



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 323 372**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04734848 .7**

96 Fecha de presentación : **26.05.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1631996**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.2006**

54 Título: **Célula solar orgánica con una capa intermedia con propiedades de transporte asimétricas.**

30 Prioridad: **12.06.2003 DE 103 26 546**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.07.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.07.2009

73 Titular/es: **Konarka Technologies, Inc.**
100 Foot of John Street, Boott Mill South
Third Floor, Suite 12
Lowell, Massachusetts 01852, US

72 Inventor/es: **Brabec, Christoph y**
Waldauf, Christoph

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 323 372 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

Célula solar orgánica con una capa intermedia con propiedades de transporte asimétricas.

5 La presente invención se refiere a una célula solar orgánica con una capa fotoactiva de dos componentes moleculares, concretamente un donador de electrones y un aceptor de electrones y con dos electrodos previstos en ambos lados de la capa fotoactiva.

10 En fotodetectores y células solares orgánicas (especialmente células solares poliméricas de heterounión en bloque (*bulk heterojunction*)) se observa una reducción de la resistencia en paralelo a medida que aumenta la intensidad de iluminación. Este fenómeno se denomina “*Photo-Shunt*”. El “*Photo-Shunt*” lleva a una reducción del factor de relleno y de este modo a una reducción de la eficacia de la célula solar.

15 Una posibilidad de aumentar la resistencia en serie y la selectividad de los contactos se conoce por el documento WO 01/84645 A1.

20 El documento WO-A-01/84644 da a conocer una célula fotovoltaica con una capa fotoactiva (4), que está compuesta por dos componentes moleculares, un componente polimérico conjugado como donador de electrones y un componente de fullereno como aceptor de electrones. La célula fotovoltaica comprende además dos electrodos de metal (2, 6) que están dispuestos en ambos lados de la capa fotovoltaica (4). En una forma de realización ventajosa está prevista una capa intermedia (5) entre la capa fotoactiva (4) y al menos un electrodo (2, 6). Esta capa intermedia está compuesta por un polímero conjugado que presenta un dopado que corresponde al potencial de electrodo, y que presenta una banda prohibida con respecto a las bandas de energía de electrones de al menos 1,8 eV entre la banda de valencias y la banda de conducción.

25 El documento US 2002/119297 A1 da a conocer un dispositivo optoelectrónico fotosensible orgánico que está optimizado para mejorar propiedades deseadas, tales como eficacia cuántica externa. El dispositivo optoelectrónico fotosensible presenta al menos dos electrodos transparentes y una o varias capas fotoconductoras orgánicas que están dispuestas entre los electrodos transparentes.

30 Sin embargo, hasta el momento no se conoce ninguna solución que sea adecuada para aumentar la resistencia en paralelo.

35 Por tanto es un objetivo de la presente invención aumentar la resistencia en paralelo de una célula solar orgánica para reducir las pérdidas que se producen debido a una resistencia en paralelo reducida.

Este objetivo se soluciona según la invención mediante una célula fotovoltaica según la reivindicación de patente 1 y 4. Las reivindicaciones dependientes contienen configuraciones ventajosas de la invención.

40 La expresión “conductividad asimétrica” designa una movilidad asimétrica para los diferentes portadores de carga. Una ventaja consiste en que con una selección adecuada del material de la capa intermedia especialmente en células solares orgánicas no es necesario un dopado de la capa intermedia. De este modo pueden evitarse también todas las desventajas, tales como problemas de estabilización con los dopados, especialmente en capas orgánicas.

45 Preferiblemente la capa intermedia tiene una banda prohibida (grande) que al menos es igual o mayor que la banda prohibida de la capa fotoactiva. Se sitúa por ejemplo en el intervalo de desde 1,7 hasta 6,1 eV (electronvoltios) o preferiblemente en un intervalo de desde 2,5 hasta 3,7 eV.

Una capa con una banda prohibida grande es preferiblemente al menos semitransparente o incluso transparente.

