



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 313 405**

51 Int. Cl.:
H01L 27/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05778958 .8**

96 Fecha de presentación : **02.08.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1782470**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.05.2007**

54 Título: **Dispositivos fotosensibles orgánicos apilados.**

30 Prioridad: **05.08.2004 US 911559**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2009

73 Titular/es: **The Trustees of Princeton University
P.O. Box 36
Princeton, New Jersey 08544, US**

72 Inventor/es: **Forrest, Stephen;
Xue, Jiangeng;
Uchida, Soichi y
Rand, Barry, P.**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 313 405 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 apilados.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere en general a dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos. Más específicamente, está dirigida a dispositivos optoelectrónicos *fotosensibles* orgánicos que tienen una eficiencia aumentada.

10 **Antecedentes de la invención**

Los dispositivos optoelectrónicos dependen de las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales para o bien producir o detectar radiación electromagnética electrónicamente o para generar electricidad a partir de la radiación electromagnética ambiente.

15 Los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles convierten la radiación electromagnética en electricidad. Las celdas solares, también denominadas dispositivos fotovoltaicos (PV), son un tipo de dispositivo optoelectrónico fotosensible que se usa específicamente para generar energía eléctrica. Los dispositivos PV, que pueden generar energía eléctrica a partir de fuentes de luz distintas de la luz solar, pueden usarse para impulsar cargas que consumen energía, por ejemplo, iluminación, calefacción o para alimentar circuitos electrónicos o dispositivos tales como calculadoras, radios, ordenadores o equipos de monitorización remota o de comunicaciones. Estas aplicaciones de generación de energía también implican a menudo la carga de baterías u otros dispositivos de almacenamiento de energía de modo que el funcionamiento pueda continuar cuando no esté disponible la iluminación directa del sol u otras fuentes de luz, o para equilibrar la salida de potencia del dispositivo PV con los requisitos de una aplicación específica. Según se usa en el presente documento, el término “carga resistiva” se refiere a cualquier circuito, dispositivo, equipo o sistema que consume o almacena energía.

Otro tipo de dispositivo optoelectrónico fotosensible es una celda fotoconductor. En esta función, circuitos de detección de señal monitorizan la resistencia del dispositivo para detectar cambios debidos a la absorción de luz.

30 Otro tipo de dispositivo optoelectrónico fotosensible es un fotodetector. En funcionamiento, se usa un fotodetector en conjunción con un circuito de detección de la corriente que mide la corriente generada cuando el fotodetector se expone a la radiación electromagnética y puede tener una tensión de polarización aplicada. Un circuito de detección según se describe en el presente documento puede proporcionar una tensión 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 según si está presente una unión rectificadora según se define a continuación y también según si se opera el dispositivo con una tensión aplicada externa, también conocida como una polarización o tensión de polarización. Una celda fotoconductor no tiene una unión rectificadora y normalmente se opera con una polarización. Un dispositivo PV tiene al menos una unión rectificadora y se opera sin una polarización. Un fotodetector tiene al menos una unión rectificadora y habitualmente 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. En contraposición, 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 al circuito, dispositivo o equipo.

50 Tradicionalmente, los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles se han construido de varios semiconductores inorgánicos, por ejemplo, silicio cristalino, policristalino y amorfo, arseniuro de galio y telururo de cadmio y otros. En el presente documento, el término “semiconductor” denota materiales que pueden conducir electricidad cuando se inducen portadores de carga mediante excitación térmica o electromagnética. El término “fotoconductor” generalmente se refiere al procedimiento en el que se absorbe energía radiante electromagnética y se convierte así en energía de excitación de portadores de carga eléctrica de modo que los portadores pueden conducir, es decir, transportar, carga eléctrica en un material. Los términos “fotoconductor” y “material fotoconductor” se usan en el presente documento para referirse a materiales semiconductores que se eligen por su propiedad de absorber radiación electromagnética para generar portadores de carga eléctrica.

60 Los dispositivos PV pueden caracterizarse mediante la eficiencia con la que pueden convertir 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 superiores. Sin embargo, los dispositivos de base cristalina eficientes, especialmente los de gran área de superficie, son difíciles y caros de producir debido a los problemas inherentes en la producción de grandes cristales sin defectos de degradación de eficiencia significativos. Por otro lado, dispositivos de silicio amorfo de alta eficiencia todavía sufren problemas con la estabilidad. Las celdas de silicio amorfo comercialmente disponibles en la actualidad tienen eficiencias estabilizadas entre el 4% y el 8%. Los esfuerzos más recientes se han centrado en el uso de celdas fotovoltaicas orgánicas para lograr eficiencias de conversión fotovoltaica 65 aceptables con costes de producción económicos.

ES 2 313 405 T3

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 de fotocorriente por fototensión. La eficiencia de conversión de potencia para una celda de este tipo en condiciones de iluminación estándar dependen de los tres siguientes parámetros: (1) la corriente bajo polarización
5 cero, es decir, la corriente de cortocircuito I_{SC} , (2) la fototensión bajo condiciones de circuito abierto, es decir, la
tensión de circuito abierto V_{OC} , y (3) el factor de forma, ff .

Los dispositivos PV producen una corriente fotogenerada cuando se conectan a través de una carga y se irradian
10 mediante luz. Cuando se irradia bajo una carga infinita, un dispositivo PV genera su máxima tensión posible, V de
circuito abierto, o V_{OC} . Cuando se irradia con sus contactos eléctricos cortocircuitados, un dispositivo PV genera
su máxima corriente posible, I de cortocircuito, o I_{SC} . Cuando se usa realmente para generar energía, se conecta un
dispositivo PV a una carga resistiva finita y la salida de potencia viene dada por el producto de la corriente y la tensión,
 $I \times V$. La potencia total máxima generada por un dispositivo PV puede de manera inherente sobrepasar el producto,
15 $I_{SC} \times V_{OC}$. Cuando se optimiza el valor de carga para la máxima extracción de potencia, la corriente y la tensión tienen
los valores, I_{max} y V_{max} , respectivamente.

Un valor de mérito para dispositivos PV es el factor de forma, ff , que se define como:

$$20 \quad ff = \{ I_{max} V_{max} \} / \{ I_{sc} V_{oc} \} \quad (1)$$

en el que ff es siempre inferior a 1, ya que I_{SC} y V_{OC} nunca se obtienen simultáneamente en el uso real. No obstante,
25 a mediada que ff se aproxima a 1, el dispositivo tiene menos resistencia interna o serie y por tanto suministra un mayor
porcentaje del producto de I_{sc} y V_{oc} a la carga en condiciones óptimas. Si P_{inc} es la potencia que incide sobre un
dispositivo, puede calcularse la eficiencia de potencia del dispositivo, η_p , mediante:

$$30 \quad \eta_p = ff * (I_{sc} * V_{oc}) / P_{inc}$$

Cuando la radiación electromagnética de una energía apropiada incide sobre un material orgánico semiconductor,
35 por ejemplo, un material de cristal molecular orgánico (QMC), o un polímero, puede absorberse un fotón para producir
un estado molecular excitado. Esto se representa simbólicamente como $S_0 + hv \Rightarrow S_0^*$. Aquí, S_0 y S_0^* denotan estados
moleculares fundamentales y excitados, respectivamente. Esta absorción de energía está asociada con la promoción
de un electrón desde un estado ligado en el nivel de energía del HOMO, que puede ser un enlace π , hasta el nivel de
energía del LUMO, que puede ser un enlace π^* , o de manera equivalente, la promoción de un hueco desde el nivel
40 de energía del LUMO hasta el nivel de energía del HOMO. En fotoconductores de película delgada orgánica, se cree
generalmente que el estado molecular generado es un excitón, es decir, un par electrón-hueco en un estado ligado
que se transporta como una cuasipartícula. Los excitones pueden tener un tiempo de vida considerable antes de la
recombinación geminada, que se refiere al procedimiento del electrón original y el hueco recombinándose entre sí, a
diferencia de la recombinación con huecos o electrones de otros pares. Para producir una fotocorriente, el par electrón-
45 hueco se separa, normalmente en una superficie de contacto donador-aceptor entre dos películas delgadas orgánicas en
contacto distintas. Si las cargas no se separan, pueden recombinarse en un procedimiento de recombinación geminante,
también conocida como extinción, o bien de manera radiativa, mediante la emisión de luz de una energía inferior a la
luz incidente, o de manera no radiativa, mediante la producción de calor. Cualquiera de estos resultados es indeseable
en un dispositivo optoelectrónico fotosensible.

50 Los campos eléctricos o no homogeneidades en un contacto pueden provocar que un excitón se extinga en vez
de que se disocie en la superficie de contacto donador-aceptor, dando como resultado ninguna contribución neta a la
corriente. Por tanto, es deseable mantener los excitones fotogenerados alejados de los contactos. Esto tiene el efecto
de limitar la difusión de excitones a la región cerca de la unión de modo que el campo eléctrico asociado tenga una
oportunidad aumentada para separar los portadores de carga liberados por la disociación de los excitones cerca de la
55 unión.

Para producir campos eléctricos generados internamente que ocupan un volumen sustancial, el procedimiento ha-
60 bitual es yuxtaponer dos capas de material con propiedades conductoras seleccionadas adecuadamente, especialmente
con respecto a su distribución de estados cuánticos moleculares de energía. La superficie de contacto de estos dos
materiales se denomina una heterounión fotovoltaica. En la teoría de semiconductores tradicional, los materiales para
formar heterouniones PV se han denotado como que generalmente son de tipo o bien n o bien p. Aquí, el tipo n denota
que el tipo de portador mayoritario es el electrón. Esto podría verse como que el material tiene muchos electrones en
estados de energía relativamente libres. El tipo p denota que el tipo de portador mayoritario es el hueco. Un material
de este tipo tiene muchos huecos en estados de energía relativamente libres. El tipo de la concentración de portador
65 mayoritario de fondo, es decir, no fotogenerado, depende principalmente del dopado involuntario mediante defectos o
impurezas. El tipo y la concentración de las impurezas determinan el valor de la energía, o nivel, de Fermi, dentro de
la separación entre el nivel de energía del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y el nivel de energía del orbital
molecular desocupado más bajo (LUMO), denominada separación HOMO-LUMO. La energía de Fermi caracteriza

ES 2 313 405 T3

la ocupación estadística de estados cuánticos moleculares de energía denotados por el valor de energía para el que la probabilidad de ocupación es igual a $\frac{1}{2}$. Una energía de Fermi cerca del nivel de energía del LUMO indica que los electrones son el portador predominante. Una energía de Fermi cerca del nivel de energía del HOMO indica que los huecos son el portador predominante. En consecuencia, la energía de Fermi es una propiedad caracterizadora principal de semiconductores tradicionales y la heterounión PV prototípica ha sido tradicionalmente la superficie de contacto p-n.

El término “rectificación” denota, entre otros, que una superficie de contacto tiene una característica de conducción asimétrica, es decir, la superficie de contacto soporta el transporte de carga electrónica preferiblemente en una dirección. La rectificación está asociada normalmente con un campo eléctrico incorporado que se produce en la heterounión entre materiales seleccionados apropiadamente.

Según se usa en el presente documento, y según lo entendería un experto en la técnica, un primer nivel de energía del “orbital molecular ocupado más alto” (HOMO) u “orbital molecular desocupado más bajo” es “superior a” o “más alto que” un segundo nivel de energía del HOMO o LUMO si el primer nivel de energía es más próximo al nivel de energía de vacío. Como los potenciales de ionización (IP) se miden como una energía negativa relativa a un nivel de vacío, un nivel de energía del HOMO más alto corresponde a un IP que tiene un valor absoluto más pequeño (un IP que es menos negativo). De manera similar, un nivel de energía del LUMO más alto corresponde a una afinidad electrónica (EA) que tiene un valor absoluto más pequeño (una EA que es menos negativa). En un diagrama de niveles de energía convencional, con el nivel de vacío en la parte superior, el nivel de energía del LUMO de un material es más alto que el nivel de energía del HOMO del mismo material. Un nivel de energía del HOMO o LUMO “más alto” aparece más próximo a la parte superior de un diagrama de este tipo que un nivel de energía del HOMO o LUMO “más bajo”.

En el contexto de los materiales orgánicos, los términos “donador” y “aceptor” se refieren a las posiciones de los niveles de energía del HOMO y LUMO de dos materiales orgánicos en contacto pero diferentes. Esto está en contraposición con el uso de estos términos en el contexto inorgánico, en el que “donador” y “aceptor” pueden referirse a tipos de dopantes que pueden usarse para crear capas de tipo n y p inorgánicas, respectivamente. En el contexto orgánico, si el nivel de energía del LUMO de un material en contacto con otro es más bajo, entonces ese material es un aceptor. Si no, es un donador. Es energéticamente favorable, en ausencia de una polarización externa, para electrones en una unión donador-aceptor moverse hacia el material aceptor, y para huecos moverse hacia el material donador.

Una propiedad significativa en 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 conduce preferiblemente mediante electrones debido a una alta movilidad de electrones puede denominarse una capa de transporte de electrones, o ETL. Una capa que incluye un material que conduce preferiblemente mediante huecos debido a una alta movilidad de huecos puede denominarse una capa de transporte de huecos, o HTL. Preferiblemente, pero no necesariamente, un material aceptor es una ETL y un material donador es una HTL.

Las celdas PV de semiconductores inorgánicas convencionales emplean una unión p-n para establecer un campo interno. Las primeras celdas de película delgada orgánica, tal como las descritas por Tang, Appl. Phys. Lett. 48, 183 (1986), contienen una heterounión análoga a la empleada en una celda PV inorgánica convencional. Sin embargo, se reconoce ahora que además del establecimiento de una unión de tipo p-n, la desviación de nivel de energía de la heterounión también tiene un importante papel.

Se cree que la desviación de nivel de energía de la heterounión D-A orgánica es importante para el funcionamiento de dispositivos PV orgánicos debido a la naturaleza fundamental del procedimiento de fotogeneración en materiales orgánicos. Cuando se excita ópticamente un material orgánico, se generan excitones de Frenkel localizados o de transferencia de carga. Para que se produzca la detección eléctrica o generación de corriente, los excitones ligados deben disociarse en sus electrones y huecos constituyentes. Puede inducirse un procedimiento de este tipo mediante el campo eléctrico incorporado, pero la eficiencia en los campos eléctricos encontrados normalmente en dispositivos orgánicos ($F \sim 10^6$ V/cm) es baja. La disociación de excitones más eficiente en materiales orgánicos se produce en una superficie de contacto donador-aceptor (D-A). En una superficie de contacto de este tipo, el material donador con un bajo potencial de ionización forma una heterounión con un material aceptor con una alta afinidad electrónica. Dependiendo de la alineación de los niveles de energía de los materiales donador y aceptor, la disociación del excitón puede volverse energéticamente favorable en una superficie de contacto de este tipo, conduciendo a un polarón de electrones libres en el material aceptor y a un polarón de huecos libres en el material donador.

