

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 277 800**

② Número de solicitud: 200700411

⑤ Int. Cl.:
H01L 31/068 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑫ Fecha de presentación: **16.02.2007**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2007**

Fecha de la concesión: **22.01.2009**

⑭ Fecha de anuncio de la concesión: **16.02.2009**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.02.2009

⑰ Titular/es: **Universidad Politécnica de Madrid
c/ Ramiro de Maeztu, 7
28040 Madrid, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas**

⑱ Inventor/es: **Luque López, Antonio;
Martí Vega, Antonio;
Briones Fernández-Pola, Fernando y
Postigo Resa, Pablo Aitor**

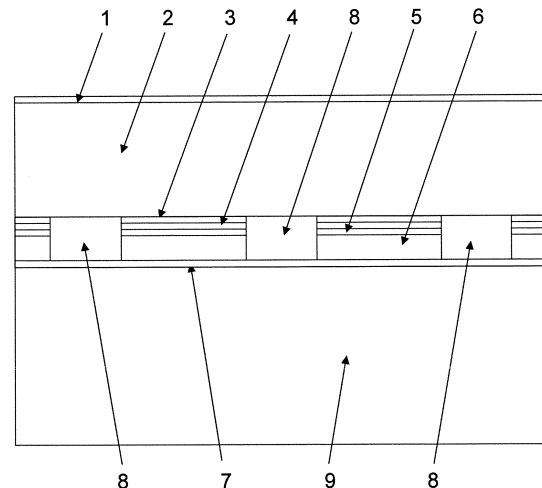
⑳ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Dispositivo para acoplar la luz de forma óptima a una célula solar de banda intermedia realizada mediante puntos cuánticos.**

㉑ Resumen:

Dispositivo para acoplar la luz de forma óptima a una célula solar de banda intermedia realizada mediante puntos cuánticos.

Dispositivo para acoplar la luz a una célula solar (8) de banda intermedia realizada mediante puntos cuánticos que además concentra la luz. La energía de la luz que emite el material luminiscente (2) se elige para que produzca transiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción de la célula. Los pigmentos del material luminiscente (6) se eligen para que los fotones emitidos produzcan transiciones desde la banda de valencia a la banda intermedia y desde ésta a la banda de conducción. Los cristales fotónicos (1) y (3) impiden que la luz emitida por la capa (2) escape. Los cristales fotónicos (4) y (5) impiden que la luz emitida por el material (6) escape. El dispositivo consta, además, de un reflector (7) y de un soporte (9).



ES 2 277 800 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Dispositivo para acoplar la luz de forma óptima a una célula solar de banda intermedia realizada mediante puntos cuánticos.

5 **Sector técnico**

Tecnología energética (convertidores fotovoltaicos), tecnología óptica (LEDs y láseres), instrumentación de laboratorio (fotodetectores).

10 **Estado de la técnica**

En una célula solar convencional, el valor de la banda prohibida determina la corriente y el voltaje. Valores altos producen bajas corrientes (hay pocos fotones absorbidos) y altos voltajes y viceversa. Hay un óptimo que teóricamente está (para iluminación solar isotrópica) hacia la banda prohibida del silicio.

Según un procedimiento patentado por algunos de los inventores de la presente invención (EP 1 130 657, A2 P9901278, US 6,444,897), es posible conseguir simultáneamente altas corrientes y altos voltajes mediante un material con una banda intermedia (BI) (10) permitida en medio de la banda prohibida (11) del semiconductor tal y como se ve en la Figura 2. La célula solar se completa colocando el material (12) de banda intermedia entre dos semiconductores ordinarios, uno tipo n (13) para contacto con la banda de conducción (BC) (14) y otro tipo p (15) para contacto con la banda de valencia (BV) (16). La banda intermedia queda así aislada de los contactos metálicos, que en una célula solar están situados típicamente en sus caras frontal (en forma de rejilla) y posterior.

En esta célula, además del procedimiento ordinario de bombeo de electrones de la BV a la BC mediante un fotón de suficiente energía (17), debe considerarse el bombeo en dos etapas, una de la BV a la BI y con un fotón de menor energía (18), seguido del bombeo desde la BI a la BC mediante otro fotón de menor energía (19). La eficiencia de conversión fotovoltaica máxima posible con esta estructura se sitúa en el 63.2% a comparar con el límite del 40.7% que poseen las células de una sola banda prohibida o el 55.4% de las combinaciones de dos células de diversos materiales. Naturalmente, el valor óptimo de la banda prohibida no es ahora el del silicio (1.1 eV), sino que se sitúa en 1.96 eV con las sub-bandas prohibidas de 0.74 y 1.21 eV.

La obtención de elevados voltajes depende de la aparición de tres potenciales electroquímicos (o quasi-niveles de Fermi) diferentes, uno para la banda de valencia (20), otro para la de conducción (21) y el tercero para la banda intermedia (22).

La construcción de la célula solar de banda intermedia mediante tecnologías de puntos cuánticos (23) (ver Figura 3) ha sido ya realizada, (A. Luque, A. Martí, C. Stanley, N. López, L. Cuadra, D. Zhou and A. Mc- Kee, *Journal of Applied Physics*, **96**, pág. 903, 2004). En este dispositivo, la banda intermedia surge a partir de los niveles energéticos de los electrones confinados (24) en los puntos (ver Figura 4). Las células solares de puntos cuánticos de banda intermedia han mostrado hasta ahora rendimientos de hasta el 9%. Sin embargo el potencial es, como se ha indicado, muy alto, y los bajos rendimientos obtenidos se deben principalmente a la baja absorción de la banda intermedia debida a la baja densidad de centros de absorción (menos de 10^{17} cm⁻³ del material de puntos cuánticos). El dispositivo de esta patente se conduce a resolver este problema.

En otro orden de cosas, debe hacerse referencia al desarrollo de los colectores luminescentes (J.A. Levitt and W.H. Weber, "Materials for luminescent greenhouse solar collectors" *Appl. Optics*, **16**, 2684, 1977). Posteriormente se registró la patente US 4.110.123 que describe "un aparato para conversión de luz en energía eléctrica" que incluye una gran superficie de material "teñido" con centros fluorescentes que reemiten la radiación en una longitud de onda superior a la incidente y con unas células fotovoltaicas que absorben esa radiación. Dicha luz queda confinada dentro del material citado mediante reflexión total interna, ya que el índice de refracción del material es superior a la unidad, y espejos en los laterales.

Las células fotovoltaicas están situadas en la cara opuesta a la de la radiación entrante y se asegura la incidencia de ésta en la célula por medio de estructuras grabadas en la superficie expuesta a la radiación y metalizadas. La patente incluye también otros medios de enfocar la radiación sobre las células así como el uso de distintas especies luminescentes y distintas etapas de absorción. Esta patente también contempla la colocación de las células solares en el lateral de la placa teñida.

Otras patentes han ido introduciendo mejoras o modificaciones sobre ese concepto en relación con el modo de colocar las células y con el uso de varios pigmentos (US 4164432), o en el sentido de colocar uno o varios materiales teñidos en láminas delgadas adheridas detrás de la placa de material transparente (US 2023633).

Cuando las anteriores patentes se registraron, no se conocía apenas la capacidad de los puntos cuánticos para producir radiación luminiscente del mismo modo que los pigmentos orgánicos. Hoy es bien conocida (US6501091). La luminiscencia se produce por transiciones entre los estados confinados y la banda de valencia del semiconductor. Ajustando el tamaño de los puntos cuánticos se puede determinar, hasta cierto punto, la posición del nivel confinado y, en consecuencia, la longitud de onda de la radiación luminiscente. En consecuencia, en los dispositivos anteriores

y en muchos otros, los puntos cuánticos pueden sustituir a los pigmentos orgánicos con la ventaja añadida de su mayor estabilidad y su capacidad de ajustar la longitud de onda a los valores deseados. Sin embargo hay regiones del espectro que hoy no están cubiertas por pigmentos de puntos cuánticos. Debe ponerse énfasis, no obstante, en que la utilización de puntos cuánticos para fabricar la célula de banda intermedia difiere completamente de su uso como pigmento que acaba de describirse en este párrafo. En el caso de la célula de banda intermedia se usan para implementar electrónicamente esta banda, mientras que en los concentradores descritos se usan como absorbedores de radiación y re-emisores en una cierta longitud de onda.

Por último, son muy importantes las contribuciones recientes que han permitido el desarrollo del concepto de cristales fotónicos (J.D. Joannopoulos, R.D. Meade, J.N. Winn, *Photonic Crystals: Molding the flow of Light* Princeton University Press, 1995). Se trata de materiales en los que el índice de refracción experimenta cambios periódicos siguiendo un patrón regular que puede ser unidimensional (25), bidimensional (26) o tridimensional (27) (ver Figura 5). En estos materiales, al igual que ocurre con los electrones en los sólidos, se producen bandas prohibidas de frecuencia en las que no se puede encontrar ninguna onda extendida. Esto es particularmente cierto para los cristales fotónicos tridimensionales. En los unidimensionales esto es cierto para la dimensión del patrón periódico unidimensional pero siempre es posible hallar ondas extendidas en las restantes dos dimensiones perpendiculares a él. En los cristales fotónicos bidimensionales podría haber frecuencias para las que no hay ondas extendidas en el plano normal al patrón periódico bidimensional pero puede haberlas para la dirección normal a este plano. Este conocimiento es de gran utilidad para la invención que se presenta.

