREL, y *J_{sc}* se corrigió por falta de coincidencia espectral. El *EQE* en función de la longitud de onda (*λ*) 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 incertidumbres en la intensidad de la luz y la calibración espectral.

Las celdas HJ mezcladas se cultivaron por evaporación térmica al vacío (VTE) con la estructura: MoO₃ (10 nm)/DBP: C₇₀ (54 nm, relación de volumen 1:8)/Regulador/Ag (100 nm). Se emplearon dos capas de regulador diferentes: BPhen de 8 nm de grosor (control) y capa mezclada BPhen:C₆₀ de 10 nm de grosor en una relación 1:1 (en volumen) cubierta con una capa de BPhen de 5 nm de grosor. La Figura 20 muestra las características de J-V y los espectros de EQE de dispositivos HJ mixtos que emplean reguladores 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 AM1.5G simulada, 1 sol (factor de desajuste espectral = 1.00 ± 0.01), como anteriormente. Las celdas con el regulador de filtro electrónico 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 regulador compuesto se muestra en la Figura 20(a) (indicada 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 flexión 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. De acuerdo con lo anterior, el campo a través de las capas activas se redujo a medida que se redistribuía el voltaje, aumentando el tiempo de extracción de carga y, por lo tanto, el tiempo de residencia de electrones y orificios en la heterointerfaz de donador aceptor donde tuvieron la oportunidad de recombinarse. En el caso del regulador compuesto, la alta

conductividad de la mezcla 1:1 de BPhen: C₆₀ 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 una mayor campo eléctrico en la región DBP:C₇₀ mezclada. Esto a su vez condujo a un apagado bimolecular reducido y, en consecuencia, a un aumento de *FF* y *EQE* en longitudes de onda entre $\lambda = 400$ nm y 550 nm, como se muestra en la Figura 20(b).

5 Ambas celdas mostraron *EQE* casi idéntico a $\lambda < 400$ nm y $\lambda > 550$ nm (véase la Figura 20(b)). En $\lambda < 400$ nm, la absorción de la región fotoactiva disminuyó en la celda reguladora compuesta como resultado de la absorción parasitaria en el regulador BPhen:C₆₀ mezclado mientras que la eficiencia cuántica interna (*IQE*) aumentó debido a la recombinación bimolecular reducida. En general, el *EQE* de la celda reguladora compuesta fue casi igual a la celda de control. A $\lambda > 550$ nm, el pico de potencia óptica absorbida y el pico de distribución de carga se desplazaron hacia el ánodo, ya que los excitones generados en la región DBP:C₇₀ mezclada se disociaron casi inmediatamente en cargas. Esto redujo la población de orificios en la interfaz DBP:C₇₀/BPhen (cerca del lado del cátodo) donde los electrones se acumularon en la celda de control, al tiempo que mejoraba la extracción de orificios. La separación espacial de los orificios y los electrones a longitudes de onda de excitación más largas redujo la recombinación bimolecular en la celda de control, lo que también condujo a la *EQE* casi idéntica.

Para comprender la función de la recombinación bimolecular, se investigó la capacidad de respuesta (*R*) para ambas celdas en función de la intensidad de la luz (*I*). Se encontró que la celda de control tenía una disminución monótonica en *R* con *I*, de $R = 12.7 \pm 0.4$ A/W a $I = 0.6$ sol, a 11.8 ± 0.3 A/W a $I = 2.7$ soles, mientras que, para la celda de regulador compuesta, *R* cayó solo 0.2 A/W en el mismo rango de intensidades (ver 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. Tanto J_G como J_{MM} son linealmente proporcionales a *I*, mientras que $J_{BM} \propto \gamma \cdot n \cdot p$ o $b I^2$, donde γ es el coeficiente de Langevin y *b* es una constante. Por lo tanto, $R = J_{SD}/I = R_0 - \beta \cdot I$, donde R_0 es la capacidad de respuesta en ausencia de recombinación bimolecular. Los ajustes lineales a este análisis (líneas discontinuas, Figura 21) produjeron $R_0 = 12.9$ A/W para ambas celdas. La misma intersección para ambas celdas a intensidad de luz cero sugirió que ambas celdas OPV tenían las mismas capacidades de respuesta que $I \rightarrow 0$ en ausencia de recombinación bimolecular. Sin embargo, β para el control fue cuatro veces mayor que el de la celda con el regulador compuesto. La β más pequeña para la celda reguladora compuesta sugirió que la recombinación bimolecular era solo el 25% de la de la celda control, lo que indica que las concentraciones de electrones y orificios habían disminuido, en promedio, en un 50% debido al aumento del campo eléctrico en la región mixta. Este campo interno más amplio a través de la heterojuntura en la celda reguladora compuesta en comparación con el control para una polarización externa dada resultó en una extracción de carga mejorada y, por lo tanto, un más alto *FF*.

35 Las propiedades de transporte de carga del regulador compuesto se investigaron adicionalmente mediante simulaciones tridimensionales de Monte Carlo de la capa, programadas en Matlab. El regulador se modeló como una distribución aleatoria de las moléculas BPhen y C₆₀ en una red cúbica, con el transporte de electrones atribuido al salto del vecino más cercano entre las moléculas C₆₀. En este modelo, se descuidaron las interacciones colúmbicas entre las cargas y se supuso que los sitios de la red 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 medio de extracción para las cargas inyectadas en un lado de la capa de regulador. Luego se calculó la movilidad de la capa a partir de la relación entre el tiempo de extracción y el campo eléctrico, normalizada estableciendo la movilidad de campo cero de los electrones en la C₆₀ capa limpia al valor experimental de 5.1×10^{-2} cm²/V · s. Para un regulador mezclado 1:1, el modelo predijo una movilidad efectiva de 4.7×10^{-3} cm²/V · s, solo un orden de magnitud menor que el del C₆₀ limpio. En comparación, la película BPhen pura tenía una movilidad de electrones significativamente menor de 1.9×10^{-5} cm²/V · s, lo que condujo a la acumulación de carga en la interfaz del regulador que promovió el apagado.

50 El modelo se probó examinando las predicciones para diferentes grosores de un regulador mezclado 1:1, con resultados en la Figura 22(a). Se encontró una relación lineal entre el tiempo de extracción (correspondiente a la movilidad de la película) a un voltaje dado y el grosor de las capas mezcladas, lo que se tradujo en un aumento lineal de la resistencia en serie, suponiendo una densidad de carga constante (es decir, una intensidad de iluminación constante). Se ajusta a los datos experimentales para OPV DBP:C₆₀ de regulador mezclado se muestran en la Figura 22(a), recuadro. Ahora, una capa ordenada de BPhen que conducía electrones a través de estados de defectos inducidos durante la deposición de metal, lo que conduce a una relación superlineal entre el grosor y la resistencia. En contraste, la resistencia del regulador mezclado aumentó linealmente con un grosor incluso de hasta 20 nm, lo que sugiere que los electrones en el regulador mezclado fueron conducidos predominantemente por el C₆₀ en la mezcla.

60 Se investigó experimentalmente la eficacia de bloqueo de excitones usando los espectros de excitación de fotoluminiscencia (PL) de película C₇₀ de 40 nm de grosor de una cubierta con una mezcla 1:1 de BPhen: C₆₀ en cuarzo. Al comparar la intensidad de PL de la capa depositada sobre la superficie de la mezcla en estudio con la de una capa de bloqueo o apagado "perfectamente", se pudo determinar la importancia relativa de estos procesos. Para esto, por lo tanto, se usó una capa de BPhen o N,N'-difeníl-N,N'-bis(1-naftil)-1-1'bifenil-4,4'diamina (NPD) de 8 nm de grosor como referencia, capas de bloqueo o apagado de excitón perfectamente, respectivamente. La intensidad PL del regulador mezclado fue casi idéntica a la intensidad encontrada para la referencia de bloqueo (ver Figura 22(b)), lo que demuestra que la capa BPhen:C₆₀ mezclada podría bloquear eficientemente los excitones. Dado que la mezcla

BPhen:C₆₀ tenía una movilidad de electrones relativamente alta, la capa de regulador mezclada podía separar espacialmente los excitones y los polarones que actuaban como un filtro eficaz, lo que conducía a una reducción del apagado del excitón polarón dentro de la capa de fullereno puro.

5 Ejemplo 19

10 Las celdas OPV con una heterojuntura mixta plana híbrida (PM-HJ) se fabricaron de acuerdo con el experimento divulgado en el Ejemplo 18. DBP y C₇₀ se emplearon como donantes y aceptores, respectivamente en celdas OPV. Las celdas OPV tenían una estructura de dispositivo de óxido de indio y estaño (ITO)/MoO₃ (10 nm)/DBP: C₇₀ (54 nm, relación 1:8 en vol.)/C₇₀ (9 nm)/Regulador/Ag (100 nm). Se emplearon tres capas de regulador en las diferentes celdas en el DBP:C₇₀ PM-HJ OPV: (1) batofenantorlina (BPhen) de 8 nm de grosor (control); (2) capa de mezcla BPhen: C₆₀ de 10 nm de grosor en relación 1:1; y (3) el mismo regulador mezclado que (2) cubierto con una capa BPhen limpia de 5 nm de grosor.

15 La Figura 23 muestra las características de densidad de corriente frente a voltaje (J-V) y la eficiencia cuántica externa, EQE, espectros que comparan el rendimiento para dispositivos que emplean las estructuras de capa de regulación (1) - (3), con un resumen en la Tabla 7.

20 Tabla 7: Rendimiento de dispositivo de celdas OPV PH-HJ con varias capas de regulador

Dispositivo	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE(%) 1 sol. AM1.5G	Factor de discrepancia espectral
Control	0.91 ± 0.01	13.8 ± 0.4	0.56 ± 0.01	7.1 ± 0.2	0.99
Solo regulador mezclado	0.91 ± 0.01	12.8 ± 0.3	0.62 ± 0.01	7.2 ± 0.2	0.99
Regulador mezclado + BPhen	0.93 ± 0.01	13.2 ± 0.4	0.66 ± 0.01	8.1 ± 0.4	1.00

25 La celda de control tenía FF = 56% y corriente de cortocircuito J_{sc} = 13.8 ± 0.4 mA/cm², comparable o marginalmente mejor que los resultados anteriores.¹ Por lo tanto, la celda de control mostró una eficiencia de conversión de potencia, PCE = 7.1 ± 0.2% bajo iluminación AM1.5G simulada, 1 sol. En comparación con la celda de control, la celda con solo un filtro BPhen: C₆₀ (1:1) a una relación tenía un voltaje de circuito abierto (similar V_{oc}) = 0.91 ± 0.01 V, pero un FF aumentado = 62 ± 1%, lo que se debió a la reducción del apagado de polarón-excitón.^{2,3} Sin embargo, J_{sc} = 12.8 ± 0.3 mA/cm², que fue un poco más pequeño debido a la reducción del EQE para λ < 420 nm y λ > 550 nm, como se muestra en la Figura 23(b). En general, el PCE aumentó ligeramente a 7.2 ± 0.2% bajo iluminación de 1 sol.

30 La celda OPV con un regulador de compuesto BPhen: C₆₀/BPhen tenía FF = 66 ± 1%, una mejora del 18% en comparación con el control. Además, V_{oc} aumentó de 0.91 ± 0.1 V para el control a 0.93 ± 0.1 V para la celda con un regulador BPhen:C₆₀/BPhen. Sin embargo, J_{sc} disminuyó a 13.2 ± 0.4 mA/cm², una reducción del 5% en comparación con el control. En general, la celda OPV con un regulador BPhen:C₆₀/ BPhen exhibió un PCE = 8.1 ± 0.4% bajo iluminación AM1.5G simulada, 1 sol, un aumento del 14% en comparación con la celda de control.

35 En la Figura 24, la eficiencia de absorción, η_A, de las regiones fotoactivas orgánicas (es decir, capa mezclada DBP:C₇₀ y la capa de recubrimiento C₇₀ limpia) se calculó utilizando el método de matriz de transferencia,^{4,5} y la eficiencia cuántica interna (IQE) para ambas celdas. La absorción de la celda reguladora tapada disminuyó entre λ = 350 nm a 500 nm debido a la absorción del regulador mezclado BPhen:C₆₀, como se describió anteriormente.³ En λ > 500 nm, el regulador mezclado era transparente y, por lo tanto, dos celdas tenían espectros de absorción casi idénticos.

40 De manera similar, el IQE aumentó para la celda con un regulador BPhen:C₆₀/ BPhen entre λ = 350 nm a 550 nm en comparación con la celda de control. Por ejemplo, IQE para la celda con un regulador BPhen:C₆₀/ BPhen tenía EQE ~ 90% entre λ = 350 nm y λ = 500 nm, alcanzando ~100% a λ = 430 nm, lo que indica que cada fotón absorbido se convirtió en carga portadores recogidos por los electrodos.

45 Se estudió la capacidad de respuesta (R) y PCE para la celda filtrada BPhen:C₆₀/BPhen y el control como funciones de intensidades de luz que varían de 0.4 soles a 2.7 soles (Figura 25). La capacidad de respuesta de la celda de control disminuyó monotónicamente con la intensidad, de R = 14.9 ± 0.4 A/W a 0.4 sol a 13.0 ± 0.4 A/W a 2.7 soles, mientras que la celda filtrada permaneció sin cambios en este mismo rango de concentración solar. La celda de control también mostró una reducción gradual de PCE que la intensidad de la luz aumentó como se muestra en la Figura 25 debido a una disminución monótona de la capacidad de respuesta. El PCE de la celda con un regulador BPhen: C₆₀/BPhen aumentó ligeramente al máximo a 1 sol, luego comenzó una reducción gradual a mayor intensidad de luz debido a una disminución de FF, probablemente provocada por la recombinación bimolecular mejorada a alta intensidad de luz .

El grosor de la capa de regulador mezclada en celdas PM-HJ DBP: C₇₀ con un regulador BPhen:C₆₀/ BPhen también se varió. Las características de J-V bajo 1 iluminación solar y los EQE espectros dese muestran en la Figura 26 y el rendimiento del dispositivo se resume en la Tabla 8.

5 Tabla 8: Rendimiento de dispositivo de células OPV con capa de regulador mezclada para diferentes grosores

Regulador	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE(%) 1 sol, AM1.5G	Factor de discrepancia espectral	R _s (Ω·cm ²)
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

10 J_{sc} disminuyó monótonamente a medida que aumentaba el grosor del regulador mezclado. Como se muestra en la Figura 26(b), la EQE disminuyó a través del espectro visible a medida que aumentaba el grosor de la capa mezclada. V_{oc} aumentó ligeramente de 0.91 ± 0.01 V para la celda sin capa de regulador mezclado a 0.93 ± 0.01 V para la celda con regulador mezclado de 10 nm de grosor y permaneció estable para capas de regulador mezclado más gruesas. FF aumentó de 0.56 ± 0.01 para la celda de control a 0.66 ± 0.01 V para un regulador mezclado de 10 nm de grosor y luego se redujo gradualmente para un regulador mezclado más grueso, como resultado de una mayor resistencia en serie como se muestra en la Tabla 8.