Las celdas PV orgánicas tienen muchas ventajas potenciales cuando se comparan con los dispositivos a base de silicón tradicionales. Las celdas PV orgánicas son ligeras, económicas en uso de materiales, y pueden depositarse sobre sustratos de bajo coste, tales como láminas de plástico flexibles. Sin embargo, algunos dispositivos PV orgánicos normalmente tienen una eficiencia cuántica externa relativamente baja, siendo del orden del 1% o inferior. Se cree que esto se debe en parte a la naturaleza de segundo orden del procedimiento fotoconductor intrínseco. Es decir, la generación del portador requiere la generación, difusión e ionización o captación de excitones. Hay una eficiencia η asociada a cada uno de estos procedimientos. Pueden usarse subíndices como a continuación: P para eficiencia de potencia, EXT para eficiencia cuántica externa, A para absorción de fotones, ED para difusión de excitones, CC para captación de carga, e INT para eficiencia cuántica interna. Usando esta notación:

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

5

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

10

La longitud de difusión (L_D) de un excitón normalmente es muy inferior ($L_D \sim$) 5 nm (50\AA) que la longitud de absorción óptica (~ 50 nm (500\AA)), requiriendo un equilibrio entre usar una celda gruesa, y por tanto resistiva, con superficies de contacto múltiples o altamente plegadas, o una celda delgada con una baja eficiencia de absorción óptica.

15

Normalmente, cuando se absorbe luz para formar un excitón en una película delgada orgánica, se forma un excitón singlete. Mediante el mecanismo de cruce entre sistemas, el excitón singlete puede decaer a un excitón triplete. En este procedimiento se pierde energía lo daría como resultado una menor eficiencia para el dispositivo. De no ser por la pérdida de energía del cruce entre sistemas, sería deseable usar materiales que generan excitones triplete, ya que los excitones triplete generalmente tienen un tiempo de vida más largo y, por tanto, una mayor longitud de difusión que los excitones singlete. El documento US2003/042846 da a conocer un dispositivo fotosensible que comprende dos subceldas de regiones fotoactivas apiladas.

20

Sumario de la invención

25

Se proporciona un dispositivo que tiene un primer electrodo, un segundo electrodo, una primera región fotoactiva que tiene una longitud de onda λ_1 de absorción característica y una segunda región fotoactiva que tiene una longitud de onda λ_2 de absorción característica. Las regiones fotoactivas están dispuestas entre los electrodos primero y segundo, y posicionadas además en el mismo lado de una capa reflectora, de manera que la primera región fotoactiva está más próxima a la capa reflectora que la segunda región fotoactiva. Los materiales que comprenden las regiones fotoactivas pueden seleccionarse de manera que λ_1 es al menos aproximadamente el 10% distinto de λ_2 . El dispositivo puede comprender además una capa de bloqueo de excitones dispuesta adyacente a y en contacto directo con el material aceptor orgánico de cada región fotoactiva, en el que el LUMO de cada capa de bloqueo de excitones distinta de la más próxima al cátodo no es más de aproximadamente 0,3 eV ($4,806 \times 10^{-20}$ J) superior al LUMO del material aceptor.

35

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra un dispositivo PV orgánico que comprende un ánodo, una capa de suavizado del ánodo, una capa donadora, una capa aceptora, una capa de bloqueo y un cátodo.

40

La figura 2 muestra un dispositivo tándem orgánico que se forma apilando dos celdas en serie.

La figura 3 muestra las intensidades de campo óptico a $\lambda = 450$ nm (línea continua) y $\lambda = 650$ nm (línea discontinua) como una función de la distancia desde el cátodo en la celda B tándem orgánica asimétrica (véase la tabla 1), cuya estructura se muestra esquemáticamente en la parte superior de la figura 3.

45

La figura 4 muestra los espectros de eficiencia cuántica externa calculados para la celda delantera (línea discontinua) y trasera (línea continua) de la celda B.

50

La figura 5 muestra las características de densidad de corriente frente a la tensión (J-V) de la celda A tándem orgánica asimétrica, en la oscuridad y bajo diversas intensidades de iluminación solar AM1,5G simulada.

55

La figura 6 muestra la dependencia de intensidad de iluminación (P_0) de las eficiencias de conversión de potencia (η_P) de celdas tándem orgánicas asimétricas (A, cuadrados rellenos; B, círculos en blanco; C, triángulos rellenos) bajo iluminación solar AM1,5G simulada, comparada con la de la celda de heterounión mezclada plana híbrida de CuPc/C₆₀ única al 5% (triángulos invertidos en blanco).

La figura 7 muestra el factor de forma (FF) de las celdas de PM-HJ híbridas única y tándem que se muestran en la figura 6.

60

La figura 8 muestra dos posibles geometrías de un dispositivo PV con longitudes de camino óptico perpendicular representativas.

65

La figura 9 muestra los espectros de absorción de películas de CuPc:C₆₀ con diversas proporciones de mezcla, depositadas sobre ITO.

Descripción detallada

Se proporciona un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico. Los dispositivos orgánicos de realizaciones de la presente invención pueden usarse, por ejemplo, para generar una corriente eléctrica utilizable a partir de radiación electromagnética incidente (por ejemplo, dispositivos PV) o pueden usarse para detectar radiación electromagnética incidente. Las realizaciones de la presente invención pueden comprender un ánodo, un cátodo y una región fotoactiva entre el ánodo y el cátodo. La región fotoactiva es la parte del dispositivo fotosensible que absorbe la radiación electromagnética para generar excitones que pueden disociarse para generar una corriente eléctrica. Los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos también pueden incluir al menos un electrodo transparente para dejar que el dispositivo absorba la radiación incidente. Se describen varios materiales y configuraciones de dispositivos PV en las patentes estadounidenses número 6.657.378, 6.580.027, y 6.352.777.

La figura 1 muestra un dispositivo 100 optoelectrónico fotosensible orgánico. Las figuras no están necesariamente dibujadas a escala. El dispositivo 100 puede incluir un sustrato 110, un ánodo 115, una capa 120 de suavizado del ánodo, una capa 125 donadora, una capa 130 aceptora, una capa 135 de bloqueo, y un cátodo 140. El cátodo 140 puede ser un cátodo compuesto que tiene una primera capa conductora y una segunda capa conductora. El dispositivo 100 puede fabricarse depositando las capas descritas en orden. Puede producirse separación de cargas principalmente en la heterounión orgánica entre la capa 125 donadora y la capa 130 aceptora. Se determina el potencial incorporado en la heterounión mediante la diferencia de nivel de energía del HOMO-LUMO entre los dos materiales en contacto para formar la heterounión. La desviación de la separación del HOMO-LUMO entre los materiales donador y aceptor produce un campo eléctrico en la superficie de contacto donador/aceptor que facilita la separación de cargas para excitones creados dentro de una longitud de difusión de excitones de la superficie de contacto.

La disposición específica de capas ilustrada en la figura 1 es solamente ejemplar, y no pretende ser limitante. Por ejemplo, pueden omitirse algunas de las capas (tales como capas de bloqueo). Pueden añadirse otras capas (tales como capas reflectoras o capas aceptoras y donadoras adicionales). Puede alterarse el orden de las capas. Pueden usarse disposiciones distintas de las descritas específicamente.

El sustrato puede ser cualquier sustrato adecuado que proporcione las propiedades estructurales deseadas. El sustrato puede ser flexible o rígido, plano o no plano. El sustrato puede ser transparente, translúcido u opaco. El plástico y el vidrio son ejemplos de materiales de sustrato rígidos preferidos. Láminas de metal y plástico son ejemplos de materiales de sustrato flexibles preferidos. El material y el espesor del sustrato pueden elegirse para obtener las propiedades estructurales y ópticas deseadas.

La patente estadounidense número 6.352.777, proporciona ejemplos de electrodos, o contactos, que pueden usarse en un dispositivo optoelectrónico fotosensible. Cuando se usan en el presente documento, los términos “electrodo” y “contacto” se refieren a capas que proporcionan un medio para suministrar corriente fotogenerada a un circuito externo o proporcionar una tensión de polarización al dispositivo. Es decir, un electrodo, o contacto, proporciona la superficie de contacto entre las regiones activas de un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico y un alambre, cable, traza u otros medios para transportar los portadores de carga hasta o desde el circuito externo. En un dispositivo optoelectrónico fotosensible, es deseable permitir que se admita la máxima cantidad de radiación electromagnética ambiente desde el dispositivo exterior a la región interior fotoconducitivamente activa. Es decir, la radiación electromagnética debe alcanzar una capa(s) fotoconduccion(s), en la que puede convertirse en electricidad mediante absorción fotoconduccion(s). Esto a menudo establece que al menos uno de los contactos eléctricos debería absorber mínimamente o reflejar mínimamente la radiación electromagnética incidente. Es decir, un contacto de este tipo debería ser sustancialmente transparente. El electrodo opuesto puede ser un material reflector de modo que la luz que ha pasado a través de la celda sin ser absorbida se refleje de vuelta a través de la celda. Según se usa en el presente documento, se dice que una capa de material o una secuencia de varias capas de materiales distintos es “transparente” cuando la capa o las capas permite(n) que se transmita al menos el 50% de la radiación electromagnética ambiente en longitudes de onda pertinentes a través de la capa o las capas. De manera similar, se dice que las capas que permiten alguna, pero menos del 50% de transmisión de la radiación electromagnética ambiente en longitudes de onda pertinentes son “semitransparentes”.

Según se usa en el presente documento, “superior” significa más alejado del sustrato, mientras que “inferior” significa más próximo al sustrato. Por ejemplo, para un dispositivo que tiene dos electrodos, el electrodo inferior es el electrodo más próximo al sustrato y generalmente es el primer electrodo que se fabrica. El electrodo inferior tiene dos superficies, una superficie inferior más próxima al sustrato y una superficie superior más alejada del sustrato. Cuando se describe que una primera capa está “dispuesta sobre” una segunda capa, la primera capa está dispuesta más alejada del sustrato. Puede haber otras capas entre la primera y segunda capa, a menos que se especifique que la primera capa está “en contacto físico con” la segunda capa. Por ejemplo, puede describirse que un cátodo está “dispuesto sobre” un ánodo, aunque haya diversas capas orgánicas entre ellos.

Los electrodos están preferiblemente compuestos por metales o “sustitutos de metal”. En el presente documento, el término “metal” se usa para abarcar ambos materiales compuestos por un metal elementalmente puro, por ejemplo, Mg, y también aleaciones de metales que son materiales compuestos por dos o más metales elementalmente puros, por ejemplo, Mg y Ag juntos, denotados Mg:Ag. Aquí, el término “sustituto de metal” se refiere a un material que no es un metal dentro de la definición normal, pero que tiene propiedades similares a metal que se desean en determinadas aplicaciones apropiadas. Sustitutos de metal que se usan habitualmente para capas de transferencia de carga y electrodos incluirían semiconductores de banda prohibida ancha dopados, por ejemplo, óxidos conductores transparentes tales

ES 2 313 405 T3

como óxido de estaño e indio (ITO), óxido de estaño, indio y galio (GITO) y óxido de estaño, indio y zinc (ZITO). En particular, ITO es un semiconductor n+ degenerado altamente dopado con una banda prohibida óptica de aproximadamente 3,2 eV ($5,126 \times 10^{-19}$ J), haciéndolo transparente a longitudes de onda superiores a aproximadamente 390 nm (3900 Å). Otro sustituto de metal adecuado es el polímero conductor transparente polianilina (PANI) y sus productos químicos relacionados. Pueden seleccionarse adicionalmente sustitutos de metal de una gama amplia de materiales no metálicos, en los que se pretende que el término “no metálico” abarque una gama amplia de materiales siempre y cuando que el material está libre de metal en su forma no combinada químicamente. Cuando está presente un metal en su forma no combinada químicamente, o bien solo o en combinación con uno o más metales como una aleación, el metal puede alternativamente denominarse como que está presente en su forma metálica o como que es un “metal libre”. Por tanto, los electrodos de sustituto de metal de la presente invención pueden a veces denominarse “libres de metal”, en los que se pretende expresamente que el término “libre de metal” abarque un material libre de metal en su forma no combinada químicamente. Los metales libres típicamente tienen una forma de enlace metálico que resulta de un mar de electrones de valencia que son libres de moverse en una banda de conducción electrónica a través de la red cristalina metálica. Aunque los sustitutos de metal pueden contener constituyentes metálicos que son “no metálicos” sobre varias bases. No son metales libres puros ni son aleaciones de metales libres. Cuando los metales están presentes en su forma metálica, la banda de conducción electrónica tiende a proporcionar, entre otras propiedades metálicas, una alta conductividad eléctrica así como una alta reflectividad para la radiación óptica.

Las realizaciones de la presente invención pueden incluir, como uno o más de los electrodos transparentes del dispositivo optoelectrónico fotosensible, un cátodo de baja resistencia, no metálico, altamente transparente, tal como se da a conocer en la patente estadounidense número 6.420.031 concedida a Parthasarathy *et al.* (“Parthasarathy ’031”), o un cátodo compuesto metálico/no metálico de baja resistencia altamente eficiente tal como se da a conocer en la patente estadounidense número 5.703.436 concedida a Forrest *et al.* (“Forrest ’436”). Cada tipo de cátodo se prepara preferiblemente en un procedimiento de fabricación que incluye la etapa de deposición por bombardeo catódico de una capa de ITO sobre o bien un material orgánico, tal como ftalocianina de cobre (CuPc), para formar un cátodo de baja resistencia, no metálico, altamente transparente o sobre una capa delgada de Mg:Ag para formar un cátodo compuesto metálico/no metálico de baja resistencia altamente eficiente.