Descripción detallada de la invención

Como ya se ha señalado, las células solares de banda intermedia de puntos cuánticos absorben la luz débilmente. Esto se puede resolver acoplando la luz lateralmente. Para ello se presenta el nuevo dispositivo para acoplar la luz de forma óptima a una célula solar de banda intermedia realizada mediante puntos cuánticos que además concentra la luz solar sobre dicha célula solar (Figura 1). Consiste en un apilamiento de láminas constituidas de arriba abajo por: (1) un cristal fotónico cuya banda prohibida no permite el paso de la radiación emitida en la capa inmediata inferior; (2) una capa de material luminiscente que emite en una longitud de onda capaz de ser absorbida por la transición desde la banda de valencia hasta la banda de conducción de una célula solar; (3) un cristal fotónico idéntico al de la primera capa; (4) un cristal fotónico cuya banda prohibida no permite el paso de la radiación emitida por determinados pigmentos de la capa inmediata inferior; (5) un cristal fotónico cuya banda prohibida no permite el paso de la radiación emitida por otros pigmentos de la capa inmediata inferior; (6) una capa de material luminiscente con dos pigmentos, en la que uno emite en una longitud de onda capaz de ser absorbida por la transición desde la banda de valencia hasta la banda intermedia de una célula solar de banda intermedia, y el otro en otra longitud de onda capaz de ser absorbida por la transición desde la banda intermedia hasta la banda de conducción; (7) un espejo. Un conjunto de células solares de banda intermedia y pequeñas dimensiones (8) se insertan en esta pila de capas de manera que su cara superior quede en contacto con la capa luminiscente superior y cuyo cuerpo quede embebido en las capas inferiores a ella. Todo el conjunto se deposita sobre un sustrato (9) que puede ser un circuito impreso de manera que en él se hacen las interconexiones de las diversas células solares. Este sustrato tendrá un área mayor que el de las células solares colocadas en él.

Las células solares (8), que tienen un espesor de unas 300 μm aproximadamente, se pegan sobre el sustrato (9) el cual se recubre de un espejo (7) (excluyendo o no la zona recubierta por las células solares) o por una doble capa de cristales fotónicos como la que luego serán las capas (3) y (4) incorporadas inmediatamente encima de la segunda capa luminiscente (2). Este sustrato tendrá un área mayor que el de las células solares colocadas en él.

Sobre lo anterior, excluyendo la zona ocupada por células solares, se coloca una capa de material transparente (6) de espesor similar al de la célula, en el que se han dispersado pigmentos luminescentes que puede ser moléculas orgánicas o puntos cuánticos y cuya longitud de onda de luminiscencia se indicará más adelante. A continuación, excluyendo de nuevo la zona ocupada por células solares, se depositan tres capas (5), (4) y (3) que son cristales fotónicos con las características que se describen más adelante.

En este momento, la cota de la superficie de la célula está aproximadamente enrasada ya que en ciertas partes está ocupada por células solares y en otras por las capas de material luminiscente y cristales fotónicos ya citados anteriormente. Sobre esta superficie, y sin excluir ahora la parte cubierta por la célula solar, se deposita una nueva capa de material transparente (2) cargado con nuevos pigmentos luminescentes de distinta longitud de onda de emisión y encima se deposita un nuevo cristal fotónico (1) de características diferentes a los de las capas (4) y (5) que se especificarán más adelante.

En planta se muestra en la Figura 6 la distribución de las células solares sobre todo el conjunto.

Se procede ahora a determinar las características de los pigmentos luminescentes y de los cristales fotónicos de las diversas capas. La célula solar de banda intermedia está caracterizada por las tres curvas de absorción (28), (29) y (30) que se indican en la Figura 7 (abscisas: longitudes de onda en nanómetros; ordenadas: unidades arbitrarias), correspondientes respectivamente a transiciones (17), (18), y (19) de la Figura 1. En la Figura 7 aparece también como referencia el espectro de emisión del sol (31).

ES 2 277 800 B2

Los pigmentos luminescentes de la capa (2) de la Figura 1, que, por distinguirlos de otros, en esta patente se denominan PV (pigmentos en el visible), deben emitir según el diagrama de emisión representado en la curva (32) de la Figura 8. Su emisión debe ocurrir a las mayores longitudes de onda compatibles con una absorción casi total por la banda de absorción (28) correspondiente a las transiciones $BV \rightarrow BC$. Su espectro de absorción viene dado por la curva (33).

Debe entenderse que las curvas de absorción y luminiscencia de éste y los demás pigmentos que van a tratarse aquí son en unidades arbitrarias y que las unidades de la curva de absorción y de la de emisión no están relacionadas. En los buenos pigmentos la mayoría de los fotones absorbidos se reemiten como radiación luminiscente. Por otra parte, la absorción de fotones es casi total en la región de absorbancia no nula, suponiendo que la concentración de pigmento en la lámina luminiscente y su espesor son lo suficientemente altos.

Por lo que se refiere a los cristales fotónicos, deben ser cristales tridimensionales ya que son éstos los que tienen la virtud de comportarse totalmente como un espejo (en teoría sin pérdidas) para los fotones incidentes en cualquier dirección con tal de que la frecuencia (energía) de estos fotones incidentes se encuentre en la banda prohibida de frecuencias (energías) del cristal fotónico.

Para el cristal fotónico superior (1) de la Figura 1, se presenta en la Figura 8 (abscisas: longitudes de onda; ordenadas: unidades arbitrarias) la transmitancia espectral (34) que es la unidad para la mayor parte del espectro y cero para la banda prohibida. La banda prohibida debe comprender la mayor parte del espectro de emisión (32) de los pigmentos de la capa (2) y no más. De esta manera los fotones de la luz incidente que están fuera de dicha banda prohibida penetran en la capa (2) de la Figura 1, que es una capa luminiscente, donde los de longitud de onda inferior a la banda prohibida del cristal fotónico (1) son absorbidos (idealmente en su totalidad) por los pigmentos luminescentes con espectro de absorción (33).

La capa (3) está formada por el mismo cristal fotónico que la capa (1).

Los pigmentos luminescentes de la capa (6) de la Figura 1 son de dos clases. La primera de ellas, que se denominará PIP (pigmentos en el infrarrojo próximo), debe emitir según aparece en la curva (35) de la Figura 9 (abscisas: longitudes de onda; ordenadas: unidades arbitrarias), es decir, su emisión debe ocurrir a las mayores longitudes de onda compatibles con una buena absorción de esta radiación por la banda de absorción (29) correspondiente a las transiciones $BV \rightarrow BI$. La absorción de estos pigmentos viene dada por la curva (36) y deben absorber la parte del espectro solar (que está también dibujado en la Figura 9 para referencia) de longitudes de onda inferiores a la emisión luminiscente. Para alguna de las reivindicaciones de la presente patente sería de desear que no absorbieran la radiación que permite transiciones $BV \rightarrow BC$, cuya absorción está representada por la curva (28).

Asociado a este pigmento luminiscente hay un cristal fotónico, colocado en la capa (4) o en la (5) cuya banda prohibida debe coincidir con el espectro de emisión del pigmento. Su transmitancia espectral aparece en la Figura 9 como curva (37) y su banda prohibida, con transmitancia cero, se encuentra entre los dos lugares en los que la cifra (37) está colocada.

El espectro de luminiscencia del segundo pigmento, que se denomina PIM (pigmento en el infrarrojo medio), del que se podría prescindir en una versión simplificada, aparece en la Figura 9 con el número (38), y el de absorción con el número (39). Idealmente la emisión de este pigmento debe ocurrir a longitudes de onda un poco inferiores al borde de absorción de la curva (30) correspondiente a las transiciones $BI \rightarrow BC$. El pigmento debe absorber la luz no absorbida por los pigmentos anteriores, particularmente para las longitudes de onda por encima del borde de absorción de la curva (29) correspondiente a las transiciones $BV \rightarrow BI$. Asociado a este pigmento hay un cristal fotónico de transmitancia (40) cuya banda prohibida se sitúa en la región de emisión luminiscente de este pigmento, el cual se coloca en la capa (5) o en la (4) de la Figura 1.

El funcionamiento de este dispositivo es como sigue:

Los fotones de la luz solar inciden en su cara superior (1) constituida por un cristal fotónico con transmitancia (34). Exceptuando las longitudes de onda de la banda prohibida, los fotones atraviesan esta capa y penetran en la capa (2) que tiene incluidos pigmentos luminescentes (PV) que la absorben según (33); en consecuencia, si la capa (2) tiene la suficiente cantidad de pigmentos, los fotones de longitud de onda inferior a la banda prohibida del cristal fotónico de la capa (1) quedan totalmente absorbidos y son reemitidos como radiación luminiscente a longitudes de onda (32) en la banda prohibida del cristal fotónico (1). Estos fotones se reflejan perfectamente en la capa superior (1) y lo mismo en el cristal fotónico de la capa (3), que es idéntico. De este modo estos fotones sólo pueden desaparecer por absorción en células solares (8) que constituyen una fracción de la superficie del dispositivo, por lo cual se establece un balance entre la generación de fotones luminescentes y la absorción de los mismos por las células solares que se resuelve aumentando la densidad de fotones confinados en la capa (2), ya que la tasa de absorción por la célula solar es proporcional a esta densidad.

Cuanto menor sea la superficie de células solares respecto a la del dispositivo en su conjunto, mayor será esta densidad de fotones. Es decir, el dispositivo se comporta realmente como un concentrador luminiscente, mejorado por el elevado confinamiento que le puede proporcionar el cristal fotónico.

Los fotones de longitud de onda superior a la banda prohibida del cristal fotónico (1) la atravesarán y pasarán a la capa (2), en la que idealmente no sufrirán absorción alguna por los pigmentos en ella presentes, por ser su longitud de onda demasiado larga, y atravesarán también el cristal fotónico (3). A continuación, los fotones con longitud de onda correspondientes a los fotones de las bandas prohibidas de los cristales fotónicos de las capas (4) y (5) serán reflejados por las mismas y terminarán probablemente escapándose por la cara frontal y perdiéndose para la conversión (de ahí que las bandas prohibidas de los cristales fotónicos deban ser lo más estrechas posible). Los restantes (los de longitud de onda superior a la banda prohibida del cristal fotónico (1)) pasarán a la capa (6) que tiene dos tipos de pigmentos: PIP y PIM. Ambos pigmentos absorberán estos fotones de acuerdo con sus curvas de absorción (36) y (39). Idealmente, igual número de fotones (en la práctica algunos menos) serán reemitidos según las curvas (35) y (38) respectivamente y quedarán confinados en la capa (6) entre los cristales fotónicos de las capas (4) y (5) y el espejo de la capa (7). De este modo sólo podrán desaparecer por absorción en las células solares (6) en las que estos fotones pueden penetrar por las caras laterales. De esta manera se establecerá un balance para cada longitud de onda entre la absorción de fotones por los pigmentos según (36) y (39) y la absorción por las células de los fotones emitidos según (35) y (38) respectivamente mediante las curvas de absorción (29) y (30) respectivamente.