15 Mientras tanto el transporte de carga a través de la capa de regulación mezclada utilizando una simulación tridimensional Monte-Carlo del transporte de salto vecino más cercano en una red cúbica, con la capa mezclada modelada como una distribución aleatoria de moléculas C₆₀ y BPhen, se modelaron. Se descuidó la interacción colúmbica 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 utilizando las expresiones de Miller-Abrahams. Durante cada etapa de tiempo del modelo, la carga escogió un vecino más cercano al azar para saltar, ponderado por la probabilidad de salto relativa. Si el sitio elegido contenía una molécula de BPhen, la carga en cambio permaneció estacionaria para ese paso. El comportamiento de las cargas en las capas mezcladas y ordenadas fue idéntico.

20 La mediana de los tiempos de extracción para diferentes grosores se calculó inyectando cargas en un lado de una red simulada de sitios de 100x100 y midiendo el tiempo para que las cargas escapen del lado opuesto bajo campos eléctricos. La Figura 27 muestra el tiempo medio de extracción frente al campo eléctrico en función del grosor de la capa mezclada. Para un grosor dado de capa mezclada, el campo eléctrico aceleró el transporte de carga en la capa mezclada, reduciendo así el tiempo medio de extracción a medida que aumentaba el campo eléctrico. A medida que aumentaba el grosor del regulador mezclado, la carga tardaba más en viajar a través de la capa mezclada. Por lo tanto, el tiempo medio de extracción se hizo más largo a medida que aumentó el grosor de la capa mezclada.

35 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 celdas PM-HJ con diferentes grosores de capas mezcladas. Las movilidades de la capa mezclada 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 4.7x10⁻³ cm²/ V·s, con una dependencia del campo de extracción 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 prevista de la capa de regulador mezclado 1:1 fue solo un orden de magnitud menor que el C₆₀ puro, relativamente alto para los orgánicos. , que explicaba cómo estas capas podían extraer eficientemente las cargas de la capa lavada. Como se mostró en simulaciones anteriores, estas capas fueron eficientes para bloquear excitones, lo que condujo a la separación espacial de excitones y polarones que suprimieron el apagado.

45 Ejemplo 20

Los dispositivos, como se muestra en la Figura 28, se fabricaron como se ilustra. La estructura completa era sustrato de vidrio/ITO (100 nm)/MoO₃ (100 nm)/Regulador 1/DBP (20 nm)/C₆₀ (40 nm)/Regulador 2/Ag (100 nm) donde Regulador 1 y Regulador 2 y los parámetros de eficiencia medidos correspondientes se muestran en la Tabla 9. La Figura 28(a) muestra J-V para iluminación bajo 1-1 iluminación AM1.5G simulada por el sol con recuadro que muestra NPD, y (b) muestra la eficiencia cuántica externa para celdas OPV con capas activas compuestas de DBP y C₆₀ y varios reguladores.

Tabla 9: Parámetros de eficiencia de medición para celdas OPV con capa activa DBP:C₆₀ y varios reguladores

Dispositivos (regulador 1/Regulador 2)	J _{SC} (mA/cm ²)	V _{OC} (V)	FF (%)	PCE (%)
Ref	-5.5	0.92	0.64	3.22
NPD(10nm)/BCP(10nm)	-7.9	0.91	0.54	3.87
NDP(10nm)/BCP:C ₆₀ (10nm, 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(10nm, 1:1)/BCP:C ₆₀ (10nm, 1:1)	-6.6	0.93	0.57	3.53

5 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 limpia de NPD como filtro dio como resultado un aumento significativo en J_{SC} acompañado de una caída en FF. El uso de un filtro compuesto por una mezcla 1:1 de DBP con NPD sirvió para mejorar la FF en comparación con el uso de NPD solo, mientras que todavía mejora J_{SC} en comparación con el dispositivo de referencia. Junto con un filtro de electrones en el cátodo, el filtro de orificio NDP: DBP resultó en un aumento del 10% en PCE.

10

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico que comprende:

5 dos electrodos (110) en relación superpuesta que comprenden un ánodo (140) y un cátodo (140);

una región fotoactiva que comprende al menos un material donante y al menos un material aceptor dispuesto entre los dos electrodos para formar una heterojuntura donante-aceptor, en el que el al menos un material aceptor tiene un nivel de energía orbital molecular no ocupado más bajo ($LUMO_{Acc}$) y un nivel más alto nivel de energía orbital molecular ocupado ($HOMO_{Acc}$), y el al menos un material donante tiene un nivel de energía orbital molecular más bajo ocupado ($LUMO_{don}$) y un nivel de energía orbital molecular más alto ocupado ($HOMO_{Don}$); y

un filtro de electrones bloqueador de excitones dispuesto entre el cátodo y el al menos un material aceptor, en el que el filtro de electrones comprende una mezcla que comprende al menos un material de intervalo de energía amplia del lado del cátodo y al menos un material conductor de electrones, y en el que el al menos un material de brecha de energía ancha del lado del cátodo tiene:

- un nivel de energía orbital molecular más bajo no ocupado ($LUMO_{CS-WG}$) menor o igual que el $LUMO_{Acc}$;

20 - un nivel de energía orbital molecular más alto ocupado ($HOMO_{CS-WG}$) mayor que, igual o dentro de 0.3 eV más pequeño que el $HOMO_{Acc}$; y

- una brecha energética $HOMO_{CS-WG}-LUMO_{CS-WG}$ más amplia que una brecha energética $HOMO_{Acc}-LUMO_{Acc}$;

25 en el que el al menos un material conductor de electrones tiene un nivel de energía orbital molecular no ocupado más bajo ($LUMO_{EC}$) mayor que, igual o dentro de 0.2 eV más pequeño que el $LUMO_{Acc}$;

en el que 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, un primer nivel de energía HOMO o LUMO es "mayor que" 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 dos niveles de energía orbitales son "iguales" entre sí si sus energías coinciden con el décimo lugar decimal; y

35 en el que la mezcla comprende al menos un material de brecha de energía amplia del lado del cátodo y el al menos un 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 el que el $HOMO_{CS-WG}$ es más grande que el $HOMO_{Acc}$, y el $LUMO_{CS-WG}$ es más pequeño que el $LUMO_{Acc}$; o

40 en el que el $LUMO_{EC}$ es igual al $LUMO_{Acc}$; o

en el que el $LUMO_{EC}$ es más grande que el $LUMO_{Acc}$; o

45 en el que el $LUMO_{CS-WG}$ es más pequeño que el $LUMO_{EC}$, opcionalmente en donde el $LUMO_{CS-WG}$ es más de 0.2 eV más pequeño que el $LUMO_{Acc}$.

3. El dispositivo de la reivindicación 1, en el que el al menos un material de brecha de energía amplia 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, benceno sustituido con alquilo o arilo, trifenileno, trifenilenos sustituidos con aza, oxidiazoles, triazoles, aril-bencimidazoles, adamantano, tetraarilmetano, 9,9-dialquil-fluoreno y oligómeros de los mismos, 9,9-diaril-fluoreno y oligómeros de los mismos, espiro-bifenilo, corannuleno, alquil o arilo sustituido corannuleno y derivados de los mismos; o en el que el al menos un material aceptor comprende un material elegido entre subftalocianinas, subnaftalocianinas, complejos de dipirrina, complejos BODIPY, perilenos, naftalenos, fullerenos, derivados de fullereno funcionalizados y derivados de los mismos; opcionalmente en el que el al menos un material aceptor comprende un material elegido entre fullerenos y derivados de fullereno funcionalizados; o en el que el al menos un material conductor de electrones comprende un material elegido entre subftalocianinas, subnaftalocianinas, complejos de dipirrina, complejos BODIPY, perilenos, naftalenos, fullerenos, derivados de fullereno funcionalizados y derivados de los mismos; opcionalmente en el que el al menos un material conductor de electrones comprende un material elegido entre fullerenos y derivados de fullereno funcionalizados, opcionalmente en el que el al menos un material conductor de electrones comprende un material elegido entre C_{60} y C_{70} .

4. El dispositivo de la reivindicación 1, en el que el al menos un material aceptor y el al menos un material conductor de electrones comprenden el mismo material, opcionalmente en el que el mismo material es un fullereno o un derivado de fullereno funcionalizado, opcionalmente en el que el mismo material es C_{60} o C_{70} ; o

en el que 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.

5 5. El dispositivo de la reivindicación 1, en el que la mezcla comprende al menos un material de brecha de energía amplia del lado del cátodo y el al menos un material conductor de electrones en una relación que varía de 4:1 a 1:4 en volumen; opcionalmente

10 en el que la relación del al menos un material de brecha de energía amplia del lado del cátodo a al menos un material conductor de electrones está en un intervalo de 2:1 a 1:2 en volumen.

6. El dispositivo de la reivindicación 1, que comprende además al menos una capa de tapa dispuesta entre el filtro de electrones bloqueador de excitones y el cátodo; opcionalmente

15 en el que la al menos una capa de tapa y el al menos un material de brecha de energía amplia del lado del cátodo comprenden el mismo material, o

20 en el que la al menos una capa de tapa y el al menos un material conductor de electrones comprenden el mismo material, o

en el que la al menos una capa de tapa, el al menos un material conductor de electrones y el al menos un material aceptor comprenden el mismo material.

25 7. El dispositivo de la reivindicación 1, en el que la heterojuntura donante aceptor se elige entre una heterojuntura en volumen, una heterojuntura plana, una heterojuntura mezclada y una heterojuntura mezclada plana; opcionalmente

en el que la heterojuntura donante-aceptor es una heterojuntura mezclada plana.

30 8. El dispositivo de la reivindicación 1, que comprende, además:

un filtro de orificio de bloqueo de excitón dispuesto entre el ánodo y el al menos un material donante, en el que el filtro de orificio comprende una mezcla que comprende al menos un material de brecha de energía amplia del lado del ánodo y al menos un material conductor de un orificio, y en el que el al menos un material de brecha de energía amplia del lado del ánodo tiene:

35 - un nivel de energía orbital molecular más alto ocupado ($HOMO_{AS-WG}$) mayor o igual que el $HOMO_{Don}$;

40 - un nivel de energía orbital molecular más bajo no ocupado ($LUMO_{AS-WG}$) más pequeño, igual o dentro de 0.3 eV más grande que el $LUMO_{Don}$; y

- una brecha energética $HOMO_{AS-WG}-LUMO_{AS-WG}$ más amplia que una brecha energética $HOMO_{Don}-LUMO_{Don}$;

45 y en el que el material conductor de al menos un orificio tiene un nivel de energía orbital molecular más alto ocupado ($HOMO_{HC}$) más pequeño, igual o dentro de 0.2 eV más grande que el $HOMO_{Don}$.

9. El dispositivo de la reivindicación 8, en el que el $HOMO_{AS-WG}$ es más grande que el $HOMO_{Don}$, y el $LUMO_{AS-WG}$ es más pequeño que el $LUMO_{Don}$, o

50 en el que el $HOMO_{HC}$ es igual al $HOMO_{Don}$; o

en el que el $HOMO_{HC}$ es más pequeño que el $HOMO_{Don}$; o

en el que el $HOMO_{AS-WG}$ es más grande que el $HOMO_{HC}$; o

55 en el que el $HOMO_{AS-WG}$ es más de 0.2 eV más grande que el $HOMO_{Don}$.

10. El dispositivo de la reivindicación 3, 4 o 6, en el que el al menos un material de brecha de energía amplia del lado del cátodo comprende un material elegido entre BCP y BPhen.

60 11. El dispositivo de la reivindicación 1, que comprende además al menos una capa de tapa dispuesta entre el filtro de electrones bloqueador de excitones y el cátodo, en el que la al menos una capa de tapa comprende un material que tiene un nivel de energía LUMO mayor que, igual o dentro 0.3 eV más pequeño que el $LUMO_{EC}$; opcionalmente en el que la al menos una capa de tapa comprende PTCBI, un fullereno o un derivado de fullereno funcionalizado.

12. El dispositivo de la reivindicación 1, que comprende además al menos una capa de tapa dispuesta entre el filtro de electrones de bloqueo de excitones y el cátodo, en el que la al menos una capa de tapa comprende un material elegido entre BCP, BPhen, UGH-2 y CBP.
- 5 13. El dispositivo de la reivindicación 4, en el que el al menos un material aceptor comprende un material elegido entre C_{60} y C_{70} , el al menos un material de intervalo de energía amplia del lado del cátodo comprende un material elegido entre BCP y BPhen, y el al menos un material conductor de electrones comprende un material elegido entre C_{60} y C_{70} .
- 10 14. El dispositivo de la reivindicación 13, que comprende además al menos una capa de tapa dispuesta entre el filtro de electrones bloqueador de excitones y el cátodo, en el que la al menos una capa de tapa comprende un material elegido entre BCP y BPhen.
- 15 15. El dispositivo de la reivindicación 13, que comprende además al menos una capa de tapa dispuesta entre el filtro de electrones bloqueador de excitones y el cátodo, en el que la al menos una capa de tapa comprende BPhen, el al menos un material aceptor comprende C_{70} , el al menos un material de brecha de energía amplia del lado del cátodo comprende BPhen, y el al menos un material conductor de electrones comprende C_{60} .

