

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 977 146**

51 Int. Cl.:

H10K 30/85 (2013.01)

H10K 30/86 (2013.01)

H10K 39/15 (2013.01)

H10K 85/50 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.06.2016** **PCT/GB2016/051744**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2016** **WO16198898**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2016** **E 16729360 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2024** **EP 3308401**

54 Título: **Dispositivo fotovoltaico multiunión**

30 Prioridad:

12.06.2015 GB 201510353
01.09.2015 GB 201515444

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.08.2024

73 Titular/es:

OXFORD PHOTOVOLTAICS LIMITED (100.0%)
Oxford Industrial Park, Unit 7-8, Mead Road
Yarnton, Oxfordshire OX5 1QU, GB

72 Inventor/es:

ROBINSON, ANNA;
CASE, CHRISTOPHER;
KIRK, DANIEL;
CROSSLAND, EDWARD;
WATTS, JIM;
BEAUMONT, NICOLA;
BUTLER, PHILLIP;
HOOPER, STEWART y
LANGLEY, BENJAMIN JOHN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 977 146 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

Dispositivo fotovoltaico multiunión

5 Campo de la invención

La presente invención se relaciona con un dispositivo fotovoltaico multiunión de perovskita sobre silicio monolíticamente integrado que produce una ganancia neta en la eficiencia de conversión de potencia sobre la eficiencia de la subcelda de silicio inferior en una disposición de unión única.

10

Antecedentes de la invención

Durante los últimos cuarenta años más o menos ha habido una comprensión cada vez mayor de la necesidad de reemplazar los combustibles fósiles con fuentes de energía sostenibles más seguras. El nuevo suministro de energía también debe tener un bajo impacto ambiental, ser altamente eficiente y ser fácil de usar y rentable de producir. Con este fin, la energía solar se ve como una de las tecnologías más prometedoras, no obstante, el alto coste de fabricar los dispositivos que captan la energía solar, incluyendo el alto coste de materiales, ha dificultado históricamente su uso extendido.

15

20

25

30

Cada sólido tiene su propia estructura característica de bandas de energía que determina un amplio rango de características eléctricas. Los electrones son capaces de hacer transición desde una banda de energía a otra, pero cada transición requiere una energía mínima específica y la cantidad de energía requerida será diferente para diferentes materiales. Los electrones adquieren la energía necesaria para la transición absorbiendo un fonón (calor) o un fotón (luz). El término "banda prohibida" se refiere al rango de diferencia de energía en un sólido donde no pueden existir estados electrónicos, y generalmente significa la diferencia de energía (en electronvoltios) entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. La eficiencia de un material usado en un dispositivo fotovoltaico, tal como una celda solar, en condiciones normales de luz solar es una función de la banda prohibida de ese material. Si la banda prohibida es demasiado alta, la mayoría de los fotones de luz del día no pueden absorberse; si es demasiado baja, entonces la mayoría de los fotones tienen mucha más energía de la necesaria para excitar electrones a través de la banda prohibida, y el resto se desperdiciará. El límite de Shockley-Queisser se refiere a la cantidad máxima teórica de energía eléctrica que se puede extraer por fotón de luz entrante y es aproximadamente 1.34 eV. El foco de gran parte del trabajo reciente sobre dispositivos fotovoltaicos ha sido la búsqueda de materiales que tengan una banda prohibida lo más cercana posible a este máximo.

35

40

Una clase de materiales fotovoltaicos que ha atraído un interés significativo han sido las perovskitas. Los materiales de este tipo forman una estructura cristalina ABX_3 que se ha encontrado que muestra una banda prohibida favorable, un alto coeficiente de absorción y largas longitudes de difusión, lo que hace que tales compuestos sean ideales como un absorbente en dispositivos fotovoltaicos. Los primeros ejemplos del uso de materiales de perovskita en aplicaciones fotovoltaicas son reportados por Kojima, A. et al., 2009. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. Journal of the American Chemical Society, 131(17), pp.6050-1 en el cual fueron usadas perovskitas híbridas de haluro metálico orgánico-inorgánico como el sensibilizador en celdas fotoelectroquímicas basadas en electrolitos líquidos. Kojima et al reportan que obtuvieron una eficiencia de conversión de energía solar más alta (o eficiencia de conversión de energía de potencia, PCE) de 3.8%, aunque en este sistema los absorbentes de perovskita se descompusieron rápidamente y las celdas perdieron rendimiento después de solo 10 minutos.

45

50

Subsecuentemente, Lee, M.M. et al., 2012. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. Science (Nueva York, N.Y.), 338(6107), pp.643-7 reportaron una "celda solar mesosuperestructurada" en la cual el electrolito líquido fue reemplazado con un conductor de orificio de estado sólido (o material transportador de orificios, HTM), espiro-MeOTAD. Lee et al reportaron un aumento significativo en la eficiencia de conversión lograda, mientras que también lograron una estabilidad celular muy mejorada como resultado de evitar el uso de un solvente líquido. En los ejemplos descritos, las nanopartículas de perovskita $CH_3NH_3PbI_3$ asumen la función del sensibilizador dentro de la celda fotovoltaica, inyectando electrones en un armazón mesoscópico de TiO_2 y orificios en el HTM de estado sólido. Tanto el TiO_2 como el HTM actúan como contactos selectivos a través de los cuales se extraen los portadores de carga producidos por la fotoexcitación de las nanopartículas de perovskita.

55

60

Un trabajo adicional descrito en el documento WO2013/171517 divulgó cómo el uso de perovskitas de aniones mixtos como un sensibilizador/absorbente en dispositivos fotovoltaicos, en lugar de perovskitas de único anión, da como resultado dispositivos fotovoltaicos más estables y altamente eficientes. En particular, este documento divulga que la estabilidad superior de las perovskitas de aniones mixtos se resalta por el hallazgo de que los dispositivos exhiben un blanqueo de color insignificante durante el proceso de fabricación de dispositivo, mientras que también exhiben una eficiencia de conversión de potencia solar total de más de 10%. En comparación, las perovskitas de único anión equivalentes son relativamente inestables, produciéndose blanqueo rápidamente cuando se fabrican películas a partir de las perovskitas de único haluro en condiciones ambientales.

65

Más recientemente, el documento WO2014/045021 describió dispositivos fotovoltaicos de heterounión plana (PHJ) que comprenden una película delgada de un absorbente de perovskita fotoactiva dispuesta entre capas de tipo n (que

transportan electrones) y de tipo p (que transportan orificios). Inesperadamente fue encontrado que se podían obtener buenas eficiencias de dispositivo usando una película delgada compacta (es decir sin porosidad efectiva/abierta) de la perovskita fotoactiva, en lugar del requisito de un compuesto mesoporoso, demostrando que los absorbentes de perovskita pueden funcionar a altas eficiencias en arquitecturas de dispositivos simplificadas.

Recientemente algunas investigaciones sobre la aplicación de perovskitas en dispositivos fotovoltaicos se han centrado en el potencial de estos materiales para impulsar el rendimiento de las celdas solares convencionales basadas en silicio combinándolas con una celda basada en perovskita en una disposición en tándem/multiunión. En este sentido, un dispositivo fotovoltaico multiunión comprende múltiples subceldas separadas (es decir cada una con su propia región fotoactiva) que se "apilan" una encima de la otra y que juntas convierten una mayor parte del espectro solar en electricidad aumentando de esa manera la eficiencia global del dispositivo. Para hacerlo, cada región fotoactiva de cada subcelda se selecciona de tal manera que la banda prohibida de la región fotoactiva asegure que absorberá eficientemente fotones desde un segmento específico del espectro solar. Esto tiene dos ventajas importantes sobre los dispositivos fotovoltaicos convencionales de unión única. En primer lugar la combinación de múltiples subceldas/regiones fotoactivas con diferentes bandas prohibidas asegura que un rango más amplia de fotones incidentes puede ser absorbido por un dispositivo de multiunión, y en segundo lugar cada subcelda/región fotoactiva será más efectiva al extraer energía desde los fotones dentro de la parte relevante del espectro. En particular, la banda prohibida más baja de un dispositivo fotovoltaico multiunión será menor que la de un dispositivo típico de unión única, de tal manera que un dispositivo de multiunión será capaz de absorber fotones que poseen menos energía que aquellos que pueden ser absorbidos por un dispositivo de unión única. Además, para aquellos fotones que serían absorbidos tanto por un dispositivo de multiunión como por un dispositivo de unión única, el dispositivo de multiunión absorberá esos fotones de manera más eficiente, ya que tener bandas prohibidas más cercanas a la energía de fotón reduce las pérdidas por termalización.

En un dispositivo de multiunión, la subcelda/región fotoactiva superior en el apilamiento tiene la banda prohibida más alta, con la banda prohibida de las subceldas/regiones fotoactivas inferiores que se reduce hacia la parte inferior del dispositivo. Esta disposición maximiza la extracción de energía de fotones ya que la subcelda/región fotoactiva superior absorbe los fotones de mayor energía mientras que permite la transmisión de fotones con menos energía. Cada subcelda/región fotoactiva subsecuente luego extrae energía desde los fotones más cercanos a su banda prohibida minimizando de esa manera las pérdidas por termalización. La subcelda/región fotoactiva inferior luego absorbe todos los fotones restantes con energía por encima de su banda prohibida. Cuando se diseñan celdas multiunión es importante por lo tanto elegir subceldas cuyas regiones fotoactivas con las bandas prohibidas correctas con el fin de optimizar la recolección del espectro solar. A este respecto, para un dispositivo fotovoltaico en tándem que comprende dos subceldas/regiones fotoactivas, una subcelda/región fotoactiva superior y una subcelda/región fotoactiva inferior, se ha demostrado que la subcelda/región fotoactiva inferior debería tener idealmente una banda prohibida de alrededor de 1.1 eV, mientras que la subcelda/región fotoactiva superior debería tener idealmente una banda prohibida de alrededor de 1.7 eV (Coutts, T.J., Emery, K. a. & Scott Ward, J., 2002. Modeled performance of polycrystalline thin-film tandem solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 10(3), pp. 195-203).

Consecuentemente, ha habido interés en desarrollar celdas solares híbridas de perovskita orgánica-inorgánica para uso en dispositivos fotovoltaicos en tándem dado que la banda prohibida de estos materiales de perovskita se puede ajustar desde alrededor de 1.5 eV a más de 2 eV variando la composición de haluros de perovskitas de haluros organometálicos (Noh, J.H. et al., 2013. *Chemical Management for Colourful, Efficient, and Stable Inorganic-Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells*. *Nano letters*, 2, pp. 28-31). En particular, variando la composición de haluro es posible ajustar la banda prohibida de una perovskita de haluro organometálico a alrededor de 1.7 eV, de tal manera que entonces es ideal para uso como la subcelda superior en una estructura en tándem cuando se combina con una subcelda inferior de silicio cristalino que tiene una banda prohibida de alrededor de 1.12 eV.

En este sentido, Schneider, B.W. et al (Schneider, B.W. et al., 2014. *Pyramidal surface textures for light trapping and antireflection in perovskite-on-silicon tandem solar cells*. *Optics Express*, 22(S6), p.A1422) reportaron sobre el modelado de una celda en tándem de perovskita sobre silicio en la cual la celda modelada tiene una estructura apilada mecánicamente, de 4 terminales. Löper, P. et al (Löper, P. et al., 2015. *Organic-inorganic halide perovskite/crystalline silicon four-terminal tandem solar cells*. *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, 17, p.1619) reportaron sobre la implementación de una celda solar en tándem de cuatro terminales que consiste en una subcelda superior de triyoduro de plomo y metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) (es decir perovskita de haluro organometálico) apilada mecánicamente sobre una subcelda inferior de heterounión de silicio cristalino. De manera similar, Bailie, C. et al. (Bailie, C. et al., 2015. *Semi-transparent perovskite solar cell for tandems with silicio and CIGS*. *Energy Environ. Sci.*, pp.1-28) reportaron sobre una celda solar en tándem apilada mecánicamente que consiste en una subcelda superior de triyoduro de plomo y metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) sobre una subcelda inferior de diseleniuro de cobre, indio y galio (CIGS) o de silicio multicristalino de baja calidad. Filipic, M. et al. (Filipic, M. et al., 2015. *$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite / silicon tandem solar cells: characterization based optical simulations*. *Optics Express*, 23(7), pp.480-484) reportaron sobre la simulación de dispositivos en tándem tanto apiladas mecánicamente (cuatro terminales) como monolíticamente integrados (dos terminales) que consisten en una subcelda superior de triyoduro de plomo y metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) y una subcelda inferior de silicio cristalino. Mailoa, J.P. et al. (Mailoa, J.P. et al., 2015. *A 2-terminal perovskite/silicon multi-junction solar cell enabled by a silicon tunnel junction*. *Applied Physics Letters*, 106(12), p. 121105) luego reportaron sobre la

fabricación de una celda solar en tándem monolítica que consiste en una subcelda superior de triyoduro de plomo y metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) y una subcelda inferior de silicio cristalino.

En un dispositivo fotovoltaico multiunión apilado mecánicamente las subceldas individuales se apilan una encima de otra y cada una está provista de sus propios contactos eléctricos separados, de tal manera que las subceldas individuales están conectadas en paralelo y no requieren coincidencia de corriente. Esto contrasta con un dispositivo fotovoltaico multiunión monolíticamente integrado en el cual las subceldas individuales están conectadas eléctricamente en serie entre un único par de terminales, lo cual da como resultado la necesidad de una capa de recombinación o una unión de túnel y coincidencia de corriente entre subceldas adyacentes. Aunque un dispositivo fotovoltaico multiunión apilado mecánicamente no requiere coincidencia de corriente entre las subceldas, el tamaño y coste adicional de los contactos y sustratos adicionales, y un límite de eficiencia práctico más bajo, hacen que las estructuras apiladas mecánicamente sean menos favorables que las estructuras integradas monolíticamente.

Hasta la fecha el único ejemplo de trabajo de un dispositivo fotovoltaico multiunión de perovskita sobre silicio monolíticamente integrado produjo una pérdida neta en la eficiencia de conversión de potencia cuando se compara con la eficiencia de la subcelda de silicio inferior en una disposición de unión única. En este sentido, Mailoa, J.P. et al reportaron un dispositivo fotovoltaico multiunión de perovskita sobre silicio de 2 terminales en el cual la eficiencia de la celda de silicio de unión única es 13.8% mientras que la mejor eficiencia reportada para el dispositivo de multiunión de 2 terminales es 13.7%.

Resumen de la presente invención

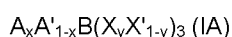
Los inventores han desarrollado un dispositivo fotovoltaico multiunión de perovskita sobre silicio monolíticamente integrado que produce una ganancia neta en la eficiencia de conversión de potencia sobre la eficiencia de la subcelda de silicio inferior en una disposición de unión única.

De acuerdo con la invención, se proporciona un dispositivo fotovoltaico multiunión que comprende:

una primera subcelda dispuesta sobre una segunda subcelda,

en donde la primera subcelda comprende una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n, una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p, y una región fotoactiva que comprende una capa de material de perovskita sin porosidad abierta que está dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p y que forma una heterounión plana con una o ambas de la región de tipo n y la región de tipo p;

en donde el material de perovskita es de la fórmula general (IA):



en donde A es un catión de formamidinio (FA), A' es un catión de cesio (Cs^+), B es Pb^{2+} , X es yoduro y X' es bromuro, y en donde $0 < x < 1$ y $0 < y \leq 1$; y

en donde la segunda subcelda comprende una heterounión de silicio (SHJ).

Una superficie de la segunda subcelda que es adyacente a la primera subcelda puede texturizarse con un perfil de superficie que tiene una rugosidad promedio (R_a) de menos de 500 nm.

La superficie de la segunda subcelda que es adyacente a la primera subcelda tiene preferiblemente una rugosidad promedio (R_a) de entre 50 y 450 nm. En una realización preferida, la superficie de la segunda subcelda que es adyacente a la primera subcelda tiene una rugosidad promedio (R_a) de entre 100 y 400 nm, y más preferiblemente tiene una rugosidad promedio (R_a) desde 200 nm a 400 nm.

La superficie de la segunda subcelda que es adyacente a la primera subcelda puede tener una rugosidad de raíz cuadrática media (R_{rms}) de menos que o igual a 50 nm. La superficie de la segunda subcelda que es adyacente a la primera subcelda puede tener una rugosidad de pico a pico (R_t) desde 100 nm a 400 nm, y preferiblemente de aproximadamente 250 nm. La superficie de la segunda subcelda que es adyacente a la primera subcelda puede tener un espaciado medio entre picos (S_m) desde 10 μm a 50 μm , y preferiblemente de aproximadamente 25 μm .

