

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 894**

51 Int. Cl.:

H10K 30/40	(2013.01)
H10K 85/50	(2013.01)
H10K 30/57	(2013.01)
H01L 31/032	(2006.01)
H01L 31/078	(2012.01)
H01L 31/0749	(2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.05.2020 PCT/GB2020/051173**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2020 WO20229826**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2020 E 20728150 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2024 EP 3970209**

54 Título: **Dispositivo fotovoltaico**

30 Prioridad:

16.05.2019 GB 201906926

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.09.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WILLIAMS, BEN;
BEAUMONT, NICOLA y
CROSSLAND, EDWARD JAMES WILLIAM**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 978 894 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 La presente invención se refiere a dispositivos fotovoltaicos (PV), y particularmente a dispositivos PV de perovskita y dispositivos fotovoltaicos de uniones múltiples tales como células solares en tándem que tienen una subcélula basada en perovskita.

10 La conversión de energía solar es una de las tecnologías más prometedoras para proporcionar energía renovable. Sin embargo, el elevado coste de fabricación de los dispositivos que captan la energía solar, incluido el elevado coste de los materiales, ha dificultado históricamente su uso generalizado.

15 Las células solares de unión simple, como las fabricadas con uniones p-n de silicio, por ejemplo, tienen una eficiencia teórica máxima de aproximadamente el 29 % en condiciones AM1,5G (ver, por ejemplo, el libro "Photovoltaic Solar Energy - from Fundamentals to Applications", editado por A Reinders y otros, Wiley ISBN9781118927465 en p164) y eficiencias prácticas de hasta el 26 %. Sin embargo, si una célula de un material que tiene una banda prohibida más alta se apila en la parte superior de la célula de unión simple de silicio (u otro tipo de célula de unión simple) y se conecta en serie, la eficiencia teórica limitante aumenta por encima del 40 %. Por lo tanto, actualmente existe mucho interés en tecnologías de células en tándem y otras tecnologías de células de uniones múltiples.

20 Además, las células solares de perovskita de unión simple están mostrando eficiencias que rivalizan con las del silicio.

25 Las células solares pueden tener una estructura típica o invertida. Para células solares de perovskita invertidas como las que se describen en la presente memoria, desarrolladas en la configuración a menudo denominada P-I-N (donde la secuencia de capas es contacto de tipo p (P), perovskita (I), contacto de tipo n (N)), es típico usar un material orgánico de contacto n. El documento US 2018/166504 A1 divulga células en tándem que comprenden células solares inorgánicas inferiores tales como células CIGS y células solares de perovskita superiores. Las células solares de perovskita superiores pueden tener estructura PIN o NIP.

30 Sin embargo, este material orgánico puede dañarse durante procedimientos de estratificación posteriores. Este problema puede ser particularmente grave cuando, por ejemplo, la capa posterior de TCO (electrodo de óxido conductor transparente) se recubre mediante pulverización catódica sobre el contacto de tipo n. Para proteger la capa orgánica de contacto n del daño por pulverización durante la pulverización catódica de una capa posterior de material, se puede depositar un contacto inorgánico de tipo n más denso inmediatamente después de que se deposite la capa orgánica de contacto n.

35 A modo de ejemplo, el uso de SnO₂ de tipo n crecido por deposición de capas atómicas (ALD) para la selección de electrones y la protección contra pulverización catódica del contacto orgánico de fullereno en células solares de perovskita PIN invertidas ha sido reportado por Bush y otros, 2017 (10.1038/nenergy.2017.9). Además, una célula solar monolítica en tándem de perovskita/silicio totalmente texturizada se divulga por Sahli y otros en un artículo publicado en línea el 11 de junio de 2018 en Nature Materials (<https://doi.org/10.1038/s41563-018-0115-4>). Una capa amortiguadora de SnO₂ se depositó sobre el apilamiento mediante deposición de capas atómicas.

45 Recientemente se ha publicado una revisión del uso de ALD para células solares de perovskita; consulte V. Zardetto, B.L. Williams y otros Sustainable Energy & Fuels, vol 1, págs. 30-55 (2017). Las estructuras del dispositivo de perovskita PIN invertido se describen con más detalle en el libro de texto "Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics" editado por Park, Gratzel y Miyasaka, Springer (2016) ISBN978-3-319-35112-4 (ver especialmente el Capítulo 12 - págs. 307 - 324).

50 Sin embargo, la tecnología preexistente presenta una serie de posibles inconvenientes, que incluyen:

55 1) Reproducibilidad del procedimiento: Debido a que la nucleación de muchos procedimientos DCA es dependiente de la superficie, el espesor de la película puede variar entre ejecuciones. Para SnO₂, esto puede ser hasta un 10-15 %.

2) La recombinación de portadores en la interface inorgánica-n/fullereno debido a enlaces no pasivados puede provocar un voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y pérdida del factor de llenado (FF) en dispositivos de células solares.

60 3) El propósito de la capa inorgánica de tipo n es proteger las capas orgánicas de tipo n y de perovskita del daño por pulverización catódica de ITO, así como prevenir la formación de regiones de contacto deletéreas de ITO/n-orgánico e ITO/perovskita. Una densidad y/o cobertura superficial insuficientes de la capa inorgánica, o una conductividad demasiado alta pueden limitar su eficacia.

65 La presente invención aborda estas deficiencias con la técnica anterior.

Resumen de la invención

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un dispositivo fotovoltaico como se especifica en las reivindicaciones 1 a 10.

5 Dispositivos fotovoltaicos que comprenden capas interfaciales de múltiples capas se conocen por el documento US9,416,279. Sin embargo, esta patente divulga la estructura NIP típica en lugar de las estructuras PIN de la presente invención. Las consideraciones del procedimiento de fabricación que enfrentan las estructuras NIP y PIN son diferentes. La pulverización catódica es típicamente un problema menor para las estructuras NIP, mientras que el uso de pulverización catódica con estructuras PIN puede dañar los materiales, como se detalló anteriormente. La presente invención se refiere a células solares de perovskita invertidas y proporciona una estructura inorgánica intercalada 'intrínseco-tipo n-intrínseco (INI)' para reemplazar la capa inorgánica pura tipo n de la técnica anterior analizada anteriormente. Cuando se usa una única capa "pura" de SnO₂, hay una mayor variabilidad y una eficiencia máxima y promedio más bajas en comparación con el uso del apilamiento de tres capas de la presente invención.

15 El uso de la estructura interfacial de tres capas de la presente invención es ventajoso sobre el uso de una única capa de SnO₂ por varias razones. El uso de la primera capa aislante eléctrica, por ejemplo, Al₂O₃ en el apilamiento permite un crecimiento más reproducible de toda la pila cuando se usa ALD. El crecimiento de ALD depende casi por completo de la química de la superficie. La capa de Al₂O₃ actúa como una capa de rápida nucleación que funcionaliza la superficie mediante la creación de terminaciones superficiales OH, ayudando así al crecimiento de la capa posterior en el apilamiento. En última instancia, la inclusión de la primera capa reduce la variabilidad del espesor entre ejecuciones.