50 Cuando se utiliza una capa de este tipo puede evitarse que un tipo de portadores de carga (electrones o huecos de electrón (o defectos o huecos)) pueda llegar de un electrodo al otro electrodo. De este modo puede aumentarse considerablemente la resistencia en paralelo (al menos para un tipo de portador de carga).

55 En una configuración preferida de la invención la célula fotovoltaica presenta entre ambos electrodos y la capa fotoactiva en cada caso una capa intermedia con una banda prohibida grande y conductividad asimétrica.

60 Una capa con una banda prohibida grande es esencialmente transparente o al menos semitransparente. La expresión “conductividad asimétrica” designa una movilidad asimétrica para los diferentes portadores de carga. Cuando se utilizan dos capas de este tipo, una capa puede conducir electrones y una capa, huecos de electrón. Mediante la conexión en serie de las dos capas puede aumentarse considerablemente la resistencia en paralelo para ambos tipos de portador de carga. De este modo puede evitarse que uno de los dos tipos de portador de carga pueda llegar de un electrodo al otro electrodo. De este modo pueden reducirse también pérdidas mediante recombinación de portadores de carga minoritarios en los electrodos de la célula solar.

65 Según un primer aspecto de la invención la capa fotoactiva presenta una zona con donadores de electrones y una zona con aceptores de electrones. A la zona de los aceptores de electrones está asignado el cátodo. La célula fotovoltaica está caracterizada porque la capa intermedia está dispuesta entre la zona de los aceptores de electrones y el cátodo (electrodo negativo) y presenta un material que conduce corriente principalmente a través de electrones.

Según un segundo aspecto de la invención la capa fotoactiva presenta una zona con donadores de electrones y una zona con aceptores de electrones. La zona de los donadores de electrones está asignada al ánodo (electrodo positivo). La célula fotovoltaica está caracterizada porque la capa intermedia está dispuesta entre la zona de los donadores de electrones y el ánodo y presenta un material que conduce corriente principalmente a través de huecos de electrón (huecos, cargas positivas).

De este modo la asimetría de la conductividad está asignada a uno de los electrodos o una de las capas activas. Es decir, entre el cátodo y la zona de los aceptores de electrones está dispuesta una capa de un conductor de electrones. Esto significa también que entre el ánodo y la zona de los donadores de electrones está dispuesta una capa de un conductor de huecos de electrón.

En una configuración del primer aspecto de la invención la capa intermedia conductora de electrones comprende entre los aceptores de electrones y el cátodo TiO_2 o C_{60} .

En una configuración del segundo aspecto de la invención la célula fotovoltaica está caracterizada porque la capa intermedia conductora de huecos de electrón comprende PEDOT. PEDOT (poli-3,4-etilendioxitiofeno) es un polímero conductor que se basa en un tiofeno heterocíclico que polimeriza mediante puentes diéter.

Una configuración adicional del primer aspecto de la presente invención está caracterizada porque la banda de conducción de la capa intermedia conductora de electrones está ajustada al orbital molecular ocupado más alto del aceptor de electrones. De este modo se evita que puedan formarse diferencias de potencial entre la capa intermedia y la zona de los aceptores de electrones que pueden influir de manera negativa en el rendimiento o el coeficiente de eficacia de la célula solar.

Otra configuración del segundo aspecto de la presente invención está caracterizada porque la banda de conducción de la capa intermedia conductora de huecos de electrón (HUECOS) está ajustada al orbital molecular no ocupado más bajo del donador de electrones. De este modo se evita que puedan formarse diferencias de potencial entre la capa intermedia y la zona de los donadores de electrones que pueden influir de manera negativa en el rendimiento o el coeficiente de eficacia de la célula solar.

Preferiblemente la célula fotovoltaica según la invención es una célula fotovoltaica orgánica.

A continuación se describe la invención mediante el dibujo adjunto, representando

la figura 1 una vista en corte a través de una célula solar según una forma de realización de la presente invención.