Opcionalmente, la superficie de la segunda subcelda que es adyacente a la primera subcelda tiene un perfil ondulado.

La capa de material de perovskita se dispone preferiblemente como una capa sustancialmente continua y conforme sobre una superficie que se ajusta a la superficie adyacente de la segunda subcelda.

El dispositivo puede comprender además una región intermedia dispuesta entre y conectando la primera subcelda y la segunda subcelda, en donde la región intermedia comprende una o más capas de interconexión. Cada una de las una o más capas de interconexión comprende preferiblemente un material conductor transparente. Cada una de las

una o más capas de interconexión tiene preferiblemente una transmisión promedio para luz infrarroja cercana e infrarroja de al menos 90% y una resistencia laminar (R_s) igual a o menor que 200 ohmios por cuadrado (Ω/sq). La región intermedia puede comprender una capa de interconexión que consiste en óxido de indio y estaño (ITO), y preferiblemente la capa de ITO tiene un espesor de desde 10 nm a 60 nm.

La región fotoactiva de la primera subcelda comprende una capa del material de perovskita sin porosidad abierta. La región fotoactiva de la primera subcelda comprende una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n, y una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p; en donde la capa del material de perovskita está dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p. La capa de material de perovskita puede formar entonces una heterounión plana con una o ambas de la región de tipo n y la región de tipo p.

La región de tipo n puede comprender una capa de tipo n que comprende un material inorgánico de tipo n. El material inorgánico de tipo n se puede seleccionar a partir de cualquiera de: un óxido de titanio, estaño, zinc, niobio, tantalio, tungsteno, indio, galio, neodimio, paladio, cadmio, o un óxido de una mezcla de dos o más de dichos metales; un sulfuro de cadmio, estaño, cobre, zinc o un sulfuro de una mezcla de dos o más de dichos metales; un seleniuro de cadmio, zinc, indio, galio o un seleniuro de una mezcla de dos o más de dichos metales; y un telururo de cadmio, zinc, cadmio o estaño, o un telururo de una mezcla de dos o más de dichos metales. La región de tipo n puede comprender una capa de tipo n que comprende TiO_2 , y preferiblemente la capa de tipo n es entonces una capa compacta de TiO_2 .

La región de tipo n puede comprender una capa de tipo n que comprende un material orgánico de tipo n. El material orgánico de tipo n se puede seleccionar a partir de cualquiera de un fullereno o un derivado de fullereno, un perileno o un derivado del mismo, o poli[[N,N0-bis(2-octildodecil)-naftaleno-1,4,5,8-bis(dicarboximida)-2,6-diil]-alt-5,50-(2,20-bitiofeno)] (P(NDI2OD-T2)).

La región de tipo n puede comprender una capa de tipo n que tiene un espesor de desde 20 nm a 40 nm, y más preferiblemente 30 nm. Opcionalmente, la región de tipo n consiste en una capa de tipo n que tiene un espesor de desde 20 nm a 40 nm, y más preferiblemente 30 nm.

La región de tipo p puede comprender una capa de tipo p que comprende un material inorgánico de tipo p. El material inorgánico de tipo p puede seleccionarse a partir de cualquiera de: un óxido de níquel, vanadio, cobre o molibdeno; y CuI , CuBr , CuSCN , Cu_2O , CuO o ClS .

La región de tipo p puede comprender una capa de tipo p que comprende un material orgánico de tipo p. El material orgánico de tipo p puede seleccionarse a partir de cualquiera de espiro-MeOTAD, P3HT, PCPDTBT, PVK, PEDOT-TMA, PEDOT:PSS, y preferiblemente la región de tipo p consiste en una capa de tipo p que comprende espiro-MeOTAD.

La región de tipo p puede comprender una capa de tipo p que tiene un espesor de desde 200 nm a 300 nm, y más preferiblemente 250 nm. Opcionalmente, la región de tipo p consiste en una capa de tipo p que tiene un espesor de desde 200 nm a 300 nm, y más preferiblemente 250 nm.

La región de tipo n puede ser adyacente a la segunda subcelda.

El dispositivo puede comprender además un primer electrodo y un segundo electrodo; y en donde la primera subcelda y la segunda subcelda están dispuestas entre el primer y segundo electrodos con la primera subcelda en contacto con el primer electrodo. El primer electrodo puede estar en contacto con la región de tipo p de la primera subcelda.

El primer electrodo puede comprender un material eléctricamente conductor transparente o semitransparente. El primer electrodo puede consistir en un material que tiene una resistencia laminar (R_s) igual a o menor que 50 ohmios por cuadrado (Ω/sq) y una transmisión promedio para luz visible e infrarroja de más de 90%, y preferiblemente tiene una transmisión promedio para luz visible e infrarroja de al menos 95%. El primer electrodo puede consistir en una capa de óxido de indio y estaño (ITO), y preferiblemente la capa de ITO tiene un espesor de desde 100 nm a 200 nm, y más preferiblemente de 150 nm.

La región fotoactiva de la primera subcelda puede comprender una capa de material de perovskita que tiene una banda prohibida desde 1.50 eV a 1.75 eV, y preferiblemente desde 1.65 eV a 1.70 eV.

La segunda subcelda puede comprender una subcelda bifacial, y el dispositivo entonces comprende además una tercera subcelda dispuesta debajo de la segunda subcelda, comprendiendo la tercera subcelda una región fotoactiva que comprende una capa de material de perovskita. La región fotoactiva de la tercera subcelda puede comprender una capa de material de perovskita que es ya sea igual que o diferente al material de perovskita de la región fotoactiva de la primera subcelda. La primera subcelda puede tener una estructura regular y la tercera subcelda puede tener entonces una estructura invertida.

Una superficie de la segunda subcelda que es adyacente a la tercera subcelda puede tener una rugosidad de raíz cuadrática media (R_{rms}) de menos que o igual a 50 nm. Una superficie de la segunda subcelda que es adyacente a la

tercera subcelda puede tener una rugosidad de pico a pico (R_t) desde 100 nm a 400 nm, y preferiblemente de 250 nm. Una superficie de la segunda subcelda que es adyacente a la tercera subcelda puede tener un espaciado medio entre picos (S_m) desde 10 μm a 50 μm , y preferiblemente de 25 μm . Una superficie de la segunda subcelda que es adyacente a la tercera subcelda puede tener un perfil ondulado. La capa de material de perovskita de la tercera subcelda puede disponerse entonces como una capa sustancialmente continua y conforme sobre una superficie que se ajusta a la superficie adyacente de la segunda subcelda.

El dispositivo puede comprender además una región intermedia adicional dispuesta entre y conectando la tercera subcelda y la segunda subcelda, en donde la región intermedia adicional comprende una o más capas de interconexión adicionales. Cada una de las una o más capas de interconexión adicionales consiste preferiblemente en un material conductor transparente. Cada una de las una o más capas de interconexión adicionales puede tener una transmisión promedio para luz infrarroja cercana e infrarroja de al menos 90% y una resistencia laminar (R_s) igual a o menor que 200 ohmios por cuadrado (Ω/sq). La región intermedia puede comprender una capa de interconexión adicional que consiste en óxido de indio y estaño (ITO), y preferiblemente la capa de ITO tiene un espesor de desde 10 nm a 60 nm.

La región fotoactiva de la tercera subcelda puede comprender además una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n; una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p; y en donde la capa del material de perovskita está dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p. La región de tipo p de la tercera subcelda puede ser adyacente a la segunda subcelda.

La tercera subcelda puede estar dispuesta entre el primer y segundo electrodos con la tercera subcelda en contacto con el segundo electrodo. El segundo electrodo puede entonces estar en contacto con la región de tipo n de la región fotoactiva de la tercera subcelda.

El segundo electrodo puede comprender un material eléctricamente conductor transparente o semitransparente. El segundo electrodo puede consistir en un material que tiene una resistencia laminar (R_s) igual a o menor que 50 ohmios por cuadrado (Ω/sq) y una transmisión promedio para luz visible e infrarroja de más de 90%, y preferiblemente tiene una transmisión promedio para luz visible e infrarroja de al menos 95%. El segundo electrodo puede consistir en una capa de óxido de indio y estaño (ITO), y preferiblemente la capa de ITO tiene un espesor de desde 100 nm a 200 nm, y más preferiblemente de 150 nm.

La región fotoactiva de la tercera subcelda puede comprender una capa de material de perovskita que tiene una banda prohibida desde 1.50 eV a 1.75 eV, y es preferiblemente desde 1.65 eV a 1.70 eV.

También se proporciona un dispositivo fotovoltaico que comprende una región fotoactiva que comprende una capa de material de transporte de carga orgánica; y una capa de un material de óxido conductor transparente (TCO) que se ha depositado sobre la capa de material de transporte de carga orgánica. La capa de material de TCO tiene una resistencia laminar (R_s) igual a o menor que 50 ohmios por cuadrado (Ω/sq) y una transmisión promedio para luz visible e infrarroja de más de 90%, y que preferiblemente tiene una transmisión promedio para luz visible e infrarroja de al menos 95%. La capa de material de TCO puede tener una estructura amorfa.

La región fotoactiva puede comprender un material de perovskita fotoactiva, y la capa de material de transporte de carga orgánica puede disponerse entonces sobre el material de perovskita fotoactiva. El material de transporte de carga orgánica puede ser cualquiera de un material de tipo n y un material de tipo p.

De acuerdo con un tercer aspecto se proporciona un método de producción de un dispositivo fotovoltaico. El método comprende depositar una capa de material de transporte de carga orgánica; y depositar una capa de material de óxido conductor transparente (TCO) sobre el material de transporte de carga orgánica usando un proceso de pulverización remota con plasma.

Un plasma dirigido a un objetivo de pulverización mediante el proceso de pulverización remota con plasma puede tener una densidad desde 10^{11} iones. cm^{-3} a 5×10^{13} iones. cm^{-3} . Los iones en el plasma pueden tener una energía desde 30 eV a 50 eV. La etapa de depositar la capa de TCO se puede realizar a una temperatura por debajo de 100°C . El método no comprende una etapa en la cual la capa depositada de TCO se fusione a temperaturas de 200°C o superiores.

El dispositivo fotovoltaico puede comprender una región fotoactiva que comprende la capa de material de transporte de carga orgánica y una capa de material de perovskita fotoactiva, y la etapa de depositar una capa de material de transporte de carga orgánica puede comprender entonces depositar la capa de material de transporte de carga orgánica sobre la capa de material de perovskita fotoactiva.

Además, se proporciona un dispositivo fotovoltaico multiunión que comprende una primera subcelda dispuesta sobre una segunda subcelda, comprendiendo la primera subcelda una región fotoactiva que comprende una capa de material de perovskita; en donde una superficie de la segunda subcelda que es adyacente a la primera subcelda tiene una rugosidad de raíz cuadrática media (R_{rms}) de menos que o igual a 50 nm.

Una superficie de la segunda subcelda que es adyacente a la primera subcelda puede tener una rugosidad de pico a pico (R_t) desde 100 nm a 400 nm, y preferiblemente de aproximadamente 250 nm. Una superficie de la segunda subcelda que es adyacente a la primera subcelda puede tener un espaciado medio entre picos (S_m) desde 10 μm a 50 μm , y preferiblemente de aproximadamente 25 μm . Una superficie de la segunda subcelda que es adyacente a la primera subcelda puede tener un perfil ondulado. La capa de material de perovskita puede disponerse como una capa sustancialmente continua y conforme sobre una superficie que se ajusta a la superficie adyacente de la segunda subcelda.

Breve descripción de los dibujos

La presente invención se describirá ahora más particularmente a modo de ejemplo solamente con referencia a los dibujos acompañantes, en los cuales:

La figura 1 ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico multiunión monolíticamente integrado que comprende una subcelda basada en perovskita, superior y una subcelda de heterounión de silicio (SHJ), inferior;

La figura 2 ilustra esquemáticamente un ejemplo de una subcelda de heterounión de silicio (SHJ);

La figura 3a ilustra esquemáticamente un ejemplo de una subcelda basada en perovskita que tiene una arquitectura de celda absorbente extremadamente delgada (ETA);

La figura 3b ilustra esquemáticamente un ejemplo de una subcelda basada en perovskita que tiene una arquitectura de celda solar mesosuperestructurada (MSSC);

La figura 3c ilustra esquemáticamente un ejemplo de una subcelda basada en perovskita que tiene una arquitectura de dispositivo de heterounión plana;

La figura 3d ilustra esquemáticamente un ejemplo de una subcelda basada en perovskita en la cual la perovskita forma una heterounión masiva con un material de armazón poroso semiconductor;

La figura 3e ilustra esquemáticamente un ejemplo de una subcelda basada en perovskita libre de HTM en la cual la perovskita forma una heterounión masiva con un material de armazón poroso semiconductor;

La figura 3f ilustra esquemáticamente un ejemplo de una subcelda basada en perovskita en la cual la perovskita forma una heterounión masiva con un material de armazón poroso aislante;

La figura 4 ilustra esquemáticamente un ejemplo del dispositivo fotovoltaico multiunión monolíticamente integrado de la figura 1;

La figura 5 ilustra esquemáticamente un ejemplo del perfil de superficie de la segunda subcelda de un dispositivo fotovoltaico multiunión monolíticamente integrado;

La figura 6 ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico multiunión monolíticamente integrado bifacial;

La figura 7 ilustra esquemáticamente un ejemplo del dispositivo fotovoltaico multiunión monolíticamente integrado bifacial de la figura 6;

Las figuras 8 y 9 muestran curvas I-V y las características calculadas de dispositivo para muestras de una subcelda de heterounión de silicio (SHJ) cristalino de tipo n; y

Las figuras 10 y 11 muestran curvas I-V y las características calculadas de dispositivo para dispositivos de multiunión que cada uno de los cuales comprende una subcelda basada en perovskita integrada monolíticamente en una subcelda de heterounión de silicio (SHJ) cristalino de tipo n.

Descripción detallada

Definiciones

El término "fotoactivo", como se usa en este documento, se refiere a una región, capa o material que es capaz de responder fotoeléctricamente a la luz. Una región, capa o material fotoactivo por lo tanto es capaz de absorber la energía portada por los fotones en la luz que luego da como resultado la generación de electricidad (por ejemplo generando ya sea pares electrón-orificio o excitones).

El término "perovskita", como se usa en este documento, se refiere a un material con una estructura cristalina tridimensional relacionada con la de CaTiO_3 o un material que comprende una capa de material, cuya capa tiene una estructura relacionada con la de CaTiO_3 . La estructura de CaTiO_3 se puede representar mediante la fórmula ABX_3 , en

donde A y B son cationes de diferentes tamaños y X es un anión. En la celda unitaria, los cationes A están en (0,0,0), los cationes B están en (1/2, 1/2, 1/2) y los aniones X están en (1/2, 1/2, 0). El catión A usualmente es más grande que el catión B. La persona experta apreciará que cuando se varían A, B y X, los diferentes tamaños de iones pueden causar que la estructura del material de perovskita se distorsione lejos de la estructura adoptada por CaTiO_3 a una estructura distorsionada de menor simetría. La simetría también será menor si el material comprende una capa que tenga una estructura relacionada con la de CaTiO_3 . Son bien conocidos materiales que comprenden una capa de material de perovskita. Por ejemplo, la estructura de materiales que adoptan la estructura de tipo K_2NiF_4 comprende una capa de material de perovskita. La persona experta apreciará que un material de perovskita puede representarse mediante la fórmula $[\text{A}][\text{B}][\text{X}]_3$, en donde [A] es al menos un catión, [B] es al menos un catión y [X] es al menos un anión. Cuando la perovskita comprende más de un catión A, los diferentes cationes A pueden distribuirse en los sitios A de una forma ordenada o desordenada. Cuando la perovskita comprende más de un catión B, los diferentes cationes B pueden distribuirse sobre los sitios B de una forma ordenada o desordenada. Cuando la perovskita comprende más de un anión X, los diferentes aniones X pueden distribuirse en los sitios X de una forma ordenada o desordenada. La simetría de una perovskita que comprende más de un catión A, más de un catión B o más de un catión X, a menudo será menor que la de CaTiO_3 .

