

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 756**

51 Int. Cl.:

H01L 51/44 (2006.01)

H01L 51/52 (2006.01)

H01L 31/055 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.07.2015 PCT/GB2015/052046**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2016 WO16009203**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2015 E 15741266 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 3170213**

54 Título: **Material compuesto y dispositivo de recolección de luz**

30 Prioridad:

15.07.2014 GB 201412517

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.02.2021

73 Titular/es:

**CAMBRIDGE ENTERPRISE LIMITED (50.0%)
The Old Schools, Trinity Lane
Cambridge, Cambridgeshire CB2 1TN, GB y
KING ABDULAZIZ CITY FOR SCIENCE &
TECHNOLOGY (KACST) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**RAO, AKSHAY;
EHLER, BRUNO;
FRIEND, RICHARD HENRY y
TABACHNYK, MAXIM**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 804 756 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

Material compuesto y dispositivo de recolección de luz

- 5 La presente invención se refiere, en general, a la composición de semiconductores orgánicos capaces de la generación de múltiples excitones. Pueden usarse composiciones particulares en dispositivos fotovoltaicos y emisores de luz para otorgar eficiencias mejoradas.
- 10 Las células solares convencionales se limitan en eficiencia en alrededor del 34 %, principalmente debido a la termalización de fotones por encima del intervalo de banda y la transmisión de fotones por debajo del intervalo de banda. El límite en la eficiencia se denomina el límite de Shockley-Queisser.
- 15 Se han usado un número de estrategias para fabricar células solares que excedan el límite de Shockley-Queisser. Tales estrategias pueden implicar el uso de células tándem orgánicas e inorgánicas. Sin embargo, ha sido un desafío hacer coincidir la corriente de las subcélulas en estos diseños. La transferencia eficiente de energía entre semiconductores orgánicos e inorgánicos es una propiedad ampliamente solicitada, con aplicaciones en fotovoltaicas (PVs), diodos emisores de luz y sensores. Hasta la fecha, los esfuerzos para acoplar semiconductores orgánicos e inorgánicos se han enfocado en la transferencia de excitones singletes a través de la transferencia de resonancia y energía de Förster (FRET).
- 20 El documento US 2010/0193011 A (MAPEL y otros) del 05/08/2010 describe concentradores solares para mejorar la eficiencia de las células PV. El concentrador solar comprende un cromóforo emisor efectivo para recibir al menos alguna energía por la transferencia de energía de Förster desde otro cromóforo. El cromóforo emisor emite alguna de la energía recibida en una longitud de onda que se desplaza hacia el rojo desde la longitud de onda absorbida por el otro cromóforo.
- 25 Otra estrategia para fabricar una célula solar que exceda el límite de Shockley-Queisser se describe en EHRLER, Bruno, y otros Singlet Exciton Fission-Sensitized Infrared Quantum Dot Solar Cells. Nano Lett.. 2012, vol.12, p. 1053-1057. Ehrler y otros demuestran una arquitectura del dispositivo fotovoltaico híbrido orgánico/inorgánico que usa la fisión del excitón singlete para permitir la recolección de dos electrones por fotón de alta energía absorbidos mientras que recolecta simultáneamente fotones de baja energía. La fisión del excitón singlete es un proceso bien establecido en semiconductores orgánicos por el que un excitón singlete fotogenerado se acopla a una molécula cercana en el estado base, que crea dos excitones triplete. La transferencia del excitón triplete es deseable porque los excitones triplete poseen propiedades tales como larga vida útil, de hasta varios ms y longitudes de difusión de hasta varios μm . Sin embargo, la transferencia del excitón triplete a través de la transferencia de energía de resonancia de Förster se prohíbe por centrifugado como se discute en SCHOLES, G.D, y otros Long range resonance energy transfer in molecular systems. Annual review of physical chemistry. 2003, vol.54, p.57-87. En el dispositivo de Ehrler y otros, los fotones infrarrojos se absorben mediante el uso de nanocristales de sulfuro de plomo (PbS). Los fotones visibles se absorben en pentaceno para crear excitones singlete, que se someten a la fisión del excitón rápida para producir pares de tripletes. Cada uno de los dos tripletes puede generar cargar la siguiente disociación en una heterointerfaz orgánica/inorgánica que significa que el efecto directo de la fisión singlete en la célula solar es duplicar la fotocorriente mientras que reduce a la mitad la máxima fototensión posible. El documento WO 2014/052530 describe un dispositivo fotovoltaico que comprende un dispositivo de recolección de luz que comprende una capa fotoactiva semiconductor orgánica capaz de generación de múltiples excitones con un material luminiscente disperso en el mismo; una célula fotovoltaica dispuesta en una trayectoria emisora del material luminiscente y que tiene una primera capa fotoactiva; en donde el intervalo de banda del material luminiscente coincide con el de la primera capa fotoactiva.
- 45 En consecuencia, hay una necesidad de mejorar además el acoplamiento de semiconductores orgánicos e inorgánicos y permitir la transferencia de energía eficiente entre ellos. Además hay una necesidad de establecer las condiciones bajo las que los excitones triplete pueden someterse a la transferencia de energía eficiente en semiconductores inorgánicos.
- 50 Es por lo tanto un objeto de la presente invención proporcionar un material compuesto de recolección de luz capaz de acoplar semiconductores orgánicos e inorgánicos juntos mediante el uso de la transferencia de energía de excitones triplete. El material compuesto de recolección de luz tiene aplicaciones en fotovoltaicas (PVs), diodos emisores de luz, láseres y sensores.
- 55 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un dispositivo fotovoltaico que comprende un dispositivo de recolección de luz y una célula fotovoltaica como se reivindica en la reivindicación 1.
- 60 En el siguiente los inventores demuestran que los excitones triplete pueden transferirse desde el semiconductor orgánico al material luminiscente a través de la transferencia de energía de Dexter. Los excitones triplete, formados como un resultado de la generación de múltiples excitones en el semiconductor orgánico se transfieren desde el semiconductor orgánico al material luminiscente a través de la transferencia de energía no radiativa.
- 65 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un material compuesto como se reivindica en la reivindicación 12.

En cada aspecto de la invención y las modalidades preferidas descritas en la presente descripción, el intervalo de banda se considera que significa que los excitones triplete resuenan con la banda de absorción óptica más baja.

