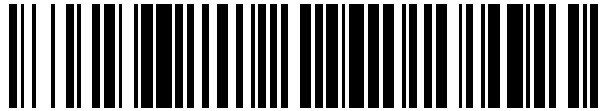


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 930 239**

51 Int. Cl.:

H01L 51/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2016 PCT/EP2016/067086**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2017 WO17016920**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2016 E 16739194 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2022 EP 3329526**

54 Título: **Dispositivo fotovoltaico**

30 Prioridad:

29.07.2015 GB 201513366

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

09.12.2022

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF ULSTER (100.0%)
Cromore Road, Coleraine
County Londonderry BT52 1SA, GB**

72 Inventor/es:

MARIOTTI, DAVIDE

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 930 239 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

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a dispositivos fotovoltaicos.

Antecedentes de la invención

10

Los dispositivos fotovoltaicos producen energía eléctrica a partir de la energía de la luz, como la del sol u otra fuente de fotones, utilizando materiales fotoactivos, típicamente materiales semiconductores, que soportan el efecto fotovoltaico. El efecto fotovoltaico involucra fotones de luz que excitan electrones en un material fotoactivo a un estado de energía superior, lo que les permite actuar como portadores de carga para una corriente eléctrica.

15

Los dispositivos fotovoltaicos conocidos se basan en uniones de semiconductores, ya sean homouniones o heterouniones, formadas en la interfaz de dos semiconductores del mismo material o de diferentes materiales, respectivamente. En ambos casos, en equilibrio, la interfaz se destina a formar una unión de tipo II por la que los bordes de las bandas de conducción y valencia de los dos semiconductores se alinean en una configuración escalonada. Un tipo de portador de carga es transportado a un electrodo por uno de los semiconductores mientras que el otro tipo de portador de carga es transportado al otro electrodo por el otro semiconductor. En dichos dispositivos fotovoltaicos, se desea que ambos materiales semiconductores que forman la unión posean buenas propiedades de transporte de portadores además de una buena absorción de luz en todo el espectro solar, así como una gama de otras propiedades como la longevidad en condiciones ambientales y radiación ultravioleta. Además, para aumentar la eficiencia de conversión de los dispositivos, es muy deseable dividir el intervalo de absorción de diferentes materiales en regiones espectrales complementarias para maximizar la energía de los fotones absorbidos en diferentes longitudes de onda. Sin embargo, a menudo se encuentra que los semiconductores no pueden destacar en todas las áreas deseadas. Por ejemplo, si un material semiconductor exhibe una buena absorción de luz, podría exhibir malas propiedades de transporte (por ejemplo, polímeros). Un caso particular está representado, por ejemplo, por los puntos cuánticos que tienen el potencial de generación muy eficiente de portadores, pero deben incorporarse a una red de percolación para facilitar el transporte de portadores de carga, lo que presenta desafíos inherentes debido a las interfaces inevitables entre los puntos cuánticos.

20

25

30

35

La solicitud de patente europea EP 2597695 divulga células solares de heterounión a granel híbridas mejoradas con tensioactivo electroactivo en las que una heterounión híbrida comprende un polímero conjugado y nanocristales semiconductores. La solicitud de patente de los Estados Unidos US2005236556 divulga dispositivos emisores de luz en los que los puntos cuánticos se incrustan en un anfitrión polimérico semiconductor. La solicitud de patente de los Estados Unidos US2008128021 divulga un dispositivo nanocompuesto en el que las nanopartículas semiconductoras se incrustan en una matriz polimérica.

40

Sería deseable proporcionar un dispositivo fotovoltaico que supere o mitigue al menos algunos de los problemas descritos anteriormente.

45

Compendio de la invención

La invención proporciona un dispositivo fotovoltaico como se reivindica en la reivindicación 1.

50

Dichas partículas se distribuyen espacialmente en dicho primer material semiconductor de manera que dichas partículas colectivamente no impiden que los portadores de carga en dicho primer material semiconductor sean transportados por dicho primer material semiconductor al electrodo respectivo.

55

En algunas realizaciones, dichas partículas se acoplan electrónicamente a dicho primer material semiconductor para permitir la transferencia directa de dichos portadores de carga positiva y negativa desde la partícula respectiva al primer material semiconductor. En tales realizaciones, dichas partículas pueden tener una terminación superficial, por ejemplo, una superficie terminada en hidrógeno, que facilita la transferencia de portadores de carga desde dichas partículas hasta dicho primer material semiconductor.

60

En otras realizaciones, dichas partículas se acoplan ópticamente a dicho primer material semiconductor por lo que, en uso, los fotones generados por la recombinación de portadores de carga positiva y negativa en una partícula respectiva son transmitidos y absorbidos por dicho primer material semiconductor para generar portadores de carga en dicho primer material semiconductor. En dichas realizaciones, dichas partículas tienen terminación superficial, por ejemplo una superficie terminada en oxígeno, que evita o al menos impide la transferencia directa de dichos portadores de carga positiva y negativa desde la partícula respectiva al primer material semiconductor.

65

Opcionalmente dichas partículas tienen al menos una monocapa superficial. Las partículas pueden tener al menos una monocapa superficial eléctricamente aislante.

- 5 En realizaciones típicas, los semiconductores primero y segundo se seleccionan de manera que se forma una heterounión de tipo I o una homounión de tipo I entre dichas partículas y dicho primer material semiconductor.

10 Preferiblemente, los semiconductores primero y segundo se seleccionan de manera que haya una alineación de banda prohibida, anidada o a horcajadas en la interfaz entre las partículas y el primer material semiconductor, siendo el salto de banda del primer semiconductor preferiblemente más pequeño que el salto de banda, y ubicado dentro de este, de la partícula respectiva.

En realizaciones típicas, dichas partículas son nanopartículas, por ejemplo, puntos cuánticos.

