



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0609056-7 B1**

**(22) Data do Depósito:** 03/03/2006

**(45) Data de Concessão:** 12/12/2017



\* B R P I 0 6 0 9 0 5 6 B 1 \*

---

**(54) Título:** DISPOSITIVO FOTOATIVO ORGÂNICO

**(51) Int.Cl.:** H01L 51/42; H01L 51/30

**(30) Prioridade Unionista:** 04/03/2005 DE 10 2005 010 978.0

**(73) Titular(es):** HELIATEK GMBH. UNIVERSITÄT ULM

**(72) Inventor(es):** MARTIN PFEIFFER; CHRISTIAN UHRICH; ANNETTE PETRICH; RICO SCHÜPPEL; KERSTIN SCHULZE; PETER BÄUERLE; EGON REINOLD; EDUARD BRIER; KARL LEO

## **DISPOSITIVO FOTOATIVO ORGÂNICO**

[1] A presente invenção se refere a um dispositivo fotoativo orgânico, especialmente uma célula fotovoltaica orgânica, com um contato e um contra-contato, bem como com uma região orgânica que é eletricamente conectada ao contato e ao contra-contato, em que uma região fotoativa é formada com uma heterojunção fotoativa entre um material orgânico condutor de elétrons e um material orgânico condutor de buraco na região orgânica.

### **Antecedentes da Invenção**

[2] A pesquisa e o desenvolvimento no campo de dispositivos fotoativos orgânicos, formado em uma modalidade conhecida como uma célula solar orgânica ou célula fotovoltaica orgânica têm aumentado acentuadamente nos últimos dez anos. O grau máximo de eficiência anteriormente reportado é de aproximadamente 5,7% (confira Jiangeng Xue e colaboradores, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 5757). Dessa maneira, as eficiências típicas de 10% a 20%, tal como é conhecido para células solares inorgânicas, ainda não eram capazes de ser obtidas. Contudo, resultados similares poderiam ser obtidos com células solares orgânicas, como para células solares baseadas em materiais inorgânicos.

[3] As vantagens de células solares orgânicas em relação às células solares inorgânicas residem, em particular, em custos mais baixos. Os materiais semicondutores orgânicos usados são muito econômicos quando fabricados em grandes quantidades. Uma outra vantagem é formada pelos coeficientes de absorção óptica parcialmente elevados de até  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , os quais oferecem a possibilidade de fabricação de células solares muito finas, mas eficientes, com um baixo custo para material e energia. Uma vez que nenhuma temperatura elevada é requerida no processo de fabricação, isto é, temperaturas do substrato de, no máximo, apenas aproximadamente 110 °C, é possível fabricar partes estruturais de grande superfícies flexíveis em uma folha plástica ou tecido plástico. Isso abre novos campos de aplicação que permanecem fechados às células solares convencionais. Levando-se em conta

o número quase ilimitado de diferentes compostos orgânicos, os materiais podem ser configurados para sua tarefa em particular.

[4] Em um dispositivo fotoativo orgânico, a energia da luz é convertida em energia elétrica. Em contraste às células solares inorgânicas, no material semiconductor orgânico dos dispositivos fotoativos orgânicos, os pares condutores de carga (par de elétrons-buraco) não estão livremente presentes após a absorção da luz, mas antes, eles formam uma quasi-partícula, assim denominada excitação, um par de ligação elétron-buraco por conta de uma proteção menos forte da atração mútua. De forma a tornar a energia presente útil como energia elétrica, a excitação formada dessa maneira deve ser separada em barreiras com carga livre, isto é, um elétron e um buraco.

[5] Uma vez que não existem campos suficientemente altos para a separação de éxcitons em células solares orgânicas, a separação de éxcitons é terminada sobre interfaces fotoativas. A interface fotoativa pode ser formada como uma interface doadora-aceptora orgânica (confira C.W. Tang, Appl. Phys. Lett., 48 (2), 183-185 (1986)) ou como uma interface para um semiconductor orgânico interno (confira B. O'Regan e colaboradores, Nature 1991, 353, 73). Os carregadores isentos de carga podem ser transportados para os contatos após a separação. A energia elétrica pode ser usada através de conexão de contatos através de um consumidor.

[6] Um material orgânico é designado, no sentido do presente pedido, como "condutor de buracos" se os condutores de carga no material, que são formados como uma consequência de absorção de luz e separação de carga sobre uma heterojunção ("condutores de carga foto-gerada") são transportados na forma de buracos. De uma maneira análoga, um material orgânico é designado como "condutor de elétrons" se os condutores de carga foto-gerados são transportados no material na forma de elétrons. Uma região de interface entre o material condutor de elétrons e aquele condutor de buracos é designada como heterojunção.

[7] Uma heterojunção entre o material condutor de elétrons e aquele condutor de buracos é designada como uma heterojunção fotoativa se estados de excitação que são formados no material condutor de elétrons e/ou condutor de buracos através de absorção da luz e ao qual os condutores de carga são ligados, e que são também denominados éxcitons, são separados na região da heterojunção nos condutores de carga individuais, isto é, eletrodos e buracos que, por sua vez são, então, transportados pelo material condutor de elétrons / material condutor de buracos para os contatos onde energia elétrica pode ser extraída.

[8] Uma heterojunção entre o material condutor de elétrons e aquele condutor de buracos é designada como uma heterojunção plana se a interface entre o material condutor de elétrons e aquele condutor de buracos é formada como uma superfície substancialmente coesa entre as duas regiões de material, isto é, uma região do material condutor de elétrons e uma região do material condutor de buracos (confira C.W. Tang, Appl. Phys. Lett., 48 (2), 183-185 (1986) ou N. Karl e colaboradores, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 252, 243-258 (1994)).

[9] Uma heterojunção entre o material condutor de elétrons e aquele condutor de buracos é uma heterojunção densa se o material condutor de elétrons e o material condutor de buracos são misturados um com o outro pelo menos parcialmente, de modo que a interface entre o material condutor de elétrons e aquele condutor de buracos compreende uma pluralidade de seções de interfaces distribuídas sobre o volume da mistura da material (confira, por exemplo, C. J. Brabec e colaboradores, Adv. Funct. Mater. 11 (1), 15 (2001)).

[10] Idealmente, os materiais de camadas fotoativas em dispositivos fotoativos orgânicos possuem um alto coeficiente de absorção na faixa de comprimento de onda mais ampla possível, que é coordenada com o espectro solar. O éxciton gerado pela absorção no material semiconductor seria capaz de se difundir sem grandes perdas de energia para a heterojunção fotoativa, durante o qual a ocorrência de um desvio de Stokes seria tão pequena quanto

possível. Longos comprimentos de difusão de éxciton tornam possível maximizar a espessura das camadas orgânicas nas quais a luz absorvida contribui para o fluxo de fótons e, assim, melhorar ainda a eficiência do dispositivo fotoativo orgânico.

[11] Além disso, o nível mais alto de energia ocupada (HOMO) e um nível mais baixo de energia desocupado (LUMO) do material acceptor orgânico (material condutor de elétrons) e de material doador orgânico (material condutor de buracos) são, preferivelmente, selecionados de uma maneira que, por um lado, uma separação eficaz dos éxcitons em elétrons sobre o material acceptor e dos buracos sobre o material doador ocorre e, por outro lado, a energia livre do sistema de elétrons e buracos gerado é tão grande quanto possível. O último resulta em uma maximização da fototensão do circuito aberto do dispositivo. Os condutores de carga seriam rapidamente separados uns dos outros espacialmente. Bom transporte de elétrons sobre o material acceptor e bom transporte de buracos sobre o material doador asseguram baixas perdas e resultam em um bom fator de preenchimento das características de corrente-tensão do dispositivo fotoativo orgânico.

[12] As células orgânicas solares são conhecidas em diversas modalidades do estado da técnica:

[13] - Um metal de contato tem uma grande e o outro metal de contato tem uma pequena função de trabalho, de modo que uma barreira de Schottky é formada com a camada orgânica (confira US 4.127.738).

[14] - A camada fotoativa consiste de um semiconductor orgânico em um gel ou um aglutinante (US 3.844.843; US 3.900.945; US 4.175.981 e US 4.175.982).

[15] - Uma camada de transporte condutora de carga é formada, a qual contém pequenas partículas com um tamanho de 0,01 a 50  $\mu\text{m}$  que assumem o transporte de condutor de carga (confira US 5.965.063).

[16] - Uma camada de célula solar contém dois ou mais tipos de pigmentos orgânicos com diferentes características espectrais (confira JP 04024970).

[17] - Uma camada da célula solar contém um pigmento que produz condutores de carga e, adicionalmente, um material que remove os condutores de carga (confira JP 07142751).

[18] - Células solares a base de polímero foram fabricadas contendo partículas de carbono como aceptores de elétrons (confira US 5.986.206).

[19] - Um tratamento com dopante de sistemas mistos foi proporcionado para melhorar as propriedades de transporte em uma célula solar com camadas múltiplas (confira DE 102 09 789).

[20] - Disposição de células solares individuais umas por cima das outras (célula aleatória) foi formada (US 4.461.992; US 6.198.091 e US 6.198.092). As células aleatórias podem ser ainda aperfeiçoadas através de uso de estruturas p-i-n com camadas de transporte tratadas com dopante com um grande band-gap (confira DE 103 13 232).

[21] O tratamento com dopante de materiais orgânicos é conhecido do documento US 5.093.698. A mistura de uma substância dopante, isto é, uma substância com alta afinidade de elétrons para tratamento com p-dopante, ou de uma substância com baixa energia de ionização para tratamento com n-dopante, eleva a concentração de condutor de carga em equilíbrio na camada tratada com dopante e aumenta a condutividade. No estado da técnica no documento US 5.093.698, as camadas tratadas com dopante são usadas como camadas de injeção sobre a interface aos contatos em dispositivos eletroluminescentes.

### **Resumo da Invenção**

[22] A invenção tem a tarefa de criar um dispositivo fotoativo orgânico, em particular em uma célula fotovoltaica orgânica do tipo inicialmente citado com um rendimento aperfeiçoado.

[23] De acordo com um aspecto da invenção, um dispositivo fotoativo orgânico é criado, em particular em uma célula fotovoltaica orgânica, com um contato e um contra-contato, bem como com uma região orgânica que é eletricamente conectada ao contato e ao contra-contato, em que uma região fotoativa com uma heterojunção fotoativa densa entre um material orgânico condutor de elétrons e um material orgânico condutor de buraco é formada na região orgânica e em que o material orgânico condutor de buraco é formado de oligômeros de acordo com um dos seguintes tipos:

[24] - oligômero acceptor-doador-acceptor conjugado (oligômero A-D-A') com uma unidade acceptora (A) e uma outra unidade acceptora (A') que são, cada uma, conectadas a uma unidade doadora (D), em que a unidade doadora (D) é formada como um bloco doador estendido; e

[25] - oligômero doador-acceptor-doador conjugado (oligômero D-A-D') com uma unidade doadora (D) e uma outra unidade doadora (D') que são, cada uma, conectadas a uma unidade acceptora (A), em que a unidade doadora (D) e a outra unidade doadora (D') são, cada uma, formadas como um bloco doador estendido.

[26] De acordo com um outro aspecto da invenção, um dispositivo fotoativo orgânico é criado, em particular em uma célula fotovoltaica inorgânica, com um contato e um contra-contato, bem como com uma região orgânica que é eletricamente conectada ao contato e ao contra-contato, em que uma região fotoativa com uma heterojunção fotoativa densa entre um material orgânico condutor de elétrons e um material orgânico condutor de buraco é formada na região orgânica e em que o material orgânico condutor de elétrons é formado de oligômeros de acordo com um dos seguintes tipos:

[27] - oligômero acceptor-doador-acceptor conjugado (oligômero A-D-A') com uma unidade acceptora (A) e uma outra unidade acceptora (A') que são, cada uma, conectadas a uma unidade doadora (D), em que a unidade acceptora (A) e a outra unidade acceptora (A') são formadas como um bloco acceptor estendido; e

[28] - oligômero doador-aceptor-doador conjugado (oligômero D-A-D') com uma unidade doadora (D) e uma outra unidade doadora (D') que são conectadas a uma unidade aceptora (A), em que a unidade aceptora (A) é formada como um bloco aceptor estendido.

[29] De acordo com um outro aspecto da invenção, um dispositivo fotoativo orgânico é criado, em particular em uma célula fotovoltaica inorgânica, com um contato e um contra-contato, bem como com uma região orgânica que é eletricamente conectada ao contato e ao contra-contato, em que uma região fotoativa com uma heterojunção fotoativa plana entre um material orgânico condutor de elétrons e um material orgânico condutor de buraco é formada na região orgânica e em que o material orgânico condutor de elétrons e/ou condutor de buracos são formados de oligômeros de acordo com um dos seguintes tipos:

[30] - oligômero aceptor-doador-aceptor conjugado (oligômero A-D-A') com uma unidade aceptora (A) e uma outra unidade aceptora (A') que são, cada uma, conectadas a uma unidade doadora (D), em que pelo menos a unidade doadora (D) é formada como um bloco doador estendido ou pelo menos a unidade aceptora (A) e a outra unidade aceptora (A') são formadas como um bloco aceptor estendido; e

[31] - oligômero doador-aceptor-doador conjugado (oligômero D-A-D') com uma unidade doadora (D) e uma outra unidade doadora (D') que são conectadas a uma unidade aceptora (A), em que pelo menos a unidade aceptora (A) é formada como um bloco aceptor estendido ou a unidade doadora (D) e a outra unidade doadora (D') são formadas como um bloco doador estendido.

[32] Muitas vantagens resultam do estado da técnica levando-se em conta o uso, de acordo com os aspectos da invenção, dos conjugados de oligômero aceptor-doador-aceptor (oligômeros A-D-A) e de conjugados de oligômero doador-aceptor-doador (oligômeros D-A-D), que serão explicados em detalhes a seguir.



[33] Quando o uso de oligômeros A-D-A' / D-A-D' com um bloco doador estendido como componente condutor de buracos em uma heterojunção fotoativa, quer seja ela uma heterojunção plana ou uma heterojunção densa, para um material condutor de elétrons, são gerados buracos sobre o oligômero através da separação de éxcitons na heterojunção que são deslocalizados dentro do bloco doador/blocos doadores. Em virtude da deslocalização, a interação eletrostática com o elétron localizado após a separação sobre o material condutor de elétrons cai, de modo que os dois condutores de carga podem ser separados eficazmente e já com baixos campos elétricos. Como um resultado da deslocalização dos buracos, eles têm uma alta mobilidade e podem ser removidos de forma rápida, eficaz e com baixas perdas de recombinação. Isso é especialmente vantajoso no caso de heterojunções densas nas quais ambos os condutores de carga coexistem em um volume misto consistindo de um componente condutor de elétrons e um condutor de buracos e, na medida em que eles não deixam o volume, estão em perigo de recombinação.

[34] De uma maneira análoga, os oligômeros A-D-A' / D-A-D', que compreendem um bloco acceptor estendido, são usados como componente condutor de elétrons em uma heterojunção fotoativa para um material condutor de buracos. As vantagens para separação de éxcitons e o transporte de elétrons resultam, analogamente, da deslocalização dos elétrons sobre o bloco acceptor/blocos aceptores.

[35] Quando de uso do oligômero A-D-A' / D-A-D' como um componente condutor de elétrons e/ou condução de buracos em uma heterojunção plana descobriu-se, surpreendentemente, que mesmo oligômeros sem bloco acceptor estendido podem, vantajosamente, ser usados em combinação com um condutor de buracos ou condutor de elétrons adequados mesmo embora os elétrons produzidos na separação de éxcitons não sejam deslocalizados aqui sobre o oligômero. Tal uso em heterojunções densas resulta em eficiências muito baixas por conta da baixa mobilidade de elétrons

e, conseqüentemente, altas perdas por recombinação. Em heterojunções planas, todas as vantagens da classe de material sugerida têm efeito total, com exceção de uma mobilidade elevada dos condutores de carga foto-gerados. O problema da baixa mobilidade do condutor de carga é superado pelo fato de que, quando uma heterojunção plana é usada, não há volume no qual elétrons e buracos coexistem e, portanto, nenhuma recombinação pode ocorrer mais, uma vez que os éxcitons foram separados.