25 La primera capa (por ejemplo, Al₂O₃) también puede actuar para pasivar químicamente cualquier enlace libre que esté presente en la interface n-inorgánica/n-orgánica, lo que reduce posteriormente la densidad de las trampas electrónicas disponibles para la recombinación de portadores y, por lo tanto, reduce la densidad de corriente de saturación y el factor de idealidad del diodo. Esto puede actuar para aumentar tanto el voltaje de circuito abierto como el factor de llenado.

30 Finalmente, materiales como Al₂O₃ pueden actuar como reservorios de radicales libres. La protección adicional contra el daño por pulverización catódica y la prevención de las interfaces defectuosas de ITO/n-orgánica-n o ITO/perovskita pueden reducir las vías de derivación parásitas y/o la formación de regiones de diodos débiles.

35 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de producción de un dispositivo fotovoltaico como se especifica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que las dos capas inorgánicas eléctricamente aislantes y la capa de material conductor entre ellas se depositan en secuencia sobre la capa de material transportador de electrones de tipo n mediante deposición de capas atómicas. Dicha deposición se realiza preferentemente a una temperatura inferior o igual a 125 °C.

Breve descripción de las figuras

40 Las realizaciones de la invención se describirán ahora, solo a modo de ejemplo, con referencia a las figuras esquemáticas adjuntas, en los que:

La Figura 1A ilustra en sección transversal un dispositivo fotovoltaico conocido;

45 La Figura 1B ilustra en sección transversal un dispositivo ejemplar de acuerdo con la presente invención;

La Figura 2 es un gráfico del espesor medido normalizado con respecto al espesor esperado para ejecuciones repetidas de: a) SnO₂ solo; y b) Al₂O₃/SnO₂/Al₂O₃;

50 La Figura 3 es una tabla que enumera los mejores valores y el intervalo asociado (de 20 dispositivos de perovskita de unión simple para cada tipo de dispositivo) de resistencia en serie, factor de idealidad y corriente de saturación inversa, extraídos mediante el ajuste de un modelo de un diodo a los datos de voltaje de corriente oscura. También se muestran las ganancias en V_{oc} y FF , obtenidas mediante el uso de la triple capa en lugar de SnO₂ solamente, medidas a partir de datos de voltaje de corriente de luz;

55 La Figura 4 muestra la resistencia de derivación, $R_{derivación}$, de células solares en tándem de perovskita/Si en función del espesor, x , de la primera capa de Al₂O₃ dentro de la triple capa de ALD: x nm-Al₂O₃/SnO₂/1 nm-Al₂O₃. Se muestra el gráfico para la mejor célula y el promedio de 20 dispositivos para cada espesor; y

60 La Figura 5 es un diagrama de niveles de energía que muestra una unión desplazada de tipo 1 a ambos lados.

Descripción detallada de la invención

65 En una realización, el dispositivo fotovoltaico que comprende una estructura PIN en la cual una capa transportadora de huecos de tipo p está dispuesta sobre (o soportada por) un sustrato, y una capa de perovskita y una capa transportadora de electrones de tipo n están dispuestas en secuencia sobre la capa de tipo p, y se proporciona una

capa eléctricamente conductora transmisora de luz en la parte superior de la capa transportadora de electrones tipo n para formar una superficie superior receptora de luz, caracterizada por que entre la capa transportadora de electrones tipo n y la capa conductora transmisora de luz se proporciona una estructura interfacial que comprende dos capas inorgánicas eléctricamente aislantes que tienen una capa de un material conductor entre ellas, en la que las dos capas inorgánicas eléctricamente aislantes comprenden un material que tiene una banda prohibida mayor que 4,5 eV y la capa de un material conductor comprende un material que tiene una banda prohibida inferior a la de las capas eléctricamente aislantes (por ejemplo inferior o igual a 4,0 eV y superior a 2 eV).

Ventajosamente, el sustrato comprende una subcélula fotovoltaica adicional para formar un dispositivo fotovoltaico de uniones múltiples monolíticamente integrado. Esta subcélula fotovoltaica adicional puede comprender, por ejemplo, una subcélula adicional de perovskita, silicio monocristalino, polisilicio, $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ o $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$.

Ventajosamente, el dispositivo fotovoltaico es una célula solar monolíticamente integrada en la cual la subcélula adicional comprende una capa de un material de perovskita.

Preferentemente, el material de perovskita es ambipolar. Típicamente tiene una estructura cristalina tridimensional que tiene la fórmula ABX_3 , en la que A comprende uno o más cationes orgánicos o inorgánicos (tales como por ejemplo metilamonio, formamidio, guanidino, etc., y cationes de cesio, rubidio, etc.), B representa un metal divalente seleccionado de uno o más del grupo que consiste en Pb, Sn, Sb o Ti, y X representa uno o más aniones haluro seleccionados, por ejemplo, de Cl, Br y I.

La Figura 1A muestra el apilamiento de un dispositivo de la técnica anterior en sección transversal esquemática, mientras que la Figura 1B muestra una sección transversal esquemática de un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la presente invención. El sustrato en la parte inferior de cada apilamiento (1) comprende un material como vidrio que tiene una capa de TCO como ITO en la parte superior o una subcélula inferior como una célula solar de silicio. Las células solares en tándem de perovskita/silicio se describen más detalladamente, por ejemplo, en Werner y otros Adv. Mater. Interfaces 5, 1700731 (2017).

La Figura 1B muestra una realización ejemplar de acuerdo con la presente invención. Como se puede observar, la parte inferior del apilamiento (1) comprende una célula inferior de Si o ITO/vidrio. Luego se cubre con una capa de tipo p (2), que a su vez está cubierta por una capa de perovskita (3). La capa de perovskita está cubierta por una capa orgánica tipo n (4). La parte superior del apilamiento está formada por una capa de ITO (9). Entre la capa de ITO y la capa orgánica de tipo n existe la estructura interfacial de tres capas inventiva de la invención (6,7,8).

La capa de tipo p (2) comprende un material transportador de huecos, que puede ser inorgánico u orgánico. En la parte superior de la capa de tipo p hay una capa de perovskita (3) que tiene una estructura cristalina tridimensional, como, por ejemplo, MAPbI_3 o $\text{FA}_{0,8}\text{Cs}_{0,2}\text{PbI}_2\text{Br}$. La composición de la capa de perovskita se puede elegir apropiadamente para la banda prohibida deseada de la capa fotoactiva.

La capa de tipo p es una capa de un material transportador de huecos (es decir, un material de 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 sin dopar o dopados con uno o más elementos dopantes.

