19		OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS ESPAÑA	 1) Número de publicación: 2 364 770 2) Número de solicitud: 201030299 5) Int. Cl.: H01L 51/42 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01) C01G 23/04 (2006.01) C01G 33/00 (2006.01) 	
(12)		SOLICITUD	DE PATENTE A	1
22	Fecha de presentad	ción: 01.03.2010	 (1) Solicitante/s: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) c/ Serrano 117 28006 Madrid, ES 	
43	Fecha de publicació	ón de la solicitud: 14.09.2011	Diventor/es: Lira-Cantu, Mónica	
43	Fecha de publicació 14.09.2011	ón del folleto de la solicitud:	(14) Agente: Pons Ariño, Ángel	

⁽⁵⁴⁾ Título: Óxido de titanio dopado con niobio para la elaboración de células solares híbridas estables en atmósfera inerte.

(57) Resumen:

Óxido de titanio dopado con niobio para la elaboración de células solares híbridas estables en atmósfera inerte. La presente invención se refiere a un dispositivo fotovoltaico que comprende un óxido semiconductor inorgánico dopado con al menos un 10% en peso de Nb, un semiconductor orgánico, y NbO₂. También se refiere a su procedimiento de obtención y a sus usos para la fabricación de células solares estables en atmósfera inerte.

DESCRIPCIÓN

Óxido de titanio dopado con niobio para la elaboración de células solares híbridas estables en atmósfera inerte.

La presente invención se refiere a un dispositivo fotovoltaico que comprende un óxido semiconductor inorgánico 5 dopado con al menos un 10% en peso de Nb, un semiconductor orgánico, y NbO2. También se refiere a su procedimiento de obtención y a sus usos para la fabricación de células solares estables en atmósfera inerte.

Estado de la técnica anterior

10

La aplicación de óxidos semiconductores dopados en células solares excitónicas, XSCs (células solares de colorante, híbridas y orgánicas) es relativamente reciente y puede atribuirse probablemente a Humin Chang quien informó, en 1999, de la síntesis de TiO₂ dopado con Zn^{2+} y su aplicación en DSCs (óxido de titano sensibilizado) (Y. Wang, Y. Hao, H. Chang, J. Ma, B. Xu, W. Li and S. Cai. J. Mater. Sci. 1999, 34 2773-2779). Después de este informe, y especialmente en los últimos años, se ha aplicado un número creciente y una amplia variedad de nanomateriales

- 15 dopados en DSCs y de forma más escasa en HSC (célula solar híbrida) (D.C. Olson, *et Al. Adv. Func. Mater.* 2007, **17**, 364-269; y en J. Piris *et Al Adv. Func. Mater.* 2007, **17**, 3849-3857). Algunos de estos materiales son ZnO dopado con Ga (J. Owen et Al. Applied Physics Letters 90, 033512 (2007), TiO₂ dopado con N (O. Diwald et Al. J. Phys. *Chem. B* 108 (2004), 6004-6008.), TiO₂ dopado con Nd (Q. Yao *et Al. Asian J.* 2006, 1,737 - 741), Zn-TiO₂, La-CeO₂, Co-ZnO, Yb-TiO₂, Ge-TiO₂, Zr-TiO₂, Nb-Sn-TiO₂, C-TiO₂, Cr-TiO₂, Li-NiO₂ Cu-TiO₂. Las razones para su
- aplicación convergen en cuatro objetivos principales: 1) mejora de la eficiencia de conversión de fotón a electrón con respecto al óxido sin dopar (A. V. Emeline et Al, J. Phys. Chem. B 109 (2005), 24441-24444), 2) desplazar la banda de absorbancia del óxido semiconductor de los UV hacia la luz visible en 3) la posibilidad de aplicar óxidos dopados como fotosensibilizador de luz visible evitando el uso de semiconductores orgánicos (de colorante o polímero) (T.
- Myagi et al. J. J. App. Phys. 43 (2004), 775-776), 4) evitar la creación de vacancias de oxígeno que probablemente 25 son responsables de la degradación del colorante (Y. Furubayashi et Al, App. Phys. Lett. 86 (2005) 252101-1 252101-3), 5) Reducir la resistencia eléctrica de los óxidos puros o 6) reducir las reacciones electrónicas inversas.

Yao y col. (O. Yao et Al, Asian J. 2006, 1,737 - 741) sintetizaron nanohilos de TiO₂ dopado con Nd monodispersado (20 nm: 2 nm) mediante procedimientos solvotérmicos y caracterizados por TEM, DRX y EDS. Se investigó la apli-30 cación de las nanohilos para modificar los fotoánodos convencionales en células solares sensibilizadas por colorante (DSSC). Los datos muestran que, después de la modificación, se observó un aumento de la eficiencia de conversión de fotones incidentes a corriente (IPCE) en todo el intervalo de la luz visible y se logró un incremento del 33,3% para la eficiencia de conversión global. Su propuesta mecanicista fue que los iones de Nd dopados en nanohilos de TiO_2 mejoran en hasta cierto punto la inyección de electrones excitados y disminuyen la tasa de recombinación de los 35 electrones inyectados.

Furubayshi y col (Y. Furubayashi et Al. App. Phys. Lett. 86 (2005) 252101-1 252101-3), descubrieron unos óxidos conductores transparentes (TCO), películas de anatasa $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ con x = 0,002-0,2. La resistividad de las películas con x \geq 0,03 fue 2-3×10⁻⁴ Ω cm a temperatura ambiente. La densidad de portadores de carga del Ti_{1-x}Nb_xO₂ era 40 controlable dentro del intervalo comprendido entre 1×1019 y 2×1021 cm⁻³. La transmitancia interna para películas con x≤0,03 (40 nm de espesor, desarrollada mediante deposición por láser pulsado, PLD sobre un sustrato de SrTiO₃ (100)) fue aproximadamente el 97% en la zona de la luz visible. La anatasa es un polimorfo del TiO₂, con una separación energética de 3,2 eV. También observaron que ambas longitudes a y c de los parámetros de la red cristalina aumentan casi linealmente con x hasta 0,2, siguiendo la ley de Vegard, indicando que al menos hasta el 20% de los 45 iones de Nb son solubles en TiO₂. Las películas de Ti_{1-x}Nb_xO₂ con x=0,03 mostraron notables propiedades ópticas y eléctricas.