En el presente documento, el término “cátodo” se usa de la siguiente manera. En un dispositivo PV no apilado o una única unidad de un dispositivo PV apilado bajo irradiación ambiente y conectado con una carga resistiva y sin ninguna tensión aplicada externamente, por ejemplo, un dispositivo PV, los electrones se mueven hasta el cátodo desde el material fotoconductor. De manera similar, el término “ánodo” se usa en el presente documento de manera que en dispositivo PV bajo iluminación, los huecos se mueven hasta el ánodo desde el material fotoconductor, lo que es equivalente a los electrones moviéndose de la manera opuesta. Se observará que según se usan los términos en el presente documento, los ánodos y cátodos pueden ser electrodos o capas de transferencia de carga.

Un dispositivo fotosensible orgánico comprenderá al menos una región fotoactiva en la que se absorbe luz para formar un estado excitado, o “excitón”, que puede disociarse posteriormente en un electrón y un hueco. La disociación del excitón se producirá normalmente en la heterounión formada por la yuxtaposición de una capa aceptora y una capa donadora. Por ejemplo, en el dispositivo de la figura 1, la “región fotoactiva” puede incluir la capa 125 donadora y la capa 130 aceptora.

El material aceptor puede estar constituido por, por ejemplo, perilenos, naftalenos, fulerenos o nanotúbulos. Un ejemplo de un material aceptor es el bis-bencimidazol 3,4,9,10-perilentetracarboxílico (PTCBI). Alternativamente, la capa aceptora puede comprender un material de fullereno según se describe en la patente estadounidense número 6.580.027. Adyacente a la capa aceptora, está una capa de material de tipo donador orgánico. El límite de la capa aceptora y la capa donadora forma la heterounión que puede producir un campo eléctrico generado internamente. El material para la capa donadora puede ser una ftalocianina o una porfirina, o un derivado o complejo de metal de transición de las mismas, tales como ftalocianina de cobre (CuPc). Pueden usarse otros materiales aceptores y donadores adecuados.

A través del uso de un material organometálico en la región fotoactiva, los dispositivos que incorporan tales materiales pueden usar excitones triplete de manera eficiente. Se cree que la mezcla singlete-triplete puede ser tan fuerte para compuestos organometálicos que las absorciones implican la excitación desde los estados fundamentales singlete directamente hasta los estados excitados triplete, eliminando las pérdidas asociadas con la conversión desde el estado excitado singlete hasta el estado excitado triplete. El tiempo de vida y longitud de difusión más largos de los excitones triplete en comparación con los excitones singlete pueden permitir el uso de una región fotoactiva más gruesa, ya que los excitones triplete pueden difundir una distancia mayor para alcanzar la heterounión donador-aceptor, sin sacrificar la eficiencia del dispositivo. También pueden usarse materiales distintos de organometálicos.

En una realización preferida de la invención, las capas orgánicas apiladas incluyen una o más capas de bloqueo de excitones (EBL) según se describe en la patente estadounidense número 6.097.147, Peumans *et al.*, Applied Physics Letters 2000, 76, 2650-52, y la solicitud de patente en tramitación junto con la presente con número de serie 09/449.801, presentada el 26 de noviembre de 1999. Se han conseguido mayores eficiencias cuánticas internas y externas mediante la inclusión de una EBL para confinar los excitones fotogenerados a la región cerca de la superficie de contacto de disociación y para impedir la extinción de excitones parásita en una superficie de contacto orgánica/electrodo fotosensible. Además de limitar el volumen sobre el que pueden difundir los excitones, una EBL también puede actuar como una barrera de difusión a sustancias que se introducen durante la deposición de los electrodos.

ES 2 313 405 T3

En algunas circunstancias, puede hacerse una EBL lo suficientemente gruesa como para llenar orificios o defectos de cortocircuito que de otro modo harían un dispositivo PV orgánico no funcional. Una EBL puede por tanto ayudar a proteger las capas orgánicas frágiles del daño producido cuando se depositan electrodos sobre los materiales orgánicos.

5 Se cree que las EBL derivan su propiedad de bloquear excitones de tener una separación energética del LUMO-HOMO sustancialmente mayor que la del semiconductor orgánico adyacente del que están bloqueándose excitones. Así, se prohíbe la existencia de los excitones confinados en la EBL debido a consideraciones de energía. Cuando es deseable que la EBL bloquee excitones, no es deseable que la EBL bloquee toda la carga. Sin embargo, debido a la naturaleza de los niveles de energía adyacentes, una EBL puede bloquear un signo del portador de carga. Por diseño, 10 existirá una EBL entre dos otras capas, normalmente una capa semiconductora fotosensible orgánica y una capa de transferencia de carga o electrodo. La capa de transferencia de carga o electrodo adyacente será en el contexto o bien un cátodo o un ánodo. Por tanto, el material para una EBL en una posición dada en un dispositivo se elegirá de modo que el signo deseado del portador no esté impedido en su transporte a las capas de transferencia de carga o electrodo. La alineación de nivel de energía apropiada garantiza que no existe ninguna barrera al transporte de carga, impidiendo 15 un aumento en la resistencia serie. Por ejemplo, es deseable que un material usado como una EBL de lado de cátodo tenga un nivel de energía del LUMO que corresponda estrechamente con el nivel de energía del LUMO del material de ETL adyacente de modo que se minimice cualquier barrera a electrones no deseada.

Debería apreciarse que la naturaleza de bloqueo de excitones de un material no es una propiedad intrínseca de su separación energética del HOMO-LUMO. Si un material actuará como un bloqueante de excitones depende de los niveles de energía del HOMO y LUMO relativos del material fotosensible orgánico adyacente. Por tanto, no es posible identificar una clase de compuestos aislados como bloqueantes de excitones sin considerar el contexto del dispositivo en el que pueden usarse. Sin embargo, con las enseñanzas en el presente documento, un experto en la técnica puede identificar si un material dado funcionará como una capa de bloqueo de excitones cuando se usa con un conjunto 20 seleccionado de materiales para construir un dispositivo PV orgánico.

En una realización preferida de la invención, una EBL se sitúa entre la capa aceptora y el cátodo. Un material preferido para la EBL comprende 2,9-dirrietil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (también denominada batocuproína o BCP), que se cree que tiene una separación de nivel de energía del LUMO-HOMO de aproximadamente 3,5 eV ($5,607 \times 10^{-19}$ J), o el fenolato de bis(2-metil-8-hidroxiquinolinoato)- aluminio(ID) (Alq_2OPH). La BCP es un bloqueante de excitones efectivo que puede transportar electrones fácilmente hasta el cátodo desde una capa aceptora. 30

La capa EBL puede doparse con un dopante adecuado, que incluye pero no se limita a dianhídrido 3,4,9,10-perilntetracarboxílico (PTCDA), diimida 3,4,9,10-perilntetracarboxílica (PTCDI), bis-bencimidazol 3,4,9,10-perilntetracarboxílico (PTCBI), dianhídrido 1,4,5,8-naftalentetracarboxílico (NTCDA), y derivados de los mismos. Se cree que la BCP según se deposita en los presentes dispositivos es amorfa. Las presentes capas de bloqueo de excitones de BCP aparentemente amorfa pueden mostrar recristalización de películas, que es especialmente rápida bajo altas intensidades de luz. El cambio de morfología resultante a material policristalino da como resultado una película de calidad inferior con posibles defectos tales como acortamientos, cavidades o intrusión de material de electrodo. 40 En consecuencia, se ha descubierto que el dopado de algunos materiales de EBL, tales como BCP, que muestran este efecto con una molécula adecuada relativamente grande y estable puede estabilizar la estructura de EBL para evitar los cambios de morfología que degradan el rendimiento. Debería apreciarse además que el dopado de una EBL que está transportando electrones en un dispositivo dado con un material que tiene un nivel de energía del LUMO próximo al de la EBL ayudará a garantizar que no se forman trampas para electrones que podrían producir acumulación de carga espacial y reducir el rendimiento. Además, debería apreciarse que densidades de dopado relativamente bajas deberían minimizar la generación de excitones en sitios de dopantes aislados. Como se prohíbe efectivamente la difusión de tales excitones mediante el material de EBL circundante, tales absorciones reducen la eficiencia de fotoconversión del dispositivo. 45

Las realizaciones representativas también pueden comprender capas de transferencia de carga o capas de recombinación de carga transparentes. Según se describe en el presente documento, las capas de transferencia de carga se distinguen de las capasceptoras y donadoras por el hecho de que las capas de recombinación de carga frecuentemente, pero no necesariamente, son inorgánicas (a menudo metales) y pueden elegirse para que no sean fotoconductivamente activas. El término “capa de transferencia de carga” se usa en el presente documento para referirse a capas similares a pero distintas de electrodos porque una capa de transferencia de carga solamente suministra portadores de carga desde una subsección de un dispositivo optoelectrónico hasta la subsección adyacente. El término “capa de recombinación de carga” se usa en el presente documento para referirse a capas similares a pero distintas de electrodos porque una capa de recombinación de carga permite la recombinación de electrones y huecos entre dispositivos fotosensibles tándem y también pueden aumentar la intensidad del campo óptico interno cerca de una o más capas activas. Puede construirse 50 una capa de recombinación de carga de nanobastones, nanopartículas o nanoagrupaciones semitransparentes según se describe en la patente estadounidense número 6.657.378.

En una realización preferida de la invención, se sitúa una capa de suavizado del ánodo entre el ánodo y la capa donadora. Un material preferido para esta capa comprende una película de 3,4-polietilendioxitiofeno:poliestirensulfonato (PEDOT:PSS). La introducción de la capa de PEDOT:PSS entre el ánodo (ITO) y la capa donadora (CuPc) puede llevar a producciones de fabricación muy mejoradas. Esto se atribuye a la capacidad de la película de PEDOT:PSS recubierta por rotación de aplanar el ITO, cuya superficie rugosa podría de otro modo dar como resultado acortamientos a través de las capas moleculares delgadas. 65

ES 2 313 405 T3

En una realización adicional de la invención, pueden tratarse una o más de las capas con plasma antes de depositar la siguiente capa. Las capas pueden tratarse, por ejemplo, con plasma de argón u oxígeno suave. Este tratamiento es beneficioso porque reduce la resistencia serie. Es particularmente ventajoso que la capa de PEDOT:PSS se someta a un tratamiento con plasma suave antes de depositar la siguiente capa.

La estructura en capas sencilla ilustrada en la figura 1 se proporciona de modo ejemplar no limitante, y se entiende que pueden usarse las realizaciones de la invención en conexión con una amplia variedad de otras estructuras. Los materiales y las estructuras específicos descritos son de naturaleza ejemplar y pueden usarse otros materiales y estructuras. Pueden lograrse dispositivos funcionales combinando las diversas capas descritas de maneras distintas, o pueden omitirse capas completamente, basándose en factores de diseño, eficiencia y coste. También pueden incluirse otras capas no descritas específicamente. Pueden usarse materiales distintos de los descritos específicamente. Aunque muchos de los ejemplos proporcionados en el presente documento describen diversas capas como que comprenden un único material, se entiende que pueden usarse combinaciones de materiales, tales como una mezcla de hospedador y dopante, o más generalmente una mezcla. También, las capas pueden tener diversas subcapas. No se pretende que los nombres dados a las diversas capas en el presente documento sean estrictamente limitantes. Las capas orgánicas que no son parte de la región fotoactiva, es decir, las capas orgánicas que generalmente no absorben fotones que hacen una contribución significativa a la fotocorriente, pueden denominarse "capas no fotoactivas". Ejemplos de capas no fotoactivas incluyen EBL y capas de suavizado del ánodo. También pueden usarse otros tipos de capas no fotoactivas.

Los materiales orgánicos preferidos para su uso en las capas fotoactivas de un dispositivo fotosensible incluyen compuestos organometálicos ciclometalados. El término "organometálico" según se usa en el presente documento es según lo entiende generalmente un experto en la técnica y según se facilita, por ejemplo, en "Inorganic Chemistry" (2ª Edición) por Gary L. Miessler y Donald A. Tarr, Prentice Hall (1998). Así, el término organometálico se refiere a compuestos que tiene un grupo orgánico unido a un metal a través de un enlace carbono-metal. Esta clase no incluye los compuestos de coordinación *per se*, que son sustancias que solo tiene enlaces donadores de heteroátomos, tales como complejos metálicos de aminas, haluros, pseudohaluros (CN, etc.), y similares. En la práctica, los compuestos organometálicos generalmente comprenden, además de uno o más enlaces carbono-metal a una especie orgánica, uno o más enlaces donadores desde un heteroátomo. El enlace carbono-metal a una especie orgánica se refiere a un enlace directo entre un metal y un átomo de carbono de un grupo orgánico, tal como fenilo, alquilo, alquenoilo, etc., pero no se refiere a un enlace metálico a un "carbono inorgánico", tal como el carbono de CN o CO. El término ciclometalado se refiere a compuestos que comprenden un ligando organometálico bidentado de manera que, al unirse a un metal, se forma una estructura de anillo que incluye el metal como uno de los miembros del anillo.

Pueden fabricarse capas orgánicas usando deposición a vacío, revestimiento por rotación, deposición en fase vapor orgánica, impresión por chorro de tinta y otros procedimientos conocidos en la técnica.

Los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos pueden funcionar como un PV, fotodetector o fotoconductor. Siempre que los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos de la presente invención funcionen como un dispositivo PV, pueden seleccionarse los materiales usados en las capas orgánicas fotoconductoras y los espesores de las mismas, por ejemplo, para optimizar la eficiencia cuántica externa del dispositivo. Siempre que los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos de la presente invención funcionen como fotodetectores o fotoconductores, pueden seleccionarse los materiales usados en las capas orgánicas fotoconductoras y los espesores de las mismas, por ejemplo, para maximizar la sensibilidad del dispositivo para regiones espectrales deseadas.

Puede lograrse este resultado considerando varias directrices que pueden usarse en la selección de los espesores de capa. Es deseable que la longitud de difusión de excitones, L_D , sea superior a o comparable al espesor de capa, L , ya que se cree que la mayoría de la disociación de los excitones se producirá en una superficie de contacto. Si L_D es inferior a L , entonces pueden recombinarse muchos excitones antes de la disociación. Es además deseable que el espesor de la capa fotoconductoras total sea del orden de la longitud de absorción de radiación electromagnética, $1/\alpha$ (en el que α es el coeficiente de absorción), para que se absorba casi toda la radiación incidente sobre el dispositivo PV para producir excitones. Además, el espesor de la capa fotoconductoras debería lo más delgada posible para evitar el exceso de resistencia serie debido a la alta resistividad volumétrica de los semiconductores orgánicos.