La capa de tipo p puede comprender un material inorgánico u orgánico de tipo p. Típicamente, la región de tipo p comprende una capa de un material de tipo p orgánico.

Los materiales de tipo p adecuados pueden seleccionarse de transportadores de huecos 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'-tetraquis-(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']ditiófeno-2,6-diil]]), PVK (poli(N-vinilcarbazol)), HTM-TFSI (1-hexil-3-metilimidazolio (bis(trifluorometilsulfonil)imida), Li-TFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio) o tBP (terc-butilpiridina). La región de tipo p puede comprender nanotubos de carbono. Generalmente, el material de tipo p se selecciona de espiro-OMeTAD, P3HT, PCPDTBT y PVK. Preferentemente, la región de tipo p consiste en una capa de tipo p que comprende espiro-MeOTAD.

La capa de tipo p puede comprender, por ejemplo, espiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetraquis-(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']ditiófeno-2,6-diil]]), o PVK (poli(N-vinilcarbazol)).

Los materiales de tipo p adecuados también incluyen transportadores de huecos moleculares, transportadores de huecos poliméricos y transportadores de huecos de copolímero. El material de tipo p puede ser, por ejemplo, un material transportador de huecos molecular, un polímero o copolímero que comprende uno o más de los siguientes restos: tiofenilo, fenelenilo, ditiazolilo, benzotiazolilo, dicetopirrololpirrolilo, etoxiditiofenilo, amino, trifenilamino, carbazolilo, etilendioxitiofenilo, dioxitiofenilo o fluorenilo. Por tanto, la capa de tipo p empleada en el dispositivo fotovoltaico de la invención puede comprender, por ejemplo, cualquiera de los materiales transportadores de huecos moleculares, polímeros o copolímeros antes mencionados.

Los materiales de tipo p adecuados también incluyen m-MTDATA (4,4',4''-tris(metilfenilfenilamino)trifenilamina), MeOTPD (N,N,N',N'-tetraquis(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'-espirobi[9H-fluoreno]-2,7-diamina), 4P-TPD (4,4-bis-(N,N-difenilamino)-tetrafenilo), PEDOT:PSS y espiro-OMeTAD.

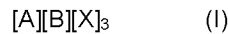
La capa de tipo p puede doparse, por ejemplo, con tercbutilpiridina y LiTFSI. La capa de tipo p puede doparse para aumentar la densidad de los huecos. La capa de tipo p puede doparse, por ejemplo, con NOBF₄ (tetrafluoroborato de nitrosonio), para aumentar la densidad de los huecos.

En otros ejemplos, la capa de tipo p puede comprender un transportador de huecos inorgánicos. Por ejemplo, la capa de tipo p puede comprender un transportador de huecos inorgánico que comprende un óxido de vanadio, cobre, níquel o molibdeno; CuI, CuBr, CuSCN, Cu₂O, CuO o CIS; una perovskita; Si amorfo; un semiconductor de tipo p del grupo IV, un semiconductor de tipo p del grupo III-V, un semiconductor de tipo p del grupo II-VI, un semiconductor de tipo p del grupo I-VII, un semiconductor de tipo p del grupo IV-VI, un semiconductor de tipo p del grupo V-VI, y un semiconductor de tipo p del grupo II-V, cuyo material inorgánico puede estar dopado o no dopado. La capa de tipo p puede ser una capa compacta de dicho transportador de huecos inorgánicos que no es porosa.

La capa de tipo p puede por ejemplo, comprender un transportador de huecos 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 del grupo IV, un semiconductor de tipo p del grupo III-V, un semiconductor de tipo p del grupo II-VI, un semiconductor de tipo p del grupo I-VII, un semiconductor de tipo p del grupo IV-VI, un semiconductor de tipo p del grupo V-VI, y un semiconductor de tipo p del grupo II-V, cuyo material inorgánico puede estar dopado o no dopado.

La región de tipo p puede tener, por ejemplo, un espesor de 5 nm a 1.000 nm. Por ejemplo, la región de tipo p puede tener un espesor de 50 nm a 500 nm, o de 100 nm a 500 nm. En los dispositivos fotovoltaicos de uniones múltiples descritos anteriormente, la región de tipo p 112 de la primera subcélula tiene preferentemente un espesor de 10 nm a 50 nm, y con mayor preferencia de aproximadamente 20 nm. La región de tipo p también podría comprender además una estructura de dos capas o de múltiples capas que consiste en 2 o más capas que tienen diferentes materiales.

El material de perovskita puede tener fórmula general (I):

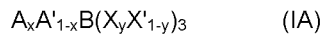


en la que [A] es uno o más cationes monovalentes, [B] es uno o más cationes inorgánicos divalentes y [X] es uno o más aniones haluro, preferentemente comprende uno o más aniones haluro seleccionados de fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro, y preferentemente seleccionados de cloruro, bromuro y yoduro. Con mayor preferencia, [X] comprende uno o más aniones haluro seleccionados de bromuro y yoduro. En algunos ejemplos, [X] comprende preferentemente dos aniones haluro diferentes seleccionados de fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro, y preferentemente seleccionados de cloruro, bromuro y yoduro, y con mayor preferencia comprende bromuro y yoduro.

[A]preferentemente comprende uno o más cationes orgánicos seleccionados de metilamonio (CH₃NH₃⁺), formamidinio (HC(NH₂)₂⁺), y etilamonio (CH₃CH₂NH₃⁺), y preferentemente comprende un catión orgánico seleccionado de metilamonio (CH₃NH₃⁺) y formamidinio (HC(NH₂)₂⁺). [A]puede comprender uno o más cationes inorgánicos seleccionados de Cs⁺, Rb⁺, Cu⁺, Pd⁺, Pt⁺, Ag⁺, Au⁺, Rh⁺ y Ru⁺.

[B]comprende preferentemente al menos un catión inorgánico divalente seleccionado de Pb²⁺ y Sn²⁺, y preferentemente comprende Pb²⁺.

En ejemplos preferentes, el material de perovskita tiene la fórmula general:



en la que A es formamidinio (FA), A' es un catión de cesio (Cs⁺), B es Pb²⁺, X es yoduro y X' es bromuro, y en la que 0 < x ≤ 1 y 0 < y ≤ 1. En estas realizaciones preferentes, el material de perovskita puede comprender, por lo tanto, una mezcla de dos cationes monovalentes. Además, en las realizaciones preferentes, el material de perovskita puede comprender por tanto un único anión yoduro o una mezcla de aniones yoduro y bromuro. Los presentes inventores han encontrado que dichos materiales de perovskita pueden tener bandas prohibidas de 1,50 eV a 1,75 eV y que se pueden formar fácilmente capas de dichos materiales de perovskita con morfologías y fases cristalinas adecuadas. Con mayor preferencia, el material de perovskita es FA_{1-x}Cs_xPbI_{3-y}Br_y.