DISPOSITIVO A

<u>140</u>	ELECTRODO
<u>130</u>	DONANTE/ACEPTOR
<u>120</u>	DONANTE/ACEPTOR
<u>115</u>	FILTROS DE ELECTRONES/ORIFICIO DE BLOQUEO DE EXCITONES
<u>110</u>	ELECTRODO

FIG. 1A

DISPOSITIVO B

<u>140</u>	ELECTRODO
<u>135</u>	EXCITON-BLOCKING ELECTION/HOLE FILTER
<u>130</u>	DONANTE/ACEPTOR
<u>120</u>	DONANTE/ACEPTOR
<u>115</u>	FILTROS DE ELECTRONES/ORIFICIO DE BLOQUEO DE EXCITONES
<u>110</u>	ELECTRODO

FIG. 1B

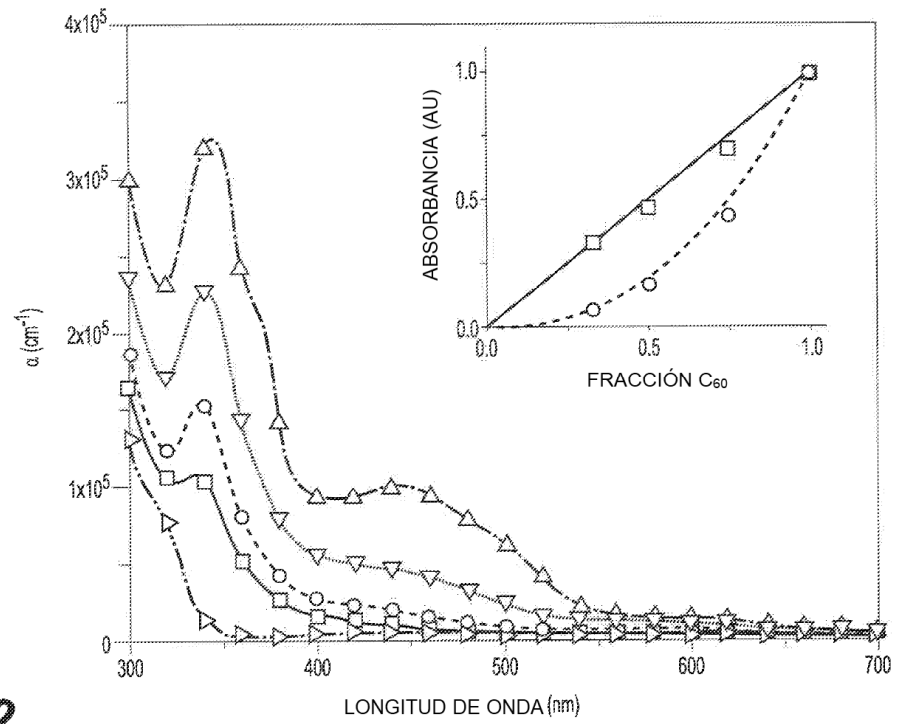


FIG. 2

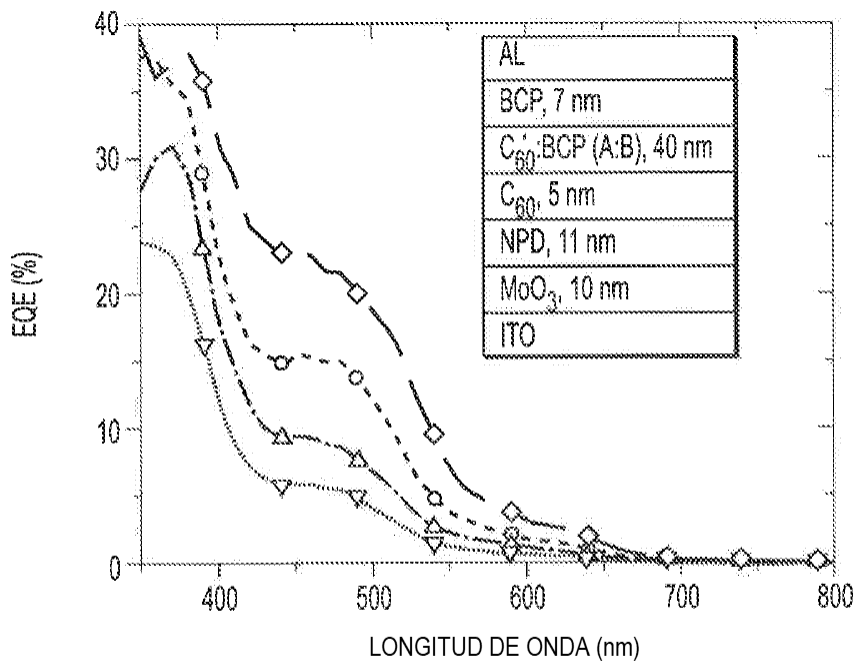
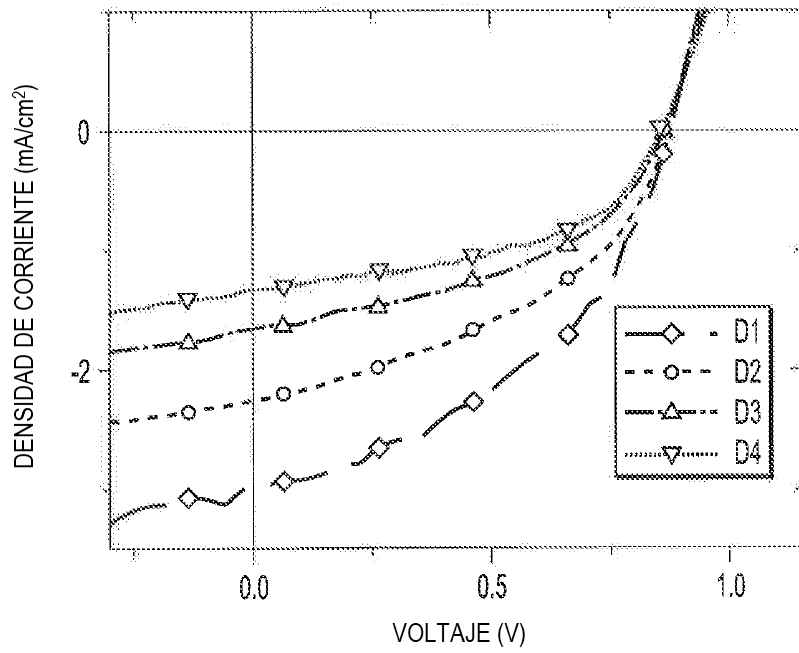


FIG. 3

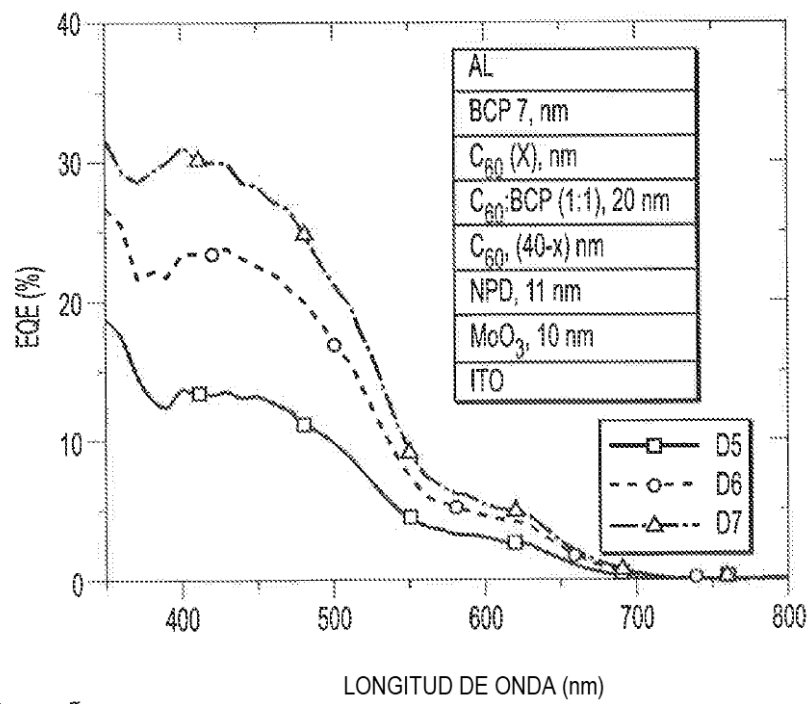
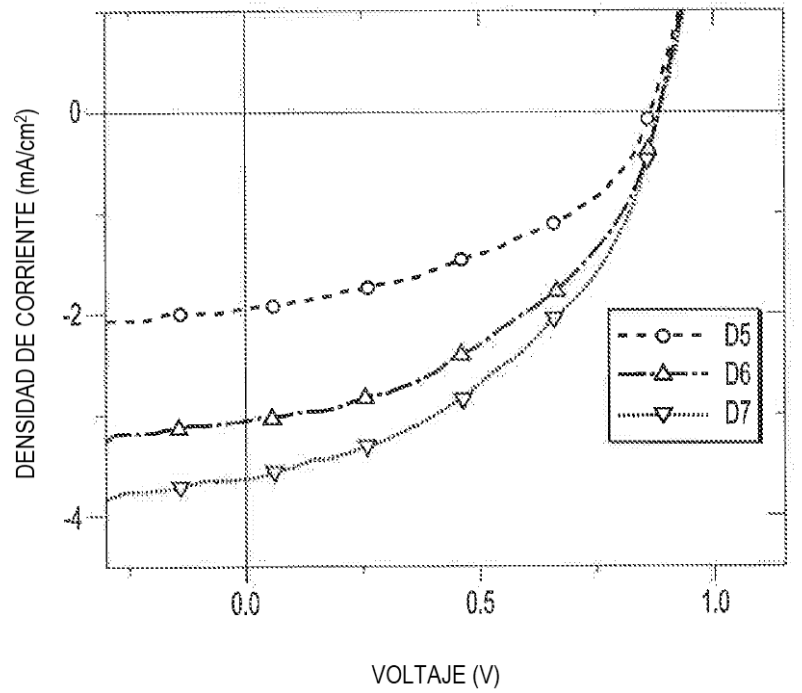