En consecuencia, estas directrices competentes requieren de manera inherente la realización de equilibrios en la selección del espesor de la capas orgánicas fotoconductoras de una celda optoelectrónica fotosensible. Por tanto, por un lado, es deseable un espesor que sea comparable o superior a la longitud de absorción (para un dispositivo de una única celda) para absorber la cantidad máxima de radiación incidente. Por otro lado, a medida que aumenta el espesor de la capa fotoconductoras, se aumentan dos efectos indeseables. Uno es que debido a la alta resistencia serie de los semiconductores orgánicos, un aumento del espesor de la capa orgánica aumenta la resistencia del dispositivo y reduce la eficiencia. Otro efecto indeseable es que el aumento del espesor de la capa fotoconductoras aumenta la probabilidad de que se generen excitones alejados del campo efectivo en una superficie de contacto de separación de cargas, dando como resultado un aumento de la probabilidad de recombinación geminada y, de nuevo, una eficiencia reducida. Por tanto, es deseable una configuración del dispositivo que equilibre entre estos efectos que compiten de un modo que produzca una alta eficiencia cuántica externa para el dispositivo global.

Los dispositivos optoelectrónicos fotosensibles orgánicos de la presente invención pueden funcionar como fotodetectores. En esta realización, el dispositivo puede ser un dispositivo orgánico de múltiples capas, por ejemplo, según se

ES 2 313 405 T3

describe en la solicitud de patente estadounidense con número de serie 10/723.953, presentada el 26 de noviembre de 2003. En este caso, puede aplicarse generalmente un campo eléctrico externo para facilitar la extracción de las cargas separadas.

5 Puede emplearse un concentrador o configuración de atrapamiento para aumentar la eficiencia del dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico, en el que se obliga a los fotones a hacer múltiples pasos a través de las regiones de absorción delgadas. Las patentes estadounidenses número 6.333.458 y 6.440.769 tratan este tema usando diseños estructurales que aumentan la eficiencia de fotoconversión de dispositivos optoelectrónicos fotosensibles optimizando la geometría óptica para una alta absorción para su uso con concentradores ópticos que aumentan la eficiencia de la captación. Tales geometrías para dispositivos fotosensibles aumentan sustancialmente el camino óptico a través del material atrapando la radiación incidente dentro de una cavidad reflectora o estructura de guías de ondas, y recirculando así la luz por reflexión múltiple a través del material fotosensible. Las geometrías dadas a conocer en las patentes estadounidenses número 6.333.458 y 6.440.769 aumentan, por tanto, la eficiencia cuántica externa de los dispositivos sin provocar un aumento sustancial en la resistencia volumétrica. La geometría de tales dispositivos incluye una primera capa reflectora; una capa aislante transparente que debe ser más larga que la longitud de coherencia óptica de la luz incidente en todas las dimensiones para evitar los efectos de interferencia de microcavidades ópticas; una primera capa de electrodo transparente adyacente a la capa aislante transparente; una heteroestructura fotosensible adyacente al electrodo transparente; y un segundo electrodo que también es reflector.

20 Pueden usarse revestimientos para enfocar la energía óptica en las regiones deseadas de un dispositivo. La solicitud de patente estadounidense número 10/857.747 proporciona ejemplos de un revestimiento de este tipo.

Puede mejorarse la eficiencia de conversión de potencia (η_p) de celdas orgánicas a través del uso de materiales nuevos y la introducción de estructuras de dispositivo novedosas. Puede mejorarse la eficiencia de las celdas orgánicas usando el material aceptor C_{60} con una longitud de difusión de excitones larga ($L_D \approx 40$ nm (400 Å)), o formando una estructura de heterounión masiva, en la que una red interpenetrante de materiales aceptores y donadores aumenta la probabilidad de que los excitones difundan hasta una superficie de contacto D-A "local" cercana. Una realización de la presente invención proporciona una celda orgánica de flatocianina de cobre (CuPc)/ C_{60} que incorpora una heterounión mezclada plana (PM-HJ) híbrida, constituida por una capa D-A mezclada entre capas donadoras yceptoras homogéneas. El dispositivo demuestra $\eta_p = 5\%$ bajo iluminación solar AM1.5G simulada.

El apilado de dos o más celdas en serie es una manera de recoger más fotones mientras que se aumenta la tensión de circuito abierto (V_{OC}) de la celda. Se ha demostrado que las eficiencias de celdas de CuPc/PTCBI individuales aumentan en más del doble de $\eta_p = 1\%$ a $\eta_p = 2,5\%$, según se describe en A. Yakimov y S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 80, 1667 (2002), apilando dos celdas delgadas en serie, con nanoagrupaciones de Ag entre las subceldas que proporcionan ambos, aumento del campo óptico y sitios de recombinación eficientes para las cargas fotogeneradas. Las fototensiones de esta celda "tándem" puede ser el doble de la de cada celda individual (o subcelda). Una realización de la presente invención comprende dos celdas de PM-HJ híbridas de CuPc/ C_{60} en serie, teniendo cada celda una proporción de CuPc a C_{60} distinta. Esta configuración da como resultado $\eta_p = (5,7 \pm 0,3)\%$ bajo una iluminación solar AM1.5G simulada de 1 sol = 100 mW/cm², que representa un aumento de ~15% de una celda de PM-HJ híbrida única. También, la V_{OC} de la celda tándem es superior a la de una celda PV única, alcanzando hasta aproximadamente 1,2 V bajo iluminación de alta intensidad. Una realización de la presente invención emplea la combinación de material de alta eficiencia de CuPc y C_{60} en estructuras de heterouniones dobles mezcladas planas híbridas. Sin incluir revestimientos antirreflectantes sobre los sustratos, pueden ser posibles celdas PV orgánicas con eficiencias de conversión de potencia solar del 6,5% usando estructuras tándem de este tipo.

Una celda tándem de CuPc/PTCBI de dos subceldas tiene una respuesta espectral simétrica de cada una de las dos subceldas. La interferencia óptica entre la luz incidente y la reflejada desde el cátodo metálico conduce a una intensidad óptica máxima en una longitud de camino óptico perpendicular de $\lambda/4$ desde la superficie de contacto orgánica/cátodo, en la que λ es la longitud de onda de la luz incidente. Según se usa en el presente documento, la "longitud de camino óptico perpendicular" se refiere a la distancia/n, medida normal a la superficie del dispositivo e integrada sobre el camino recorrido por la luz, en el que n es el índice de refracción del material y puede variar dentro del material. Por tanto, una celda "tándem" asimétrica con una celda delantera rica en moléculas que absorben longitudes de onda largas y una celda trasera rica en moléculas que absorben longitudes de onda cortas, puede absorber más luz incidente que una celda tándem por lo demás equivalente que tiene mezclas iguales de CuPc y C_{60} en cada subcelda. Por ejemplo, si CuPc absorbe entre $\lambda = 550$ nm y 750 nm, y C_{60} entre $\lambda = 350$ nm y 550 nm, una celda tándem de PM-HJ híbrida de CuPc/ C_{60} puede incluir una celda delantera con una capa de CuPc homogénea más gruesa y una capa de C_{60} más delgada que la celda trasera. También puede usarse un equilibrio entre los espesores de capa mezclada y homogénea para equilibrar la fotocorriente en las dos subceldas, debido a las longitudes de difusión de excitones cortas en las capas homogéneas y las bajas movilidades de carga en las capas mezcladas.

Puede maximizarse la eficiencia de una celda tándem de PM-HJ híbrida de CuPc/ C_{60} modelando las características de densidad de corriente frente a la tensión (J-V) de la subcelda i (i = 1, 2 denotando la celda delantera y trasera, respectivamente) siguiendo:

65

$$J_i(V_i) = J_{d,i}(V_i) + J_{ph,i}(V_i) = J_{s,i} \left\{ \exp \left[\frac{q(V_i - J_i R_{s,i})}{n_i kT} \right] - 1 \right\} + J_{ph,i}^0 \eta_{CC,i}(V_i), \quad (1)$$

5

en la que $J_{d,i}$ y $J_{ph,i}$ son las densidades de corriente en la oscuridad y fotocorriente, respectivamente, $J_{s,i}$ es la corriente de saturación de polarización inversa, n_i es el factor de idealidad, $R_{s,i}$ es la resistencia serie de la celda, q es la carga del electrón, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. Usando un modelo que considera ambas, la interferencia óptica y la difusión de excitones, puede obtenerse la densidad de fotocorriente bajo una densidad de potencia óptica incidente P_0 , suponiendo que se capturan todas las cargas fotogeneradas en los electrodos. Esta suposición puede no ser válida para un celda con una capa mezclada, en la que las movilidades de los portadores de carga están significativamente reducidas con respecto a aquéllas en capas homogéneas debido al entremezclado molecular, lo que conduce a la recombinación de las cargas fotogeneradas dentro de la capa mezclada. La eficiencia de captación de carga η_{CC} , o la proporción de cargas que se capturan en los electrodos, como una función de la tensión V aplicada y el espesor de la capa mezclada d_m es

10

15

$$\eta_{CC}(V) = \frac{L_c(V)}{d_m} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{d_m}{L_c(V)} \right] \right\}, \quad (2)$$

20

en la que $L_c(v) = L_{c0} (V_{bi}-V)/V$ es la longitud de captación de carga, L_{c0} es una constante y V_{bi} es el potencial incorporado. Dado que $J_i = J_i(V_i)$ ($i = 1, 2$), se obtienen las características de J-V la celda tándem a partir del requisito de que $J = J_1 = J_2$, y $V = V_1 + V_2$, a partir de la que se obtienen los parámetros de funcionamiento de la celda PV (densidad de corriente de cortocircuito J_{SC} , tensión de circuito abierto V_{OC} , factor de forma FF y eficiencia de conversión de potencia η_p).

25

30

35

La tabla 1 proporciona las estructuras de dispositivo de tres celdas tándem. La tabla 2 resume los valores de parámetros usados en el modelo. En referencia a la tabla 1, la celda A tiene espesores de capa mezclada basados en espesores de capa homogénea asimétrica, lo que conduce a $\eta_p = 5,2\%$ bajo una iluminación solar AM1.5G de 1 sol. La combinación de espesores de capa fotoactiva en la celda B conduce a un eficiencia más alta de $\eta_p = 5,9\%$. Una capa de PTCBI en la celda delantera también puede contribuir a la fotocorriente cuando se elimina la capa de C_{60} homogénea de la celda delantera, de modo que las moléculas de CuPc en la capa mezclada puedan formar una superficie de contacto de disociación de excitones con PTCBI. Esto conduce a una J_{SC} más alta y una η_p máxima = 6,5% en la celda C, ya que la absorción de PTCBI llena la separación entre las regiones de absorción de CuPc y C_{60} , a aproximadamente $\lambda = 550$ nm.

40

TABLA 1

Etiqueta de celda	Celda delantera				Celda trasera				J_{SC} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η_p (%)
	CuPc	CuPc: C ₆₀	C ₆₀	PTCBI	CuPc	CuPc: C ₆₀	C ₆₀	BCP				
A	100	180	20	50	20	130	250	75	9,4	1,03	0,54	5,2
B	75	125	80	50	60	130	160	73	9,7	1,03	0,59	5,9
C	90	110	0	50	50	100	210	100	10,3	1,04	0,61	6,5

55

TABLA 2

J_a (nA/cm ²)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	n	L_{c0}	V_{bi}	$L_D(\text{Å})$		
					CuPc	C ₆₀	PTCBI
35	025	1,6	400	0,65	80	400	30

10Å = 1 nm [mantener con tabla]

60

65

ES 2 313 405 T3

En una realización de la invención, están dispuestas regiones fotoactivas entre dos electrodos. En realizaciones preferidas de la invención, las regiones fotoactivas comprenden dispositivos de heterounión mezclada plana (PM-HJ) híbrida, según se describe en la solicitud de patente estadounidense número 10/822774.

5 La figura 2 muestra un dispositivo 200 fotoactivo orgánico según una realización de la invención. El dispositivo 200 puede comprender un sustrato 210 sobre el que se deposita un primer electrodo 220, una primera (o “delantera”) región 230 fotoactiva orgánica, una capa 240 intermedia, una segunda (o “trasera”) región 250 fotoactiva y un segundo electrodo 260. Las regiones 230 y 250 fotoactivas comprenden un material aceptor orgánico y un material donador orgánico. En otra realización preferida de la invención, la segunda región 250 fotoactiva comprende una disposición similar de materiales orgánicos que la primera región 230 fotoactiva. En una realización preferida de la invención, la capa 240 intermedia comprende una zona de recombinación de carga. En otra realización preferida, la capa 240 intermedia puede comprender uno o más electrodos, en la que múltiples electrodos pueden estar separados por una capa aislante.

15 En otra realización de la presente invención, la mezcla del material aceptor orgánico y el material donador orgánico en una capa orgánica mezclada, tal como la capa 232 orgánica, puede producirse en una proporción que oscila entre aproximadamente 10:1 y aproximadamente 1:10 en peso, respectivamente. En una realización, puede estar presente una capa orgánica que incluye una mezcla de materiales aceptores y donadores (tales como la capa 232 orgánica), y una capa orgánica que incluye solamente un material aceptor o un material donador (tal como una segunda capa 231 ó 233 orgánica)

25 Cuando se deposita una EBL en una capa adyacente a y en contacto directo con un cátodo depositado, puede dañarse la EBL. Se cree que este daño es ventajoso porque puede permitir que los portadores de carga pasen a través de la EBL más fácilmente, mientras que aún impiden que los excitones lo hagan. Se cree que la selección de materiales para la EBL y las capasceptoras orgánicas de manera que el LUMO de cada EBL no sea más de aproximadamente 0,3 eV ($4,806 \times 10^{-20}$ J) superior al LUMO del material aceptor adyacente produce un resultado similar. Para obtener propiedades de transporte de carga favorables, es por tanto preferible que una EBL dispuesta adyacente a una capa aceptora (1) no esté separada del segundo electrodo por una región fotoactiva; y/o (2) tenga un LUMO no más de aproximadamente 0,3 eV ($4,806 \times 10^{-20}$ J) superior al LUMO de una región fotoactiva adyacente. Si una EBL particular no está separada del segundo electrodo por una región fotoactiva, de manera que la EBL está sometida a daño durante la deposición del segundo electrodo, la diferencia del LUMO entre la EBL y el aceptor es menos importante y los criterios usados para seleccionar el material de la EBL pueden darle más peso a factores distintos del LUMO.