[36] Os oligômeros se distinguem, em contraste aos compostos poliméricos, pelo fato de que eles compreendem um número bem definido de monômeros (unidades de repetição) que está, tipicamente, entre três e dez. Assim, os oligômeros formam moléculas com um número definido de monômeros. Eles, portanto, também têm uma massa molar bem definida, tipicamente menos de 1200 g/mol e são isentos de grupos indefinidos, possivelmente reativos, no final da cadeia molecular, conforme pode estar presente como um subproduto de uma reação em cadeia de polimerização em polímeros.

[37] Além disso, as vantagens tecnológicas dos oligômeros são a capacidade de vaporizar em um vácuo e a possibilidade associada de purificação através de sublimação em gradiente. Isso resulta para os oligômeros que podem ser depositados através da deposição a vapor na possibilidade de produção de sistemas com múltiplas camadas que são quase tão complexos quanto desejado através de depósito a vapor sequencial de diferentes materiais puros ou misturados. As camadas mistas com composição controlada são produzidas através da vaporização simultânea de diferentes materiais de diferentes fontes de vaporizador sobre um substrato, durante a qual as taxas de depósito de vapor podem ser separadamente controladas, por exemplo, através de monitores de quartzo por oscilação.

[38] Dessa maneira, mesmo camadas controladas tratadas com p-dopante e tratadas com n-dopante e camadas mistas de doador-aceptor fotoativas podem ser produzidas. Então, a morfologia das camadas mistas

pode ser variada sobre uma grande faixa através de seleção da temperatura do substrato durante a deposição do vapor. Sobre substratos frios, uma mistura homogênea grandemente amorfa é tipicamente produzida, enquanto que em temperaturas maiores do substrato, uma separação de nanofase e possivelmente uma formação de nanodomínios cristalinos ocorre crescentemente. Assim, o controle sobre a separação de fase em uma escala de tamanho de 10 a 100 nm ocorre com sucesso, o que é especialmente vantajoso para as assim denominadas heterojunções fotoativas densas. Para polímeros aplicados através de soluções misturadas por revestimento giratório, uma forte separação de fase frequentemente ocorre, especialmente se um dos componentes tem uma solubilidade muito baixa.

[39] Têm sido obtidos graus de eficiência fotovoltaica muito maiores em comparação com todas as células solares conhecidas, baseado em oligômeros conjugados com o auxílio de uso dos oligômeros A-D-A' e oligômeros D-A-D' de acordo com vários aspectos da invenção. Anteriormente, foram obtidos graus comparáveis de eficiência apenas com politiofeno e com grandes moléculas condensadas, tais como ftalocianina ou derivados de perileno os quais, contudo, não têm um caráter oligomérico. A razão para esse avanço é considerada em uma combinação das propriedades únicas da classe de material usada e de um uso objetivado desses materiais em dispositivos fotoativos orgânicos, de uma maneira que as propriedades de material são otimamente utilizadas.

[40] O oligômero A-D-A' e o oligômero D-A-D' se distinguem, em comparação com oligômeros comuns, por um efeito doador-aceptor intramolecular já em solução, o qual resulta em um espectro de absorção óptica fortemente desviado para comprimentos de onda mais longos. Isso supera o problema dos oligômeros convencionais para fotovoltaicos, pelo fato de que eles têm um band-gap óptico maior do que polímeros análogos.

[41] Na construção de filmes finos dos oligômeros A-D-A' / D-A-D', o espectro de absorção amplia e desvia para comprimentos de onda mais

longos, como resultado do que a sobreposição espectral com o espectro solar é aperfeiçoada. Em contraste a isso, no caso de oligômeros convencionais em filmes finos, um desvio do máximo de absorção em direção a comprimentos de onda mais curtos é frequentemente observado (confira, por exemplo, dados para quinetiofeno em D. Fichou e C. Ziegler, cap. 4, página 227 em: D. Fichou (ed.) *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999 ou tabela 1 em: J. Gierschner e colaboradores, *J. Chem. Phys.* 123, página 144914 (2005)).

[42] Os oligômeros A-D-A' / D-A-D' têm uma fluorescência intensa que é apenas desviada ligeiramente para comprimentos de onda mais longos com relação ao máximo de absorção, uma vez que a transição opticamente permitida é, ao mesmo tempo, o estado de excitação com a menor energia, de modo que pouca energia é perdida através de relaxação dentro de banda de excitação. A proporção do band-gap óptico e fototensão maximamente obtível é, portanto, mais favorável do que para oligômeros comuns, no qual uma fluorescência muito ineficaz é fortemente desviada para comprimentos de onda mais longos que ocorrem frequentemente em camadas finas, o que pode ser rastreado para altas perdas de energia em virtude de processos de relaxação na banda de éxciton diretamente após a excitação óptica e/ou formação de excímeros (confira J. Gierschner e colaboradores, *J. Chem. Phys.* 123, página 144914 (2005)).

[43] As energias de um orbital molecular mais baixo não ocupado (LUMO) e/ou de um orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) de oligômeros doadores/aceptores comuns podem ser otimizadas energeticamente para os requerimentos nos dispositivos fotoativos orgânicos pela introdução nos oligômeros A-D-A' / D-A-D'. Por exemplo, a introdução de oligômeros doadores convencionais nos oligômeros A-D-A' / D-A-D' pode resultar em uma redução do HOMO e em uma redução mais acentuada do LUMO em comparação com o oligômero doador convencional correspondente que, simultaneamente, resulta na redução do band-gap óptico e em uma

elevação da fotovoltagem quando o oligômero A-D-A' / D-A-D' é usado como um condutor de buraco em uma heterojunção fotoativa com um dado condutor eletrônico, por exemplo, Fulleren C60.

[44] Em comparação aos oligômeros doadores-aceptores simples (oligômero D-A), os oligômeros A-D-A' / D-A-D' possuem um momento dipolar menor ou imperceptível, o que diminui o distúrbio dipolar em corpos sólidos amorfos ou policristalinos, por exemplo, camadas finas. O distúrbio bipolar deve ser evitado, uma vez que ele diminui drasticamente a mobilidade do condutor de carga (confira P.M. Borsenberger e colaboradores, J. Chem. Phys., 95 (7), 5327-5331 (1991)).

[45] Além disso, oligômeros A-D-A' / D-A-D' possuem a vantagem de que eles compreendem pelo menos um bloco doador estendido ou um bloco acceptor estendido. Uma deslocalização desejada dos éxcitons formada através de absorção da luz é obtida com o auxílio dos blocos estendidos de modo que a subsequente separação de condutor de carga é otimizada. Por outro lado, alternando as moléculas D-A com uma sequência monomérica D-A-D-A-D... tem o problema de que a largura de banda em-cadeia diminui, uma vez que, por exemplo, a função de onda HOMO se concentra sobre os blocos de construção doadores e a interação entre os orbitais HOMO, que resulta em divisão de banda, diminui quando os componentes aceptores estão localizados entre os mesmos que não oferecem qualquer nível que esteja em ressonância com os HOMOs doadores. Como um resultado, a extensão da conjugação eficaz diminui e mesmo as menores perturbações têm a consequência de que condutores de carga estão grandemente localizados sobre um único monômero que, por sua vez, tem um efeito desvantajoso sobre a separação de éxcitons e transporte de condutor de carga.

[46] As designações usadas no presente pedido são explicadas em maiores detalhes a seguir para uma compreensão adicional da invenção.

[47] Um oligômero A-D-A' conjugado com bloco doador/bloco acceptor estendido é designado aqui para fins de simplificação também como A-D-A'

BCO ("co-oligômero em bloco acceptor-doador-acceptor). Analogamente, um oligômero D-A-D' conjugado com um bloco doador/acceptor estendido é também designado como D-A-D' BCO (co-oligômero em bloco doador-acceptor-doador"). É necessário aqui que pelo menos um bloco doador estendido ou dois blocos doadores estendidos ocorram no A-D-A' BCO e um bloco acceptor estendido ou dois blocos aceptores estendidos ocorram no D-A-D' BCO.

[48] Uma unidade, no sentido da presente invenção, é um grupo de átomos dentro de um composto químico que compreende pelo menos um monômero. Um monômero, no sentido do presente pedido, é um grupo de átomos dentro de um composto químico que compreende pelo menos um subgrupo de átomos com um sistema de  $\pi$  elétrons conjugado e que preenche a condição de que o grupo de átomos não é construído de várias unidades similares conectadas apenas através de uma ligação.

[49] Uma unidade forma uma unidade acceptora relativa a uma unidade doadora se um orbital molecular mais baixo não ocupado (LUMO) da unidade acceptora é pelo menos 0,2 eV, preferivelmente ao menos 0,3 eV energeticamente menor do que um orbital molecular mais baixo não ocupado (LUMO) da unidade doadora. Para otimização adicional da ação acceptora, uma modalidade vantajosa pode requerer que um orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) da unidade acceptora seja pelo menos 0,1 eV, preferivelmente pelo menos 0,2 eV energeticamente menor do que um orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) da unidade doadora.

[50] É analogamente verdadeiro que uma unidade forma uma unidade doadora relativa a uma unidade acceptora se um orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) da unidade doadora é pelo menos 0,2 eV, preferivelmente pelo menos 0,3 eV energeticamente mais alto do que um orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) da unidade acceptora. Para otimização adicional da ação acceptora, uma modalidade vantajosa pode requerer que um orbital molecular mais baixo não ocupado (LUMO) da unidade doadora seja pelo menos 0,1 eV,

preferivelmente pelo menos 0,2 eV energeticamente mais alto do que um orbital molecular mais baixo não ocupado (LUMO) da unidade aceptora.

[51] Se pelo menos uma das unidades de participação compreende vários monômeros, uma unidade forma uma unidade aceptora com  $i \geq 1$  monômeros  $A_i$  com relação a uma unidade doadora com  $j \geq 1$  monômeros  $D_j$  se, na unidade aceptora, um orbital molecular mais baixo não ocupado (LUMO) é pelo menos 0,2 eV, preferivelmente pelo menos 0,3 eV energeticamente menor, pelo menos para um monômero adjacente a uma unidade doadora, do que a um orbital molecular mais baixo não ocupado (LUMO) de um monômero vizinho associado na unidade doadora que forma na unidade doadora o vizinho ao monômero adjacente na unidade aceptora. Em um outro desenvolvimento preferido, as relações energéticas citadas se aplicam para todos os monômeros da unidade aceptora com relação a todos os monômeros da unidade doadora. Os comentários anteriores para a otimização da ação aceptora se aplicam de uma maneira correspondente. Também pode ser requerido que a unidade aceptora compreenda vários monômeros e a unidade doadora apenas um monômero e vice-versa.

[52] Se pelo menos uma das unidades participantes compreende vários monômeros, uma unidade forma uma unidade aceptora com  $i \geq 1$  monômeros  $A_i$  com relação a uma unidade doadora com  $j \geq 1$  monômeros  $D_j$  mesmo então se a seguinte condição, que pode ser reverificada experimentalmente, por exemplo, através de medições eletroquímicas em solução e/ou através de combinações de espectroscopia de fotoelétrons sobre o corpo sólido, tenham sido preenchidas: a afiação da unidade aceptora a um ou ambos os lados da unidade doadora resulta em uma diminuição de um orbital molecular mais baixo não ocupado (LUMO) da molécula formada dessa maneira em pelo menos 0,2 eV, preferivelmente em pelo menos 0,3 eV com relação a um orbital molecular mais baixo não ocupado (LUMO) da unidade doadora, enquanto que um orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) da

molécula formada dessa maneira permanece energeticamente o mesmo, é reduzido ou elevado em um máximo de 0,1 eV.

[53] Uma unidade, no sentido da presente invenção, é também uma unidade doadora com  $i$  ( $i \geq 1$ ) monômeros  $D_i$  com relação a uma unidade aceptora com  $j$  ( $j \geq 1$ ) monômeros  $A_j$  se, na unidade doadora, um orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) é pelo menos 0,2 eV, preferivelmente pelo menos 0,3 eV energeticamente maior, pelo menos para um monômero adjacente à unidade aceptora, do que um orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) de um monômero vizinho associado na unidade aceptora que forma na unidade aceptora o vizinho ao monômero adjacente na unidade doadora. No caso preferido, as relações energéticas citadas se aplicam a todos os monômeros da unidade doadora com relação a todos os monômeros da unidade aceptora. Os comentários acima para otimização adicional da ação doadora se aplicam de uma maneira correspondente.

[54] Uma unidade, no sentido da presente invenção, é também uma unidade doadora com  $i$  ( $i \geq 1$ ) monômeros  $D_i$  com relação a uma unidade aceptora com  $j$  ( $j \geq 1$ ) monômeros  $A_j$  se a seguinte condição, que pode ser reverificada experimentalmente, por exemplo, através de medições eletroquímicas em solução e/ou através de combinações de espectroscopia de fotoelétrons sobre o corpo sólido, forem preenchidas: a afiação da unidade doadora a um ou ambos os lados da unidade aceptora resulta em uma elevação de um orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) da molécula formada dessa maneira em pelo menos 0,2 eV, preferivelmente em pelo menos 0,3 eV com relação a um orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) da unidade aceptora, enquanto que um orbital molecular mais baixo não ocupado (LUMO) da molécula formada dessa maneira permanece energeticamente a mesma, é elevado ou é diminuído em um máximo de 0,1 eV.

[55] Uma unidade aceptora é um bloco acceptor estendido se a unidade aceptora (i) compreende pelo menos dois monômeros, preferivelmente pelo menos três monômeros e/ou se a unidade aceptora (ii) compreende pelo



menos oito, preferivelmente pelo menos dez átomos com um sistema comum de elétron  $\pi$  conjugado formado pelos átomos de um ou vários elementos químicos do seguinte grupo de elementos: C, N, B, P, S, Si e O. O último também pode ser preenchido, especialmente se a unidade aceptora compreende apenas um monômero. Em uma maneira análoga, um bloco doador estendido é determinado na base de uma unidade doadora. Uma deslocalização desejada dos éxcitons formados pela absorção de luz é sustentada com o auxílio dos blocos estendidos, de modo que a subsequente separação do condutor de carga é otimizada.

[56] Um bloco acceptor estendido se distingue, em um outro modalidade ainda preferida da invenção, pelo fato de que o bloco acceptor estendido compreende pelo menos um sub-bloco acceptor estendido que, por sua vez, é um bloco estendido no sentido acima e no qual o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO) de todos os monômeros que participam no sub-bloco acceptor estão em um intervalo energético com uma largura de aproximadamente 0,5 eV, preferivelmente no máximo aproximadamente 0,3 eV, de modo que uma função de onda para elétrons tenha os maiores coeficientes uniformes possíveis sobre os monômeros que participam do sub-bloco acceptor estendido. Analogamente, é verdadeiro que um bloco doador estendido, em uma outra modalidade preferida da invenção, contenha pelo menos um sub-bloco doador estendido que, por sua vez, é um bloco estendido no sentido acima e no qual o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) de todos os monômeros que participam no sub-bloco doador estendido estão em um intervalo energético com uma largura de no máximo aproximadamente 0,5 eV, preferivelmente no máximo aproximadamente 0,3 eV, de modo que uma função de onda para buracos tenha os maiores coeficientes uniformes possíveis sobre os monômeros que participam do sub-bloco doador estendido.

[57] A separação de carga após a absorção de luz ocorre, preferivelmente, de uma maneira tal que o tipo de condutor de carga (elétrons;

buracos) formado aqui sobre o oligômero dentro do bloco estendido é deslocalizado, o que melhora a separação de carga, bem como o subsequente transporte de condutor de carga. Além disso, a deslocalização dos condutores de carga reduz a densidade do spin local das moléculas carregadas, o que reduz geralmente a reatividade das espécies de radical e, assim, eleva sua estabilidade eletroquímica.

