



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 350 222**

② Número de solicitud: 200930194

⑤ Int. Cl.:  
**C23C 14/24** (2006.01)  
**C01G 23/04** (2006.01)  
**H01L 31/0256** (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **21.05.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **20.01.2011**

Fecha de la concesión: **26.10.2011**

⑭ Fecha de anuncio de la concesión: **08.11.2011**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**08.11.2011**

⑰ Titular/es: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)** (Titular al 82,14%)  
**c/ Serrano, 117**  
**28006 Madrid, ES**  
**DEPARTAMENT DE MEDI AMBIENT I HABITATGE**  
**GENERALITAT** (Titular al 17,86%)

⑱ Inventor/es: **Lira-Cantu, Mónica;**  
**Sauthier, Guillaume;**  
**Gyorgy, Eniko y**  
**Figueras, Albert**

⑲ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑳ Título: **TiO<sub>2</sub> nanocrystalino dopado con nitrógeno para aplicaciones fotovoltaicas.**

㉑ Resumen:

TiO<sub>2</sub> nanocrystalino dopado con nitrógeno para aplicaciones fotovoltaicas.

La presente invención describe un procedimiento de obtención de un TiO<sub>2</sub> nanocrystalino dopado con nitrógeno mediante la técnica de láser pulsado, que confiere a dicho nanocrystalino unas propiedades que lo hacen idóneo para utilizar en dispositivos fotovoltaicos, especialmente en células solares, ya sean éstas de tipo Gratzel, híbridas u orgánicas.

ES 2 350 222 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCIÓN

TiO<sub>2</sub> nanocristalino dopado con nitrógeno para aplicaciones fotovoltaicas.

5 La presente invención se refiere a un TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno, que presenta una estructura 100% tipo rutilo, su procedimiento de obtención y su uso en la fabricación de un dispositivo fotovoltaico.

## Estado de la técnica

10 El óxido de titanio dopado con nitrógeno (N-TiO<sub>2</sub>), es un material altamente utilizado en fotocatalisis, agente antibacteriano, etc.

15 En el documento CN 101279250 A describe la aplicación de un fotocatalizador a base de TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno cuyo dopaje le permite la absorción de longitudes de onda en el espectro visible y en el infrarrojo. En otro documento CN 101026200 A se describe un procedimiento de preparación de películas de TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno controlado por amoníaco y un dispositivo de reacción a alta presión. En el documento CN 101026024 A se revela un buen conductor de TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno en polvo y su procedimiento de preparación.

20 En el mercado se encuentra el uso del N-TiO<sub>2</sub> en dispositivos para fotocatalisis (ventanas con autolimpieza, desodorante de vehículos de Toyota, etc.) o relacionados.

25 Además, se conoce la aplicación del N-TiO<sub>2</sub> en células solares (T. Ma, et al. "High-efficiency dye-sensitized solar cell based on a nitrogen-doped nanostructured titania electrode". *Nano Letters*, 2005 Dec; 5 (12), 2543-2547) y la aplicación del N-TiO<sub>2</sub> en células solares obtenido por un procedimiento de sol-gel, obteniéndose un cristal de N-TiO<sub>2</sub> cuya estructura presenta una mezcla de las fases anatasa, brookita y rutilo (T. Lopez-Luke, et al. "Nitrogen-doped and CdSe Quantum-Dot-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films for Solar Energy Conversion Applications". *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 4, 1282-1292).

30 Un dispositivo fotovoltaico híbrido se caracteriza por la utilización de óxidos semiconductores inorgánicos (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, etc.) en contacto directo con semiconductores orgánicos (colorantes, polímeros, electrolitos). Los mejores ejemplos de este tipo de células solares son las conocidas células solares tipo Gratzel o de óxido de titanio sensitivizado ("dye-sensitized solar cell" o DSC), las células solares poliméricas híbridas ("hybrid solar cells" o HSC) o las células solares tipo Gratzel en estado sólido ("solid state dye-sensitized solar cell" o ss-DSC). Dentro de los semiconductores inorgánicos utilizados (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, etc.) el más aplicado, debido a sus altas prestaciones, es el TiO<sub>2</sub> utilizado en su estructura anatasa que presenta mayor fotoactividad. Sin embargo, algunas variaciones utilizando mezclas de TiO<sub>2</sub> en sus estructuras anatasa y rutilo también pueden ser utilizadas. El procedimiento de síntesis más utilizado para la obtención de los óxidos semiconductores son las técnicas por sol-gel o síntesis hidrotermal.

40 Recientemente, se demostró que los dispositivos fotovoltaicos híbridos, formados por interfases óxido/polímero, presentan un mecanismo de intercambio de oxígeno con la atmósfera necesario para su correcto funcionamiento como transportadores de carga (electrones). Sin embargo, es este mismo oxígeno el responsable de la degradación de los semiconductores orgánicos (colorantes, polímeros, etc.) con el tiempo, limitando así la vida útil del dispositivo. La situación ideal sería entonces la encapsulación del dispositivo en atmósfera inerte para evitar la degradación del semiconductor orgánico, pero la presencia de atmósferas inertes elimina el oxígeno requerido por el óxido semiconductor para funcionar como transportador de cargas. Este mecanismo de actuación es un problema importante para mantener la estabilidad del material orgánico y para poder utilizar estos dispositivos fotovoltaicos en aplicaciones bajo atmósferas inertes como en equipos espaciales (satélites, sondas espaciales, etc.).

## 50 Descripción de la invención

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de TiO<sub>2</sub> nanocristalino dopado con nitrógeno en la fase 100% rutilo que comprende:

- 55 a) deposición por láser pulsado (*pulse laser deposition* o PLD) de TiO<sub>2</sub> sobre un electrodo sustrato transparente y conductor tipo óxido de estaño dopado con flúor (*flúor tin oxide* o FTO), donde dicho sustrato se encuentra a una temperatura de entre 400°C y 600°C,
- 60 b) adición de una mezcla de gas oxígeno-nitrógeno sobre el material obtenido en el paso anterior, donde la relación de presiones parciales de dichos gases es X:Y, siendo X+Y un valor constante de entre 1 y 15 Pa.

65 El TiO<sub>2</sub> nanocristalino dopado con nitrógeno (N-TiO<sub>2</sub>) es un óxido semiconductor inorgánico cuya estructura cristalina presenta unas dimensiones del orden de 10 nm y en el que se han introducido iones de nitrógeno. El TiO<sub>2</sub> se encuentra en la naturaleza en forma de minerales con estructura rutilo, anatasa, brookita o mezcla de las mismas. El TiO<sub>2</sub> en la fase cristalina tipo rutilo presenta la mejor respuesta fotovoltaica al trabajar bajo condiciones de atmósfera inerte (estabilidad de la J<sub>sc</sub>). Por tanto, es imprescindible la síntesis del material en su estructura rutilo, pues la estructura anatasa o mezcla de anatasa y/o rutilo y/o brookita no presenta las propiedades deseadas. Este comportamiento puede deberse a que la fase rutilo presenta mayor resistencia interna en comparación a la fase anatasa, lo que evita

## ES 2 350 222 B1

que el TiO<sub>2</sub> se comporte como un conductor casi metálico al doparse y durante la extracción de oxígeno que se lleva a cabo en atmósferas inertes.