35 En una realización preferida del dispositivo, la segunda capa 254 de bloqueo de excitones comprende un material distinto de la primera capa 234 de bloqueo de excitones. Debido a que la capa 254 de bloqueo de excitones no está separada del segundo electrodo por una región fotoactiva, puede estar disponible una selección más amplia de materiales. El material del material 254 de bloqueo de excitones puede tener un LUMO de no más de aproximadamente 0,3 eV ($4,806 \times 10^{-20}$ J) superior al LUMO de la capa 253 aceptora orgánica, o puede tener un LUMO que es superior, pero el transporte de carga todavía puede ser favorable debido al daño provocado por la deposición del segundo electrodo 260. Los materiales preferidos para la capa 254 de bloqueo de excitones incluyen BCP, y los materiales preferidos para la capa 234 de bloqueo de excitones incluyen PTCBI.

45 En otra realización de la invención, la celda 200 orgánica comprende además una capa 240 intermedia. La capa 240 intermedia puede comprender una zona de recombinación de carga. En una realización preferida de la invención, la zona de recombinación de carga comprende un material orgánico dopado p, tal como m-MTDATA:F₄-TCNQ o BTQBT:PTCDA, y la zona de recombinación de carga comprende además nanopartículas 241. Se prefiere especialmente que las nanopartículas comprendan Ag u otro metal o material metálico. Pueden usarse otros materiales.

50 En una celda tándem, puede ser ventajoso usar materiales aceptores y donadores distintos, o los mismos materiales aceptores y donadores en distintas proporciones, en cada subcelda. El uso de materiales distintos o distintas proporciones de los mismos materiales puede permitir que la celda absorba luz en un intervalo más amplio de longitudes de onda que si se usan los mismos materiales en las mismas proporciones en cada subcelda. En una realización preferida de la invención, las regiones 230 y 250 orgánicas comprenden materiales aceptores y donadores distintos. Las regiones 230 y 250 orgánicas también pueden comprender los mismos materiales donadores y aceptores, en los que las capas 232 y 252 orgánicas mezcladas comprenden proporciones distintas de materiales aceptores y donadores. El material aceptor orgánico de las regiones 230 y 250 orgánicas puede ser C₆₀. El material donador orgánico de las regiones 230 y 250 fotoactivas puede ser CuPc. Otros materiales donadores orgánicos adecuados incluyen ftalocianina de plomo (PbPc), porfirinas que contienen metales, porfirinas libres de metales, rubreno, ftalocianinas que contienen metales, ftalocianinas libres de metales, diaminas (tales como NPD), y variantes funcionalizadas de los mismos, incluyendo naftalocianinas. Otros materiales aceptores orgánicos adecuados incluyen PTCBI, C₇₀, fullerenos, perilenos, sistemas moleculares conjugados catacondensados tales como poliacenos lineales (que incluyen antraceno, naftaleno, tetraceno y pentaceno), pireno, coroneno, y variantes funcionalizadas de los mismos. Este listado no pretende ser exhaustivo, y pueden usarse otros materiales donadores y aceptores adecuados.

65 En una realización especialmente preferida de la presente invención, el ánodo comprende una capa conductora, transparente de óxido de estaño e indio (ITO) sobre un sustrato de vidrio, y el cátodo comprende un electrodo de Ag térmicamente evaporado con un espesor de 100 nm (1000 Å). La región fotoactiva de cada subcelda comprende una PM-HJ híbrida, es decir, una capa de CuPc:C₆₀ mezclada dispuesta entre capas de CuPc y C₆₀ homogéneas, que

combina las ventajas de una HJ plana entre capas homogéneas (buen transporte de portadores de cargas fotogeneradas hasta sus electrodos respectivos) y una capa mezclada (alta eficiencia de difusión de excitones). Se usa una capa delgada de bis-bencimidazol 3,4,9,10-perilentetracarboxílico (PTCBI) y batocuproína (BCP) como la capa de bloqueo de excitones (EBL) en las subceldas delantera (más cercana al ITO) y trasera (más cercana al cátodo), respectivamente, formando así una estructura PV de heterounión doble de alta eficiencia. Una zona de recombinación de carga para electrones generados en la celda delantera y huecos generados en la celda trasera está dispuesta entre las subceldas. Los centros de recombinación comprenden nanoagrupaciones de Ag depositadas en una capa ultradelgada (~0,5 nm (5 Å), espesor promedio) dispuesta en una 4,4',4"-tris(3-inetil-fenil-fenil-amino)trifenilamina (m-MTDATA) con un espesor de 5 nm (50 Å) dopado p con tetrafluorotetraciano-quinodimetano (F₄-TCNQ) al 5% molar. Los procedimientos de fabricación de dispositivo y procedimientos de caracterización pueden ser los conocidos en la técnica.

Se entiende que las realizaciones descritas en el presente documento son solamente ejemplares, y que pueden usarse otras realizaciones según la presente invención. Por ejemplo, puede alterarse el orden de las capas ilustradas. Por ejemplo, pueden intercambiarse las posiciones de las capas 230 y 250 orgánica, con el reposicionamiento apropiado de las capas de bloqueo, etc. También pueden estar presentes o no capas adicionales, tales como capas de bloqueo, capas de recombinación de carga, etc. Por ejemplo, pueden eliminarse las capas de bloqueo, y/o pueden estar presentes capas de bloqueo adicionales. Pueden estar presentes regiones no orgánicas, y pueden usarse para ajustar la posición de las regiones orgánicas en relación a una capa reflectora. Pueden usarse materiales distintos de los descritos específicamente. Por ejemplo, puede fabricarse un dispositivo en el que todos los electrodos son de ITO, de manera que el dispositivo puede ser transparente en cierto grado. Adicionalmente, el dispositivo podría fabricarse sobre un sustrato, y entonces aplicarse a una superficie de soporte, de manera que el último electrodo depositado está más próximo a la superficie de soporte. Las capas aceptora y donadora pueden no estar presentes. Por ejemplo, pueden estar ausentes las capas 231, 251, 233 y 253 donadoras y aceptoras. Aunque se describen muchas realizaciones con respecto a celdas solares, pueden usarse otras realizaciones en otros tipos de dispositivos, tal como un fotodetector.

Cuando se describe una capa como una capa donadora o aceptora "no mezclada", la capa "no mezclada" puede incluir cantidades muy pequeñas del material opuesto como impureza. Puede considerarse que un material es una impureza si la concentración es significativamente inferior a la cantidad necesaria para la percolación en la capa, es decir, inferior a aproximadamente el 5% en peso. Preferiblemente, cualquier impureza está presente en una cantidad mucho más baja, tal como inferior al 1% en peso o lo más preferiblemente inferior a aproximadamente el 0,1% en peso. Dependiendo de los procedimientos y los parámetros de procedimiento usados para fabricar los dispositivos, pueden ser inevitables algunas impurezas de los materiales en las capas inmediatamente adyacentes.

Los materiales orgánicos pueden tener espectros de absorción con máximos a longitudes de onda específicas. Según se usa en el presente documento, la expresión "longitud de onda de absorción característica" se refiere a la longitud de onda en la que el espectro de absorción de un material tiene un máximo.

El dispositivo 200 puede incluir al menos una capa reflectora. En una realización de la invención, el segundo electrodo 260 es una capa reflectora. Pueden usarse otras configuraciones, tal como el uso de una capa reflectora separada, o un dispositivo de emisión (o absorción) superior en el que el sustrato o el primer electrodo es la capa reflectora. Una capa "reflectora" puede ser una capa de metal, u otro tipo de capa que refleje, tal como un apilamiento dieléctrico periódico o aperiódico. El uso de una capa reflectora conduce a una intensidad de campo óptico que varía con la longitud de onda y con la posición en una dirección perpendicular a la capa reflectora. Para una longitud de onda dada cualquiera, hay máximos en la intensidad de campo óptico como función de la posición. Véase, por ejemplo, la figura 3. Para dispositivos fotosensibles, es deseable situar una región fotoactiva que tiene una longitud de onda de absorción característica de manera que la posición que tiene un máximo como función de la posición para esa longitud de onda esté situada dentro o cerca de la región fotoactiva. Para una región fotoactiva que tiene múltiples materiales, la longitud de onda de absorción característica se basa en los máximos de los espectros de absorción de toda la región. "Cerca" puede significar, por ejemplo, a una distancia que no es superior a aproximadamente $0,005\lambda/n$ de la región fotoactiva en cuestión, en la que n es el índice de refracción del material en el que se produce el máximo. Preferiblemente, el máximo está dispuesto dentro de la región fotoactiva. Situar la región fotoactiva de esta manera conducirá a un aumento de la absorción. Para algunas aplicaciones, es deseable usar regiones de absorción de luz que tienen longitudes de onda de absorción características significativamente distintas. Una diferencia de este tipo puede permitir la absorción de un intervalo más amplio de longitudes de onda. En una realización de la invención, las regiones 250 y 230 orgánicas tienen longitudes de onda de absorción características a λ_1 y λ_2 , respectivamente. Se prefiere que λ_1 sea distinto en al menos aproximadamente el 10% de λ_2 . La longitud de onda de absorción característica es solamente una manera de cuantificar "distintos" espectros de absorción. Otra manera de cuantificar distintos espectros de absorción es que la longitud de onda de al menos uno de los tres picos de absorción más altos de una región fotoactiva sea distinto en al menos el 10% de todas las longitudes de onda de los 3 picos de absorción más altos de otra región fotoactiva. Todavía otra manera de cuantificar distintos espectros de absorción es superponer dos espectros normalizados uno sobre el otro, y medir el área que solapa. Si esta área de solapamiento es el 80% o inferior del área total de uno de los espectros, puede considerarse que los espectros son significativamente distintos. Por ejemplo, dos materiales pueden tener longitudes de onda de absorción características similares, pero otras características (tales como los subpicos) que son significativamente distintas, pero posiblemente complementarias con el fin de absorber un espectro amplio de luz incidente. Se pretende que una realización de este tipo esté dentro del ámbito de determinados aspectos de la invención.

ES 2 313 405 T3

Muchos materiales fotoactivos (y combinaciones de materiales, para regiones fotoactivas que tienen múltiples materiales) pueden tener una pluralidad de picos de absorción. Puede colocarse una región fotoactiva que absorbe fuertemente a una longitud de onda de luz particular en una posición en la que la intensidad de campo óptico para esa longitud de onda es fuerte. En una realización, se usa un pico local en los espectros de absorción de una región fotoactiva para determinar una posición favorable para la región fotoactiva. Puede colocarse la región fotoactiva en o cerca de un máximo en la intensidad de campo óptico para la longitud de onda para la que la región fotoactiva tiene un máximo local. Para dispositivos destinados a absorber el espectro solar, las longitudes de onda entre 350 y 1300 nm pueden tener mayor importancia. En términos generales, es preferible aumentar o maximizar el solapamiento de la intensidad de campo óptico a una longitud de onda o intervalo de longitudes de onda particular con una región fotoactiva que es un absorbente fuerte de esas longitudes de onda. Una manera de lograr esto es ajustar la posición de una región fotoactiva hacia una posición en la que hay un mayor solapamiento entre la absorción de la región fotoactiva y la intensidad de campo óptico (ambas como funciones de la longitud de onda). Otra manera es alterar las características de absorción de una región fotoactiva alterando los materiales en la misma, o la proporción de materiales, para lograr un mayor solapamiento entre el espectro de absorción y la intensidad de campo óptico (ambos como funciones de la longitud de onda) en la posición de la región fotoactiva.

Una manera de describir una correspondencia de este tipo es determinar la longitud de onda de los 3 picos de absorción más altos para una región fotoactiva, y colocar la región fotoactiva de manera que un pico en la intensidad de campo óptico para una de estas tres longitudes de onda esté en la región fotoactiva o bien dentro de $0,05\lambda/n$ de la región fotoactiva, en la que λ es la longitud de onda del pico que se corresponde con el máximo en la intensidad de campo óptico, y n es el índice de refracción de la capa en la que está situada el pico en la intensidad de campo óptico. Otra manera de describir una correspondencia de este tipo es considerar las longitudes de onda de todos los picos de absorción de la(s) región(es) fotoactiva(s). La “longitud de onda” de un pico de absorción es el máximo local de los espectros de absorción para el pico, y los “tres” picos “más altos” son los picos que tienen los tres máximos locales más altos. Al determinar la longitud de onda o longitudes de onda más alta(s), puede limitarse el intervalo de longitudes de onda en algunas realizaciones. Por ejemplo, para algunos dispositivos destinados a absorber el espectro solar, el intervalo de longitudes de onda considerado puede limitarse a 350 - 1300 nm porque una gran fracción de la energía utilizable del espectro solar cae dentro de este intervalo, aunque también pueden usarse intervalos más amplios en algunas realizaciones, incluyendo realizaciones destinadas a absorber el espectro solar.

Situar regiones fotoactivas según se describe puede conducir a un aumento en la cantidad de luz incidente absorbida. En realizaciones preferidas de la invención, se seleccionan materiales y posiciones de las regiones fotoactivas de manera que al menos aproximadamente el 10%, y más preferiblemente al menos aproximadamente el 20%, de la intensidad de campo eléctrico incidente total se sitúe en una región fotoactiva que tiene características de absorción de manera que pueda absorberse la energía. Según se usa en el presente documento, la “intensidad de campo óptico” se refiere a la integral del cuadrado del campo eléctrico sobre una región. Por tanto, la intensidad de campo eléctrico incidente total es la integral del cuadrado del campo eléctrico sobre todo el dispositivo, y el campo eléctrico total de las regiones fotoactivas es la suma del campo eléctrico integrada sobre cada una de las regiones fotoactivas. Por tanto, para una región R, la intensidad I_R se calculará como:

$$I_R = \int_R |E|^2$$

tal como apreciará un experto en la técnica. Además, la intensidad de campo óptico en cada punto también es una función de la longitud de onda. Se prefiere aumentar la integral como una función de la posición sobre las regiones fotoactivas del dispositivo de: la integral sobre la longitud de onda del producto de la característica de absorción de la región fotoactiva (que puede ser una función de la posición y la longitud de onda) con la intensidad de campo óptico (que también puede ser una función de ambas, la posición y la longitud de onda). Esta cantidad, dividida entre la intensidad de campo óptico total, es el porcentaje de la intensidad de campo óptico que el dispositivo puede absorber, y que preferiblemente es al menos del 10%, y más preferiblemente al menos del 20%. Puede aumentarse el porcentaje de la intensidad de campo óptico que puede absorberse, por ejemplo, seleccionando materiales que son buenos absorbentes de longitudes de onda de luz particulares, y colocándolos donde la intensidad de campo óptico para esa longitud de onda particular es grande. Se cree que esto conducirá a un aumento de la absorción por las regiones fotoactivas, y así un aumento de la eficiencia del dispositivo. En una realización preferida, la intensidad de campo óptico se basa en un espectro solar. Obsérvese que la correspondencia de picos puede no ser la única manera de lograr el 10% o el 20% según se describió anteriormente. La correspondencia de regiones fotoactivas que tienen una absorción fuerte a una longitud de onda particular (independientemente de si hay un pico) con un valor fuerte para esa longitud de onda en la intensidad de campo óptico es una manera de este tipo de lograr este objetivo. Calculando la integral descrita anteriormente, es posible determinar si un dispositivo tendrá una absorción fuerte o no.