Emeline y col. (2005) (en J. Phys. Chem. B 109 pag: 24441-24444) estudiaron el comportamiento fotoeléctrico de electrodos de TiO₂ dopado con Nb degenerado (Ti_{1-x} Nb_xO_2 : x=0, 0,01, 0,03, 0,06, 0,1) preparados mediante deposi-50 ción por láser pulsado sobre LaAlO₃ (LAO) y SrTiO₃ (STO) y revelaron que un incremento en la concentración de Nb causa una decadencia significativa de la fotoactividad del titanio. Una razón probable para tal comportamiento ha sido atribuida al efecto Burstein-Moss, que conduce a un corrimiento hacia el azul del límite espectral de la fotoactividad, otra razón típica para los fotocatalizadores dopados con metal es el incremento de la eficiencia de la recombinación de portadores de carga.

55

Las películas delgadas de Nb_{0.06}Sn_xTi_{0.94-x}O₂ (x \leq 0,3) desarrolladas mediante un procedimiento de deposición por láser pulsado con concentración variable de Sn fueron estudiadas y examinadas por Chen y col. (T. L. Chen et Al, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007), 5961-5964). Mediante una técnica combinatoria, descubrieron que la concentración

- de Sn podría alcanzar un máximo de aproximadamente x = 0,3 manteniendo estable la fase y la epitaxia de la anatasa. 60 Se reveló una dependencia de la concentración de dopado de la refractividad, en la que se estima que la reducción de una longitud de onda de $\lambda = 500$ nm es el 12,4% para una película delgada de Nb_{0.06}Sn_{0.3}Ti_{0.64}O₂. El desplazamiento hacia el azul de la banda prohibida inducido por dopaje con Sn puede contribuir a la mezcla de orbitales 5s del Sn extendidos con la banda de conducción de TiO₂. Se mostraron baja resistividad del orden de $10^4 \ \Omega$ cm a tempera-
- tura ambiente y alta transmitancia interna de más del 95% en la zona de la luz visible para películas delgadas de $Nb_{0.06}Sn_xTi_{0.94-x}O_2$ (x $\leq 0,2$). Los análisis ópticos y de transporte demostraron que dopar con Sn el Nb_{0.06}Ti_{0.94} O_2 podría reducir la refractividad manteniendo baja resistividad y alta transparencia.

Descripción de la invención

La presente invención proporciona un dispositivo fotovoltaico que comprende un óxido semiconductor inorgánico dopado con al menos un 10% en peso de Nb, un semiconductor orgánico, y NbO₂. También proporciona su procedimiento de obtención y su uso para la fabricación de células solares.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un dispositivo fotovoltaico (a partir de ahora dispositivo fotovoltaico de la invención) que comprende:

10 - un óxido semiconductor inorgánico dopado con más de un 10% en peso de Nb,

- un semiconductor orgánico, y

- NbO₂.

5

15

Por "dispositivo fotovoltaico" en la presente invención se entiende el mecanismo o artificio dispuesto para producir una generación de fuerza electromotriz por la acción de la luz incidente en el mismo.

El dispositivo fotovoltaico de la presente invención es de tipo híbrido, ya que está formado por interfases óxido/polímero que 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 que con el tiempo es 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 carga. 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).

En una realización preferida el Nb como dopante se encuentra en un porcentaje de entre el 15 y el 25% en peso 30 respecto al óxido semiconductor inorgánico.

Esta alta concentración de Nb es superior al límite de solubilidad del Nb en el óxido semiconductor inorgánico y por lo tanto el material se puede obtener con impurezas de NbO_2 lo cual es beneficioso para la estabilidad del dispositivo fotovoltaico de la invención.

35

En otra realización preferida el óxido semiconductor inorgánico se selecciona de entre TiO_2 , ZnO, Nb_2O_5 , CeO₂, SnO_2 , CeO₂, Fe₂O₃, InO₃, SnO₂, WO₃, TaO₃, SrTiO₃, CuO, CdO, V₂O₅, o cualquiera de sus combinaciones. En una realización más preferida el semiconductor inorgánico es TiO_2 , y en una realización aún más preferida el TiO_2 tiene estructura rutilo o anastasa/rutilo.

40

En una realización preferida del dispositivo fotovoltaico de la invención, la fase o capa de óxido semiconductor inorgánico dopado con Nb puede ser una capa densa o nanoestructurado, en una realización más preferida la forma de capa densa; en el caso de ser de nanoestructurada en una realización más preferida la forma puede seleccionarse de entre nanocables, nanotubos, nanopartículas o cualquier nanoforma.

45

50

En la presente invención se ha demostrado que la fase cristalina del TiO_2 tipo rutilo es la que presenta mejor respuesta fotovoltaica cuando trabajamos en atmósferas inertes (estabilidad de la J_{sc}). Este comportamiento puede deberse a que la fase rutilo presenta mayor resistencia interna en comparación a la fase anatasa, lo que evita que el TiO_2 se comporte como un conductor casi metálico al doparse y durante la extracción de oxígeno de su estructura cristalina que se observa en atmósferas inertes. Este comportamiento metálico se ve reflejado en las curvas IV de los

ejemplos de la presente invención, utilizadas típicamente para analizar las propiedades de un dispositivo fotovoltaico.

Mientras mas "cuadrada" sea la curva mayor será el factor de llenado (FF) y mayor la eficiencia de la célula solar. Una curva IV-recta indica que el dispositivo es capaz de transformar lo fotones en corriente y voltaje pero con una eficiencia inaceptable.

Por "factor de llenado (FF)" (Fill Factor) se entiende en la presente invención por la relación entre el máximo punto de potencia dividido entre el voltaje en circuito abierto (V_{oc}) y la corriente en cortocircuito I_{sc} :

60

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{\eta \times A_c \times E}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

65

Preferiblemente la capa de semiconductor orgánico se selecciona de entre polímeros, colorantes, electrolitos o cualquiera de sus combinaciones, siendo más preferiblemente el polímero se seleccionado de entre: poli[2-metoxi-5-(2-

etil-hexiloxi)-1,4-fenileno-vinileno (MEH-PPV), poli(p-fenileno vinileno) (PPV), poli (éter de fenileno) (PPE), poli (arileno) (PA), poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloctil) p-fenileno vinileno] (MDMO-PPV), poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), poli[N-fenilamino-1,4-fenilen-1,2-etilen-1,4-(2,5-dioctoxi)-fenileno-1,2-etilen-1,4-fenileno] (PA-PPV), poli(9,9'-dioctilfluoreno-co-bitiofeno) (PDFTH), o cualquiera de sus derivados.