La utilización de la técnica de deposición por láser pulsado (PLD) ha dado como resultado un material TiO<sub>2</sub> con mejores prestaciones (menor pérdida de fotoactividad bajo irradiación continuada). Mediante la técnica PLD se consigue la deposición en forma de capa delgada del TiO<sub>2</sub> sobre el sustrato deseado en el interior de una cámara.

Preferiblemente, en el procedimiento descrito anteriormente, el electrodo sustrato transparente y conductor de la etapa a) se encuentra a una temperatura de 500°C.

Preferiblemente, en el procedimiento anterior, la deposición por láser pulsado se realiza, a una energía de entre 200 a 600 mJ y a una frecuencia de entre 1 y 20 Hz. Más preferiblemente, la deposición por láser pulsado se realiza a una energía de 400 mJ y a una frecuencia de 10 Hz.

Preferiblemente, en el procedimiento descrito anteriormente, X+Y es 10 Pa.

Preferiblemente, en el procedimiento descrito anteriormente la relación de presiones parciales de la mezcla de gas oxígeno-nitrógeno se selecciona entre 4:6, 3:7 ó 2:8. Más preferiblemente, la relación de presiones parciales es 2:8.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un TiO<sub>2</sub> nanocristalino dopado con nitrógeno obtenible por el procedimiento descrito anteriormente.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un dispositivo fotovoltaico que comprende el TiO<sub>2</sub> nanocristalino dopado con nitrógeno anteriormente descrito, un polímero conductor y un contraelectrodo metálico.

En una realización preferida, en dicho dispositivo fotovoltaico el polímero conductor se selecciona entre P3HT (poli(3-hexiltiofeno)), PCBM (éster metílico de ácido fenil-C61-butírico), MEH-PPV (poli[2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenilenovinileno]) o mezclas de los mismos. Y más preferiblemente, el polímero conductor es MEH-PPV.

En otra realización preferida, en dicho dispositivo fotovoltaico el contraelectrodo metálico se selecciona entre Ag, Au, Pt, Ca o Al. Y más preferiblemente, el contraelectrodo metálico es Ag.

El dispositivo fotovoltaico objeto de la presente invención se compone de dos capas delgadas, el N-TiO<sub>2</sub> y un polímero conductor (preferiblemente MEH-PPV), ensamblados entre dos electrodos colectores de corriente, el FTO transparente y un electrodo de Ag evaporado. El grosor de la capa de N-TiO<sub>2</sub> es de aproximadamente 400 nm, mientras que la del polímero conductor es de 100 nm. Esta configuración se ha utilizado para análisis de laboratorio donde se requiere que, para efectos prácticos, el tiempo de vida de la célula solar sea suficientemente corto para llevarse a cabo en el laboratorio, pero capaz de ser comparado con dispositivos fotovoltaicos similares. Por lo tanto, una configuración óptima sería aquella en la que el N-TiO<sub>2</sub> se utilizara de forma nanoestructurada (nanopartículas, nanocables, etc.) con una mayor área de superficie.

En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere al uso del TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno anteriormente descrito para la fabricación de un dispositivo fotovoltaico.

Como se ha descrito anteriormente, el dispositivo fotovoltaico presenta, preferiblemente, una configuración TOC/N-TiO<sub>2</sub>/MEH-PPV/Ag, donde TOC (*Transparent Conducting Oxide*) es un electrodo sustrato transparente y conductor, N-TiO<sub>2</sub> es el TiO<sub>2</sub> nanocristalino dopado con nitrógeno, MEH-PPV es un polímero conductor y Ag actúa como un contraelectrodo metálico. El objetivo es poder trabajar con el dispositivo fotovoltaico objeto de la presente invención en atmósferas inertes para así mejorar la vida útil de la célula solar donde éste se utiliza.

Y en un último aspecto, la presente invención se refiere al uso de dicho dispositivo fotovoltaico para la fabricación de una célula solar. Preferiblemente, la célula solar es una célula solar tipo Gratzel, una célula solar híbrida o una célula solar orgánica.

El N-TiO<sub>2</sub> obtenible por el procedimiento objeto de la presente invención presenta una buena estabilidad con el tiempo de la célula solar donde se usa el dispositivo fotovoltaico del que forma parte, bajo condiciones de atmósfera inerte (N<sub>2</sub>, argón, etc.) e irradiación continuada de 1 sol (1000 W/m<sup>2</sup>, 1,5 A.M.). Los dopajes que se utilizan varían con las condiciones de deposición (presión parcial de oxígeno y nitrógeno).

### Descripción de las figuras

Fig. 1. Comparación de las primeras dos horas de vida de células solares híbridas tipo FTO/TiO<sub>2</sub>/MEH-PPV/Ag analizadas bajo condiciones de irradiación continuada a 1 sol (1.000 W/m<sup>2</sup>), A.M. 1,5 y en atmósfera inerte. El TiO<sub>2</sub> utilizado se sintetizó por medio de dos técnicas diferentes: (superior) PLD y (inferior) sol-gel.

Fig. 2. Comparación de células solares híbridas del tipo TCO/TiO<sub>2</sub>/MEH-PPV/Ag en donde el TiO<sub>2</sub> se ha utilizado en su fase rutilo (superior) y anatasa (inferior). Análisis llevados a cabo bajo condiciones de irradiación continuada a 1 sol (1.000 W/m<sup>2</sup>), A.M. 1,5 y en atmósfera inerte.

## ES 2 350 222 B1

Fig. 3. Comparación de células solares híbridas del tipo FTO/TiO<sub>2</sub>/MEH-PPV/Ag utilizando el TiO<sub>2</sub> y el TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno (Relación O:N de 2:8). Análisis llevados a cabo bajo condiciones de irradiación continuada a 1 sol (1.000 W/m<sup>2</sup>), A.M. 1,5 y en atmósfera inerte.

5 Fig. 4. Curvas IV obtenidas a diferentes tiempos de irradiación bajo atmósfera de N<sub>2</sub> obtenidas durante el análisis de las células solares híbridas aplicando TiO<sub>2</sub> (superior) y N-TiO<sub>2</sub> (inferior). La mayor diferencia entre ambos dispositivos es el tipo de curva IV que en el caso del TiO<sub>2</sub> es casi plana después de sólo 5 minutos de análisis, mientras que el N-TiO<sub>2</sub> mantiene un FF superior al 30%. Análisis llevados a cabo bajo condiciones de irradiación continuada a 1 sol (1.000 W/m<sup>2</sup>), A.M. 1,5 y en atmósfera inerte.

10 Fig. 5. Primeras 50 horas de irradiación continuada en atmósfera de N<sub>2</sub> y 1.000 W/m<sup>2</sup>, A.M. 1,5 para la célula solar utilizando el N-TiO<sub>2</sub>. Se hace especial énfasis en las curvas IV a diferentes tiempos del análisis donde se muestra un factor de llenado (FF) superior al 25%.