[58] Uma outra modalidade intencional da invenção requer que, no oligômero acceptor-doador-acceptor conjugado (oligômero A-D-A'), a unidade acceptora (A) e a outra unidade acceptora (A') sejam formadas de monômeros do mesmo tipo. Tal construção dos oligômeros tem a vantagem de que um distúrbio energético ocorre quando uma molécula é introduzida no corpo sólido de uma maneira irregular, por exemplo, de uma maneira espelho-invertida, permanece pequeno e, assim, as mobilidades do condutor de carga relativamente altas podem ser obtidas mesmo em distúrbio. Isso se aplica, de maneira análoga, ao oligômero doador-acceptor-doador conjugado (oligômero D-A-D'), para o qual a unidade doadora (D) e a outra unidade doadora (D') são formadas de monômeros do mesmo tipo.

[59] Uma modalidade vantajosa da invenção requer que, no oligômero acceptor-doador-acceptor conjugado (oligômero A-D-A'), a unidade doadora (D) tenha uma sequência monomérica do tipo  $D_1D_2...D_{m-1}D_m$  ( $m > 2$ ) e que um orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) dos monômeros  $D_1$  e  $D_m$  seja pelo menos 0,2 eV energeticamente mais alto do que um orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) dos outros monômeros  $D_2...D_{m-1}$ . Isso compensa, pelo menos parcialmente, a ação de atração de elétrons das unidades acceptoras sobre os monômeros doadores sobre a borda do bloco doador, de modo que monômeros são usados aqui que são especialmente ricos em elétrons na forma isolada, por exemplo, monômeros de EDOT, se os outros monômeros são anéis de tiofeno. Como uma consequência, uma concentração de buracos foto-gerados sobre monômeros que não estão na proximidade imediata dos

grupos aceptores é contra-atuada e a função de onda de buracos pode ser distribuída ótima e uniformemente sobre todo o bloco doador.

[60] De uma maneira análoga, pode ser intencionalmente requerido que, no oligômero doador-aceptor-doador conjugado (oligômero D-A-D'), a unidade aceptora (A) compreenda uma sequência monomérica do tipo A1A2...Am-1Am ( $m > 2$ ), em que um orbital molecular não mais baixo ocupado (LUMO) de monômeros A1 e Am é pelo menos 0,2 eV energeticamente menor do que um orbital molecular mais baixo não ocupado (LUMO) dos outros monômeros A2...Am-1.

[61] Uma outra modalidade preferida requer que uma simetria de espelho ou simetria de ponto seja formada no oligômero acceptor-doador-acceptor conjugado (oligômero A-D-A'). Também pode ser requerido, em um outro desenvolvimento adicional da invenção, que uma simetria de espelho ou simetria de ponto seja formada no oligômero doador-acceptor-doador conjugado (oligômero D-A-D'). A vantagem de uma simetria de espelho ou simetria de ponto é que o momento dipolo estático dos oligômeros é minimizado e, dessa maneira, o distúrbio dipolar que reduz a mobilidade do condutor de carga é evitado. Em qualquer caso, altas simetrias que levam à camadas altamente ordenadas podem ser formadas mais prontamente, uma vez que determinados tipos de defeitos de ponto (moléculas refletidas) são excluídos desde o início.

[62] Uma outra modalidade intencional da invenção requer que o contato e/ou o contra-contato seja(m) designado(s) como um eletrodo transparente ou semitransparente.

[63] Uma outra modalidade preferida da invenção pode requerer que pelo menos uma camada inorgânica de um ou mais materiais inorgânicos seja formada entre o contato e o contra-contato.

[64] Uma modalidade vantajosa da invenção requer que o oligômero acceptor-doador-acceptor conjugado (oligômero A-D-A') e/ou o oligômero doador-acceptor-doador (oligômero D-A-D') seja(m) formado(s) como um oligômero que compreende grupos nitrila em pelo menos uma unidade aceptora (A; A') e no

qual pelo menos uma unidade doadora (D; D') compreenda átomos de hidrogênio periféricos tais como, por exemplo, em derivados de tiofeno. Uma interação intramolecular por atração nitrila-hidrogênio ocorre aqui entre as unidades aceptoras de uma molécula com a unidade doadora das moléculas vizinhas, de modo que uma disposição vantajosa das moléculas e umas entre as outras seja suportada com um forte offset nas pilhas. A formação de tais pontes de hidrogênio-nitrila pode ser espectroscopicamente demonstrada, uma vez que resultam em um desvio característico dos modos de oscilação nos quais o átomo de hidrogênio participa.

[65] Pode ser requerido, de maneira intencional, que o contato seja um anodo e que uma camada orgânica tratada com p-dopante seja disposta entre o anodo e a heterojunção fotoativa (diodo M-i-p).

[66] Uma outra modalidade preferida requer que o contra-contato seja um catodo e que uma camada orgânica tratada com n-dopante seja disposta entre o catodo e a heterojunção fotoativa (diodo M-i-n ou n-i-p).

[67] Uma outra modalidade intencional da invenção pode requerer que a região orgânica seja depositada, pelo menos parcialmente, através de vaporização térmica em um vácuo elevado ou através de vaporização de materiais orgânicos em um gás carreador inerte que transporta os materiais orgânicos vaporizados para um substrato ("deposição orgânica na fase vapor").

[68] Uma modalidade vantajosa da invenção requer que a região orgânica seja depositada, pelo menos parcialmente, a partir de uma ou várias soluções líquidas através de revestimento giratório, aplicação com um bisturi médico e/ou impressão.

[69] Uma outra modalidade preferida da invenção pode requerer que a unidade doadora (D) e/ou a outra unidade doadora (D') contém/contenha pelo menos um dos seguintes monômeros semelhantes a doadores com ou sem substituintes periféricos adicionais: tiofeno; tienopirazina; benzotiadiazola; dioxotiofeno de etileno (EDOT) ou ditiotiofeno de etileno; isotianafteno (ITN); unidade de ditiotiofeno ligada em ponte; 1,3 tiazol; 1,3,4-tiadiazol; tieno-tiadiazol;

tieno-selenodiazol; fenila; naftila; antrazeno; tetrazeno; pentazeno; vinileno; fenileno vinileno; piridinas; pirimidinas; porfrina; ftalocianinas; fluoreno; carbazol; perileno; pireno e di- ou triarilamina.

[70] Uma outra modalidade intencional da invenção pode requerer que a unidade aceptora (A) e/ou a outra unidade aceptora (A') contém/contenha pelo menos um dos seguintes monômeros tipo acceptor com ou sem substituintes periféricos adicionais: ciano vinileno, biciano vinileno ou triciano vinileno; unidade de ditiofeno ligada em ponte com ligação em ponte de atração de elétrons; benzotiadiazol; oxadiazol; triazol; benzimidazol; quinolinas; quinoxalinas; pirazolinias; anidridos de ácido naftaleno dicarboxílico; imidas de ácido naftaleno dicarboxílico; imidazois de ácido naftaleno dicarboxílico; homociclos e heterociclos halogenados; di- ou triarilborila; derivados de dioxaboro; estruturas quinóides e arilas com substituintes cetona ou dicianometano.

[71] Além disso, um dispositivo com uma disposição empilhada de vários dispositivos fotoativos orgânicos, especialmente células fotovoltaicas orgânicas, pode ser proporcionado em uma das modalidades previamente citadas.

#### **Descrição das modalidades exemplificativas preferidas da invenção**

[72] A invenção é explicada em detalhes a seguir usando modalidades exemplificativas e fazendo referência às figuras dos desenhos, nos quais:

[73] A Fig. 1 mostra uma representação de um dispositivo fotoativo orgânico;

[74] A Fig. 2 mostra a estrutura química de derivados de bis(dicianovinileno) oligotiofeno: Exemplos para estrutura química de derivados de bis(dicianovinileno) oligotiofeno, nos quais  $n > 1$  e R1 – R4 são quaisquer grupos, preferivelmente um átomo de hidrogênio ou grupos de halogênio, grupos nitrila, grupos alquila, grupos alcóxi ou grupos arila;

[75] A Fig. 3 mostra um espectro de absorção de DCV3T em solução (círculos) e em uma camada de deposição a vapor de 30 nm de espessura sobre quartzo de vidro (retângulos);

[76] A Fig. 4 mostra uma estrutura cristalina de DCV3T determinada a partir de experimentos de difração de raio X;

[77] A Fig. 5 mostra uma sequência de estrutura geral para oligômeros A-D-A conjugados com bloco doador estendido com simetria de espelho / simetria de ponto e dicianovinileno como grupo aceptor;

[78] A Fig. 6 mostra exemplos para unidades doadoras em oligômeros A-D-A' / D-A-D' conjugados;

[79] A Fig. 7 mostra exemplos para unidades aceptoras baseadas no grupo dioxaboro;

[80] A Fig. 8 mostra exemplos para unidades aceptoras que podem ser usadas em oligômeros A-D-A' conjugados;

[81] A Fig. 9 mostra oligômeros A-D-A' conjugados nos quais unidades doadoras fortes estão dispostas sobre ambas as extremidades do bloco doador estendido, no qual Y1 e Y2 designam átomos de oxigênio ou átomos de enxofre e R1 – R6 designam quaisquer grupos, preferivelmente, contudo, um átomo de hidrogênio ou grupos halogênio, grupos nitrila, grupos alquila, grupos alcóxi ou grupos arila;

[82] A Fig. 10 mostra exemplos para oligômeros D-A-D conjugados com bloco aceptor estendido;

[83] A Fig. 11 mostra exemplos para oligômeros D-A-D / D-A-D' conjugados com blocos doadores estendidos em ambas as extremidades;

[84] A Fig. 12 mostra exemplos para oligômeros A-D-A' / A-D-A conjugados com blocos aceptores estendidos em ambas as extremidades;

[85] A Fig. 13 mostra um espectro de absorção em solução de diclorometano e para uma camada de deposição a vapor de DCV-2T-TPy-2T-DCV;

[86] A Fig. 14 mostra características de corrente-tensão com iluminação para uma célula solar com uma camada de DCV3T de 20 nm de espessura e uma camada de MeO-TPD de 5 nm de espessura;

[87] A Fig. 15 mostra características de corrente-tensão com e sem iluminação para uma célula solar com uma camada de DCV3T de 20 nm de espessura e uma camada de ZnPc de 10 nm de espessura;

[88] A Fig. 16 mostra características de corrente-tensão com e sem iluminação para uma célula solar com uma camada de C60 de 20 nm de espessura e uma camada de DCV5T de 15 nm de espessura;

[89] A Fig. 17 mostra um espectro de absorção de DCV5T (a)), bem como um espectro de fluorescência de DCV5T (b));

[90] A Fig. 18 mostra um rendimento de quantum externo para a célula solar medido na Fig. 16;

[91] A Fig. 19 mostra características de corrente-tensão sob iluminação para uma célula solar baseada em uma heterojunção fotoativa entre C60 e DCV6T;

[92] A Fig. 20 mostra a estrutura química de batocuproína e batofenantrolina;

[93] A Fig. 21 mostra a estrutura química de MeO-TPD e Di-NPB;

[94] A Fig. 22 mostra características de corrente-tensão sob iluminação para uma célula solar de acordo com o Exemplo 8; e

[95] A Fig. 23 mostra uma comparação de uma célula solar otimizada de acordo com o Exemplo 3 com heterojunção fotoativa entre DCV5T e C60 com DiNPD tratado com p-dopante como transportador de buracos (retângulos) com uma estrutura análoga baseada em uma heterojunção fotoativa de ftalocianina de zinco (ZnPc) e C60 (retângulos).

[96] Os BCOs A-D-A' / BCO D-A-D'- (oligômero aceptor-doador-aceptor conjugados (oligômeros A-D-A') / oligômero doador-aceptor-doador conjugados (oligômeros D-A-D')) são usados como material condutor de elétrons que absorve luz (ETM – “material de transporte de elétrons”) ou

material condutor de buracos que absorve luz (HTM – “material de transporte de buracos”) em dispositivos fotoativos orgânicos com uma heterojunção fotoativa em várias modalidades. Aqui, o material condutor de buracos (HTM) forma o doador na heterojunção e o material condutor de elétrons (ETM) forma o acceptor da heterojunção.

[97] A Fig. 1 mostra uma representação esquemática de um dispositivo fotoativo orgânico com um contato 1 e um contra-contato 2, bem como com uma região orgânica 3 eletricamente conectada ao contato 1 e contra-contato 2, na qual uma região fotoativa 4 com uma heterojunção fotoativa 5 é formada entre um material orgânico condutor de elétrons 6 e um material orgânico condutor de buraco 7 na região orgânica 3.

[98] Se o BCO A-D-A' é usado como material condutor de buraco (HTM), o material condutor de elétrons associado (ETM), por exemplo, Fulleren C60, é selecionado de uma maneira que, após excitação com luz do BCO de A-D-A', uma rápida transferência de elétrons para o material condutor de elétrons (ETM) ocorre. Se o BCO A-D-A' é, inversamente, usado como material condutor de elétrons (ETM), o material condutor de buracos complementar (HTM) é selecionado de uma maneira que, após exposição com luz do BCO A-D-A', uma rápida transferência de buracos sobre o material condutor de buracos (HTM) ocorre.

[99] A heterojunção 5 entre o material condutor de elétrons 6 e o material condutor de buracos 7 é designada como uma heterojunção plana quando a interface entre o material condutor de elétrons e aquele condutor de buracos 6, 7 é formada como uma superfície substancialmente coesa entre as duas regiões de material, isto é, uma região do material condutor de elétrons 6 e uma região do material condutor de buracos 7.

[100] A heterojunção 5 entre o material condutor de elétrons e aquele condutor de buracos 6, 7 é uma heterojunção densa se o material condutor de elétrons 6 e o material condutor de buracos 7 são misturados pelo menos parcialmente um com o outro, de modo que a interface entre o material



condutor de elétrons e aquele condutor de buracos 6, 7 compreende uma pluralidade de seções de interface distribuídas sobre o grosso da mistura de material.

[101] A região fotoativa 4 com a heterojunção fotoativa 5 entre um BCO A-D-A' e um material aceptor (material condutor de elétrons) pode ser construída como uma estrutura M-i-M-, p-i-n-, M-i-p- ou M-i-n- (M = metal, p = semiconductor orgânico ou inorgânico tratado com p-dopante, n = semiconductor orgânico ou inorgânico tratado com n-dopante, i = sistema intrinsecamente condutivo de camadas orgânicas).

[102] Uma modalidade de células aleatórias que é conhecida como tal (confira P. Peumans e colaboradores, J. Appl. Phys., 93 (7), 3693-3723 (2003); US 4.461.922; US 6.198.091; US 6.198.092) pode ser provida. Células aleatórias de dois ou mais diodos de M-i-M-, p-i-n-, M-i-p- ou M-i-n empilhados também são possíveis (confira DE 103 13 232).

[103] O dispositivo fotoativo é produzido nas varias modalidades, de modo que as camadas sejam depositadas através de deposição térmica a vapor em um sistema com vácuo elevado com uma pressão de base de 1 a 0,01 Pa. Materiais orgânicos são depositados a vapor de fontes cerâmicas aquecidas através de fios resistores. Contatos de metal são depositados a vapor de cadinhos de molibdênio ou cadinhos de cerâmica aquecidos diretamente por um fluxo de corrente através do cadinho, durante o qual a taxa de deposição a vapor é medida e controlada por monitores oscilantes de quartzo. Camadas mistas são produzidas através de deposição simultânea a vapor de um substrato a partir de várias fontes separadamente aquecidas controladas por diferentes monitores oscilantes de quartzo. Os materiais orgânicos usados foram previamente purificados através de sublimação sob um vácuo elevado em um forno com um gradiente de temperatura.