Breve descripción de los dibujos

- 5 Modalidades de la invención se describirán ahora, sólo a modo de ejemplo, y con referencia a los dibujos acompañantes de los que:
 La Figura 1 es un diagrama esquemático de la conversión descendente de fisión singlete;
 La Figura 2 es un diagrama esquemático de una estructura del dispositivo;
 10 La Figura 3 es un gráfico de eficiencia cuántica externa de un dispositivo de acuerdo con una primera modalidad de la invención en comparación con diversos controles;
 La Figura 4a es un diagrama esquemático de la fisión del excitón singlete en pentaceno
 La Figura 4b es un diagrama esquemático para ilustrar cómo las células solares inorgánicas pueden sensibilizarse por fisión singlete mediante el uso de la transferencia triplete desde una capa de fisión singlete orgánica delgada;
 15 La Figura 4c es un diagrama esquemático de procesos posibles a los que puede someterse un excitón triplete en una interfaz orgánica/inorgánica;
 La Figura 4d es un gráfico que compara las cinéticas en un estado base de pentaceno en pentaceno prístino y bicapas con nanocristales de seleniuro de plomo;
 La Figura 5a es un espectro de Absorción Transitoria (TA) de pentaceno con bicapa de seleniuro de plomo, el dato en la
 20 Figura 5a se descompone en tres especies de estado excitado, con espectros mostrados por las líneas continuas en la Figura 5b y las cinéticas de la población correspondientes mostradas en la Figura 5c;
 La Figura 5d ilustra el desplazamiento hacia el azul de los picos de Blanqueo de estado base (GSB) de los nanocristales de seleniuro de plomo;
 La Figura 6a es un gráfico de cinéticas normalizadas de un componente espectral de pentaceno extraído a través del GA
 25 de los datos de absorción transitoria de bicapas de pentaceno y seleniuro de plomo con intervalos de banda de nanocristales variables;
 La Figura 6b es un gráfico del componente espectral de PbSe correspondiente de la Figura 6a;
 La Figura 6c es un diagrama esquemático del intervalo de intervalos de banda de nanocristales para el que se observó la transferencia tripletes para una bicapa de pentaceno a seleniuro de plomo;
 30 La Figura 7a es un gráfico de fotoluminiscencia de películas de bicapa de seleniuro de plomo, pentaceno y seleniuro de plomo;
 La Figura 7b es un gráfico que muestra la mejora fotoluminiscente desde la que el seleniuro de plomo se correlaciona con la absorción de pentaceno; y
 La Figura 8 es un diagrama esquemático de un diodo emisor de luz en base a la transferencia triplete a nanocristales
 35 inorgánicos.

Descripción de las modalidades

- 40 De acuerdo con la Figura 1 y la primera modalidad de la presente invención, un material compuesto 10 comprende una película delgada de un material orgánico 12 capaz de la fisión singlete, mezclada con nanocristales inorgánicos 14. La absorción de luz de los fotones de alta energía 16 en el material orgánico 12 crea excitones singlete 18 que se someten rápidamente a la fisión singlete para formar dos excitones triplete 20. Los excitones triplete 20 no pueden emitir debido a las reglas de selección por centrifugado. Sin embargo, los excitones triplete 20 se difundirán y someterán a la transferencia de energía de Dexter eficiente en los nanocristales inorgánicos 14. El par electrón-hueco en el nanocristal inorgánico 14
 45 entonces puede recombinarse de manera radiativa, al emitir un fotón 22. Por lo tanto cada fotón de alta energía 16 absorbido por el material orgánico 12 puede conducir a la emisión de dos fotones de baja energía 22 por los nanocristales 14. Los fotones de baja energía 24 pasan a través del material orgánico 12.

- 50 Los fotones 22 emitidos por los nanocristales 14 pueden absorberse por una célula solar 26 adyacente tal como se presenta en la Figura 2. Puede usarse una capa de captura de luz 28 tal como un reflector selectivo 28 de manera que refleje los fotones 22 emitidos por los nanocristales 14 para mejorar la luz que se acopla en la célula solar adyacente. Este es un modo de convertir la energía de un fotón de alta energía 16 en dos fotones de baja energía 22 que coinciden con el intervalo de banda de la célula solar 26, que duplica por lo tanto la corriente generada de los fotones de alta energía 16.
 55

- Con referencia a la Figura 3, ejemplificamos la primera modalidad de la presente invención mediante el uso de moléculas de TIPS-tetraceno. Los puntos cuánticos de PbSe del intervalo de banda de 1,1 eV se integraron en la matriz de TIPS-tetraceno (10 % por peso) y se observó el EQE de una célula solar de silicio. La traza 1 es la eficiencia cuántica externa de la célula solar de silicio y la traza 2 es una célula solar de silicio con una película de material compuesto en la trayectoria
 60 de luz. Mediante el uso de un filtro entre la capa compuesta y la célula solar, los fotones de baja energía, que incluyen los fotones emitidos de los nanocristales, pueden filtrarse (traza 3) y la relación de trazas 2 y 3 con y sin un filtro en la traza 4 revela que la corriente adicional generada por la emisión de nanocristales en el infrarrojo se origina de la absorción del sensibilizador de fisión singlete orgánico en lo visible.

- 65 El espectro de la traza 2 de la Figura 3 muestra una inmersión clara donde el tetraceno se absorbe y cuando se coloca un filtro para eliminar la luz emitida de los nanocristales entre la película de tetraceno y la célula solar de silicio como se

muestra en la traza 3, la eficiencia general disminuye. Crucialmente, se reduce más donde el tetraceno se absorbe, al identificar la corriente adicional de la transferencia triplete en la traza 4.

5 En consecuencia por lo tanto en la primera modalidad de la presente invención, los inventores han demostrado la
transferencia de energía de resonancia eficiente de excitones triplete por centrifugado molecular desde semiconductores
orgánicos a semiconductores inorgánicos. En la siguiente descripción, demostramos además el proceso físico detrás de
la transferencia mediante el uso de la espectroscopía de absorción óptica ultrarrápida para rastrear las dinámicas de los
tripletes, generados en pentaceno a través de la fisión del excitón singlete, en la interfaz con nanocristales de seleniuro
de plomo (PbSe). Mostramos que los tripletes se transfieren a PbSe rápidamente (<1 ps) y eficientemente, con 1,8 tripletes
10 transferidos para cada fotón absorbido en pentaceno. La transferencia triplete es más eficiente cuando el intervalo de
banda de los nanocristales está cerca de la resonancia ($\pm 0,2$ eV) con la energía triplete. Siguiendo a la transferencia
triplete, la excitación puede someterse a cualquier separación de carga, lo que permite la operación fotovoltaica, o la
recombinación radiativa en el nanocristal, lo que habilita la recolección luminiscente de energía del excitón triplete en
estructuras emisoras de luz.

15

EJEMPLO

La fisión del excitón singlete (SF) es un proceso en semiconductores orgánicos, por el que un único excitón singlete por
centrifugado fotogenerado se convierte en dos excitones triplete por centrifugado en cromóforos cercanos. A medida que
se permite el proceso por centrifugado, puede ocurrir en escalas de tiempo inferiores a 100 fs con una eficiencia del 200
20 %, cuando las energías del sistema son favorables, es decir la energía del excitón singlete por centrifugado es mayor que
o igual al doble de la energía del excitón triplete por centrifugado. La SF es una ruta prometedora para superar el límite
de Shockley-Queisser en la fotovoltaica de única unión, si un material de SF podría combinarse adecuadamente con un
semiconductor inorgánico de bajo intervalo de banda.

25

Por lo tanto con referencia a la Figura 4a, la fisión del excitón singlete en pentaceno se demuestra esquemáticamente en
donde los excitones singlete fotogenerados S_1 se someten a la fisión singlete SF en dos excitones triplete 20 con un
tiempo T_1 dentro de 80 fs.

30 En esta configuración, ilustrada en la Figura 4b, el semiconductor de bajo intervalo de banda 26 genera un par electrón-
agujero para cada fotón de baja energía 24 absorbido, mientras el material SF 12 genera dos excitones triplete 20 para
cada fotón de alta energía 16 absorbido. Al distribuir la energía de los fotones de alta energía 16 en dos excitones, la SF
podría permitir que las células solares superen las pérdidas de termalización dominantes de cualquier otra manera.
Idealmente, la energía de los excitones triplete 20 podría transferirse directamente al semiconductor inorgánico 26, para
35 el que la generación y la recolección de carga ya se optimizan. Este enfoque permite que el material de SF actúe como
una capa de canalización de energía en la parte superior de una célula fotovoltaica convencional, en lugar de ser una
parte activa del circuito.