5

Más preferiblemente el polímero es poli[2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno-vinileno (MEH-PPV).

Más preferiblemente el polímero conductor tiene un grosor de entre 80 y 120 nm. Se pueden hacer también mezclas (tipo "blends") del polímero, óxido de niobio y capa activa (semiconductor inorgánico dopado con niobio) de un tamaño menor de 500 nm.

En una realización preferida la disposición de las capas es la siguiente: óxido semiconductor inorgánico dopado con Nb/NbO₂/semiconductor orgánico, siendo en una realización más preferida la disposición de las capas es Nb-TiO₂/NbO₂/MEH-PPV.

15

10

Preferiblemente el dispositivo fotovoltaico de la invención puede comprender además una capa de metal conductor que se selecciona de entre plata, oro o electrodos de carbón. Estando en una realización preferida dicha capa del metal conductor deposita sobre el semiconductor orgánico. Por lo que en una realización más preferida la disposición de las capas es Nb-TiO₂/NbO₂/MEH - PPV/Ag.

20

También el dispositivo fotovoltaico de la invención preferiblemente puede comprender además una capa de un óxido conductor transparente (TOC), siendo más preferiblemente este óxido semiconductor transparente se seleccionado de la lista que comprende: óxido de indio y estaño, óxido de indio y cinc, óxido de estaño y flúor.

25 Sobre esta capa de óxido semiconductor transparente está preferiblemente depositada la capa de óxido semiconductor inorgánico dopado con Nb. De esta forma el dispositivo tiene una disposición en una realización preferida de las capas FTO/Nb-TiO₂/NbO₂/MEH-PPV/Ag.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un uso del dispositivo fotovoltaico de la invención para la 30 fabricación de células solares. Dichas células solares son de tipo híbrido (HSC) "Hybrid Solar Cell".

Se entiende por "célula solar" en la presente invención por un dispositivo fotovoltaico semiconductor que absorbe luz como energía luminosa (fotones) y la convierte en energía eléctrica (electrones).

- 35 En una realización preferida las células solares están encapsuladas en atmósfera inerte o en vacío, siendo en una realización más preferida dicha atmósfera inerte seleccionada de entre nitrógeno, argón, o cualquiera de sus combinaciones.
- Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a una célula solar que comprende la unión en paralelo de dispositivos fotovoltaicos de la invención. Preferiblemente la célula solar se encuentra encapsulada en atmósfera inerte o en vacío, (a partir de ahora célula solar de la invención).

En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a una célula solar que comprende la unión en serie de dispositivos fotovoltaicos de la invención, (a partir de ahora célula solar de la invención).

45

En una realización preferida la célula solar está encapsulada en atmósfera inerte o en vacío. Siendo en una realización más preferida la atmósfera inerte se selecciona de entre nitrógeno, argón, o cualquiera de sus combinaciones.

Un quinto aspecto de la presente invención se refiere al uso de la célula solar de la invención, para la fabricación de equipos espaciales, cargadores de dispositivos electrónicos, OLEDs híbridos, FETs híbridos.

Un sexto aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención del dispositivo fotovoltaico de la invención, caracterizado por comprender las etapas:

- a) Obtención de un sólido de óxido semiconductor inorgánico dopado y NbO_2 , y
 - b) deposición del semiconductor orgánico sobre la bicapa obtenida en la etapa (a) sobre la capa de NbO₂.

En una realización preferida el procedimiento de la presente invención está caracterizado por comprender además una etapa (c) de deposición del metal conductor sobre el material obtenido en (b), sobre la capa de semiconductor orgánico.

En otra realización preferida el procedimiento comprende además una etapa (d) del óxido conductor transparente sobre el material obtenido en (c), sobre la capa de óxido semiconductor inorgánico dopado con Nb.

65

55

Preferiblemente el óxido semiconductor inorgánico dopado de la etapa (a) se obtiene por métodos de síntesis solgel o hidrotermal.

En una realización preferida la deposición del metal conductor de la etapa (c) se produce por métodos que se seleccionan de entre deposición física en fase vapor, deposición química, vaporización, bombardeo con partículas atómicas (sputtering), ablación láser, evaporización al vacío, recubrimiento iónico, colado en cinta, serigrafía o roll-to-roll (rollo a rollo). Siendo más preferiblemente el método de deposición seleccionado de entre serigrafía, roll-to-roll o similares. Estos métodos de creación de películas delgadas, son conocidos por cualquier experto en la materia.

5

Un séptimo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de células solares de la invención, donde las células se encapsulan en atmósfera inerte.

10 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

15

Descripción de las figuras

Fig. 1. Muestra el análisis de difracción de rayos X de incidencia rasante de películas delgadas densas de TiO₂ dopado con Nb, con 10% en peso y 20% en peso de Nb Los difractogramas de películas delgadas densas de TiO₂, Nb₂O₅ y el sustrato FTO también se incluyen por comparación.

Fig. 2. Muestra el análisis de difracción de rayos X de las nanopartículas de TiO_2 y Nb- TiO_2 mostrando buena cristalinidad. Se muestra también el refinamiento Rietvelt de la microestructura del óxido en el que se observa un aumento del volumen de la celda unidad del TiO_2 al incrementarse el porcentaje de Nb como dopante.

25

Fig. 3. Muestra la HSC con una configuración tipo como FTO/Nb-TiO₂/MEH-PPV/Ag analizada en aire y una vez que la atmósfera gaseosa fue reemplazada por N₂. Pérdida (%) de J_{sc} observada durante las primeras 2 horas de análisis para las tres células solares (a), curvas IV registradas durante los análisis para TiO₂ (b), 10% en peso Nb-TiO₂ (c) y 20% en peso Nb-TiO₂ (d).

30

Fig. 4. Muestra las propiedades fotovoltaicas observadas con el tiempo en atmósfera de N_2 para la HSC con una configuración tipo FTO/densa Nb-TiO₂/MEH-PPV/ Ag. a) TiO₂, (b) 10% en peso Nb-TiO₂ y (c) 20% en peso Nb-TiO₂. Las células solares fueron analizadas a 1000 W/m² (1.5 A.M.).