Para proporcionar dispositivos fotovoltaicos altamente eficientes, idealmente debería maximizarse la absorción del absorbente para generar una cantidad óptima de corriente. En consecuencia, cuando se usa una perovskita como absorbente en un dispositivo fotovoltaico o subcélula, lo ideal es que el espesor de la capa de perovskita sea del orden de 300 a 600 nm, para absorber la mayor parte de la luz solar en todo el espectro visible. Por lo tanto, típicamente el espesor de la capa del material de perovskita es superior a 100 nm. El espesor de la capa del material de perovskita

en el dispositivo fotovoltaico puede ser, por ejemplo, de 100 nm a 1.000 nm. El espesor de la capa del material de perovskita en el dispositivo fotovoltaico puede ser, por ejemplo, de 200 nm a 700 nm, y preferentemente de 300 nm a 600 nm. En los dispositivos fotovoltaicos de uniones múltiples descritos anteriormente, la capa plana de material de perovskita 11 en la región fotoactiva de la subcélula primera/superior 210 tiene preferentemente un espesor de 350 nm a 450 nm, y con mayor preferencia de aproximadamente 400 nm.

La capa de perovskita se puede preparar como se describe en los documentos WO2013/171517, WO2014/045021, WO2016/198889, WO2016/005758, WO2017/089819, y en los libros de referencia "Photovoltaic Solar Energy: From Fundamentals to Applications" editado por Angèle Reinders y Pierre Verlinden, Wiley-Blackwell (2017) ISBN-13: 978-1118927465 y "Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics: From Fundamentals to Device Architectures" editado por Nam-Gyu Park y otros, Springer (2016) ISBN-13: 978-3319351124.

En la parte superior de esta capa de perovskita hay una capa de un material transportador de electrones (4). Las capas transportadoras de electrones adecuadas para su uso en células fotovoltaicas de perovskita en las presentes realizaciones se han descrito recientemente en el artículo de revisión "Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties", Mahmood, Sarwar y Mehran, RSC Adv. 2017.7.17044.

Las capas transportadoras de electrones típicamente comprenden regiones de tipo n. En el dispositivo fotovoltaico de uniones múltiples descrito anteriormente, la región de tipo n de la primera subcélula 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 huecos de tipo n separada.

Una capa de bloqueo de excitones es un material cuya banda prohibida es más ancha que la del material fotoactivo, pero cuya banda de conducción o banda de valencia coincide estrechamente con las del material fotoactivo. Si la banda de conducción (o los niveles de energía de los orbitales moleculares no ocupados 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 dentro del material fotoactivo, y a esto lo denominamos capa de bloqueo de excitones de tipo n. Un ejemplo de esto es la batocuproína (BCP), como se describe en P. Peumans, A. Yakimov, y S. R. Forrest, "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells" J. Appl. Phys. 93, 3693 (2001) y Masaya Hirade, and Chihaya Adachi, "Small molecular organic photovoltaic cells with exciton blocking layer at anode interface for improved device performance" Appl. Phys. Lett. 99, 153302 (2011).

La capa de tipo n (4) es una capa de un material transportador de electrones (es decir, de 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 sin dopar o dopados con uno o más elementos dopantes.

El material transportador de electrones empleado puede comprender un material inorgánico u orgánico de tipo n.

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

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

Por tanto, la capa de tipo n puede comprender un material inorgánico seleccionado de óxido de titanio, estaño, zinc, niobio, tántalo, tungsteno, indio, galio, neodimio, paladio o cadmio, o un óxido de una mezcla de dos o más de dichos metales. Por ejemplo, la capa de tipo n puede comprender TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , W_2O_5 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , Nd_2O_3 , PbO o CdO .

Otros materiales de tipo n adecuados que pueden emplearse incluyen sulfuros de cadmio, estaño, cobre o zinc, que incluyen sulfuros de una mezcla de dos o más de dichos metales. Por ejemplo, el sulfuro puede ser FeS_2 , CdS , ZnS , SnS , BiS , SbS o $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

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 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Típicamente, el telururo es un telururo de cadmio, zinc, cadmio o estaño. Por ejemplo, el telururo puede ser CdTe .

La capa de tipo n puede comprender, por ejemplo, un material inorgánico seleccionado de óxido de titanio, estaño, zinc, niobio, tántalo, 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.

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

10 Cuando una capa de tipo n es un material inorgánico, por ejemplo, TiO₂ o cualquiera de los otros materiales enumerados anteriormente, puede ser ventajosamente una capa compacta de dicho material inorgánico. Preferentemente la capa de tipo n es una capa compacta de TiO₂.

15 También pueden emplearse otros materiales de tipo n, que incluyen materiales transportadores de electrones orgánicos y poliméricos y electrolitos. Los ejemplos adecuados incluyen, pero no se limitan a, un fullereno o un derivado de fullereno, un material transportador de electrones orgánico 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. Puede comprender C60-IPB, C60-IPH, C70-IPB, C70IPH o mezclas de los mismos. Dichos materiales están disponibles comercialmente en Solenne BV, Zernikepark 6, 9747AN Groningen, Países Bajos.

20 La región de tipo n puede tener un espesor de 3 nm a 1.000 nm. Cuando la región de tipo n comprende una capa compacta de un semiconductor de tipo n, la capa compacta tiene un espesor de 3 nm a 200 nm.

25 La estructura interfacial (6,7,8) de la presente invención comprende un material conductor (7) intercalado entre dos capas eléctricamente aislantes (6,8). Las dos capas eléctricamente aislantes comprenden un material que tiene una banda prohibida apropiada superior a 4,5 eV. No es necesario que cada capa eléctricamente aislante comprenda el mismo material, aunque preferentemente ambas capas comprenden el mismo material. Una banda prohibida ancha es importante. El material proporciona la pasivación de los estados de la banda prohibida introducidos por la región de tipo n inferior y la capa eléctricamente conductora (por ejemplo, SnO₂) superior.

30 Un ejemplo de una estructura interfacial de acuerdo con la invención se muestra en la Figura 1B, sobre la capa de tipo n (4) se depositan las dos capas inorgánicas eléctricamente aislantes (6, 8) que comprenden un material que tiene una banda prohibida superior a 4,5 eV y la capa de un material conductor (7) entre ellos, que comprende preferentemente un material que tiene una banda prohibida inferior a 4,0 eV y superior a 2 eV. Las capas eléctricamente aislantes se depositan preferentemente mediante deposición de capas atómicas (ALD).

35 La capa de material conductor forma una unión desplazada de tipo 1 a horcajadas con cada capa eléctricamente aislante, como se ilustra en la figura 5. En este diagrama:

$$E_{g-A} > W_{g-B}$$

45 $E_{C-A} > E_{C-B}$

$$E_{V-A} < E_{V-B}$$

50 Las capas eléctricamente aislantes (6,8) están formadas a partir de un material que comprende una banda prohibida superior a 4,5 eV, preferentemente superior a 5, 5,5; 6; 6,5 o 7 eV. Los materiales adecuados incluyen Al₂O₃ y LiF. El material más preferente es Al₂O₃.