Como ya se dijo antes, dichas curvas de absorción corresponden a las transiciones $BV \rightarrow BI$ y $BI \rightarrow BC$ respectivamente. La absorción para los fotones que inciden en la célula frontalmente es muy débil porque la densidad de puntos cuánticos es muy baja (menos de 10^{17} cm^{-3} , frente a unos $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ que corresponde a las especies atómicas en el sólido) y el espesor de la región de los mismos es pequeña, bastante inferior a $1 \mu\text{m}$. En cambio, con la iluminación lateral, el espesor atravesado por los fotones es del orden del lado de la célula solar, que al menos es 1 mm, es decir, más de mil veces más, y con frecuencia del orden de diez mil veces más.

Por otra parte, el área de colección de fotones es mucho mayor que el área de célula, por lo que también aquí hay un notable efecto de concentración.

Es posible realizar varias variantes de la invención. La más obvia es que puede utilizarse con otras células solares distintas de las células solares de banda intermedia realizada mediante puntos cuánticos. En otras variantes puede incrementarse o disminuirse el número de capas de cristales fotónicos y de materiales luminiscentes, adaptándolas, por ejemplo, a las características de las células solares que se empleen o sacrificando, quizá, prestaciones, a cambio de una mayor facilidad en la fabricación. En esta línea podría utilizarse una única capa luminiscente rodeando completamente a las células solares en la que se dispersen todos los pigmentos, y en el que se eliminan todos o parte de los cristales fotónicos intermedios y se colocan en la cara superior en lugar del que ya estaba en esa cara. Por otro lado, el espejo (7) puede también sustituirse por una doble capa de cristales fotónicos como los de las capas (4) y (5) de cristal fotónico inmediatamente encima de la segunda capa luminiscente, en particular si el espesor de los materiales luminiscentes (2) y (6) es suficiente para garantizar la absorción de fotones que proceden del Sol. También pueden utilizarse más pigmentos en los materiales luminiscentes de los hasta ahora indicados si se desea acoplar longitudes de onda adicionales a las células solares cuando, por ejemplo, se utilicen células solares de banda intermedia que consten de más de una banda intermedia (10).

Como ejemplo de estas variantes, es posible eliminar el primero de los cristales fotónicos (3) del grupo de tres entre las dos capas luminiscentes (2) y (6). En ese caso, los fotones luminiscentes emitidos según (32) penetraran en las capas inferiores a través de las capas (4) y (5) con la excepción de los de longitud de onda en las bandas prohibidas (37) y (40) de los cristales fotónicos de dichas capas.

Los que penetran serán absorbidos por los pigmentos de la capa (6) según las curvas de absorción (36) y (39). Idealmente esta absorción debe ser muy pequeña, como se muestra en la Figura 10. Si no lo fuera, reduciría la densidad de fotones en estas longitudes de onda ya que competirían con las células solares en su absorción, pero la absorción por los pigmentos PIP y PIM causaría su reemisión parcial a las longitudes de onda (35) y (38) y su absorción por la célula por las curvas (29) y (30). De todas maneras, esta absorción hace que mucha de la energía de estos fotones se pierda en procesos irreversibles de termalización en la célula solar.

En consecuencia, en el caso ideal, los fotones pueden o no (si tienen la longitud de onda de una banda fotónica prohibida de las capas (4) y (5)) atravesarlas y penetrar en la capa (6), pero ello no implica ninguna pérdida, y el dispositivo, respecto a los fotones de longitud de onda inferior a la banda prohibida fotónica del cristal (1), se comportan como en el caso de existir el cristal fotónico de la capa (3).

Breve descripción de los dibujos

Figura 1: Esquema del dispositivo para acoplar la luz de forma óptima a una célula solar de banda intermedia por puntos cuánticos. (1) cristal fotónico, (2) capa luminiscente, (3) cristal fotónico, (4) cristal fotónico, (5) cristal fotónico, (6) capa luminiscente, (7) espejo, (8) células solares de banda intermedia de puntos cuánticos, (9) sustrato.

Figura 2: Diagrama de bandas de una célula solar de banda intermedia. (10) banda intermedia, (11) banda prohibida del semiconductor, (12) material de banda intermedia, (13) región p para contacto con la banda de conducción, (14) banda de conducción, (15) región p para contacto con la banda de valencia, (16) banda de valencia, (17) transición de un electrón de la banda de valencia a la de conducción bombeada por un fotón, (18) transición de un electrón de la banda de valencia a la intermedia bombeada por un fotón, (19) transición de un electrón de la banda intermedia a la de

conducción bombeada por un fotón, (20) quasi-nivel de Fermi de los electrones en la banda de valencia, (21) quasi-nivel de Fermi de los electrones en la banda de conducción, (22) quasi-nivel de Fermi de los electrones en la banda intermedia.

5 Figura 3: Esquema de una célula solar de banda intermedia de puntos cuánticos. (12) capa de material de banda intermedia, (13) capa de semiconductor tipo n, (15) capa de semiconductor tipo p, (23) puntos cuánticos, (39) sustrato semiconductor sobre el que se crecen las capas aludidas.

10 Figura 4: Diagrama de bandas de una célula solar de banda intermedia de puntos cuánticos. (12) material de banda intermedia, (13) región n para contacto con la banda de conducción, (15) región p para contacto con la banda de valencia, (16) banda de valencia, (23) energía potencial en los puntos cuánticos, (24) niveles de energía de los estados electrónicos confinados en los puntos cuánticos, que en esta célula solar forman la banda intermedia.

15 Figura 5: Ejemplos de cristales fotónicos. (25) monodimensionales, (26) bidimensionales, (27) tridimensionales.

Figura 6: Vista en planta de la posición de las células solares en el dispositivo de la invención. (1) cristal fotónico de entrada; debajo están todas las capas de la Figura 1, (8) células solares.

20 Figura 7: Ejemplo idealizado de las absorbancias espectrales de las transiciones electrónicas en una célula solar de banda intermedia. (28) transición de la banda de valencia a la de conducción, (29) transición de la banda de valencia a la intermedia, (30) transición de la banda intermedia a la de conducción, (31) espectro de la radiación solar presentado como referencia. El eje de abscisas representa la longitud de onda de los fotones expresada en nanómetros y el eje de ordenadas está expresado en unidades arbitrarias.

25 Figura 8: Ejemplo idealizado de las absorbancias espectrales de las transiciones electrónicas en una célula solar y de la de un pigmento luminiscente en el visible, luminiscencia de este pigmento, y transmitancia del cristal fotónico de la capa (1) o de la (3) de la Figura 1. (28) transición de la banda de valencia a la de conducción, (29) transición de la banda de valencia a la intermedia, (30) transición de la banda intermedia a la de conducción, (32) luminiscencia del pigmento, (33) absorbancia del pigmento, (34) transmitancia en el cristal fotónico. El eje de abscisas representa la longitud de onda de los fotones en unidades arbitrarias.

30 Figura 9: Ejemplo idealizado de las absorbancias espectrales de las transiciones electrónicas en una célula solar y de la de pigmentos luminiscentes en el infrarrojo próximo y medio, luminiscencia de estos pigmentos, y transmitancia de los cristales fotónicos de las capas (4) y (5) de la Figura 1. (28) transición de la banda de valencia a la de conducción, (29) transición de la banda de valencia a la intermedia, (30) transición de la banda intermedia a la de conducción, (35) luminiscencia del pigmento en el infrarrojo próximo, (36) absorbancia del pigmento en el infrarrojo próximo, (37) transmitancia en el cristal fotónico de la capa (4), (38) luminiscencia del pigmento en el infrarrojo medio, (39) absorbancia del pigmento en el infrarrojo medio, (40) transmitancia en el cristal fotónico de la capa (5). El eje de abscisas representa la longitud de onda de los fotones en unidades arbitrarias.

35 Figura 10: Ejemplo idealizado de las absorbancias espectrales de las transiciones electrónicas en una célula solar y de la de pigmentos luminiscentes en el infrarrojo próximo y medio, luminiscencia de un pigmento en el visible. (28) transición de la banda de valencia a la de conducción, (29) transición de la banda de valencia a la intermedia, (30) transición de la banda intermedia a la de conducción, (32) luminiscencia del pigmento en el visible, (36) absorbancia del pigmento en el infrarrojo próximo, (39) absorbancia del pigmento en el infrarrojo medio. El eje de abscisas representa la longitud de onda de los fotones en unidades arbitrarias.

40 Figura 11: Esquema de la estructura del cristal fotónico usado el modo de realización de la invención presentado mostrando las barras de silicio nanomecanizadas que lo constituyen. Se muestran cotas.

45 Figura 12: Densidad de estados fotónicos del cristal fotónico de la Figura 11, en unidades arbitrarias, en función del parámetro a/λ_0 (λ_0 : longitud de onda en el vacío de la radiación), siendo a la dimensión (43) de la Figura 11 para el caso en que se den los siguientes cocientes entre cotas: (43)/(41)=1.414, (42)/(41)=0.28. Se aprecia la banda prohibida como un cero de densidad de estados entre $a/\lambda_0=0.46$ y $a/\lambda_0=0.56$.

55 Exposición de un modo de realización de la invención

La realización específica que aquí se considera es una de entre las muchas que la presente invención puede adoptar.

60 Se usan células solares de banda intermedia mediante puntos cuánticos, tal y como se explica en A. Martí, L. Cuadra, & A. Luque, *IEEE Trans. Electron Devices*, **48**, 2394 (2001) hechas de capas tipo p (15) y n (13) (ver la Figura 3) de $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$, con banda prohibida electrónica de 1.95 eV, depositado sobre una oblea monocristalina de GaAs (39), con el que el $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ tiene una constante de red muy similar (0.566 nm). Entre las zonas p y n se habrá depositado una capa de material de banda intermedia (23) formado por el mismo $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ en el que se han formado puntos cuánticos de $\text{In}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{As}$ cuya banda prohibida es 0.87 eV. El tamaño de dichos puntos cuánticos será de 7.8 nm de diámetro, con lo que el nivel confinado que forma la BI se encuentra 0.71 eV por debajo de la BV. Estos valores se aproximan a los óptimos de 1.96 y 0.74 para la banda prohibida y el nivel confinado respectivamente.