Fig. 5. Muestra los espectros de absorción de UV-VIS de una película delgada de a) Nb-TiO₂, b) MEH-PPV y c) Análisis de IPCE *in-situ* de una HSC del tipo FTO/densa Nb-TiO₂/MEH-PPV/Ag que ha sido transferida de aire a N₂ puro.

Fig. 6. Muestra los análisis de IPCE *in-situ* observados para HSC del tipo FTO/Nb-TiO₂/MEH-PPV/Ag. a) TiO₂, 40 b) 10% en peso de Nb y c) 20% en peso de Nb.

Fig. 7. Muestra los análisis de Raman realizado en las películas delgadas densas de Nb-TiO₂.

Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad de los dispositivos fotovoltaicos, células solares y sus procedimientos de obtención.

1. Ensayos

1.1. Materiales

Todas las sustancias químicas fueron materiales comerciales y se usaron sin purificación adicional: se usaron isopropóxido de titanio [Ti(OCH(Ch₃)₂)₄] (99,99%), etóxido de niobio Nb(OC₂H₅)₅ (99,95%) e hidróxido de amonio (28%) de Aldrich tal como se recibieron. El lodolyte AN-50 (triyoduro 50 mM en acetonitrilo), colorante (Bu₄N)₂ Ru(debyH₂)(NCS) (rutenio 535-bisTBA también conocido como N-719) y lámina sellante de fusión en caliente (SX1170) eran de Solaronix. Todas las soluciones acuosas fueron preparadas usando agua doblemente destilada y de intercambio de iones. Los sustratos de vidrio de óxido de estaño fluorinado (FTO) (AShai Glass Co Ltd de SOLEMS, 10 Ω por cuadrado y 70 Ω por cuadrado) fueron limpiados con agua jabonosa, agua ultrapura Mili-Q, acetona y etanol

60 (99,5%) durante 10 minutos antes del uso. Los sustratos fueron secados bajo flujo de N₂ y finalmente limpiados durante 20 minutos en un sistema de descontaminación superficial por UV (Novascan, PSD-UV) conectado a una fuente de gas O₂. El aire sintético (de primera calidad), el O₂ (calidad BIP, <0,02% de O₂) fueron comprados a Carburos Metálicos (productos de aire) y usados a presión inferior a 0,5 bar.

65 1.2. Síntesis y caracterización básica de materiales

*Preparación de sol-gel de TiO*₂. Se añadieron lentamente 3,5 ml de acetilacetona, gota a gota, con agitación constante hasta 5 ml de isopropóxido de titanio $[Ti(OiPr)_4]$. Después de mezclar, se añadieron 25,5 ml de etanol (99,95%)

45

y la solución fue estabilizada durante 24 horas. La concentración final de $[Ti(OiPr)_4]$ es 0,51 M. El color de la solución era naranja-amarillo, siendo estable durante varias semanas a temperatura ambiente.

*Preparación de sol-gel de Nb*₂ O_5 . 4,5 ml de etóxido de niobio (Nb(OC₂H₅)₅) (99,95%, Aldrich) fueron mezclados con 3 ml de etanol (99,5%) y 0,015 ml de ácido acético. La mezcla fue agitada luego durante 15 minutos. La concentración final de la solución es 2,21 M.

*Preparación de sol-gel de Nb-TiO*₂. Fueron mezcladas entre sí cantidades estequiométricas de sol-geles de TiO₂ y Nb₂O₅ (para obtener dopaje de Nb del 10% en peso y el 20% en peso) con agitación constante. Las capas densas de Nb-TiO₂ fueron preparadas por el procedimiento de sol-gel del sol-gel correspondiente de TiO₂, Nb₂O₅ o Nb-TiO₂ que fueron depositadas por centrifugación entre 1000-3000 rpm. El sustrato depositado por centrifugación fue sinterizado luego durante dos horas a 450°C para TiO₂ y a 500°C para sol-geles que contienen Nb. El espesor de las capas densas fue aproximadamente de 100 nm cuando se usaron para HSC. En el caso de la capa de TiO₂ puro, se usó un espesor de 300 nm.

15

Se llevaron a cabo patrones de difracción de rayos X en polvo cristalino (XRD) usando un difractómetro de ánodo rotativo Rigaku Rotaflex Ru-200B con radiación de Cu*K* α (λ_1 = 1:5060 y λ_2 = 1:5444 Å) en el intervalo angular 5° $\leq 2\theta \leq 90^\circ$, con un tamaño de paso de 0,02° y a una velocidad de escaneado de 0,16°/min. Se realizó refinamiento de Rietveld con el programa FullProf usando la función de perfil de Thompson, Cox y Hastings Pseudo-Voigt. Se llevaron

- ²⁰ a cabo análisis SEM (Microoscopía electrónica de barrido) en un microscopio electrónico de barrido HITACHI S-570 a 15 kV, a menos que se especifique otra cosa. Se realizaron estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de difracción electrónica del área seleccionada en un microscopio electrónico JEOL JEM 2011 equipado con un portamuestras de doble inclinación (±20°), funcionando a 200 kV y provisto de un detector Oxford Link. Las muestras de TEM fueron preparadas por dispersión del polvo sobre una película de carbono perforada sostenida sobre una rejilla
- ²⁵ de Cu. Se llevaron a cabo análisis termogravimétricos en un sistema Perkin-Elmer TGA 7 en aire con una pendiente de calentamiento de 5°C/min hasta 500°C. Se llevó a cabo espectroscopia UV-VIS con espectroscopio Shimadzu 1800 UV dentro del intervalo de longitud de onda de 300-800 nm. Se llevó a cabo EDS FEI Quanta 200F y SEM equipado con EDS a 20 kV. Se llevaron a cabo análisis de Micro Raman en un equipo Jobin Yvon T69000.

³⁰ 1.3. Fabricación y caracterización de células solares

Para HSC, se depositó por centrifugación el polímero MEH-PPV (de RISO-DTU) encima de una capa de óxido a 1500 rpm (absorbancia = 1). El espesor del polímero fue 100 ± 20 nm. Finalmente se evaporó una capa de 70 nm de Ag encima del polímero en un evaporador térmico BOC EDWARDS AUTO 306. En todos los casos se aplicó un filtro UV (Thorlabs FG400S) para análisis fotovoltaico.