55 Las capas eléctricamente aislantes forman una banda de conducción y una barrera de banda de valencia en la interface con las capas adyacentes, lo que produce una heterounión de tipo 1 en estas ubicaciones.

Cada capa de material eléctricamente aislante tiene preferentemente un espesor en el intervalo de 0,1-10 nm, preferentemente de 0,4-3 nm y con la máxima preferencia de alrededor de 1 nm de espesor.

60 La capa eléctricamente conductora 7 se forma a partir de un material que tiene una banda prohibida que es menor que la banda prohibida del material de las capas eléctricamente aislantes (6, 8). Cuando cada capa conductora se fabrica de un material diferente, la capa eléctricamente conductora se forma a partir de un material que tiene una banda prohibida menor que la de ambos materiales. Preferentemente, es inferior a 4,0 eV y superior a 2 eV. Preferentemente, la capa eléctricamente conductora se forma a partir de un óxido conductor de tipo n. Los materiales adecuados incluyen SnO_x; ZnO_x; (Zn:Sn)O_x; TiO_x y InO_x, con la máxima preferencia SnO₂, ZnO, In₂O₃ y TiO₂.

65

El material más preferente para la capa eléctricamente conductora es SnO₂. La capa de un material conductor (7) entre las dos capas inorgánicas eléctricamente aislantes tiene preferentemente un espesor de entre 3 y 12 nm.

5 Las bandas prohibidas se miden mediante el uso de espectroscopía UV-VIS mediante el uso de métodos bien conocidos en la técnica. Cuando la banda prohibida es más ancha que, por ejemplo, un sustrato de vidrio, se puede usar elipsometría (que se extiende suficientemente dentro del UV) para una determinación más precisa del parámetro k. Luego, la banda prohibida se puede determinar a partir de un gráfico Tauc generado a partir de la dispersión k.

10 Las bandas prohibidas se pueden medir como se indica en la sección 3 del artículo de Vos y otros, Journal of Vacuum Science & Technology A34, 01A103 (2016).

15 Luego se deposita una capa eléctricamente conductora (9) transmisora de luz en la parte superior de la capa transportadora de electrones de tipo n para formar una superficie superior receptora de luz. Esta capa típicamente comprende un óxido conductor transparente catódicamente pulverizado tal como una capa de ITO de 10 a 200 nm de espesor, pero se podrían usar alternativamente o, además, otros óxidos o materiales tales como nanoalambres metálicos. El espesor elegido es un compromiso entre la transparencia y conductividad eléctrica.

La invención se ilustra ahora por los siguientes Ejemplos.

20 Ejemplos

Los resultados presentados en la presente memoria son para un dispositivo fotovoltaico PIN con una estructura inorgánica interfacial intercalada "intrínseca-tipo n-intrínseca (INI)" como se muestra en la Figura 1B, en la que la estructura INI es específicamente Al₂O₃/SnO₂/Al₂O₃.

25 Las capas de Al₂O₃ tienen 1 nm de espesor y la capa de SnO₂ tiene 6 nm de espesor y comprende SnO₂ también depositado por ALD.

30 Para ALD térmico de Al₂O₃, los sustratos se mantienen a 80 - 120 °C. TMA y H₂O se mantienen en recipientes de acero inoxidable separados a temperatura ambiente, y la secuencia de ALD es TMA-dosis/TMA-purga/H₂O-dosis/H₂O purga.

35 Para ALD térmica de SnO_x, los sustratos se mantienen a 80 - 120 °C. TDMASn y H₂O se mantienen en recipientes de acero inoxidable separados a 60 °C y temperatura ambiente respectivamente, y la secuencia de ALD es TDMASn-dosis/TDMASn-purga/H₂O-dosis/H₂O purga.

El crecimiento por ciclo de las capas de Al₂O₃ y SnO₂ es de 0,1 - 0,12 nm y de 0,12 - 0,14 nm respectivamente, y el número de ciclos se elige adecuadamente para generar los espesores deseados.

40 Todo el apilamiento se deposita mediante ALD térmico para garantizar el control del espesor y la finalización de la película para cada componente del apilamiento. Se usa H₂O como correactivo tanto para ambos procedimientos de SnO₂ y Al₂O₃. TDMASn y TMA se utilizan como precursores de metales respectivos. A continuación, se llevaron a cabo una serie de experimentos sobre el apilamiento de la invención y un apilamiento correspondiente a la técnica anterior, que comprende una capa de SnO₂ en lugar de la capa triple. Por lo demás, los apilamientos eran idénticos.

45 Ejemplo 1: Espesor medido

50 La Figura 2 es un gráfico del espesor medido normalizado al espesor esperado para ejecuciones repetidas de: a) SnO₂ solo; y b) Al₂O₃/SnO₂/Al₂O₃ lo que demuestra la reducida variabilidad entre ejecuciones lograda con la triple capa en comparación con la capa única. Esto se atribuye a la primera capa de Al₂O₃ que actúa para promover la nucleación de la capa de SnO₂.

55 El espesor se midió mediante el uso de elipsometría espectroscópica a partir de una muestra testigo de Si, incluida en ejecuciones de deposición de dispositivos de perovskita. El espesor medido es relativo al espesor nominal, que se establece por el número de ciclos de ALD usados. Para medir los espesores se usó un elipsómetro Woollam M2000. Se usó un modelo de oscilador general, que consiste en un único oscilador Tauc-Lorentz, para describir la función dieléctrica compleja y así ajustar los datos de dispersión psi-delta sin procesar. Los parámetros de ajuste extraídos del oscilador Tauc-Lorentz construyen una dispersión n y k. Siguiendo el ajuste de datos, n @ 632 nm se encuentra entre 1,8-1,85.

60 Ejemplo 2: Resistencia en serie, factor de idealidad y corriente de saturación inversa

65 Se construyeron curvas de corriente-voltaje (I-V) y demostraron parámetros de diodo mejorados al usar la estructura inventiva. Para realizar las mediciones se usó un medidor de fuente Keithley. Inicialmente, se produjeron curvas J-V que se ajustaron a un circuito equivalente de célula solar de un solo diodo para extraer n (factor de idealidad), J₀

(corriente de saturación inversa), y R_s (resistencia en serie). La V_{oc} , FF, etc. se obtuvieron a partir de mediciones J-V iluminadas AM1,5.