Como se menciona en el párrafo precedente, el término "perovskita", como se usa en este documento, se refiere a (a) un material con una estructura cristalina tridimensional relacionada con la de CaTiO_3 o (b) un material que comprende una capa de material, en donde la capa tiene una estructura relacionada con la de CaTiO_3 . Aunque ambas de estas categorías de perovskita pueden usarse en los dispositivos, en algunas circunstancias es preferible usar una perovskita de la primera categoría, (a), es decir una perovskita que tiene una estructura cristalina tridimensional (3D). Tales perovskitas típicamente comprenden una red 3D de celdas unitarias de perovskita sin ninguna separación entre capas. Las perovskitas de la segunda categoría, (b), por otro lado, incluyen perovskitas que tienen una estructura en capas bidimensional (2D). Las perovskitas que tienen una estructura en capas 2D pueden comprender capas de celdas unitarias de perovskita que están separadas por moléculas (intercaladas); un ejemplo de tal perovskita en capas 2D es $[\text{2-(1-ciclohexenil)etilamonio}]_2\text{PbBr}_4$. Las perovskitas en capas 2D tienden a tener altas energías de unión de excitones, lo cual favorece la generación de pares electrón-orificio unidos (excitones), en lugar de portadores de carga libre, bajo fotoexcitación. Los pares de orificios de electrones unidos pueden no ser suficientemente móviles para alcanzar el contacto de tipo p o tipo n donde luego pueden transferirse (ionizarse) y generar carga libre. Consecuentemente, con el fin de generar carga libre, se tiene que superar la energía de unión de excitón, lo cual representa un coste energético para el proceso de generación de carga y da como resultado un menor voltaje en una celda fotovoltaica y una menor eficiencia. Por el contrario, las perovskitas que tienen una estructura cristalina 3D tienden a tener energías de unión de excitones mucho más bajas (en el orden de energía térmica) y por lo tanto pueden generar portadores libres directamente después de la fotoexcitación. Por consiguiente, el semiconductor de perovskita empleado en los dispositivos y procesos es preferiblemente una perovskita de la primera categoría, (a), es decir una perovskita que tiene una estructura cristalina tridimensional. Esto es particularmente preferible cuando el dispositivo optoelectrónico es un dispositivo fotovoltaico.

El material de perovskita empleado en la presente invención es uno que es capaz de absorber luz y generar de esa manera portadores de carga libre. De este modo, la perovskita empleada es un material de perovskita que absorbe luz.

Como apreciará la persona experta, el material de perovskita puede ser una perovskita que actúa como un semiconductor transportador de electrones, de tipo n cuando está fotodopado. Alternativamente, puede ser una perovskita que actúa como un semiconductor transportador de orificios de tipo p cuando está fotodopada. De este modo, la perovskita puede ser de tipo n o de tipo p, o puede ser un semiconductor intrínseco. En realizaciones preferidas, la perovskita empleada es una que actúa como un semiconductor transportador de electrones, de tipo n cuando está fotodopada. El material de perovskita puede exhibir transporte de carga ambipolar, y por lo tanto actuar como semiconductor tanto de tipo n como de tipo p. En particular, la perovskita puede actuar como semiconductor tanto de tipo n como de tipo p dependiendo del tipo de unión formada entre la perovskita y un material adyacente.

Típicamente, el semiconductor de perovskita es un material fotosensibilizante, es decir un material que es capaz de realizar tanto fotogeneración como transporte de carga.

El término "anión mixto", como se usa en este documento, se refiere a un compuesto que comprende al menos dos aniones diferentes. El término "haluro" se refiere a un anión de un elemento seleccionado a partir del Grupo 17 de la Tabla Periódica de los Elementos, es decir, de un halógeno. Típicamente, anión haluro se refiere a un anión fluoruro, un anión cloruro, un anión bromuro, un anión yoduro o un anión astárido.

El término "perovskita de haluro metálico", como se usa en este documento, se refiere a una perovskita, cuya fórmula contiene al menos un catión metálico y al menos un anión haluro. El término "perovskita de haluro organometálico", como se usa en este documento, se refiere a una perovskita de haluro metálico, cuya fórmula contiene al menos un catión orgánico.

El término "material orgánico" toma su significado normal en la técnica. Típicamente, un material orgánico se refiere a un material que comprende uno o más compuestos que comprenden un átomo de carbono. Como lo entendería la

- persona experta, un compuesto orgánico puede comprender un átomo de carbono unido covalentemente a otro átomo de carbono, o a un átomo de hidrógeno, o a un átomo de halógeno, o a un átomo de calcógeno (por ejemplo un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un átomo de selenio, o un átomo de telurio). La persona experta entenderá que el término "compuesto orgánico" típicamente no incluye compuestos que sean predominantemente iónicos tales como carburos, por ejemplo. El término "catión orgánico" se refiere a un catión que comprende carbono. El catión puede comprender elementos adicionales, por ejemplo, el catión puede comprender hidrógeno, nitrógeno u oxígeno. El término "catión inorgánico" se refiere a un catión que no es un catión orgánico. Por defecto, el término "catión inorgánico" se refiere a un catión que no contiene carbono.
- El término "semiconductor", como se usa en este documento, se refiere a un material con una conductividad eléctrica en magnitud intermedia entre la de un conductor y un dieléctrico. Un semiconductor puede ser un semiconductor de tipo n, un semiconductor de tipo p o un semiconductor intrínseco.
- El término "dieléctrico", como se usa en este documento, se refiere a un material que es un aislante eléctrico o un conductor muy pobre de corriente eléctrica. El término dieléctrico por lo tanto excluye materiales semiconductores tales como titania. El término dieléctrico, como se usa en este documento, típicamente se refiere a materiales que tienen una banda prohibida de igual a o mayor que 4.0 eV (La banda prohibida de titania es aproximadamente 3.2 eV).
- El término "tipo n", como se usa en este documento, se refiere a una región, capa o material que comprende un semiconductor extrínseco con una mayor concentración de electrones que orificios. En los semiconductores de tipo n, los electrones son por lo tanto portadores mayoritarios y los orificios son portadores minoritarios, y por lo tanto son materiales transportadores de electrones. El término "región de tipo n", como se usa en este documento, por lo tanto se refiere a una región de uno o más materiales transportadores de electrones (es decir tipo n). De manera similar, el término "capa de tipo n" se refiere a una capa de un material transportador de electrones (es decir un tipo n). Un material transportador de electrones (es decir un tipo n) podría ser un único compuesto transportador de electrones o material elemental, o una mezcla de dos o más compuestos transportadores de electrones o materiales elementales. Un compuesto transportador de electrones o material elemental puede estar no dopado o dopado con uno o más elementos dopantes.
- El término "tipo p", como se usa en este documento, se refiere a una región, capa o material que comprende un semiconductor extrínseco con una mayor concentración de orificios que electrones. En los semiconductores de tipo p, los orificios son los portadores mayoritarios y los electrones son los portadores minoritarios, y por lo tanto son materiales transportadores de orificios. El término "región de tipo p", como se usa en este documento, se refiere por lo tanto a una región de uno o más materiales transportadores de orificios (es decir tipo p). De manera similar, el término "capa de tipo p" se refiere a una capa de un material transportador de orificios (es decir un tipo p). Un material transportador de orificios (es decir un tipo p) podría ser un único compuesto transportador de orificios o material elemental, o una mezcla de dos o más compuestos transportadores de orificios o materiales elementales. Un compuesto transportador de orificios o material elemental puede estar no dopado o dopado con uno o más elementos dopantes.
- El término "banda prohibida", como se usa en este documento, se refiere a la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción en un material. La persona experta puede medir fácilmente la banda prohibida de un material sin experimentación innecesaria.
- El término "capa", como se usa en este documento, se refiere a cualquier estructura que sea sustancialmente laminar en forma (por ejemplo que se extienda sustancialmente en dos direcciones perpendiculares, pero que esté limitada en su extensión en la tercera dirección perpendicular). Una capa puede tener un espesor que varía sobre la extensión de la capa. Típicamente, una capa tiene un espesor aproximadamente constante. El "espesor" de una capa, como se usa en este documento, se refiere al espesor promedio de una capa. El espesor de capas se puede medir fácilmente, por ejemplo usando microscopía, tal como microscopía electrónica de una sección transversal de una película, o mediante perfilometría de superficie por ejemplo usando un perfilómetro de lápiz óptico.
- El término "poroso", como se usa en este documento, se refiere a un material dentro del cual están dispuestos los poros. De este modo, por ejemplo, en un material poroso los poros son volúmenes dentro del cuerpo del material donde no hay material. Los poros individuales pueden ser del mismo tamaño o diferentes tamaños. El tamaño de los poros se define como el "tamaño de poro". El tamaño límite de un poro, para la mayoría de los fenómenos en los cuales se involucran sólidos porosos, es el de su dimensión más pequeña que, en ausencia de cualquier precisión adicional, se denomina como el ancho del poro (es decir el ancho de poro en forma de rendija, el diámetro de un poro cilíndrico o esférico, etc.). Para evitar un cambio engañoso en escala cuando se comparan poros cilíndricos y en forma de rendija, se debe usar el diámetro de un poro cilíndrico (en lugar de su longitud) como su "ancho de poro" (Rouquerol, J. et al, (1994) Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 66(8)). Las siguientes distinciones y definiciones fueron adoptadas en documentos anteriores de IUPAC (J. Haber. (1991) Manual on catalizador characterization (Recommendations 1991). Pure and Applied Chemistry.): microporos tienen anchos (es decir tamaños de poro) menores que 2 nm; Mesoporos tienen anchos (es decir tamaños de poro) de desde 2 nm a 50 nm; y Macroporos tienen anchos (es decir tamaños de poro) de más de 50 nm. Además, se puede considerar que los nanoporos tienen anchos (es decir tamaños de poro) de menos de 1 nm.

Los poros en un material pueden incluir poros "cerrados" así como poros abiertos. Un poro cerrado es un poro en un material que es una cavidad no conectada, es decir un poro que está aislado dentro del material y no está conectado a ningún otro poro y que por lo tanto no se puede acceder por un fluido al cual está expuesto el material. Un "poro abierto" por otro lado, sería accesible mediante tal fluido. Los conceptos de porosidad abierta y cerrada se analizan en detalle en J. Rouquerol et al.

Por lo tanto, la porosidad abierta se refiere a la fracción del volumen total del material poroso en la cual efectivamente podría tener lugar el flujo de fluido. Por lo tanto excluye los poros cerrados. El término "porosidad abierta" es intercambiable con los términos "porosidad conectada" y "porosidad efectiva", y en la técnica comúnmente se reduce simplemente a "porosidad". El término "sin porosidad abierta", como se usa en este documento, se refiere por lo tanto a un material sin porosidad efectiva. De este modo, un material sin porosidad abierta típicamente no tiene macroporos ni mesoporos. Sin embargo, un material sin porosidad abierta puede comprender microporos y nanoporos. Tales microporos y nanoporos típicamente son demasiado pequeños para tener un efecto negativo en un material para el cual se desea una baja porosidad.

Además, los materiales policristalinos son sólidos que están compuestos de un número de cristalitos o granos separados, con límites de grano en la interfaz entre dos cualesquiera cristalitos o granos en el material. Un material policristalino por lo tanto puede tener tanto porosidad interpartícula/intersticial como porosidad intrapartícula/interna. Los términos "porosidad interpartícula" y "porosidad intersticial", como se usan en este documento, se refieren a poros entre los cristalitos o granos del material policristalino (es decir los límites de granos), mientras que los términos "porosidad intrapartículas" y "porosidad interna", como se usan en este documento, se refieren a poros dentro de los cristalitos o granos individuales del material policristalino. Por el contrario, un material monocristalino o de único cristal es un sólido en el cual la red cristalina es continua e ininterrumpida a lo largo del volumen del material, de tal manera que no hay límites de grano ni porosidad interpartícula/intersticial.

El término "capa compacta", como se usa en este documento, se refiere a una capa sin mesoporosidad o macroporosidad. Una capa compacta a veces puede tener microporosidad o nanoporosidad.

El término "material de almacén", como se usa en este documento, se refiere por lo tanto a un material que es capaz de actuar como un soporte para un material adicional. El término "material de almacén poroso", como se usa en este documento, se refiere por lo tanto a un material que es en sí mismo poroso, y que es capaz de actuar como un soporte para un material adicional.

El término "transparente", como se usa en este documento, se refiere a un material u objeto que permite que la luz pase a través casi sin perturbaciones de tal manera que los objetos detrás se puedan ver claramente. El término "semitransparente", como se usa en este documento, por lo tanto se refiere a un material u objeto que tiene una transmisión (alterna y equivalentemente denominada como una transmitancia) a la luz intermedia entre un material u objeto transparente y un material u objeto opaco. Típicamente, un material transparente tendrá una transmisión promedio de luz de alrededor de 100%, o desde 90 a 100%. Típicamente, un material opaco tendrá una transmisión promedio de luz de alrededor de 0%, o desde 0 a 5%. Un material u objeto semitransparente tendrá típicamente una transmisión promedio de luz de desde 10 a 90%, típicamente 40 a 60%. A diferencia de muchos objetos translúcidos, los objetos semitransparentes típicamente no distorsionan ni desenfocan las imágenes. La transmisión de luz se puede medir usando métodos rutinarios, por ejemplo comparando la intensidad de la luz incidente con la intensidad de la luz transmitida.

El término "electrodo", como se usa en este documento, se refiere a un material u objeto conductor a través del cual la corriente eléctrica entra o sale de un objeto, sustancia, o región. El término "electrodo negativo", como se usa en este documento, se refiere a un electrodo a través del cual los electrones dejan un material u objeto (es decir un electrodo recolector de electrones). Un electrodo negativo típicamente se denomina como un "ánodo". El término "electrodo positivo", como se usa en este documento, se refiere a un electrodo a través del cual los orificios dejan un material u objeto (es decir un electrodo recolector de orificios). Un electrodo positivo típicamente se denomina como un "cátodo". Dentro de un dispositivo fotovoltaico, los electrones fluyen desde el electrodo/cátodo positivo al electrodo/ánodo negativo, mientras que los orificios fluyen desde el electrodo/ánodo negativo al electrodo/cátodo positivo.

El término "electrodo frontal", como se usa en este documento, se refiere al electrodo provisto en ese lado o superficie de un dispositivo fotovoltaico que está previsto que esté expuesto a la luz solar. Por lo tanto típicamente se requiere que el electrodo frontal sea transparente o semitransparente para permitir que la luz pase a través del electrodo hasta las capas fotoactivas proporcionadas debajo del electrodo frontal. El término "electrodo posterior", como se usa en este documento, por lo tanto se refiere al electrodo provisto en ese lado o superficie de un dispositivo fotovoltaico que es opuesto al lado o superficie que está previsto que esté expuesto a la luz solar.

El término "transportador de carga" se refiere a una región, capa o material a través del cual un portador de carga (es decir una partícula que porta una carga eléctrica), se libre de moverse. En los semiconductores, los electrones actúan como portadores móviles de carga negativa y los orificios actúan como cargas móviles positivas. El término

"transportador de electrones" por lo tanto se refiere a una región, capa o material a través del cual los electrones pueden fluir fácilmente y que típicamente reflejará orificios (siendo un orificio la ausencia de un electrón que se considera como un portador móvil de carga positiva en un semiconductor). Por el contrario, el término "transportador de orificios" se refiere a una región, capa o material a través del cual los orificios pueden fluir fácilmente y que típicamente reflejará electrones.

El término "que consiste esencialmente en" se refiere a una composición que comprende los componentes de los cuales consiste esencialmente así como otros componentes, siempre que los otros componentes no afecten materialmente las características esenciales de la composición. Típicamente, una composición que consiste esencialmente en ciertos componentes comprenderá más que o igual a 95% en peso de esos componentes o más que o igual a 99% en peso de esos componentes.