- 15 Opcionalmente, se proporciona una capa de contacto selectiva, por ejemplo, una capa de transporte de huecos o una capa de transporte de electrones, entre dicha capa fotoactiva y uno o ambos electrodos primero y segundo.

20 Las realizaciones preferidas de la invención mitigan al menos algunos de los problemas esbozados anteriormente mediante la formación de una interfaz de un primer material semiconductor, que preferiblemente tiene propiedades de transporte de portadores de carga relativamente buenas, por ejemplo, perovskitas de haluro organometálico, con un segundo material semiconductor, por ejemplo, puntos cuánticos u otra forma de partículas, ventajosamente en una configuración de heterounión de tipo I, en donde el primer material semiconductor comprende una matriz en la que el segundo material semiconductor se incrusta. Esta
25 disposición permite desacoplar el transporte de portadores de carga y la generación de portadores de carga, por lo que el segundo material semiconductor genera portadores tanto positivos como negativos, y los portadores generados se transfieren (directa o indirectamente dependiendo de si los semiconductor primero y segundo se acoplan electrónicamente u ópticamente) al primer material semiconductor, que entonces es responsable de transportar los portadores de carga a uno u otro de los electrodos.

30 En realizaciones preferidas, el dispositivo fotovoltaico comprende semiconductores primero y segundo en una configuración anidada de tipo I y en un modo de acoplamiento óptico o un modo de acoplamiento electrónico.

35 Típicamente, los semiconductores primero y segundo forman una unión de tipo I con una alineación de banda anidada (o a ambos lados), es decir, una alineación de banda en la que un semiconductor tiene una banda prohibida más grande que el otro, estando la banda prohibida más pequeña completamente contenida en la banda prohibida más grande. En realizaciones preferidas, el primer semiconductor (que se usa para proporcionar la matriz) tiene la banda prohibida más pequeña y el segundo semiconductor (que está incrustado en la matriz) tiene la banda prohibida más grande.

40 Ventajosamente, el segundo material semiconductor es un material particulado, que preferiblemente comprende nanopartículas semiconductoras, por ejemplo, nanopartículas semiconductoras confinadas cuánticas o puntos cuánticos. Opcionalmente, las nanopartículas, o puntos cuánticos, son de un tipo que exhibe generación de múltiples portadores de carga o generación de múltiples excitones.

45 Aspectos ventajosos adicionales de la invención resultarán evidentes para los expertos en la técnica al revisar la siguiente descripción de una realización específica y con referencia a los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

50 A continuación se describe, a modo de ejemplo, una realización de la invención y con referencia a los dibujos adjuntos, en los que se usan numerales semejantes para indicar piezas semejantes y en los que:

55 la Figura 1 es una vista esquemática de un dispositivo fotovoltaico que incorpora la presente invención;

la Figura 2 es una vista esquemática de un dispositivo fotovoltaico alternativo que incorpora la presente invención; y el dispositivo incluye semiconductores primero y segundo que se acoplan electrónicamente entre sí; y

60 la Figura 3 es una vista esquemática de un dispositivo fotovoltaico alternativo adicional que incorpora la presente invención, el dispositivo incluye semiconductores primero y segundo que se acoplan ópticamente entre sí.

Descripción detallada de los dibujos

65 Con referencia ahora a la Figura 1 de los dibujos, se muestra, generalmente indicado como 10, un dispositivo

fotovoltaico que incorpora la invención. El dispositivo 10 comprende los electrodos primero y segundo 12, 14 entre los que se proporciona un cuerpo 20 de material fotoactivo, que típicamente comprende uno o más materiales semiconductores.

5 Durante el funcionamiento del dispositivo fotovoltaico 10, los fotones son absorbidos por el cuerpo fotoactivo 20 para generar portadores de carga en forma de pares electrón-hueco (no mostrados en la Figura 1), o excitones. El campo eléctrico inherente dentro del material fotoactivo separa los pares electrón-hueco para que los electrones salgan del material fotoactivo a través de uno de los electrodos 12, 14, mientras que los huecos salen del material fotoactivo a través del otro electrodo 14, 12 (dependiendo de la polaridad del dispositivo 10).
10 Esto hace que la corriente eléctrica fluya a través del dispositivo fotovoltaico 10. El dispositivo 10 puede incorporarse a cualquier circuito eléctrico convencional (no mostrado), por ejemplo, conectado a una carga eléctrica o a otros dispositivos similares, para que la corriente generada pueda utilizarse de la forma deseada.

Opcionalmente, se proporciona un respectivo contacto selectivo de portador 16, 18 entre el cuerpo fotoactivo 20 y uno respectivo de los electrodos 12, 14 para mejorar la extracción, o recolección, de los respectivos portadores de carga a los respectivos electrodos 12, 14. Para el electrodo al que se transportan los electrones, el contacto selectivo de portador puede denominarse capa de transporte de electrones (ETL) y puede comprender, por ejemplo, una capa de dióxido de titanio (TiO₂). Para el electrodo al que se transportan los huecos, el contacto selectivo de portador puede denominarse capa de transporte de huecos (HTL) y puede comprender, por ejemplo, una capa de óxido de molibdeno, óxido de níquel o espiro-MeOTAD. Los electrodos 20 12, 14 son típicamente metálicos, por ejemplo, que comprenden dióxido de oro, aluminio, plata o indio-estaño, como es convencional.

El cuerpo fotoactivo 20 comprende un bloque o capa de un primer material semiconductor 22 en el que hay partículas incrustadas 24 de un segundo material semiconductor. Puede decirse que el primer material semiconductor 22 proporciona una matriz en la que se incrusta el segundo material semiconductor 24.