40 El pentaceno (Pc) es un sistema modelo para la fisión del excitón singlete. Las mediciones de la absorción óptica transitoria
(TA) anteriores en Pc determinaron una velocidad de fisión de 80 fs, que supera los mecanismos de descomposición
alternativos. Los tripletes generados por fisión pueden disociarse de manera eficiente en una heterounión mediante el uso
del fullereno C60 como el aceptador, lo que permite eficiencias cuánticas externas (EQE) del 126 %, las más altas para
cualquier tecnología fotovoltaica hasta la fecha. Existen dos vías posibles para la generación de carga en tales interfaces
orgánicas/inorgánicas, como se muestra en la Figura 4c. La primera es la transferencia de electrones (ET) desde Pc a
45 PbSe. La segunda es la transferencia de energía de excitones triplete (transferencia triplete TT) en PbSe, seguida por la
transferencia posterior de agujeros (transferencia del agujero HT) a Pc para obtener la separación de carga.

Resultados

50 Para investigar las dinámicas de los excitones triplete de Pc en la interfaz con PbSe, los inventores realizaron mediciones
de TA en bicapas de PbSe/Pc delgadas, que consisten de 1-2 monocapas de PbSe recubiertas por centrifugado, en las
que se evaporaron 5 nm de Pc (3 capas moleculares). La delgadez de la capa de pentaceno garantiza que todos los
excitones triplete se generen cerca de la interfaz con PbSe. Esto permite a los inventores sondear las dinámicas
interfaciales, que se enmascaran normalmente por procesos de difusión masiva. Las muestras se investigaron con
55 espectroscopía de TA en femtosegundo (fs), mediante el uso de un pulso de bomba de banda estrecha centrado a 550
nm y pulsos de sonda de banda ancha. Para amplificar la señal de las capas extremadamente delgadas, usamos una
cavidad óptica, que permite múltiples pasos de la bomba colineal y haces de sonda a través de la muestra. Una serie de
nanocristales de PbSe con energías de intervalo de banda entre 0,67 y 1,61 eV se compararon contra el Pc.

60 La Figura 4d compara las cinéticas de TA, a 670 nm, en bicapas de Pc y Pc/PbSe prístinas con nanocristales de intervalo
de banda variable. 670 nm es la posición del pico de blanqueo de estado base (GSB) de Pc. Se ha informado que el
excitón triplete molecular situado más bajo (T_1) en el Pc se encuentra cerca de 0,86 eV. Las dos bicapas con nanocristales
de intervalo de banda muy por debajo (0,67 eV) y por encima (1,61 eV) de esta energía, muestran las cinéticas casi
idénticas a la película de Pc prístina. Por el contrario, la bicapa con nanocristales de intervalo de banda de 0,78 eV, que
65 está cerca de la resonancia con T_1 , muestra una caída significativa en la señal dentro de los primeros 2 ps seguido por
un reavivamiento en tiempos posteriores. A medida que nos desarrollamos más abajo, este comportamiento cinético se

debe a la transferencia de energía, que excita el cromóforo, seguido por la transferencia de carga posterior, que vuelve a excitar el cromóforo.

5 Sin embargo, la presencia de señales de estado excitado del PbSe necesita además tenerse en cuenta, antes que
podamos cuantificar las poblaciones de especies de estado excitado. La Figura 5a muestra los espectros de TA de la
bicapa Pc/PbSe (0,78 eV). Para extraer los espectros individuales y las cinéticas de la población de las diversas especies
de estado excitado usamos un algoritmo genético. El dato en la Figura 5a puede descomponerse en tres especies de
10 estado excitado, con espectros mostrados por las líneas continuas en la Figura 5b y las cinéticas de la población
correspondientes mostradas en la Figura 5c. Un componente 50 coincide con la señal esperada para el Pc, como se
demuestra por el acuerdo con el espectro de una película de Pc prístina (espectros discontinuos 52). Notamos que
después del proceso de fisión ultrarrápido (80 fs), no hay evolución espectral en la señal del Pc. Por lo tanto, en los
experimentos presentados aquí, con una resolución de tiempo >300 fs, sólo se espera un único espectro para el Pc. Los
15 nanocristales muestran dos espectros distintos en esta región (continuos 54, 56), asociados con la relajación de los
estados excitados de energía de mayor a menor, como se demuestra por las señales de tiempo tempranas y posteriores
de las películas de PbSe prístinas (espectros discontinuos 58, 60).

Ahora pasamos a las cinéticas extraídas por el algoritmo genético, mostrado en la Figura 5c, que representa el peso del
componente espectral de una especie de estado excitado en todo el conjunto de datos, en lugar de las cinéticas en un
punto espectral particular. Observamos que el componente de Pc en la película (50) de Pc/PbSe (0,78 eV) cae más rápido
20 que en las películas de Pc prístinas (discontinuos 52), durante los 0,3-3 ps iniciales, pero subsecuentemente se recupera,
y en tiempos posteriores (>30 ps) tiene una señal más grande que las películas de Pc prístinas. La población en el Pc, en
los tiempos más tempranos que podemos observar (300 fs) consiste completamente de excitones triplete, debido al
proceso de fisión ultrarrápido (80 fs). Por lo tanto la reducción en la señal entre 0,2-3 ps representa una pérdida de
excitones triplete. El aumento en la señal en tiempos posteriores es consistente con la transferencia del agujero desde el
25 PbSe al Pc. La subida del componente de estado excitado de PbSe de menor energía, la curva 62 se asocia con la
reducción del componente de estado excitado de PbSe de mayor energía (la curva 54), así como también la pérdida de
tripletes en el Pc. Esto sugiere que ambos procesos podrían poblar el estado excitado PbSe de menor energía.

Por último, observamos un desplazamiento hacia el azul en los picos de GSB de los nanocristales de PbSe, Figura 5d.
30 Consideramos que este cambio se provoca por la transferencia de carga a través de la interfaz de Pc/PbSe, que configura
campos eléctricos microscópicos, lo que provoca un cambio de Stark de la energía de transición de especies cercanas a
la interfaz. Esto resulta en una característica similar derivada en el borde rojo de la característica de absorción,
denominada electroabsorción. El desplazamiento hacia el azul del GSB ocurre durante decenas de ps, y por lo tanto, el
proceso de transferencia de carga asociado ocurre durante decenas de ps. Esta escala de tiempo es consistente con la
35 recuperación en el componente de Pc, que confirma la asignación de esta transferencia posterior de subida al agujero
desde el PbSe. No se observaron características de electroabsorción o cambios en el GSB para capas de PbSe o bicapas
de Pc/PbSe prístinas en las que no se observó la transferencia triplete. Por lo tanto, el modelo que emerge del dato es
uno de la transferencia triplete delantera desde el Pc al PbSe seguido por la transferencia del agujero posterior desde el
PbSe al Pc.

40 Por lo tanto como se ilustra en la Figura 5a, mostramos los espectros de absorción transitoria (TA) de las películas de
Pc/PbSe (0,78 eV). Los espectros se promedian durante los retrasos de bomba-sonda indicados. La fluencia de la bomba
es de $30 \mu\text{Jcm}^{-2}$ para el primer paso y de $0.4 \mu\text{Jcm}^{-2}$ para el último paso. Los datos de TA pueden descomponerse
numéricamente en 5 componentes mediante el uso de un algoritmo genético (GA) y se muestran en las Figuras 5a a la d.