FIG. 4

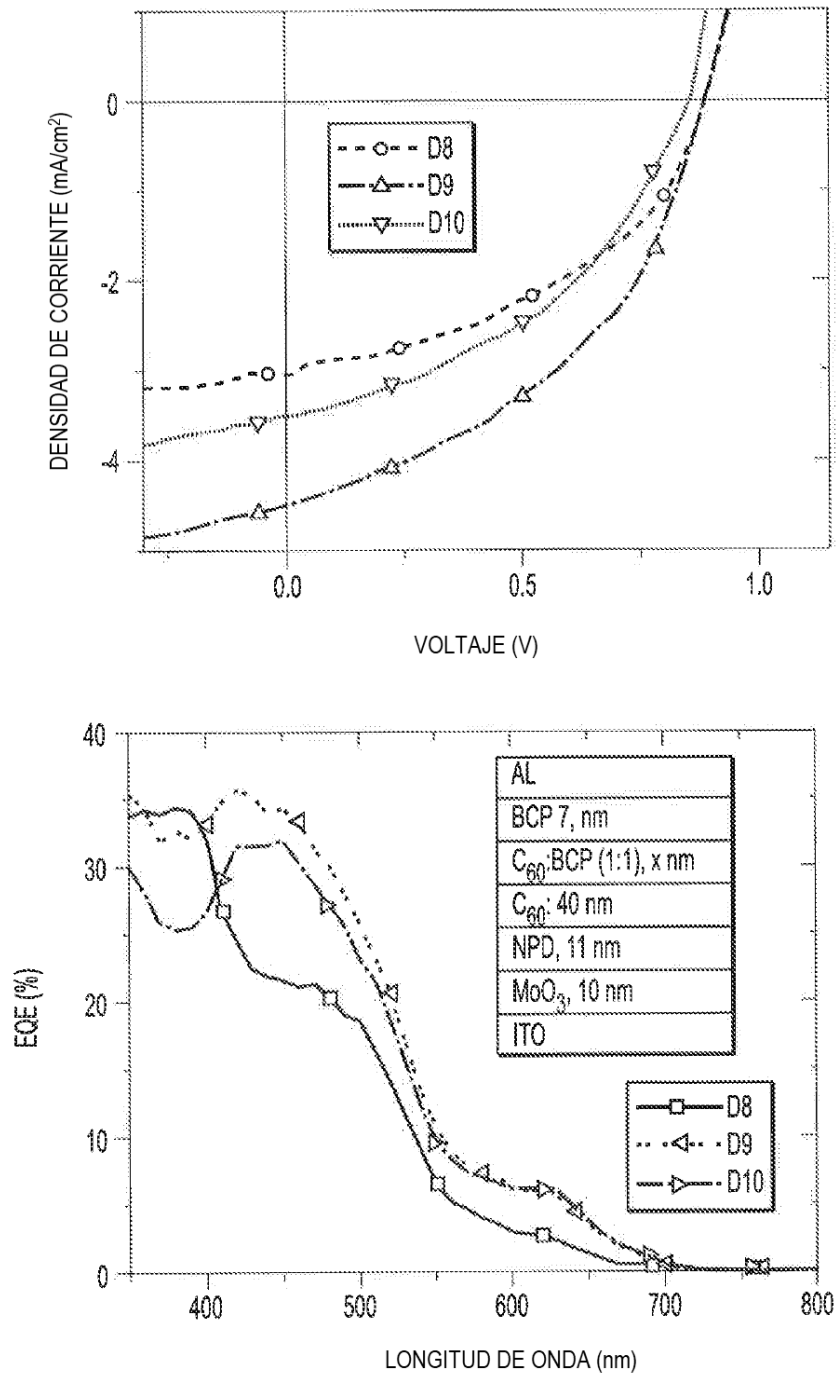


FIG. 5

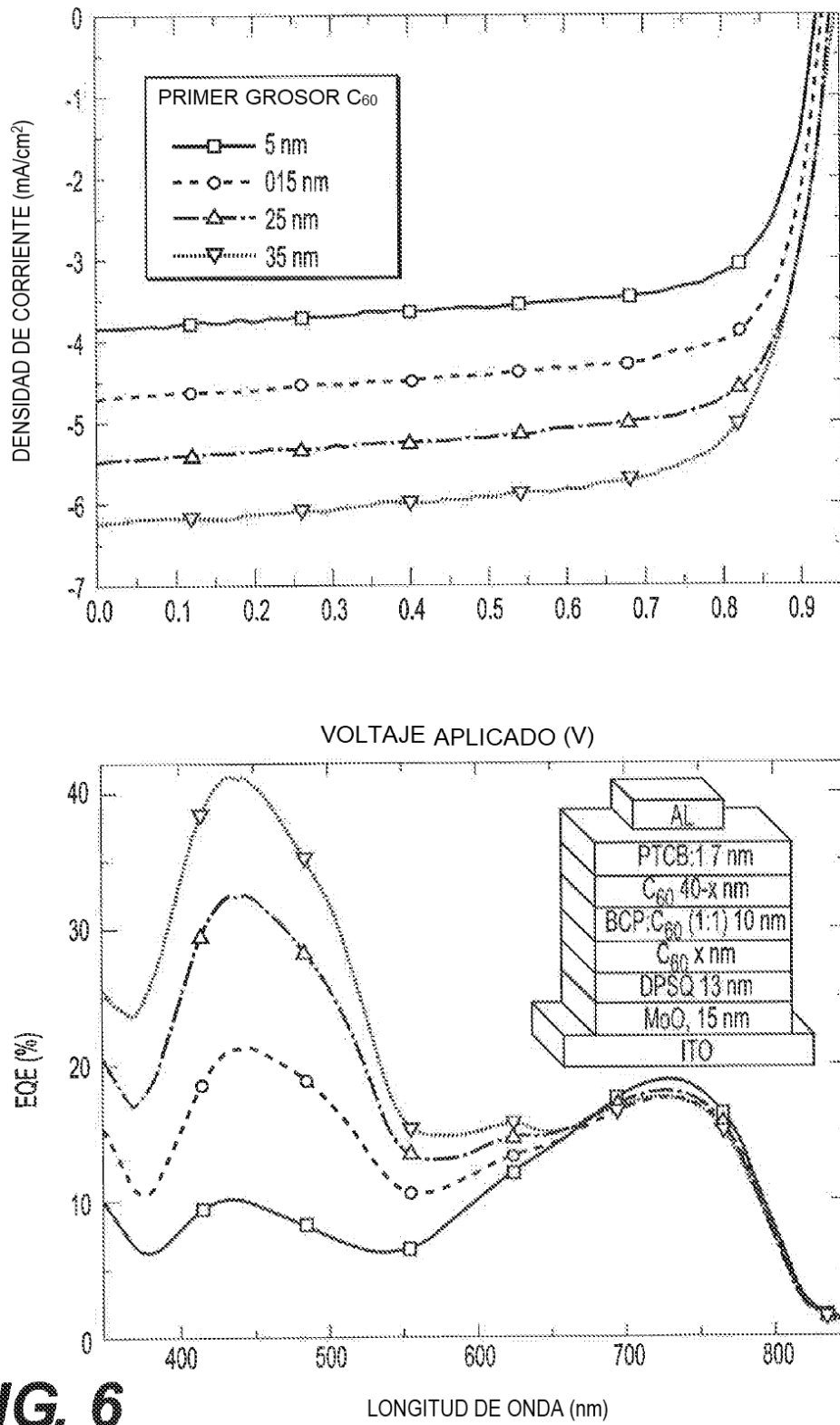


FIG. 6

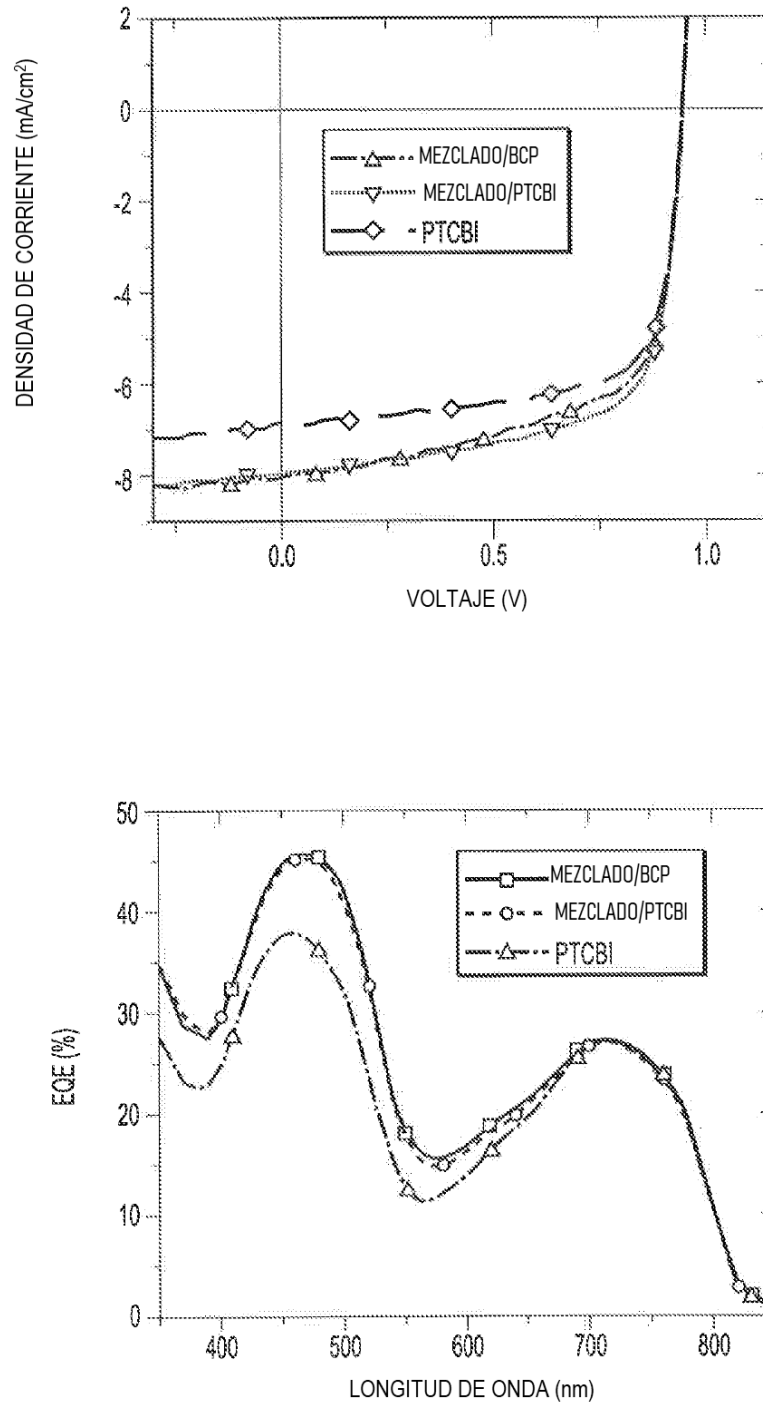


FIG. 7

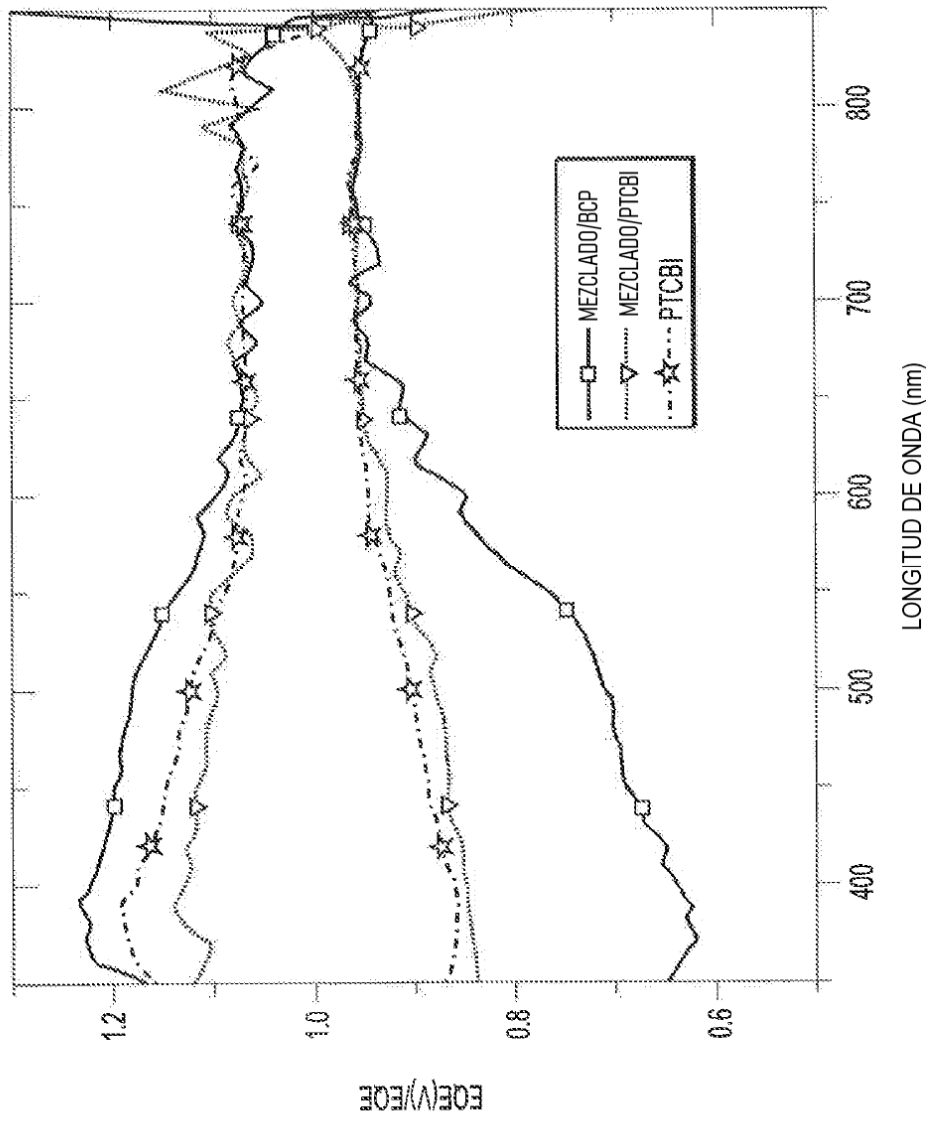


FIG. 8

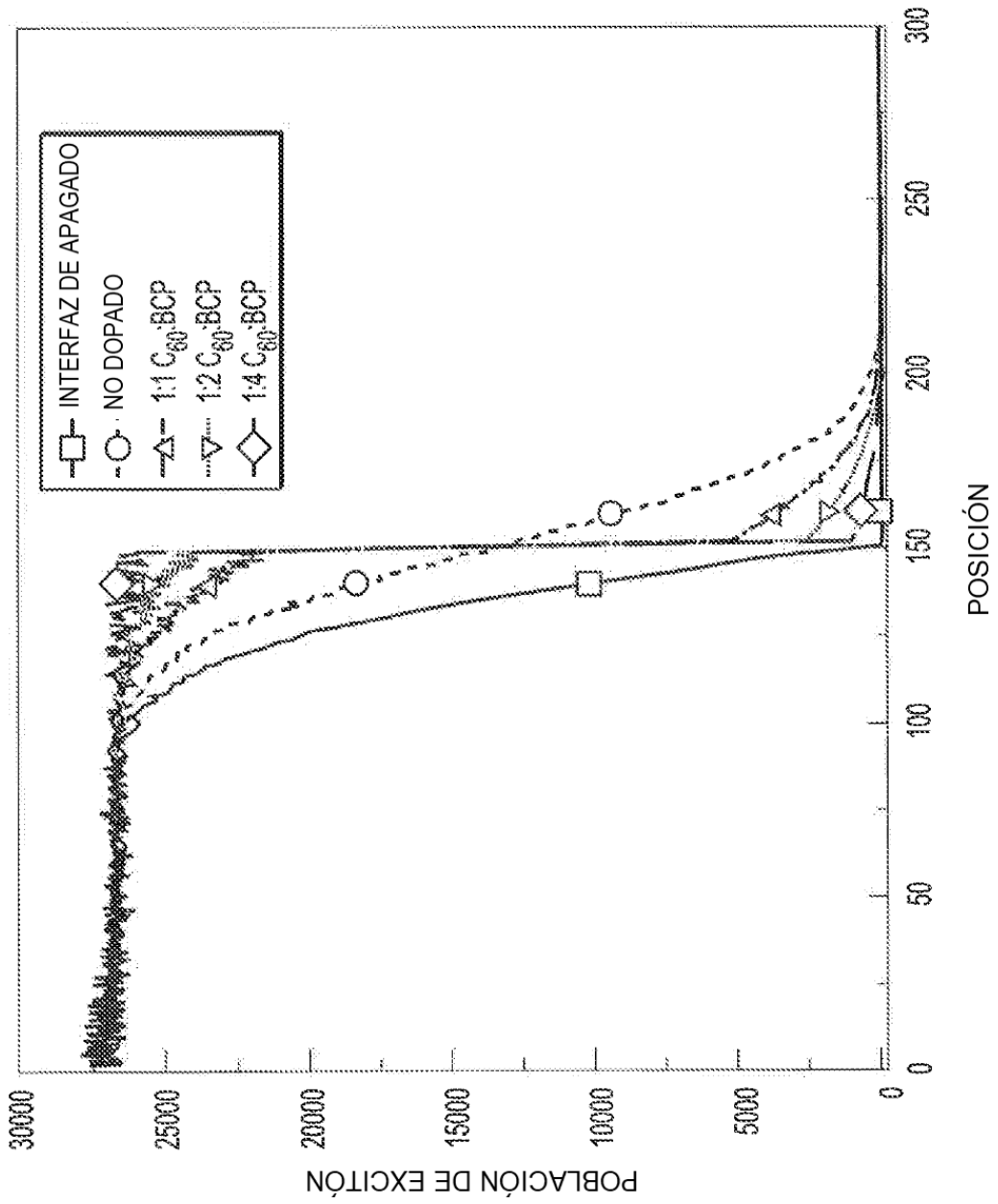


FIG. 9

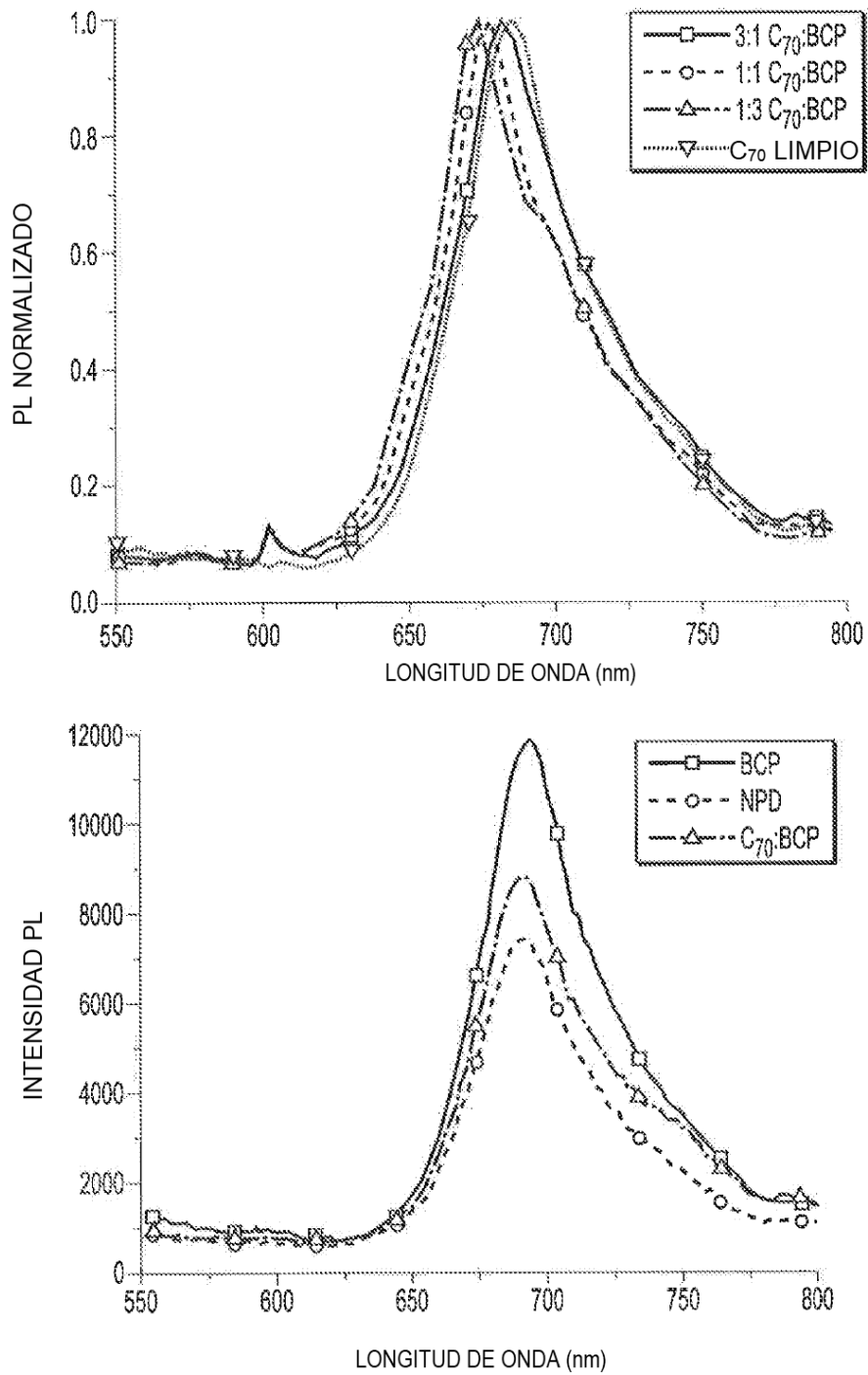


FIG. 10