Idealmente, las partículas 24 se incrustan en la matriz de manera que estén separadas entre sí, es decir, rodeadas individualmente por el material semiconductor de incrustación 22. La distribución espacial de las partículas 24 es suficiente (es decir, suficiente espacio entre al menos algunas y preferiblemente sustancialmente todas las partículas 24) para permitir que los portadores de carga se transfieran desde las partículas 24 a la matriz 22. y/o para que los fotones reemitidos de las partículas 24 sean absorbidos por la matriz 22. La distribución espacial de las partículas 24 también es tal que las partículas 24 colectivamente no forman una red de transporte de carga que pueda transportar portadores de carga a cualquiera de los electrodos 12, 14. Esto puede lograrse mediante la separación espacial entre partículas. y/o por cualquier otro medio convencional, por ejemplo, proporcionando a las partículas 24 una o más capas exteriores eléctricamente aislantes. Por ejemplo, las partículas 24 pueden estar lo suficientemente espaciadas y/o están lo suficientemente lejos del o de cada electrodo 12, 14 que colectivamente no proporcionan una red de transporte de portadores de carga al o a cada electrodo 12, 14, es decir, que las partículas 24 no proporcionan caminos por los que los portadores de carga pueden ser transportados a los electrodos 12, 14. Esto puede significar que al menos algunas de las partículas 24 están lo suficientemente separadas entre sí para evitar o al menos restringir el acoplamiento electrónico o de carga entre las partículas 24. Sin embargo, se entenderá que algunas de las partículas 24 pueden tocarse entre sí y/o estar lo suficientemente cerca para permitir el acoplamiento electrónico entre las partículas 24, y esto puede depender, por ejemplo, de la naturaleza del proceso de fabricación utilizado para el dispositivo 10. Las partículas 24 se distribuyen en la matriz 22 hasta el punto de que, colectivamente, los portadores de carga no son transportados a ninguno de los electrodos 12, 14 por las partículas 24, es decir, las partículas 24 no forman una red de percolación u otra de transporte de carga capaz de transportar portadores de carga a cualquiera de los electrodos 12, 14. Como resultado, ambos tipos de portadores de carga fotogenerados (huecos y electrones) son transportados a los electrodos 12, 14 por el semiconductor de incrustación 22. Esto contrasta con los dispositivos fotovoltaicos convencionales en los que los huecos son transportados por un semiconductor y los electrones son transportados por otro.

Los portadores de carga que se fotogeneran en las partículas 24 se transfieren directa o indirectamente al semiconductor de incrustación 22 después de lo cual se transportan a través del semiconductor 22 a uno u otro de los electrodos 12, 14 dependiendo de su polaridad. La transferencia directa de los portadores de carga fotogenerados puede lograrse al proporcionar un acoplamiento electrónico entre las partículas 24 y el semiconductor de matriz 22, como se describe con más detalle a continuación con referencia a la Figura 2. La transferencia indirecta de los portadores de carga fotogenerados puede lograrse la proporcionar un acoplamiento óptico entre las partículas 24 y el semiconductor de matriz 22, como se describe con más detalle a continuación con referencia a la Figura 3.

En consecuencia, se puede decir que las partículas 24 tienen la función de generación de portadores de carga mientras que el semiconductor de incrustación 22 proporciona la función de transporte de portadores de carga a los electrodos 12, 14. Sin embargo, se observa que el material semiconductor de incrustación 22 también puede generar portadores de carga en respuesta a la absorción de fotones y estos también son transportados al electrodo respectivo 12, 14 por el material semiconductor 22. Típicamente, la matriz de incrustación 22 y las

partículas 24 generan portadores de carga en diferentes bandas del espectro electromagnético dependiendo del material semiconductor del que se forman.

5 En realizaciones preferidas, el semiconductor de incrustación 22 es una perovskita, por ejemplo, una perovskita de haluro organometálico, aunque alternativamente puede usarse cualquier semiconductor. Se prefiere utilizar un semiconductor con características de transporte de portadores de carga relativamente buenas. También se prefiere utilizar un semiconductor que absorba fotones en un intervalo espectral complementario al intervalo espectral en el que las partículas 24 absorben fotones. Esto mejora la eficiencia del dispositivo 10 al permitir la absorción de fotones a través de un intervalo espectral más amplio de lo que es posible con un solo semiconductor o semiconductores con intervalos de absorción coincidentes o significativamente superpuestos.

15 Las partículas semiconductoras 24 son preferiblemente nanopartículas, por ejemplo, puntos cuánticos. En realizaciones preferidas, las partículas 24 se forman a partir de silicio, aunque alternativamente se puede usar cualquier semiconductor.

20 En el presente contexto, el término "nanopartícula" se refiere a una partícula que tiene al menos una dimensión en el intervalo de nanómetros, típicamente un intervalo de tamaño de aproximadamente de 0,1 nm a aproximadamente 1000 nm, más típicamente de 1 nm a 100 nm. En el caso de una nanopartícula que exhibe propiedades dependientes del tamaño asociadas con el confinamiento cuántico, el tamaño de la nanopartícula puede referirse a una dimensión física confinada cuántica de la nanopartícula.

25 Con referencia ahora a la Figura 2 de los dibujos, se muestra, generalmente indicado como 110, un dispositivo fotovoltaico que incorpora la invención en el que se usan números similares para indicar partes similares y al que se aplica la misma descripción o una similar que para la Figura 1 a menos que se indique de otro modo como sería evidente para un experto en la técnica. El dispositivo 110 comprende un cuerpo fotoactivo 120 entre los electrodos 112, 114, con una capa opcional de transporte de huecos (HTL) 116 entre el cuerpo 120 y el electrodo 112, y una capa opcional de transporte de electrones (ETL) 118 entre el cuerpo 120 y el electrodo 114, que se forma, por ejemplo, a partir de dióxido de titanio. En este ejemplo, el electrodo 112 se forma por oro y el electrodo 114 se forma por óxido de indio y estaño (ITO), aunque alternativamente pueden utilizarse otros materiales. El electrodo 114 se proporciona sobre un sustrato transparente 115 de (típicamente) vidrio. En este ejemplo se supone que, en uso, la luz incide sobre el dispositivo 110 desde abajo (como se ve en la Figura 2) como se indica con la flecha L. En este ejemplo, el semiconductor de incrustación 122 es perovskita de haluro organometálico y las partículas incrustadas 124 son puntos cuánticos de silicio.