El término "compuesto volátil", como se usa en este documento, se refiere a un compuesto que se retira fácilmente por evaporación o descomposición. Por ejemplo, un compuesto que se retira fácilmente por evaporación o descomposición a una temperatura de menos de o igual a 150°C, o por ejemplo a una temperatura de menos de o igual a 100°C, sería un compuesto volátil. "Compuesto volátil" también incluye compuestos que se retiran fácilmente por evaporación a través de productos de descomposición. De este modo, un compuesto volátil X puede evaporarse fácilmente a través de evaporación de moléculas de X, o un compuesto volátil X puede evaporarse fácilmente descomponiéndose para formar dos compuestos Y y Z que se evaporan fácilmente. Por ejemplo, las sales de amonio pueden ser compuestos volátiles, y pueden ya sea evaporarse como moléculas de la sal de amonio o como productos de descomposición, por ejemplo amonio y un compuesto de hidrógeno (por ejemplo un haluro de hidrógeno). De este modo, un compuesto volátil X puede tener una presión de vapor relativamente alta (por ejemplo mayor que o igual a 500 Pa) o puede tener una presión de descomposición relativamente alta (por ejemplo mayor que o igual a 500 Pa para uno o más de los productos de descomposición), que también puede denominarse como una presión de disociación.

El término "rugosidad", como se usa en este documento, se refiere a la textura de una superficie o borde y la extensión en que es desigual o irregular (y por lo tanto carece de suavidad o regularidad). La rugosidad de una superficie se puede cuantificar mediante cualquier medida de las desviaciones de la superficie en una dirección que típicamente es normal a la superficie promedio. Como una medida de rugosidad, la rugosidad promedio o rugosidad media (R_a) es la media aritmética de los valores absolutos de todas las desviaciones de una línea recta dentro de una longitud de referencia o de muestreo especificada del perfil de superficie. Como una medida alternativa de rugosidad, la rugosidad de raíz cuadrática media (R_{rms} o R_q) es la raíz cuadrática media de los valores de todas las desviaciones de una línea recta dentro de una longitud de referencia o de muestreo especificada del perfil de superficie.

El término "bifacial", como se usa en este documento, se refiere a un dispositivo fotovoltaico/celda solar/subcelda que puede recolectar luz y generar electricidad a través de ambas de sus caras; la cara expuesta al sol, frontal y la cara posterior. Los dispositivos/celdas bifaciales logran una ganancia de potencia haciendo uso de luz difusa y reflejada así como luz solar directa. Por el contrario, el término "monofacial" se refiere a un dispositivo fotovoltaico/celda solar/subcelda que solo puede recolectar luz y generar electricidad a través de su cara expuesta al sol, frontal.

El término "conforme", como se usa en este documento, se refiere a un objeto que es sustancialmente igual en forma como otro objeto. Una "capa conforme", como se usa en este documento, se refiere por lo tanto a una capa de material que se ajusta a los contornos de la superficie sobre la cual se forma la capa. En otras palabras, la morfología de la capa es de tal manera que el espesor de la capa es aproximadamente constante a través de la mayor parte de la interfaz entre la capa y la superficie sobre la cual se forma la capa.

Estructura de dispositivo - general

La figura 1 ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico multiunión monolíticamente integrado 100 que comprende una primera/superior subcelda 110 que comprende una región fotoactiva que comprende un material de perovskita, mientras que la segunda/inferior subcelda 120 comprende una heterounión de silicio (SHJ). El dispositivo fotovoltaico multiunión 100 tiene una estructura monolíticamente integrada y por lo tanto comprende solo dos electrodos, un frontal/primer electrodo 101 y un posterior/segundo electrodo 102, con la primera/superior subcelda 110 y la segunda/inferior subcelda 120 dispuestas entre estos dos electrodos. En particular, la primera subcelda 110 está en contacto con el primer/frontal electrodo 101 y la segunda subcelda 120 está en contacto con el segundo/posterior electrodo 102. El dispositivo fotovoltaico multiunión monolíticamente integrado 100 típicamente también comprende una rejilla metálica en la superficie superior del frontal/primer electrodo 101 como un contacto superior (no se muestra). A modo de ejemplo, el contacto superior podría estar provisto de una rejilla o dedos metálicos producidos mediante serigrafía de una pasta de plata y/o cobre.

Además, como la estructura monolíticamente integrada comprende solo dos electrodos, la primera y segunda subceldas 110, 120 entonces se conectan entre sí mediante una región intermedia 130 que comprende una o más capas de interconexión. Por ejemplo, las capas de interconexión pueden comprender cualquiera de una capa de recombinación y una unión de túnel. En un dispositivo fotovoltaico multiunión monolíticamente integrado las subceldas

individuales están conectadas eléctricamente en serie, lo cual da como resultado la necesidad de una capa de recombinación o una unión de túnel y una coincidencia de corriente entre las subceldas.

El material de perovskita en la región fotoactiva de la primera subcelda 110 está configurado para funcionar como un absorbente de luz (es decir fotosensibilizador) dentro de la región fotoactiva. Como la subcelda superior en un dispositivo de multiunión, el material de perovskita por lo tanto tiene preferiblemente una banda prohibida desde 1.50 eV a 1.75 eV, y más preferiblemente desde 1.65 eV a 1.70 eV. La segunda subcelda que comprende la heterounión de silicio (SHJ) tiene entonces preferiblemente una banda prohibida de alrededor de 1.1 eV.

Además, el material de perovskita en la región fotoactiva de la primera subcelda 110 también puede configurarse para proporcionar transporte de carga. En este sentido, los materiales de perovskita son capaces de actuar no solo como absorbente de luz (es decir fotosensibilizador) sino también como un material semiconductor (transportador de carga) de tipo n, tipo p o intrínseco (tipo i). Un material de perovskita por lo tanto puede actuar tanto como un fotosensibilizador y como el material semiconductor de tipo n. El material de perovskita por lo tanto puede asumir las funciones tanto de absorción de luz como de transporte de carga a larga distancia.

La figura 2 ilustra esquemáticamente un ejemplo de la segunda/inferior subcelda 120 que comprende una heterounión de silicio (SHJ). En este sentido, el término heterounión de silicio (SHJ) se refiere a una heterounión de silicio amorfo/silicio cristalino que hace uso de una oblea de silicio cristalino (c-Si) 121 como un absorbente fotoactivo y películas delgadas de silicio amorfo (a-Si) 122, 123, 124, 125 para la formación de uniones y pasivación de superficies. Una heterounión de silicio (SHJ) a veces también se denomina como una heterounión con capa delgada intrínseca (HIT) cuando cualquier capa delgada de silicio amorfo intrínseco (a-Si) está presente como capas de pasivación/amortiguación. Una heterounión de silicio (SHJ) por lo tanto comprende típicamente un emisor de a-Si de tipo p 122, una capa de pasivación/amortiguación de a-Si intrínseca 123, un absorbente fotoactivo de c-Si de tipo n 121, otra capa de pasivación/amortiguación de a-Si intrínseca 124, y una capa de campo de superficie posterior (BSF) hecha de a-Si de tipo n 125. Opcionalmente, una heterounión de silicio (SHJ) puede comprender además una capa de un óxido conductor transparente (TCO) (por ejemplo ITO) 126 entre la capa de campo de superficie posterior (BSF) 125 y el electrodo posterior 102. Cuando está presente, esta capa posterior de TCO ayuda a maximizar la respuesta infrarroja aumentando la reflectancia interna en la superficie posterior.

El uso de una heterounión de silicio (SHJ) como la segunda/inferior subcelda 120 tiene un número de ventajas. En primer lugar, se ha demostrado que las celdas solares de unión única basadas en tecnología de heterounión de silicio (SHJ) logran eficiencias récord de conversión de energía de más de 25%, lo cual maximiza el potencial de un dispositivo de multiunión que comprende una celda de heterounión de silicio (SHJ) para lograr altas eficiencias. En segundo lugar, como la heterounión de silicio (SHJ) hace uso de un absorbente fotoactivo de c-Si de tipo n 121 con un emisor de a-Si de tipo p 122, la formación de la primera subcelda 110 basada en perovskita en la segunda subcelda 120 como un sustrato se inicia mediante la deposición de las capas de tipo n seguida de la deposición secuencial del material de perovskita y las capas de tipo p, que los presentes inventores han encontrado que tiene ventajas cuando se procesa un dispositivo fotovoltaico multiunión de perovskita sobre silicio monolíticamente integrado. Las figuras 3a a 3f entonces ilustran esquemáticamente diversos ejemplos de la primera/superior subcelda 110 que comprende un material de perovskita fotoactiva.

En las figuras 3a y 3b, la primera/superior subcelda 110 del dispositivo fotovoltaico 100 comprende una región porosa 114, en donde la región porosa 114 comprende una capa del material de perovskita 113 de fórmula (I) que no cae dentro de la invención reivindicada y que está en contacto con un material de armazón poroso 115 que está dispuesto entre una región de tipo n 111 y una región de tipo p 112. En estas estructuras, la capa del material de perovskita 113 se proporciona como un recubrimiento sobre el material de armazón poroso 115, formando de esa manera una capa sustancialmente conforme sobre la superficie del armazón poroso, de tal manera que el material de perovskita 113 esté dispuesto dentro de los poros del armazón poroso. La región de tipo p 112 comprende un material transportador de carga que luego llena los poros de la región porosa 114 (es decir los poros del armazón poroso recubierto de perovskita) y forma una capa de protección sobre el material poroso. En este sentido, la capa de protección de material transportador de carga consiste en una capa del material transportador de carga sin porosidad abierta.

En la figura 3a, la primera/superior subcelda 110 ilustrada tiene lo que se ha denominado como una arquitectura de celda absorbente extremadamente delgada (ETA) en la cual se proporciona una capa extremadamente delgada del material de perovskita que absorbe luz en la interfaz entre semiconductores nanoestructurados, interpenetrantes de tipo n (por ejemplo TiO₂) y de tipo p (por ejemplo HTM). En esta disposición, el material de armazón poroso 115 dentro de la primera/superior subcelda 110 comprende un material semiconductor/transportador de carga.

En la figura 3b, la primera/superior subcelda 110 ilustrada tiene lo que se ha denominado como una arquitectura de celda solar mesosuperestructurada (MSSC) en la cual se proporciona una capa extremadamente delgada del material de perovskita que absorbe luz sobre un material de armazón aislante mesoporoso. En esta disposición, el material de armazón poroso 115 dentro de la primera/superior subcelda 110 comprende un material dieléctrico (por ejemplo Al₂O₃).

En la figura 3c, la primera/superior subcelda 110 que comprende una capa del material de perovskita 113 de fórmula (I) sin porosidad abierta no cae dentro de la invención reivindicada. Como se describió anteriormente, un material sin

porosidad abierta típicamente no tiene macroporos ni mesoporos, pero puede tener microporos y nanoporos (y por lo tanto puede tener poros intercrystalinos). La capa de material de perovskita 113 por lo tanto forma una heterounión plana con una o ambas de la región de tipo n 111 y la región de tipo p 112. Cualquiera de la región de tipo n 111 o la región de tipo p 112 puede estar dispuesta en la capa del material de perovskita 113 sin porosidad abierta. A este respecto, como la capa del material de perovskita 113 es sin porosidad abierta, ningún material de tipo n o de tipo p se infiltra en el material de perovskita para formar una heterounión masiva; más bien forma una heterounión plana con el material de perovskita. Típicamente, la capa del material de perovskita 113 sin porosidad abierta está en contacto tanto con la región de tipo n como con la región de tipo p, y por lo tanto forma una heterounión plana tanto con la región de tipo n como con la región de tipo p.

En la figura 3c, la primera/superior subcelda 110 ilustrada tiene por lo tanto una arquitectura de dispositivo de heterounión plana de película delgada en la cual se proporciona una capa delgada sólida del material de perovskita que absorbe luz entre capas planas de semiconductores de tipo n (por ejemplo TiO_2) y tipo p (por ejemplo HTM). En esta disposición, el dispositivo no incluye un material de almacén poroso.

Las figuras 3d, 3e, y 3f ilustran entonces ejemplos de la primera/superior subcelda 110 que son similares a las ilustradas en las figuras 3a y 3b; sin embargo, en lugar de que el material de perovskita 113 forme una capa sustancialmente conforme sobre la superficie del material de almacén poroso 115, el material de almacén poroso 115 es infiltrado por el material de perovskita 113. El material de perovskita 113 por lo tanto llena los poros del material de almacén poroso 115 y forma lo que puede considerarse que es una heterounión masiva con el material de almacén poroso 115. En algunos ejemplos, el material de perovskita 113 también forma una capa de protección 116 del material de perovskita sobre el material de almacén poroso 115. Típicamente, la capa de protección 116 consiste en una capa del material de perovskita sin porosidad abierta y, en algunos ejemplos, forma una heterounión plana con una región transportadora de carga dispuesta sobre el material de perovskita.

En la figura 3d, el material de perovskita 113 se infiltra completamente en el tipo n nanoestructurado (por ejemplo TiO_2) y forma una heterounión plana con los semiconductores de tipo p (por ejemplo HTM). En esta disposición, el material de almacén poroso 115 dentro de la primera/superior subcelda 110 comprende un material semiconductor/transportador de carga.

En la figura 3e, la primera/superior subcelda 110 ilustrada es sustancialmente la misma que la ilustrada en la figura 3d; sin embargo, incluye solo una región de transporte de carga. A este respecto, se ha demostrado que se pueden formar dispositivos fotovoltaicos funcionales que comprenden una perovskita fotoactiva sin ningún material transportador de orificios, de tal manera que la perovskita fotoactiva esté en contacto directo con un electrodo y/o una capa metálica (véase Etgar, L., Gao, P. & Xue, Z., 2012. Mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction solar cells. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134 (42), pp 17396-17399). En tales dispositivos, la perovskita fotoactiva asume las funciones tanto de recolector de luz como transportador de orificios, de tal manera que un material transportador de orificios adicional es redundante. Por lo tanto la primera/superior subcelda 110 de la figura 3e no incluye una región de tipo p, mientras que el material de perovskita 113 se infiltra completamente en el material nanoestructurado de tipo n (por ejemplo TiO_2).

En la figura 3f, la primera/superior subcelda 110 ilustrada es similar a la ilustrada en la figura 3b; sin embargo, el material de perovskita 113 se infiltra completamente en el material de almacén aislante mesoporoso (Al_2O_3) y forma una heterounión plana con los semiconductores de tipo p (por ejemplo HTM).

En una estructura alternativa, la región fotoactiva puede comprender una capa del material de perovskita de fórmula (I) en donde el material de perovskita es en sí mismo poroso y que no cae dentro de la invención reivindicada. Luego un material transportador de carga llena los poros de la región porosa del material de perovskita y forma una capa de protección sobre el material de perovskita poroso. En este sentido, la capa de protección de material transportador de carga consiste en una capa del material transportador de carga sin porosidad abierta.

La figura 4 ilustra esquemáticamente un ejemplo de un dispositivo fotovoltaico multiunión monolíticamente integrado 100 en el cual la primera/superior subcelda 110 comprende una región fotoactiva en la cual el material de perovskita fotoactiva 113 se proporciona como una capa plana. En el ejemplo de la figura 4, la región fotoactiva de la primera subcelda 110 comprende una región de tipo n 111 que comprende al menos una capa de tipo n, una región de tipo p 112 que comprende al menos una capa de tipo p, y la capa plana del material de perovskita 113 dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p. La primera y segunda subceldas 110, 120 se conectan entonces entre sí mediante una región intermedia 130 que comprende una capa de interconexión.

En esta disposición, se considera que la capa plana de material de perovskita 113 que es sin porosidad abierta 113. Como se describió anteriormente, un material sin porosidad abierta típicamente no tiene macroporos ni mesoporos, pero puede tener microporos y nanoporos (y por lo tanto puede tener poros intercrystalinos). A este respecto, como la capa del material de perovskita 113 es sin porosidad abierta, ningún material de tipo n o tipo p se infiltra en el material de perovskita para formar una heterounión masiva; más bien forma una heterounión plana con el material de perovskita. Típicamente, la capa del material de perovskita 113 sin porosidad abierta está en contacto tanto con la región de tipo n como con la región de tipo p, y por lo tanto forma una heterounión plana tanto con la región de tipo n

como con la región de tipo p. Por lo tanto se puede describir que la primera subcelda 110 tiene una arquitectura de heterounión plana (similar a la de la primera subcelda 110 descrita anteriormente e ilustrada en la figura 3c).