5 La Figura 3 es una tabla que enumera los mejores valores y el intervalo asociado (de 20 dispositivos de perovskita de unión simple para cada tipo de dispositivo) de resistencia en serie, factor de idealidad y corriente de saturación inversa, extraídos mediante el ajuste de un modelo de un diodo a los datos de voltaje de corriente oscura. También se muestran las ganancias en V_{oc} y FF obtenidas mediante el uso de la triple capa en lugar de SnO_2 solo, medidas a partir de datos de voltaje de corriente de luz.

10 Los parámetros del dispositivo enumerados en la Figura 3, incluidos el factor de idealidad (n) y la corriente de saturación (J_0) se reducen mediante la inclusión de la estructura INI, lo que indica una recombinación reducida. Se mejora el voltaje del circuito abierto y FF. Cuando se construyeron gráficos logarítmicos de curvas I-V oscura, mostraron una reducción en las corrientes de derivación parásitas.

15 Ejemplo 3: Resistencia de derivación

En este experimento, se demuestra la importancia del espesor de la primera capa de Al_2O_3 , que se ha variado de 0-2 nm. Las mediciones de I-V de luz se obtuvieron mediante el uso de un medidor de fuente Keithley e iluminación AM1,5. La resistencia de derivación se tomó de la inversa del gradiente J-V en cortocircuito.

20 La Figura 4 muestra la resistencia de derivación $R_{derivación}$, de células solares en tándem de perovskita/Si en función del espesor, x , de la primera capa de Al_2O_3 dentro de la triple capa de ALD: $x \text{ nm-Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2/1 \text{ nm-Al}_2\text{O}_3$.

25 Los experimentos se llevaron a cabo para dos tipos diferentes de células inferiores tipo oblea, sobre las cuales se depositaron células superiores de perovskita invertidas. La eficiencia del dispositivo, el factor de llenado y la resistencia de derivación aumentan con el espesor de Al_2O_3 .

30 El gráfico de la Figura 4 se muestra para la mejor célula y el promedio de 20 dispositivos para cada espesor. Este experimento se llevó a cabo dos veces y se muestran los resultados de ambos lotes, lo que demuestra una tendencia positiva constante, en particular para los dispositivos con mejor rendimiento.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un dispositivo fotovoltaico que comprende una estructura PIN en la que una capa transportadora de huecos de tipo p (2) está soportada por un sustrato (1) y una capa de perovskita (3) y una capa transportadora de electrones de tipo n (4) están dispuestas en secuencia sobre la capa de tipo p, y una capa eléctricamente conductora transmisora de luz (9) proporcionada en la parte superior de la capa transportadora de electrones de tipo n (4) para formar una superficie superior receptora de luz, caracterizada porque entre la capa transportadora de electrones de tipo n (4) y la capa conductora transmisora de luz (9) se proporciona una estructura interfacial que comprende dos capas inorgánicas eléctricamente aislantes (6, 8) que tienen una capa de un material conductor (7) entre ellas, en la que las capas inorgánicas eléctricamente aislantes (6, 8) comprenden un material que tiene una banda prohibida superior a 4,5 eV y la capa de un material conductor (7) comprende un material que tiene una banda prohibida inferior a la banda prohibida de las capas eléctricamente aislantes (6, 8) en la que cada capa eléctricamente aislante (6, 8) forma una unión desplazada de tipo 1 con la capa de material conductor
- 15 2. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa de material conductor comprende un material que tiene una banda prohibida inferior o igual a 4,0 eV y superior a 2 eV.
- 20 3. Un dispositivo fotovoltaico como se reivindicó en la reivindicación 1 o 2, en el que el sustrato comprende una subcélula fotovoltaica adicional para formar un dispositivo fotovoltaico de uniones múltiples monolíticamente integrado.
- 25 4. Un dispositivo fotovoltaico como se reivindicó en cualquier reivindicación anterior, en el que las dos capas inorgánicas eléctricamente aislantes comprenden Al_2O_3 .
- 30 5. Un dispositivo fotovoltaico como se reivindicó en cualquier reivindicación anterior, en el que la capa de un material conductor entre las dos capas inorgánicas eléctricamente aislantes comprende uno o más de los materiales seleccionados del grupo que consiste en: SnO_x ; ZnO_x ; $(Zn:Sn)O_x$; TiO_x y InO_x .
- 35 6. Un dispositivo fotovoltaico como se reivindicó en la reivindicación 5, en el que la capa de un material conductor entre las dos capas inorgánicas eléctricamente aislantes comprende SnO_x .
- 40 7. Un dispositivo fotovoltaico como se reivindicó en la reivindicación 3, en el que la subcélula fotovoltaica adicional comprende una subcélula de perovskita, silicio monocristalino, polisilicio, $Cu(In,Ga)Se_2$ o $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$.
- 45 8. Un dispositivo fotovoltaico como se reivindicó en cualquier reivindicación anterior, en el que la capa de perovskita comprende uno o más cationes seleccionados de cationes orgánicos y cationes de cesio, uno o más de Pb, Sn, Sb o Ti, y uno o más aniones haluro seleccionados de Cl, Br y I.
- 50 9. Un dispositivo fotovoltaico como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las dos capas inorgánicas eléctricamente aislantes tienen un espesor de entre 0,4 y 3 nm.
- 55 10. Un dispositivo fotovoltaico como se reivindicó en cualquier reivindicación anterior, en el que la capa de un material conductor entre las dos capas inorgánicas eléctricamente aislantes tiene un espesor de entre 3 y 12 nm.
11. Un procedimiento de producción de un dispositivo fotovoltaico como se reivindicó en cualquier reivindicación anterior, en el que las dos capas inorgánicas eléctricamente aislantes y la capa de material conductor entre ellas se depositan en secuencia sobre la capa de material transportador de electrones de tipo n mediante deposición de capas atómicas.
12. Un procedimiento como se reivindicó en la reivindicación 11, en el que la deposición de capas atómicas se realiza a una temperatura inferior o igual a 125 °C.