Para el caso de una única capa reflectora, que es una buena aproximación de muchas realizaciones, hay un máximo en la intensidad de campo óptico para una longitud de onda λ particular en una longitud de camino óptico $\lambda/4$ alejada de la capa reflectora. Por tanto, se prefiere además que al menos una parte de la primera región 250 fotoactiva esté dispuesta en una longitud de camino óptico perpendicular de aproximadamente $\lambda_1/4 \pm 25\%$ del borde de la capa reflectora más próxima a la primera región fotoactiva, y al menos una parte de la segunda región 230 fotoactiva esté

dispuesta en una longitud de camino óptico perpendicular de aproximadamente $\lambda_2/4 \pm 25\%$ del borde de la capa reflectora más próxima a la segunda región fotoactiva, en las que λ_1 y λ_2 son las longitudes de onda a las que las regiones fotoactivas primera y segunda son absorbentes fuertes. Un “absorbente fuerte” puede cuantificarse de varias maneras. En una realización, la longitud de onda de al menos uno de los picos de absorción de la segunda región fotoactiva puede ser superior a la longitud de onda de al menos uno de los picos de absorción de la primera región fotoactiva. En otra realización, la longitud de onda de al menos uno de los tres picos de absorción más altos de la segunda región fotoactiva puede ser superior a la longitud de onda de al menos uno de los tres picos de absorción más altos de la primera región fotoactiva. El margen del 25% es una medida de a qué distancia puede estar la longitud de onda del pico de absorción del máximo en la intensidad de campo óptico, mientras que todavía se mantiene un solapamiento significativo entre una fuerte intensidad de campo óptico y una fuerte absorción para esa longitud de onda y longitudes de onda cercanas. Más generalmente, para el caso de una única capa reflectora y configuraciones que tienen un perfil de intensidad de campo óptico similar, se prefiere colocar materiales que absorben a longitudes de onda más largas proporcionalmente más alejados de la superficie reflectora que materiales que absorben a longitudes de onda más cortas, en los que la constante de proporcionalidad es λ/n , en la que n es el índice de refracción de los materiales en el apilamiento. Cuando n varía a lo largo de la pila, puede usarse una media espacialmente ponderada del índice de refracción de los materiales comprendidos en el apilamiento. Para configuraciones ópticas más complejas, un experto en la técnica, con el beneficio de esta descripción, será capaz de determinar la ubicación de máximos en la intensidad de campo óptico.

Aunque se describen muchas realizaciones de la invención con respecto a dos celdas apiladas, se entiende que puede usarse un número superior de celdas apiladas, y que pueden aplicarse generalmente los conceptos relativos a la colocación de las celdas y las capas de bloqueo usadas adyacentes a las celdas, a apilamientos que tienen más de dos celdas.

Según se usa en el presente documento, y según lo comprendería un experto en la técnica, el término “capa de bloqueo” significa que la capa proporciona una barrera que inhibe significativamente el transporte de portadores de carga y/o excitones a través del dispositivo, sin sugerir que la capa necesariamente bloquea completamente los portadores de carga y/o excitones. La presencia de una capa de bloqueo de este tipo puede dar como resultado eficiencias sustancialmente superiores en comparación con un dispositivo similar que carece de una capa de bloqueo.

La figura 3 muestra las intensidades de campo óptico a $\lambda = 450$ nm (línea continua) y $\lambda = 650$ nm (línea discontinua) como una función de la distancia desde el cátodo en la celda B tándem orgánica asimétrica (véase la tabla 1), cuya estructura se muestra esquemáticamente en la parte superior de la figura 3. La intensidad a $\lambda = 450$ nm alcanza un pico a aproximadamente 40 nm (400 Å) desde el cátodo de Ag reflector, o aproximadamente 30 nm (300 Å) más próximo que aquél para $\lambda = 650$ nm. Por tanto, hacer la celda delantera rica en material(es) que absorbe(n) longitudes de onda más cortas y la celda trasera rica en material(es) que absorbe(n) longitudes de onda más bajas puede conducir a un aumento de absorción de un espectro amplio. En la celda B, la celda trasera tiene una capa de C_{60} homogénea significativamente más gruesa que la celda delantera, lo que conduce a un eficiencia cuántica externa más alto en la región de absorción de C_{60} ($\lambda < 550$ nm), según se muestra en la figura 4. Como la intensidad de luz a $\lambda = 650$ nm se sitúa principalmente en la celda delantera, la eficiencia cuántica a $550 \text{ nm} < \lambda < 750$ nm puede ser superior para la celda delantera, aunque los espesores de las capas mezcladas y de CuPc homogéneas son aproximadamente los mismos en ambas subceldas para equilibrar sus fotocorrientes.

La figura 4 muestra los espectros de eficiencia cuántica externa calculados para la celda delantera (línea discontinua) y trasera (línea continua) de la celda B. Las respuestas espectrales asimétricas de las dos subceldas resulta de la estructura de celda tándem asimétrica así como de la interferencia óptica.

La figura 5 muestra las características de densidad de corriente frente a la tensión (J-V) de la celda A tándem orgánica asimétrica, en la oscuridad y bajo diversas intensidades de iluminación solar AM1.5G simulada. Se muestran las características experimentales de J-V de la celda A tándem en la oscuridad y bajo diversas intensidades de iluminación solar AM1.5G simulada (símbolos en blanco). Es habitual una proporción de rectificación de 10^{-10} a $1,5$ V. La tensión de circuito abierto es $V_{oc} = 1,04$ V bajo una iluminación de 1 sol, y se aproxima a $1,2$ V bajo 10 soles, que puede ser el doble de la de una celda de PM-HJ híbrida de CuPc/C₆₀ única. Las líneas continuas son características de J-V modeladas, que concuerdan con los datos experimentales salvo por la corriente de polarización inversa en la oscuridad, en cuyo caso la corriente de generación-recombinación o la tunelización asistida térmicamente puede contribuir significativamente a J_d .

La figura 6 muestra la dependencia de intensidad de iluminación (P_0) medida de las eficiencias de conversión de potencia (η_p) de diversas celdas tándem orgánicas asimétricas (A, cuadrados rellenos; B, círculos en blanco; C, triángulos rellenos) bajo iluminación solar AM1.5G simulada, en comparación con la de la celda de heterounión mezclada plana híbrida de CuPc/C₆₀ única al 5% (triángulos invertidos en blanco). La eficiencia de conversión de potencia de la celda A tándem (cuadrados rellenos), derivado de las características experimentales de J-V en la figura 5 alcanza un máximo de $\eta_p = (5,4 \pm 0,3)\%$ a $P_0 = 0,34$ soles. Bajo iluminación de mayor intensidad, el FF disminuye (véase la figura 7) debido a las capas mezcladas relativamente gruesas. Con capas mezcladas más delgadas, la celda B tándem (círculos en blanco) muestra un alto FF= 0,56 incluso bajo una iluminación intensa de aproximadamente 11 soles. Esto conduce a $\eta_p = (5,7 \pm 0,3)\%$ a $P_0 \geq 1$ sol, de acuerdo con el modelo. Sin embargo, la celda C tándem (triángulos rellenos) tiene un eficiencia más baja que la predicción del modelo (6,5%), principalmente debido a un bajo FF $\approx 0,51$. Esto puede sugerir una barrera de energía pequeña en la superficie de contacto de C₆₀/PTCBI que impide

ES 2 313 405 T3

el transporte de electrones a la zona de recombinación de carga. No obstante, las eficiencias de las celdas tándem A y B son superiores a la de la celda de PM-HJ híbrida de CuPc/C₆₀ única al 5% (triángulos invertidos en blanco en la figura 6), demostrando la efectividad de apilar celdas.

5 La figura 7 muestra el factor de forma (FF) de las celdas de PM-HJ híbrida únicas y tándem que se muestran en la figura 6. Bajo una iluminación de mayor intensidad, el FF disminuye debido a la capas mezcladas relativamente gruesas. Con capas mezcladas más delgadas, la celda tándem B (círculos en blanco) muestra un alto FF = 0,56 incluso bajo una iluminación intensa de aproximadamente 11 soles.

10 La figura 8 muestra dos posibles geometrías de un dispositivo 810 y 820 PV con longitudes 815 y 825 de camino óptico perpendiculares representativas. La longitud de camino óptico perpendicular se mide normal a la superficie del dispositivo.

15 La figura 9 muestra los espectros de absorción de películas de CuPc:C₆₀ con diversas proporciones de mezcla, depositadas sobre ITO. Las concentraciones de CuPc en las películas mezcladas son CuPc (capa única de CuPc) al 100% 910, al 62% 920, al 40% 930, al 33% 940 y al 21% 950. La película de CuPc pura tiene dos picos centrados en longitudes de onda de 620 nm y 695 nm. El pico de longitud de onda más larga se debe a la generación molecular de excitones de Frenkel, mientras que la característica de la longitud de onda más corta se atribuye a la formación de agregados de CuPc. El pico de longitud de onda más larga es dominante en la fase gaseosa o disolución diluida. La figura 9 muestra que la magnitud del pico de longitud de onda más larga aumenta con el contenido de C₆₀ creciente. En consecuencia, las moléculas de CuPc muestran una tendencia menor para agruparse con un contenido de C₆₀ creciente. Esto sugiere que un aumento en la concentración de C₆₀ inhibe la agregación de CuPc, reduciendo así el transporte de huecos en la película mezclada, conduciendo tal vez a una baja eficiencia de captación de portadores. Esto se muestra en la eficiencia de potencia reducida ($\eta_p = (2,6 \pm 0,1)\%$, véase la tabla 2) de una celda PC de capa mezclada de CuPc:C₆₀ (1:2). Sin embargo, a una concentración de 1:1, hay suficiente agregación de moléculas de CuPc para permitir el transporte de huecos de baja resistencia, mientras que las moléculas de C₆₀ mucho más simétricas también pueden formar un camino de percolación para el transporte de electrones eficiente al cátodo.

30 La tabla 1 muestra los espesores de capa (en Å, 1 Å = 0,1 nm) de tres celdas fotovoltaicas tándem orgánicas así como los parámetros de funcionamiento previstas (densidad de corriente de cortocircuito J_{SC}, tensión de circuito abierto V_{OC}, factor de forma FF, y eficiencia de conversión de potencia η_p) bajo una iluminación solar AM1.5G de 1 sol. La zona de recombinación de carga en cada celda tándem está constituida por una capa de nanoagrupaciones de Ag con un espesor de 0,5 nm (5 Å) y una m-MTDATA con un espesor de 5 nm (50 Å) dopada con F₄-TCNQ al 5% molar.

35 La tabla 2 muestra los parámetros usado para modelar las características de J-V de celdas PV tándem de PM-HJ híbrida de CuPc/Cu₆₀.

40 Se entiende que las realizaciones descritas en el presente documento son solamente ejemplares, y que pueden usarse otras realizaciones según la presente invención. Por ejemplo, puede alterarse el orden de las capas ilustrado. Por ejemplo, en las figuras 1 y 2, pueden intercambiarse las posiciones de las capas fotoactivas, es decir, las regiones 230 y 250 orgánicas, con el reposicionamiento apropiado de las capas de bloqueo, etc. También pueden estar presentes o no capas adicionales, tales como capas de bloqueo, capas de recombinación de carga, etc. Por ejemplo, pueden eliminarse las capas de bloqueo, y/o pueden estar presentes capas de bloqueo adicionales. Pueden estar presentes regiones no fotoactivas, y pueden usarse para ajustar la posición de las regiones fotoactivas en relación a una capa reflectora. Pueden usarse diversas configuraciones de celdas solares, tales como celdas solares tándem. Pueden usarse materiales distintos de los descritos específicamente. Por ejemplo, puede fabricarse un dispositivo en el que todos los electrodos son de ITO, de manera que el dispositivo puede ser transparente en cierto grado. Adicionalmente, el dispositivo podría fabricarse sobre un sustrato, y entonces aplicarse a una superficie de soporte, de manera que el último electrodo depositado está más próximo a la superficie de soporte. Aunque se describen muchas realizaciones con respecto a celdas solares, pueden usarse otras realizaciones en otros tipos de dispositivos fotosensibles que tienen una heterounión D-A, tales como un fotodetector.

55 Las eficiencias de potencia logradas por las realizaciones de la invención son más altos que las eficiencias anteriores logradas para celdas solares orgánicas. Estos resultados pueden deberse a interacciones entre varias características de realización de la invención, incluyendo el uso de una capa fotoactiva orgánica no mezclada en conexión con una capa fotoactiva orgánica mezclada, con espesores y posiciones seleccionados considerando la eficiencia. Las realizaciones de la invención pueden ser capaces de alcanzar eficiencias de conversión de potencia que se aproximan a las de las celdas de a-Si, actualmente en producción, con eficiencias del 7%-10%. Se espera que con el refinamiento de los dispositivos de acuerdo con las realizaciones de la invención, puedan lograrse eficiencias de potencia incluso superiores. Por ejemplo, aplicando revestimientos antirreflectantes sencillos a los sustratos de vidrio, puede ser posible una mejora de las eficiencias del 10% adicional, sugiriendo que la estructura de celda tándem propuesta en el presente documento puede conseguir eficiencias superiores al 7%. Apilar más de dos celdas en serie podría ayudar a recoger más luz, aunque es más difícil conseguir una estructura de celda eficiente. Una ventaja final de la estructura de celda tándem asimétrica es que permite la incorporación de combinaciones de material donador-aceptor en las subceldas individuales para cubrir una región de espectro solar más amplia que el sistema de CuPc-C₆₀ actual. Siempre y cuando sean posibles altos rendimientos de producción y tiempos de vida operativos largos en celdas solares orgánicas correc-

ES 2 313 405 T3

tamente empaquetadas, la celda tándem de PM-HJ híbrida asimétrica tiene un potencial considerable para su uso en una variedad de aplicaciones.