Como se anotó anteriormente, dado que la segunda/inferior subcelda 120 comprende una heterounión de silicio (SHJ) en la cual el absorbente fotoactivo es c-Si de tipo n 121 y el emisor es a-Si de tipo p 122, la primera/superior subcelda 110 del dispositivo fotovoltaico multiunión 100 está dispuesta de tal manera que la región de tipo n 111 es adyacente a la segunda subcelda 120. En otras palabras, la región de tipo n 111 está al lado de la segunda subcelda 120 y por lo tanto está más cerca de la segunda subcelda 120 que la región de tipo p 112. En particular, es la región de tipo n 111 de la primera subcelda 110 la que entra en contacto con la región intermedia 130 que conecta la primera subcelda 110 a la segunda subcelda 120. La región de tipo p 112 de la primera subcelda 110 está por lo tanto en contacto con el primer electrodo 101. El frontal/primer electrodo 101 por lo tanto funciona como un electrodo positivo (recolector de orificios), mientras que el segundo/posterior electrodo 102 funciona como un electrodo negativo (recolector de electrones).

En los dispositivos fotovoltaicos multiunión descritos anteriormente, la región de tipo p de la primera subcelda comprende una o más capas de tipo p. A menudo, la región de tipo p es una capa de tipo p, es decir una única capa de tipo p. En otros ejemplos, sin embargo, la región de tipo p puede comprender una capa de tipo p y una capa de bloqueo de excitones o capa de bloqueo de electrones de tipo p. Si la banda de valencia (o niveles de energía de orbitales moleculares ocupados más altos) de la capa de bloqueo de excitones está estrechamente alineada con la banda de valencia del material fotoactivo, entonces los orificios pueden pasar desde el material fotoactivo hacia y a través de la capa de bloqueo de excitones, o a través de la capa de bloqueo de excitones y en el material fotoactivo, y a esto se denomina una capa de bloqueo de excitones de tipo p. Un ejemplo de tal es tris[4-(5-feniltiofen-2-il)fenil]amina, como se describe en Masaya Hirade, y Chihaya Adachi, "Small molecular organic photovoltaic cells with exciton blocking layer at anode interface for improved device performance" Appl. Phys. Lett. 99, 153302 (2011).

Una capa de tipo p es una capa de un material transportador de orificios (es decir un tipo p). El material de tipo p puede ser un único compuesto o material elemental de tipo p, o una mezcla de dos o más compuestos o materiales elementales de tipo p, que pueden estar no dopados o dopados con uno o más elementos dopantes.

Una capa de tipo p puede comprender un material de tipo p inorgánico o uno orgánico. Típicamente, la región de tipo p comprende una capa de un material orgánico de tipo p.

Los materiales de tipo p adecuados pueden seleccionarse a partir de transportadores de orificios poliméricos o moleculares. La capa de tipo p empleada en el dispositivo fotovoltaico de la invención puede comprender por ejemplo espiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-metoxifenilamina)9,9'-espirobifluoreno)), P3HT (poli(3-hexiltiofeno)), PCPDTBT (Poli[2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil[4,4-bis(2-etilhexil)-4H-ciclopenta[2,1-b:3,4-b']ditiófen-2,6-diil]]), PVK (poli(N-vinilcarbazol)), HTM-TFSI (bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazolio), Li-TFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio) o tBP (tert-butilpiridina). La región de tipo p puede comprender nanotubos de carbono. Usualmente, el material de tipo p se selecciona a partir de espiro-OMeTAD, P3HT, PCPDTBT y PVK. Preferiblemente, la región de tipo p consiste en una capa de tipo p que comprende espiro-MeOTAD.

Una capa de tipo p puede comprender por ejemplo espiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-metoxifenilamina)9,9'-espirobifluoreno)), P3HT (poli(3-hexiltiofeno)), PCPDTBT (Poli[2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil[4,4-bis(2-etilhexil)-4H-ciclopenta[2,1-b:3,4-b']ditiófen-2,6-diil]]), o PVK (poli(N-vinilcarbazol)).

Los materiales de tipo p adecuados también incluyen transportadores de orificios moleculares, transportadores de orificios poliméricos y transportadores de orificios de copolímero. El material de tipo p puede ser por ejemplo un material transportador de orificios moleculares, un polímero o copolímero que comprende una o más de las siguientes unidades estructurales: tiofenilo, fenelenilo, ditiazolilo, benzotiazolilo, dicetopirrololpirrolilo, etoxiditiofenilo, amino, trifenilamino, carbozolilo, etilendioxitiofenilo, dioxitiofenilo, o fluorenilo. De este modo, una capa de tipo p empleada en el dispositivo fotovoltaico de la invención puede comprender por ejemplo cualquiera de los materiales, polímeros o copolímeros transportadores de orificios moleculares antes mencionados.

Los materiales de tipo p adecuados también incluyen m-MTDATA (4,4',4''-tris(metilfenilfenilamino)trifenilamina), MeOTPD (N,N,N',N'-tetrakis(4-metoxifenil)-bencidina), BP2T (5,5'-di(bifenil-4-il)-2,2'-bitiofeno), Di-NPB (N,N'-Di-[(1-naftil)-N,N'-difenil]-1,1'-bifenil)-4,4'-diamina), α -NPB (N,N'-di(naftalen-1-il)-N,N'-difenil-bencidina), TNATA (4,4',4''-tris-(N-(naftilen-2-il)-N-fenilamina)trifenilamina), BPAPF (9,9-bis[4-(N,N-bis-bifenil-4-il-amino)fenil]-9H-fluoreno), espiro-NPB (N2,N7-Di-1-naftalenil-N2,N7-difenil-9,9'-espirobil[9H-fluoreno]-2,7-diamina), 4P-TPD (4,4-bis-(N,N-difenilamino)-tetrafenilo), PEDOT:PSS y espiro-OMeTAD.

Una capa de tipo p puede estar dopada, por ejemplo con tertbutilpiridina y LiTFSI. Se puede dopar una capa de tipo p para aumentar la densidad de orificios. Una capa de tipo p puede por ejemplo estar dopada con NOBF₄ (tetrafluoroborato de nitrosonio), para aumentar la densidad de orificios.

En otros ejemplos, una capa de tipo p puede comprender un transportador de orificios inorgánicos. Por ejemplo, una capa de tipo p puede comprender un transportador de orificios inorgánico que comprende un óxido de níquel, vanadio,

cobre o molibdeno; CuI, CuBr, CuSCN, Cu₂O, CuO o CIS; una perovskita; Si amorfo; un semiconductor de tipo p de grupo IV, un semiconductor de tipo p de grupo III-V, un semiconductor de tipo p del grupo II-VI, un semiconductor de tipo p de grupo I-VII, un semiconductor de tipo p de grupo IV-VI, un semiconductor de tipo p de grupo V-VI, y un semiconductor de tipo p de grupo II-V, cuyo material inorgánico puede estar dopado o no dopado. Una capa de tipo p puede ser una capa compacta de dicho transportador de orificios inorgánicos.

Una capa de tipo p puede comprender por ejemplo un transportador de orificios inorgánico que comprende un óxido de níquel, vanadio, cobre o molibdeno; CuI, CuBr, CuSCN, Cu₂O, CuO o CIS; Si amorfo; un semiconductor de tipo p de grupo IV, un semiconductor de tipo p de grupo III-V, un semiconductor de tipo p de grupo II-VI, un semiconductor de tipo p de grupo I-VII, un semiconductor de tipo p de grupo IV-VI, un semiconductor de tipo p de grupo V-VI, y un semiconductor de tipo p de grupo II-V, cuyo material inorgánico puede estar dopado o no dopado. Una capa de tipo p puede comprender por ejemplo un transportador de orificios inorgánico seleccionado a partir de CuI, CuBr, CuSCN, Cu₂O, CuO y CIS. Una capa de tipo p puede ser una capa compacta de dicho transportador de orificios inorgánicos.

La región de tipo p puede tener un espesor de desde 50 nm a 1000 nm. Por ejemplo, la región de tipo p puede tener un espesor de desde 50 nm a 500 nm, o desde 100 nm a 500 nm. En los dispositivos fotovoltaicos multiunión descritos anteriormente, la región de tipo p 112 de la primera subcelda tiene preferiblemente un espesor desde 200 nm a 300 nm, y más preferiblemente de aproximadamente 250 nm.

En el dispositivo fotovoltaico multiunión descrito anteriormente, la región de tipo n de la primera subcelda comprende una o más capas de tipo n. A menudo, la región de tipo n es una capa de tipo n, es decir una única capa de tipo n. En otros ejemplos, sin embargo, la región de tipo n puede comprender una capa de tipo n y una capa de bloqueo de excitones o capa de bloqueo de orificios de tipo n separada.

Una capa de bloqueo de excitones es un material que es de una banda prohibida más amplia que el material fotoactivo, pero que tiene ya sea su banda de conducción o banda de valencia estrechamente coincidente con las del material fotoactivo. Si la banda de conducción (o niveles de energía orbitales moleculares desocupados más bajos) de la capa de bloqueo de excitones están estrechamente alineados con la banda de conducción del material fotoactivo, entonces los electrones pueden pasar desde el material fotoactivo hacia y a través de la capa de bloqueo de excitones, o a través de la capa de bloqueo de excitones y en el material fotoactivo, y a esto se denomina una capa de bloqueo de excitones de tipo n. Un ejemplo de tal es batocuproína (BCP), como se describe en P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest, "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells" J. Appl. Phys. 93, 3693 (2001) y Masaya Hirade, y Chihaya Adachi, "Small molecular organic photovoltaic cells with exciton blocking layer at anode interface for improved device performance" Appl. Phys. Lett. 99, 153302 (2011)}.

Una capa de tipo n es una capa de un material transportador de electrones (es decir un tipo n). El material de tipo n puede ser un único compuesto o material elemental de tipo n, o una mezcla de dos o más compuestos o materiales elementales de tipo n, que pueden estar no dopados o dopados con uno o más elementos dopantes.

Una capa de tipo n empleada puede comprender un material de tipo n inorgánico o uno orgánico.

Un material inorgánico de tipo n adecuado puede seleccionarse a partir de un óxido metálico, un sulfuro metálico, un seleniuro metálico, un telururo metálico, una perovskita, Si amorfo, un semiconductor de grupo IV de tipo n, un semiconductor de grupo III-V de tipo n, un semiconductor de grupo II-VI de tipo n, un semiconductor de grupo I-VII de tipo n, un semiconductor de grupo IV-VI de tipo n, un semiconductor de grupo V-VI de tipo n, y un semiconductor de grupo II-V de tipo n, cualquiera de los cuales puede estar dopado o no dopado.

El material de tipo n puede seleccionarse a partir de un óxido metálico, un sulfuro metálico, un seleniuro metálico, un telururo metálico, Si amorfo, un semiconductor de grupo IV de tipo n, un semiconductor de grupo III-V de tipo n, semiconductor de grupo II-VI de tipo n, un semiconductor de grupo I-VII de tipo n, un semiconductor de grupo IV-VI de tipo n, un semiconductor de grupo V-VI de tipo n, y un semiconductor de grupo II-V de tipo n, cualquiera de los cuales puede estar dopado o no dopado.

Más típicamente, el material de tipo n se selecciona a partir de un óxido metálico, un sulfuro metálico, un seleniuro metálico, y un telururo metálico.

De este modo, una capa de tipo n puede comprender un material inorgánico seleccionado a partir de óxido de titanio, estaño, zinc, niobio, tantalio, tungsteno, indio, galio, neodimio, paladio, o cadmio, o un óxido de una mezcla de dos o más de dichos metales. Por ejemplo, una capa de tipo n puede comprender TiO₂, SnO₂, ZnO, Nb₂O₅, Ta₂O₅, WO₃, W₂O₅, In₂O₃, Ga₂O₃, Nd₂O₃, PbO, o CdO.

Otros materiales de tipo n adecuados que pueden emplearse incluyen sulfuros de cadmio, estaño, cobre, o zinc, incluyendo sulfuros de una mezcla de dos o más de dichos metales. Por ejemplo, el sulfuro puede ser FeS₂, CdS, ZnS, SnS, BiS, SbS, o Cu₂ZnSnS₄.

Una capa de tipo n puede comprender por ejemplo un seleniuro de cadmio, zinc, indio, o galio o un seleniuro de una mezcla de dos o más de dichos metales; o un telururo de cadmio, zinc, cadmio o estaño, o un telururo de una mezcla de dos o más de dichos metales. Por ejemplo, el seleniuro puede ser Cu(In,Ga)Se_2 . Típicamente, el telururo es un telururo de cadmio, zinc, cadmio o estaño. Por ejemplo, el telururo puede ser CdTe .

Una capa de tipo n puede comprender por ejemplo un material inorgánico seleccionado a partir de óxido de titanio, estaño, zinc, niobio, tantalio, tungsteno, indio, galio, neodimio, paladio, cadmio, o un óxido de una mezcla de dos o más de dichos metales; un sulfuro de cadmio, estaño, cobre, zinc o un sulfuro de una mezcla de dos o más de dichos metales; un seleniuro de cadmio, zinc, indio, galio o un seleniuro de una mezcla de dos o más de dichos metales; o un telururo de cadmio, zinc, cadmio o estaño, o un telururo de una mezcla de dos o más de dichos metales.

Ejemplos de otros semiconductores que pueden ser materiales de tipo n adecuados, por ejemplo si están dopados con n, incluyen semiconductores elementales o compuestos de grupo IV; Si amorfo; semiconductores de grupo III-V (por ejemplo arseniuro de galio); semiconductores de grupo II-VI (por ejemplo seleniuro de cadmio); semiconductores de grupo I-VII (por ejemplo cloruro de cuproso); semiconductores de grupo IV-VI (por ejemplo seleniuro de plomo); semiconductores de grupo V-VI (por ejemplo telururo de bismuto); y semiconductores de grupo II-V (por ejemplo arseniuro de cadmio).

Típicamente, la capa de tipo n comprende TiO_2 .

Cuando una capa de tipo n es un material inorgánico, por ejemplo TiO_2 o cualquiera de los otros materiales enumerados anteriormente, puede ser una capa compacta de dicho material inorgánico. Preferiblemente la capa de tipo n es una capa compacta de TiO_2 .

También se pueden emplear otros materiales de tipo n, incluyendo materiales transportadores de electrones orgánicos y poliméricos, y electrolitos. Ejemplos adecuados incluyen, pero no se limitan a un fullereno o un derivado de fullereno, un material orgánico transportador de electrones que comprende perileno o un derivado del mismo, o poli[[N,N0-bis(2-octildodecil)-naftaleno-1,4,5,8-bis(dicarboximida)-2,6-diil]-alt-5,50-(2,20-bitiofeno)] (P(NDI2OD-T2)). Por ejemplo, la región de tipo n puede comprender una capa de tipo n que comprende uno o más de C60, C70, C84, C60-PCBM, C70-PCBM, C84-PCBM y nanotubos de carbono.

La región de tipo n puede tener un espesor de desde 5 nm a 1000 nm. Cuando la región de tipo n comprende una capa compacta de un semiconductor de tipo n, la capa compacta tiene un espesor de desde 5 nm a 200 nm. En el dispositivo fotovoltaico multiunión descrito anteriormente, la región de tipo n 111 de la primera subcelda 110 tiene preferiblemente un espesor desde 10 nm a 1000 nm, más preferiblemente 20 nm a 40 nm, y aún más preferiblemente de aproximadamente 30 nm.

En los dispositivos fotovoltaicos multiunión descritos anteriormente, la región intermedia 130 puede comprender una o más capas de interconexión. A modo de ejemplo, una capa de interconexión puede comprender un óxido conductor transparente (TCO) tal como óxido de indio y estaño (ITO) u óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), carbonos (por ejemplo grafeno), nanocables metálicos etc. Típicamente, la región intermedia comprende una capa de interconexión que consiste en óxido de indio y estaño (ITO) que actúa como una capa de recombinación. Preferiblemente la capa de interconexión de ITO tiene un espesor de desde 10 nm a 60 nm, y más preferiblemente un espesor de aproximadamente 50 nm.

El electrodo posterior 102 típicamente comprende un metal con alta función de trabajo tal como oro (Au) plata (Ag), níquel (Ni), paladio (Pd), platino (Pt) o aluminio (Al).

Estructura de dispositivo - electrodo transparente

En el dispositivo fotovoltaico multiunión descrito anteriormente, el primer/frontal electrodo 101 es el electrodo provisto en ese lado o superficie del dispositivo fotovoltaico que está previsto que estará expuesto directamente a la luz solar. Por lo tanto se requiere que el primer electrodo 101 sea transparente para maximizar la transmisión de la luz a través del electrodo a las capas fotoactivas de la primera y segunda subceldas 110, 120 dispuestas debajo, mientras que también tiene suficiente conductividad eléctrica. En particular, para dispositivos de multiunión, el primer electrodo debe transmitir una gran proporción de luz a través de la ventana óptica completa (es decir desde 400 nm a 1200 nm en longitud de onda) ya que la transmisión de las longitudes de onda más largas es muy importante para lograr eficiencias de conversión de potencia útiles.