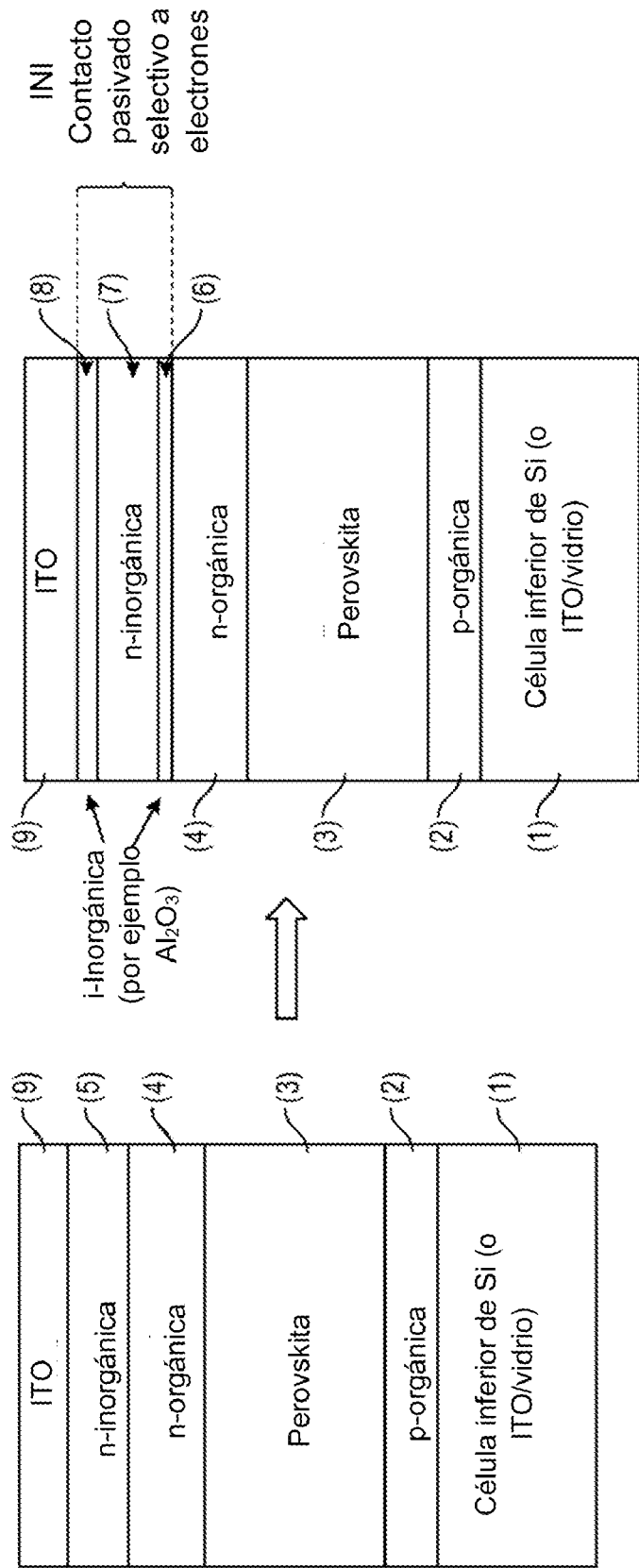


FIGURA 1B

FIGURA 1A

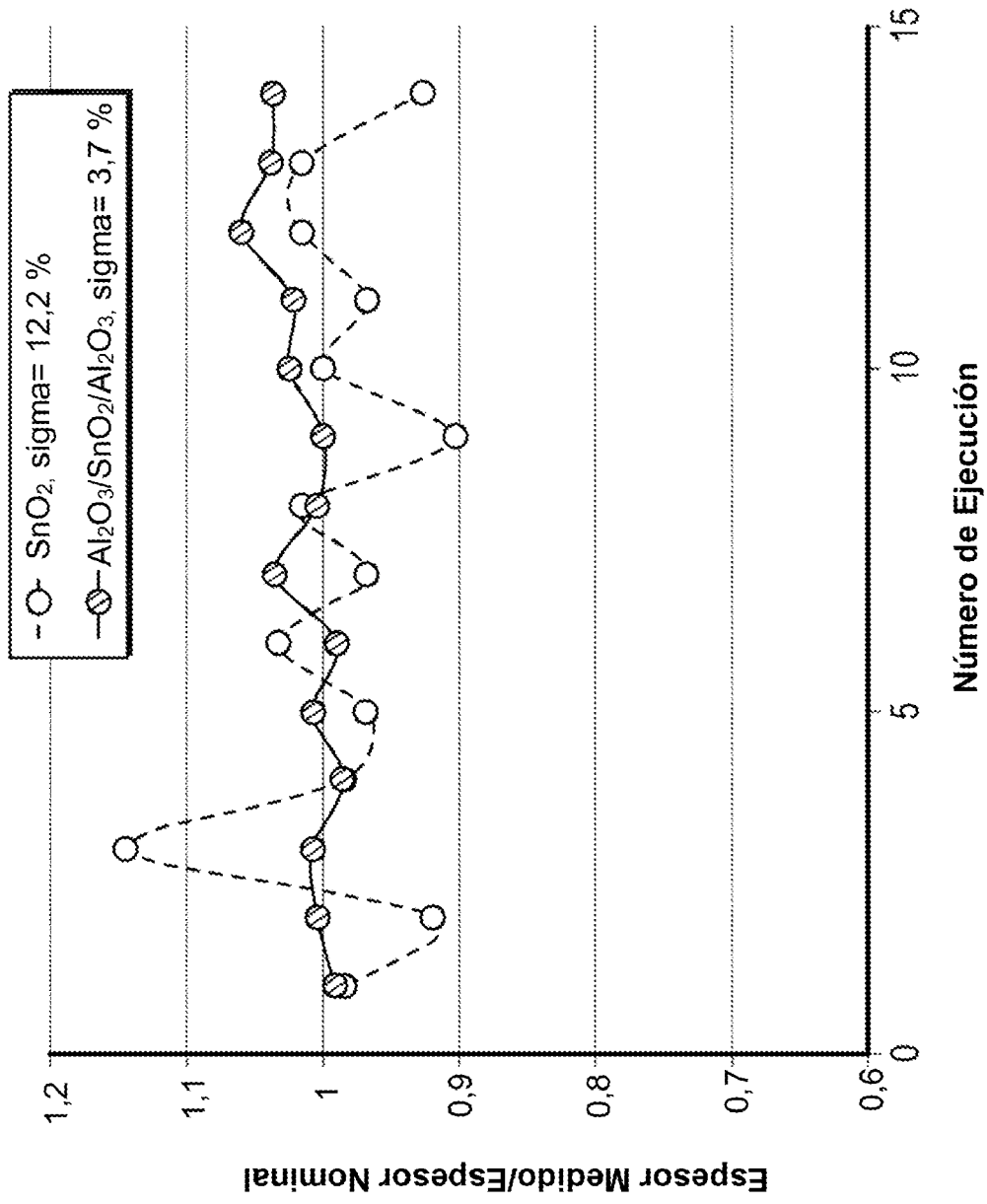


FIGURA 2

	SnO ₂	Al ₂ O ₃ /SnO ₂ /Al ₂ O ₃
*datos de 20 vs. 20 dispositivos de 1 cm²		
*n y J ₀ obtenidos mediante ajuste de un diodo a las curvas de J-V oscura		
Menor R _s (Ω.cm ²)	3,5	3,7
Menor n	3,0	2,5
Menor J ₀ (mA.cm ⁻²)	4,10 ⁻⁸	1,8·10 ⁻⁹
Intervalo de R _s (Ω.cm ²)	3,5 - 15	3,7 - 10
Intervalo de n	3,0 - 4,0	2,5 - 2,6
Intervalo de J ₀ (mA.cm ⁻²)	10 ⁻⁸ - 10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁹ - 5·10 ⁻⁹
* obtenidos mediante curvas inversas de J-V de luz		
Mayor V _{oc}	-	+20 mV
Mayor FF	-	+5,2 %
Intervalo de V _{oc}		+40 mV
Intervalo de FF		+10 %