ES 2 277 800 B2

Por lo que se refiere a cristales fotónicos tridimensionales, se usarán los descritos por S. Y. Lin, J. G. Fleming, D. L. Hetherington, B. K. Smith, R. Biswas, K. M. Ho, M. M. Sigalas, W. Zubrzycki, S. R. Kurtz & Jim Bur, *Nature*, **394**, 251 (1998).

5 Este cristal fotónico está fabricado depositando múltiples capas de silicio que luego, mediante fotolitografía, se atacan de forma localizada y disolviendo luego las fotorresinas sobrantes, formando así una estructura regular de barras de silicio rodeadas de zonas vacías tal y como se muestra en la Figura 11. Sobre tal capa se deposita una segunda capa que se somete al citado proceso fotolitográfico, pero esta vez con las barras cruzadas. Se deposita una tercera capa, pero ahora las barras se graban paralelas a las de la primera capa y desplazadas de manera que sus centros se sitúan en los centros de los huecos de la primera capa de barras. Una cuarta capa se deposita de nuevo grabándose ahora con las barras cruzadas pero desplazadas, para que los centros de las barras coincidan con el centro del hueco de la estructura cruzada inferior. Por último, la quinta capa reproduce exactamente la primera, continuándose así en una estructura periódica con cuatro capas de periodo.

15 Esta estructura puede presentar una banda prohibida fotónica tal y como se muestra en la Figura 12, que representa en la curva (44) la densidad de estados (o modos) fotónicos en función del cociente a/λ_0 (en realidad, esto es la frecuencia de los fotones debidamente normalizada) donde a es la dimensión (43) de la Figura 11 y λ_0 es la longitud de onda de los fotones en el vacío. Se aprecia un cero de densidad de estados entre $a/\lambda_0=0.46$ y $a/\lambda_0=0.56$ (que corresponde a longitudes de onda de $2.17a$ y $1.79a$ respectivamente). La curva de la Figura 12 corresponde al caso en el que el medio denso -el silicio- tenga un índice de refracción de 3.60, que la dimensión (43) sea 1.414 veces la dimensión (41) y que la dimensión (42) sea 0.28 veces la dimensión (41). Aumentando este último cociente (más silicio) se disminuyen ambos bordes a/λ_0 de la banda prohibida y se reduce su diferencia hasta llegar a tocarse, extinguiéndose dicha banda. Por el contrario, al disminuir dicho cociente aumentan los bordes, reduciéndose también su diferencia hasta desaparecer. Obsérvese que las longitudes de onda involucradas son proporcionales a las dimensiones de la estructura del cristal fotónico de silicio. Aunque un cristal fotónico debe ser en teoría infinito, las ocho capas que se muestran en la Figura 11 dan lugar a un funcionamiento muy parecido al teórico.

Como pigmento luminiscente PV de la capa (2) se usa el pigmento de puntos cuánticos comercial NanoDot 610 de Nanoco (puntos cuánticos de CdSe con un tamaño de 4.3 nm de diámetro). Dichos pigmentos emiten a 590 nm, lo que corresponde a una energía de fotones de 2.101 eV, que es suficiente para ser absorbido en la transición BV→BC de la del $A_{0.4}Ga_{0.6}As$ (1.95 eV) y tiene su máximo de absorción a 575 nm, aunque la absorción se extiende luego en todo el rango de longitudes de onda cortas. Los espectros de absorción y de emisión de ese pigmento son los que aparecen respectivamente en las curvas (33) y (32) de la Figura 8.

35 Para el cristal fotónico de las capas (1) y (3) se usa un valor de $a=325$ nm, con lo que la banda prohibida se extiende entre 582 y 705 nm. Las barras de silicio deberán ser de $325/4=81.25$ nm de alto por $0.28 \times 325/1.414 = 64.4$ nm de ancho, por lo que los grabados necesarios deberán hacerse a partir de micromecanizado con haz de electrones en lugar de por fotolitografía óptica clásica.

40 Con estas dimensiones, el corte en longitudes de banda cortas se adapta muy bien a las longitudes de onda cortas, bloqueando la salida de la emisión luminiscente sin bloquear la entrada de radiación incidente en la zona de máxima absorción. En cambio, el otro extremo de mayor longitud de onda de la banda prohibida se extiende más de lo necesario para confinar la cola de la radiación luminiscente. El proceso puede optimizarse reduciendo la banda prohibida. Para ello se reducirá un poco la densidad de silicio del cristal fotónico (cociente (42)/(41)) y se aumentará un poco el valor de a hasta ajustar de nuevo a 582 nm el borde inferior de la banda, lo que facilita la fabricación.

Como pigmento PIP de la capa (6) se usa el pigmento ADS775PI de la American Dye Source Inc. (2-[2-[2-chloro-3-[(1,3-dihydro-3,3-dimethyl-1-propyl-2Hindol-2-ylidene)-ethylidene]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-3,3-dimethyl-1-propylindolium iodide), que tiene su emisión a 815 nm y su pico de absorción a 770 nm. La longitud de onda de luminiscencia de este pigmento es adecuada para ser absorbida por la transición BV→BI de la célula de puntos cuánticos, cuya energía mínima de absorción es de $1.95-0.71=1.24$ eV o 1.000 nm de longitud de onda.

El cristal fotónico de la capa (4), del mismo tipo descrito en la Figura 11, tiene un parámetro $a=447$ nm, con lo que la longitud de onda de corte inferior será 800 nm, lo que permite confinar en la capa (4) los fotones de longitud de onda emitidos por el ADS775PI y deja pasar la radiación más absorbida por el mismo. La frecuencia de corte superior está en 969 nm, lo que de nuevo es un poco alto, pudiendo optimizarse las prestaciones del dispositivo con un rediseño del cristal fotónico reduciendo un poco la densidad de silicio del cristal fotónico y aumentando un poco el valor de a .

60 En el dispositivo fabricado siguiendo las instrucciones específicas aquí establecidas las barras de silicio tienen una altura de 112 nm y una anchura de 89 nm.

Para las absorciones por la transición BI → BC, de 0.71 eV correspondiente a 1.764 nm, se usa como pigmento PIM un pigmento de puntos cuánticos de PbSe de la firma Evident Technologies, color Java, con 5.5 nm de tamaño aproximado de nanocrystal, longitud de onda de emisión 1.630 nm y pico de absorción a 1.550 nm.

Para el confinamiento se esta luz se usa el cristal fotónico de la Figura 11 poniendo el borde inferior de absorción a 1.690 nm, para lo que el parámetro $a=994$ nm. De este modo el borde superior de absorción es 2.048 nm, más de lo

ES 2 277 800 B2

necesario, pero que en este caso no es ningún inconveniente, ya que los fotones de energía inferior a 0.71 eV ya no se van a aprovechar. Las dimensiones de la barras de silicio en este caso son 236 nm de alto y 197 nm de ancho.

5 Por último, en la cara inferior se pone un recubrimiento de oro evaporado que tiene buena reflexión al infrarrojo para evitar la pérdida de fotones por dicha cara.

Aplicación industrial

10 La aplicación industrial más directa del dispositivo objeto de la invención es la conversión de la energía solar en electricidad de manera barata y eficiente. Así, en efecto, el dispositivo es un concentrador que envía a un conjunto de células solares caras, pero pequeñas, la energía recolectada en una área mucho más grande, y que esto se consigue por la captura de la luz mediante pigmentos luminiscentes mucho más baratos dispersados en materiales plásticos de coste también bajo. Es cierto que la fabricación de los cristales fotónicos que se ha descrito es laboriosa, pero en realidad no contienen ningún elemento material de elevado coste, ya que están hechos de silicio que ni siquiera tiene que ser de alta pureza ni monocristalino, de manera que, de conseguirse un mercado como el que se asocia a la explotación masiva de la energía solar, se justificaría la construcción de las máquinas de fotolitografía necesarias con gran capacidad de producción, lo que haría barato su uso.

20 Por lo que se refiere al rendimiento, ya se ha mencionado la capacidad de elevado rendimiento que tiene la célula de banda intermedia. Las de puntos cuánticos son las únicas realizadas hasta la fecha, pero tropiezan, como ya se dijo en la introducción, con una dificultad fundamental que radica en la débil absorción de los fotones por la capa de bajo espesor de puntos cuánticos en las citadas células. La iluminación lateral que se consigue con este dispositivo hace que la profundidad de la capa de puntos cuánticos a atravesar se aumente en tres o cuatro órdenes de magnitud, haciendo así viable la consecución de altos rendimientos en células de banda intermedia de puntos cuánticos.

25 Como quiera que a la postre el agente colector de luz de estas células son pigmentos que en ciertas ocasiones son puntos cuánticos, se podría argüir que el problema es el mismo que en la célula de puntos cuánticos, pero ése no es el caso, ya que estos puntos cuánticos se dispersan en un plástico de bajo coste sin función eléctrica en el que el espesor puede ser bastante elevado, al menos de 300 μm , mientras que en la célula solar, por razones de preservar el funcionamiento eléctrico, el espesor no puede superar hoy 0.2 μm y no es previsible que nunca pueda superar 1 μm .

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Dispositivo para acoplar la luz de forma óptima a una célula solar de banda intermedia realizada mediante
puntos cuánticos que además concentra la luz solar sobre dicha célula solar. Consiste en un apilamiento de láminas
constituidas de arriba abajo por: (1) un cristal fotónico cuya banda prohibida no permite el paso de la radiación emitida
en la capa inmediata inferior; (2) una capa de material luminiscente que emite en una longitud de onda capaz de ser
absorbida por la transición desde la banda de valencia hasta la banda de conducción de una célula solar; (3) un cristal
fotónico idéntico al de la primera capa; (4) un cristal fotónico cuya banda prohibida no permite el paso de la radiación
emitida por determinados pigmentos de la capa inmediata inferior; (5) un cristal fotónico cuya banda prohibida no
10 permite el paso de la radiación emitida por otros pigmentos de la capa inmediata inferior; (6) una capa de material
luminiscente con dos pigmentos, en la que uno emite en una longitud de onda capaz de ser absorbida por la transición
desde la banda de valencia hasta la banda intermedia de una célula solar de banda intermedia, y el otro en otra longitud
de onda capaz de ser absorbida por la transición desde la banda intermedia la hasta la banda de conducción (7); un
espejo. Un conjunto de células solares de banda intermedia y pequeñas dimensiones (8) se insertan en esta pila de capas
15 de manera que su cara superior quede en contacto con la capa luminiscente superior y cuyo cuerpo quede embebido
en las capas inferiores a ella. Todo el conjunto se deposita sobre un sustrato (9) que puede ser un circuito impreso de
manera que en él se hacen las interconexiones de las diversas células solares. Este sustrato tendrá un área mayor que
el de las células solares colocadas en él.