35 En el ejemplo de la Figura 2, las partículas 124 se acoplan electrónicamente con el material semiconductor de incrustación 122. El acoplamiento electrónico provoca la transferencia directa de portadores de carga, que se muestran en la figura 2 como electrones 126 y huecos 128, desde las partículas 124 al semiconductor de incrustación 122, como se ilustra con las flechas DT y por los electrones transferidos 126' y huecos 128'. El acoplamiento electrónico se efectúa seleccionando los respectivos materiales semiconductores para la matriz 122 y las partículas 124 de modo que se cree una heterounión de tipo I en la interfaz entre la matriz 122 y las partículas 124 (esto implica seleccionar los respectivos materiales semiconductores con las respectivas bandas prohibidas que alinean para crear la heterounión tipo I deseada). El resultado es una alineación de banda prohibida, anidada o a horcajadas, en la interfaz entre la matriz 122 y las partículas 124, siendo la banda prohibida BG1 del semiconductor de incrustación 122 más pequeña que la banda prohibida BG2 de la respectiva partícula 124 y ubicada dentro de ella. En uso, los portadores de carga fotogenerados 126, 128 en la banda de conducción del material semiconductor que forma las partículas 124 se transfieren a la banda de conducción del material semiconductor circundante 122 de la matriz de incrustación (que tiene un nivel de energía más bajo debido a la alineación de banda prohibida anidada). Los portadores de carga transferidos 126', 128' se separan en el semiconductor de incrustación 122 y son transportados por el semiconductor de incrustación 122 al primer electrodo 112 (en el caso de portadores de carga positiva, o huecos) o al segundo electrodo 114 (en el caso portadores de carga negativa, o electrones). La separación y el transporte de los portadores de carga 126', 128' pueden efectuarse por el campo eléctrico inherente al cuerpo 120.

55 En realizaciones preferidas, las partículas 124 tienen una superficie de silicio facilitada por hidrógeno que, entre otras cosas, facilita la transferencia de portadores de carga al material de incrustación 122.

60 Se observa que los portadores de carga fotogenerados 126, 128 en las partículas 124 pueden no transferirse al semiconductor de incrustación 122 simultáneamente y que algunos de los portadores de carga 126, 128 pueden recombinarse en la partícula 124 antes de que puedan transferirse. Se entenderá que dichos eventos pueden verse afectados por los materiales seleccionados como uno o ambos del material de incrustación 122 y las partículas 124. Se prefiere seleccionar un material con una tasa de recombinación de portadores de carga relativamente baja para las partículas 124.

65 Con referencia ahora a la Figura 3 de los dibujos, se muestra, generalmente indicado como 210, un dispositivo fotovoltaico que incorpora la invención en el que se usan números similares para indicar partes similares y al que se aplica la misma descripción o una similar que para la Figura 1 a menos que se indique de otro modo

como sería evidente para un experto en la técnica. El dispositivo 210 comprende un cuerpo fotoactivo 220 entre los electrodos 212, 114, con una capa opcional de transporte de huecos (HTL) 216 entre el cuerpo 220 y el electrodo 212, y una capa opcional de transporte de electrodos (ETL) 218 entre el cuerpo 220 y el electrodo 214, que se forma, por ejemplo, a partir de dióxido de titanio. En este ejemplo, el electrodo 212 se forma por oro y el electrodo 214 se forma por óxido de indio y estaño (ITO), aunque alternativamente pueden utilizarse otros materiales. El electrodo 214 se proporciona sobre un sustrato transparente 215 de (típicamente) vidrio. En este ejemplo se supone que, en uso, la luz incide sobre el dispositivo 210 desde abajo (como se ve en la Figura 3) como se indica con la flecha L. En este ejemplo, el semiconductor de incrustación 222 es perovskita de haluro organometálico y las partículas incrustadas 224 son puntos cuánticos de silicio.

En el ejemplo de la Figura 3, las partículas 224 se acoplan ópticamente con el material semiconductor de incrustación 222. El acoplamiento óptico provoca la transferencia indirecta de portadores de carga, que se muestran en la Figura 2 como electrones 226 y huecos 228, desde las partículas 224 hasta el semiconductor de incrustación 222, como se ilustra con las flechas IT (que representan la transmisión de fotones) y con los electrones 226' y huecos 228'. En uso, pares de electrones fotogenerados 226 y huecos 228 en la banda de conducción del material semiconductor que forma las partículas 224 se recombinan (ilustrado por flechas marcadas con R) en la partícula respectiva 224 para producir los fotones 230 correspondientes. Los fotones 230 se transmiten al semiconductor de incrustación 222 circundante, después de lo cual son absorbidos por el material semiconductor de incrustación 222 para generar los correspondientes pares electrón-hueco 226', 228'. Se puede decir que esto es una transferencia indirecta de portadores de carga en el sentido de que los portadores de carga 226, 228 generados en las partículas 224 hacen que los correspondientes portadores de carga 226', 228' se generen en el semiconductor de incrustación 222 mediante el mecanismo indirecto o intermedio de generación y absorción de fotones.