15 Fig. 6. Comparación de la respuesta fotovoltaica de células solares híbridas utilizando el TiO<sub>2</sub> y el N-TiO<sub>2</sub> como transportadores de electrones en células solares híbridas. Análisis llevados a cabo bajo condiciones de irradiación continuada a 1 sol (1.000 W/m<sup>2</sup>) A.M. 1,5 y en atmósfera inerte.

20 Fig. 7. Respuesta fotovoltaica de las primeras 50 horas de células solares híbridas utilizando el N-TiO<sub>2</sub> como transportadores de electrones. Análisis llevados a cabo bajo condiciones de irradiación continuada a 1 sol (1.000 W/m<sup>2</sup>) A.M. 1,5 y en atmósfera inerte.

Fig. 8. Diagrama esquemático de una célula solar híbrida en donde se muestra la bicapa N-TiO<sub>2</sub>/Polímero entre los dos electrodos FTO y Ag.

### 25 Ejemplos

#### Ejemplo

#### 30 1. Procedimiento de obtención de TiO<sub>2</sub> nanocristalino dopado con nitrógeno en la fase 100% rutilo

La obtención de la fase rutilo depende completamente del sustrato transparente que se utilice. El crecimiento del material sobre sustratos tipo óxido de estaño dopado con indio (Indium Tin Oxide, ITO) dará como resultado un material con estructura anatasa, o mezcla de anatasa-rutilo, mientras que sintetizado sobre un sustrato transparente y conductor tipo óxido de estaño dopado con flúor (Fluor Tin Oxide, FTO) da como resultado la obtención del material en su forma rutilo.

35 Las capas de TiO<sub>2</sub> se depositan mediante la técnica de depósito por láser pulsado (PLD, pulse laser deposition). El material blanco utilizado fue TiO<sub>2</sub> sinterizado en forma de pastilla a 1.100°C durante 4 horas. Se fijó la distancia blanco-sustrato en 50 mm y la deposición por láser pulsado se realizó a una energía de 400 mJ, lo que corresponde a una fluencia de 2 J cm<sup>-2</sup> en la superficie de los blancos. La frecuencia de repetición de los pulsos láser fue de 10 Hz. La suma de las presiones parciales de la mezcla de gas oxígeno-nitrógeno en el interior de la cámara fue 10 Pa. Se utilizó una temperatura del sustrato de 500°C.

45 Para el crecimiento de las capas dopadas con nitrógeno, la suma de las presiones parciales de la mezcla de gas oxígeno-nitrógeno se mantuvo constante a 10 Pa. La presión parcial de nitrógeno varió entre 0 y 8 Pa mientras que la presión parcial de oxígeno era el valor complementario hasta alcanzar la presión total de 10 Pa.

#### 50 2. Fabricación de la célula solar

La configuración más básica para la fabricación de la célula solar es en una estructura bicapa en donde una capa fina de un semiconductor orgánico, (e.g. polímero conductor), que se selecciona entre P3HT, PCBM, MEH-PPV, etc., o mezclas de los mismos, se deposita por medio de la técnica de spin coating sobre el N-TiO<sub>2</sub> (ver Figura 8.). A este tipo de células solares se les conoce como células solares híbridas. El N-TiO<sub>2</sub> en este caso está en forma de capa fina pero se pueden utilizar capas nanoestructuradas del mismo material que permitan una mayor área de superficie como nanopartículas, nanocables, etc. De esta forma el N-TiO<sub>2</sub> actúa como un material transportador de electrones (ETM).

60 Por lo tanto, como ETM, el N-TiO<sub>2</sub> puede ser utilizado no sólo en una célula solar híbrida, sino también puede ser utilizado en una célula solar tipo Gratzel y en una célula solar orgánica. Como capa intermedia en una célula solar orgánica tipo tándem o como capa tamponadora en una célula solar tipo excitón, en las que la absorción del fotón de la luz produce un par electron-hueco llamado excitón. La separación eficiente del excitón en el electrón y el hueco es necesaria para la generación de energía. Esta separación se lleva a cabo en la interfase entre el polímero y el óxido.

#### 65 3. Ejemplos comparativos

La Figura 3 muestra la ventaja de utilizar el TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno en comparación con el TiO<sub>2</sub> convencional. En ambos casos los materiales fueron sintetizados utilizando la técnica de PLD. En las primeras 13 horas de vida de la célula solar se obtiene una retención de las propiedades fotovoltaicas de hasta un 80% cuando el TiO<sub>2</sub> es dopado

## ES 2 350 222 B1

con nitrógeno, mientras que el material no dopado mantiene sólo un 20% de sus propiedades fotovoltaicas iniciales en el mismo período de tiempo (en ambos casos utilizando un filtro UV que corta la longitud de onda UV inferior a 400 nm).

5 El comportamiento metálico del  $\text{TiO}_2$  dopado en la fase cristalina tipo rutilo se ve reflejado en las curvas IV, utilizadas típicamente para analizar las propiedades de un dispositivo fotovoltaico. Mientras más “cuadrada” sea la curva mayor será el factor de llenado (FF) y mayor la eficiencia de la célula solar donde se utiliza el dispositivo fotovoltaico. Una curva IV-recta indica un comportamiento ohmico, o que el dispositivo fotovoltaico es capaz de transformar los fotones en corriente y voltaje pero la generación de energía es nula o tiene una eficiencia inaceptable.  
10 La Figura 4 refleja lo descrito anteriormente, mostrando las curvas IV de células solares que utilizan el  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno y sin dopar (ambos en su fase rutilo). Se puede observar que en el caso del  $\text{TiO}_2$  sin dopar la curva es prácticamente plana (FF < 25%) después de analizar la célula solar en atmósfera inerte durante unas cuantas horas, mientras que en el caso del N- $\text{TiO}_2$  la curva se mantiene durante muchas horas más. Este comportamiento se atribuye a la extracción de oxígeno (reducción) de la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  durante los procesos de irradiación continuada  
15 en atmósferas inertes.

La Figura 5 muestra el comportamiento de las células solares que utilizan el N- $\text{TiO}_2$  bajo condiciones de irradiación continuada y atmósfera de nitrógeno. Se muestra en cada etapa la correspondiente curva IV. Las curvas IV obtenidas a diferentes etapas del análisis muestran un factor de llenado mayor del 30%. Aun a tiempos de análisis largos la respuesta de la celda solar dopada no presenta un comportamiento ohmico.  
20

La Figura 6 muestra la comparación de los parámetros de las células solares que utilizan el  $\text{TiO}_2$  y el N- $\text{TiO}_2$  observados durante las primeras 7 h en funcionamiento. El  $\text{TiO}_2$  sin dopar presenta propiedades fotovoltaicas muy bajas (comportamiento ohmico) en tan solo un par de horas de análisis mientras que el material la célula solar utilizando N- $\text{TiO}_2$  es claramente superior a su homólogo  $\text{TiO}_2$  sin dopar.  
25