Ejemplos

5

En una realización de la invención, se proporciona una celda fotovoltaica eficiente. Se fabricó una celda con dos celdas de heterounión mezclada plana híbrida apiladas sobre un sustrato de vidrio revestido previamente con ITO conductor transparente. El dispositivo tiene la estructura: ITO/7,5 nm (75 Å) CuPc 12,2 nm (122 Å) CuPc:C₆₀ (1.2:1 en peso)/8 nm (80 Å) C₆₀/5 nm (50 Å) PTCBI/0,5 nm (5 Å) Ag/5 nm (50 Å) m-MTDATA:F₄-TCNQ 6 nm (60 Å) CuPc/13,2 nm (132 Å) CuPc:C₆₀ (1.2: 1 en peso)/16 nm (160 Å) C60/7,5 nm (75 Å) BCP/Ag. La celda más alejada del cátodo es ligeramente rica en CuPc, que absorbe en la región espectral de 550 nm a 750 nm, mientras que la celda más próxima al cátodo es rica en C₆₀, que absorbe en la región espectral de 350 nm a 550 nm. Se midió un eficiencia de potencia máxima de (5,6 ± 0,3)% bajo una iluminación solar AM1.5G simulada de 1 a 4 soles.

15

Se fabricaron las celdas fotovoltaicas de heterounión mezclada plana híbrida orgánicas sobre sustratos de vidrio revestidos previamente con un ánodo de ITO conductor transparente con un espesor de ~1500 Å con una resistencia laminar de 15 Ω/sq. Se limpiaron los sustratos con disolvente seguido de tratamiento con UV-ozono durante 5 minutos. Se depositaron las capas orgánicas y un cátodo metálico a través de evaporación térmica en una cámara de alto vacío con una presión base de ~2X10⁻⁷ Torr (2,666X10⁻⁵ Pa). Se depositaron de manera secuencial una capa de CuPc con un espesor de d_p ~5-20 nm (50-200 Å), una capa co-depositada de de CuPc:C₆₀ (1:1 en peso) con un espesor de d_m ~0-30 nm (0-300 Å), y una capa de C₆₀ con un espesor de d_A ~25-40 nm (250-400 Å) sobre el ánodo de ITO, seguido de una capa de bloqueo de BCP con un espesor de 10 nm (100 Å). Finalmente, se evaporó un cátodo de Ag con un espesor de 100 nm (1000 Å) a través de una máscara de sombras con aberturas de 1 mm de diámetro.

25

Se midieron las características de corriente-tensión de las celdas PV a 25°C en la oscuridad y bajo una iluminación solar AM1.5G simulada de una lámpara de arco de Xe de 150 W (Oriel Instruments) usando un analizador de parámetros de semiconductores HP 4155B. Se varió la intensidad de la iluminación usando filtros de densidad neutra y se midió con un medidor de potencia óptica de banda ancha calibrado (Oriel Instruments).

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo (200) que comprende

5 un ánodo;

un cátodo;

10 una pluralidad de regiones (230, 250) fotoactivas orgánicas apiladas dispuestas entre, y eléctricamente conectadas a, el ánodo y el cátodo, comprendiendo cada región (220, 250) fotoactiva un material aceptor orgánico y un material donador orgánico; **caracterizado** porque

15 una capa (234, 254) de bloqueo de la excisión dispuesta adyacente a, y en contacto físico directo con, el material aceptor orgánico de cada región (230, 250) fotoactiva orgánica

en el que el LUMO de cada capa (234) de bloqueo de la excisión distinta de la capa de bloqueo de excitones más próxima al cátodo no es más de aproximadamente 0,3 eV superior al LUMO del material aceptor.

2. El dispositivo (200) según la reivindicación 1, en el que cada región (230, 250) fotoactiva comprende, además:

20 una primera capa (232, 252) orgánica que comprende una mezcla de un material aceptor orgánico y un material donador orgánico;

25 una segunda capa (231, 251) orgánica en contacto directo con la primera capa orgánica, en el que la segunda capa (231, 251) orgánica comprende una capa no mezclada del material donador orgánico de la primera capa (232, 252) orgánica, y

30 una tercera capa (233, 253) orgánica en contacto directo con la primera capa (232, 252) orgánica, en el que la tercera capa (233, 253) orgánica comprende una capa no mezclada del material aceptor orgánico de la primera capa (232, 252) orgánica;

en el que la capa (234, 254) de bloqueo de excitones está dispuesta adyacente a, y en contacto físico directo con, la tercera capa (233, 253) orgánica.

3. El dispositivo (200) según la reivindicación 1, en el que cada región fotoactiva comprende, además:

35 una primera capa (232, 252) orgánica que comprende una mezcla de un material aceptor orgánico y un material donador orgánico; y

40 una segunda capa (231, 251) orgánica en contacto directo con la primera capa (232, 252) orgánica, en el que la segunda capa (231, 251) orgánica comprende una capa no mezclada del material donador orgánico de la primera capa (232, 252) orgánica

45 en el que la capa (234, 254) de bloqueo de excitones está dispuesta adyacente a, y en contacto físico directo con, la primera capa (232, 252) orgánica.

4. El dispositivo (200) según la reivindicación 1, en el que cada región (230, 250) fotoactiva está constituida por:

50 una primera capa (232, 252) orgánica que comprende una mezcla de un material aceptor orgánico y un material donador orgánico; y

55 una segunda capa (231, 251) orgánica en contacto directo con la primera capa (232,252) orgánica, en el que la segunda capa (231, 251) orgánica comprende una capa no mezclada del material aceptor orgánico de la primera capa orgánica;

en el que la capa (234, 254) de bloqueo de excitones está dispuesta adyacente a, y en contacto físico directo con, la segunda capa (231, 251) orgánica.

5. El dispositivo (200) según la reivindicación 1, en el que cada región (230, 250) fotoactiva comprende, además:

60 una primera capa (232,252) orgánica que comprende una capa no mezclada del material donador aceptor; y

65 una segunda capa (231, 251) orgánica en contacto directo con la primera capa orgánica que comprende una capa no mezclada del material donador orgánico;

en el que la capa (234, 254) de bloqueo de excitones está dispuesta adyacente a, y en contacto físico directo con, la primera capa (232, 252) orgánica.

ES 2 313 405 T3

6. El dispositivo (200) según la reivindicación 1, en el que cada región (230, 250) fotoactiva está constituida por:

una primera capa (232, 252) orgánica que comprende una mezcla de un material aceptor orgánico y un material donador orgánico,

en el que la capa (234, 254) de bloqueo de excitones está dispuesta adyacente a, y en contacto físico directo con, la primera capa (232, 252) orgánica.

7. El dispositivo (200) según la reivindicación 1, que comprende además una zona de recombinación de carga dispuesta entre, y eléctricamente conectada a, cada par adyacente de regiones fotoactivas orgánicas apiladas.

8. El dispositivo (200) según la reivindicación 1, en el que el material de la capa (234, 254) de bloqueo de excitones más próxima al cátodo comprende BCP, y el material de una de cada dos capas de bloqueo de excitones comprende PTCB1.

9. El dispositivo (200) según la reivindicación 7, en el que la zona de recombinación de carga comprende una capa de material orgánico dopado p que tiene nanopartículas dispersas en la misma.

10. El dispositivo según la reivindicación 9, en el que el material orgánico dopado p es m-MTDATA dopado con F₄-TCNQ.

11. El dispositivo (200) según la reivindicación 9, en el que el material orgánico dopado p es BTQBT dopado con PTCDA.

12. El dispositivo (200) según la reivindicación 1, en el que el material donador orgánico de cada región fotoactiva orgánica es CuPc y el material aceptor orgánico de cada región fotoactiva orgánica es C₆₀.

13. El dispositivo (200) según la reivindicación 1, en el que el LUMO del material de bloqueo de excitones más próximo al cátodo no es más de aproximadamente 0,3 eV ($4,806 \times 10^{-20}$ J) superior al LUMO del material aceptor adyacente.

14. El dispositivo (200) según la reivindicación, en el que el LUMO del material de bloqueo de excitones más próximo al cátodo es más de aproximadamente 0,3 eV ($4,806 \times 10^{-20}$ J) superior al LUMO del material aceptor adyacente.

15. El dispositivo (200) según la reivindicación 1, en el que cada uno de los materiales aceptores orgánicos se selecciona de un grupo constituido por: fullerenos, perilenos, sistemas moleculares conjugados catacondensados, pireno, coroneno, y variantes funcionalizadas de los mismos.

16. El dispositivo (200) según la reivindicación 1, en el que cada uno de los materiales donadores orgánicos se selecciona de un grupo constituido por: metal, que contiene porfirinas, porfirinas libres de metales, rubreno, ftalocianinas que contienen metales, ftalocianinas libres de metales, diaminas, y variantes funcionalizadas de los mismos, incluyendo naftalocianinas.

17. El dispositivo (200) según la reivindicación 1, en el que el dispositivo es un dispositivo fotovoltaico.

18. El dispositivo (200) según la reivindicación 1, en el que el dispositivo es un fotodetector.

19. El dispositivo (200) según la reivindicación 15, en el que los sistemas moleculares conjugados catacondensados incluyen poliacenos.

20. El dispositivo (200) según la reivindicación 1, en el que la pluralidad de regiones fotoactivas orgánicas apiladas comprenden:

una primera región (230) fotoactiva orgánica que comprende un primer material aceptor orgánico y un primer material donador orgánico; y

una segunda región (250) fotoactiva orgánica que comprende un segundo material aceptor orgánico y un segundo material donador orgánico,

en el que el primer material aceptor orgánico, el primer material donador orgánico, el segundo material aceptor orgánico y el segundo material donador orgánico son materiales distintos.