Para facilitar el acoplamiento óptico y, en particular, la recombinación de pares electrón-hueco 226, 228 en las partículas 224, las partículas 224 pueden procesarse y/o configurado para promover la recombinación y/o para inhibir la transferencia directa de los portadores de carga 226, 228 fuera de la partícula 224. Esto se puede lograr de cualquier manera convencional. Por ejemplo, se puede seleccionar un material semiconductor para las partículas 224 que tenga una tasa de recombinación relativamente alta. De manera alternativa o adicional, se puede realizar una modificación química de las partículas 224, por ejemplo, involucrando la ingeniería de superficies para crear o manipular una monocapa química alrededor de la partícula 224, o para crear una cáscara (típicamente compuesta de múltiples monocapas) alrededor de la partícula 224 que tiende a aislar eléctricamente la partícula y así inhibir la transferencia de portadores. La modificación química puede implicar cambiar las propiedades químicas para aumentar la probabilidad de recombinación. En realizaciones preferidas, las partículas 224 tienen una terminación basada en oxígeno, por ejemplo, una capa de óxido alrededor de las partículas 224, que inhibe la transferencia directa de portadores de carga fuera de las partículas 224.

Aunque no es esencial para las realizaciones acopladas ópticamente, se prefiere seleccionar los materiales semiconductores respectivos para la matriz 222 y las partículas 224 de modo que se cree una heterounión de tipo I en la interfaz entre la matriz 222 y las partículas 224. Esto crea una alineación de banda prohibida, anidada o a horcajadas, en la interfaz entre la matriz 222 y las partículas 224, siendo la banda prohibida BG1 del semiconductor de incrustación 222 más pequeña que la banda prohibida BG2 de la respectiva partícula 224 y ubicada dentro de ella. Esto facilita el proceso de transferencia de portador de carga indirecta.

Los portadores de carga transferidos indirectamente 226', 228' se separan en el semiconductor de incrustación 222 y son transportados por el semiconductor de incrustación 222 al primer electrodo 212 (en el caso de portadores de carga positiva, o huecos) o al segundo electrodo 214 (en el caso portadores de carga negativa, o electrones). La separación y el transporte de los portadores de carga 226', 228' pueden efectuarse por el campo eléctrico inherente al cuerpo 220.

A modo de ejemplo, para fabricar los dispositivos 110, 210 se deposita una película de óxido de indio-estaño (ITO) de aproximadamente 100 nm de grosor sobre el sustrato de vidrio 115, 215 para proporcionar el electrodo 114, 214. La capa de transporte de electrodo opcional (ETL) 118, 218 se puede formar depositando una película delgada de TiO₂ de aproximadamente 100 nm de grosor sobre el electrodo 114, 214 seguido de un revestimiento por rociado de nanopartículas de TiO₂ de aproximadamente 25-100 nm de diámetro. A continuación, se puede recubrir por rociado una solución de perovskita de haluro orgánico con puntos cuánticos de silicio para formar una capa fotoactiva de aproximadamente 300 nm de grosor. La HTL 116, 216 puede rociarse sobre el cuerpo fotoactivo 20 o depositarse de cualquier otra forma convencional. Luego se deposita una capa de oro estampada de aproximadamente 100 nm para crear el electrodo 112, 212. Se entenderá que los tamaños, grosores y materiales anteriores se proporcionan a modo de ejemplo y no limitan la invención como sería evidente para un experto en la técnica. Además, se puede utilizar cualquier otra técnica de fabricación conveniente, según se desee, incluyendo, por ejemplo, procesamiento de soluciones, codeposición, copulverización o cualquier otro proceso de deposición simultánea para uno o ambos materiales semiconductores, capas de transporte o electrodos (p. ej., plasma, evaporación, pulverización catódica, etc.).

Las partículas 124, 224 pueden distribuirse de manera sustancialmente uniforme en la matriz de incrustación 122, 222. Alternativamente, las partículas 124, 224 pueden distribuirse con una densidad que es relativamente alta adyacente a un electrodo (electrodo 114, 214 en este ejemplo) y disminuye en la dirección L de la irradiación. En cualquier caso, la distribución (espacial) de las partículas 124, 224 debe ser tal que las partículas 124, 224 no impidan que los portadores de carga en el material de incrustación 122, 222 sean transportados a los electrodos 112, 212, 114, 214, es decir las partículas 124, 224 no deberían formar una barrera en el material de incrustación 122, 222 que impida que los portadores de carga alcancen los electrodos. La optimización de los gradientes de concentración y densidad de las partículas incrustadas puede depender del coeficiente de absorción de los dos materiales semiconductores, así como de sus intervalos de absorción complementarios. La densidad de las partículas incrustadas también puede depender de la metodología de fabricación, ya que en algunos casos la concentración del material incrustado podría verse limitada por la necesidad de preservar la integridad estructural del material de incrustación.

Las partículas 24, 124, 224 son típicamente de 1-50 nm, preferiblemente de 1-5 nm, en su dimensión principal (generalmente la más grande), por ejemplo, diámetro, anchura o longitud dependiendo de la forma de la partícula. En los ejemplos de las Figuras 2 y 3 se supone, a modo de ejemplo, que las partículas 124, 224 tienen un diámetro de aproximadamente 2-3 nm en el caso de que sean puntos cuánticos u otras partículas de forma regular, o que puedan tener un tamaño similar pero formas diferentes. nanopartículas con forma, por ejemplo, nanocables de aproximadamente 2-3 nm de longitud.

En realizaciones típicas, las partículas 24, 124, 224 se distribuyen de manera que el espacio entre partículas es de 1-50 nm, más típicamente de 5-50 nm. Las partículas 24, 124, 224 típicamente constituyen menos del 50 % del volumen del cuerpo fotoactivo 20, 120, 220.