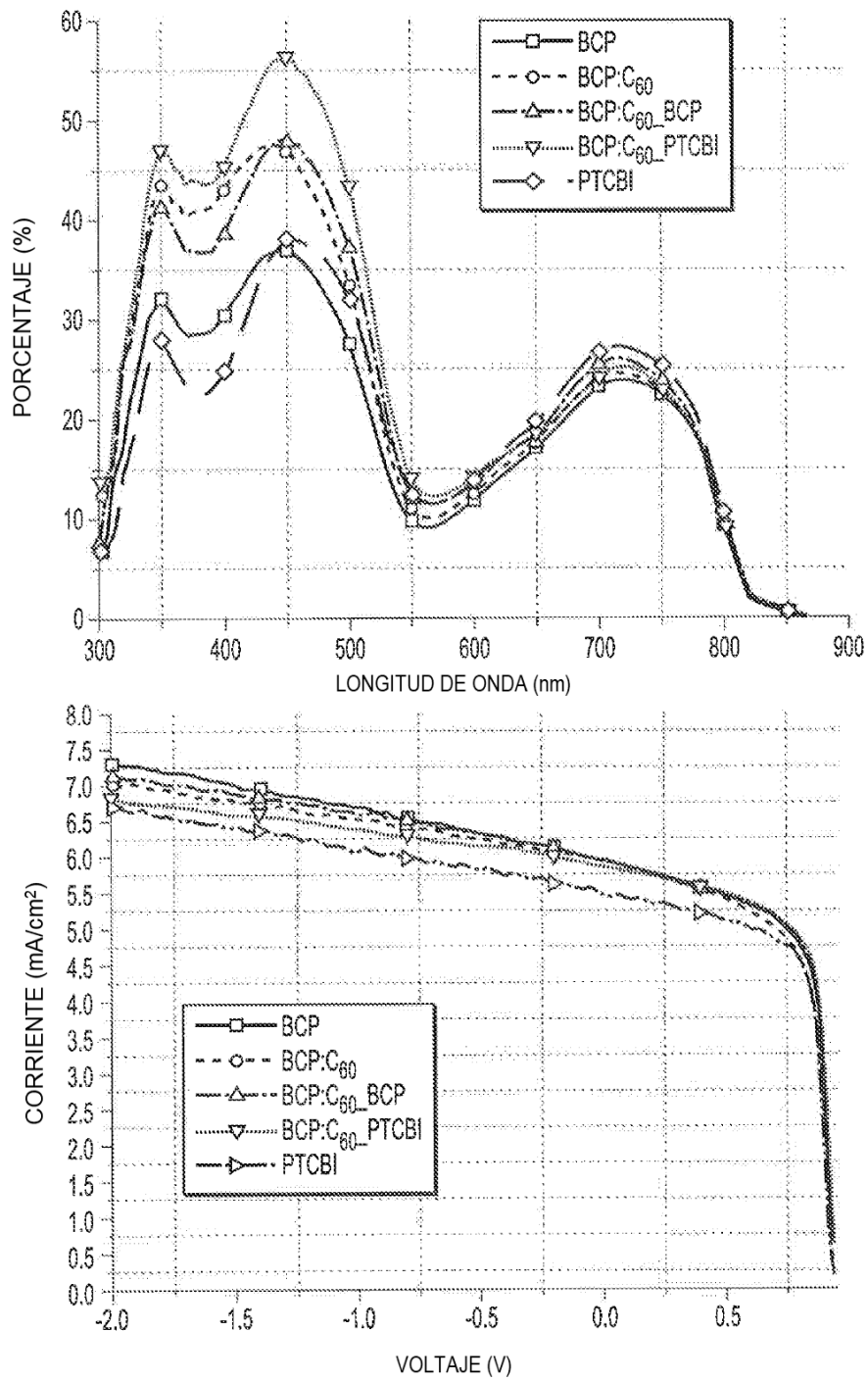


FIG. 11

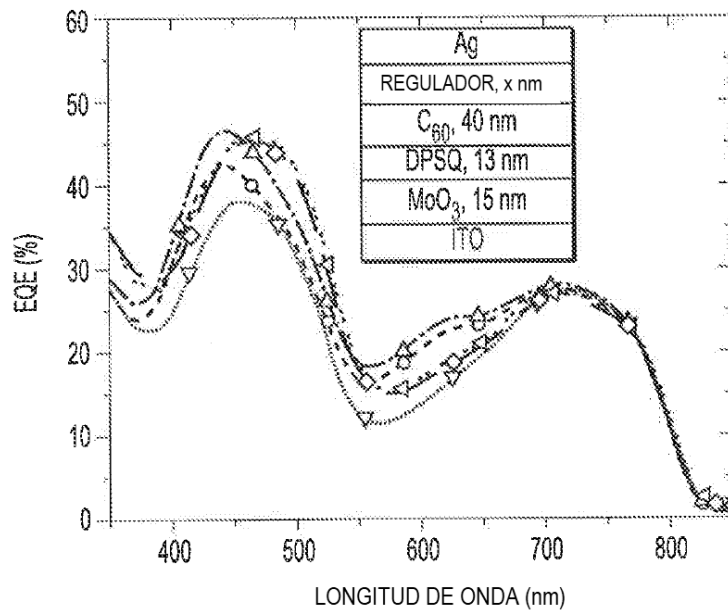
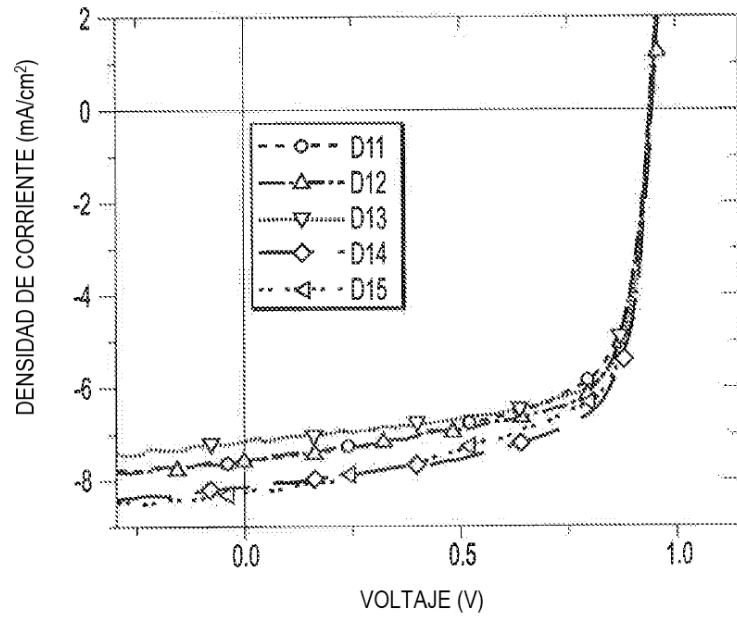


FIG. 12

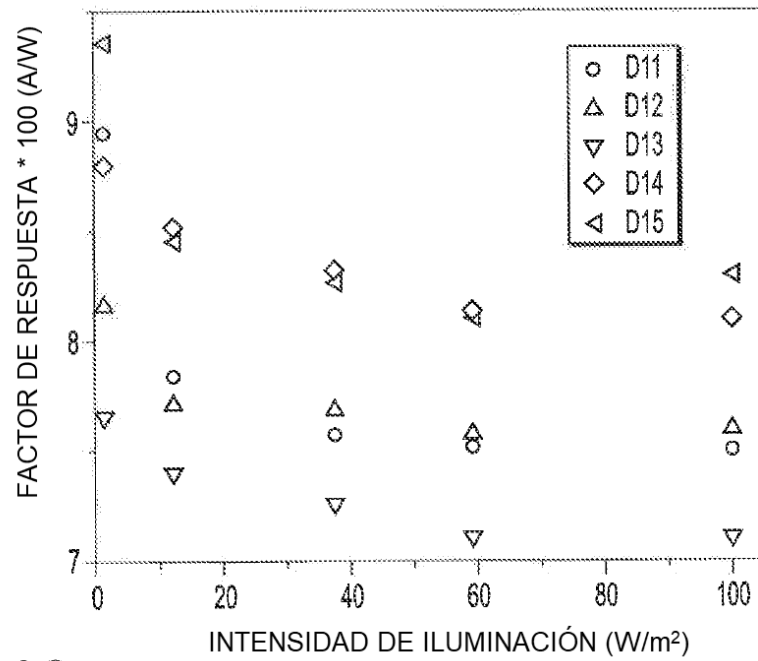
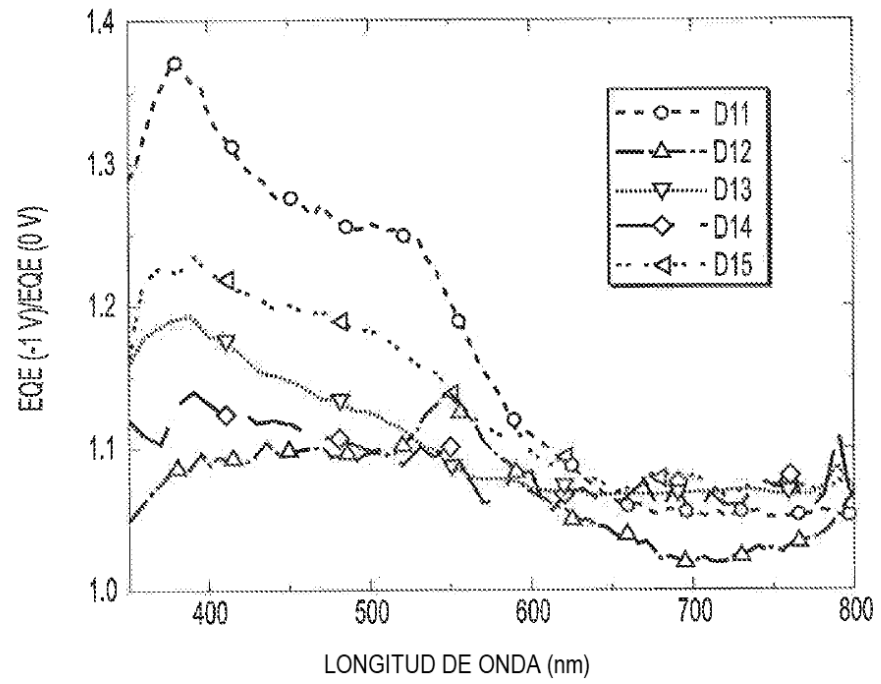


FIG. 13

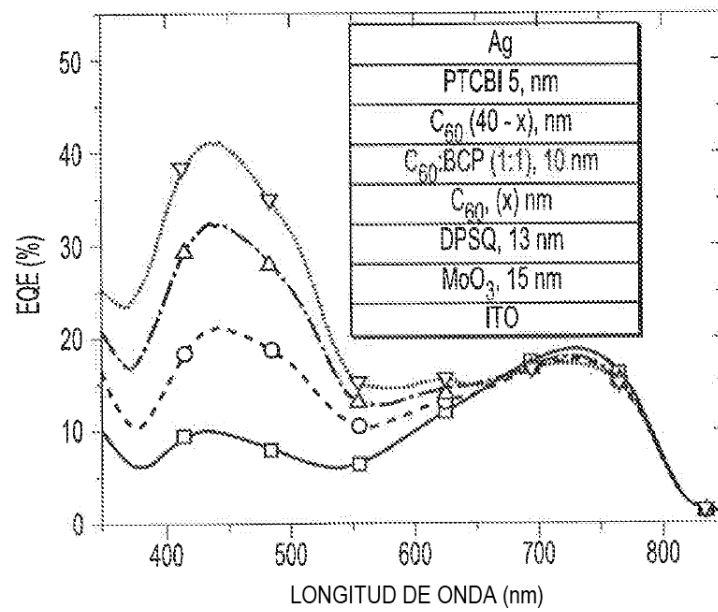
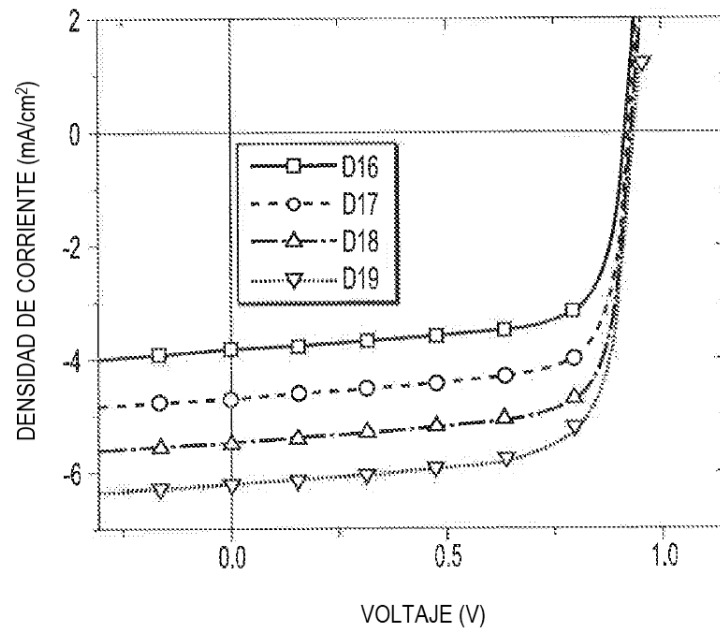