Figura 1

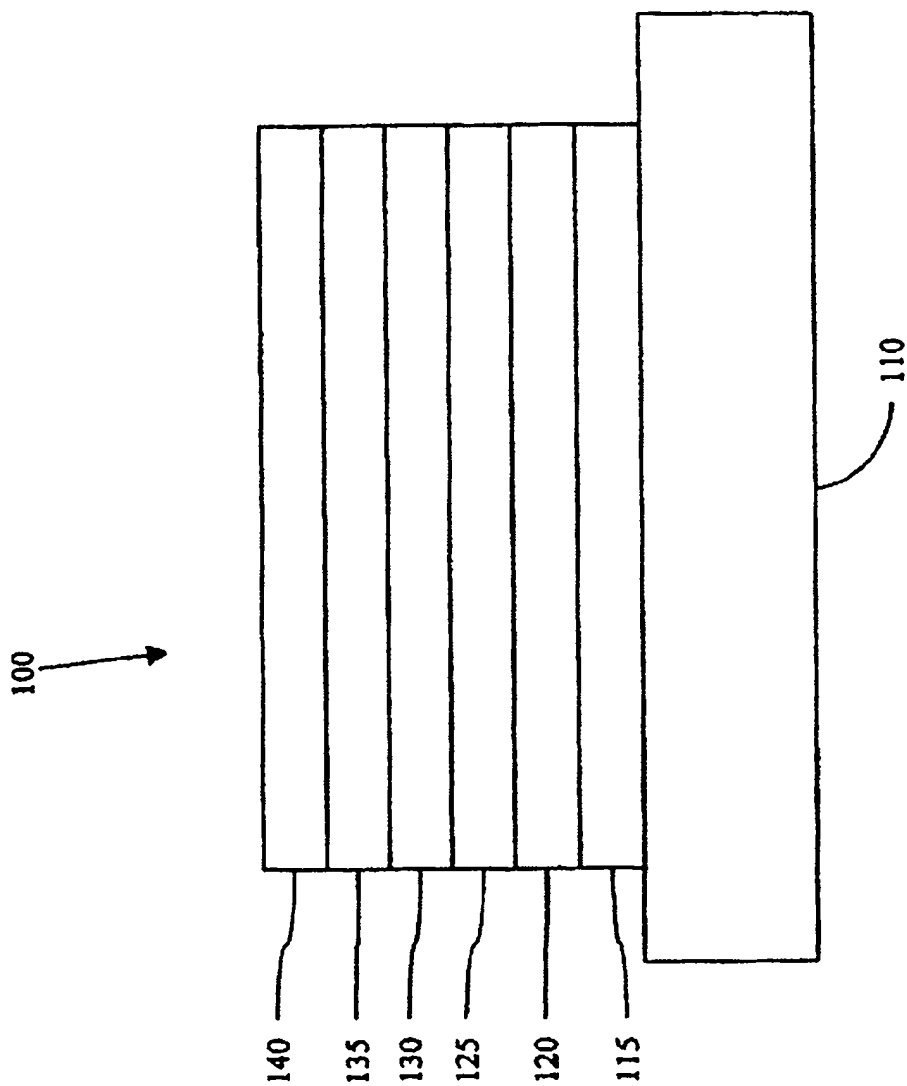


Figura 2

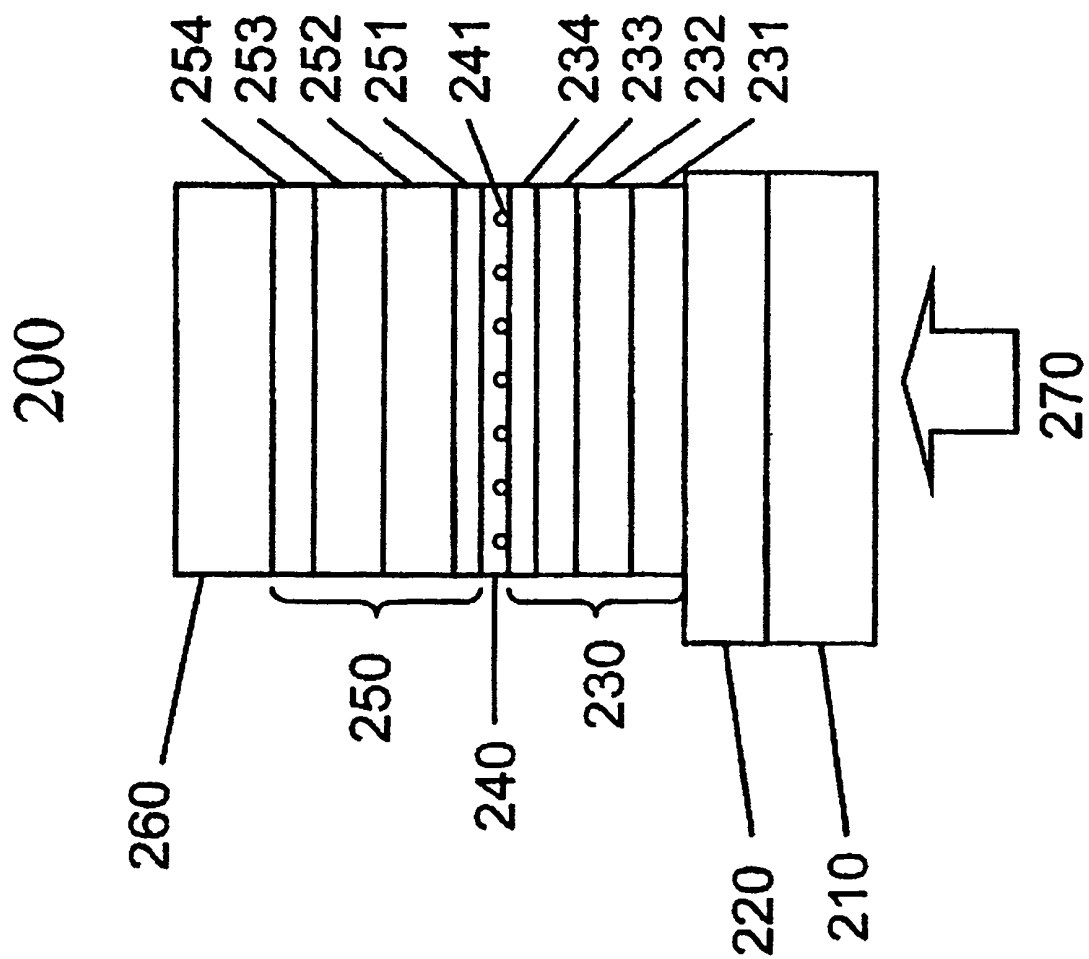


Figura 3

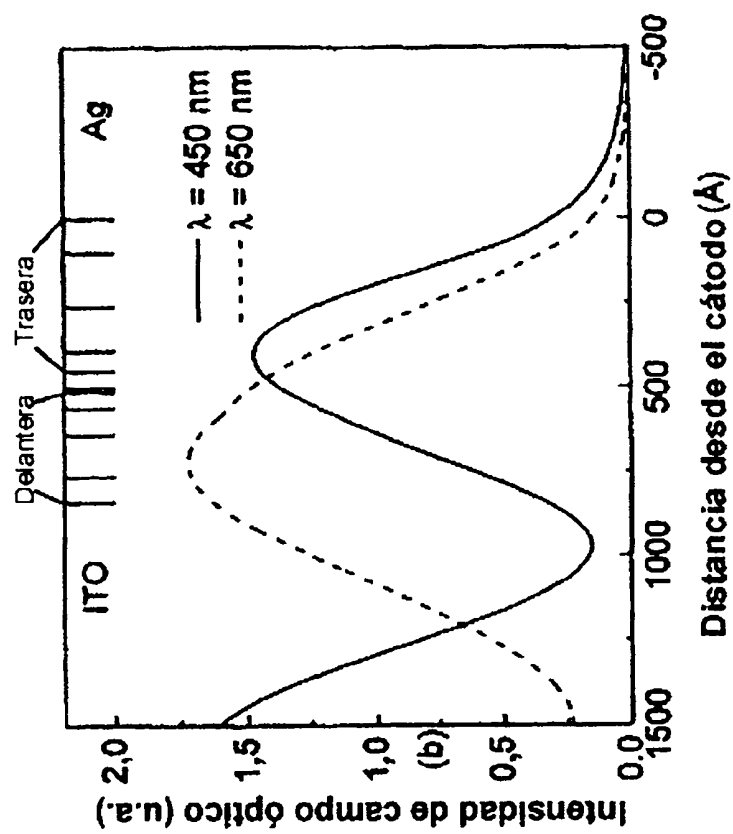


Figura 4

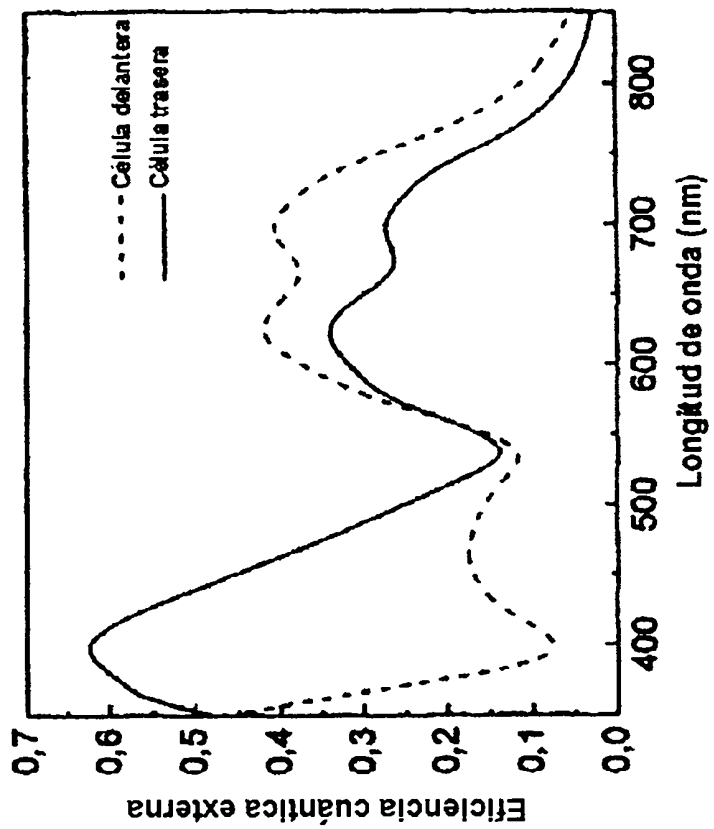


Figura 5

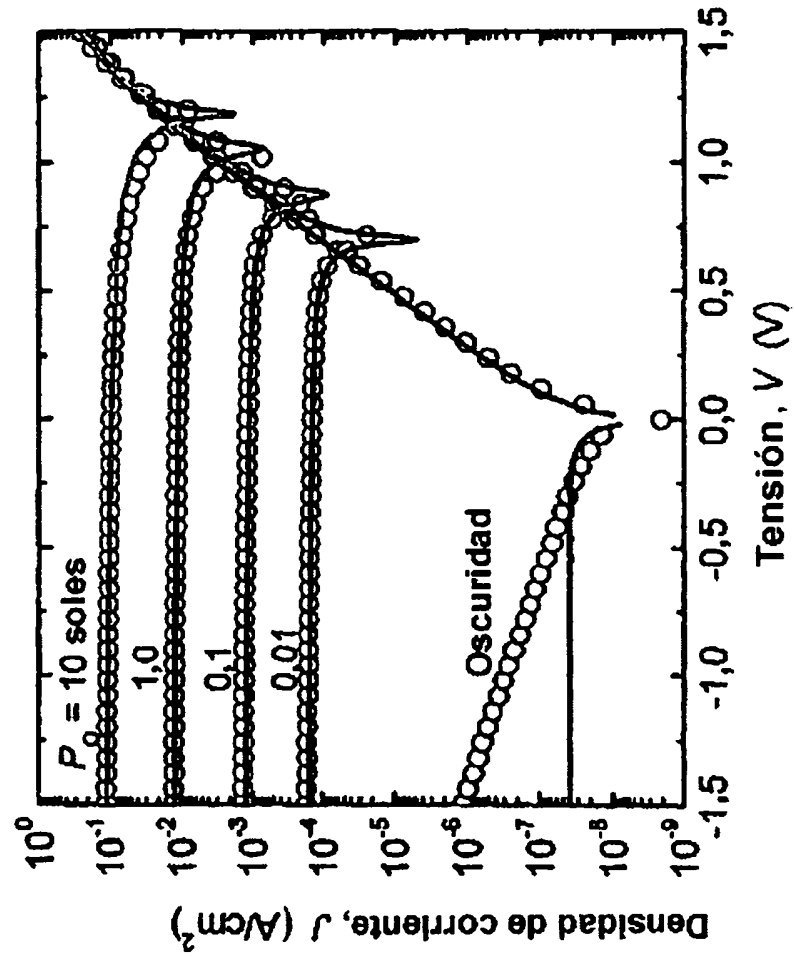


Figura 6

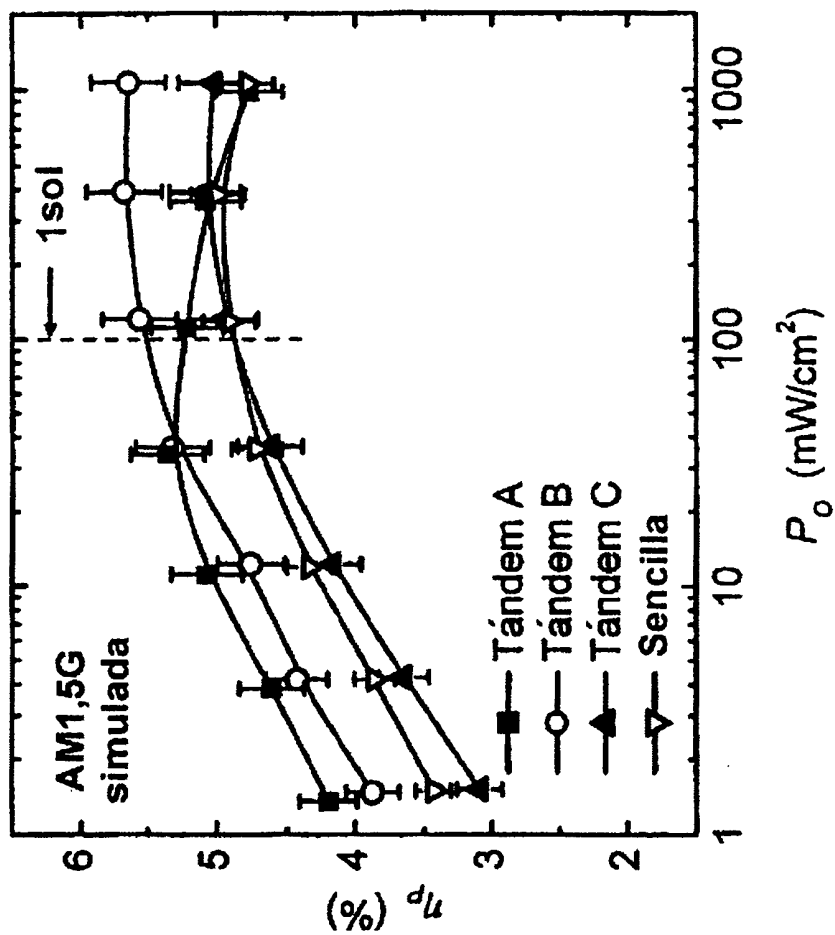


Figura 7

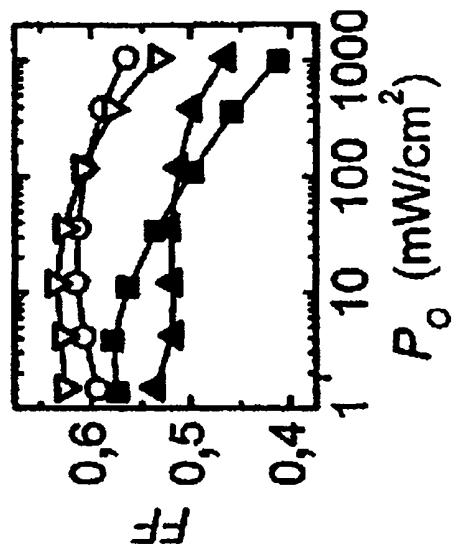


Figura 8

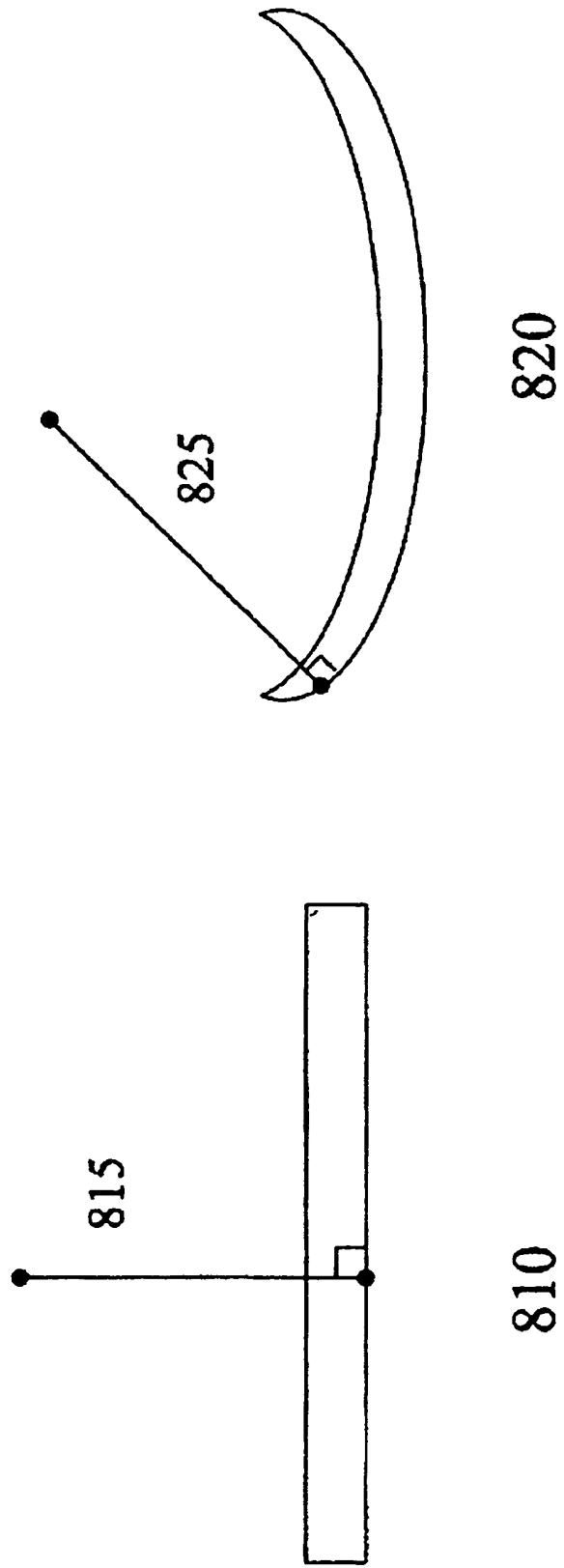


Figura 9