45 La Figura 6a muestra las cinéticas normalizadas, extraídas a través del GA, del componente de Pc en tanto una película
de Pc como las bicapas de Pc/PbSe prístinas con intervalos de banda de nanocristales variables. La Figura 6b muestra
el componente de PbSe correspondiente en tanto las películas de nanocristales como las bicapas de Pc/PbSe prístinas.
La transferencia triplete inicial y la transferencia del agujero subsecuente se observan sólo con el intervalo de banda de
50 nanocristales de 0,78 eV, Figura 6a. En los otros dos casos, para nanocristales del intervalo de banda mucho mayores o
menores que la energía triplete de Pc (0,86 eV), las cinéticas son casi idénticas a las películas de pentaceno prístino, lo
que indica muy poca o ninguna transferencia triplete.

Al volver al componente de PbSe, la Figura 6b, para los nanocristales de 0,67 eV, donde no se observa transferencia
55 triplete, hay sólo una pequeña diferencia entre el PbSe prístino (discontinuo 72) y el Pc/PbSe (continuo 74). Sin embargo,
para los nanocristales de 0,78 eV, donde se observa la transferencia triplete, hay una gran mejora en la señal para la
muestra de Pc/PbSe (continuo 70) en comparación con el PbSe prístino (discontinuo 68). La señal alcanza el pico en un
tiempo posterior, 4-5 ps, consistente con la escala de tiempo para la transferencia triplete (Figura 6a). Esto muestra que
el aumento en la señal se debe a la transferencia de tripletes al PbSe. Se encuentra además que la población tiene una
60 vida más larga, consistente con la formación de cargas de vida más larga siguientes a la transferencia del agujero
posterior. En resumen, en la Figura 6c, encontramos que la transferencia triplete (TT) desde el Pc ocurre de manera más
eficiente en nanocristales con intervalo de banda de 0,78 eV o 0,93 eV. Los nanocristales cuyo intervalo de banda se
encuentra dentro de un intervalo estrecho (menos que $\pm 0,2$ eV) de la energía triplete de Pc (0,86 eV) muestran la
transferencia triplete más eficiente.

65

El estrecho intervalo de energía en el que ocurre la transferencia triplete de manera más eficiente indica la importancia de la superposición de la densidad de los estados del donante y el aceptador. La integral de acoplamiento para el proceso de transferencia de energía contiene contribuciones tanto de la interacción de Coulomb como de la interacción de intercambio. La fuerza del oscilador insignificante de la transición de $S_0 \rightarrow T_1$ para el Pc significa que la interacción de Coulomb no juega el papel significativo en el proceso. Para la interacción de intercambio, DEXTER, D. L. Theory of Sensitized Luminescence in Solids. The Journal of Chemical Physics. 1953. deriva que:

$$k \approx e^{-\frac{2R}{L}} J$$

donde, k es la velocidad de transferencia, L es el radio orbital del sitio del donante y los aceptadores, R es la separación entre ellos y J es la superposición espectral normalizada entre la emisión del donante y la absorción del aceptador.

De manera importante, J es independiente de las fuerzas del oscilador de las transiciones ópticas. Por lo tanto, la transferencia triplete sería sólo eficiente para nanocristales cuya característica de absorción de energía más baja, que tiene una gran densidad de estados, se superpone con la transición $S_0 \rightarrow T_1$ para el Pc, en aproximadamente 0,8 eV. El ancho de la característica de absorción de energía más baja para el nanocristal estudiado aquí es de aproximadamente 0,15 eV que se corresponde bien con el intervalo estrecho en el que se observa la transferencia triplete, menos que $\pm 0,2$ eV.

Para el sistema de Pc/PbSe estudiado aquí, la transferencia triplete puede seguirse por la transferencia del agujero posterior. Pero una fracción de las excitaciones puede no someterse a transferencia del agujero y recombinarse dentro del PbSe. Además en tiempos posteriores ocurrirá, la recombinación electrón-agujero, de estados anteriormente separados a través de la interfaz. Ambos casos permiten la recombinación radiativa y por lo tanto la emisión mejorada del PbSe, dondequiera que sea posible la transferencia triplete. La Figura 7a muestra los espectros de PL, para películas de PbSe y Pc/PbSe, para la excitación por encima (532 y 650 nm) y por debajo (780 y 808 nm) del intervalo de banda de Pc. El desplazamiento hacia el rojo de los picos de PL en la bicapa resulta de un desplazamiento hacia el rojo en el inicio de absorción del PbSe en las películas de Pc/PbSe en comparación con las películas de PbSe prístinas. En todos los casos el Pc/PbSe muestra el PL mejorado en comparación con el PbSe prístino. Consideramos que el PL mejorado para la excitación por debajo del espacio (780 y 808 nm) surge de la recombinación radiativa aumentada en presencia de Pc, debido a un cambio en el entorno local del PbSe. Normalizamos las señales de PL mediante el uso de la relación de PL de Pc/PbSe a PbSe en 808 nm (factor de 36,5). Esto nos permite tener en cuenta la recombinación radiativa aumentada, que debe ser independiente de la longitud de onda de la bomba, y aislar el PL mejorado que surge de la transferencia triplete. Siguiendo a la normalización, no se ve cambio en el PL relativo en 780 nm, pero se ve el PL mucho más fuerte en 650 y 532 nm.

Como se muestra en la Figura 7b, el PL más fuerte se correlaciona con la absorción de Pc, que confirma que surge debido a la transferencia de energía triplete desde la Pc. Cerca del pico de absorción de Pc, en 650 nm, la bicapa de Pc/PbSe (0,93 eV) absorbe el 47 % más de luz que la película de PbSe (0,93 eV) (vea S10). Crucialmente, en esta longitud de onda el PL se mejora por el 85 %. Esto significa que para cada fotón absorbido por el Pc 1,8 las excitaciones contribuyen al PL. Como se muestra anteriormente, la transferencia triplete es el proceso dominante en las bicapas. Al asumir que la fisión singlete procede con un 200 % de rendimiento de tripletes, esto implica una mínima eficiencia de transferencia triplete del 90 %. No se observó mejora de PL que surge debido a la excitación de Pc para las muestras de Pc/PbSe donde el intervalo de banda de nanocristales bloqueó la transferencia triplete, lo que demuestra además que la mejora no surge de la transferencia temprana (inferior a 100 fs) de excitones singlete a través de FRET. Notamos, que por la elección adecuada del material de SF y el aceptador inorgánico, sería posible disponer la energía de manera que se bloquee la transferencia del agujero posterior, lo que permite sólo la transferencia triplete.

En conclusión, hemos informado la primera demostración de la transferencia de energía triplete desde semiconductores orgánicos a inorgánicos. Nuestros estudios de la fotofísica de muestras de bicapa delgada de nanocristales de pentaceno/PbSe demuestran que la transferencia de energía triplete desde el pentaceno al PbSe es eficiente sólo cuando el intervalo de banda de nanocristales resuena con la energía triplete molecular. Este resultado abre nuevas vías para acoplar semiconductores orgánicos e inorgánicos y nuevas posibilidades para los dispositivos. Por ejemplo, aprovechar excitones triplete no radiativos generados a través de la inyección eléctrica de cargas en LEDs orgánicos. Los tripletes podrían recolectarse a través de la transferencia en nanocristales inorgánicos donde el par electrón-agujero podría recombinarse de manera radiativa, lo que permite la emisión de luz blanca sin la necesidad de moléculas fosforescentes. Como se demuestra aquí, este proceso puede usarse además para aprovechar los excitones triplete generados a través de la fisión del excitón singlete, lo que permite que la energía de los tripletes se canalice directamente a las células solares inorgánicas convencionales. Esto ofrece un método muy prometedor para superar el límite de Shockley-Queisser.