La Figura 7 muestra las primeras 50 h de vida de la célula solar utilizando N- $\text{TiO}_2$ . Observamos que los parámetros como factor de llenado (FF), voltaje ( $V_{oc}$ ) o densidad de corriente ( $J_{sc}$ ) se mantienen razonablemente estables con el tiempo. En algunos casos se incrementan, como en el caso del voltaje, y en otro disminuye un poco, como con la densidad de corriente.  
30

La Figura 8 muestra esquemáticamente la configuración del dispositivo fotovoltaico de la invención utilizado en una célula solar.  
35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 350 222 B1

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de  $\text{TiO}_2$  nanocristalino dopado con nitrógeno en la fase 100% rutilo que comprende:

- 5 a) deposición por láser pulsado de  $\text{TiO}_2$  sobre un electrodo sustrato transparente y conductor tipo óxido de estaño dopado con flúor, donde dicho sustrato se encuentra a una temperatura de entre  $400^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ ,
- 10 b) adición de una mezcla de gas oxígeno-nitrógeno sobre el material obtenido en la etapa a), donde la relación de presiones parciales de dichos gases es X:Y, siendo X+Y un valor constante de entre 1 y 15 Pa.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el sustrato de la etapa a) se encuentra a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$ .

15 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la deposición por láser pulsado se realiza a una energía de entre 200 a 600 mJ y a una frecuencia de entre 1 y 20 Hz.

20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, donde la deposición por láser pulsado se realiza a una energía de 400 mJ y a una frecuencia de 10 Hz.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, donde X+Y es 10 Pa.

25 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la relación de presiones parciales se selecciona entre 4:6, 3:7 ó 2:8.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, donde la relación de presiones parciales es 2:8.

8.  $\text{TiO}_2$  nanocristalino dopado con nitrógeno obtenible por el procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7.

30 9. Dispositivo fotovoltaico que comprende el  $\text{TiO}_2$  nanocristalino dopado con nitrógeno según la reivindicación 8, un polímero conductor y un contraelectrodo metálico.

35 10. Dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 9, donde el polímero conductor se selecciona entre P3HT, PCBM, MEH-PPV o mezclas de los mismos.

11. Dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 10, donde el polímero conductor es MEH-PPV.

40 12. Dispositivo fotovoltaico según las reivindicaciones 9 a 11, donde el contraelectrodo metálico se selecciona entre Ag, Au, Pt, Ca o Al.

13. Dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 12, donde el contraelectrodo metálico es Ag.

45 14. Uso del  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno según la reivindicación 8 para la fabricación de un dispositivo fotovoltaico.

15. Uso del dispositivo fotovoltaico según las reivindicaciones 9 a 13 para la fabricación de una célula solar.

50 16. Uso según la reivindicación 15, donde la célula solar se selecciona entre una célula solar tipo Gratzel, una célula solar híbrida o una célula solar orgánica.