20 2. Dispositivo para acoplar la luz de forma óptima a una célula solar de banda intermedia realizada mediante puntos
cuánticos según reivindicación 1 en el que el espejo (7) está sustituido por una doble capa de cristales fotónicos como
los de las capas (4) y (5) de cristal fotónico inmediatamente encima de la segunda capa luminiscente.

25 3. Dispositivo para acoplar la luz de forma óptima a una célula solar de banda intermedia realizada mediante puntos
cuánticos según reivindicación 1 en el que se elimina el primero de los cristales fotónicos (3) del grupo de tres entre
las dos capas luminiscentes (2) y (6).

30 4. Dispositivo para acoplar la luz de forma óptima a una célula solar de banda intermedia realizada mediante puntos
cuánticos según reivindicación 3 en el que el espejo (7) está sustituido por una cristal fotónico como el de las capas
(4) y (5).

35 5. Dispositivo para acoplar la luz de forma óptima a una célula solar de banda intermedia realizada mediante puntos
cuánticos según reivindicación 1 en el que se eliminan todos los cristales fotónicos intermedios y se colocan en la cara
superior en lugar del que ya estaba en esa cara.

40 6. Dispositivo para acoplar la luz de forma óptima a una célula solar de banda intermedia realizada mediante puntos
cuánticos según reivindicación 5 en el que el espejo inferior (7) se sustituye por todos cristales fotónicos idénticos a
los de la cara superior (4) y (5).

7. Dispositivo para acoplar la luz de forma óptima a una célula solar de banda intermedia realizada mediante puntos
cuánticos según reivindicación 1 en el que se eliminan todos los cristales fotónicos.

45 8. Dispositivo para acoplar la luz de forma óptima a una célula solar de banda intermedia realizada mediante puntos
cuánticos según reivindicaciones 5, 6, ó 7 en el que sólo hay una capa luminiscente rodeando completamente a las
células solares y en ella se dispersan todos los pigmentos descritos en dichas reivindicaciones.

50 9. Dispositivo para acoplar la luz de forma óptima a una célula solar de banda intermedia realizada mediante puntos
cuánticos según reivindicaciones 1 a 8 en los que se pongan pigmentos luminiscentes adicionales a los descritos en
ellas.

55 10. Dispositivo para acoplar la luz de forma óptima a una célula solar de banda intermedia realizada mediante
puntos cuánticos según reivindicaciones 1 a 9 en el que las células solares que se utilizan son células solares distintas
de las células solares de banda intermedia realizadas mediante puntos cuánticos.