Para aplicación de DCS se prepararon tres muestras de pasta diferentes con tres polvos diferentes. En cada caso, fueron mezclados 400 mg de polvo con 1,71 ml de etanol (99,5%), que actuó como disolvente. La mezcla fue sometida a ultrasonido durante una hora. Se añadieron 0,057 ml de isopropóxido de titanio [Ti(OiPr)₄] a la solución y fue sometida a ultrasonido durante media hora. Pastas dopadas y sin dopar de TiO₂ fueron vaciadas en forma de cinta sobre una capa delgada densa de TiO₂ o Nb-TiO₂. El espesor del material activo se mantuvo usando cinta 3M, las muestras fueron calentadas a 160°C durante 15 minutos. El espesor final medio de esta capa fue 235 nm.

Los sustratos fueron sensibilizados durante dos horas en una solución 0,5 mmol/l de (Bu₄N)₂Ru(debpyH)₂(NCS)
 ⁴⁵ (colorante N-719) en una mezcla de tert-Butanol y acetonitrilo (1:1). El contralelectrodo FTO platinado fue entonces ligado térmicamente junto con el electrodo de NR usando una lámina de sellado por fusión en caliente (SX1170, Solaronix). El electrolito líquido fue Iodolite-50M (Solaronix). El contralectrodo de Pt fue preparado por la técnica de cuchilla rascadora aplicando una pasta de platino (catalizador de Pt T/SP, Solaronix) encima de un sustrato FTO y sinterizado a 450°C durante 30 minutos.

50

55

60

65

35

La simulación solar se llevó a cabo con un Steuernagel Solarkonstant KHS1200. La intensidad luminosa fue ajustada a 1000 W/m² con un piranómetro bolométrico Zipp & Konen CM-4. La calibración del simulador solar se realizó por varios medios aplicando un fotodiodo calibrado S1227- 1010BQ de Hamamatsu y un miniespectrofotómetro de Ava-Spec 4200. El espectro de referencia AM1.5 fue según la norma ASTM G173. Se midieron las curvas IV usando un multímetro Keithley 2601 conectado a un ordenador y software. Los análisis de las curvas IV e IPCE bajo atmósfera de N₂ se llevaron a cabo en un portacélulas casero equipado con un control de temperatura y humedad y una ventana de cuarzo para irradiación controlada. La temperatura de los experimentos fue medida con un termohigrómetro digital (HD2301/01, Afora). Los análisis IPCE se llevaron a cabo con un sistema de medición de QE/IPCE de Oriel a intervalos de 10 nm entre 300 y 700 nm. Las pérdidas de intensidad de los resultados no fueron corregidas debido a la absorción y reflexión de luz por el soporte de vidrio.

2. Resultados y discusión

2.1. Películas delgadas densas de Nb-TiO₂

Se usaron películas delgadas densas para preparar HSC bicapa con la configuración FTO/densa Nb-TiO₂/MEH-PPV/Ag. La síntesis de las películas delgadas densas se llevó a cabo por deposición por centrifugación de los sol-

geles correspondientes (10% en peso y 20% en peso de Nb) a 1000 rpm sobre sustratos de FTO. La sinterización del sustrato se realizó a temperaturas superiores a 500°C, temperaturas por encima de las cuales se forman óxidos basados en Nb. Las películas resultantes tienen un espesor de 100 \pm 20 nm. La Figura 1 muestra los análisis de difracción de rayos X de incidencia rasante de las películas con 10% en peso y 20% en peso de dopaje de Nb, el análisis de película

- ⁵ delgada de TiO₂ puro, película delgada de Nb₂O₅ y el sustrato de FTO también están incluidos por comparación. Los análisis de los óxidos puros de TiO₂ y Nb₂O₅ conforman que estos, pueden obtenerse a 500°C, especialmente para la formación de Nb₂O₅. Los óxidos dopados tuvieron como resultado películas altamente amorfas pero pudimos identificar la formación de TiO₂ en su forma anatasa, aunque también se observa alguna pequeña cantidad de rutilo. Aunque los últimos resultados indican la formación de un nuevo material de Nb-TiO₂, fue bastante difícil probar la
- 10 inclusión de Nb dentro de la estructura de TiO₂ en las películas delgadas densas de los óxidos. Esto se debe a la baja definición de los análisis de difracción de incidencia rasante. Por lo tanto, para probar que el TiO₂ puede ser dopado por Nb, sintetizamos nanopartículas de TiO₂ dopado con Nb mediante procedimiento hidrotérmico aplicando las cantidades exactas y los sol-geles usados para la síntesis de las capas densas. La única diferencia fue el tratamiento térmico al que fueron sometidos los sol-geles después de la síntesis: 200°C/15 h. Los análisis de difracción de rayos X
- 15 en polvo de las nanopartículas de óxido revelaron la inclusión de Nb dentro del TiO₂. Se llevó a cabo coincidencia de perfiles de estas nanopartículas mediante FullProf adecuado para determinar los parámetros de las células unitarias. El refinamiento Rietvelt realizado en las muestras indicó que el volumen de las células se incrementa con el incremento de la cantidad de Nb como se representa en la tabla 1 (véase la Fig. 2). Esto prueba que puede obtenerse Nb-TiO₂ tanto con un nivel de dopaje de Nb del 10% en peso como del 20% en peso. Las nanopartículas así sintetizadas también
- 20 fueron usadas para fabricar HSC nanoestructuradas y células solares sensibilizadas por colorante, DSC (no mostradas en los ejemplos de la presente invención).

TABLA 1

2	5
2	Э

$C\iota$	iracteri	sticas	de l	a ce	lda	unid	ad	en	tres	materia	ales	distir	itos
----------	----------	--------	------	------	-----	------	----	----	------	---------	------	--------	------

	Material	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α	β	γ	Volumen	% ΔV
30								(Å ³)	
	TiO ₂ sin	3,7879	3,7879	9,4679	90	90	90	135,8472	Referencia
35	dopar								
	10 wt%	3,8046	3,8046	9,5334	90	90	90	137,9958	1,58
40	Nb- TiO ₂								
40	20 wt%	3,8245	3,8245	9,5456	90	90	90	139,6216	2,78
	Nb- TiO ₂								

45

2.2. Células solares híbridas con películas delgadas densas

Las HSC fueron fabricadas como bicapas del MEH-PEV de óxido/polímero con una configuración: Nb-TiO₂/MEH-PPV/Ag de FTO/denso. Las capas de óxido y polímero fueron de 100 ± 20 nm de espesor. Las células solares fueron estabilizadas en primer lugar bajo atmósfera ambiente en la oscuridad durante al menos 24 h antes de los análisis, después de lo cual las muestras fueron introducidas dentro de un portacélulas casero con una ventana de cuarzo y con la posibilidad de controlar la temperatura, el % de HR y la atmósfera gaseosa. Durante el experimento la temperatura fue monitorizada para que estuviera a 72°C y la atmósfera se cambió *in situ* de aire a gas N₂. Los valores fotovoltaicos observados para las tres muestras en aire se detallan en la Tabla 2. Se observó una disminución de V_{oc} de 0,78 V a 0,64 para el 10% en peso de Nb y 0,58 V para el 20% en peso de Nb. Se observó un incremento de J_{se} al incrementar la cantidad de Nb en el óxido. La eficiencia de conversión energética mostró valores bajos (entre el 0,04 y el 0,07%),

tal como se esperaba para una HSC bicapa típica.