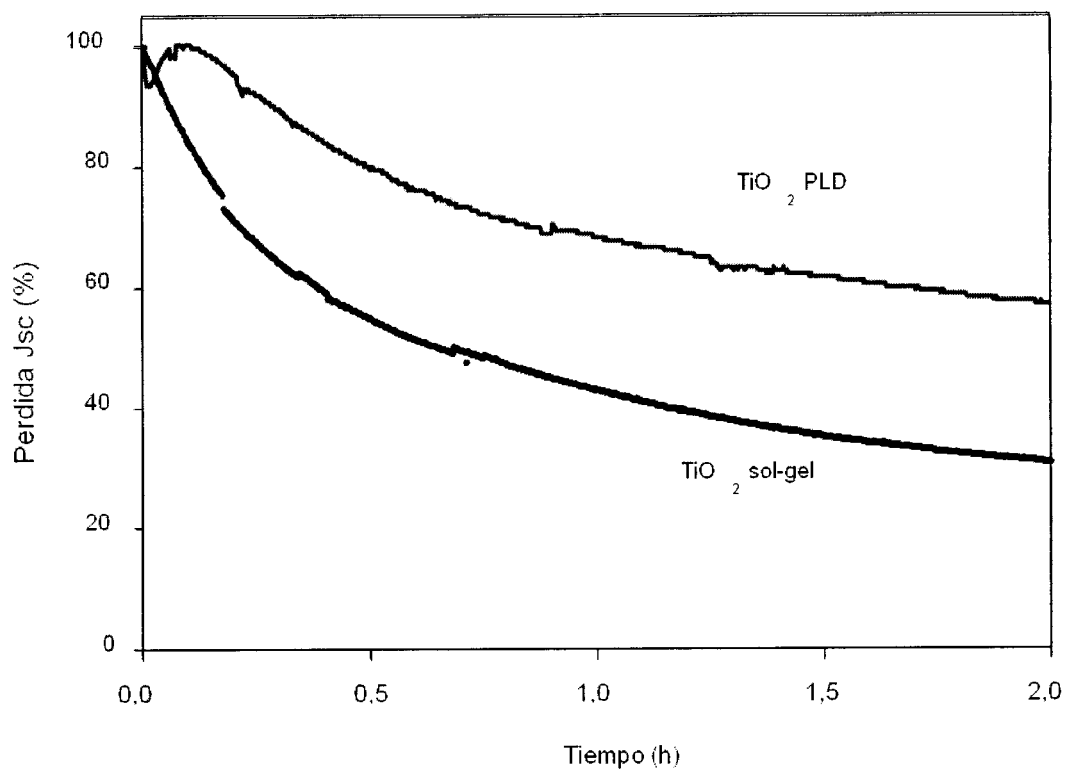


FIG. 1

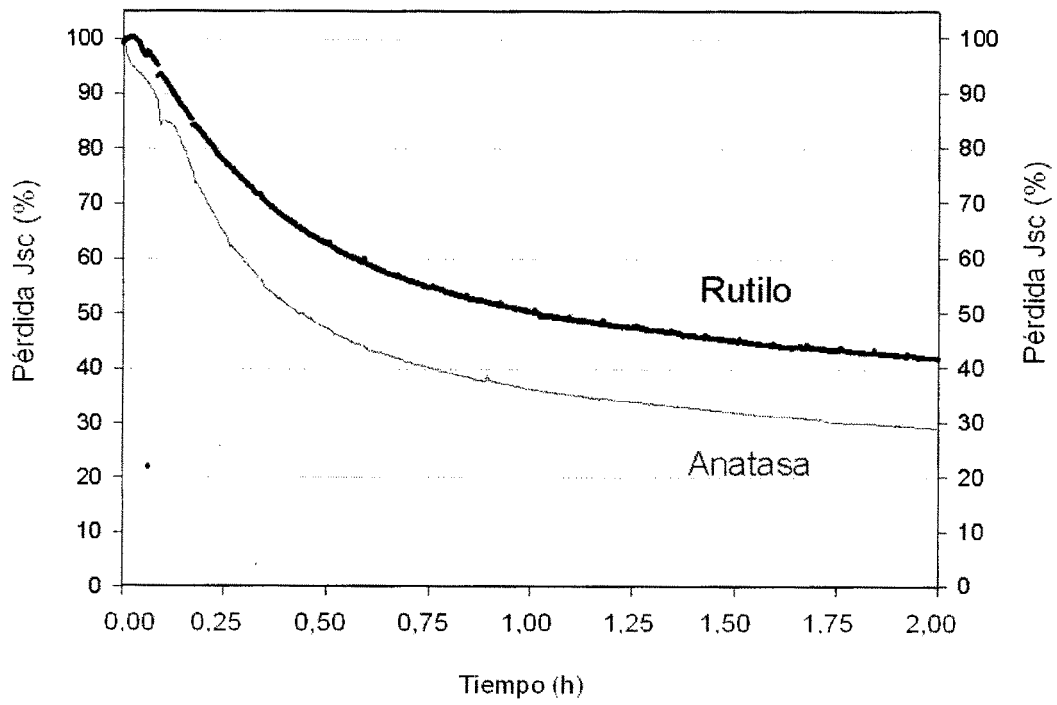


FIG. 2

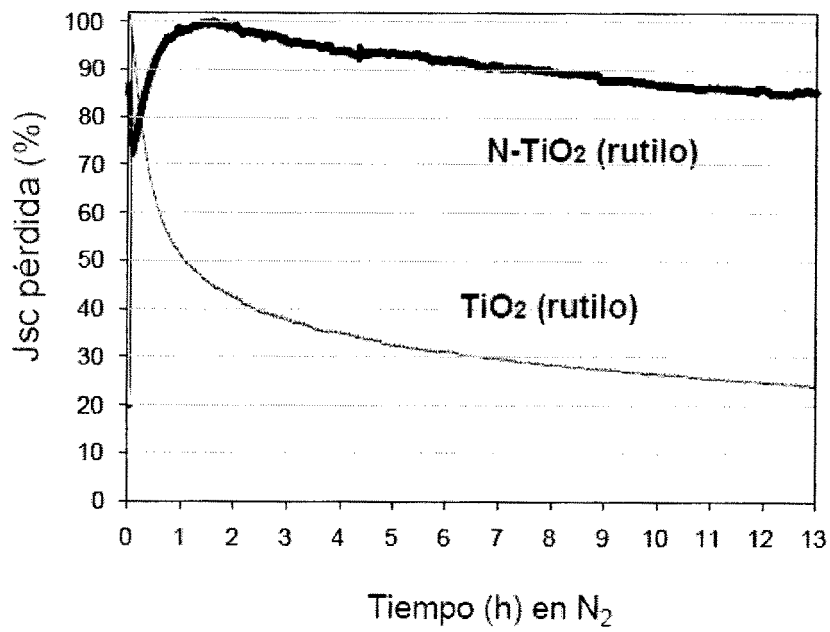


FIG. 3



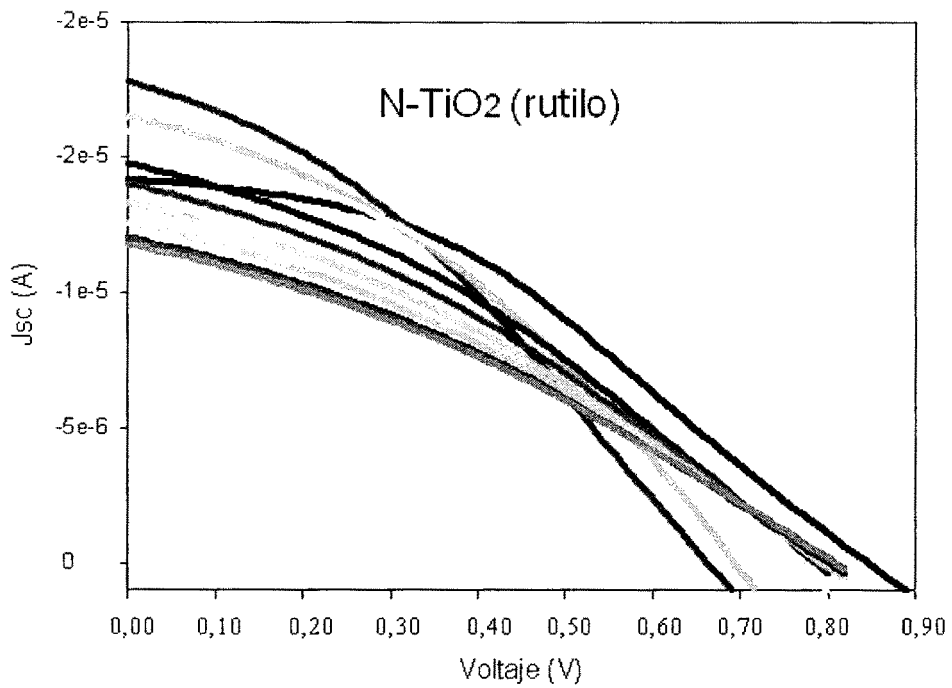
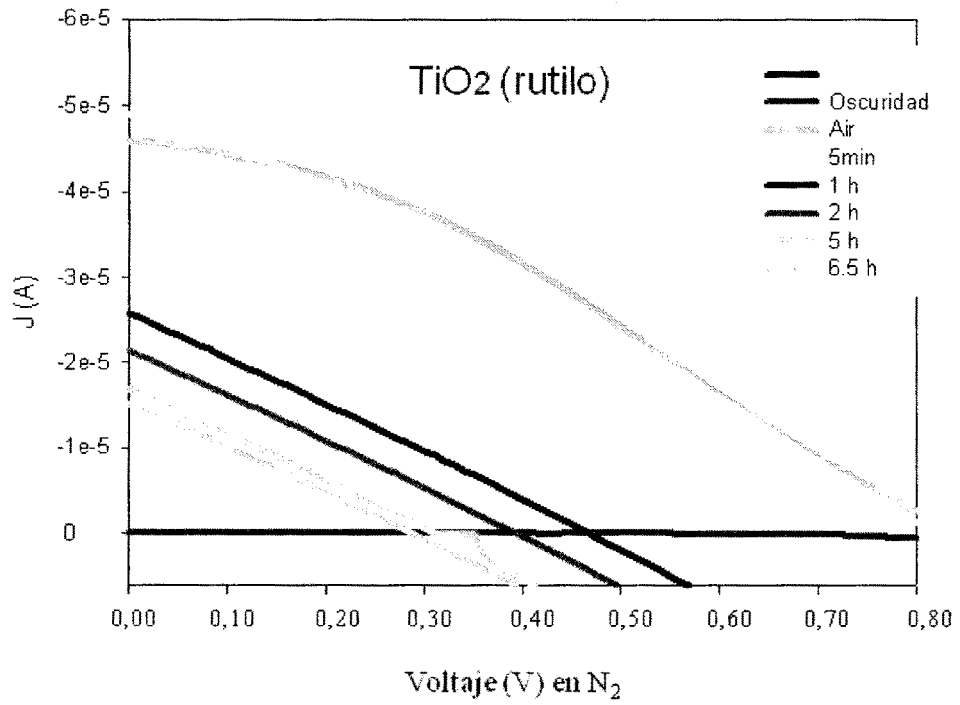