FIG. 14

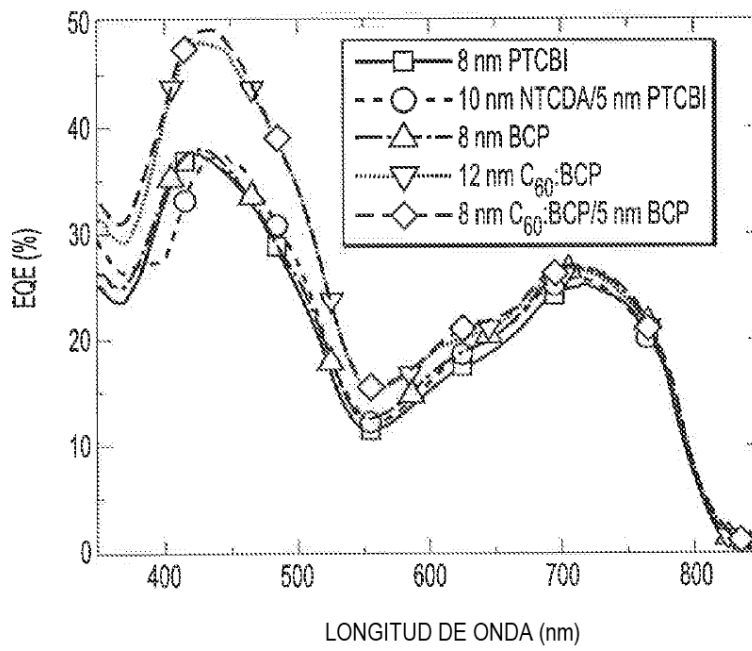
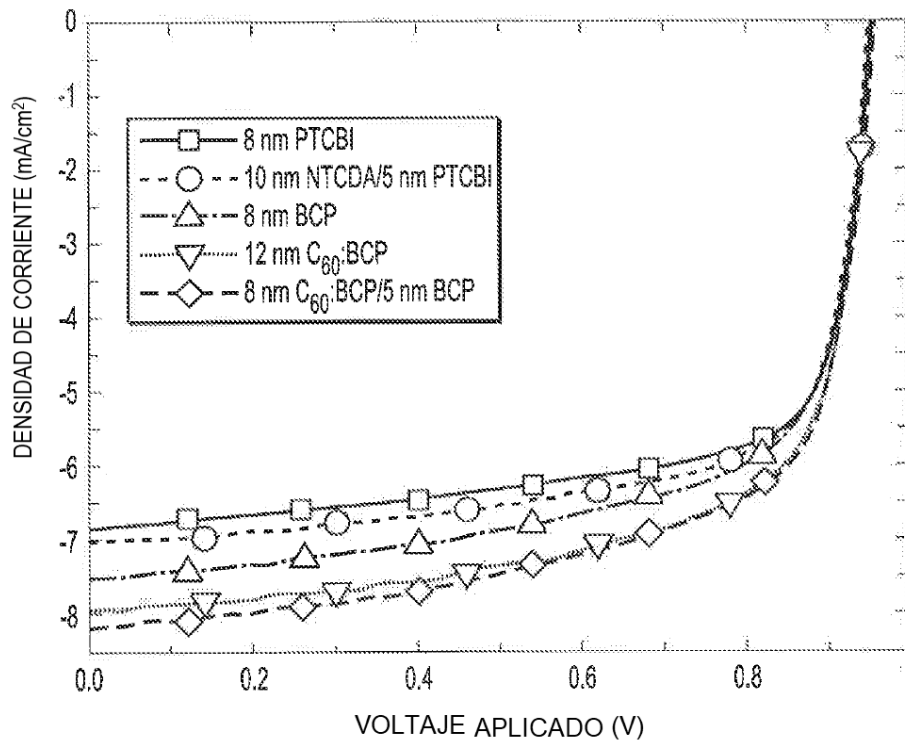


FIG. 15

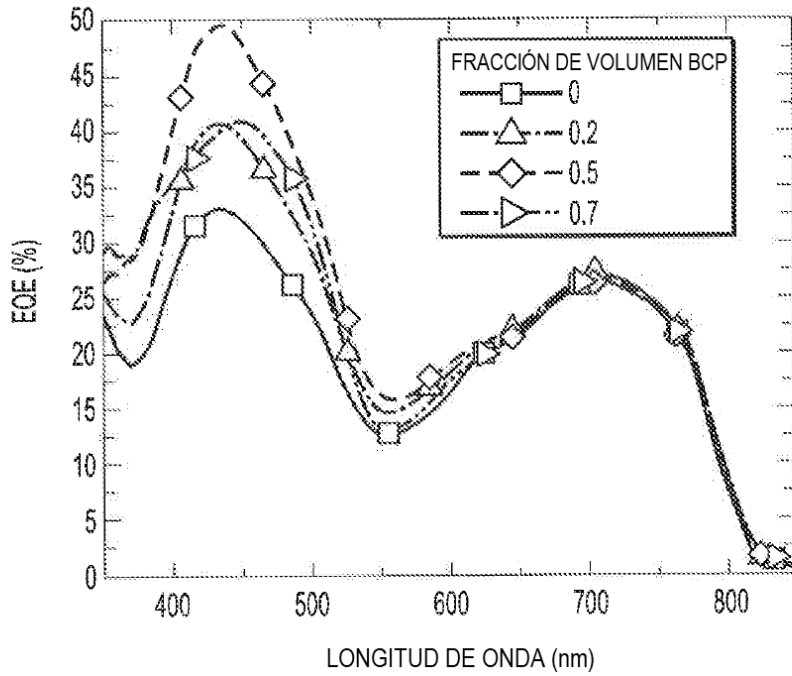
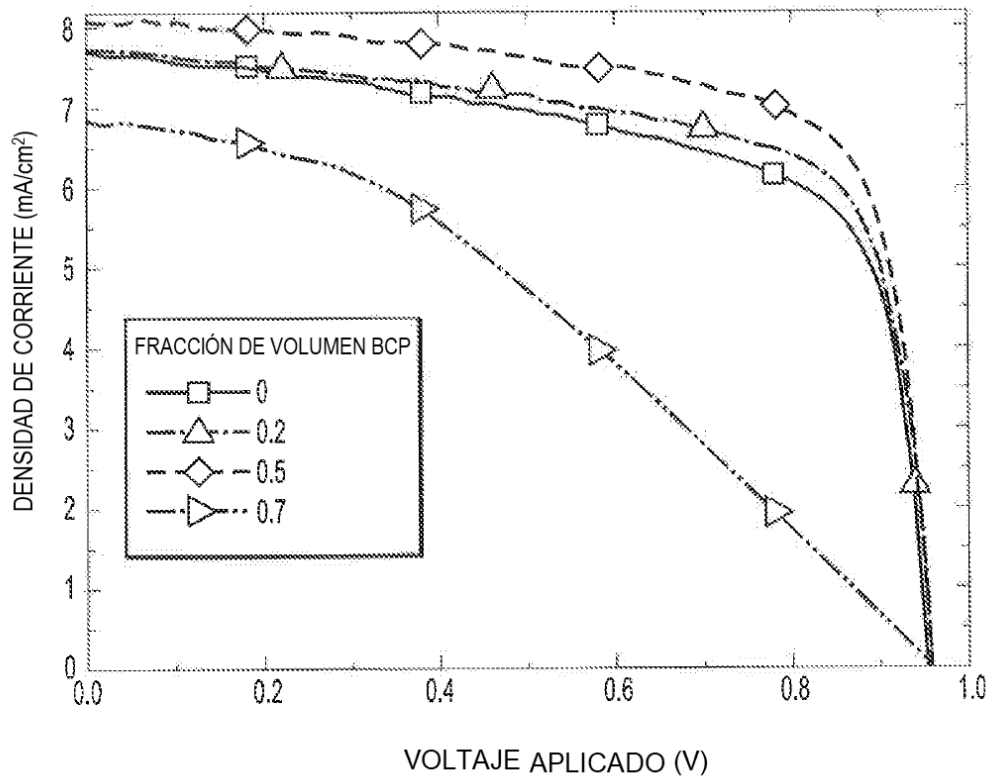
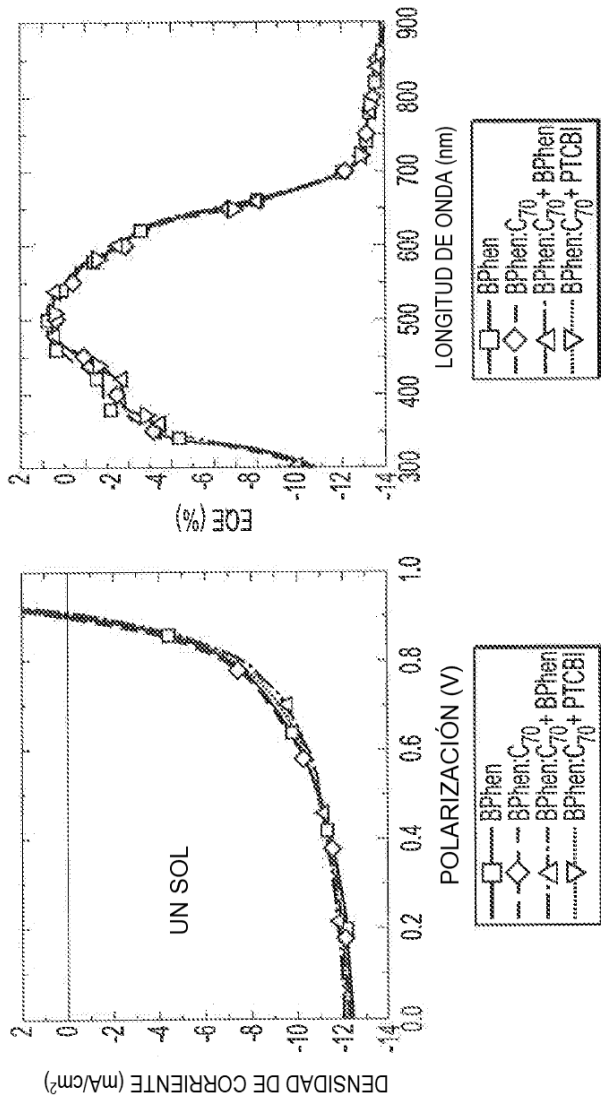
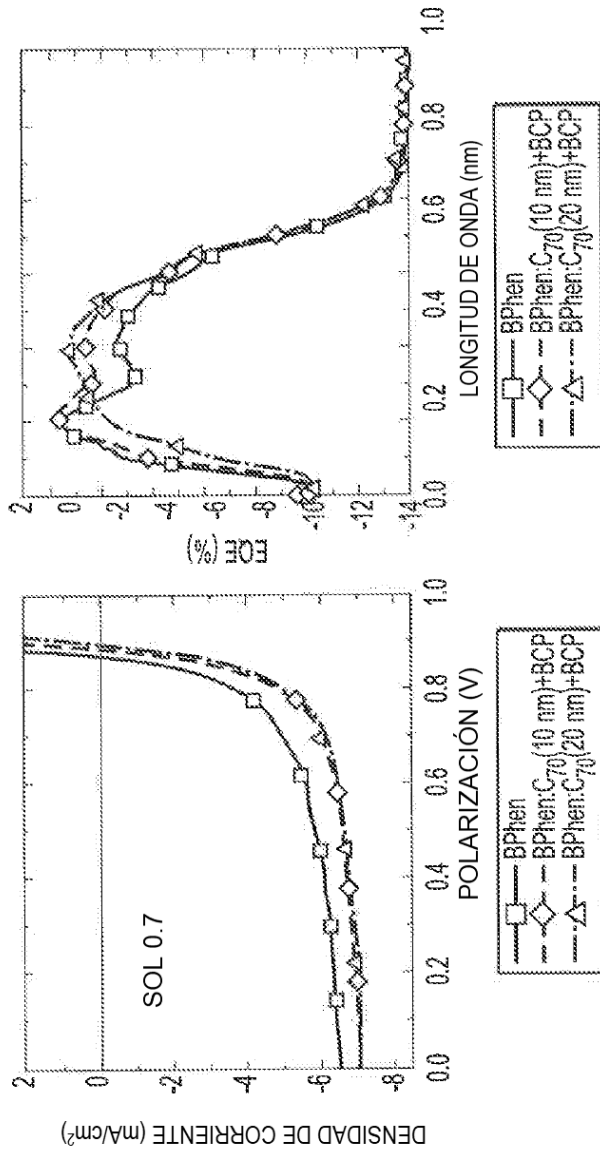


FIG. 16



DISPOSITIVO:	J _{SC} (mA/cm ²)	V _{OC} (V)	FF (%)	PCE* (%)
BPhen (5 nm)	12.6	0.90	56	6.4
BPhen:C ₇₀ (1:1, 10 nm)	12.4	0.90	57	6.3
BPhen:C ₇₀ (1:1, 10 nm) + BPhen (5 nm)	12.2	0.90	61	6.7
BPhen:C ₇₀ (1:1, 10 nm) + PTCBI (5 nm)	12.2	0.90	60	6.6

FIG. 17



DISPOSITIVO:	FACTOR DE RESPUESTA (10 ⁻² A/W)	V _{OC} (V)	FF (%)	PCE* (%)
BCP (7 nm)	9.1	0.87	61	4.9
BCP:C ₇₀ (1:1, 10 nm) + BCP (7 nm)	9.9	0.88	68	6.0
BCP:C ₇₀ (1:1, 20 nm) + BCP (7 nm)	9.9	0.89	67	6.0