[104] Um representante simples do grupo BCO A-D-A' é DCV3T. A Fig. 5 mostra exemplos para a estrutura química de derivados de bis(dicianovinileno) oligotiofeno, nos quais  $n > 1$  e R1 – R4 = quaisquer grupos,

preferivelmente hidrogênio, halogênio, nitrila, grupo alquila, grupo alcóxi ou grupo arila:

DCV3T: R1, R2 e R3 = hidrogênio, R4 = butila e  $n=1$ ;

DCV5T: R1, R2 e R3 = hidrogênio, R4 = butila e  $n=2$ ;

DCV7T: R1, R2 e R3 = hidrogênio, R4 = butila e  $n=3$ ;

TCV3T: R1 = nitrila, R2 e R3 = hidrogênio, R4 = butila e  $n=1$ ;

[105] Grupos alquila são, por exemplo, metila, etila, propila, butila, pentila, hexila ou semelhante, que podem ser também ramificados, por exemplo, como butila terciária. Grupos arila são, por exemplo, fenila, naftila ou também heterociclos com nitrogênio ou enxofre ou oxigênio no anel. Os átomos de hidrogênio periféricos sobre grupos alquila, grupos alcóxi e grupos arila podem ser substituídos, total ou parcialmente, por átomos de halogênio ou grupos nitrila.

[106] O espectro de absorção de DCV3T em camadas finas mostra, em comparação com o espectro das moléculas dissolvidas, o desvio vermelho desejado (confira Fig. 3). Isso se refere a um oligômero A-D-A' conjugado, o qual é manifestado em comparação com tertiofeno (3T) sem grupos terminais DCV. Uma vez que a redução eletroquímica de 3T não pode ser medida, o caráter A-D-A' é mostrado aqui mais claramente no desvio vermelho extremo da absorção de 3T ao DCV3T com simultânea elevação do primeiro potencial de oxidação (confira tabela 1).

[107] A Fig. 3 mostra um espectro de absorção de DCV3T em solução (círculos) e em uma camada de deposição a vapor de 30 nm de espessura sobre vidro de quartzo (retângulos). O espectro é claramente desviado na camada para comprimentos de onda mais longos (desvio vermelho). A estrutura pronunciada do espectro na camada é uma indicação de uma planarização dos anéis monoméricos no oligômero, o que é vantajoso para maiores mobilidades do condutor de carga, uma vez que favorece a sobreposição das moléculas adjacentes ao  $\pi$  orbital.

**Tabela 1**

	Tertiofeno (3T)	DCV3T
Primeiro pico de absorção em $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (comprimento de onda em nm e energia em eV)	336 nm; 3,69 eV	500 nm; 2,48 eV
Primeiro pico de redução em $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (vs. $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ )	Não observável em $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ isto é, $< 1,7$ V)	-1,32 V
Primeiro pico de oxidação em $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (vs. $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ )	$\sim +0,7$ V (convertido de +1,1 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )	+0,98 V

[108] A Fig. 4 mostra uma estrutura cristalina de DCV3T. O forte offset dos oligômeros na pilha favorece uma interação por atração entre os momentos dipolares transicionais durante excitação em fase e, após o que, um desvio vermelho das transições ópticas permitidas em comparação com absorção da solução. A interação entre as unidades aceptoras de dicianovinila com os anéis de tiofeno dos vizinhos mais próximos é indicada por setas.

[109] A Fig. 5 mostra uma sequência de estrutura geral para oligômeros A-D-A conjugados com bloco doador estendido com simetria de espelho ou simetria de ponto e dicianovinileno como grupo aceptor, no qual  $R1 = n \geq 1$  e  $R1 - R4 =$  quaisquer grupos, preferivelmente hidrogênio, halogênio, nitrila, grupos alquila, alcóxi ou arila. Por exemplo, os monômeros mostrados na Fig. 6 podem ser usados em qualquer sequência no bloco doador como monômeros doadores.

[110] A Fig. 6 mostra outros exemplos para monômeros doadores que podem ser usados em BCO A-D-A' ou BCO D-A-D', nos quais X e Y = CR1 ou N, Z = S, CO, CR1R2, NR1 e nos quais R1, respectivamente R2 = qualquer grupo, preferivelmente hidrogênio, um halogênio, nitrila, grupo alquila, alcóxi ou arila. As unidades c) e f) trazem apenas condicionalmente um caráter doador e

podem ocorrer em combinação com unidades doadoras mais fortes, mesmo com função aceptora em oligômeros A-D-A' / D-A-D'. Além dos grupos doadores mostrados, mesmo vinila, fenila, naftila, antrazeno ou outros homociclos ou heterociclos podem ser usados. A conexão ao monômero adjacente no oligômero ocorre, preferivelmente, de acordo com as ligações representadas em linhas pontilhadas, mas também pode ser feita em qualquer outro local que traz um hidrogênio periférico ou um grupo R. Se uma ligação representada em linhas pontilhadas aqui não é usada para ligação a uma molécula adjacente, qualquer grupo R pode ocorrer aqui novamente.

[111] A Fig. 7 mostra exemplos para unidades do tipo aceptoras baseadas em um grupo dioxaboro, que podem ser usadas em BCO A-D-A' ou BCO D-A-D'. Nos BCOs A-D-A' de acordo com a Fig. 5, os últimos podem substituir, por exemplo, os grupos terminais de dicianovinileno. O R é qualquer grupo, preferivelmente contendo, um hidrogênio, halogênio, nitrila, grupo alquila, alcóxi ou arila. Todos os outros átomos periféricos de hidrogênio também podem ser substituídos por qualquer grupo R. A conexão ao monômero adjacente no oligômero ocorre, preferivelmente, de acordo com as ligações esboçadas nas linhas pontilhadas; contudo, ela também pode ser feita em qualquer outro local trazendo um hidrogênio periférico ou um grupo R. Se uma ligação representada em linhas pontilhadas aqui não é usada para ligar uma molécula vizinha, qualquer grupo R pode ocorrer aqui novamente.

[112] A borda de absorção de BCO A-D-A' pode ser ajustada através de seleção dos blocos doadores. Um desvio vermelho da absorção ocorre, por exemplo, se monômeros doadores com um LUMO tendendo a diminuir são inseridos no bloco doador, conforme nas modalidades b) c) e f) na Fig. 6.

[113] A Fig. 8 mostra outros exemplos para grupos aceptores que podem ser usados em BCO A-D-A'. X designa um átomo de oxigênio ou enxofre, Y designa S ou NR, R designa qualquer grupo, preferivelmente contendo, hidrogênio, halogênio, nitrila, grupos alquila, alcóxi ou arila. As unidades de oligotiofeno em moléculas c e e g na Fig. 8 têm um caráter acceptor

em virtude da estrutura quinóide. A conexão ao monômero adjacente no oligômero ocorre, preferivelmente, de acordo com as ligações representadas em linhas pontilhadas, mas também pode ocorrer em qualquer outro local que traz um hidrogênio periférico ou um grupo R. Se uma ligação representada em linhas pontilhadas aqui não é usada para ligar uma molécula adjacente, qualquer grupo R pode ocorrer aqui novamente.

[114] A Fig. 9 mostra Exemplos para oligômeros A-D-A conjugados nos quais unidades doadoras especialmente fortes são inseridas em ambas as extremidades do bloco doador estendido. Aqui, Y1 e Y2 designam átomos de oxigênio ou átomos de enxofre. R1 – R6 são quaisquer grupos mas, preferivelmente, hidrogênio ou halogênio, nitrila, grupos alquila, alcóxi ou arila.

[115] A Fig. 10 mostra exemplos para estruturas de BCO D-A-D com um bloco aceptor estendido. Ao invés do grupo EDOT mostrado, que tem um caráter doador especialmente forte, outras unidades doadoras, por exemplo, as unidades doadoras mostradas na Fig. 6, também podem ser usadas. Também, todas as unidades da Fig. 7 e Fig. 8 podem ser usadas como monômero aceptor.

[116] A Fig. 11 mostra exemplos para estruturas de BCO D-A-D' com blocos doadores estendidos sobre ambas as extremidades. Os átomos de hidrogênio periféricos podem ser substituídos, total ou parcialmente, por quaisquer grupos mas, preferivelmente, por halogênio, nitrila, grupos alquila, alcóxi ou arila. Mesmo outros blocos doadores, por exemplo, quaisquer combinações das unidades mostradas na Fig. 6, podem ser usadas. Da mesma forma, todas as unidades das Fig. 7 e Fig. 8 podem ser usadas como monômero aceptor.

[117] A Fig. 12 mostra exemplos para estruturas de BCO A-D-A' com blocos aceptores estendidos sobre ambas as extremidades, nos quais  $n > 0$ ,  $m > 1$ ,  $k > 1$ . Os átomos de hidrogênio periféricos podem ser substituídos, total ou parcialmente, por halogênio, nitrila, grupos alcóxi ou arila. Outras unidades doadoras, por exemplo, quaisquer combinações das unidades mostradas na

Fig. 6, também podem ser usadas. Da mesma forma, quaisquer combinações das unidades da Fig. 7 e Fig. 8 podem ser usadas como blococeptor. R designa qualquer grupo, preferivelmente um hidrogênio ou halogênio, nitrila, um grupo alquila, alcóxi ou arila.

[118] A Fig. 13 mostra espectros de absorção em solução de diclorometano e para uma camada de deposição a vapor de DCV-2T-TPy-DCV, um derivado de DCV5T com um grupo tienopirazina no bloco doador, bem como a fórmula estrutural de DCV-2T-TPy-2T-DCV.

[119] Modalidades preferidas para dispositivos fotoativos orgânicos com uma construção estrutural de acordo com a Fig. 1 com base no BCO de A-D-A' são descritas a seguir.

#### **Exemplo 1**

[120] Em um primeiro Exemplo, DCV3T (confira estrutura na Fig. 5 com  $n = 1$  e grupo R1 = átomo de hidrogênio) é usado como molécula aceptora em uma heterojunção com N,N,N',N'-tetrakis(4-metóxfenil) benzidina (MeOTPD) como molécula doadora. Uma possível sequência de camada para tal heterojunção, inserida em uma estrutura M-i-p, é: Substrato de vidro / ITO / C60 (opcional como camada de transporte de elétrons) / DCV3T / MeOTPD / MeOTPD tratada com p-dopante / ftalocianina de zinco tratada com p-dopante (ZnPc; opcional para melhora do contato ôhmico) / ouro.

[121] Uma vez que a MeOTPD é grandemente transparente e a interface entre C60 e DCV3T não é adequada para separação de éxciton, a geração de fotocorrente resulta aqui exclusivamente da absorção de luz em DCV3T e a subsequente separação de éxciton sobre a interface entre DCV3T e MeOTPD.

[122] A Fig. 14 mostra características de corrente-tensão com iluminação para uma célula solar com uma camada de DCV3T de 20 nm de espessura e uma camada de MeOTPD pura de 5 nm de espessura que torna a interface de separação de éxcitons disponível. A sequência precisa da camada e os dados característicos da célula solar iluminada também são indicados na

Fig. 14. O formato em S das características em torno do valor de +1 V está relacionado à injeção ineficaz de elétrons de ITO em DCV3T. O problema pode ser superado através de inserção de uma camada intermediária tratada com n-dopante com uma posição adequada do nível Fermi.

### **Exemplo 2**

[123] Em um segundo Exemplo, a MeOTPD transparente no Exemplo 1 é substituída em cima por uma camada de ZnPc, de modo que a sequência da camada é: Substrato de vidro / ITO / C60 (opcional como camada de transporte de elétrons) / DCV3T / ZnPc / MeOTPD tratada com p-dopante / ZnPc tratada com p-dopante (opcional para melhorar o contato ôhmico) / ouro.

[124] A Fig. 15 mostra características de corrente-tensão com e sem iluminação para uma célula solar com uma camada de DCV3T de 20 nm de espessura e uma camada de ZnPc de 10 nm de espessura. Essas camadas formam a interface de separação para éxcitons. A sequência de camada precisa e parâmetros característicos da célula solar iluminada também são indicados na Fig. 14.

[125] O princípio funcional corresponde àquele no Exemplo 1 acima. Além disso, uma geração de fotocorrente ocorre através de absorção de luz sobre ZnPc e separação de éxciton sobre a heterojunção ao DCV3T. Como resultado, a corrente de curto-circuito ( $j_{sc}$ ) é ampliada em comparação ao Exemplo 1 acima.

[126] Nos Exemplos 1 e 2, o BCO A-D-A' de DCV3T, portanto, é usado como material acceptor e condutor de elétrons. As propriedades vantajosas de BCO de A-D-A' se referem ao comportamento da pilha, absorção e dinâmica de excitação têm um efeito aqui já. Contudo, esse tipo de uso não é ótimo, uma vez que os elétrons estão pesadamente localizados sobre uma unidade acceptora, de modo que BCOs de A-D-A' com unidades acceptoras curtas não são bons condutores de elétrons. Contudo, a mobilidade de elétrons não é tão crítica para dispositivos fotoativos orgânicos com uma heterojunção plana e uma camada de absorção fina, como em heterojunções densas, nas quais

pequenas mobilidades de elétrons resultam imediatamente em altas perdas de recombinação. Tentativas de produzir células solares com heterojunção densa a partir de DCV3T e, por exemplo, ZnPc ou 4P-TPD, consequentemente, mostraram baixas eficiências, abaixo de 0,5 %.

[127] O uso de BCOs A-D-A' com unidades aceptoras de apenas um monômero em heterojunções densas não é intencional. BCOs D-A-D' com um bloco acceptor muito curto ( $m < 3$ ), da mesma forma, não é intencional e seu uso como condutores de elétrons em heterojunções densas também não é apropriado, uma vez que eles não têm qualquer função de onda de elétron suficientemente deslocalizada.

### **Exemplo 3**

[128] Em um terceiro Exemplo, o DCV3T do Exemplo 1 é substituído pelo DCV5T (confira estrutura na (Fig. 5) com  $n = 2$  e R1 = hidrogênio) para aumentar adicionalmente a absorção de luz na faixa espectral vermelha, de modo que a seguinte sequência de camada resulta: Substrato de vidro / ITO / C60 / DCV5T / MeOTPD / MeOTPD tratada com p-dopante / ZnPc tratada com p-dopante (opcional para melhora do contato ôhmico) / ouro.

[129] Descobriu-se que no terceiro Exemplo, em contraste aos Exemplos 1 e 2, a interface fotoativa ocorre entre DCV5T e C60, o BCO A-D-A' de DCV5T atuando, em contraste ao DCV3T, como doador na heterojunção fotoativa e como condutor de buracos. A diferença é explicada pela menor energia de ionização da molécula de DCV5T, a qual tem o bloco doador mais longo.

[130] A Figura 16 mostra características de corrente-tensão com e sem iluminação para uma célula solar com camada de C60 com espessura de 20 nm e uma camada de DCV5T de 15 nm de espessura que atuam aqui como materiais ativos. A sequência da camada é indicada no inserto. A célula obtém uma tensão de circuito aberto de 0,94 V, uma densidade de corrente de curto-circuito de aproximadamente 6 mA/cm<sup>2</sup> e, assim, uma eficácia de conversão de energia de aproximadamente 1,8 %. Uma célula solar de outro modo



idêntico na qual o DCV5T de 15 nm foi substituído por dihexilquinquetiofeno (DH5T) de 15 nm, isto é, um oligômero doador convencional, obtém apenas uma tensão de circuito aberto de aproximadamente 0,34 %, uma densidade de corrente de curto-circuito de aproximadamente 3,1 mA/cm<sup>2</sup> e, assim, uma eficácia de conversão de energia de aproximadamente 0,4 %, com a fotocorrente sendo rastreável quase que exclusivamente através de absorção de C60.

[131] A Fig. 17 mostra a) espectros de absorção de DCV5T como uma camada de depósito de vapor pura, como uma camada misturada com C60 (1:1) e dissolvida em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. O desvio do pico de absorção durante a transição de DCV5T do líquido para a fase sólida é inequivocamente visível. A Fig. 17 mostra, além disso, b) um espectro de fluorescência de DCV5T puro e uma camada misturada consistindo de DCV5T e C60 (1:1). Pode ser reconhecido no espectro da camada misturada que a fluorescência do DCV5T é extinta pelo C60.

[132] A Fig. 18 mostra um rendimento de quantum externo da célula solar medido na Fig. 16. Pode ser reconhecido que a absorção de DCV5T contribui proporcionalmente ao máximo para a corrente da célula solar (veja rendimentos de quantum a 550-600 nm).