La introducción de atmósfera de N₂ bajo condiciones de irradiación constante se realizó con la monitorización continua de J_{sc} y las curvas IV en diferentes periodos de tiempo. Los análisis fueron realizados entre 2 h y 18 h para las muestras que aplican TiO₂ dopado con Nb. La Figura 3 muestra la evolución de las tres HSC que aplican el TiO₂ puro, el TiO₂ con 10% en peso de Nb, y el TiO₂ con 20% en peso de Nb. La Figura 3a muestra la pérdida de J_{sc} (%) observada para las primeras 2 h de ensayo bajo N₂ para todas las muestras. Se observó que la pérdida de densidad de corriente era drástica para la HSC que aplican TiO₂. Y más lenta para la HSC que aplica los óxidos dopados. Lo

 65 último indica que el efecto de dopar el TiO₂ con Nb es beneficioso para las HSC que trabajan bajo atmósferas inertes. La pérdida de J_{sc} también fue menor cuando la concentración de dopaje de Nb se incrementa del 10% en peso al 20% en peso, indicando que cuanto más alto es el contenido de Nb, mejor es el rendimiento de la célula solar.

Las curvas IV de la Figura 3b que corresponden a la HSC que aplican el TiO₂ puro muestran que en solo 2 h, la curva IV muestra un comportamiento óhmico (curva recta) y se observó que la disminución de V_{oc} y J_{sc} llega casi a cero. En el caso del TiO₂ dopado con Nb, observamos que las curvas IV también disminuyeron con el tiempo, aun así, se observó estabilización de la V_{oc} y FF después de algunas horas. Especialmente, la muestra con el 20% en peso de Nb muestra alta estabilidad después de unas pocas horas con V_{oc} entre 0,4 y 0,5 V. Más importante es el hecho de que las curvas IV de los dispositivos de Nb-TiO₂ no presentan el comportamiento óhmico no deseado observado para las HSC basadas en TiO₂ puro, manteniendo el FF a aproximadamente el 30-35%. Lo último puede observarse más claramente en la Figura 4 donde se muestra la evolución con el tiempo de las propiedades fotovoltaicas (a partir de las curvas IV de la Fig. 3). La comparación de estos gráficos muestra que J_{sc} , V_{oc} y FF disminuyen drásticamente llegando casi a cero en sólo 2 h de ensayo para la HSC basada en TiO₂. En el caso de las HSC de Nb-TiO₂, los dispositivos

presentan una disminución inicial en las propiedades de PV pero se observa estabilización con el tiempo después de las primeras horas de ensayo. Obsérvese la estabilización de V_{oc} a 0,4-0,5 V y 0,30-0,35 para FF, respectivamente.

TABLA 2

HSC del tipo FTO/óxido/MEH-PPV/Ag después de estabilización durante 48 horas en aire en la oscuridad

Muestra	V _{oc}	J _{sc}	FF	Eff
	(V)	(mA/cm ²)	(%)	(%)
0 %	0,78	0,12	42	0,04
10 %	0,64	0,21	35	0,05
20 %	0,58	0,34	36	0,07

30

La eficiencia de conversión fotón a electrón incidente o IPCE (también denominada eficiencia cuántica externa, EQE) es la proporción del número de electrones y cargas positivas libres recogidos al número de fotones incidentes en la célula solar. Se representa como porcentaje (%), y depende de la longitud de onda (nm) de la luz incidente. Como cada material activo en la célula solar absorbe luz a una longitud de onda específica, es un modo ideal para monitorizar los cambios observados en el dispositivo cuando se transfiere de la atmósfera ambiente (aire) a N_2 puro. 35 Además, podríamos, en principio, atribuir cualquier cambio de efecto observado al material activo responsable de él. La Figura 5 muestra análisis de IPCE in-situ realizados en una muestra de HSC basada en TiO₂ con 10% en peso de Nb. La respuesta típica de la célula solar en aire reveló dos máximos, un en ~330 nm y un segundo máximo en ~480 nm. Y el MEH-PPV (Fig. 5b) respectivamente. La Fig. 5c muestra la evolución de los análisis de IPCE in-situ obtenida a lo largo de las primeras 2 h, cuando la HSC basada en Nb-Ti O_2 fue transferida del aire a una atmósfera de N₂ (véase la flecha). Se observa una disminución drástica en el máximo en el óxido de ~330 nm (sin dopar) mientras que el máximo en ~480 nm (polímero) se mantiene casi sin cambios. Esto indica que la disminución inicial en las propiedades fotovoltaicas del dispositivo mostradas en las Figs. 3 y 4 se debe mucho más a la interacción del óxido semiconductor con la atmósfera, en lugar de debido al polímero. Por otra parte, después de 2 horas en atmósfera de N₂, el análisis de IPCE muestra que la disminución del máximo en ~330 nm abarca la evolución de una banda discreta 45 hacia la luz visible a ~375 nm (Fig. 5c). Este máximo, mostrado en forma de hombro, concuerda claramente con la absorción observada por los análisis de UV-Vis para la película delgada densa del Nb-TiO₂ mostrada en la Fig. 5a.