60 Métodos

Fabricación de nanocristales: Todos los productos químicos se compraron de Sigma Aldrich, si no se indica lo contrario, y fueron anhidros, si estaban disponibles. Los nanocristales de PbSe se sintetizaron al seguir métodos estándares. Brevemente, $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3,44 mmol; 1,3 g), ácido oleico (OA; 8,58 mmol; 2,7 ml) y 1-octadeceno (ODE; 75 mmol; 24 ml) se desgasificaron a 100 °C bajo vacío (10 - 2 mbar o mejor) durante 2 h. Para formar el complejo precursor de oleato de Pb la temperatura subió a 160 °C bajo la atmósfera de nitrógeno y se cambió subsecuentemente a la temperatura de

- inyección de precursor de Se deseada (120 °C - 180 °C). En paralelo, Se (Alfa Aesar, 10,8 mmol; 852,8 mg), difenilfosfina (DPP; 15 μ mol; 26,1 μ l) y trinoctilfosfina (TOP; 24,2 mmol; 10,8 ml) se combinaron y agitaron bajo atmósfera de nitrógeno para formar el precursor de Se. El crecimiento de nanocristales de PbSe se inició por la inyección rápida del precursor de Se en la solución de oleato de Pb preparada. Después que se alcanzó el tamaño de los nanocristales deseado (20 seg - 5 min), la reacción se apagó al inyectar 20 ml de hexano y al colocar el matraz en un baño de agua enfriada con hielo. Las etapas de purificación subsecuentes se realizaron en una guantera llena de argón. Los nanocristales se extrajeron a través de la precipitación repetida con una mezcla de 1-butanol y etanol.
- Fabricación de muestra: Las muestras se fabricaron en láminas de vidrio cubierto delgado de 0,13 mm. Las películas de nanocristales se depositaron por un método capa por capa, en un entorno inerte, mediante el uso de 1,3-bencendiol como una molécula de reticulación, de una solución de 5 mg/ml de PbSe. Subsecuentemente, se evaporaron 5 nm de pentaceno en las películas de nanocristales, en un vacío mejor que 2×10^{-6} mbar. Las muestras se encapsularon con una segunda lámina de vidrio delgado de 0,13 mm y un pegamento epoxi antes de exponerse al aire.
- Mediciones ópticas de estado estacionario: Los espectros de absorción de los nanocristales se tomaron en solución en 0,05-1 mg/mL mediante el uso de un espectrofotómetro UV VisIR PerkinElmer Lambda 9. El PL se midió al iluminar una mancha de ca. 2 mm en diámetro con unos láseres de diodo (MGL-III-532 para 532 nm, SMFR-R0004 para 650 nm, Lasermx-MDL para 780 nm, IQu1C135 para 808 nm). Las lentes proyectan el PL emitido a un ángulo sólido de 0.1π en el detector InGaAs (Andor DU490A-1,7) que tiene un corte en 1600 nm.
- Espectroscopía de absorción transitoria (TA): En esta técnica un pulso de bomba genera fotoexcitaciones dentro de la película, que entonces se estudian en algún tiempo posterior mediante el uso de un pulso de sonda de banda ancha. Una porción de la salida de un sistema amplificador Ti:Sapphire (Spectra-Physics Solstice) que opera a 1 KHz, se usó para bombear un amplificador paramétrico óptico TOPAS (Conversión de luz), para generar pulsos de bomba de banda estrecha (10 nm FWHM) centrados a 550 nm. Otra porción de la salida del amplificador se usó para bombear un amplificador paramétrico óptico no colineal (NOPA) construido en casa. El haz de la sonda se dividió para generar un haz de referencia de manera que las fluctuaciones del láser pudieran normalizarse. Los haces de la bomba y la sonda se hicieron colineales con un divisor de haz e ingresaron en una cavidad óptica, que consiste de dos espejos cóncavos (longitud focal f) colocados 4 f separados entre sí con la muestra en el centro. Los haces se sometieron a múltiples rebotes en la cavidad, lo que hace múltiples pasos en la muestra, por lo tanto se permite que se amplifique la señal débil de las capas delgadas. Después de salir de la cavidad se usó un filtro de paso largo para bloquear el haz de la bomba, mientras que permite que el haz de la sonda pase. La sonda y los haces de referencia se dispersaron en un espectrómetro (Andor, Shamrock SR-303i) y se detectaron mediante el uso de un par de sensores de imagen lineal de 16-bit 512-píxel (Hamamatsu). La sonda se retrasó mediante el uso de una etapa de retraso mecánico (Newport) y cada segundo el pulso de la bomba se omitió mediante el uso de un picador mecánico. La adquisición de datos a 1 kHz se habilitó por una placa personalizada de Stresing Entwicklungsbüro. La transmisión diferencial ($\Delta T/T$) se calculó después de acumular y promediar 1000 disparos de "bomba encendida" y "bomba apagada" para cada punto de datos.
- Debido falta de coincidencia de la velocidad del grupo entre las longitudes de onda de la bomba y la sonda hay una reducción en la resolución de tiempo del experimento. Desde el tiempo de subida de la señal estimamos que la resolución temporal del experimento sea de aproximadamente 300 fs a 670 nm. Aunque esto es insuficiente para estudiar el proceso de fisión singlete inicial en el Pc, que procede en escalas de tiempo inferiores a 100 fs, es suficiente para estudiar el proceso de transferencia triplete.
- Métodos numéricos: Usamos métodos numéricos en base a un algoritmo genético para desconvolucionar las firmas espectrales solapadas de estados excitados individuales y obtener sus cinéticas. En resumen, se generan y desarrollan una gran población de espectros aleatorios para formar generaciones sucesivas de descendencia, mediante el uso de una supervivencia del enfoque más ajustado. Los mejores espectros se devuelven como soluciones optimizadas. Para una solución dada, la aptitud se calcula como la inversa de la suma del residual cuadrado con una penalización adicional para resultados no físicos. Los espectros matrices se seleccionan mediante el uso de un método de torneo con cruce adaptativo. Los descendientes se generan mediante el uso de una máscara de función gaussiana de parámetros aleatorios
- De acuerdo con una tercera modalidad de la presente invención, en los diodos emisores de luz orgánicos, los excitones se generan de cargas, inyectadas eléctricamente en la capa activa. Estas cargas (electrones, e⁻, y agujeros, h⁺) forman sólo el 25 % de los excitones singlete emisores y el 75 % de los excitones triplete no emisores. Por lo tanto, sin fosforescencia, sólo el 25 % de las cargas puede convertirse en luz. Con una pequeña fracción de nanocristales en la capa activa, esos tripletes pueden convertirse en unas especies emisoras y generar luz adicional como se ilustra en la Figura 8. Además, tal LED emitiría en dos longitudes de onda diferentes, lo que abre la posibilidad para la emisión de luz blanca desde una única capa de material compuesto.