#### **Exemplo 4**

[133] Em um quarto Exemplo, a energia de ionização cai ainda para unidades de oligotiofeno mais longas (por exemplo, DCV6T, estrutura na Fig. 5 com D1 = D3 = tiofeno, D2 = dibutiltiofeno e R1 = hidrogênio ou seletivamente com grupo R de desvio de elétrons – por exemplo, grupo alquila ou alcóxi – para assegurar uma afinidade por elétrons suficientemente baixa), de modo que mesmo esses BOCs A-D-A' podem ser usados como molécula doadora em combinação com C60 como molécula aceptora. Uma sequência de camada exemplificativa para tal heterojunção inserida em uma estrutura m-i-p é: Substrato de vidro / ITO / C60 / DCV6T / MeOTPD tratada com p-dopante / ZnPc tratada com p-dopante (opcional para melhorar o contato ôhmico) / ouro.

[134] A Fig. 19 mostra características de corrente-tensão sob iluminação com luz solar simulada a 127 mW/cm<sup>2</sup> para células solares baseado em uma heterojunção fotoativa entre C60 e DCV6T, concretizada como uma heterojunção plana (linha sólida) ou heterojunção densa (linha pontilhada – confira Exemplo 5 abaixo).

#### **Exemplo 5**

[135] Em um quinto Exemplo, uma camada misturada de C60 e DCV6T é usada como heterojunção densa na estrutura do Exemplo 4 ao invés da heterojunção plana para aumentar a interface ativa. A seguinte sequência de camada resulta: Substrato de vidro / ITO / C60 \* DCV6T (proporção volumétrica entre 4:1 e 1:1) / MeOTPD tratada com p-dopante / ZnPc tratada com p-dopante (opcional para melhora do contato ôhmico) / ouro.

#### **Exemplo 6**

[136] Todos os sistemas de camada ativa acima mencionados também podem ser inseridos em estruturas sem camadas tratadas com dopante ao invés de células de M-i-p. Uma realização vantajosa disso é a seguinte estrutura usando o sistema ativo do Exemplo 4: Substrato de vidro / ITO / 3,4-polietilenodióxitiofeno: sulfonato de poliestireno (PEDOT:PSS; opcional como camada polimérica condutor de buracos) / DCV6T / C60 / opcional para melhorar o contato; por exemplo, batocuproína, batofenantrolina ou LiF / alumínio.

[137] A Fig. 20 mostra a estrutura química da batocuproína e batofenantrolina.

#### **Exemplo 7**

[138] De acordo com um sétimo Exemplo, uma estrutura p-i-n é fornecida. Por exemplo, a seguinte construção de camada foi selecionada: Substrato de vidro / ITO / MeOTPD tratada com p-dopante / C60 \* DCV6T (proporção volumétrica entre 4:1 e 1:1) / C60 tratado com n-dopante / alumínio.

[139] Em modalidades alternativas, surpreendentemente, descobriu-se que uma proporção volumétrica entre 1:1 e 1:4 é vantajosa.

### **Exemplo 8**

[140] Um oitavo Exemplo se refere a uma variante vantajosa do Exemplo 3. Na heterojunção fotoativa, entre C60 e DCV5T, é inserida a seguinte estrutura p-i-l: Substrato de vidro / ITO / HTL tratado com p-dopante / HTL não tratado com n-dopante / DCV5T / C60 / BPhen / Al, em que HTL designa um material de transporte de buracos com uma grande band-gap, tal como MeO-TPD ou Di-NPB aqui.

[141] A Fig. 21 mostra a estrutura química de MeO-TPD(acima) e Di-NPB (abaixo).

[142] A Fig. 22 mostra características de corrente-tensão sob iluminação com luz solar simulada a 127 mW/cm<sup>2</sup> para células solares de acordo com o Exemplo 8, baseado em uma heterojunção fotoativa entre C60 e DCV5T em uma estrutura p-i-l com MeO-TPD ou Di-NPB (confira Fig. 21) como o material de transporte de buracos. A célula solar com Di-NPB obtém um grau de eficiência energética de aproximadamente 3 % para luz do sol simulada.

[143] A Fig. 23 mostra uma comparação de uma célula solar otimizada de acordo com o Exemplo 3 com heterojunção fotoativa entre DCV5T e C60 com DiNPD tratado com p-dopante como transportador de buracos (retângulos) com uma estrutura análoga baseada em uma heterojunção fotoativa de ftalocianina de zinco (ZnPc) e C60 (retângulos). O DCV5T mostra quase aproximadamente 4,3 % do grau duplo de eficácia através de uma camada misturada de 10 nm de espessura de ZnPc e C60 é inserido na célula solar de ZnPc/C60 de forma a aumentar a fotocorrente. Sem essa adição, a fotocorrente cai na célula de ZnPc/C60 para aproximadamente 6 mA/cm<sup>2</sup>.

### **Exemplo 9**

[144] Em um nono Exemplo, heterojunções planas e heterojunções densas são combinadas de forma a elevar a fotocorrente e, por exemplo, a seguinte estrutura é formada: Substrato de vidro / ITO / MeOTPD tratada com p-dopante / DCV6T / DCV6T \* C60 (proporção volumétrica entre 4:1 e 1:1) / C60 / C60 tratado com n-dopante / alumínio.

[145] Aqui, por exemplo, éxcitons que são excitados na camada de DCV6T pura podem se difundir para a camada mista vizinha onde eles são separados em pares de transportadores isentos de carga quando eles encontram moléculas de C60. Uma situação correspondente se aplica a éxcitons gerados na camada de C60 puro.

[146] Em uma heterojunção combinada, conforme no Exemplo 8, mesmo diferentes materiais podem ser combinados para aumentar adicionalmente o espectro de excitação: substrato de vidro / ITO / MeOTPD tratada com p-dopante / EDOT-DCV5T / C60 \* DCV6T (proporção volumétrica entre 4:1 e 1:1) / TCV3T / C60 tratado com p-dopante/ alumínio.

[147] As camadas puras de EDOT-DCV5T (derivado de DCV5T, com pelo menos um anel de tiofeno no bloco doador sendo substituído pelo grupo EDOT (Fig. 6d com  $Y_1 = Y_2 = 0$  e  $R_1 = R_2 = H$ ) ou TCV3T (confira estrutura na Fig. 2 com  $n = 1$  e  $R_1 = CN$ )), são selecionadas de uma maneira aqui que uma transferência de buracos da camada misturada sobre EDOT-DCV5T e uma transferência de elétrons da camada mista sobre TCV3T se torna possível de uma maneira isenta de barreira.

[148] As características da invenção divulgadas na descrição anterior, nas reivindicações e nos desenhos podem ser significativas individualmente, bem como em qualquer combinação para realização da invenção em suas várias modalidades.

### **REIVINDICAÇÕES**

1. Dispositivo fotoativo orgânico, especialmente uma célula fotovoltaica orgânica, com um contato (1) e um contra-contato (2), bem como com uma região orgânica (3) que é eletricamente conectada ao contato (1) e ao contra-contato (2) **caracterizado pelo fato de** uma região fotoativa (4) com uma heterounião fotoativa (5) densa entre um material orgânico de condução de elétrons (6) e um material orgânico de condução de buraco (7) ser formada na região orgânica (3) e o material orgânico de condução de buraco (7) ser formado de oligômeros de acordo com qualquer um dos seguintes tipos:

- a) oligômero aceitador-doador-aceitador conjugado (oligômero A-D-A') com uma unidade aceitadora (A) e uma outra unidade aceitadora (A') que são, cada uma, conectadas a uma unidade doadora (D), em que a unidade doadora (D) é formada como um bloco doador estendido, em que a unidade doadora (D) compreende, pelo menos, dois monômeros e/ou, pelo menos, oito átomos com um sistema comum de elétron  $\pi$ -conjugado formado pelos átomos de um ou de diversos elementos químicos selecionados dentre C, N, B, P, S, Si e O; e
- b) oligômero doador-aceitador-doador conjugado (oligômero D-A-D') com uma unidade doadora (D) e uma outra unidade doadora (D') que são, cada uma, conectadas a uma unidade aceitadora (A), em que a unidade doadora (D) e a outra unidade doadora (D') são formadas como um bloco doador estendido, em que cada uma das unidade doadora (D) e outra unidade doadora (D') compreende, pelo menos, dois monômeros e/ou, pelo menos, oito átomos com um sistema comum de elétron  $\pi$  conjugado formado pelos átomos de um ou de diversos elementos químicos selecionados dentre C, N, B, P, S, Si e O.

2. Dispositivo fotoativo orgânico, especialmente uma célula fotovoltaica orgânica, com um contato (1) e um contra-contato (2), bem como com uma região orgânica (3) que é eletricamente conectada ao contato (1) e ao contra-contato (2) **caracterizado pelo fato de** uma região fotoativa (4) com uma

heterounião fotoativa (5) densa entre um material orgânico de condução de elétrons (6) e um material orgânico de condução de buraco (7) ser formada na região orgânica (3) e o material orgânico de condução de elétrons (6) ser formado de oligômeros de acordo com qualquer um dos seguintes tipos:

- a) oligômero aceitador-doador-aceitador conjugado (oligômero A-D-A') com uma unidade aceitadora (A) e uma outra unidade aceitadora (A') que são, cada uma, conectadas a uma unidade doadora (D), em que a unidade aceitadora (A) e a outra unidade aceitadora (A') são formadas como um bloco aceitador estendido, e em que cada uma das unidade aceitadora (A) e outra unidade aceitadora (A') compreendem, pelo menos, dois monômeros e/ou, pelo menos, oito átomos com um sistema comum de elétron  $\pi$  conjugado formado pelos átomos de um ou de diversos elementos químicos selecionados dentre C, N, B, P, S, Si e O; e
- b) oligômero doador-aceitador-doador conjugado (oligômero D-A-D') com uma unidade doadora (D) e uma outra unidade doadora (D') que são, cada uma, conectadas a uma unidade aceitadora (A), em que a unidade aceitadora (A) é formada como um bloco aceitador estendido, em que a unidade aceitadora (A) compreende, pelo menos, dois monômeros e/ou, pelo menos, oito átomos com um sistema comum de elétron  $\pi$  conjugado formado pelos átomos de um ou de diversos elementos químicos selecionados dentre C, N, B, P, S, Si e O.

3. Dispositivo fotoativo orgânico, especialmente uma célula fotovoltaica orgânica, com um contato (1) e um contra-contato (2), bem como com uma região orgânica (3) que é eletricamente conectada ao contato (1) e ao contra-contato (2) **caracterizado pelo fato de** uma região fotoativa (4) com uma heterounião fotoativa (5) plana entre um material orgânico de condução de elétrons (6) e um material orgânico de condução de buraco (7) ser formada na região orgânica (3) e o material de condução de elétrons e/ou o material

orgânico de condução de buraco (7) ser/serem formados de oligômeros de acordo com qualquer um dos seguintes tipos:

- a) oligômero aceitador-doador-aceitador conjugado (oligômero A-D-A') com uma unidade aceitadora (A) e uma outra unidade aceitadora (A') que são, cada uma, conectadas a uma unidade doadora (D), em que pelo menos a unidade doadora (D) é formada como um bloco doador estendido ou pelo menos a unidade aceitadora (A) e a outra unidade aceitadora (A') são formadas como um bloco aceitador estendido, em que a unidade doadora (D), a unidade aceitadora (A) e a outra unidade aceitadora (A'), no caso da respectiva formação estendida, compreendem pelo menos dois monômeros e/ou pelo menos oito átomos com um sistema comum de elétron  $\pi$  conjugado formado pelos átomos de um ou de diversos elementos químicos selecionados dentre C, N, B, P, S, Si e O; e
- b) oligômero doador-aceitador-doador conjugado (oligômero D-A-D') com uma unidade doadora (D) e uma outra unidade doadora (D') que são conectadas a uma unidade aceitadora (A), em que pelo menos a unidade aceitadora (A) é formada como um bloco aceitador estendido ou a unidade doadora (D) e a outra unidade doadora (D') são formadas como um bloco doador estendido, em que a unidade aceitadora (A), a unidade doadora (D) e a outra unidade doadora (D'), no caso da respectiva formação estendida, compreendem pelo menos dois monômeros e/ou pelo menos oito átomos com um sistema comum de elétron  $\pi$  conjugado formado pelos átomos de um ou de diversos elementos químicos selecionados dentre C, N, B, P, S, Si e O.

4. Dispositivo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes **caracterizado pelo fato de**, no oligômero aceitador-doador-aceitador conjugado (oligômero A-D-A'), a unidade aceitadora (A) e a outra unidade aceitadora (A') serem formadas de monômeros do mesmo tipo.

5. Dispositivo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes **caracterizado pelo fato de**, no oligômero doador-aceitador-doador conjugado (oligômero D-A-D'), a unidade doadora (D) e a outra unidade doadora (D') serem formadas de monômeros do mesmo tipo.

6. Dispositivo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes **caracterizado pelo fato de**, no oligômero aceitador-doador-aceitador conjugado (oligômero A-D-A'), a unidade doadora (D) ter uma seqüência monomérica do tipo  $D_1D_2...D_{m-i}D_m$  ( $m > 2$ ), em que um orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) dos monômeros  $D_1$  e  $D_m$  é pelo menos 0,2 eV energeticamente mais alto do que um orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) dos outros monômeros  $D_2...D_{m-i}$ .

7. Dispositivo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes **caracterizado pelo fato de**, no oligômero doador-aceitador-doador conjugado (oligômero D-A-D'), a unidade aceitadora (A) ter uma seqüência monomérica do tipo  $A_1A_2...A_{m-1}A_m$  ( $m > 2$ ), em que um orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO) dos monômeros  $A_1$  e  $A_m$  é pelo menos 0,2 eV energeticamente menor do que um orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO) dos outros monômeros  $A_2...A_{m-1}$ .

8. Dispositivo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes **caracterizado pelo fato de** uma simetria de espelho ou simetria de ponto ser formada no oligômero aceitador-doador-aceitador conjugado (oligômero A-D-A').

9. Dispositivo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes **caracterizado pelo fato de** uma simetria de espelho ou simetria de ponto ser formada no oligômero doador-aceitador-doador conjugado (oligômero D-A-D').

10. Dispositivo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes **caracterizado pelo fato de** o contato (1) e/ou o contra-contato (2) ser/serem designado(s) como um eletrodo transparente ou semitransparente.



11. Dispositivo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes **caracterizado pelo fato de** pelo menos uma camada inorgânica de um ou mais materiais inorgânicos ser formada entre o contato (1) e o contra-contato (2).

12. Dispositivo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes **caracterizado pelo fato de** o oligômero aceitador-doador-aceitador conjugado (oligômero A-D-A') e/ou o oligômero doador-aceitador-doador (oligômero D-A-D') ser/serem formado (s) como um oligômero que tem grupos nitrilo sobre pelo menos uma unidade aceitadora (A; A') e no qual pelo menos uma unidade doadora (D; D') tem átomos de hidrogênio periféricos.

13. Dispositivo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes **caracterizado pelo fato de** o contato (1) ser um anodo e uma camada orgânica tratada com p-dopante estar disposta entre o anodo e a heterounião fotoativa (5) (diodo M-i-p).

14. Dispositivo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes **caracterizado pelo fato de** o contra-contato (2) ser um catodo e uma camada orgânica tratada com n-dopante estar disposta entre o catodo e a heterounião fotoativa (5) (diodo M-i-n ou n-i-p).

15. Dispositivo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes **caracterizado pelo fato de** a região orgânica (3) ser depositada, pelo menos parcialmente, através de vaporização térmica em um vácuo elevado ou vaporização de materiais orgânicos em um gás veículo inerte que transporta os materiais orgânicos vaporizados para um substrato ("depósito de fase vapor orgânica").

16. Dispositivo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes **caracterizado pelo fato de** a região orgânica (3) ser depositada, pelo menos parcialmente, de uma ou várias soluções líquidas através de revestimento giratório, aplicação com um bisturi médico e/ou prensagem.