A continuación se comparan los análisis de IPCE in situ observados para las muestras de HSC que aplican el TiO_2 puro y los dos Nb- TiO_2 cuando se transfiere del aire a una atmósfera de N₂. Los resultados observados en el 50 aire y después de 2 h en N_2 se muestran en la Figura 6 para las tres muestras. Se observa una diferencia clara entre los dispositivos. La HSC que aplica el TiO₂ puro muestra que ambos máximos en \sim 330 nm y \sim 480 nm disminuyen drásticamente con el tiempo bajo atmósfera de N_2 . Indicando una dependencia directa entre la fotoactividad del polímero con la atribuida al óxido. Esta respuesta también concuerda con la respuesta fotovoltaica observada para la HSC mostrada en la Fig. 3b y la Fig. 4a, donde la actividad fotovoltaica disminuye de manera fija con el tiempo llegando 55 casi a cero. En el caso de las HSC que aplican las películas delgadas de Nb-TiO₂, la caída de IPCE fue evidente solo para el máximo que corresponde al óxido a ~330 nm, pero el que corresponde al polímero a ~490 nm se mantuvo casi sin cambio con el tiempo. La comparación de IPCE con el comportamiento de la HSC observado en la Fig. 3c-d y la Fig. 4b-c muestra un comportamiento similar: se observa una disminución inicial del rendimiento fotovoltaico que se estabiliza con el tiempo después de varias horas, especialmente para el V_{oc} que se estabiliza entre 0,45 y 0,5 V. 60

Estos resultados demostraron que la aplicación de TiO₂ dopado con Nb es beneficiosa para el rendimiento fotovoltaico de las HSC que trabajan bajo atmósferas inertes. Los análisis de IPCE revelaron que la aplicación de TiO₂ puro bajo atmósferas de N_2 tiene como resultado la disminución de la fotoactividad del óxido, lo que afecta a su vez a la fotoactividad del polímero. Cuando se aplica el óxido de Nb-TiO₂

Dopar el TiO₂ con 10% y 20% en peso de Nb permite la aplicación de HSC bajo atmósferas inertes (N₂) con la estabilización de los valores fotovoltaicos con el tiempo.

15

20

25

Recientemente se ha aplicado dopaje de TiO₂ con Cs en electrónica orgánica como separador óptico/capa de bloqueo de cargas positivas libres.

4. Conclusiones

del dispositivo.

Se ha demostrado que es posible que una HSC basada en TiO_2/MEH -PPV se comporte correctamente bajo condiciones de atmósfera inerte cuando el óxido es dopado con iones de Nb. Contrariamente al comportamiento observado para las HSC basadas en TiO_2 puro, la V_{oc} y la J_{sc} de una HSC basada en Nb- TiO_2 se estabiliza al cabo de las primeras horas de ensayo bajo N_2 . El mejor rendimiento se observó cuando la cantidad de dopaje excede el límite de solubilidad del Nb en el óxido de TiO_2 . Por encima de estos límites (20% en peso) se observa que la presencia de NbO₂ confiere estabilidad incluso más alta a la HSC. Se ha escogido una configuración de dispositivo bicapa que aplica el polímero MEH-PPV para demostrar este concepto, aunque a su debido tiempo se requerirá óxido dopado con Nb nanoestructurado y un polímero más estable (por ejemplo, P3HT), para mejorar la eficiencia de conversión energética

15

5

20			
25			
30			
35			
40			
45			
50			
55			
60			
65			

REIVINDICACIONES

- 1. Dispositivo fotovoltaico que comprende las siguientes capas:
 - un óxido semiconductor inorgánico dopado con más de un 10% en peso de Nb,
 - un semiconductor orgánico, y
- NbO₂.

5

30

40

50

55

2. Dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 1, donde el Nb como dopante se encuentra en un porcentaje de entre el 15 y el 25% en peso respecto al óxido semiconductor inorgánico.

3. Dispositivo fotovoltaico según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el óxido semiconductor inorgánico se selecciona de entre TiO₂, ZnO, Nb₂O₅, CeO₂, SnO₂, CeO₂, Fe₂O₃, InO₃, SnO₂, WO₃, TaO₃, SrTiO₃, CuO, CdO, V₂O₅, o cualquiera de sus combinaciones.

4. Dispositivo fotovoltaico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el semiconductor inorgánico es $_{20}$ TiO₂.

5. Dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 4, donde el TiO_2 tiene estructura rutilo o anastasa/rutilo.

6. Dispositivo fotovoltaico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el semiconductor orgánico se selecciona de entre polímeros, colorantes, electrolitos o cualquiera de sus combinaciones.

7. Dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 6, donde el polímero se selecciona de entre: poli[2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno-vinileno, poli(p-fenileno vinileno), poli(éter de fenileno), y poli(arileno), poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloctil) p-fenileno vinileno], poli(3-hexiltiofeno), poli[N-phenilamino-1,4-fenilen-1,2-etilen-1,4-(2,5-dioctoxi)-fenileno-1,2-ethilen-1,4-fenileno], poli(9,9'-dioctilfluoreno-co-bitiofeno), o cualquiera de sus derivados.

8. Dispositivo fotovoltaico la reivindicación 7, donde el polímero es poli[2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno-vinileno.

³⁵ 9. Dispositivo fotovoltaico según cualquiera de las reivindicaciones 7 ú 8, donde el polímero conductor tiene un grosor de entre 80 y 120 nm.

10. Dispositivo fotovoltaico según cualquiera de las reivindicación 1 a 9, donde la disposición de las capas es óxido semiconductor inorgánico dopado con Nb/NbO₂/semiconductor orgánico.

11. Dispositivo fotovoltaico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la disposición de las capas es Nb-TiO₂/NEH-PPV.

⁴⁵ 12. Dispositivo fotovoltaico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** por comprender además una capa de metal conductor que se selecciona de entre plata, oro o electrodos de carbón.

13. Dispositivo fotovoltaico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde la capa del metal conductor está deposita sobre el semiconductor orgánico.

14. Dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 13, donde la disposición de las capas es Nb-TiO₂/NbO₂/MEH -PPV/Ag.

15. Dispositivo fotovoltaico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** por comprender además una capa de un óxido conductor transparente.

16. Dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 15, donde el óxido semiconductor transparente se selecciona de la lista que comprende: óxido de indio y estaño, óxido de indio y cinc, óxido de estaño y flúor.

⁶⁰ 17. Dispositivo fotovoltaico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, donde la capa de óxido semiconductor inorgánico dopado con Nb está depositado en la capa del óxido conductor transparente.

18. Dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 17, donde el dispositivo tiene una disposición de las capas FTO/Nb-TiO₂/NbO₂/MEH-PPV/Ag.

⁶⁵ 19. Uso del dispositivo fotovoltaico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, para la fabricación de células solares.