La figura 1 representa una sección transversal a través de una célula solar según la presente invención. La célula solar está colocada sobre un material portador o un sustrato 4. El sustrato 4 puede estar compuesto por vidrio, plástico, un cristal o un material similar. El sustrato 4 se representa con una línea discontinua 6 para mostrar que el grosor del sustrato 4 es irrelevante para la presente invención y puede variar. El sustrato sólo sirve para proporcionar a la célula solar una resistencia mecánica correspondiente y dado el caso una protección superficial. El sustrato está dotado en el lado dirigido a la incidencia de la luz de un revestimiento antirreflectante 2 (o tratamiento antirreflectante) para evitar pérdidas por reflexión.

La primera capa 8 sobre el sustrato representa un electrodo 8 de la célula solar. Esencialmente no es importante si el electrodo es un cátodo o un ánodo.

Sin restricciones se supone que la luz entra desde abajo a través del sustrato 4 en la célula solar representada. El primer electrodo 8 debería estar compuesto por tanto por ejemplo por Al, Cu, ..., ITO (óxido de indio y estaño) o similar. Debe observarse que el electrodo dirigido a la incidencia de la luz (en este caso el electrodo 8) es preferiblemente transparente o semitransparente y/o presenta una estructura reticulada.

Se supone por motivos de simplicidad que el electrodo 8 dispuesto sobre el sustrato 4 es un cátodo. Sobre el cátodo está colocada una primera capa intermedia 10 con una banda prohibida grande y conductividad asimétrica, es decir, una conductividad que se proporciona mediante la movilidad de electrones (excedentes). Debido a la banda prohibida grande el material es esencialmente transparente o al menos semitransparente. A través de esta capa intermedia sólo pueden moverse electrones. El material y las dimensiones de la primera capa intermedia 10 pueden seleccionarse a este respecto de modo que se ajusten a las propiedades de la capa activa o del aceptor de electrones. En células solares orgánicas esto puede conseguirse adaptando la banda prohibida al orbital molecular ocupado más alto del aceptor de electrones.

Las propiedades adicionales de la capa intermedia 10, tales como el grosor y el índice de refracción pueden seleccionarse de modo que la capa intermedia 10 actúe como una capa antirreflectante entre el electrodo 8 y la capa siguiente.

Debe observarse que la capa intermedia 10 dirigida a la incidencia de la luz, preferiblemente el electrodo 8, puede presentar una estructura reticulada.

La capa intermedia 10 se recubre por la propia capa activa. La composición de la capa activa 12 esencialmente no es importante para la presente invención. Las capas activas presentan habitualmente una zona con donadores de electrones 16 y una zona con aceptores de electrones 14, ambas están mezcladas entre sí y/o están unidas entre sí por ejemplo a través de una capa de agotamiento. Los portadores de carga generados en la capa activa mediante la incidencia de la luz (pares de electrón-hueco) se evacúan mediante aspiración en las capas adyacentes en cada caso por separado.

La capa activa puede componerse por ejemplo por un semiconductor amorfo clásico con una unión pn. Sin embargo, la presente invención puede utilizarse de manera especialmente ventajosa en células solares orgánicas por ejemplo con P3HT/PBCM, CuPc/PTCBI, ZNPC/C60, o un componente polimérico conjugado y un componente de fullereno.

En la célula solar representada el lado 14 dirigido al sustrato de la capa activa 12 está asignado al aceptor de electrones y el lado 16 opuesto al sustrato al donador de electrones.

Por encima de la capa activa 12 está dispuesta en el lado de los donadores de electrones 16 una segunda capa intermedia 18 con una banda prohibida grande y conductividad asimétrica. La conductividad de la segunda capa intermedia 18 se basa en la movilidad de huecos de electrón. Debido a la banda prohibida grande el material también es esencialmente transparente o al menos semitransparente. A través de esta capa intermedia sólo pueden moverse huecos de electrón. El material y las dimensiones de la segunda capa intermedia 18 pueden seleccionarse a este respecto de modo que se ajusten a las propiedades de la capa activa o las propiedades del donador de electrones. En células solares orgánicas esto puede conseguirse adaptando la banda prohibida de la capa intermedia al orbital molecular no ocupado más bajo del donador de electrones.