FIGURA 3

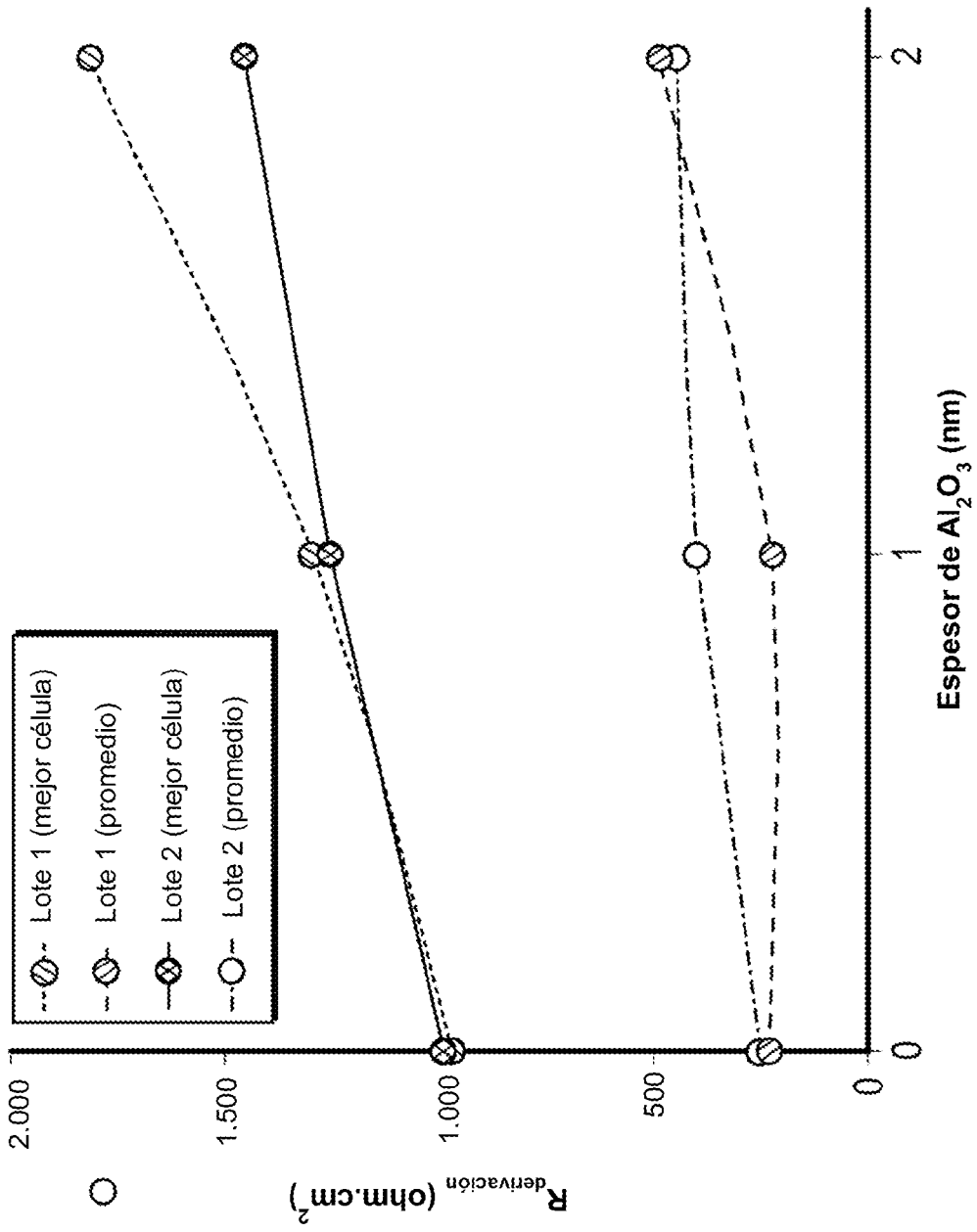
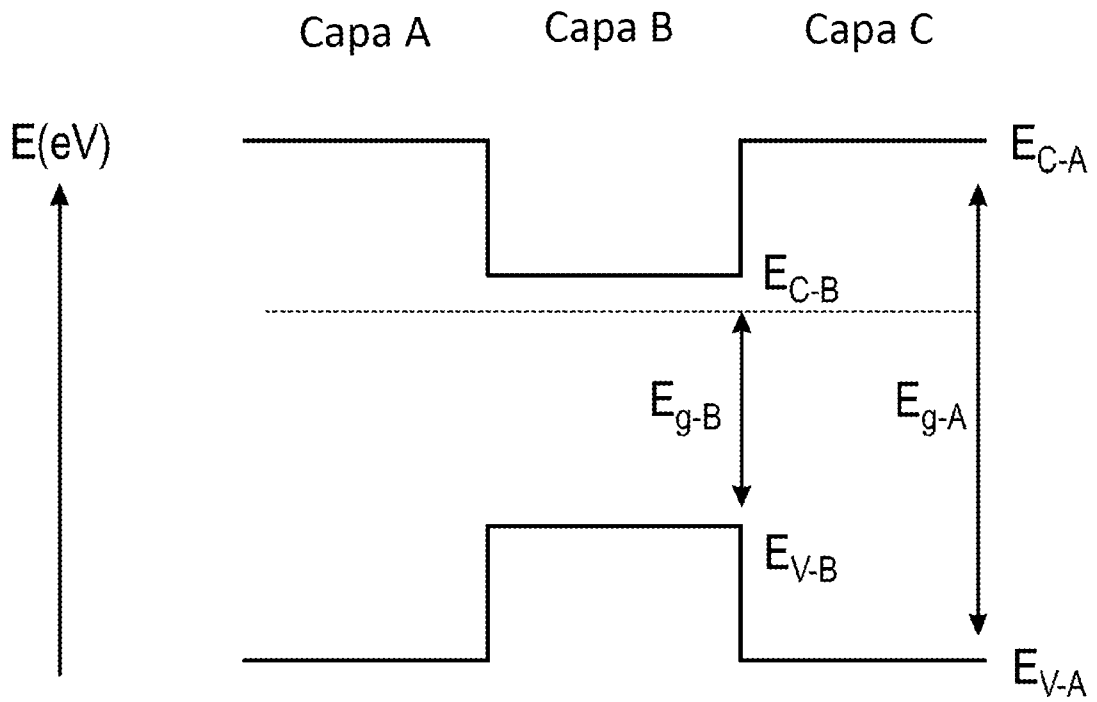


FIGURA 4



Unión desplazada de tipo 1 a horcajadas a cada lado de la Capa B

FIGURA 5