20. Uso del dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 19, donde las células solares están encapsuladas en atmósfera inerte o en vacío.

21. Uso del dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 20, donde la atmósfera inerte se selecciona de entre 5 nitrógeno, argón, o cualquiera de sus combinaciones.

22. Célula solar que comprende la unión en paralelo de dispositivos fotovoltaicos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18.

10 23. Célula solar según la reivindicación 22, encapsulada en atmósfera inerte o en vacío.

24. Célula solar que comprende la unión en serie de dispositivos fotovoltaicos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18.

15 25. Célula solar según la reivindicación 24, encapsulada en atmósfera inerte o en vacío.

26. Célula solar según cualquiera de las reivindicaciones 23 ó 25, donde la atmósfera inerte se selecciona de entre nitrógeno, argón, o cualquiera de sus combinaciones.

20 27. Uso de la célula solar según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 26, para la fabricación de equipos espaciales, cargadores de dispositivos electrónicos, OLEDs híbridos, FETs híbridos.

28. Procedimiento de obtención del dispositivo fotovoltaico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, **ca-racterizado** por comprender las etapas

25

- a) Obtención de un sólido de óxido semiconductor inorgánico dopado y NbO2, y
- b) deposición del semiconductor orgánico sobre la bicapa obtenida en la etapa (a) sobre la capa de NbO₂.
- 30 29. Procedimiento según la reivindicación 28, **caracterizado** por comprender además una etapa (c) de deposición del metal conductor sobre el material obtenido en (b), sobre la capa de semiconductor orgánico.

30. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 27 ó 28, **caracterizado** por comprender además una etapa (d) del óxido conductor transparente sobre el material obtenido en (c), sobre la capa de óxido semiconductor inorgánico dopado con Nb.

31. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 28 a 30, donde el óxido semiconductor inorgánico dopado de la etapa (a) se obtiene por métodos de síntesis sol-gel o hidrotermal.

40 32. Procedimiento según la reivindicación 29, donde la deposición del metal conductor de la etapa (c) se produce por métodos que se seleccionan de entre deposición física en fase vapor, deposición química, vaporización, bombardeo con partículas atómicas, ablación láser, evaporización al vacío, recubrimiento iónico, colado en cinta, serigrafía o rollto-roll.

45 33. Procedimiento según la reivindicación 32, donde el método se selecciona de entre por serigrafía o roll-to-roll.

34. Procedimiento de obtención de células solares según cualquiera de las reivindicaciones 23 ó 25, donde las células se encapsulan en atmósfera inerte.

50

55

60



FIG. 1



FIG. 2



FIG. 3



FIG. 4



FIG. 5



FIG.6



FIG. 7



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201030299

(2) Fecha de presentación de la solicitud: 01.03.2010

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(5) Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	egoría Documentos citados					
A	LEE, S., et al., Nb-doped TiO2: A n material for TiO2 dye-sensitized so 2009, Vol.113, págs.6878-6882.	1-34				
A	HSU, C.W., et al., Effect of chemical structure of interface modifier of TiO2 on photovoltaic properties of poly(3-hexylthiophene)/TiO2 layered solar cells, Journal of Colloid and Interface Science, 2009, Vol.329, págs.182-187.					
A	WANG, M., et al., PPV/TiO2 hybrid composites prepared form PPV precursor reaction in aqueous media and their application in solar cells, Polymer, 2008, Vol.49, págs.1587-1593.					
Α	 Vol.49, pags. 1587-1593. A KIM, SS., et al., Hybrid solar cells with ordered TiO2 nanostructures and MEH-PPV, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007, Vol.188, págs.364-370. 					
Categoría de los documentos citadosO: referido a divulgación no escritaX: de particular relevanciaO: referido a divulgación no escritaY: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoríaP: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitudA: refleja el estado de la técnicaE: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud						
El presente informe ha sido realizadoImage: state of the state						
Fecha	de realización del informe 05.04.2011	Examinador M. García Poza	Página 1/4			

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

H01L51/42 (2006.01) H01L31/042 (2006.01) C01G23/04 (2006.01) C01G33/00 (2006.01)

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

H01L, C01G

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, XPESP, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 05.04.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones Reivindicaciones	1-34	SI NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones Reivindicaciones	1-34	SI NO

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 se publica.

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	LEE, S., et al., Nb-doped TiO2: A new compact layer	
	material for TiO2 dye-sensitized solar cells, J.Phys.Chem.C,	
	2009, Vol.113, págs.6878-6882.	
D02	HSU, C.W., et al., Effect of chemical structure	
	of interface modifier of TiO2 on photovoltaic properties	
	of poly(3-hexylthiophene)/TiO2 layered solar cells,	
	Journal of Colloid and Interface Science, 2009,	
	Vol.329, págs.182-187.	
D03	WANG, M., et al., PPV/TiO2 hybrid composites prepared	
	form PPV precursor reaction in aqueous media and	
	their application in solar cells, Polymer, 2008,	
	Vol.49, págs.1587-1593.	
D04	KIM, SS., et al., Hybrid solar cells with ordered	
	TiO2 nanostructures and MEH-PPV, Journal of Photochemistry	
	and Photobiology A: Chemistry, 2007, Vol.188, págs.364-370.	

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 dispositivo fotovoltaico híbrido que comprende una capa de óxido semiconductor inorgánico dopado con niobio.

El documento D01 divulga una célula solar sensibilizada por colorante (célula solar Grätzel) cuyos electrodos están formados por un sustrato de óxido de estaño dopado con flúor con una lámina delgada de óxido de titanio dopado con niobio, depositada por deposición por láser pulsado.

El documento D02 divulga células solares híbridas de poli(3-hexiltiofeno)/TiO2. El TiO2 no está dopado.

El documento D03 divulga células solares híbridas de PPV/TiO2. El TiO2 no está dopado.

El documento D04 divulga células solares híbridas de MEH-PPV/TiO2. El TiO2 no está dopado.

Ninguno de los documentos citados divulga una célula solar híbrida que comprenda una capa de óxido de semiconductor dopado con más de un 10% en peso de niobio, un semiconductor orgánico y óxido de niobio. Tampoco sería obvio para el experto en la materia llegar a la célula solar de la invención, recogida en la reivindicación 1, a partir del estado de la técnica divulgado. Por lo tanto, el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 34 presenta novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).