60

65

65

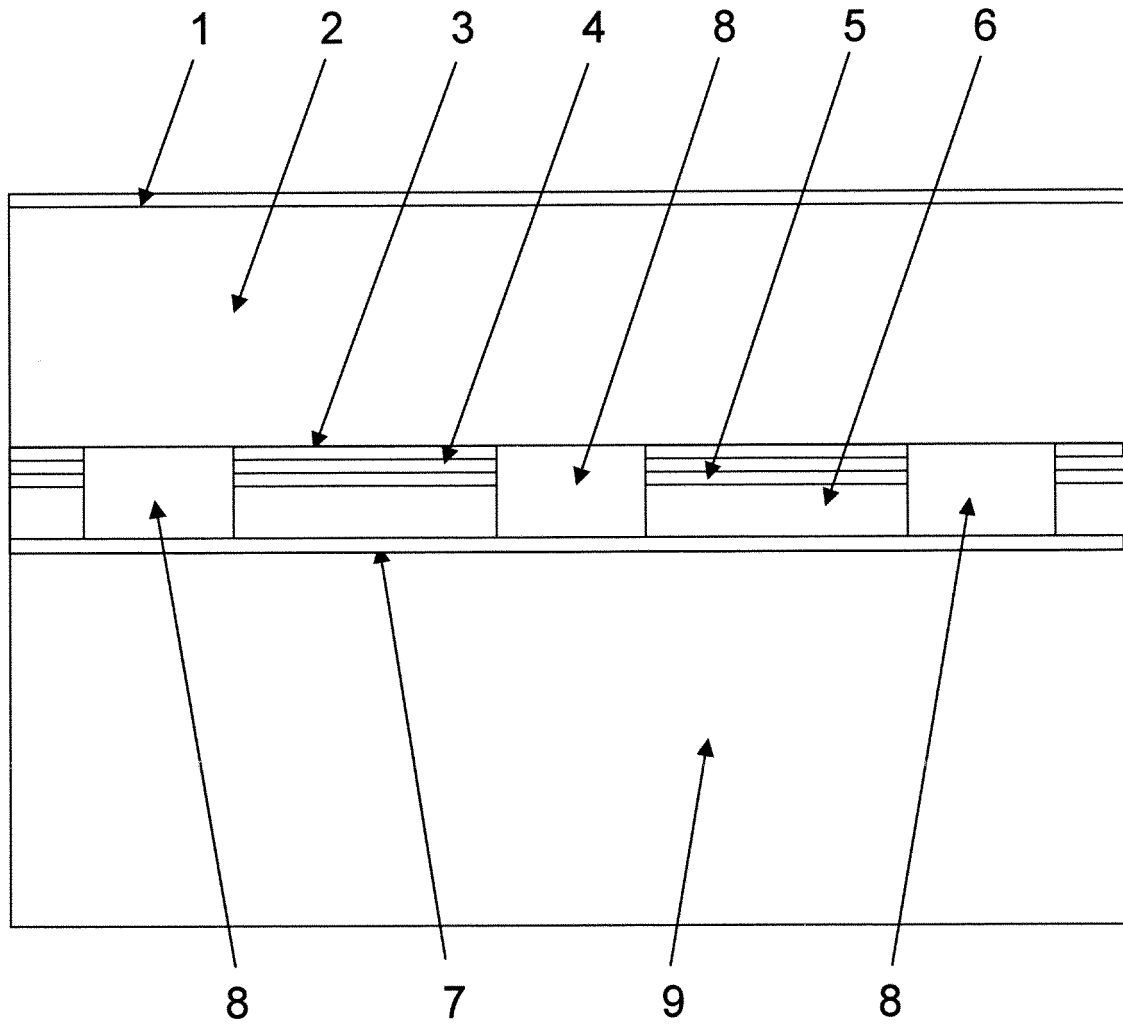


Fig. 1

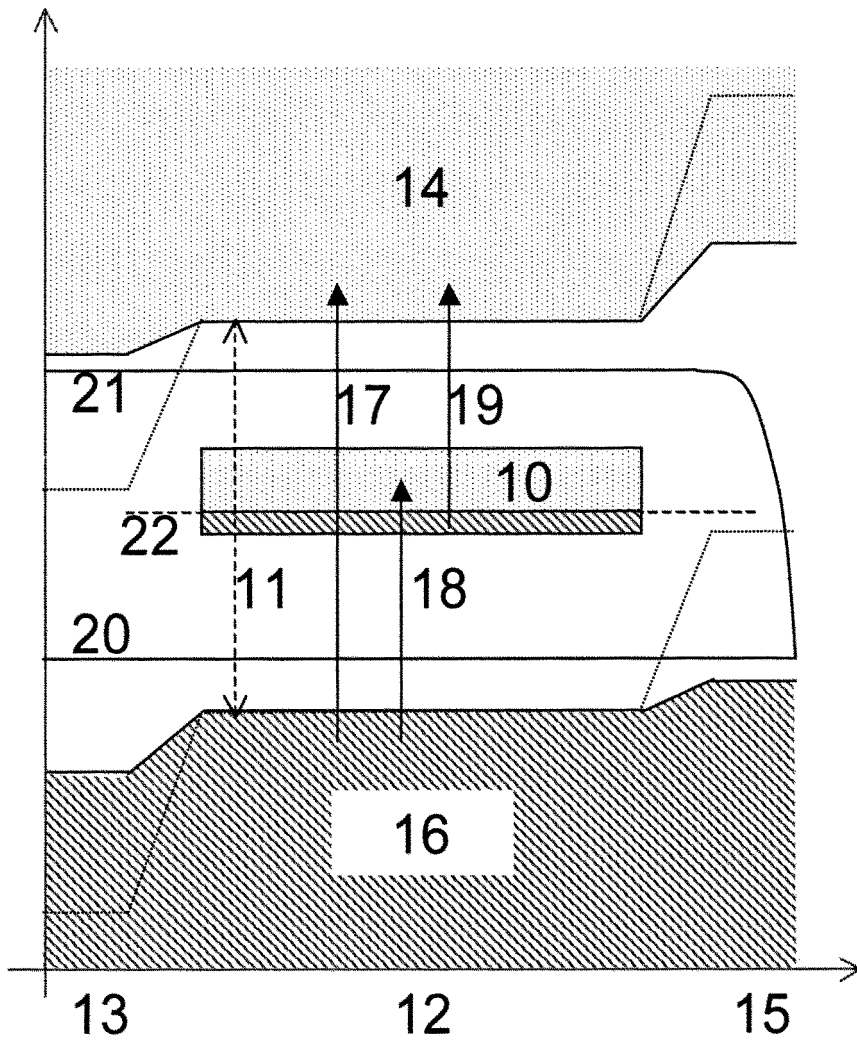


Fig. 2

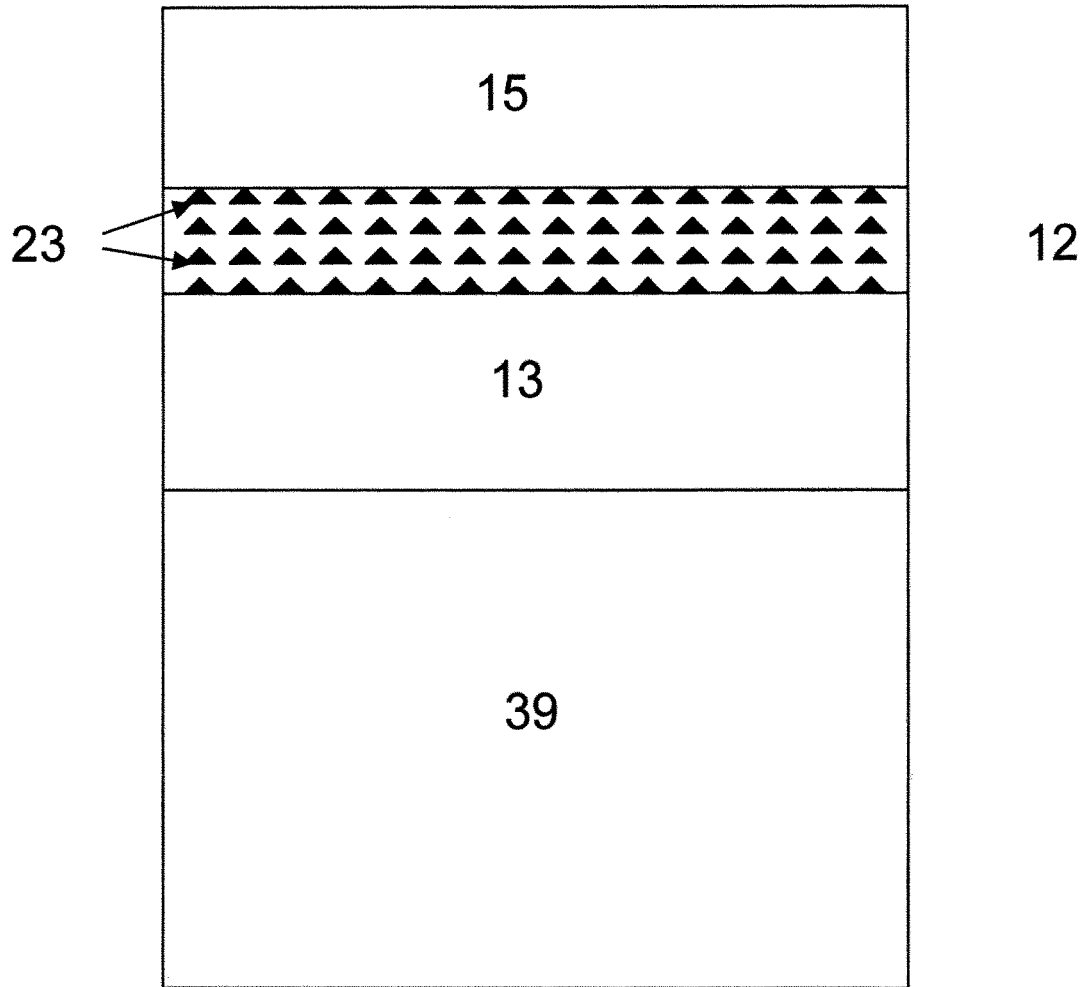


Fig. 3

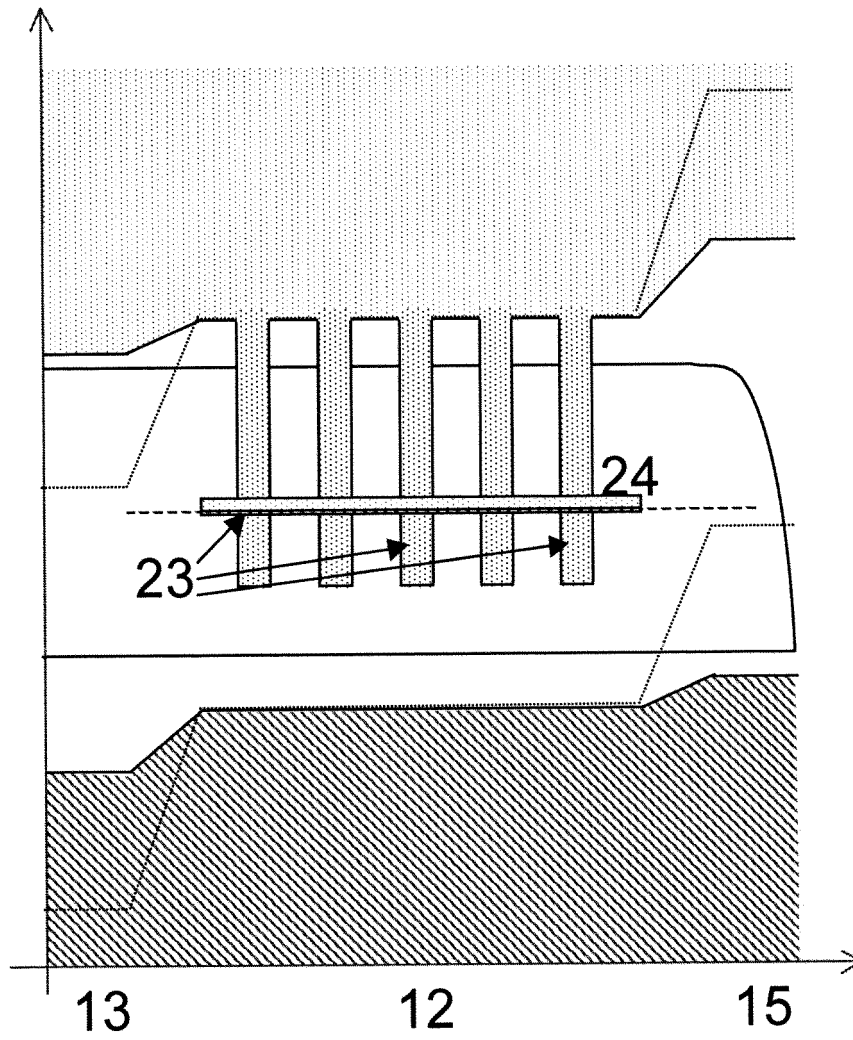


Fig. 4

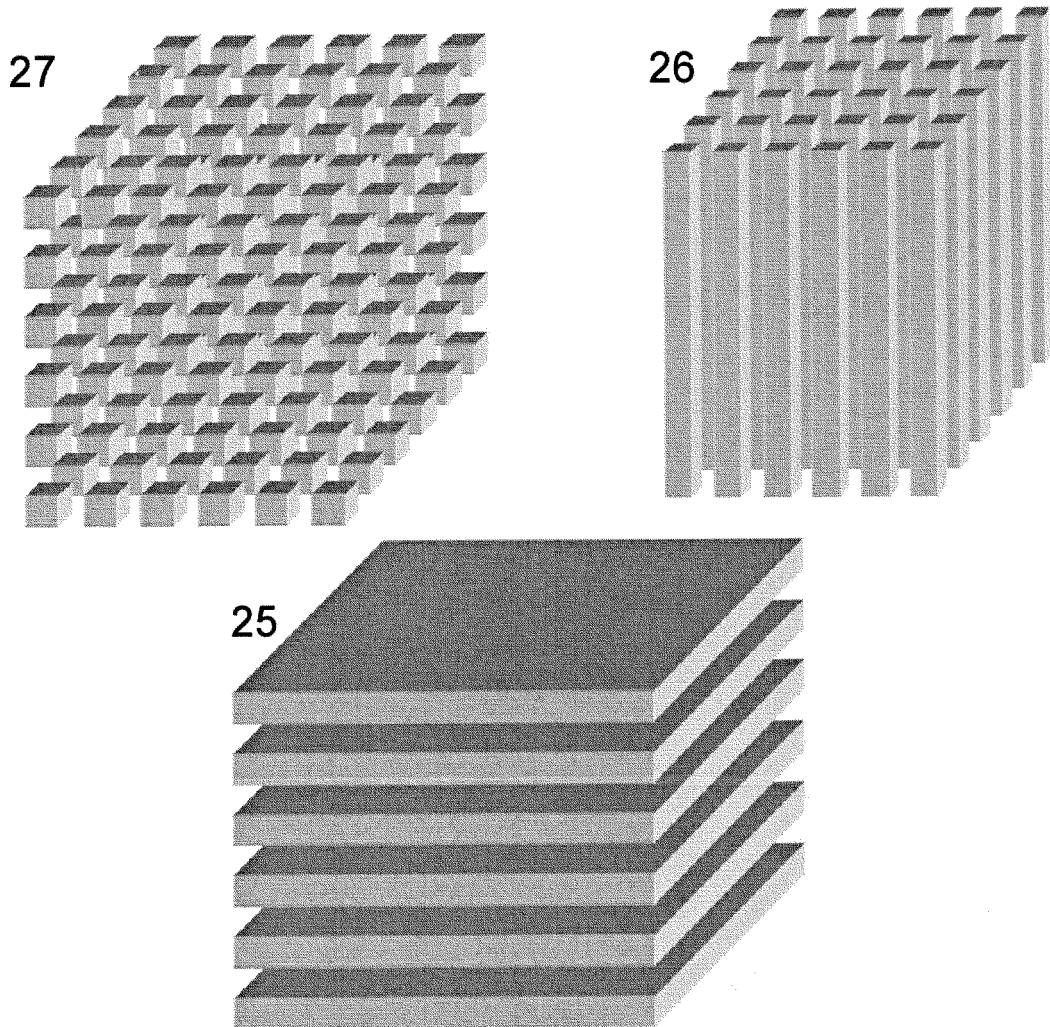


Fig. 5

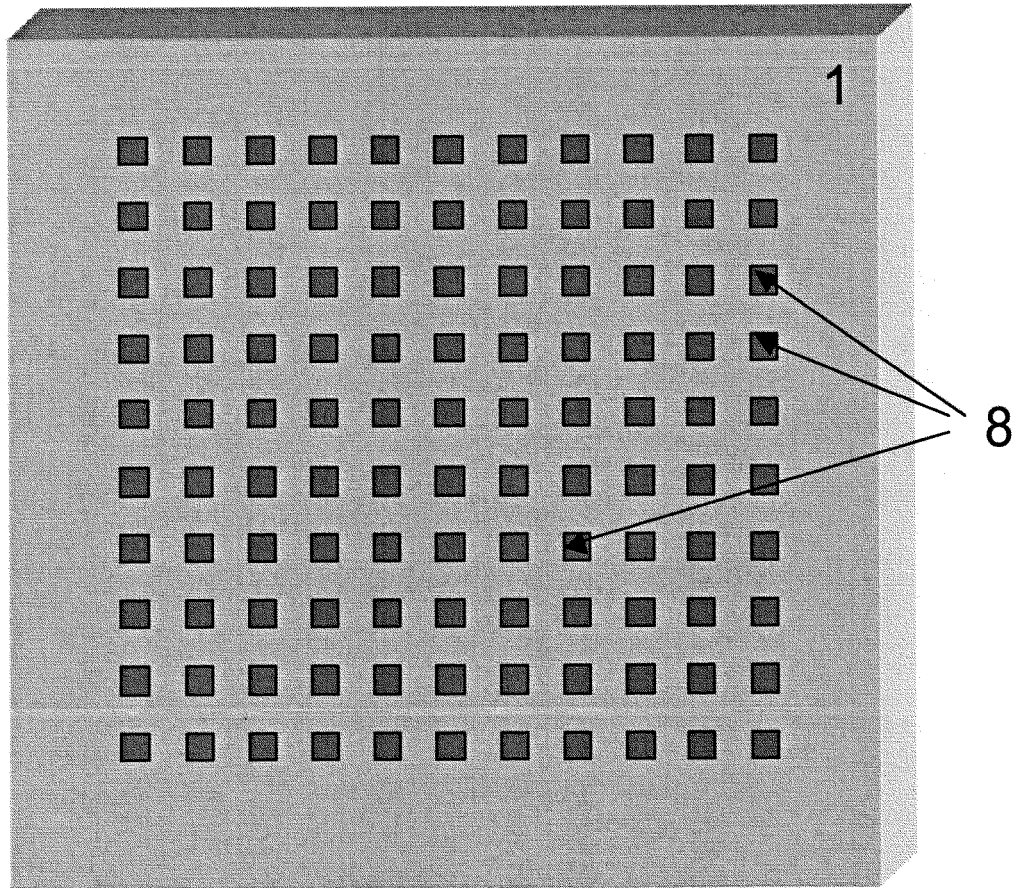


Fig. 6

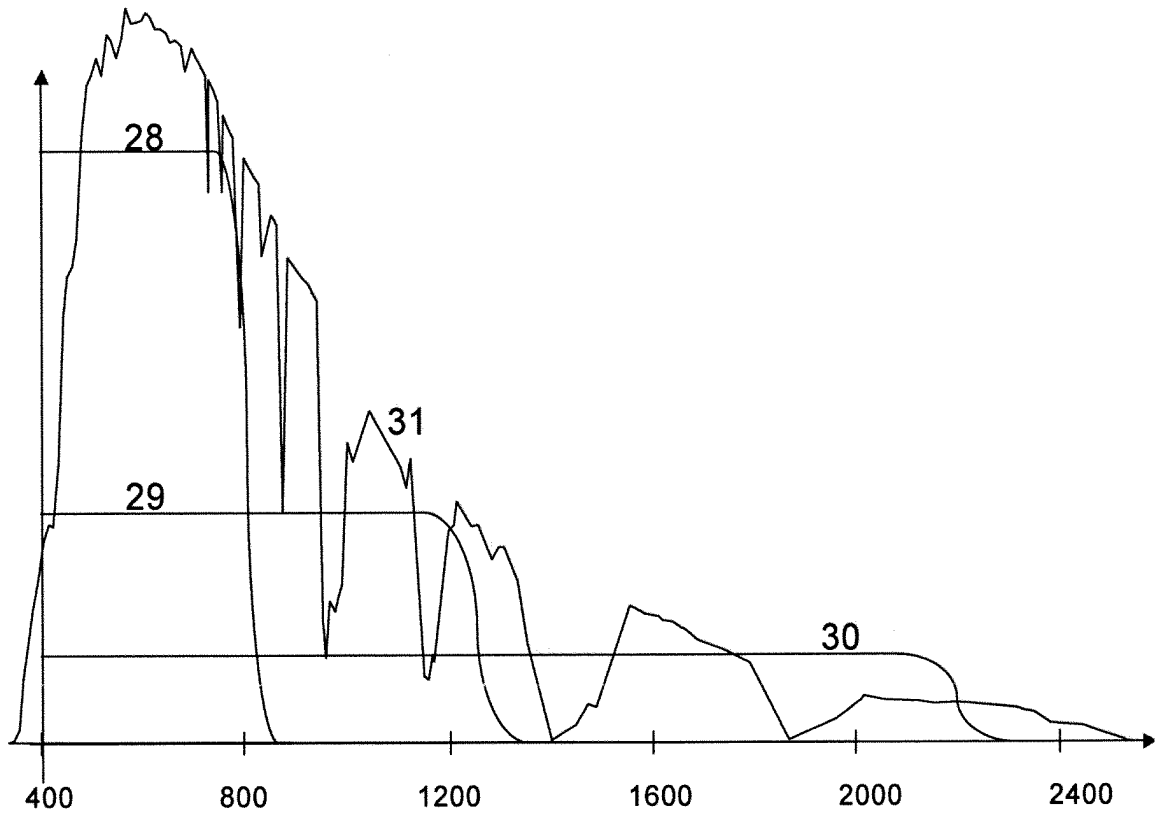


Fig. 7

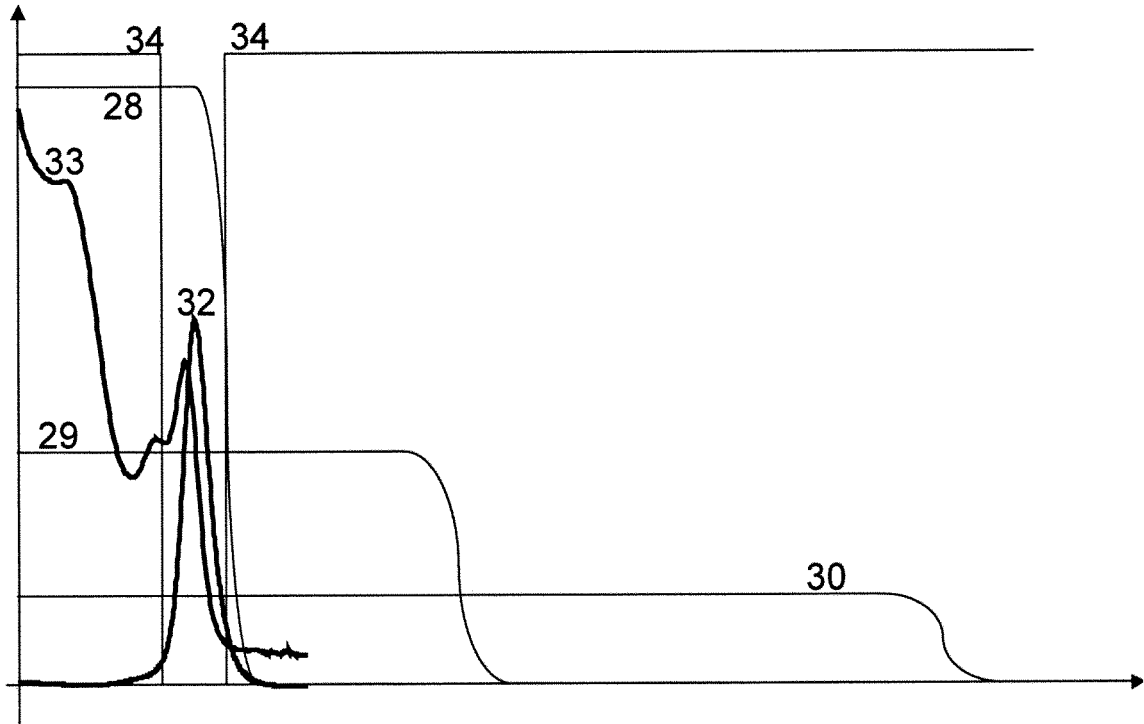


Fig. 8

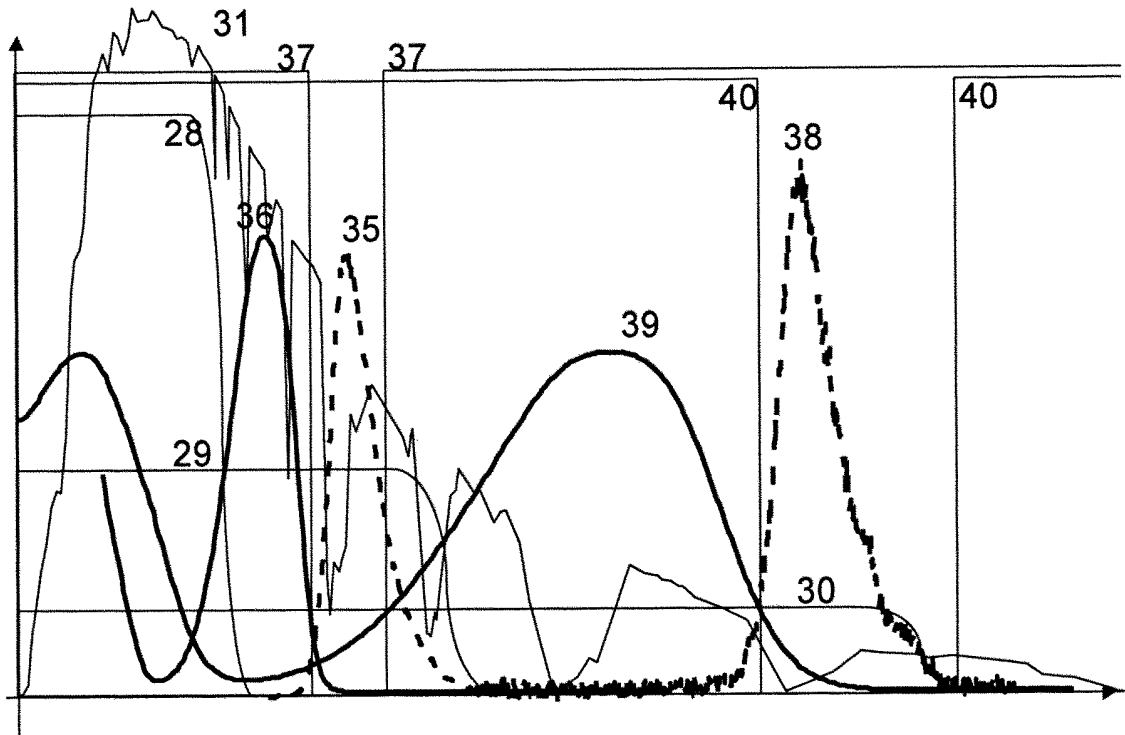


Fig. 9

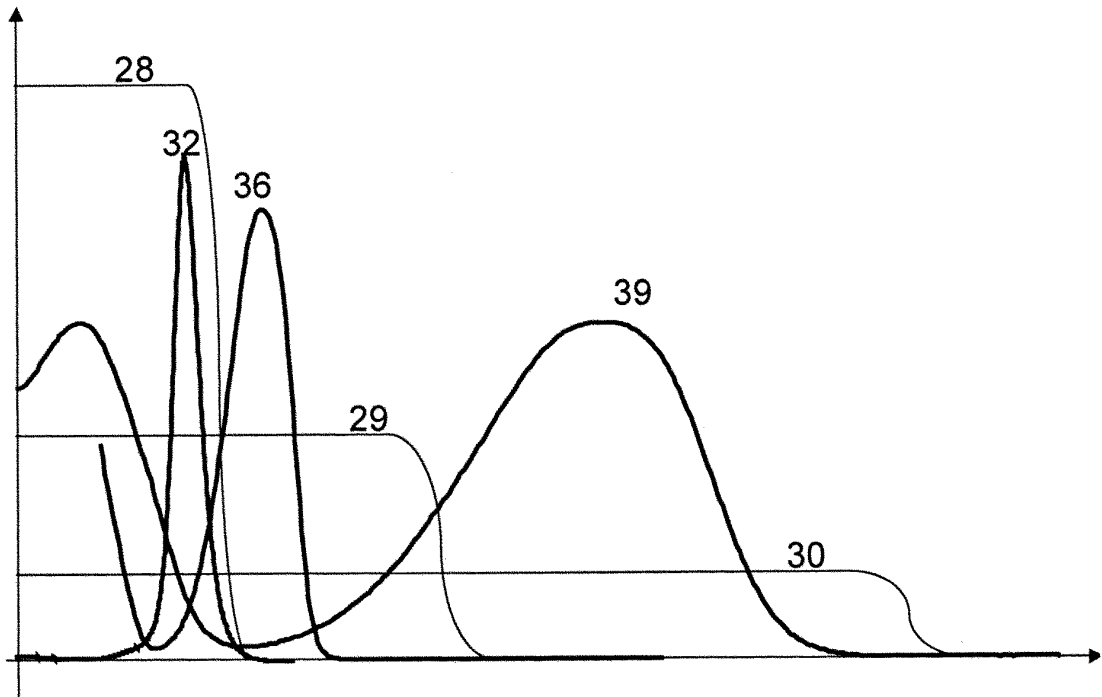


Fig. 10

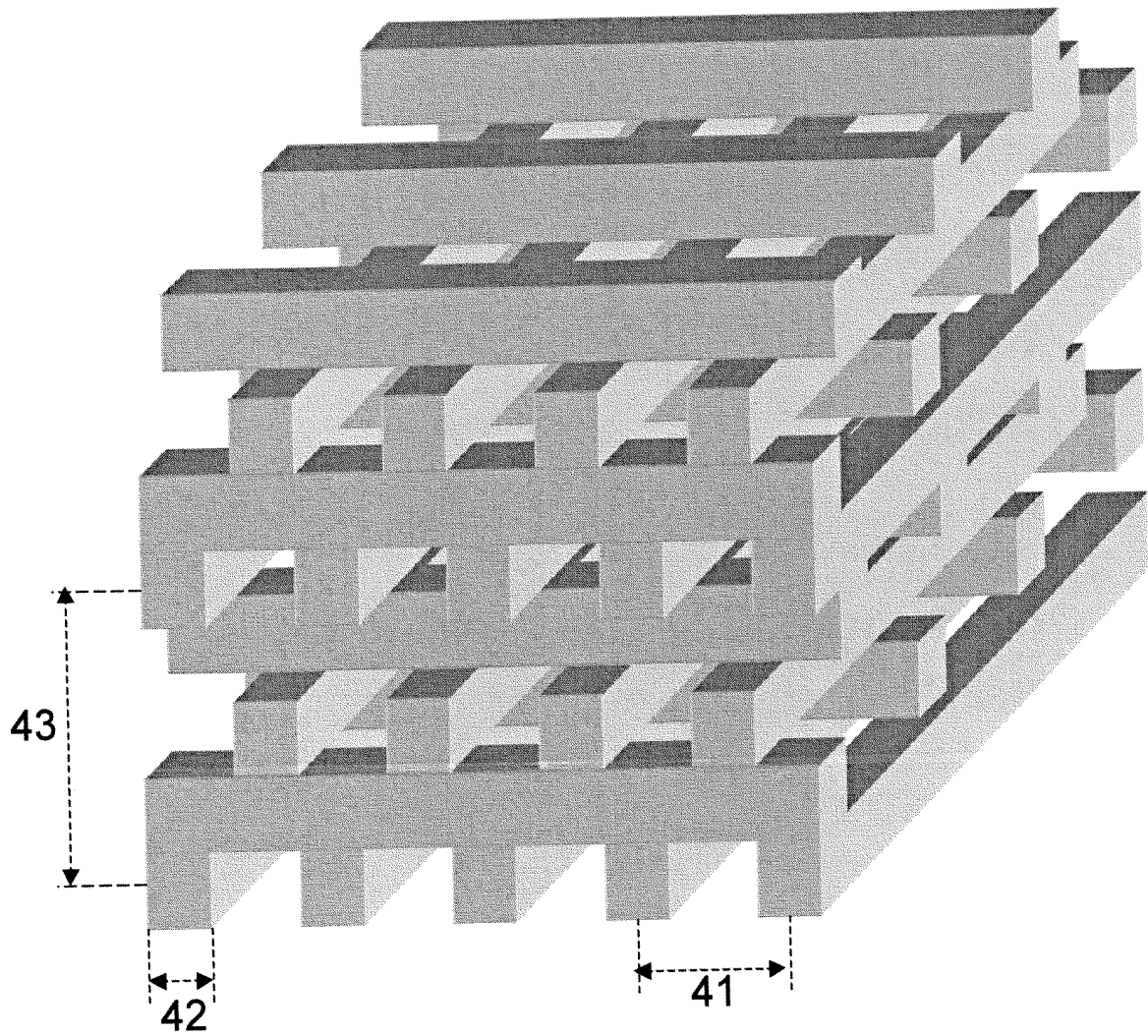


Fig. 11

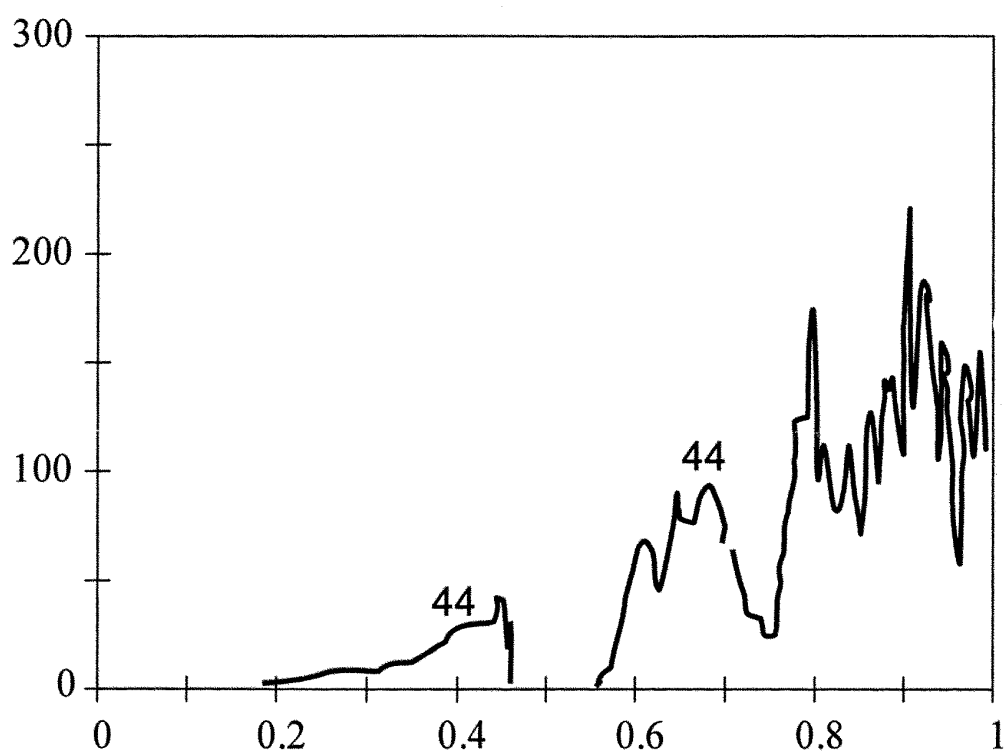


Fig. 12



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 277 800