Resumiendo puede decirse que debido a las dos capas intermedias 10 y 18 asimétricamente conductoras conectadas en serie no puede llegar ni un electrón ni un hueco de electrón directamente de un electrodo al otro electrodo, ya que o bien la primera capa intermedia o bien la segunda capa intermedia representan una barrera impenetrable. De este modo ningún portador de carga puede llegar directamente de uno de los electrodos al otro. De este modo aumenta la resistencia en paralelo en comparación con una célula solar construida de manera convencional y de este modo aumenta también el coeficiente de eficacia de la célula solar.

Las propiedades adicionales de la capa intermedia 18 tales como el grosor y el índice de refracción pueden seleccionarse de modo que la capa intermedia 18 forme una capa antirreflectante entre la capa activa 12 y la capa siguiente. Esto puede ser ventajoso especialmente en células tándem o múltiples fotovoltaicas.

Las propiedades adicionales de la capa intermedia 18 tales como el grosor y el índice de refracción pueden seleccionarse de modo que la capa intermedia 18 (junto con un electrodo siguiente) forme una capa de reflexión entre la capa activa 12 y la capa siguiente. Esto puede ser ventajoso especialmente en células individuales fotovoltaicas, ya que la luz que ha pasado por la capa activa puede generar tras la reflexión otra vez pares de portador de carga en la capa de agotamiento.

La capa intermedia opuesta a la incidencia de la luz (según la realización 10 ó 18) no tiene que ser necesariamente transparente o semitransparente. Esto significa que la banda prohibida de la capa intermedia, que se opone a la incidencia de la luz, no tiene que ser obligatoriamente grande.

En cambio, la capa intermedia dirigida a la incidencia de la luz (según la realización 10 ó 18) tiene que ser transparente o al menos semitransparente, para que la luz incidente pueda llegar a la capa activa. Esto significa que la banda prohibida de la capa intermedia, que está dirigida a la incidencia de la luz, debe ser al menos igual de grande que la banda prohibida del material de la capa activa que está dirigida a la incidencia de la luz.

A la segunda capa intermedia 18 le sigue la capa de electrodo 20 que en el ejemplo dado representa un ánodo. El material de electrodo del ánodo puede estar compuesto en la presente forma de realización por ejemplo por Ag, Au, Al, Cu,... ITO o similar. Puesto que el ánodo en el presente ejemplo se opone a la incidencia de la luz, no está sujeto a ninguna restricción con respecto al grosor, la transparencia o cualquier otra restricción. El ánodo puede estar recubierto además por una capa protectora (no mostrada).

Las flechas onduladas 22 indican la dirección de la incidencia de la luz.

Evidentemente la célula solar puede construirse también a la inversa sobre un sustrato 4 por ejemplo opaco, pudiendo incidir la luz entonces desde arriba. Sin embargo, una estructura “inversa” tal conlleva la desventaja de que las estructuras y capas dirigidas a la incidencia de la luz están sometidas a las influencias ambientales tales como oxígeno atmosférico, polvo y similar, lo que puede hacer que la célula solar se dañe o vuelva inútil rápidamente.

En una estructura “inversa” debería preverse por ejemplo el revestimiento antirreflectante 2 en el otro lado de la célula solar.

La presente invención puede aplicarse también en células solares monocristalinas o policristalinas convencionales. A este respecto las capas intermedias 10, 18 se dispondrían a su vez entre los electrodos y la capa activa.

La presente invención posibilita aumentar la resistencia en paralelo de células solares y fotodetectores. De este modo puede reducirse el efecto del “*Photo-Shunt*” y de este modo aumentar el factor de relleno y de este modo la eficacia de la célula solar. De este modo aumenta también la idealidad del diodo.

5 Las capas intermedias pueden separarse tanto de la fase gaseosa como de una disolución, lo que abarata el procesamiento o la generación de las capas intermedias.

10 En la utilización de capas (semi)transparentes con banda prohibida (*band gap*) grande y conductividad muy asimétrica entre el electrodo y la capa de semiconductor fotoactiva debe considerarse que la capa con alta movilidad de electrones se aplique entre la capa activa y el electrodo negativo, y la capa con alta movilidad de huecos (huecos de electrón) entre la capa activa y el electrodo positivo. Además debe considerarse que la banda de conducción de la capa con alta movilidad de electrones se adapte al orbital molecular ocupado más alto del aceptor de electrones, y que la banda de valencias de la capa con alta movilidad de huecos se adapte al orbital molecular no ocupado más bajo del donador de electrones.