En realizaciones acopladas electrónicamente, por ejemplo, el dispositivo 110 de la Figura 2, las partículas 124 pueden comprender puntos cuánticos de silicio terminados en hidrógeno u otras nanopartículas, que pueden, por ejemplo, proporcionarse en solución con la perovskita u otro material semiconductor, antes de depositarse para formar el cuerpo fotoactivo. Para realizaciones acopladas ópticamente, por ejemplo, el dispositivo 220 de la Figura 3, los puntos cuánticos de silicio terminados en hidrógeno (u otras nanopartículas) pueden someterse primero a un proceso de ingeniería de superficie de plasma líquido para reemplazar la terminación H con terminaciones basadas en oxígeno. Además, para las realizaciones acopladas ópticamente, el material semiconductor incorporado debería exhibir preferiblemente rendimientos cuánticos de emisión muy altos.

Más generalmente, para realizaciones acopladas electrónicamente, las partículas pueden tener una terminación superficial, por ejemplo una superficie terminada en hidrógeno, que facilita la transferencia de portadores de carga positiva y negativa de las partículas al material de incrustación. Para realizaciones acopladas ópticamente, las partículas pueden tener una terminación superficial, por ejemplo, una superficie terminada en oxígeno, que evita o al menos impide la transferencia directa de los portadores de carga positiva y negativa desde la partícula respectiva al material semiconductor de incrustación.

Se entenderá que las realizaciones de la invención pueden usar materiales semiconductores diferentes a los descritos en esta memoria. Se prefiere que los materiales semiconductores se seleccionen para formar una heterounión de tipo I entre las partículas 24, 124, 224 y el material de incrustación 22, 122, 222. En general, el semiconductor de incrustación debe ser preferiblemente un material con propiedades de transporte de portadores de carga relativamente buenas y tasas de recombinación de portadores de carga relativamente bajas. El material incrustado debería exhibir preferiblemente una generación de portadores de carga altamente eficiente. Preferiblemente, los materiales semiconductores de incrustación e incrustados tienen intervalos de absorción complementarios con respecto al espectro solar, por ejemplo, de manera que la matriz de incrustación absorbe fotones en un intervalo espectral diferente al de las partículas.

Como se ha indicado anteriormente, los dos tipos diferentes de portadores de carga (electrones y huecos) se transportan a un electrodo respectivo 12, 112, 212, 14, 114, 214. Esto puede efectuarse de varias maneras. Más comúnmente, el campo eléctrico que se desarrolla inherentemente en el cuerpo 20, 120, 220 del dispositivo 10, 110, 210 (por ejemplo, debido a la diferencia de potencial entre los electrodos) provoca la separación de carga automáticamente. Como alternativa o además, el material semiconductor 22, 122, 222 puede configurarse químicamente para provocar o estimular los diferentes tipos de portadores de carga hacia un electrodo u otro, por ejemplo, de modo que los electrones y los huecos se separen espacialmente dentro del material de incrustación para que exhibir una probabilidad muy baja de recombinación y por lo que se proporciona un buen transporte a los electrodos. Por lo tanto, en algunas realizaciones, la disociación de portador de carga en el material de incrustación 22, 122, 222 y el transporte mejorado tienen lugar debido a la composición química del material de incrustación como resultado de la localización preferencial de los portadores de carga, es decir, con electrones preferentemente distribuidos y transportados sobre determinados sitios y huecos preferentemente distribuidos transportados sobre otros sitios (esto puede denominarse "transporte segregado"). Alternativamente, o además, la disociación de portador de carga y el transporte mejorado pueden tener lugar debido a la banda prohibida indirecta del material de incrustación 22, 122, 222 que reduce las tasas de recombinación de portador de carga y separa energéticamente los portadores de

carga.

5 En realizaciones típicas, el material de incrustación 22, 122, 222 tiene una densidad de portadores de carga relativamente baja que ayuda a desarrollar un campo eléctrico interno relativamente alto. En cualquier caso, la densidad de portadores de carga en el material de incrustación debe ser lo suficientemente baja para permitir que se desarrolle un campo eléctrico a través del cuerpo 20, 120, 220 entre los electrodos.

10 En algunas realizaciones, el material incrustado 22, 122, 222 puede comprender nanopartículas con diferentes grosores de cáscara, por ejemplo, desde la pasivación de superficie monocapa hasta una cáscara de unos pocos a decenas de nanómetros.

15 Se entenderá que en cualquier realización, el material de incrustación 22, 122, 222 típicamente también absorbe fotones de la irradiación y contribuye a la generación de portadores de carga de ambos tipos. Dichos portadores de carga son generados y transportados por el propio material de incrustación. Ventajosamente, el material de incrustación es un semiconductor que absorbe fotones en un intervalo espectral diferente (por ejemplo, superpuestos, adyacentes o distintos) que el material semiconductor del que se hacen las partículas 24, 124, 224.

20 Como se ha descrito anteriormente, las partículas 24, 124, 224 no realizan la función de transportar portadores de carga de ningún tipo a ninguno de los electrodos y, por lo tanto, no tienen que formar una red de percolación u otra de transporte de portadores de carga para transportar portadores de carga. a cualquiera de los electrodos. Como tal, los requisitos físicos, por ejemplo, relacionados con el espacio entre partículas y la proximidad a los electrodos, que de otro modo serían necesarios para crear una red de transporte de carga, no se aplican a las partículas 24, 124, 224. Esto significa que una o más características del cuerpo fotoactivo 20, 120, 220, por ejemplo, la proporción de material incrustado al material de incrustación, la ubicación, el espaciado y/o la densidad de las partículas incrustadas, se puede elegir o manipular con el fin de optimizar el rendimiento del dispositivo 10, 110, 210 y sin tener que tener en cuenta los demás requisitos.

30 En realizaciones en las que se usa acoplamiento óptico, debido a que las partículas 24, 124, 224 se incrustan en el material 22, 122, 222 que absorbe los fotones generados por las partículas 24, 124, 224, los fotones se absorben isotrópicamente alrededor de las partículas 24, 124, 224. Esto contrasta con los convertidores descendentes convencionales en los que los convertidores ópticos se utilizan fuera de la capa activa/absorbente de modo que aproximadamente la mitad de la emisión de fotones se pierde.