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo fotovoltaico que comprende un dispositivo de recolección de luz y una célula fotovoltaica; en donde el dispositivo de recolección de luz comprende una capa fotoactiva semiconductor orgánica capaz de generar múltiples excitones con un material luminiscente disperso en la misma; en donde el intervalo de banda del material luminiscente se selecciona de manera que los excitones triplete, formados como un resultado de la generación múltiple de excitones en el semiconductor orgánico, puedan transferirse al material luminiscente de manera no radiativa a través de la transferencia de energía de Dexter; una célula fotovoltaica dispuesta en una trayectoria de luz emisora del material luminiscente y que tiene una primera capa fotoactiva, en donde el intervalo de banda del material luminiscente coincide o es mayor que el intervalo de banda de la primera capa fotoactiva; caracterizado porque el material luminiscente comprende un semiconductor de nanocristales inorgánico pasivado con ligandos que solubilizan el semiconductor de nanocristales en disolventes compatibles con el semiconductor orgánico.
2. Un dispositivo fotovoltaico como se reivindicó en la reivindicación 1, en donde la capa fotoactiva semiconductor orgánica es capaz de la fisión del excitón singlete.
3. Un dispositivo fotovoltaico como se reivindicó en la reivindicación 2, en donde el semiconductor orgánico es un oligoaceno, el oligoaceno es pentaceno, tetraceno o derivados del mismo opcionalmente seleccionados de bis(triisopropil-sililetinil) pentaceno (TIPS-P), difenilpentaceno (DPP), di-bifenilo-4-il-pentaceno (DBP), di(2'-tienil)pentaceno (DTP) y di-benzotiofen-pentaceno (DBTP), bis(triisopropilsililetinil) pentaceno (TIPS-P), bis((trietil)etinil)pentaceno (TES-P) o rubreno, bis(trisopropil-sililetinil) tetraceno (TIPS-T), di(2'-tienil)tetraceno (DTT).
4. Un dispositivo fotovoltaico como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en donde la capa fotoactiva semiconductor orgánica tiene un intervalo de banda en el intervalo de 2,0 a 3,0 eV, preferentemente de 2,2 a 2,5 eV, más preferentemente de 2,4 eV.
5. Un dispositivo fotovoltaico como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en donde el intervalo de banda del material luminiscente está dentro de 0,4 eV del intervalo de banda de la energía de los excitones triplete, preferentemente dentro de 0,3 eV, más preferentemente dentro de 0,2 eV.
6. Un dispositivo fotovoltaico como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en donde el intervalo de banda del material luminiscente está en el intervalo de 0,6 eV a 1,6 eV, preferentemente de 0,75 eV a 1,3 eV, más preferentemente de 0,95 eV a 1,2 eV.
7. Un dispositivo fotovoltaico como se reivindicó en la reivindicación 1, en donde el semiconductor de nanocristales comprende uno cualquiera o más de los nanocristales que comprende un nanocristal de calcogenuro de plomo, CdSe, CdS, ZnTe, ZnSe, PbS, PbSe, PbTe, HgS, HgSe, HgTe, HgCdTe, CdTe, CZTS, ZnS, CuInS2, CuInGaSe, CuInGaS, Si, InAs, InP, InSb, SnS2, CuS, Ge, y Fe2S3.
8. Un dispositivo fotovoltaico como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, donde la distancia media entre los componentes luminiscentes se elige para ser similar a la longitud de difusión del excitón triplete en el semiconductor orgánico; donde es necesaria una baja concentración del componente luminiscente para minimizar la autoabsorción por el componente luminiscente.
9. Un dispositivo fotovoltaico como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, donde la distancia media entre los componentes luminiscentes está entre 10 nm y 2000 nm, más preferentemente entre 20 nm y 200 nm.
10. Un dispositivo fotovoltaico como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en donde la célula fotovoltaica se proporciona con la primera capa fotoactiva que comprende silicio.
11. Un dispositivo fotovoltaico como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 10, en donde la célula fotovoltaica se proporciona con la primera capa fotoactiva que comprende silicio cristalino, silicio amorfo, seleniuro de galio de indio de cobre (CIGS), germanio, CdTe, GaAs, InGaAs, InGaP, InP, punto cuántico, óxido metálico, polímero orgánico o pequeña molécula o semiconductores de perovskita tales como semiconductores de perovskita de haluro de organometal y más específicamente cloruro de yoduro de plomo de metalmonio (CH3NH3Pb2Cl).
12. Un material compuesto que comprende un material semiconductor orgánico huésped capaz de generar múltiples excitones dispersos con un material luminiscente; en donde el intervalo de banda del material luminiscente coincide con la energía de los excitones triplete formados como un resultado de la generación de múltiples excitones de manera que los excitones triplete resuenen con el intervalo de banda del material luminiscente y los tripletes puedan transferirse en el material luminiscente de manera no radiativa a través de la transferencia de energía de Dexter; el material luminiscente que es capaz de la emisión de luz; caracterizado porque el material luminiscente comprende un semiconductor de nanocristales inorgánico pasivado con ligandos que solubilizan el semiconductor de nanocristales en disolventes compatibles con el semiconductor orgánico.

- 5
13. Un sistema multiplicador de fotones que comprende una película y que contiene el material compuesto de acuerdo con la reivindicación 12 proporcionado además con al menos un elemento de dirección de luz para dirigir preferentemente la luz emitida desde el material luminiscente hacia una o una selección de las superficies o bordes.
- 10
14. Un dispositivo fotovoltaico como se reivindicó en las reivindicaciones 1 a la 11; en donde el dispositivo de recolección de luz comprende una capa fotoactiva semiconductor orgánica capaz de generar múltiples excitones con nanocristales luminiscentes dispersos en la misma; en donde el intervalo de banda de los nanocristales se selecciona de manera que los excitones triplete, formados como un resultado de la generación de múltiples excitones en el semiconductor orgánico, puedan transferirse en los nanocristales, donde la última etapa de transferencia de energía en los nanocristales se media por la transferencia de energía de Dexter no radiativa.
- 15
15. Un dispositivo fotovoltaico como se reivindicó en las reivindicaciones 1-11, en donde el semiconductor de nanocristales comprende uno cualquiera o más de los nanocristales que comprende perovskita de haluro de organometal o perovskita de haluro de plomo de cesio.