② Nº de solicitud: 200700411

③ Fecha de presentación de la solicitud: 16.02.2007

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **H01L 31/068** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	LUQUE, A. et al.: "FULLSPECTRUM: a new PV wave making more efficient use of the solar spectrum". Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 87, mayo de 2005. Elsevier Science Publishers, Amstersam, Holanda. Páginas 467-479.	1-10
A	US 20070000536 A1 (YI, Y. et al.) 04.01.2007, resumen; párrafos [0006],[0014]-[0025]; figuras 1,2,4,5.	1-10
A	JP 2006330284 A (SHARP, KK) 07.12.2006, todo el documento.	1,7,10
A	US 4164432 A (BOLING, N.) 14.08.1979, todo el documento.	1,8,9
A	EVENSON, S. A. y RAWICZ, A. H.: "Thin-film luminescent concentrators for integrated devices: a cookbook". APPLIED OPTICS, Vol. 34, No. 31, 1 de noviembre de 1995. Optical Society of America. Páginas 7.302-7.306.	1
A	EP 1130657 A2 (UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID et al.) 05.09.2001	
A	CUADRA, L., MARTÍ, A. y LUQUE, A.: "Present status of intermediate band solar cell research". Thin Solid Films 451-452, 22 de marzo de 2004. Preparation and Characterization, Elsevier Sequoia, Holanda. Páginas 593-599.	

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 18.06.2007	Examinador O. González Peñalba	Página 1/1
---	--	----------------------