FIG. 4

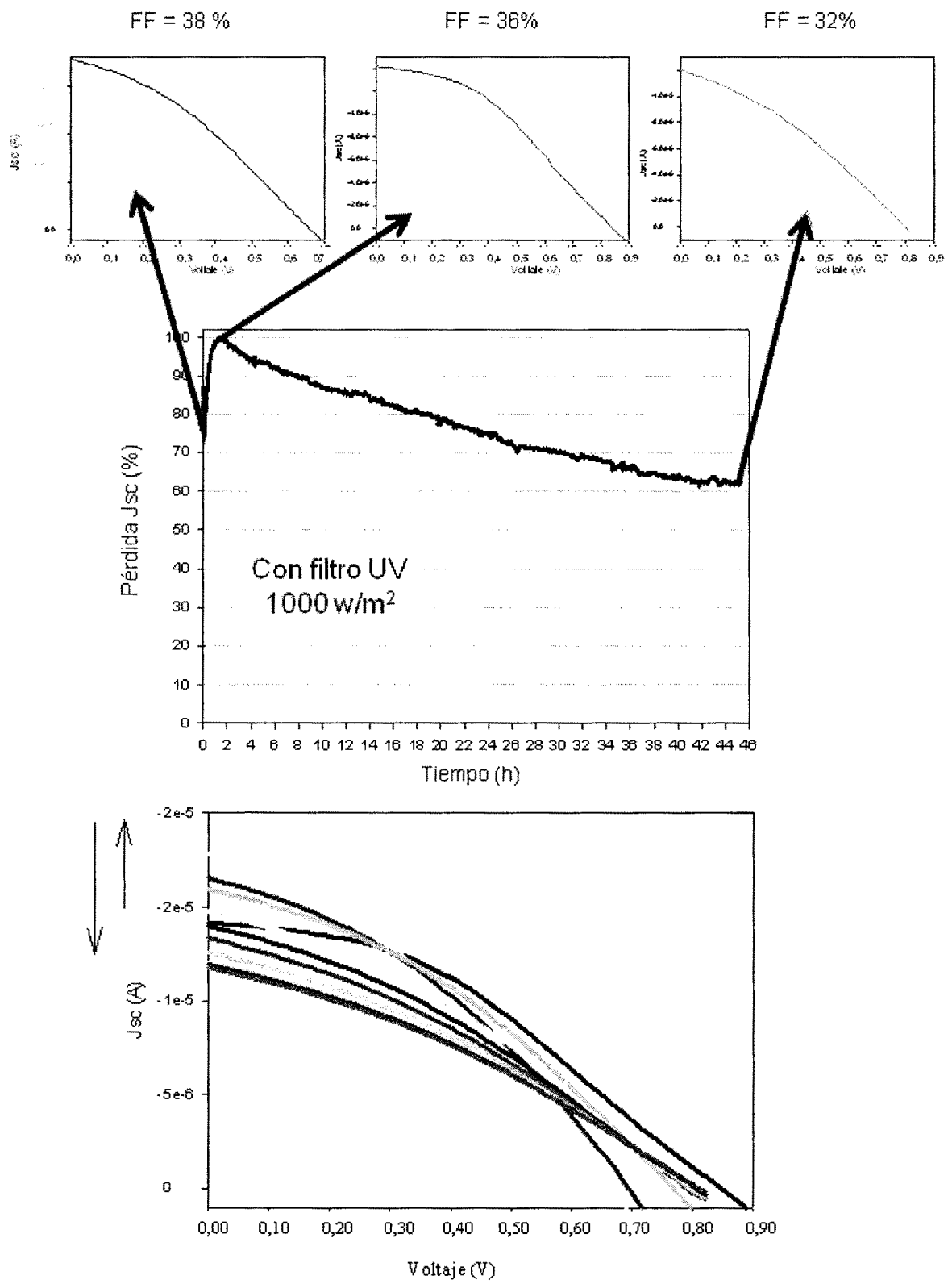


FIG. 5

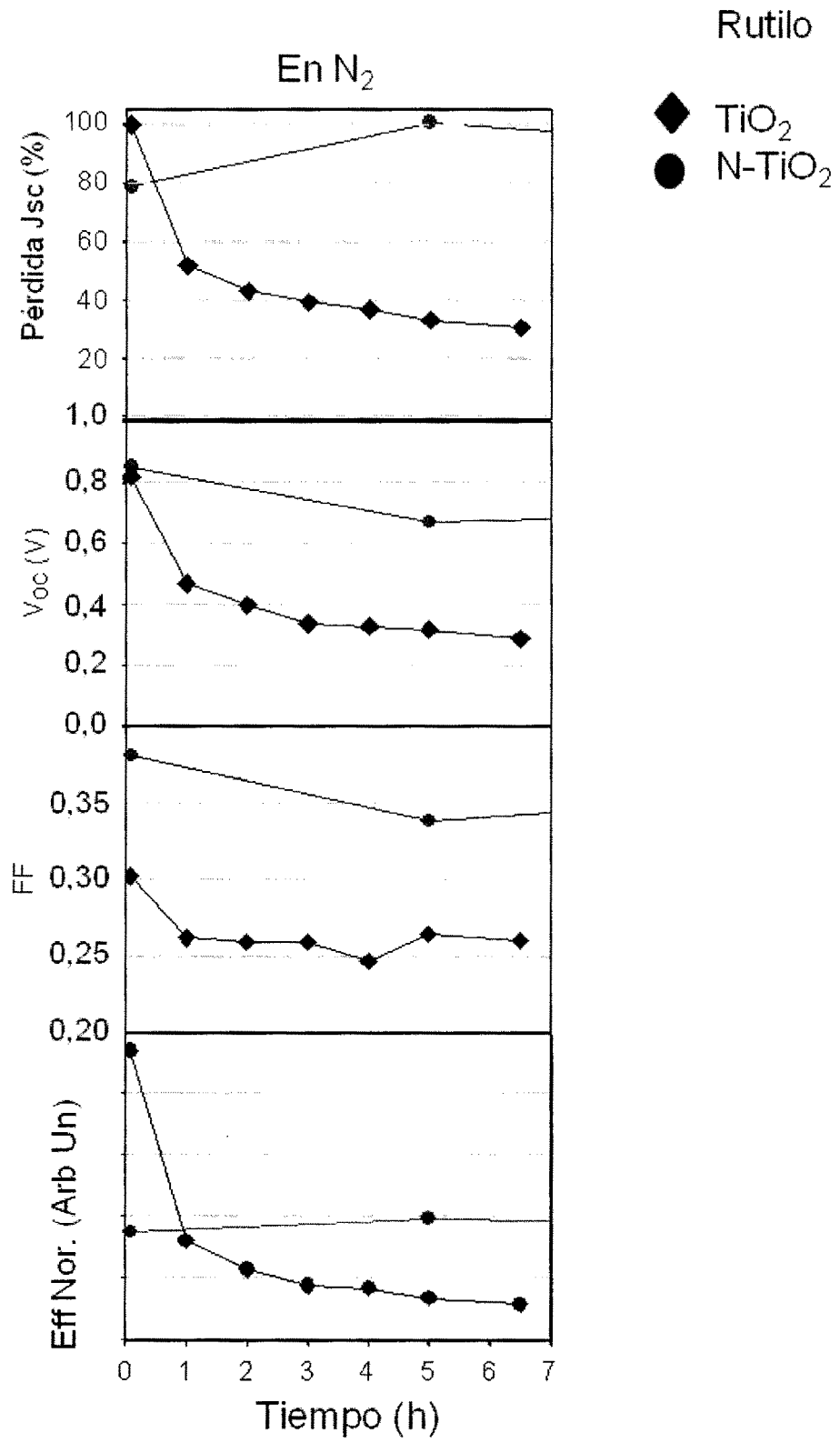


FIG. 6

N-TiO<sub>2</sub> (rutilo)