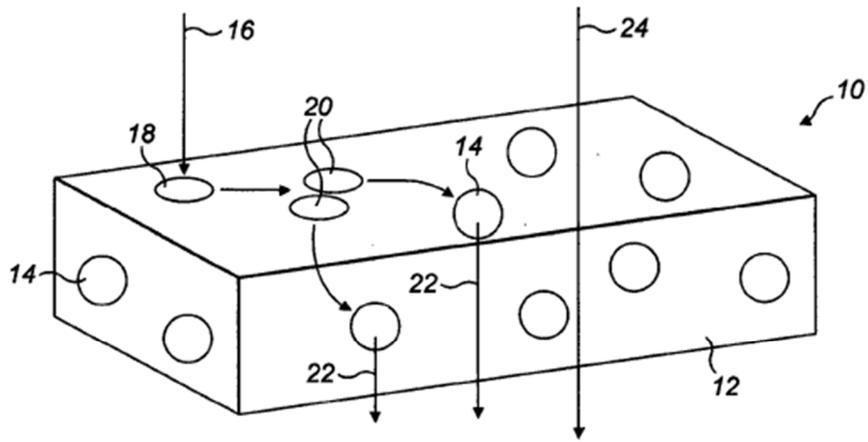


Figura 1

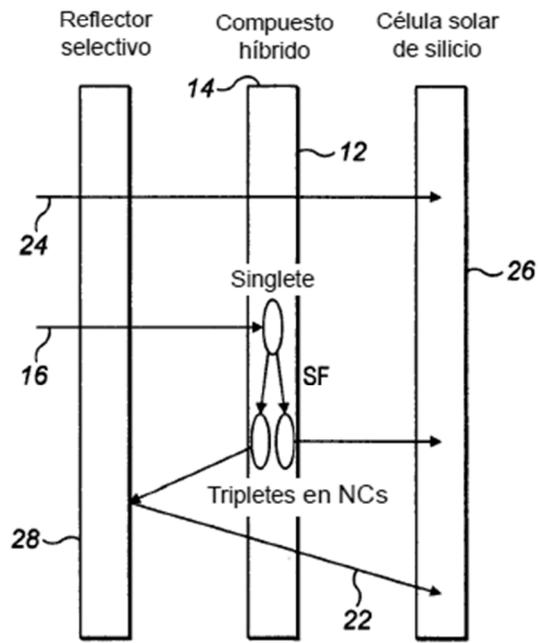


Figura 2

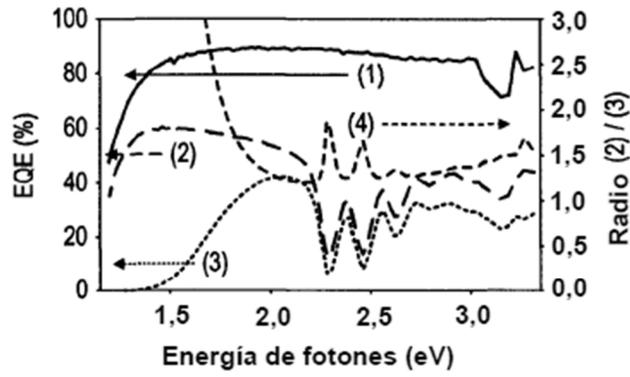


Figura 3

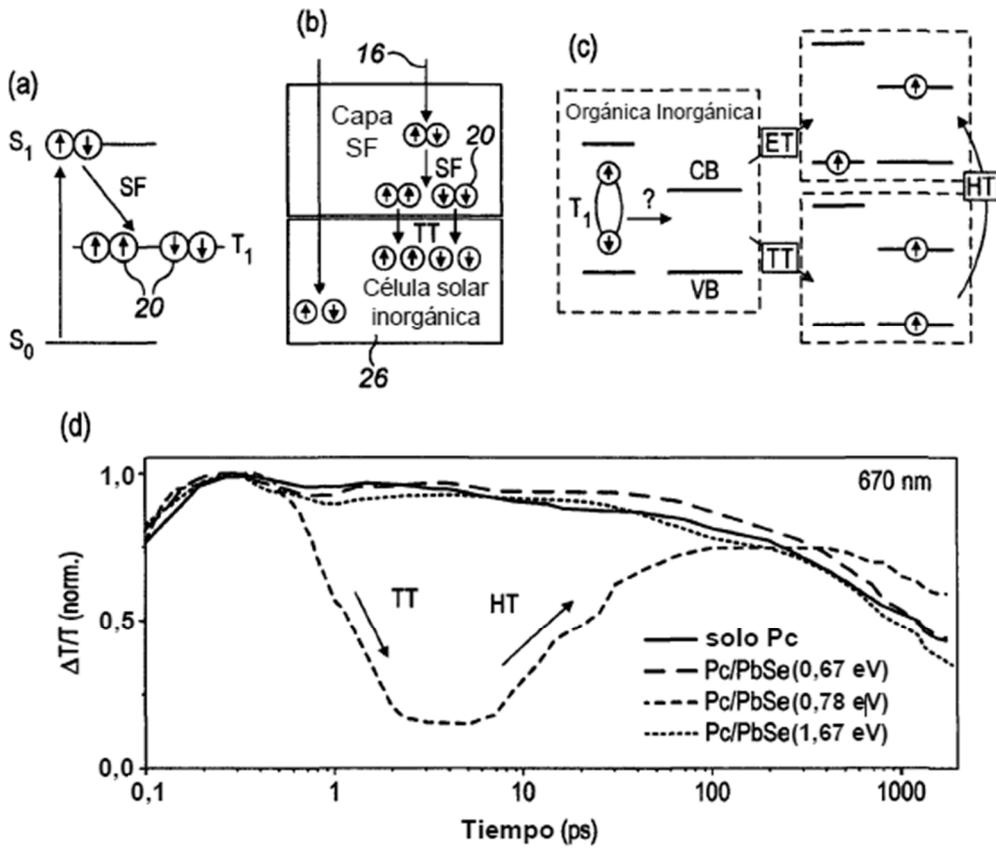


Figura 4