FIG. 18

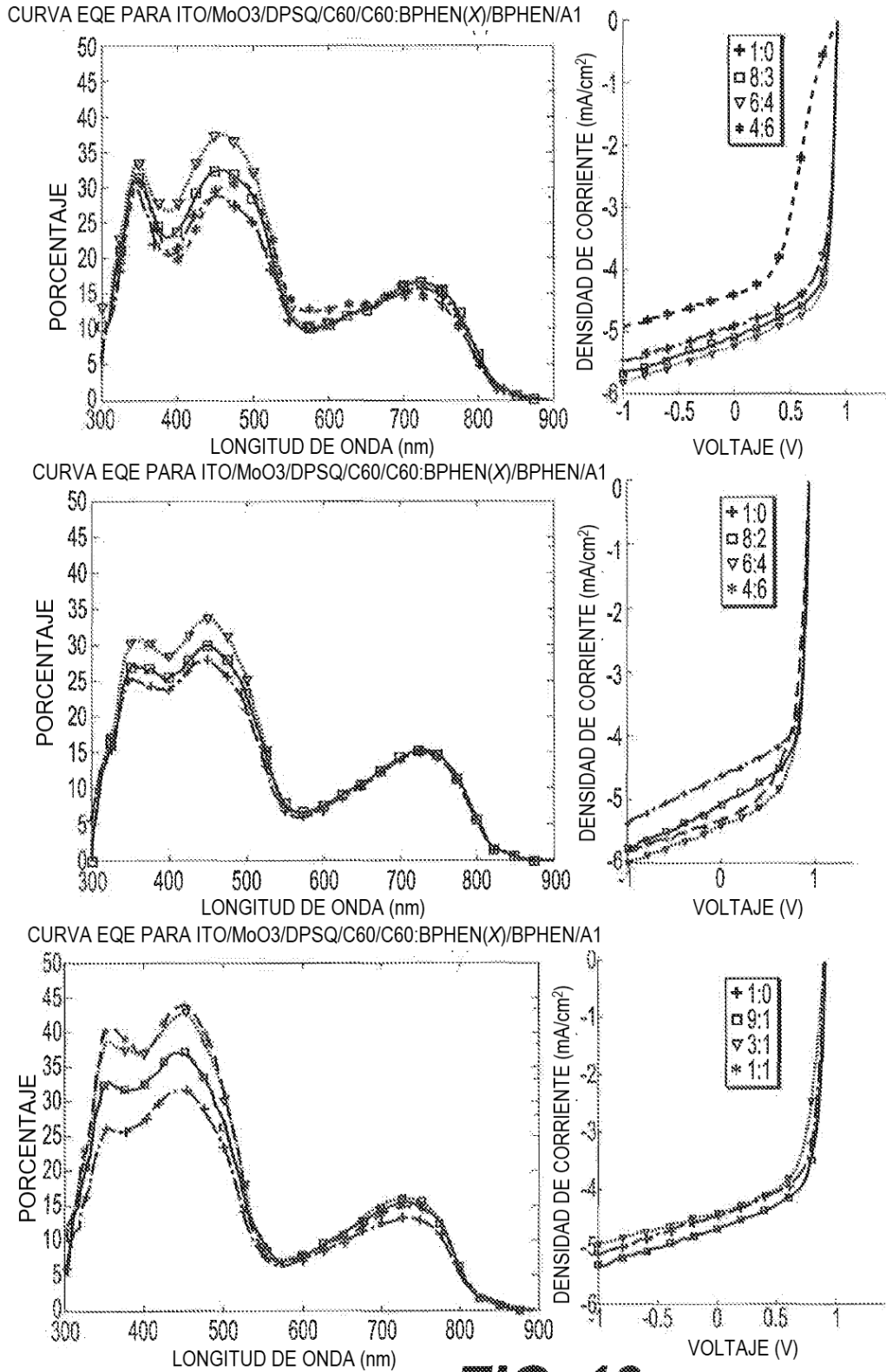


FIG. 19

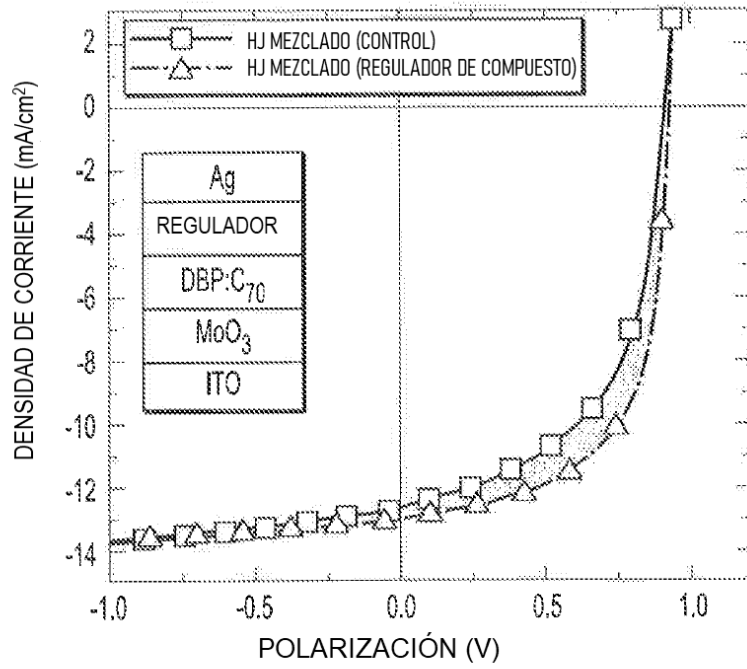


FIG. 20A

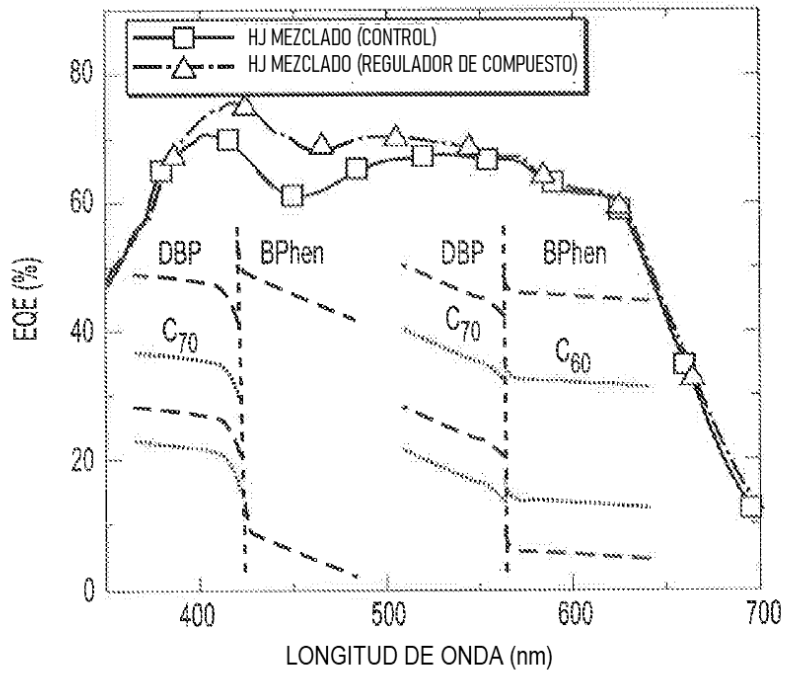


FIG. 20B

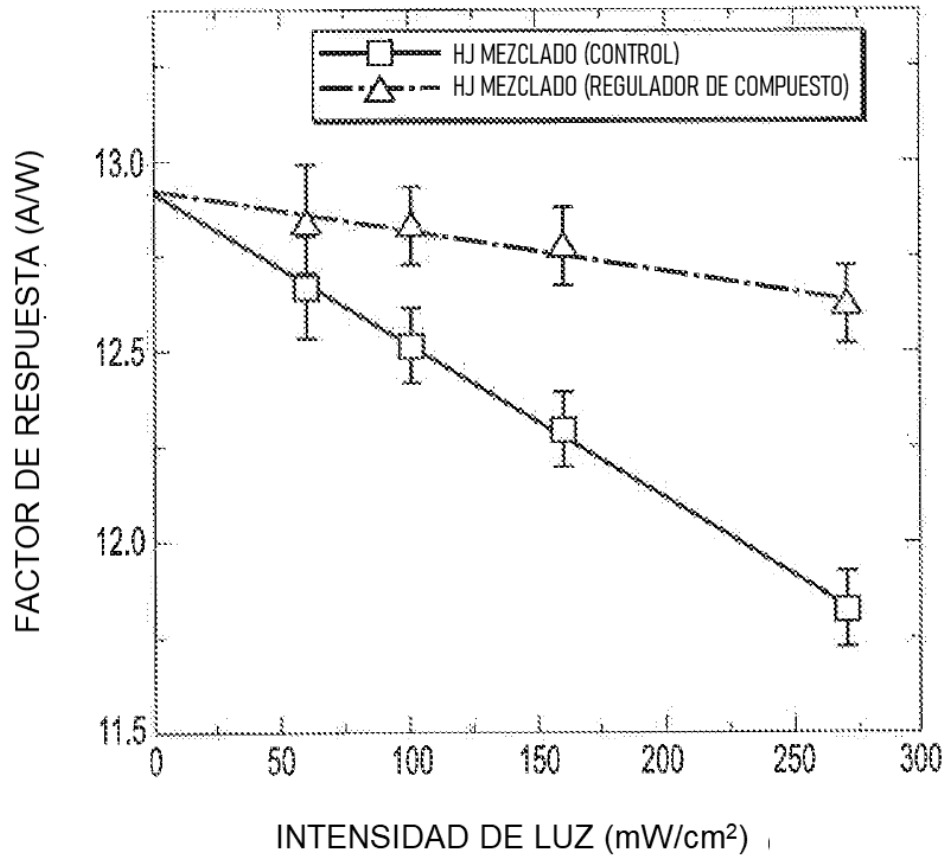


FIG. 21

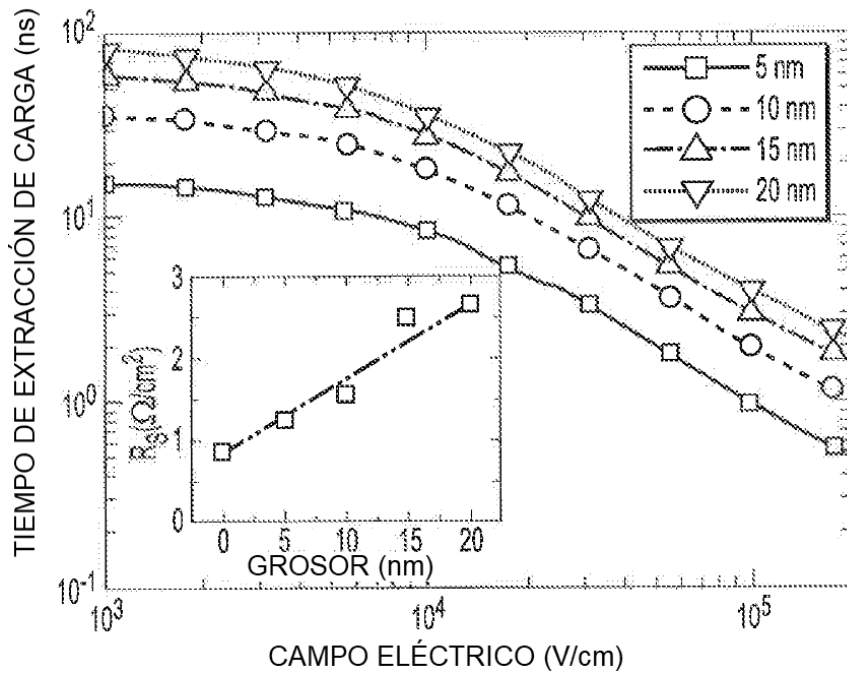


FIG. 22A

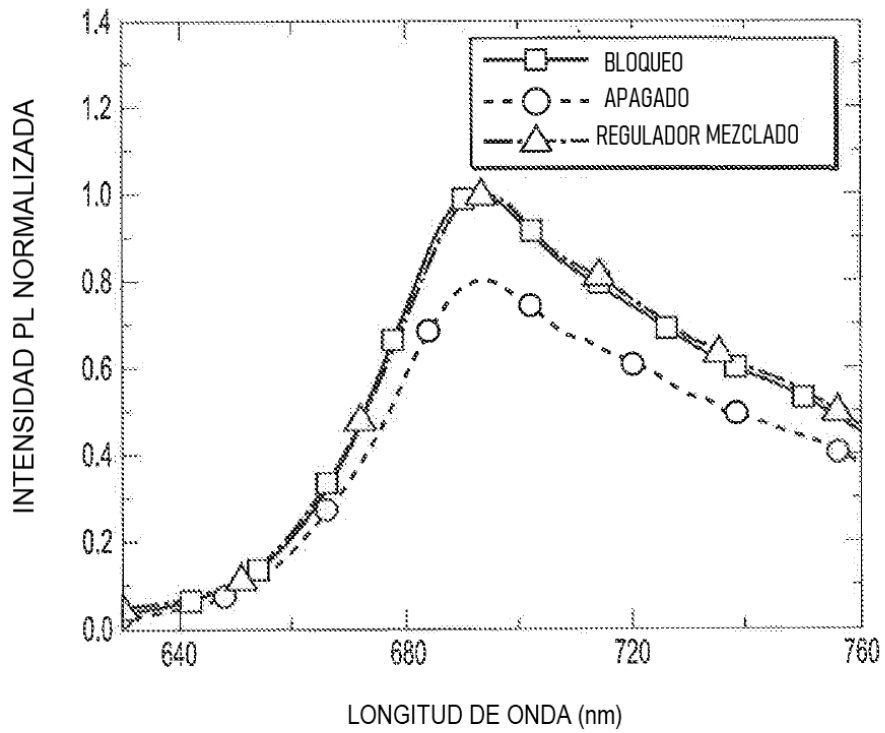


FIG. 22B

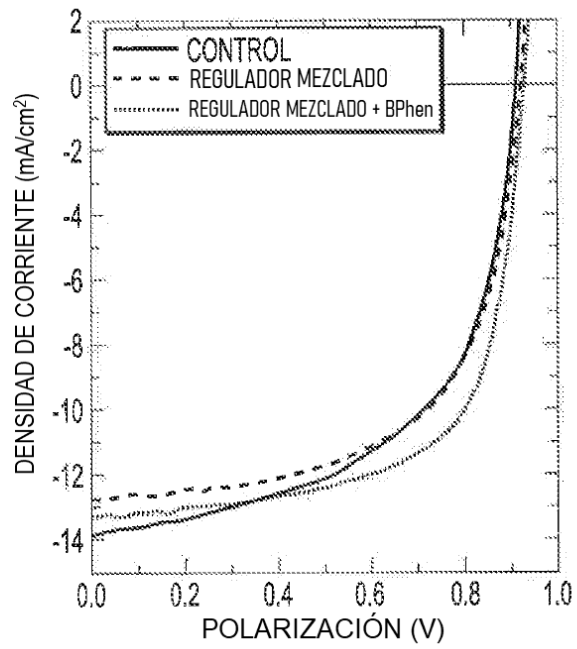