35 Opcionalmente, las nanopartículas 24, 124, 224, o puntos cuánticos, son de un tipo que exhibe generación de múltiples portadores de carga o generación de múltiples excitones.

40 En realizaciones típicas, las partículas y el material de incrustación se forman a partir de diferentes materiales semiconductores, aunque es posible utilizar el mismo semiconductor para cada uno. Las realizaciones en las que el material de incrustación y las partículas se forman a partir del mismo material semiconductor aún pueden formar una unión de tipo I en su interfaz (es decir, una homounión de tipo I en lugar de una heterounión de tipo I) porque, en los casos en que las partículas están confinadas cuánticamente, el confinamiento cuántico puede hacer que la banda prohibida del material de partículas de incrustación aumente, de modo que las nanopartículas confinadas cuánticas tengan una banda prohibida más amplia alineándose en el tipo I con la banda prohibida del material de incrustación.

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo fotovoltaico (10), que comprende:

5 un primer electrodo (12);

un segundo electrodo (14);

10 un cuerpo fotoactivo (20) compuesto por un primer material semiconductor (22) ubicado entre electrodos primero y segundo, dicho primer material semiconductor se configura para transportar portadores de carga positiva (128', 228') a uno de dichos electrodos primero y segundo y transportar portadores de carga negativa (126', 226') al otro de dichos electrodos primero y segundo; y

15 una pluralidad de partículas (24) de material semiconductor incrustadas en dicho primer material semiconductor, siendo las partículas sensibles a la absorción de luz para generar portadores de carga positiva y negativa,

20 en donde dichas partículas se acoplan a dicho primer material semiconductor para hacer que dichos portadores de carga positiva y negativa generados se transfieran desde dichas partículas a dicho primer material semiconductor, o para hacer que se generen portadores de carga positiva y negativa correspondientes a dichos portadores de carga positiva y negativa generados en dicho primer material semiconductor,

25 caracterizado por que dichas partículas se distribuyen espacialmente en dicho primer material semiconductor de manera que colectivamente dichas partículas no forman una red de transporte de portadores de carga en dicho cuerpo fotoactivo a ninguno de dichos electrodos primero y segundo.

30 2. El dispositivo (10) de cualquier de reivindicación anterior, en donde dichas partículas (24) se distribuyen espacialmente en dicho primer material semiconductor (22) de manera que colectivamente dichas partículas no impiden que los portadores de carga (126', 128', 226', 228') en dicho primer material semiconductor sean transportados por dicho primer material semiconductor al electrodo respectivo (12, 14).

35 3. El dispositivo (10) de cualquier reivindicación anterior, en donde dichas partículas (24) se acoplan electrónicamente a dicho primer material semiconductor (22) para permitir la transferencia directa de dichos portadores de carga positiva y negativa (128, 126) desde la partícula respectiva al primer material semiconductor.

40 4. El dispositivo (10) de la reivindicación 1 o 2, en donde dichas partículas (24) se acoplan ópticamente a dicho primer material semiconductor (22) por lo que, en uso, los fotones (IT) generados por la recombinación de portadores de carga positiva y negativa (228, 226) en una partícula respectiva son transmitidos y absorbidos por dicho primer material semiconductor para generar portadores de carga (228', 226') en dicho primer material semiconductor.

45 5. El dispositivo (10) de la reivindicación 4, en donde dichas partículas (24) tienen al menos una monocapa superficial, opcionalmente al menos una monocapa superficial eléctricamente aislante.

6. El dispositivo (10) según cualquier reivindicación anterior, en donde se forma una heterounión de tipo I o una homounión de tipo I entre dichas partículas (24) y dicho primer material semiconductor (22).

50 7. El dispositivo (10) de cualquier reivindicación anterior, en donde hay una alineación de banda prohibida anidada o a horcajadas en la interfaz entre las partículas (24) y el primer material semiconductor (22), en donde la banda prohibida (BG2) del primer semiconductor es más pequeña y se ubica dentro de la banda prohibida (BG1) de las partículas.

55 8. El dispositivo (10) de cualquier reivindicación anterior, en donde dichas partículas (24) son nanopartículas o puntos cuánticos.

9. El dispositivo (10) de cualquier reivindicación anterior, en donde dichas partículas (24) se forman a partir de silicio.

60 10. El dispositivo (10) de cualquier reivindicación anterior, en donde dicho primer material semiconductor (22) es una perovskita, por ejemplo, una perovskita de haluro organometálico.

65 11. El dispositivo (10) de cualquier reivindicación anterior en el que se proporciona una capa de contacto selectivo (16, 18), por ejemplo, una capa de transporte de huecos o una capa de transporte de electrones, entre dicho cuerpo fotoactivo (20) y uno o ambos de dichos electrodos primero y segundo (12, 14).

12. El dispositivo (10) de cualquier reivindicación anterior, en donde dichas partículas (24) se forman a partir de un segundo material semiconductor diferente de dicho primer material semiconductor (22).