El primer electrodo 101 por lo tanto consiste preferiblemente en un material que tiene una resistencia laminar (R_s) desde 10 ohmios por cuadrado (Ω/sq) a 100 Ω/sq y una transmisión promedio para luz visible e infrarroja de al menos 85% (es decir transmite al menos 85% de luz desde 400 nm a 1200 nm de longitud de onda). Más preferiblemente, el primer electrodo 101 consiste en un material que tiene una resistencia laminar (R_s) de igual a o menor que 50 Ω/sq y una transmisión promedio para luz visible e infrarroja de más de 90%, y preferiblemente tiene una transmisión promedio para luz visible e infrarroja de al menos 95%.

Los materiales particularmente adecuados para uso como el electrodo frontal transparente incluyen óxidos conductores transparentes (TCO). Los óxidos conductores transparentes (TCO) son óxidos metálicos dopados que son eléctricamente conductores y tienen una absorción de luz comparativamente baja. Los TCOs pueden tener una transmitancia de luz incidente de más de 80% así como conductividades superiores a 10^4 S/cm (es decir resistividad de $\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) para transporte eficiente de portador. Ejemplos de materiales de TCO adecuados incluyen óxido de indio y estaño (ITO), óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), óxido de zinc dopado con indio (IZO), dióxido de titanio dopado con niobio (Nb:TiO_2), etc.

El primer electrodo 101 por lo tanto comprende preferiblemente una capa de óxidos conductores transparentes (TCO). A modo de ejemplo, el primer electrodo 101 puede comprender una capa de cualquiera de óxido de indio y estaño (ITO), óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), óxido de zinc dopado con indio (IZO), y dióxido de titanio dopado con niobio (Nb:TiO_2). Más preferiblemente, el primer electrodo 101 por lo tanto consiste preferiblemente en una capa de óxido de indio y estaño (ITO). Cuando el primer electrodo 101 consiste en una capa de óxido de indio y estaño (ITO) es preferible que la capa tenga un espesor de desde 100 nm a 200 nm, y más preferiblemente de 150 nm.

Las técnicas convencionales para la fabricación de capas de materiales de TCO típicamente involucran un proceso de pulverización con magnetrón. Sin embargo, hay diversos inconvenientes en el uso de pulverización con magnetrón convencional cuando se depositan capas de materiales de TCO. En particular, mientras que la pulverización con magnetrón convencional captura electrones libres en un campo magnético directamente sobre la superficie de objetivo, el plasma resultante todavía es relativamente difuso y por lo tanto debe ser de alta energía con el fin de producir capas de calidad suficiente. El uso de un plasma de alta energía en un proceso de pulverización con magnetrón convencional da como resultado que átomos objetivo de alta energía golpeen la superficie del sustrato que por lo tanto puede dar como resultado daño si la superficie del sustrato es sensible, como sería el caso cuando el sustrato comprende un material orgánico. Aunque es posible reducir la potencia y de esa manera disminuir la energía del plasma usado en el proceso, esto reduce la calidad de las capas depositadas mediante pulverización con magnetrón convencional, produciendo estructuras desordenadas/irregulares con defectos que pueden actuar como trampas reduciendo de esa manera la movilidad de portador, aumentando la resistividad y disminuyendo la transmisión.

Consecuentemente, con el fin de ser capaz de hacer uso de material de transporte de carga orgánica en la región de tipo p de la primera subcelda 110, sin la necesidad de una capa amortiguadora inorgánica protectora adicional, se hace uso de un proceso de pulverización que involucra un plasma generado remotamente para depositar una capa de TCO como el primer electrodo 101. El término "plasma generado remotamente" se refiere a un plasma cuya generación no depende del objetivo de pulverización (como es el caso en la pulverización con magnetrón convencional). El plasma generado remotamente es guiado al objetivo de pulverización mediante un campo electromagnético conformado producido por un par de electroimanes que da como resultado un plasma de alta densidad (por ejemplo 10^{11} cm^{-3} o más) uniformemente sobre toda el área de superficie del objetivo.

El uso de un plasma generado remotamente para el proceso de deposición por pulverización desacopla la generación del plasma desde la polarización del objetivo, permitiendo de esa manera la generación de un plasma de alta densidad (tan alta como $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) pero de baja energía. En este sentido, usando pulverización de plasma remota, la energía de los iones en el plasma típicamente está en la región de 30 a 50 eV, lo cual sería insuficiente para pulverizar desde el objetivo en un proceso de pulverización con magnetrón convencional. Usando la pulverización de plasma remota, es posible entonces controlar la energía de la pulverización, independientemente de la energía del plasma, controlando la polarización aplicada al objetivo.

Se encontró que este proceso de pulverización de baja energía no solo evita daño al sustrato, sino que también produce una capa de TCO con un buen orden de corto alcance y con suficientemente menos defectos mejorando de esa manera la movilidad de portador y transmisión óptica de la capa resultante cuando se compara con las capas generadas usando pulverización con magnetrón convencional. Esto es particularmente significativo para los dispositivos fotovoltaicos multiunión en los cuales es importante que la mayor cantidad de luz posible llegue a las múltiples capas fotoactivas dentro del dispositivo.

En particular, para una capa de ejemplo de TCO, esta mejora en la calidad de la capa resultante mejorará la movilidad de portador mientras que también limitará la concentración de portador (por ejemplo $\sim 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) para una transmisión mejorada de más de 90% para luz visible e infrarroja (es decir luz superior a 400 nm en longitud de onda) mientras que también proporcionará baja resistividad (por ejemplo $\sim 7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, equivalente a una resistencia laminar de $\sim 50 \Omega/\text{sq}$ para una capa de $\sim 150 \text{ nm}$ en espesor). Usando técnicas convencionales, las capas de TCO que logran tales características requieren ya sea altas densidades de potencia objetivo por pulverización (y por lo tanto alto daño) o fusión a alta temperatura durante su fabricación, lo cual no es compatible con sustratos que están compuestos de materiales que por lo tanto son sensibles a las altas temperaturas.

Además, el uso de un plasma generado remotamente para el proceso de deposición por pulverización permite que se controle finamente la estructura de la capa de TCO resultante modificando/ajustando cualquiera de la potencia de plasma, la polarización aplicada al objetivo, y la presión del gas de pulverización. Modificar la potencia de plasma cambia la densidad de iones del plasma, mientras que modificar la polarización de objetivo afectará la energía de

pulverización, y modificar la presión puede afectar tanto a la reactividad como a la energía cinética de las especies que llegan al sustrato. A modo de ejemplo, tal control permite la producción de una capa amorfa homogénea, densa de TCO que tiene un buen orden de corto alcance y bajos defectos, que por lo tanto sería adecuada para uso como una capa de barrera para proteger las capas subyacentes. En particular, la falta de defectos y límites de grano evita la entrada de humedad a través de la capa de TCO. De manera similar, tal control también permite la producción de capas de TCO que se gradúan entre una estructura amorfa y una estructura cristalina. Las porciones amorfas podrían entonces proporcionar una capa de barrera mientras que las porciones cristalinas proporcionan conductividad mejorada. Además, este control se puede usar para eliminar el estrés de la capa de TCO durante la deposición, dando como resultado una capa que es más robusta, menos probable que se agriete, y tiene adhesión mejorada.

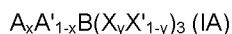
Aunque los ejemplos descritos anteriormente se relacionan con una capa de TCO para uso como el electrodo frontal de un dispositivo fotovoltaico multiunión, las capas de TCO que tienen las características beneficiosas producidas como resultado del uso de un plasma generado remotamente para el proceso de deposición por pulverización son igualmente aplicables a otros dispositivos optoelectrónicos, incluyendo dispositivos fotovoltaicos de unión única, dispositivos emisores de luz, etc. Además, aunque los ejemplos descritos anteriormente se relacionan con el uso de una capa de TCO que se deposita en la región de tipo p de la celda solar basada en perovskita, es igualmente aplicable a una estructura invertida en la cual la capa de TCO se deposita sobre un material de tipo n.

Consecuentemente, también se proporciona un dispositivo fotovoltaico que comprende una capa fotoactiva, una capa de material de transporte de carga orgánica encima de la capa fotoactiva y una capa de TCO que se ha depositado sobre la capa de material de transporte de carga orgánica en donde la capa de TCO tiene una resistencia laminar (R_s) igual a o menor que 50 ohmios por cuadrado (Ω/sq) y una transmisión promedio de luz visible e infrarroja de más de 90% (es decir transmite al menos 90% de luz por encima de 400 nm en longitud de onda), y que preferiblemente tiene una transmisión promedio para luz visible e infrarroja de al menos 95%. Además, también se proporciona un método de producción de un dispositivo fotovoltaico que comprende depositar una capa fotoactiva, depositar una capa de material de transporte de carga orgánica sobre la capa fotoactiva, y depositar una capa de TCO sobre el material de transporte de carga orgánica usando pulverización de plasma remota. Ventajosamente, en este método, la etapa de depositar la capa de TCO se puede realizar a temperaturas por debajo de 100°C. Además, este método tampoco requiere una etapa adicional en la cual la capa depositada de TCO se fusione a temperaturas de 200°C o superiores. En ejemplos preferidos, la capa fotoactiva comprende un material de perovskita fotoactiva.

Estructura de dispositivo - material de perovskita

En los dispositivos fotovoltaicos multiunión descritos anteriormente, la primera subcelda 110 comprende una región fotoactiva que comprende un material de perovskita. El material de perovskita en la región fotoactiva de la primera subcelda 110 está configurado para funcionar como un absorbente de luz/un fotosensibilizador dentro de la región fotoactiva. El material de perovskita tiene entonces preferiblemente una banda prohibida desde 1.50 eV a 1.75 eV, y más preferiblemente desde 1.65 eV a 1.70 eV. La segunda subcelda que comprende la heterounión de silicio (SHJ) tiene entonces preferiblemente una banda prohibida de alrededor de 1.1 eV.

En el dispositivo fotovoltaico multiunión inventivo, la primera subcelda está dispuesta sobre una segunda subcelda, la primera subcelda comprende una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n, una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p, y una región fotoactiva que comprende una capa de perovskita sin porosidad abierta que está dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p y que forma una heterounión plana con una o ambas de la región de tipo n y la región de tipo p, teniendo el material de perovskita la fórmula general:



en donde A es formamidinio (FA), A' es un catión de cesio (Cs^+), B es Pb^{2+} , X es yoduro y X' es bromuro, y en donde $0 < x < 1$ y $0 < y \leq 1$, y la segunda subcelda comprende una heterounión de silicio (SHJ). El material de perovskita por lo tanto comprende una mezcla de dos cationes monovalentes. Además, en las realizaciones preferidas, el material de perovskita puede comprender por lo tanto ya sea un único anión yoduro o una mezcla de aniones yoduro y bromuro. Los presentes inventores han encontrado que tales materiales de perovskita pueden tener bandas prohibidas en desde 1.50 eV a 1.75 eV y que se pueden formar fácilmente capas de tales materiales de perovskita con morfologías y fases cristalinas adecuadas.

Por consiguiente, el material de perovskita es $\text{FA}_x \text{Cs}_{1-x} \text{Pb}_{1-y} \text{Br}_y$ con x y y como se define para la fórmula (IA) anterior.

Con el fin de proporcionar dispositivos fotovoltaicos altamente eficientes, idealmente debería maximizarse la absorción del absorbente para generar una cantidad óptima de corriente. Consecuentemente, cuando se usa una perovskita como el absorbente en un dispositivo fotovoltaico o subcelda, el espesor de la capa de perovskita debe ser idealmente en el orden de desde 300 a 600 nm, con el fin de absorber la mayor parte de la luz solar a través del espectro visible. Típicamente, por lo tanto, el espesor de la capa del material de perovskita es mayor que 100 nm. El espesor de la capa del material de perovskita en el dispositivo fotovoltaico puede ser por ejemplo desde 100 nm a 1000 nm. El espesor de la capa del material de perovskita en el dispositivo fotovoltaico puede ser por ejemplo desde 200 nm a 700 nm, y preferiblemente desde 300 nm a 600 nm. En los dispositivos fotovoltaicos multiunión descritos anteriormente, la

capa plana de material de perovskita 113 en la región fotoactiva de la primera/superior subcelda 110 tiene preferiblemente un espesor desde 350 nm a 450 nm, y más preferiblemente de aproximadamente 400 nm.

Estructura de dispositivo - perfil de superficie de segunda subcelda

Cuando se desarrolla un dispositivo fotovoltaico multiunión de perovskita sobre silicio monolíticamente integrado una de las consideraciones más importantes es la interfaz entre la subcelda de perovskita y la subcelda inferior de silicio cristalino adyacente. A este respecto, como se describe en Schneider, B.W. et al y Filipic, M. et al. referenciados anteriormente, las celdas solares de silicio cristalino comerciales convencionales presentan superficies texturizadas que están diseñadas para reducir la reflexión y aumentar la longitud de trayectoria óptica, consistiendo estas texturas superficiales usualmente en pirámides distribuidas aleatoriamente, preparadas grabando a lo largo de las caras de los planos de cristal, o pirámides invertidas regulares. Por lo tanto estas superficies texturizadas presentan problemas significativos para el procesamiento de dispositivos fotovoltaicos de perovskita sobre silicio monolíticamente integrados, ya que el espesor global de la subcelda de perovskita es típicamente similar a la rugosidad de la superficie texturizada. Por ejemplo, la rugosidad de superficie de una celda solar de silicio cristalino convencional típicamente está en el rango de 500 nm a 10 μm , mientras que el espesor de una celda de perovskita típicamente es menor que 1 μm . En particular, mientras Schneider, B.W. et al y Filipic, M. et al. intentaron modelar celdas en tándem de perovskita sobre silicio en las cuales se deposita una subcelda de perovskita de película delgada conforme sobre la superficie frontal texturizada de una subcelda inferior de silicio, ninguno de los documentos propone un método para lograr esta deposición conforme. Además, Bailie, C. et al establecen que el desarrollo de celda monolítica en tándem que incorpore una celda superior de perovskita probablemente necesitará planarizar la celda inferior de silicio de superficie (es decir reducir la rugosidad de la superficie/retirar cualquier textura de superficie).

Consecuentemente, el único ejemplo de trabajo previo de un dispositivo fotovoltaico multiunión de perovskita sobre silicio monolíticamente integrado hace uso de una subcelda inferior de silicio con una superficie superior plana con el fin de simplificar la deposición de la perovskita, a pesar del reconocimiento de que esto reduce la eficiencia de la subcelda inferior de silicio (véase Mailoa, J.P. et al. referenciado anteriormente). Aunque este enfoque elude los problemas asociados con la deposición de la celda de perovskita, esto requeriría el pulido mecánico de celdas solares de silicio cristalino convencionales con el fin de crear una superficie plana, aumentando de esa manera los costes de procesamiento y reduciendo la eficiencia de las celdas de silicio.

Por el contrario, los presentes inventores han encontrado que es posible producir un dispositivo fotovoltaico multiunión de perovskita sobre silicio monolíticamente integrado que mantenga la mayoría de los beneficios de eficiencia que surgen de la presencia de texturizado de la superficie superior de la subcelda inferior de silicio mientras que también permite la deposición de las capas que componen la subcelda superior de perovskita con morfologías adecuadas. En particular, los presentes inventores han encontrado un perfil de superficie ventajoso para la superficie superior de la subcelda inferior de silicio que permite la deposición conforme expedita de las capas de la subcelda superior de perovskita mientras que también permite un aumento en la eficiencia de la subcelda inferior de silicio de aproximadamente 1% cuando se compara con una subcelda inferior de silicio que tiene una superficie superior plana, no texturizada.

A este respecto, los presentes inventores han determinado que es posible obtener tándems funcionales cuando se deposita la subcelda de perovskita sobre una subcelda inferior de silicio para la cual la superficie adyacente a la subcelda de perovskita está texturizada con una rugosidad promedio (R_a) de menos de 500 nm. Como se describió anteriormente, en el contexto de los dispositivos fotovoltaicos basados en silicio el término "texturizado" se refiere a una superficie de un dispositivo en la cual se ha creado intencionalmente un perfil de superficie artificial irregular, por ejemplo mediante un proceso de grabado.