FIG. 23A

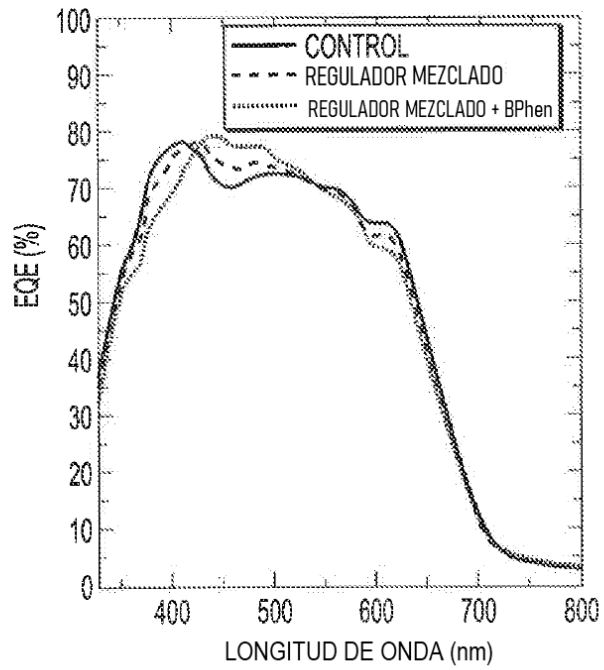


FIG. 23B

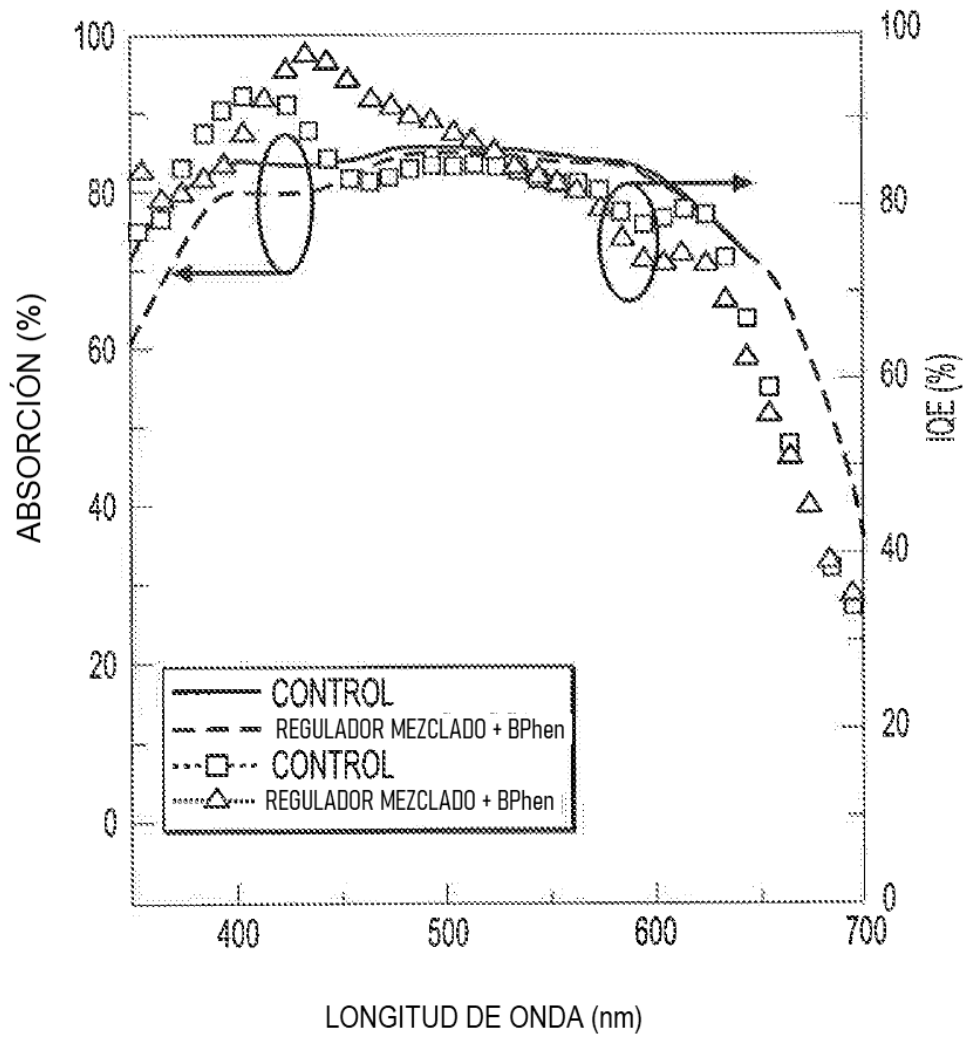


FIG. 24

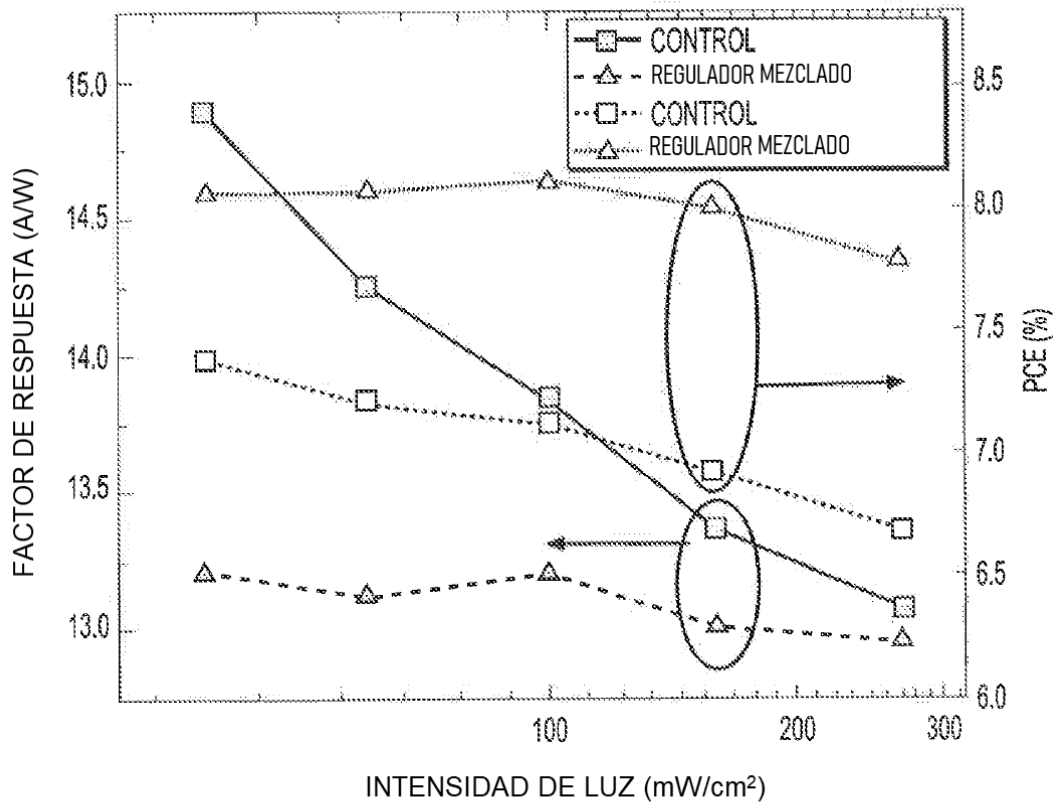


FIG. 25

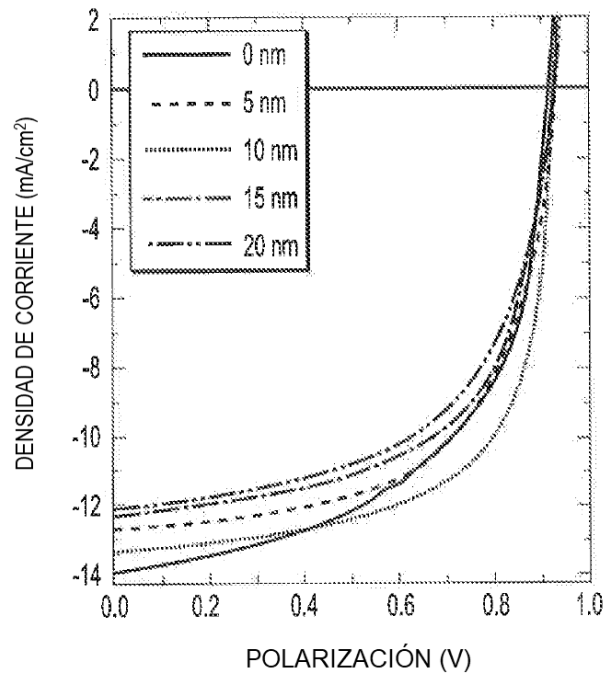


FIG. 26A

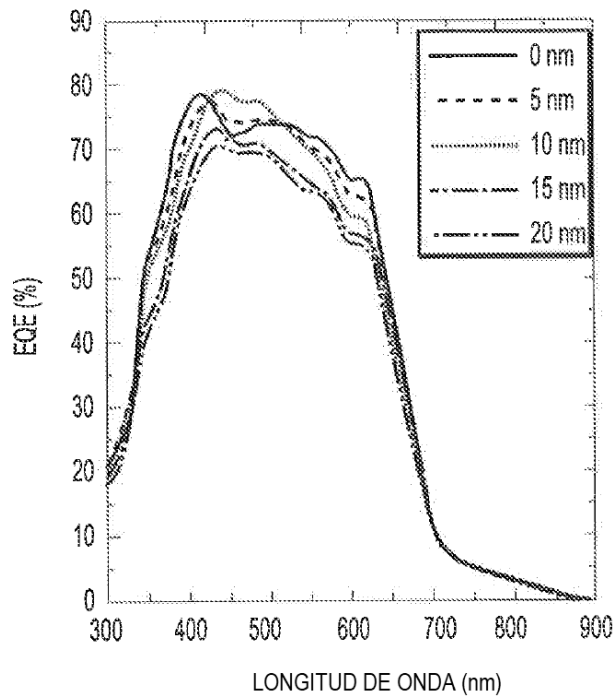


FIG. 26B

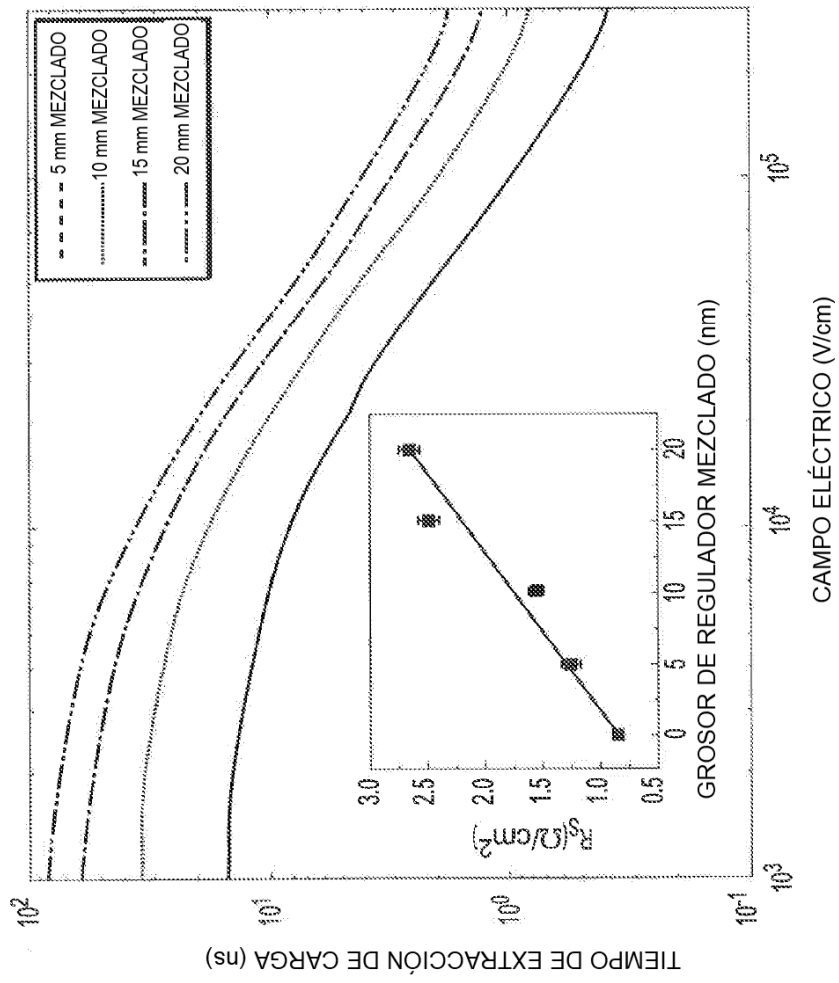


FIG. 27

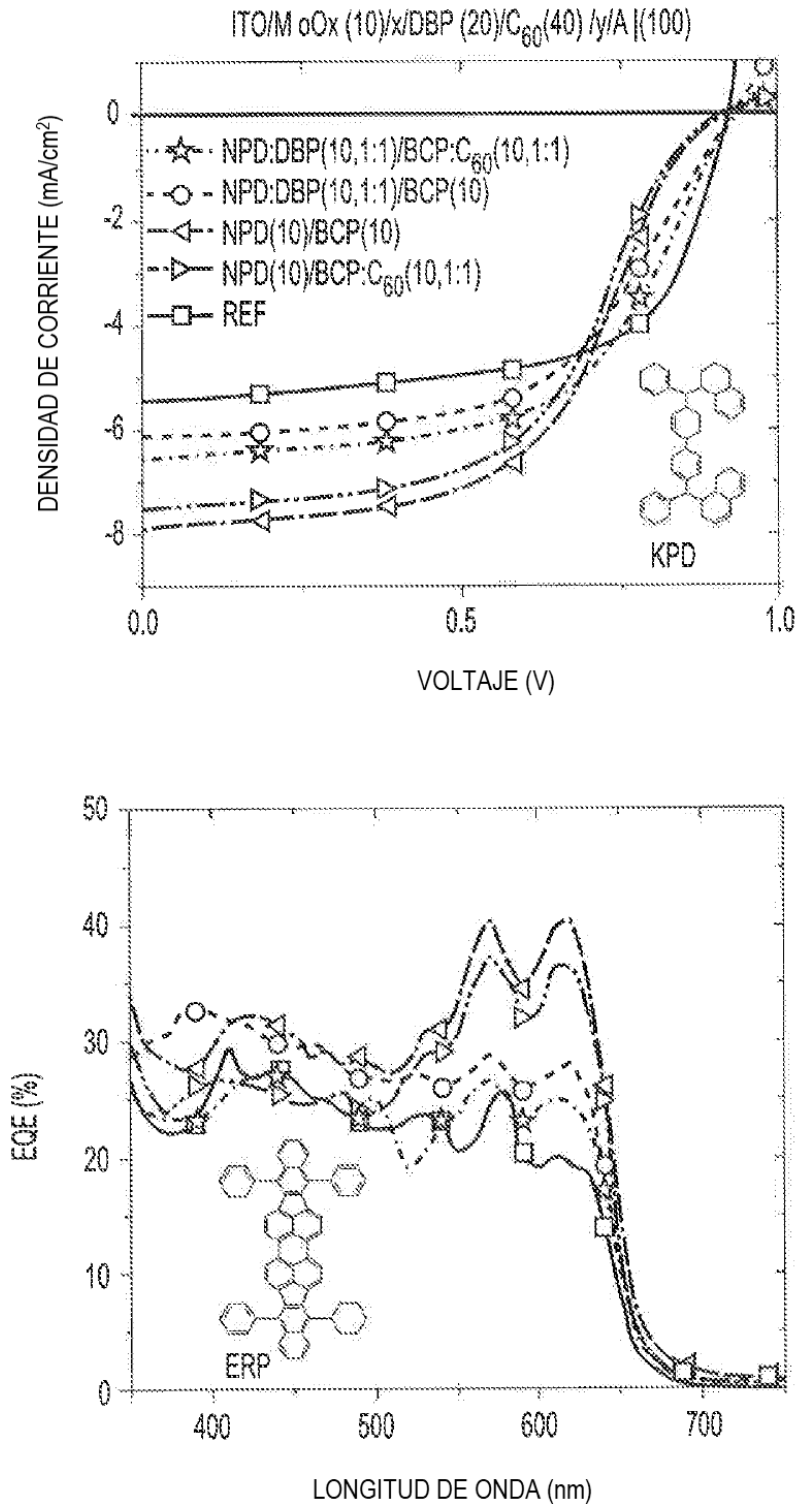


FIG. 28