17. Dispositivo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes **caracterizado pelo fato de** a unidade doadora (D) e/ou a outra

unidade doadora (D') conter/conterem pelo menos um dos seguintes monômeros como doador, com ou sem substituintes periféricos adicionais:

- a) tiofeno
- b) tienopirazina (fig. 6 b))
- c) benzotiadiazola (fig. 6 e))
- d) dioxotiofeno de etileno (EDOT) ou ditiotiofeno de etileno (fig. 6 d) com Y = O / S)
- e) isotianafteno (ITN) (fig. 6 e))
- f) unidade de ditiofeno ligada em ponte (cf., em particular, fig. 6 f), i) e j))
- g) 1,3 tiazola (fig. 6 g))
- h) 1,3,4-tiadiazola (fig. 6 h))
- i) tieno-tiadiazola (fig. 6 k))
- j) tieno-selenodiazola (fig. 6 l))
- k) fenila
- l) naftila
- m) antrazeno
- n) tetrazeno
- o) pentazeno
- p) vinileno
- q) fenileno-vinileno
- r) piridinas
- s) pirimidinas
- t) porfrina
- u) ftalocianinas
- v) fluoreno
- w) carbazola
- x) perileno
- y) pireno
- z) di- ou triarilamina.

**18.** Dispositivo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes **caracterizado pelo fato de** a unidade aceitadora (A) e/ou a outra unidade aceitadora (A') conter/conterem pelo menos um dos seguintes monômeros como aceitador, com ou sem substituintes periféricos adicionais:

- a) ciano-, biciano ou triciano vinileno
- b) unidade de ditiofeno ligada em ponte com ligação em ponte de atração de elétrons (fig. 8 m), n))
- c) benzotiadiazola (fig. 6c))
- d) oxadiazola
- e) triazola
- f) benzimidazola
- g) quinolinas
- h) quinoxalinas
- i) pirazolinas
- j) anidridos de ácido naftaleno dicarboxílico
- k) imidas de ácido naftaleno dicarboxílico
- l) imidazolas de ácido naftaleno dicarboxílico
- m) homociclos e heterociclos halogenados
- n) di- ou triarilborila
- o) derivados de dioxaboro (cf., em particular, fig. 7)
- p) estruturas quinóides (cf., em particular, fig. 8 a) to 8 g))
- q) arilas com substituintes cetona ou dicianometano (cf., em particular, fig. 8 h), j), k) e 1))

**19.** Dispositivo com disposição empilhada de vários dispositivos fotoativos orgânicos empilhados, especialmente células fotovoltaicas orgânicas, **caracterizado pelo fato de** ser de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes.