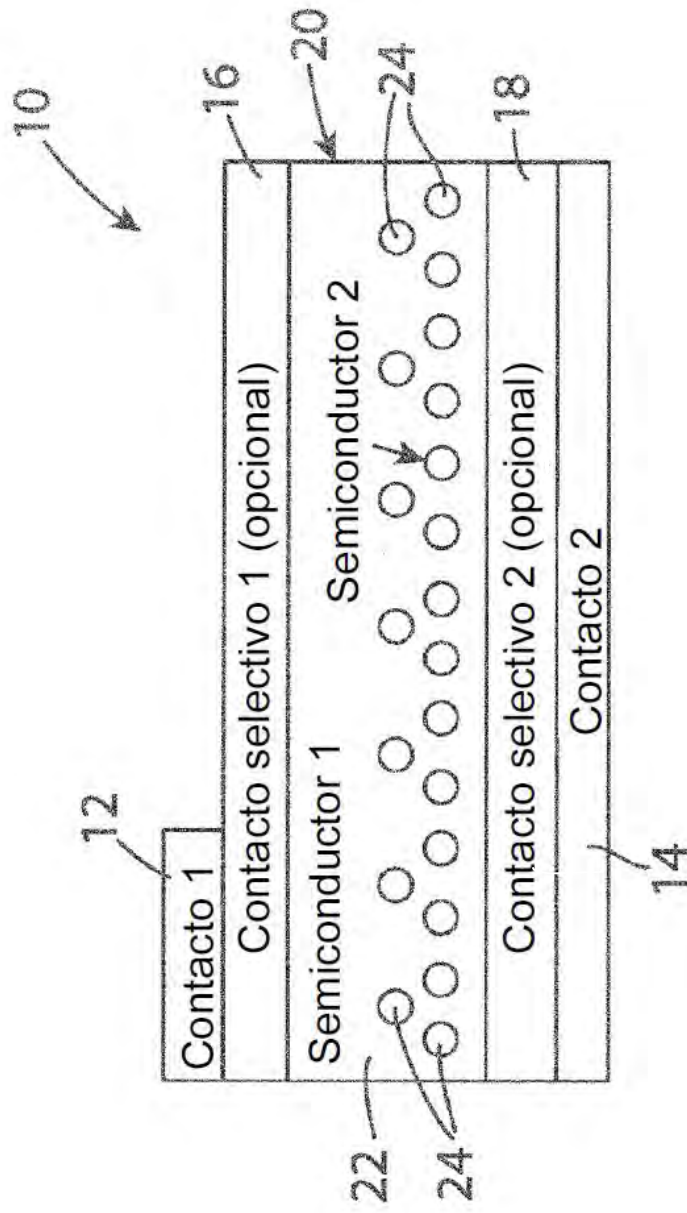


Fig. 1

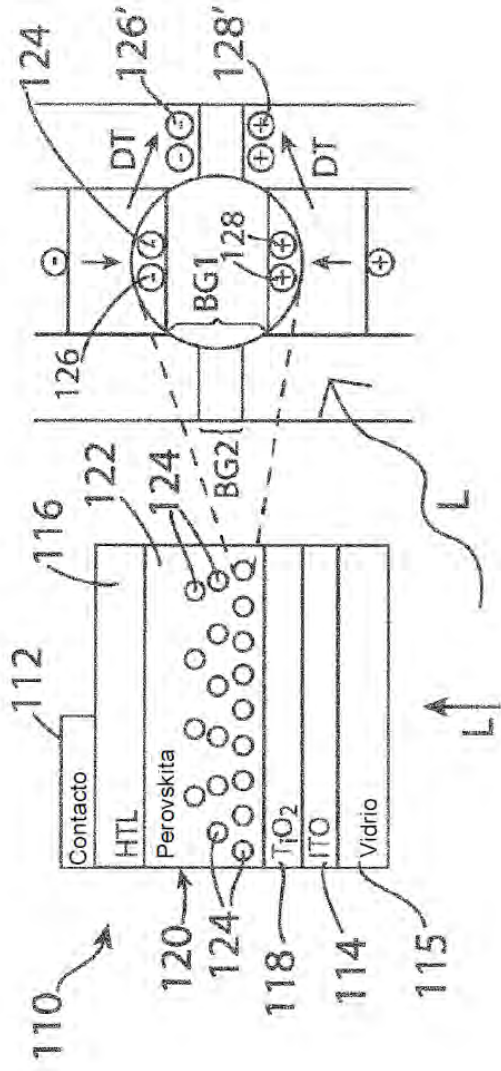


Fig. 2

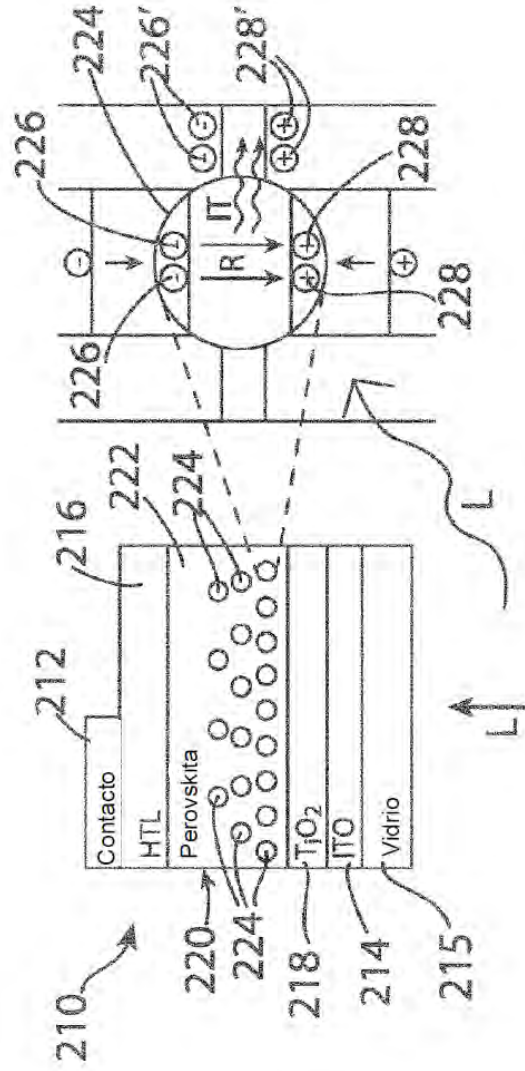


Fig. 3