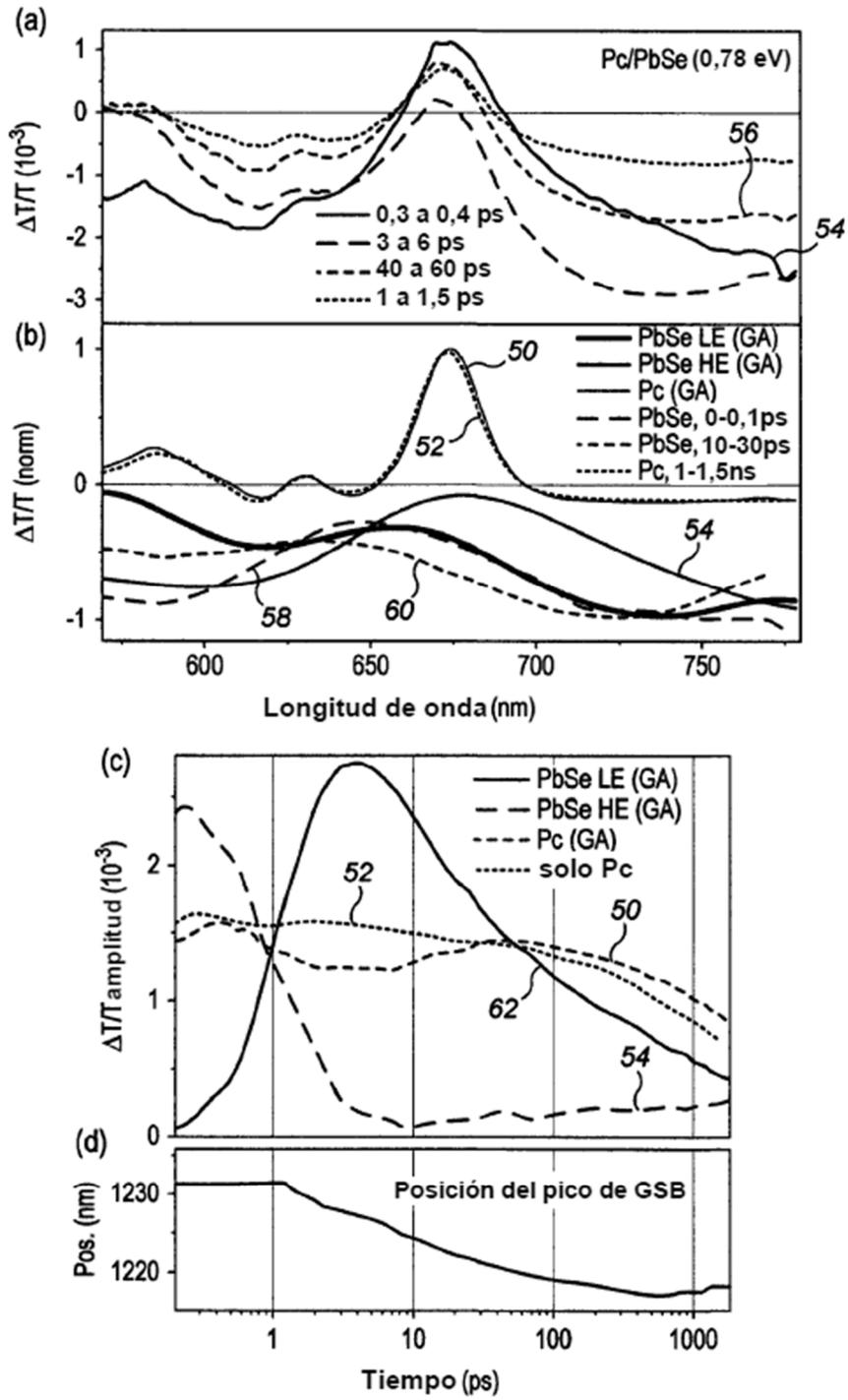


Figura 5

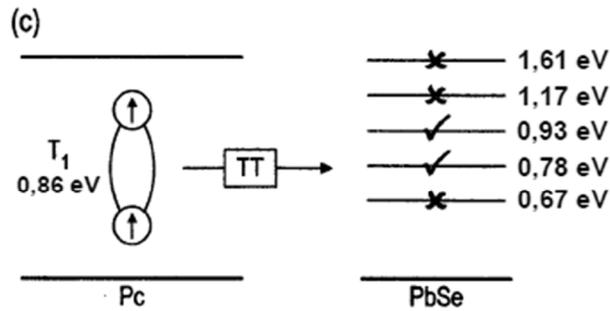
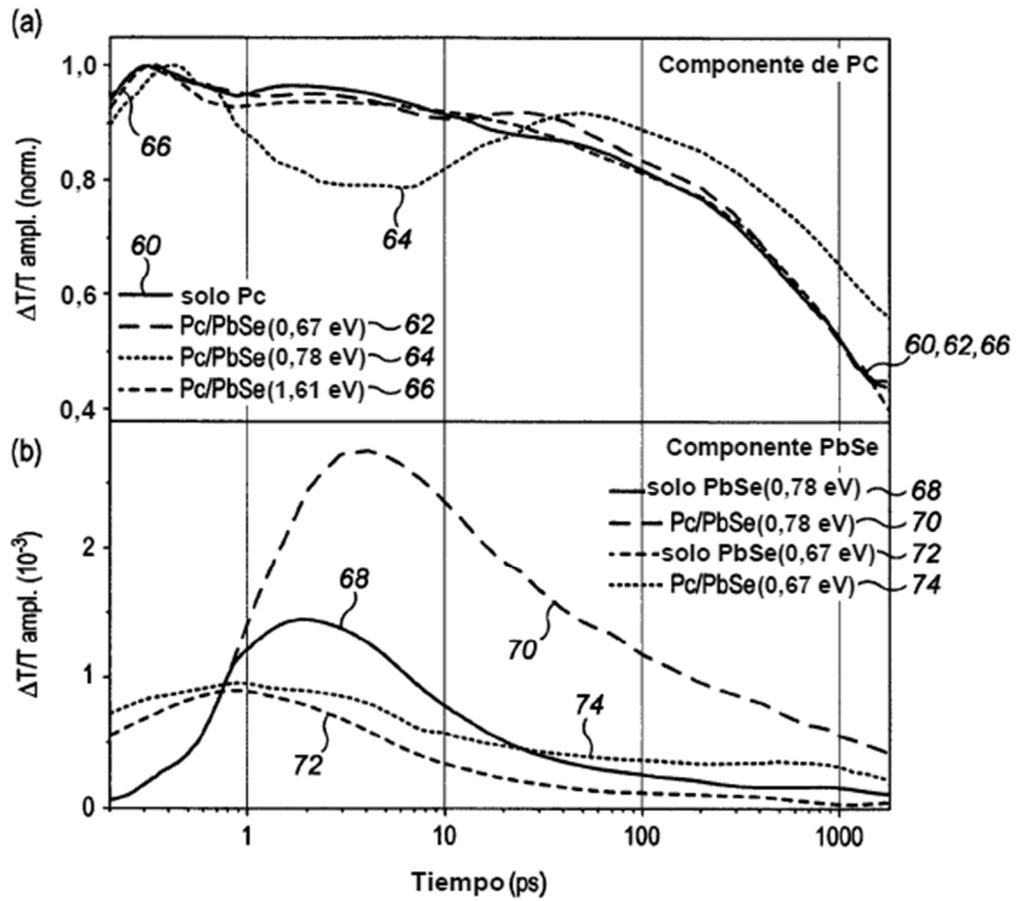


Figura 6

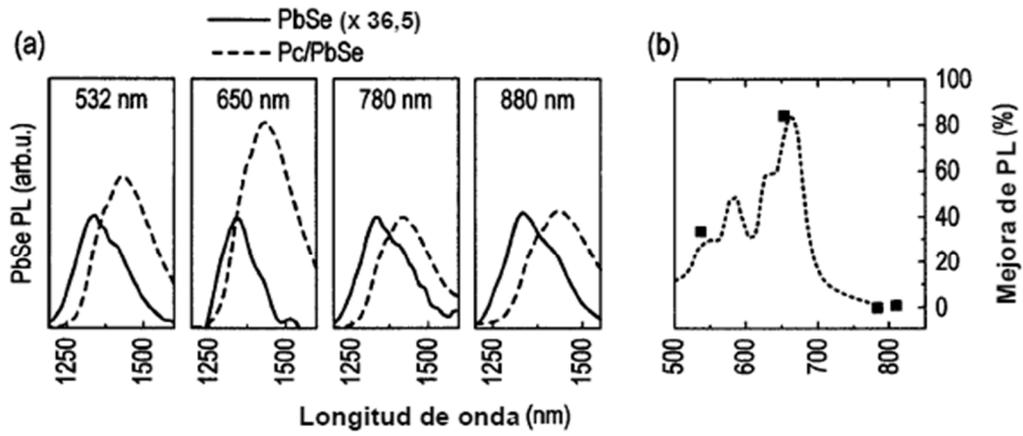


Figura 7

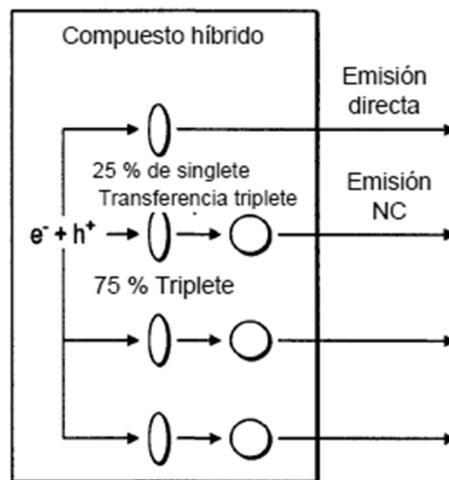


Figura 8