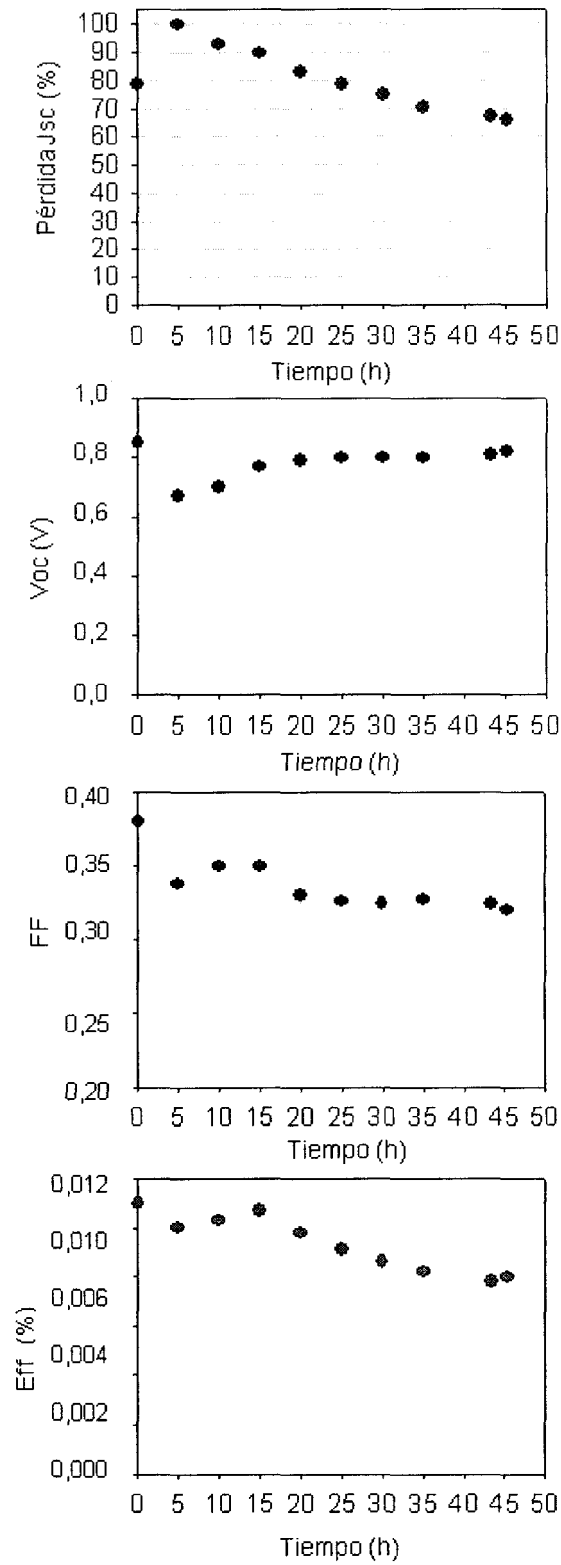


FIG. 7

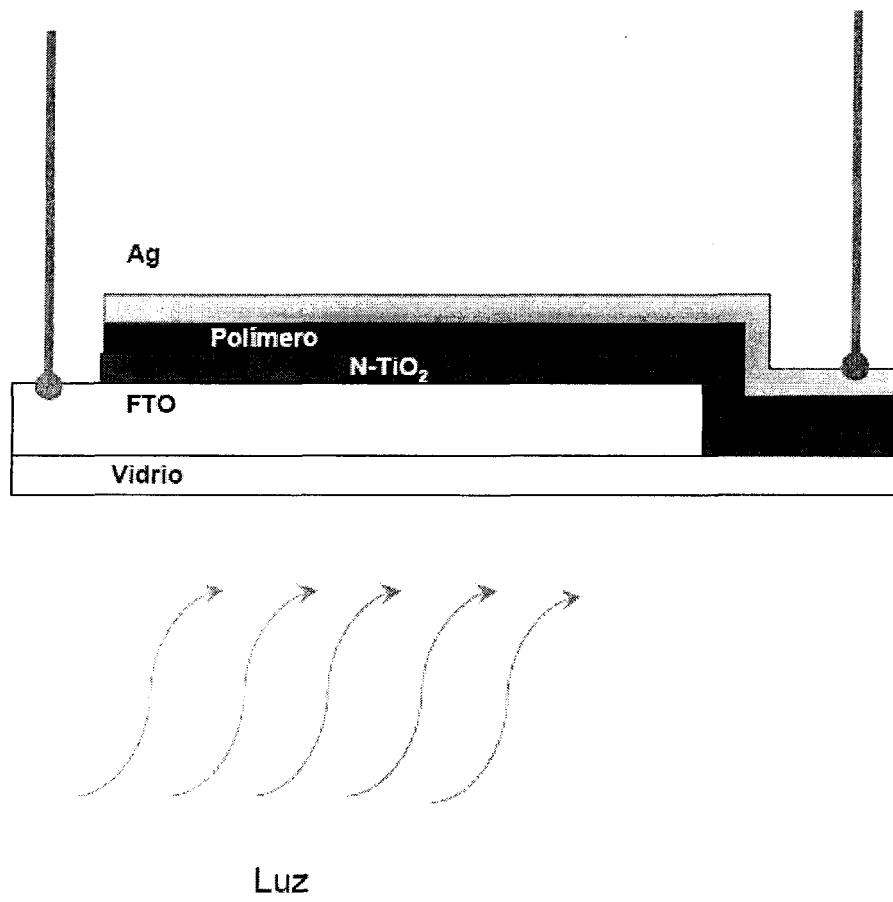


FIG. 8



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 200930194

22 Fecha de presentación de la solicitud: 21.05.2009

32 Fecha de prioridad: 00-00-0000  
00-00-0000  
00-00-0000

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. Cl.: Ver hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	SAKANO, T., et al., Nitrogen-doped TiO <sub>2</sub> thin films grown on various substrates, Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 2006, Vol. 6106 (Photon Processing in Microelectronics and Photonics V), págs. 610615/1-610615/8, apartados: "1.Introduction", "2.Experiments" y "3.1.Preparation of nitrogen doped TiO <sub>2</sub> films".	8
A		1-7
A	SUDA, Y., et al., Preparation of nitrogen-doped titanium oxide thin film using a PLD method as parameters of target material and nitrogen concentration ratio in nitrogen/oxygen gas mixture, Thin Solid Films, 2005, Vol. 475, págs. 337-341, todo el documento.	1-8
A	XU, P., et al., Improved optical responded for N-doped anatase TiO <sub>2</sub> films prepared by pulsed laser deposition in N <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> mixture, J. Crystal Growth, 2006, Vol. 289, págs. 433-439, apartados: "1.Introduction" y "2.Experimental procedure".	1-8
A	ZHAO, L., et al., Visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO <sub>2</sub> thin film prepared by pulsed laser deposition, Applied Surface Science, 2008, Vol. 254, págs.4620-4625, apartados: "1.Introduction", "2.Experiment", "3.Result and discussion".	1-8
A	FARKAS, B., et al., Optical characterization of PLD grown nitrogen-doped TiO <sub>2</sub> thin films, Applied Surface Science, 2008, Vol. 254, págs. 3484-3488, apartados: "1.Introduction" y "2.Experimental".	1-8