Los presentes inventores también han determinado que se prefiere una rugosidad promedio (R_a) de entre 50 y 450 nm, ya que esto simplifica la deposición de las capas de la subcelda de perovskita sin perder por completo los beneficios proporcionados por el texturizado superficial de la subcelda inferior de silicio. En particular, es probable que una rugosidad promedio (R_a) de entre 100 y 400 nm produzca los dispositivos más eficientes, dependiendo de la perovskita particular usada y del espesor de la capa de perovskita que va a ser depositada sobre la celda inferior de silicio. En las realizaciones de ejemplo descritas en este documento, el promedio de rugosidad (R_a) preferido para la superficie de la subcelda inferior de silicio que es adyacente a la subcelda de perovskita es desde 200 nm a 400 nm.

Por lo tanto es preferible que la superficie 127 de la segunda subcelda 120 que es adyacente a la primera subcelda 110 tenga una rugosidad promedio (R_a) de menos de 500 nm. Es aún más preferible que la superficie 127 de la segunda subcelda 120 que es adyacente a la primera subcelda 110 tenga una rugosidad promedio (R_a) de entre 50 y 450 nm. En una realización preferida, la superficie 127 de la segunda subcelda 120 que es adyacente a la primera subcelda 110 tiene una rugosidad promedio (R_a) de entre 100 y 400 nm, y más preferiblemente tiene una rugosidad promedio (R_a) desde 200 nm a 400 nm.

En ejemplos preferidos, la superficie 127 de la segunda subcelda 120 que es adyacente a la primera subcelda 110 tiene una rugosidad de raíz cuadrática media (R_{rms}) de menos de o igual a 50 nm. Entonces también es preferible que la superficie 127 de la segunda subcelda 120 que es adyacente a la primera subcelda 110 tenga una rugosidad de

pico a pico (R_t) desde 100 nm a 400 nm, y preferiblemente de aproximadamente 250 nm. Además, es preferible que la superficie 127 de la segunda subcelda 120 que es adyacente a la primera subcelda 110 tenga un espaciado medio entre picos (S_m) desde 10 μm a 50 μm , y preferiblemente de aproximadamente 25 μm . Además, es preferible que la superficie 127 de la segunda subcelda 120 que es adyacente a la primera subcelda 110 tenga un perfil ondulado (es decir el perfil tenga una forma o contorno ondulado, de tal manera que los cambios en la altura de la superficie son sustancialmente suaves). Las capas por encima de la segunda subcelda 120 (por ejemplo las capas de interconexión 130 y las capas que forman la primera subcelda 110) se depositan luego cada una como capas sustancialmente continuas y conformes que se ajustan a la superficie adyacente de la segunda subcelda 120.

A modo de ejemplo, la figura 5 ilustra esquemáticamente (no a escala) un ejemplo específico del perfil de superficie de la segunda subcelda 120 en la cual la superficie texturizada tiene una rugosidad promedio (R_a) de menos de 500 nm (es decir sobre una longitud de muestreo, L), la rugosidad de pico a pico (R_t) es aproximadamente 250 nm, la rugosidad de raíz cuadrática media (R_{rms}) es aproximadamente 50 nm, y el espaciado medio entre picos (S_m) es aproximadamente 25 μm . Además, también se puede ver que la superficie 127 de la segunda subcelda 120 que es adyacente a la primera subcelda 110 tiene un perfil ondulado de tal manera que los cambios en la altura de la superficie son sustancialmente suaves.

Estructura de dispositivo alternativa - general

En los ejemplos descritos anteriormente, el dispositivo fotovoltaico multiunión podría considerarse como monofacial, de tal manera que está configurado solamente para recolectar luz y generar electricidad a través de su cara expuesta al sol, frontal. Sin embargo, la mayoría de las características descritas anteriormente son igualmente aplicables a un dispositivo fotovoltaico multiunión bifacial que puede recolectar luz y generar electricidad a través de ambas de sus caras; la cara expuesta al sol, frontal y la cara posterior. En particular, los presentes inventores han reconocido que el dispositivo fotovoltaico multiunión podría configurarse en una arquitectura bifacial, con una subcelda basada en perovskita, adicional proporcionada debajo de la segunda subcelda con el fin de impulsar la eficiencia de conversión de energía de la segunda subcelda con respecto a la luz absorbida desde el lado posterior del dispositivo.

La figura 6 por lo tanto ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico multiunión monolíticamente integrado bifacial 100 que comprende una primera/superior subcelda 110 que comprende una región fotoactiva que comprende un material de perovskita, una segunda/intermedia subcelda 120 que comprende una heterounión de silicio (SHJ), y una tercera/inferior subcelda 140 que comprende una región fotoactiva que comprende un material de perovskita. El dispositivo fotovoltaico multiunión 100 tiene una estructura monolíticamente integrada y por lo tanto comprende solo dos electrodos, un frontal/primer electrodo 101 y un posterior/segundo electrodo 102, con la primera subcelda 110, la segunda subcelda 120, y la tercera subcelda 140 dispuestas entre estos dos electrodos. En particular, la primera subcelda 110 está en contacto con el primer electrodo 101, la tercera subcelda 140 está en contacto con el segundo/posterior electrodo 102, y la segunda subcelda 120 está dispuesta entre la primera subcelda 110 y la tercera subcelda 140.

Como la estructura monolíticamente integrada comprende solo dos electrodos, la primera y segunda subceldas 110, 120 entonces se conectan entre sí mediante una primera región intermedia 130 que comprende una o más capas de interconexión, y la segunda y tercera subceldas 120, 140 entonces se conectan entre sí mediante una segunda región intermedia 150 que comprende una o más capas de interconexión.

Al igual que con los dispositivos descritos anteriormente, el material de perovskita en la región fotoactiva de la primera subcelda 110 está configurado para funcionar como un absorbente de luz/fotosensibilizador dentro de la región fotoactiva. El material de perovskita tiene entonces preferiblemente una banda prohibida desde 1.50 eV a 1.75 eV, y más preferiblemente desde 1.65 eV a 1.70 eV. La segunda subcelda que comprende la heterounión de silicio (SHJ) tiene entonces preferiblemente una banda prohibida de alrededor de 1.1 eV. El material de perovskita en la región fotoactiva de la tercera subcelda 140 también está configurado para funcionar como un absorbente de luz/fotosensibilizador dentro de la región fotoactiva, y por lo tanto tiene preferiblemente una banda prohibida desde 1.50 eV a 1.75 eV, y más preferiblemente desde 1.65 eV a 1.70 eV.

El material de perovskita en la región fotoactiva de la tercera subcelda 140 puede ser el mismo que el material de perovskita en la región fotoactiva de la primera subcelda 110 o puede ser diferente al material de perovskita en la región fotoactiva de la primera subcelda 110. En cualquier caso, el material de perovskita en la región fotoactiva de la tercera subcelda 140 corresponde preferiblemente a los materiales de perovskita preferidos descritos en este documento.

La figura 7 ilustra esquemáticamente un ejemplo más detallado de un dispositivo fotovoltaico multiunión monolíticamente integrado bifacial 100. En el ejemplo de la figura 7, la región fotoactiva de estructura de la primera subcelda 110 corresponde con la descrita con referencia a e ilustrada en la figura 3. La región fotoactiva de la tercera subcelda 140 comprende entonces una región fotoactiva en la cual el material de perovskita fotoactiva se proporciona como una capa plana 143. La región fotoactiva de la tercera subcelda 140 comprende además una región de tipo n 142 que comprende al menos una capa de tipo n, una región de tipo p 141 que comprende al menos una capa de tipo p, y la capa plana del material de perovskita 143 dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p.

En esta disposición, se considera que la capa plana de material de perovskita 143 en la tercera subcelda 140 es sin porosidad abierta. Típicamente, la capa del material de perovskita 143 sin porosidad abierta está en contacto tanto con la región de tipo n como con la región de tipo p, y por lo tanto forma una heterounión plana tanto con la región de tipo n como con la región de tipo p. Por lo tanto se puede describir que la tercera subcelda 140 tiene una arquitectura de heterounión plana.

Como se anotó anteriormente, dado que la segunda/intermedia subcelda 120 comprende una heterounión de silicio (SHJ) en la cual el absorbente fotoactivo es c-Si de tipo n 121 y el emisor es a-Si de tipo p 122, la primera/superior subcelda 110 del dispositivo fotovoltaico multiunión 100 está dispuesta de tal manera que la región de tipo n 111 es adyacente a la segunda subcelda 120. En otras palabras, la región de tipo n 111 está al lado de la segunda subcelda 120 y por lo tanto está más cerca de la segunda subcelda 120 que la región de tipo p 112. En particular, es la región de tipo n 111 de la primera subcelda 110 la que entra en contacto con la primera región intermedia 130 que conecta la primera subcelda 110 a la segunda subcelda 120. La región de tipo p 112 de la primera subcelda 110 está por lo tanto en contacto con el primer electrodo 101. El frontal/primer electrodo 101 por lo tanto funciona como un electrodo positivo (recolector de orificios).

De manera similar, dado que la segunda/intermedia subcelda 120 comprende una heterounión de silicio (SHJ) en la cual el absorbente fotoactivo es c-Si de tipo n 121 y la capa de campo de superficie posterior (BSF) es a-Si de tipo n 125, la tercera/inferior subcelda del dispositivo fotovoltaico multiunión 100 está dispuesta de tal manera que la región de tipo p 141 es adyacente a la segunda subcelda 120. En otras palabras, la región de tipo p 141 está al lado de la segunda subcelda 120 y por lo tanto está más cerca de la segunda subcelda 120 que la región de tipo n 142. En particular, es la región de tipo p 141 de la tercera subcelda 140 la que entra en contacto con la segunda región intermedia 150 que conecta la tercera subcelda 140 con la segunda subcelda 120. Por lo tanto se puede considerar que la tercera subcelda 140 está invertida cuando se compara con la primera subcelda 110, ya que se invertiría el orden en el cual se depositarían las capas sobre la segunda subcelda 120 durante la fabricación. La región de tipo n 142 de la tercera subcelda 140 está por lo tanto en contacto con el segundo electrodo 102, y el segundo/posterior electrodo 102 por lo tanto funciona como un electrodo negativo (recolector de electrones).

En el dispositivo fotovoltaico multiunión bifacial cada una de la región de tipo p 141 y la región de tipo n 142 puede ser de la misma composición y estructura que la respectiva región de tipo p 112 y la región de tipo n 111 de la primera subcelda 110. Alternativamente, cada una de la región de tipo p 141 y la región de tipo n 142 puede ser de una composición y estructura diferente a la región de tipo p 112 y región de tipo n 111 de la primera subcelda 110. En cualquier caso, la composición y estructura de cada una de la región de tipo p 141 y la región de tipo n 142 de la tercera subcelda 140 se puede seleccionar por ejemplo de entre las descritas en este documento con respecto a la región de tipo p 112 y la región de tipo n 111 de la primera subcelda 110.

En un dispositivo fotovoltaico multiunión bifacial el segundo/posterior electrodo 102 debe ser semitransparente o transparente con el fin de permitir que la luz se transmita a través de las capas fotoactivas del dispositivo. Por lo tanto es preferible que el segundo/posterior electrodo 102 sea de la misma o similar composición y estructura que las del primer/frontal electrodo 101. La composición y estructura del segundo/posterior electrodo 102 por lo tanto se puede seleccionar de entre los descritos en este documento con respecto al primer electrodo 101.

También es preferible que la superficie 128 de la segunda subcelda 120 que es adyacente a la tercera subcelda 140 tenga el mismo o un similar perfil de superficie que el de la superficie 127 de la segunda subcelda 120 que es adyacente a la primera subcelda 110. Por lo tanto es preferible que el perfil de superficie de la superficie 128 de la segunda subcelda 120 que es adyacente a la tercera subcelda 140 sea como se describió anteriormente con respecto a la superficie 127 de la segunda subcelda 120 que es adyacente a la primera subcelda 110.

Ejemplos no reivindicados

En los ejemplos que se detallan a continuación, fueron obtenidas subceldas prefabricadas de heterounión de silicio (SHJ) cristalino de tipo n en las cuales se había aplicado un pulido químico personalizado a la superficie frontal/superior seguido de una capa recubierta de manta de ITO como una capa de interconexión. Luego fue limpiada la superficie frontal/superior de la subcelda de heterounión de silicio (SHJ) usando un tratamiento con plasma de oxígeno.

Para los dispositivos de multiunión, luego fue depositada una capa de material de tipo n en la superficie frontal/superior de la subcelda de heterounión de silicio (SHJ) usando evaporación térmica. Subsecuentemente, fue formada una capa de material de perovskita de fórmula $\text{MAPb}(\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2})_3$, donde MA es metilamonio (CH_3NH_3^+) mediante deposición de recubrimiento por rotación a partir de una solución. En estos ejemplos, fueron pesados y mezclados precursores sólidos para los materiales de perovskita en un vial. Luego fue cargada esta mezcla en una caja de guantes donde fue agregado el solvente. Luego fue terminada la celda depositando una capa delgada de un material de tipo p mediante recubrimiento por rotación a partir de una solución, y un electrodo de oro modelado mediante deposición física por vapor.

Las figuras 8 y 9 muestran las curvas I-V y las características calculadas de dispositivo para muestras de las subceldas de heterounión de silicio (SHJ) cristalino de tipo n cuando se miden como un dispositivo de unión única bajo irradiación solar AM 1.5G (100 mW/cm²) simulada. Las eficiencias de conversión de potencia calculadas (η) para cada una de estas subceldas de heterounión de silicio (SHJ) son aproximadamente 17%.

5 En comparación, las figuras 10 y 11 muestran entonces las curvas I-V y las características calculadas de dispositivo para dispositivos de multiunión que cada uno comprende una subcelda basada en perovskita integrada monolíticamente en las subceldas de heterounión de silicio (SHJ) cristalino de tipo n. Las eficiencias de conversión de potencia calculadas (η) para estos dispositivos de multiunión son 20.1% y 20.6%, una ganancia neta en eficiencia de
10 aproximadamente 3% sobre las subceldas de heterounión de silicio (SHJ) cristalino de unión única.

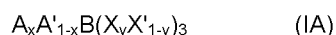
REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo fotovoltaico multiunión que comprende:

5 una primera subcelda dispuesta sobre una segunda subcelda,

en donde la primera subcelda comprende una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n, una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p, y una región fotoactiva que comprende una capa de material de perovskita sin porosidad abierta que está dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p y que forma una heterounión plana con una o ambas de la región de tipo n y la región de tipo p;

en donde el material de perovskita es de fórmula general (IA):



en donde A es un catión formamidio (FA) $(HC(NH)_2)_2^+$, A' es un catión cesio (Cs^+), B es Pb^{2+} , X es yoduro y X' es bromuro, $0 < y \leq 1$ y

en donde la segunda subcelda comprende una heterounión de silicio (SHJ), caracterizado por $0 < x < 1$ en la fórmula (IA).

2. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la capa de material de perovskita está dispuesta como una capa sustancialmente continua y conforme sobre una superficie que se ajusta a la superficie adyacente de la segunda subcelda.

3. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, y que comprende además una región intermedia dispuesta entre y conectando la primera subcelda y la segunda subcelda, en donde la región intermedia comprende una o más capas de interconexión.

4. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con la reivindicación 3, en donde cada una de las una o más capas de interconexión comprende un material conductor transparente.

5. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 4, en donde la región intermedia comprende una capa de interconexión que consiste en óxido de indio y estaño (ITO).

6. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con la reivindicación 5 en donde la capa de ITO tiene un espesor de desde 10 nm a 60 nm.

7. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde la región de tipo n comprende una capa de tipo n que comprende un material inorgánico de tipo n.

8. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el material inorgánico de tipo n se selecciona a partir de cualquiera de:

un óxido de titanio, estaño, zinc, niobio, tantalio, tungsteno, indio, galio, neodimio, paladio, cadmio, o un óxido de una mezcla de dos o más de dichos metales;

un sulfuro de cadmio, estaño, cobre, zinc o un sulfuro de una mezcla de dos o más de dichos metales;

un seleniuro de cadmio, zinc, indio, galio o un seleniuro de una mezcla de dos o más de dichos metales; y

un telururo de cadmio, zinc, cadmio o estaño, o un telururo de una mezcla de dos o más de dichos metales.

9. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, en donde la región de tipo n comprende una capa de tipo n que comprende TiO_2 .

10. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la región de tipo n comprende una capa de tipo n que comprende un material orgánico de tipo n.

11. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el material orgánico de tipo n se selecciona a partir de cualquiera de un fullereno o un derivado de fullereno, un perileno o un derivado del mismo, o poli[[N,N0-bis(2-octildodecil)-naftaleno-1,4,5,8-bis(dicarboximida)-2,6-diil]-alt-5,50-(2,20-bitiofeno)] (P(NDI2OD-T2)).

12. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde la región de tipo p comprende una capa de tipo p que comprende un material inorgánico de tipo p.

13. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el material inorgánico de tipo p se selecciona a partir de cualquiera de:

un óxido de níquel, vanadio, cobre o molibdeno; y

CuI, CuBr, CuSCN, Cu₂O, CuO o CIS.

14. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la región de tipo p comprende una capa de tipo p que comprende un material orgánico de tipo p.

15. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el material orgánico de tipo p se selecciona a partir de cualquiera de espiro-MeOTAD, P3HT, PCPDTBT, PVK, PEDOT-TMA, PEDOT:PSS.

16. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde la región de tipo n es adyacente a la segunda subcelda.

17. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, y que comprende además:

un primer electrodo y un segundo electrodo; y

en donde la primera subcelda y la segunda subcelda están dispuestas entre el primer y segundo electrodos con la primera subcelda en contacto con el primer electrodo.

18. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con la reivindicación 17, en donde el primer electrodo está en contacto con la región de tipo p de la primera subcelda.

19. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 17 o 18, en donde el primer electrodo comprende un material eléctricamente conductor transparente o semitransparente.

20. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, en donde el primer electrodo consiste en una capa de óxido de indio y estaño (ITO).

21. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde la región fotoactiva de la primera subcelda comprende una capa de material de perovskita que tiene una banda prohibida desde 1.50 eV a 1.75 eV.

22. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde la segunda subcelda comprende una subcelda bifacial, y el dispositivo comprende además una tercera subcelda dispuesta debajo de la segunda subcelda, comprendiendo la tercera subcelda una región fotoactiva que comprende una capa de material de perovskita.

23. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con la reivindicación 22 en donde la región fotoactiva de la tercera subcelda comprende una capa de material de perovskita que es ya sea igual que o diferente al material de perovskita de la región fotoactiva de la primera subcelda.

24. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 22 o 23 en donde la primera subcelda tiene una estructura regular y la tercera subcelda tiene una estructura invertida.

25. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24 y que comprende además una región intermedia adicional dispuesta entre y conectando la tercera subcelda y la segunda subcelda, en donde la región intermedia adicional comprende una o más capas de interconexión adicionales.

26. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con la reivindicación 25 en donde cada una de las una o más capas de interconexión adicionales consiste en un material conductor transparente.

27. El dispositivo fotovoltaico multiunión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 25 a 26 en donde la región intermedia comprende una capa de interconexión adicional que consiste en óxido de indio y estaño (ITO).

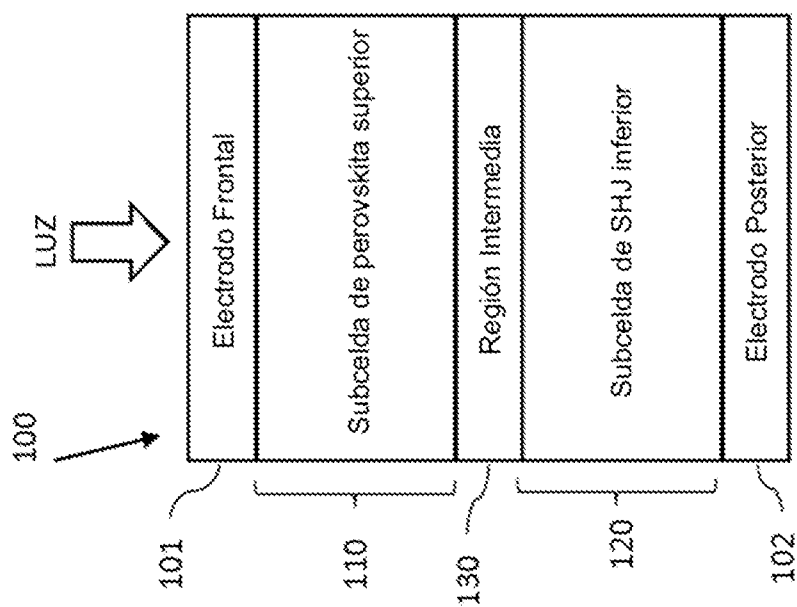


Figura 1

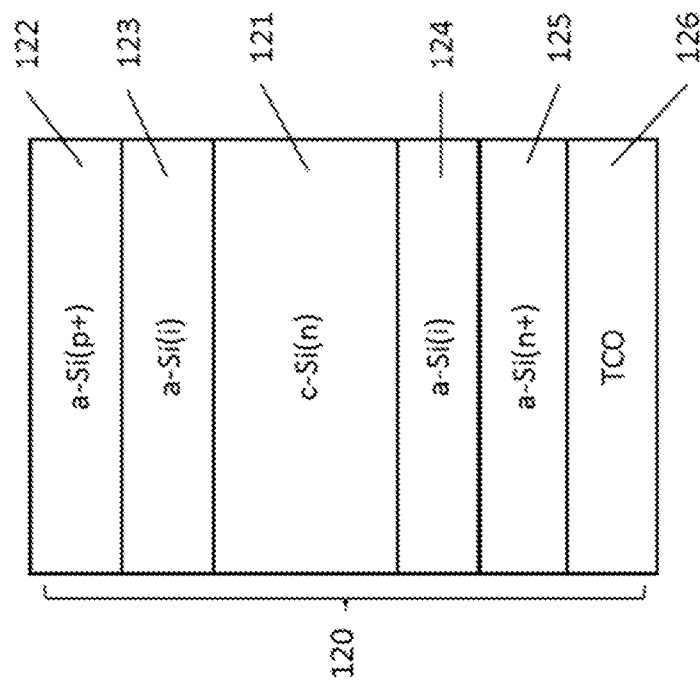


Figura 2

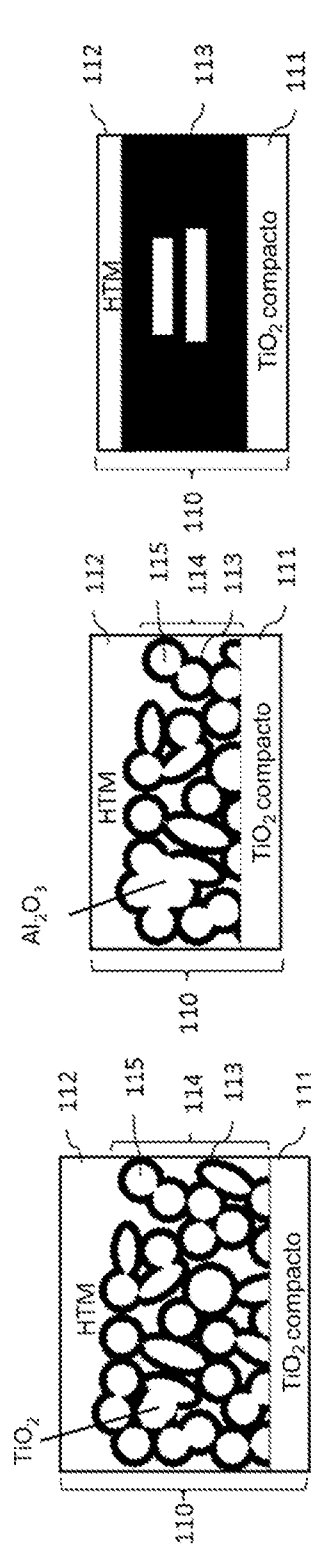


Figure 3a

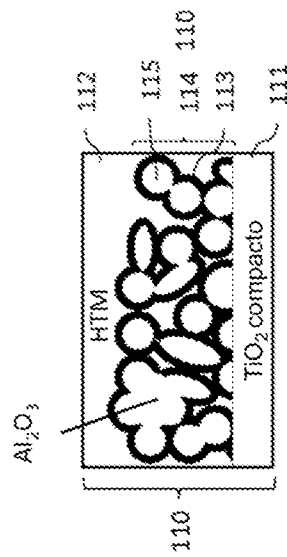


Figure 3b

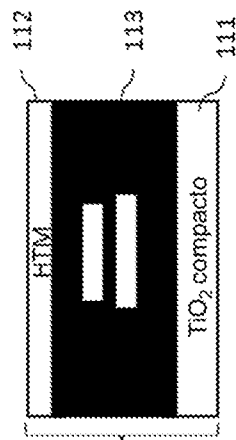


Figure 3c

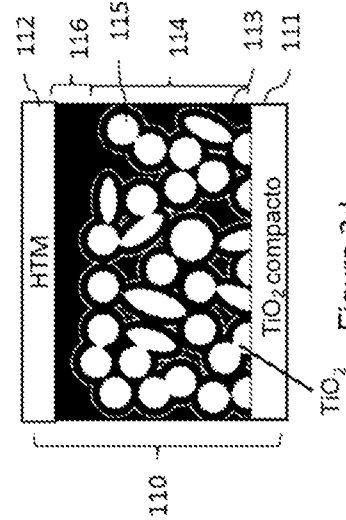


Figure 3d

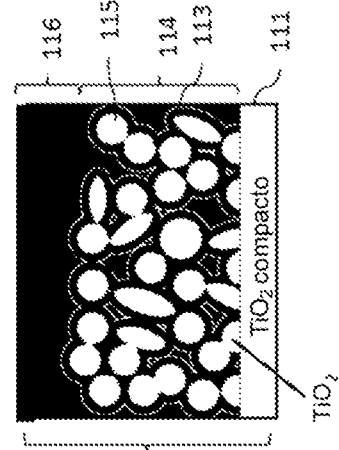


Figure 3e

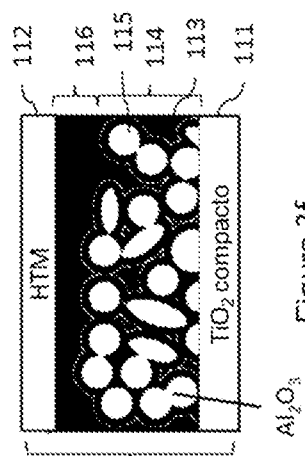


Figure 3f

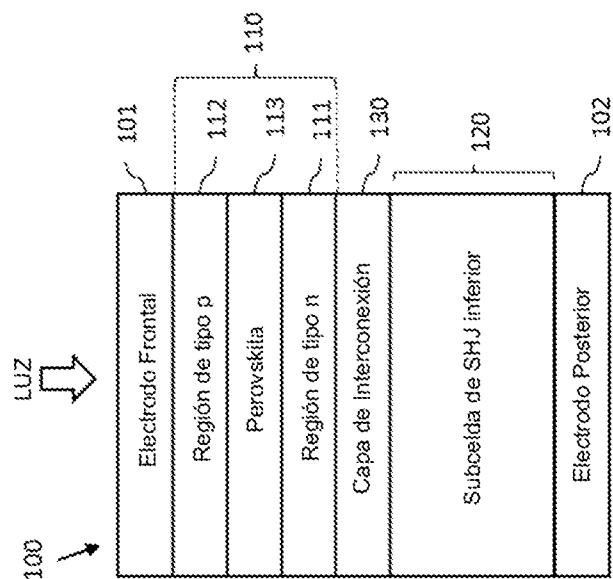


Figura 4

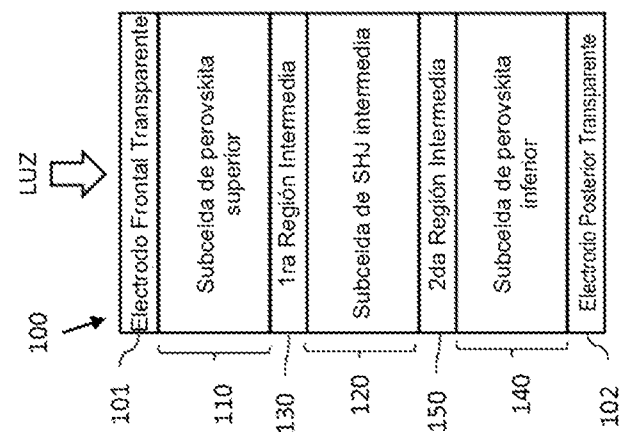


Figura 6

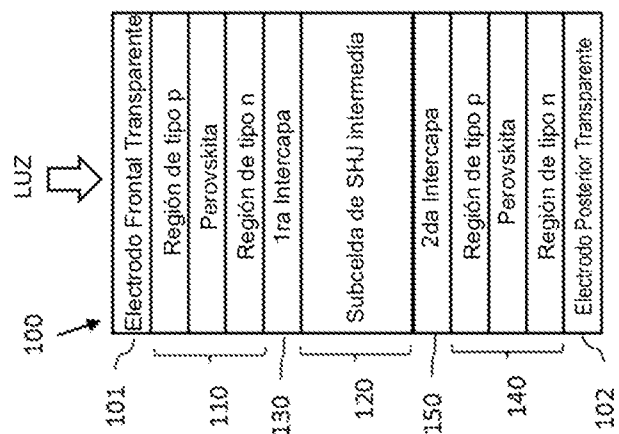


Figura 7

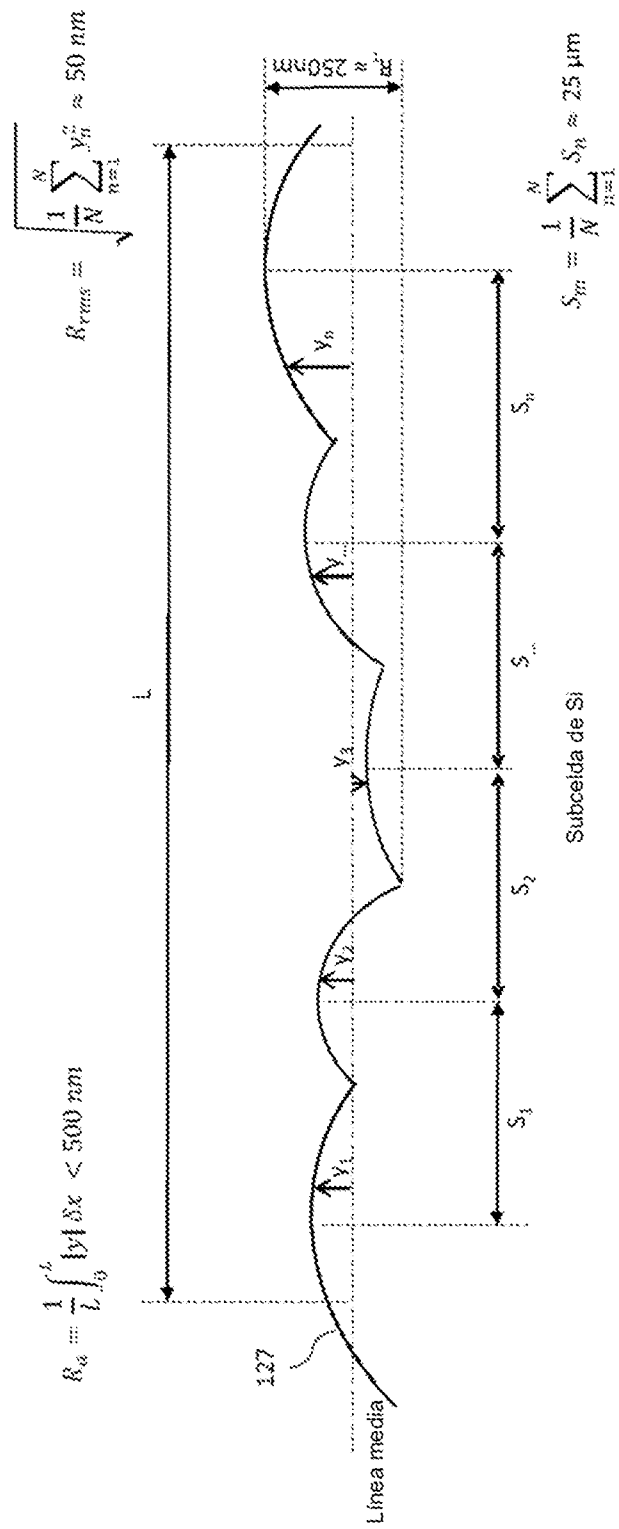


Figura 5