15 En el caso de una movilidad suficiente de los portadores de carga en las capas intermedias no es necesario un dopado adicional.

20 Además puede observarse que las bandas prohibidas de las al menos dos capas intermedias pueden ser diferentes. Además es comprensible que también deban entrar en el alcance de protección de las presentes reivindicaciones construcciones con varias capas intermedias, ya que tales capas intermedias de varias capas también pueden considerarse como una “capa intermedia compuesta” individual. Además es obvio que la presente invención puede utilizarse evidentemente también en células solares tándem o múltiples. Al considerar las capas de célula solar individuales como también de la célula solar tándem en su totalidad entran también en el alcance de protección de las presentes reivindicaciones todas las posibles combinaciones con al menos una capa intermedia entre una capa fotoactiva y un electrodo como también construcciones con una capa intermedia entre cada capa fotoactiva y cada electrodo.

30 Debido a las propiedades de transporte asimétricas de las capas intermedias se evita la formación de trayectos de conducción continuos para sólo un tipo de portador de carga. De este modo aumenta la resistencia en paralelo. De este modo se reduce al mismo tiempo la probabilidad de que portadores de carga minoritarios alcancen el otro electrodo en cada caso, y de este modo se reducen pérdidas por recombinación de portadores de carga de carga opuesta en los electrodos de metal.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Célula fotovoltaica con una capa fotoactiva (12) y dos electrodos (8, 20), estando dispuesta entre al menos uno de los electrodos y la capa fotoactiva (12) una capa intermedia (10) con conductividad asimétrica, presentando la capa fotoactiva (12) una zona con donadores de electrones (16) y una zona con aceptores de electrones (14), estando asignado a la zona de los aceptores de electrones (14) un cátodo (8), **caracterizada** porque la capa intermedia (10) está dispuesta entre la zona de los aceptores de electrones (14) y el cátodo (8) y presenta un material que conduce corriente principalmente a través de electrones.
- 10 2. Célula fotovoltaica según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la capa intermedia (10) conductora de electrones comprende TiO_2 o C_{60} .
- 15 3. Célula fotovoltaica según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque la banda de conducción de la capa intermedia (10) conductora de electrones está ajustada al orbital molecular ocupado más alto del aceptor de electrones.
- 20 4. Célula fotovoltaica con una capa fotoactiva (12) y dos electrodos (8, 20), estando dispuesta entre al menos uno de los electrodos y la capa fotoactiva (12) una capa intermedia (10) con conductividad asimétrica, presentando la capa fotoactiva (12) una zona con donadores de electrones (16) y una zona con aceptores de electrones (14), estando asignado a la zona de los donadores de electrones (16) un ánodo (20), **caracterizada** porque la capa intermedia (18) está dispuesta entre la zona de los donadores de electrones (16) y el ánodo (20) y presenta un material que conduce corriente principalmente a través de huecos de electrón.
- 25 5. Célula fotovoltaica según la reivindicación 4, **caracterizada** porque la capa intermedia (18) que conduce huecos de electrón comprende PDOT.
- 30 6. Célula fotovoltaica según la reivindicación 4 ó 5, **caracterizada** porque la banda de valencias de la capa intermedia (18) que conduce huecos de electrón está ajustada al orbital molecular no ocupado más bajo del donador de electrones.
- 35 7. Célula fotovoltaica según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque entre cada uno de los dos electrodos (8, 20) y la capa fotoactiva (12) está dispuesta una capa intermedia (10, 18) con conductividad asimétrica.
8. Célula fotovoltaica según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la capa intermedia (10, 18) presenta una banda prohibida que es mayor o igual que la banda prohibida de la capa fotoactiva (12).
9. Célula fotovoltaica según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la capa intermedia (10, 18) es semitransparente.
- 40 10. Célula fotovoltaica según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la célula fotovoltaica es una célula fotovoltaica orgánica.