**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  
23.07.2010

Examinador  
M. García Poza

Página  
1/6



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① N.º solicitud: 200930194

② Fecha de presentación de la solicitud: **21.05.2009**

③ Fecha de prioridad: **00-00-0000**  
**00-00-0000**  
**00-00-0000**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja Adicional

Ecla : C23C14/24,C01G23/04,H01L31/0256

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	MA, T., et al., High-efficiency dye-sensitized solar cell based on a nitrogen-doped nanostructured titania electrode, Nanoletters, 2005, Vol. 5, págs. 2543-2547, todo el documento.	9-16

**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  
23.07.2010

Examinador  
M. García Poza

Página  
2/6

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C23C 14/24** (2006.01)  
**C01G 23/04** (2006.01)  
**H01L 31/0256** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C23C, C01G, H01L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, CAPLUS



Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 23.07.2010

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-7,9-16	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones 8	
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-7,9-16	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones 8	

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	SAKANO, Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering.	2006
D02	SUDA, Thin Solid Films.	2005
D03	XU, J. Crystal Growth.	2006
D04	ZHAO, Applied Surface Science.	2008
D05	FARKAS, Applied Surface Science.	2008
D06	MA, Nanoletters.	2005

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un procedimiento de obtención de óxido de titanio dopado con nitrógeno en la fase 100% rutilo, este material, un dispositivo fotovoltaico que comprende este material y sus usos.

El documento D01 divulga un procedimiento de obtención de óxido de titanio dopado con nitrógeno en la fase rutilo, que comprende la deposición por láser pulsado de óxido de titanio y nitruro de titanio sobre un sustrato de zafiro que se encuentra a 300-550°C en una cámara con oxígeno a una presión de 0,098 Pa.

El documento D02 divulga un procedimiento de obtención de óxido de titanio dopado con nitrógeno en una mezcla de fases rutilo y anatasa, que comprende la deposición por láser pulsado de óxido de titanio sobre un sustrato de SiO<sub>2</sub> que se encuentra a 400°C en una cámara que contiene mezclas de gas oxígeno-nitrógeno a una presión de 10 Pa.

El documento D03 divulga un procedimiento de obtención de óxido de titanio dopado con nitrógeno en la fase anatasa, que comprende la deposición por láser pulsado de titanio sobre un sustrato de vidrio que se encuentra a 400°C en una cámara que contiene mezclas de gas oxígeno-nitrógeno y oxígeno-nitrógeno-amoniaco a una presión de 27 Pa.

El documento D04 divulga un procedimiento de obtención de óxido de titanio dopado con nitrógeno en la fase anatasa, que comprende la deposición por láser pulsado de óxido de titanio en la fase rutilo sobre un sustrato de cuarzo que se encuentra a 600°C en una cámara que contiene mezclas de gas oxígeno-nitrógeno a una presión de 10 Pa.

El documento D05 divulga un procedimiento de obtención de láminas de TiO<sub>2</sub>-xNx, que comprende la deposición por láser pulsado de titanio sobre un sustrato de cuarzo que se encuentra a 250, 400 y 500 °C en una cámara que contiene mezclas de gas oxígeno-nitrógeno a una presión de 5 Pa.

Ninguno de los documentos citados divulga un procedimiento de obtención de óxido de titanio dopado con nitrógeno en la fase 100% rutilo, que comprende la deposición por láser pulsado de óxido de titanio sobre un sustrato de óxido de estaño dopado con flúor, que se encuentra a una temperatura entre 400°C y 600°C, y la posterior adición de una mezcla de gas oxígeno-nitrógeno a una presión entre 1 y 15 Pa.

Con el procedimiento divulgado en el documento D01 se obtiene óxido de titanio dopado con nitrógeno en la fase 100% rutilo, sin embargo este procedimiento difiere del reivindicado en la forma de incorporación del nitrógeno al óxido de titanio ya que en este caso se incorpora por ablación por láser de un blanco de nitruro de titanio y no por la adición de una mezcla de gas nitrógeno-oxígeno, como se recoge en la reivindicación 1, siendo los dos procedimientos totalmente distintos.

## Hoja adicional

Los procedimientos divulgados en los documentos D02-D05 utilizan condiciones similares a las del procedimiento reivindicado en la solicitud, salvo el sustrato, pero en ningún caso se obtiene óxido de titanio dopado con nitrógeno en la fase 100% rutilo. Se considera que, a la vista del estado de la técnica, el procedimiento de la invención no es evidente para el experto en la materia. Por lo tanto, dicho procedimiento tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 7 se considera nuevo y con actividad inventiva (Arts. 33(2) y (3) PCT).

En relación a la reivindicación 8, referente al óxido de titanio dopado con nitrógeno en la fase 100% rutilo, definido en términos de su procedimiento de preparación, esta reivindicación únicamente sería admisible si el producto, como tal, cumple los requisitos de patentabilidad, esto es, es nuevo y tiene actividad inventiva. Sin embargo, tales requisitos no se cumplen en este caso ya que el documento D01 divulga el mismo óxido de titanio nanocristalino dopado con nitrógeno en la fase 100% rutilo que el recogido en la solicitud. En consecuencia, el objeto de la invención recogido en la reivindicación 8 carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 33(2) y (3) PCT).

Con respecto a las reivindicaciones 9 a 13, relativas a un dispositivo fotovoltaico que comprende el óxido de titanio nanocristalino dopado con nitrógeno en la fase 100% rutilo y a los usos de este material para la fabricación de un dispositivo fotovoltaico, el documento D06, considerado el estado de la técnica más cercano, divulga una célula solar basada en un electrodo de óxido de titanio nanocristalino dopado con nitrógeno en la fase 100% anatasa, mientras que en las reivindicaciones 9 a 13 se recoge que el óxido de titanio se encuentra en la fase 100% rutilo. Por lo tanto el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 9 a 13 es nuevo (Art. 33(2)).

Tampoco se puede considerar evidente ya que en el estado de la técnica normalmente se utiliza óxido de titanio dopado con nitrógeno en su fase anatasa mientras que la fase rutilo presenta una respuesta fotovoltaica mejorada con respecto a la fase anatasa al trabajar en atmósfera inerte. Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 9 a 13 tiene actividad inventiva (Art. 33(3)).