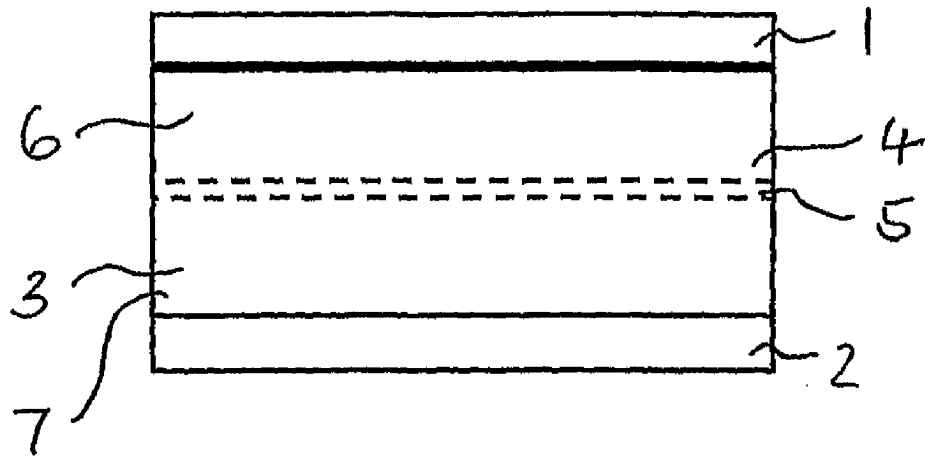


Fig. 1

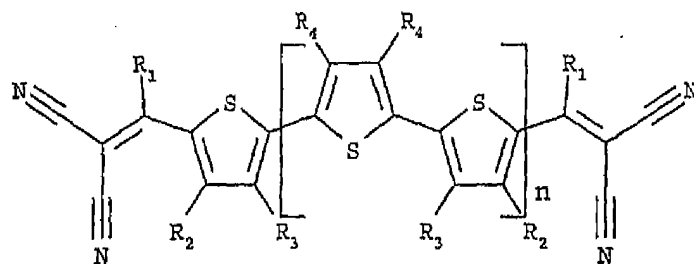


Fig. 2

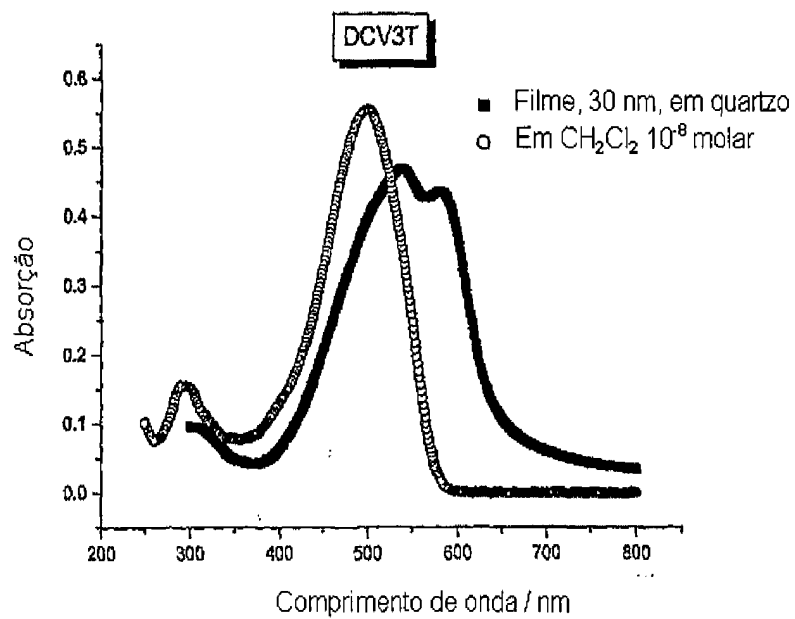


Fig. 3

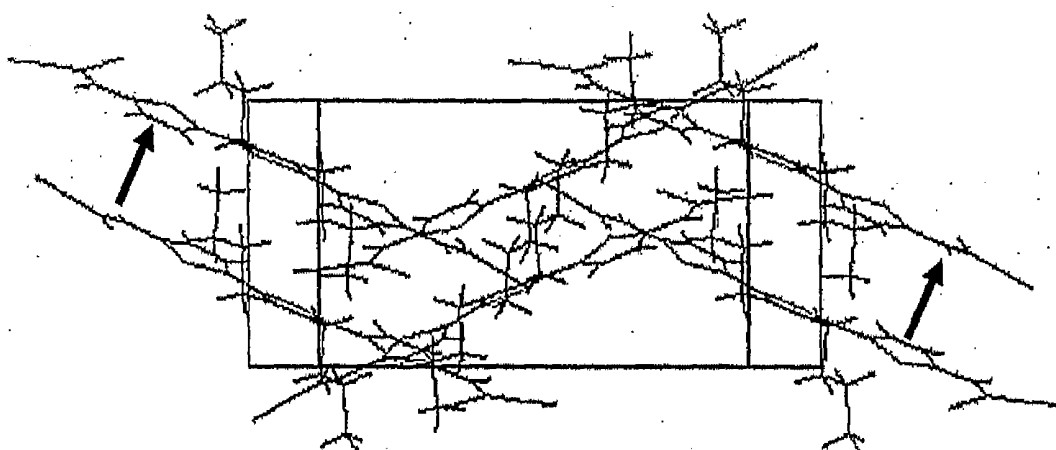


Fig. 4

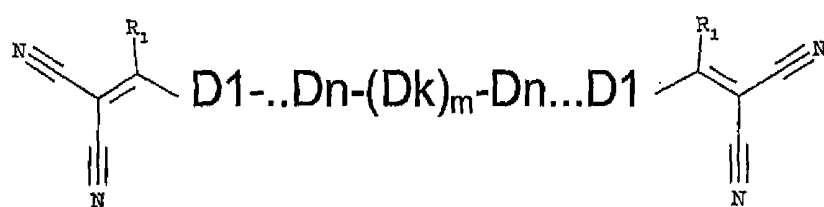


Fig. 5

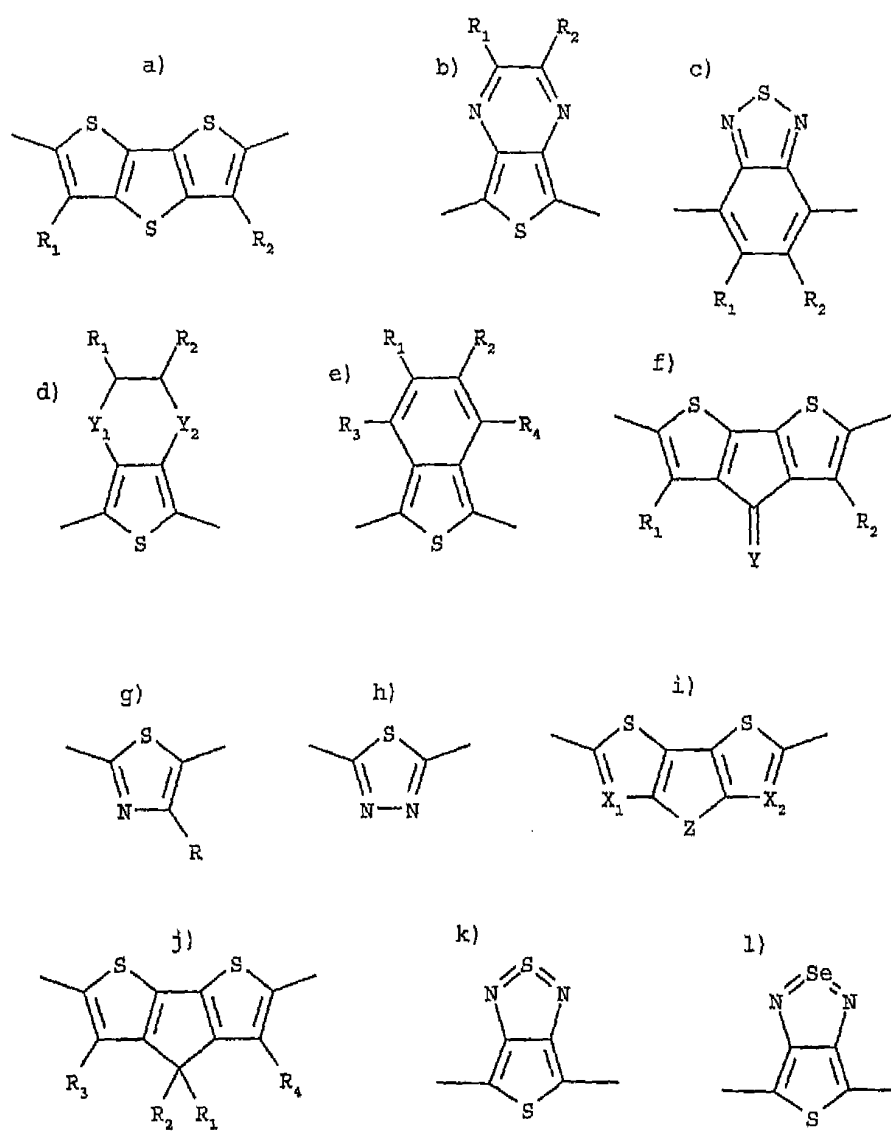


Fig. 6

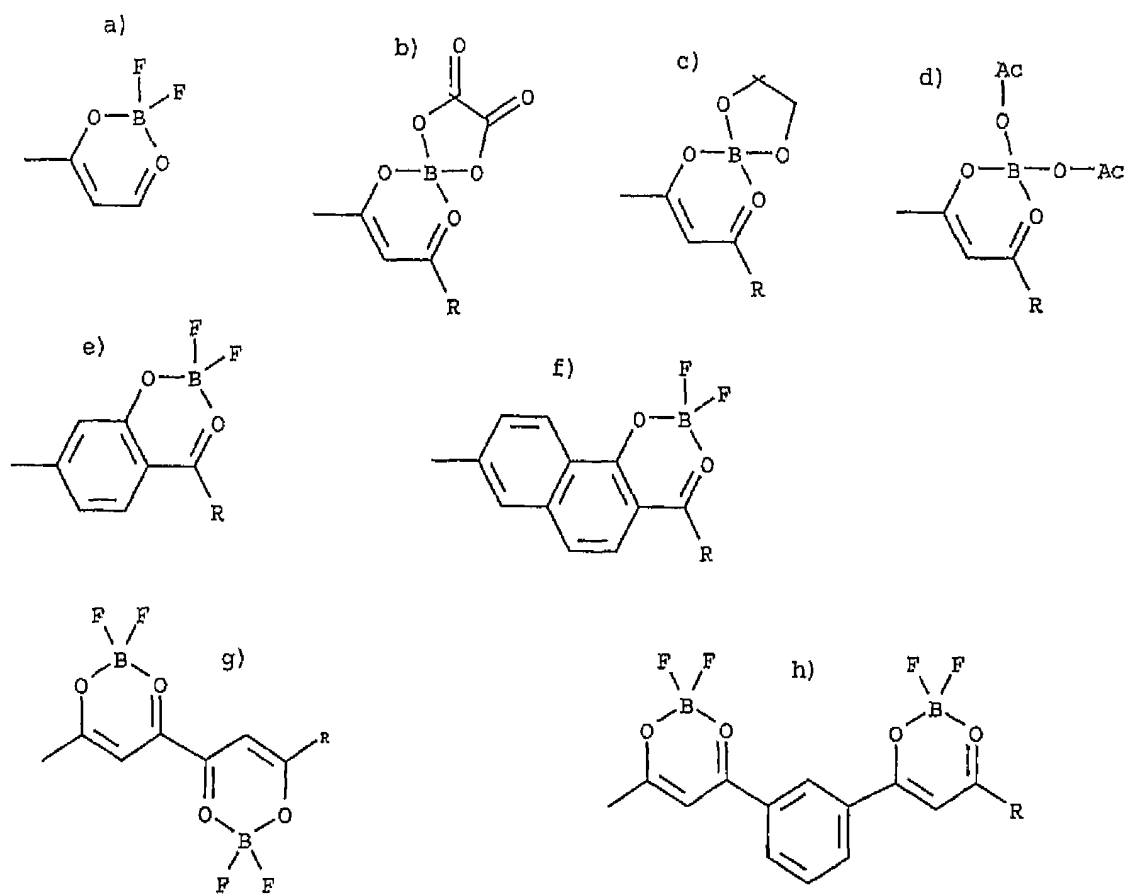


Fig. 7



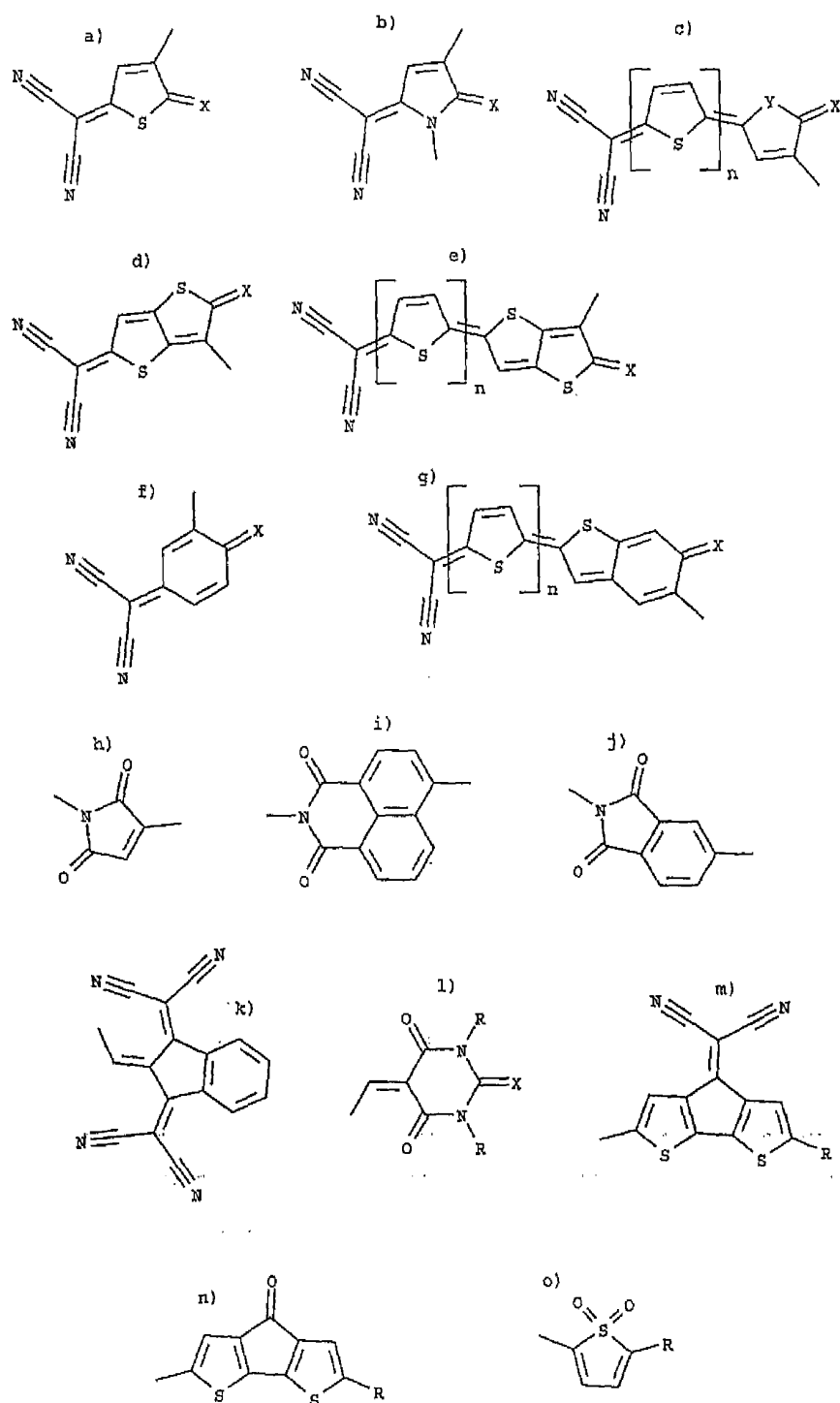


Fig. 8

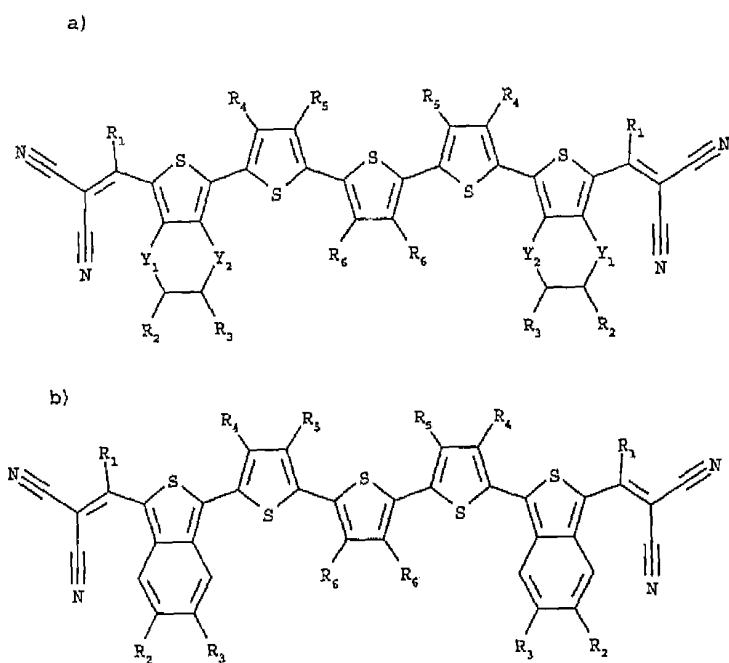


Fig. 9

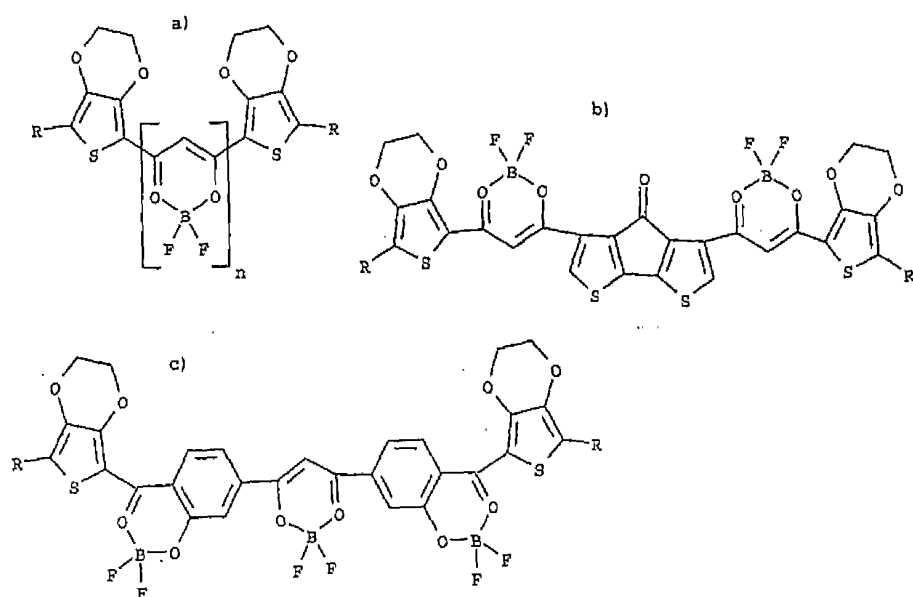


Fig. 10

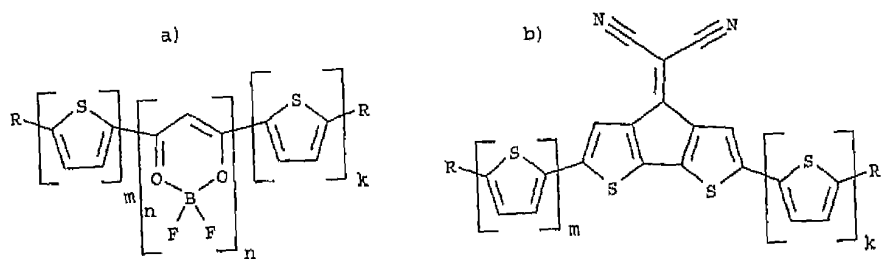


Fig. 11

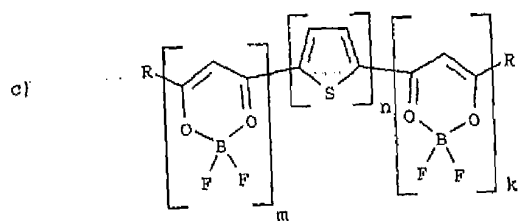
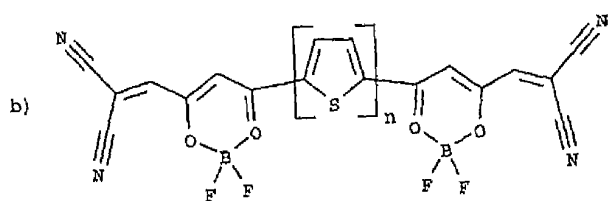
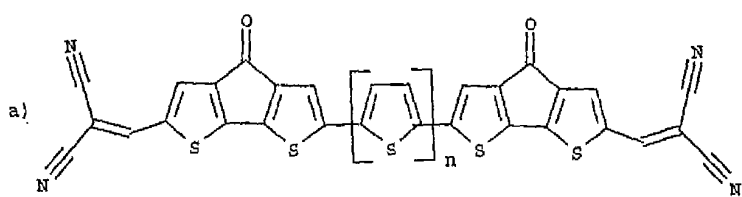


Fig. 12

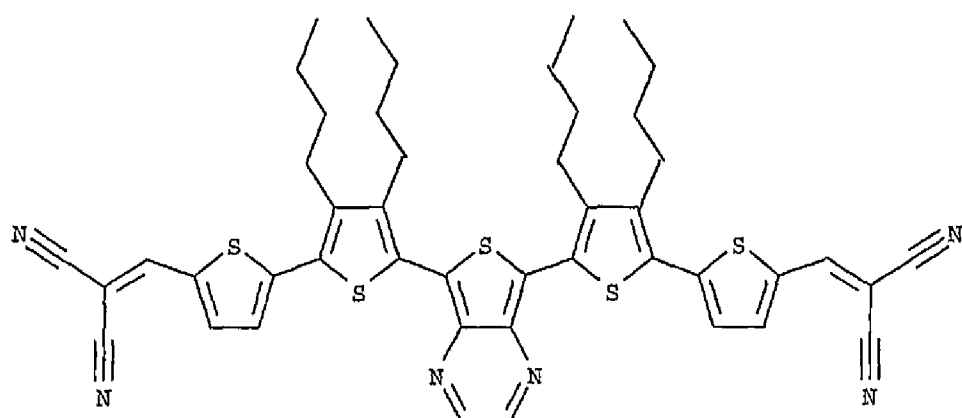
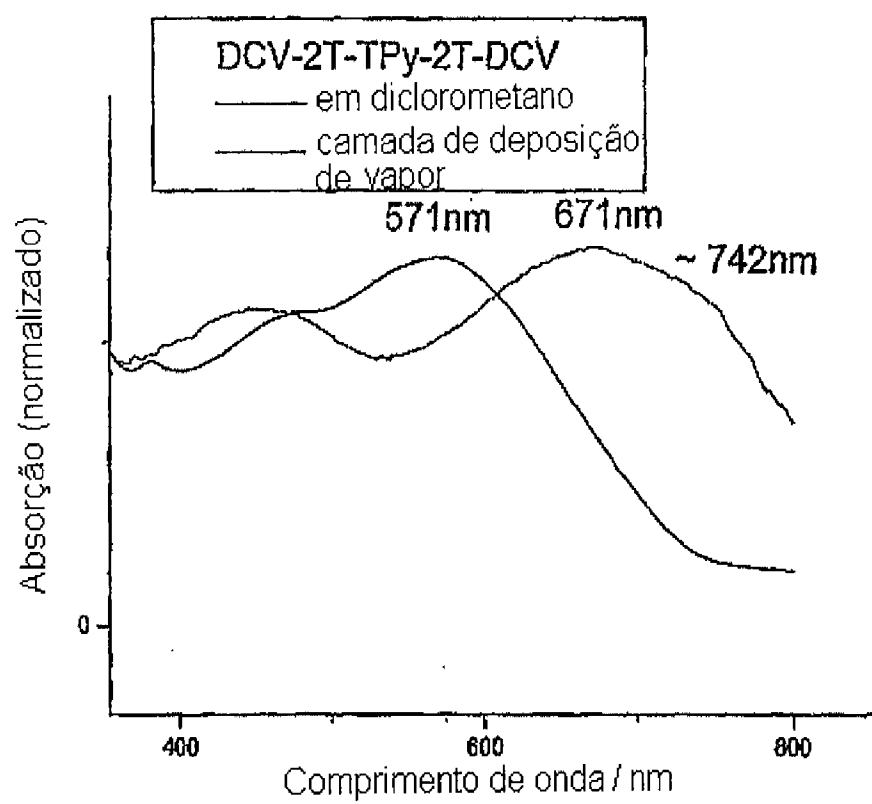


Fig. 13

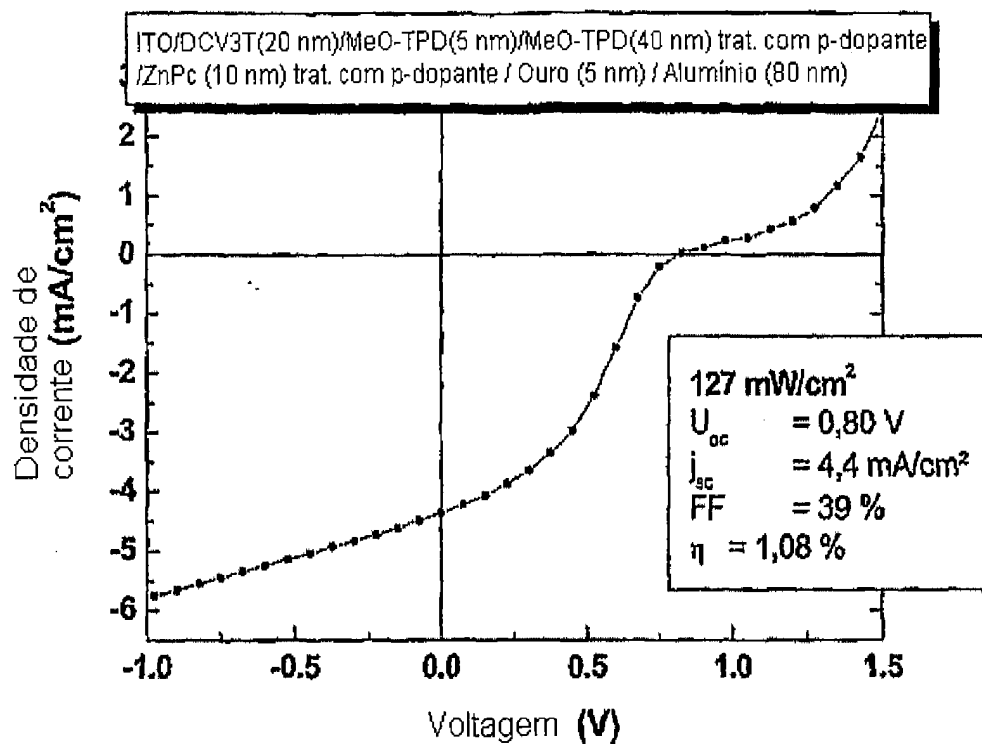


Fig. 14

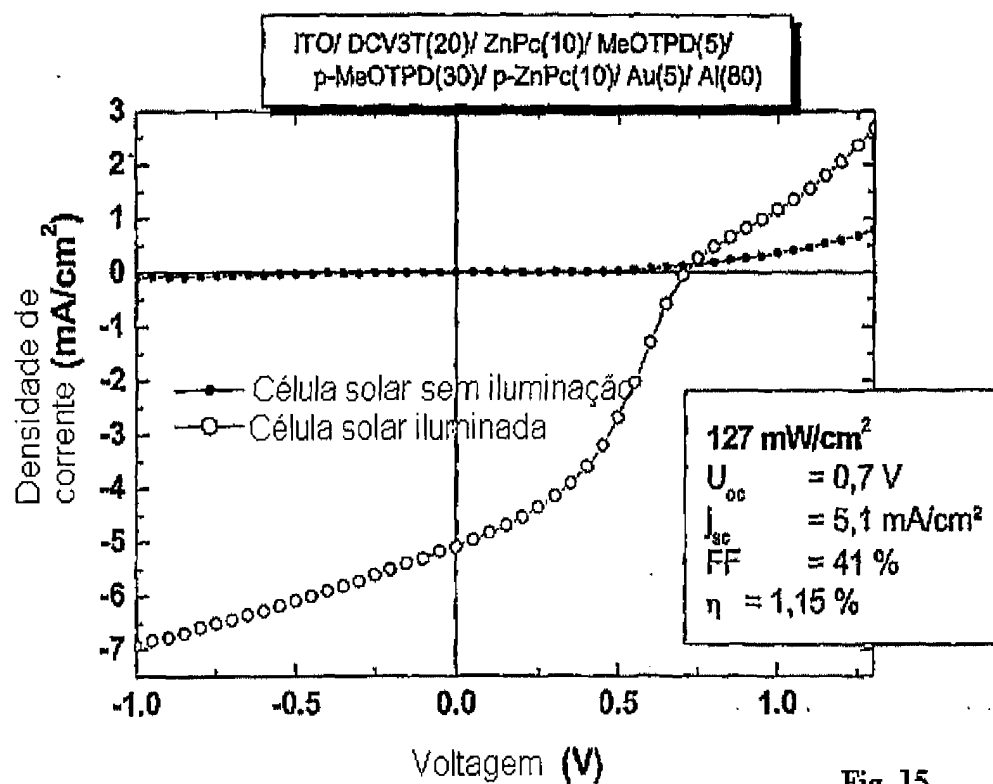


Fig. 15

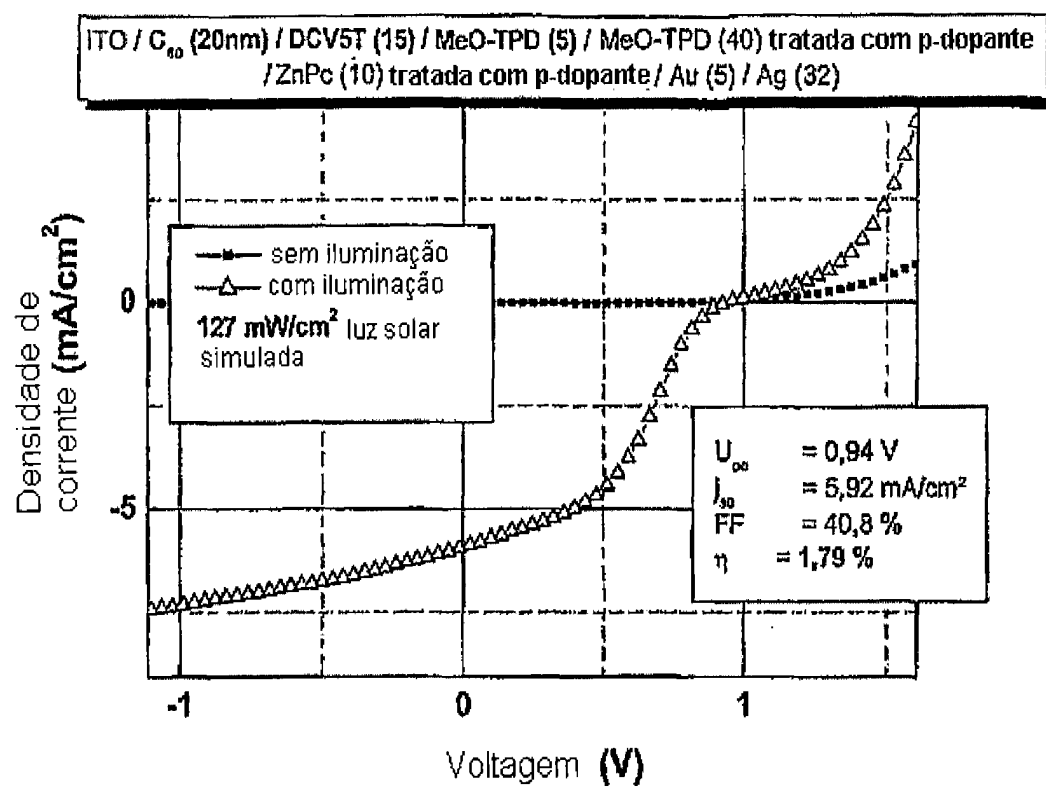


Fig. 16

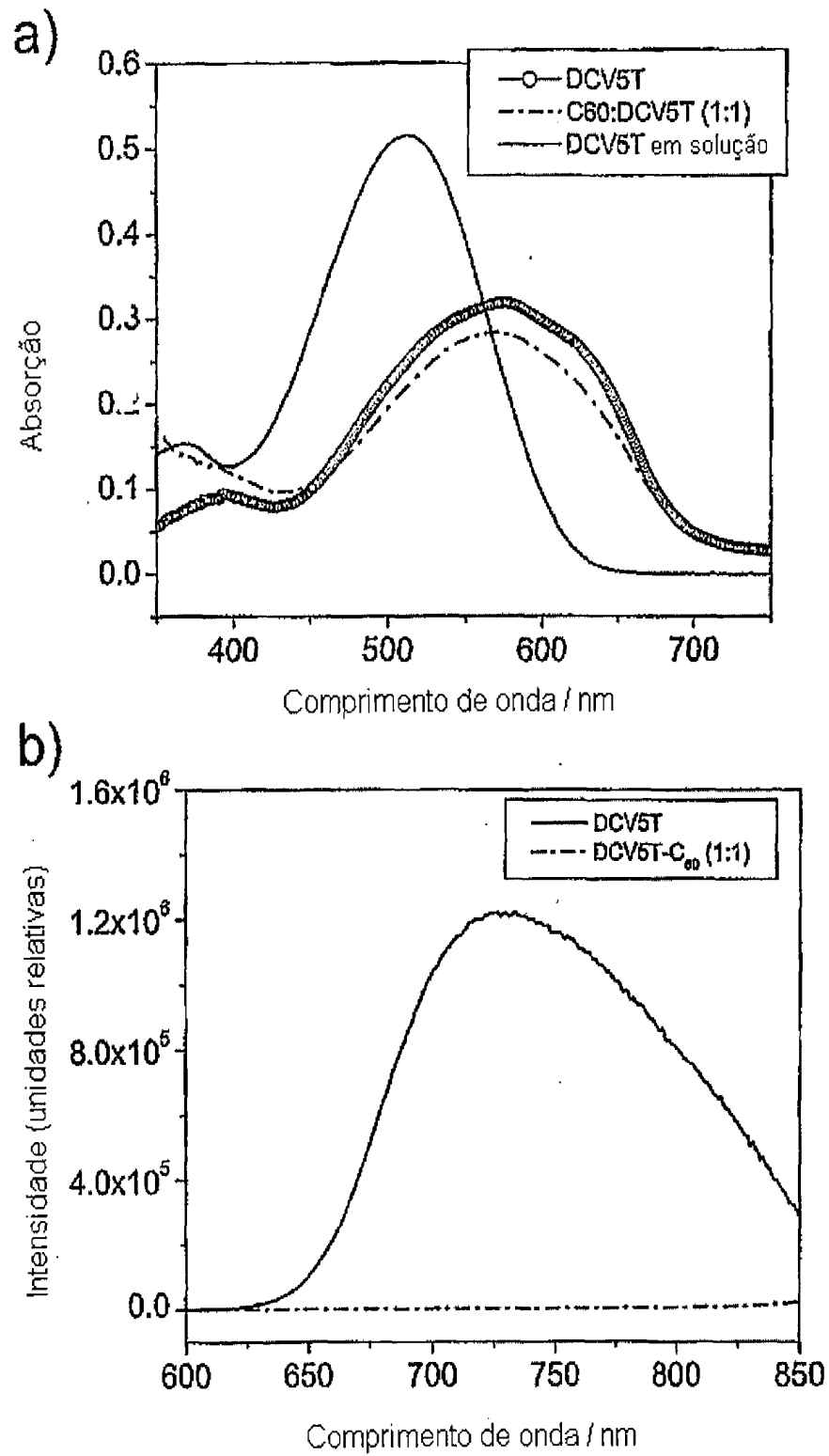


Fig. 17

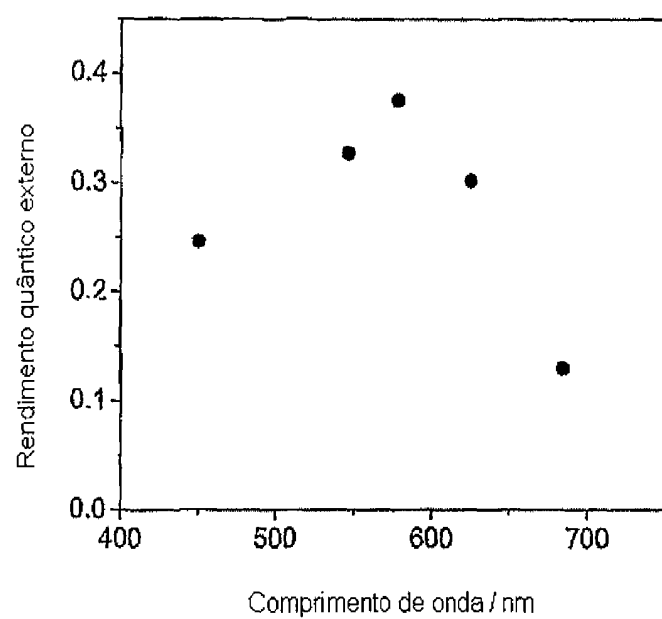


Fig. 18

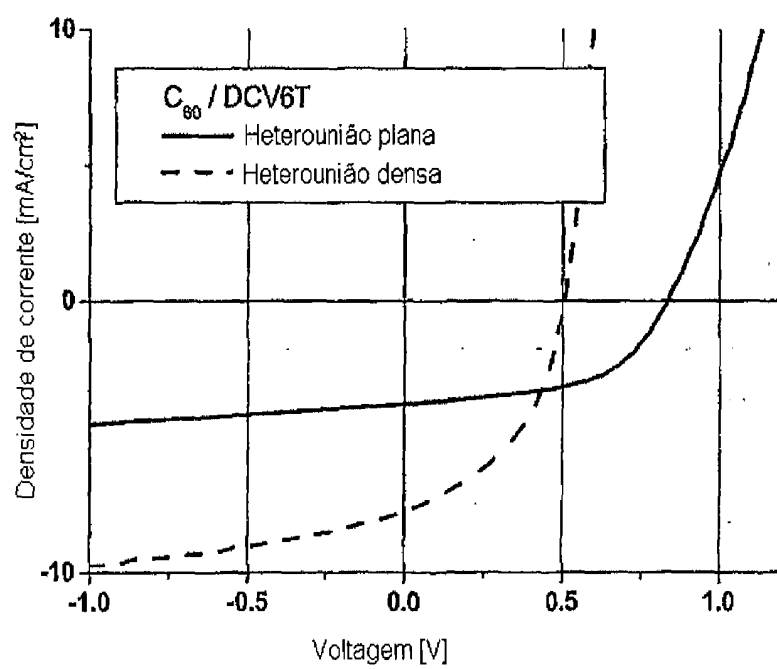
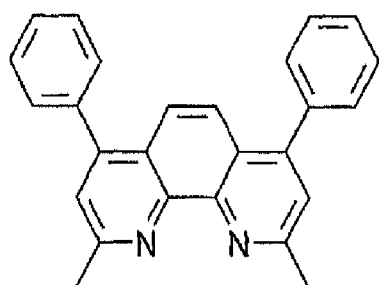
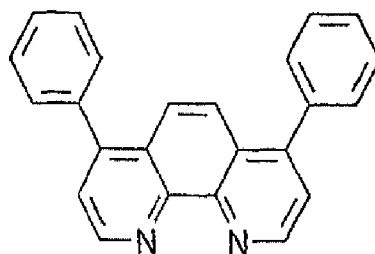


Fig. 19





BCP=Batocuproina (2,9 - Dimetil -  
4,7 - Difenil - 1,10 - fenantrolina)  
C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>



BFen=Batofenantrolina (4,7 -  
Difenil - 1,10 - fenantrolina)  
C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>

Fig. 20

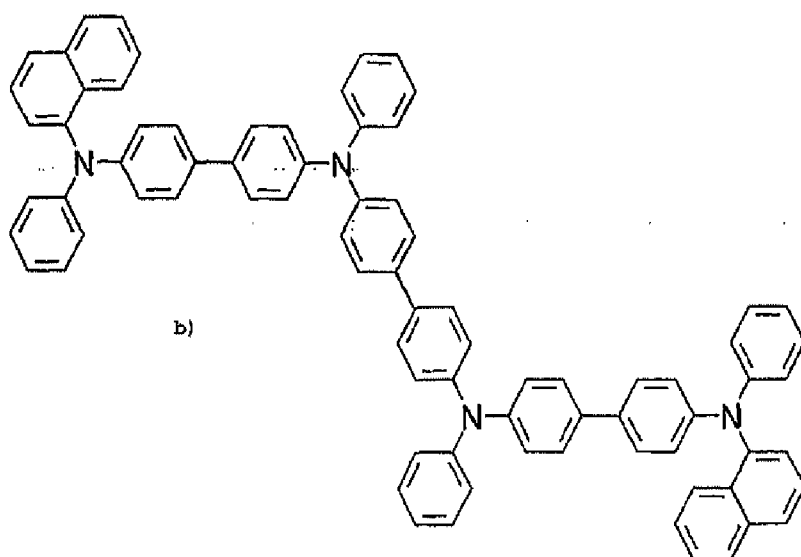
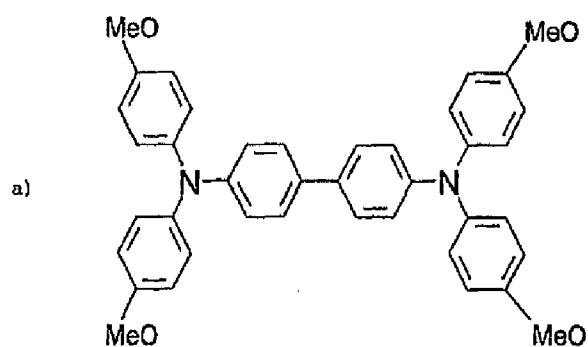


Fig. 21

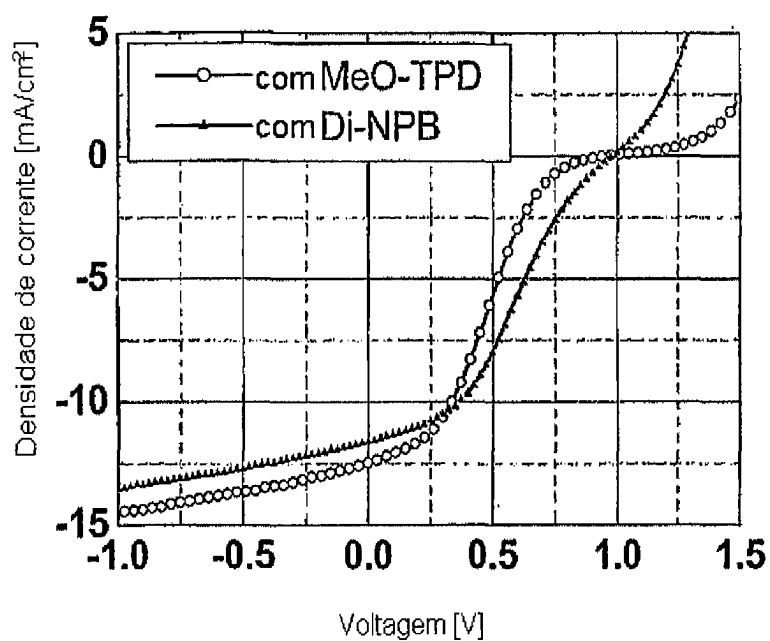


Fig. 22

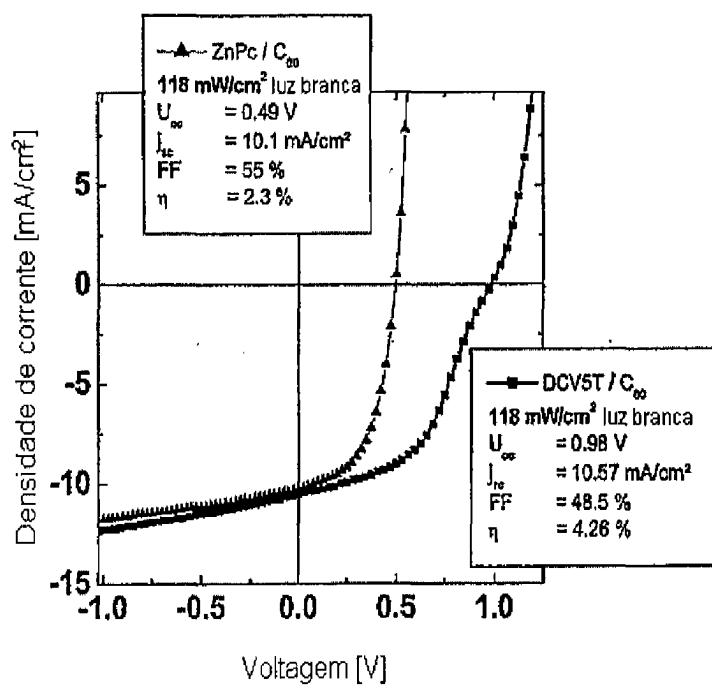


Fig. 23