

(12)

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



1 Número de publicación: 2 391 533

(2006.01) (2006.01) (2006.01)

51 Int. Cl.:	
H01J 40/06	
H01J 45/00	
H02N 6/00	

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: 09764926.3
- 96 Fecha de presentación: **19.10.2009**

(1) Número de publicación de la solicitud: 2335268

Fecha de publicación de la solicitud: 22.06.2011

54 Título: Emisión termoiónica aumentada de fotones

(30) Prioridad: 16.10.2008 US 196268 P	73 Titular/es: THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY (100.0%) 1705 El Camino Real Palo Alto, CA 94306-1106, US
 Fecha de publicación de la mención BOPI: 27.11.2012 	 Inventor/es: SCHWEDE, JARED; MELOSH, NICHOLAS y SHEN, ZHIXUN
 Fecha de la publicación del folleto de la patente: 27.11.2012 	Agente/Representante: DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Emisión termoiónica aumentada de fotones.

Campo de la invención

Esta invención está relacionada con la recogida de energía radiante, como la energía solar.

5 Antecedentes

La conversión de luz solar en electricidad usualmente adopta una de dos formas: la solución "cuántica" que utiliza la gran energía de los fotones solares en células fotovoltaicas (FV), o la solución "térmica" que utiliza la radiación solar como fuente de calor en un motor térmico clásico. Los procesos cuánticos presumen de altas eficiencias teóricas ya que la "temperatura" efectiva del fotón es T_{solar}~5800°C, mas sufren en la práctica de un intervalo limitado de

- 10 recogida de energía espectral y pérdidas por equilibrio térmico. Los procesos térmicos se aprovechan de la energía por todo el espectro, pero la eficiencia está limitada por las temperaturas prácticas de funcionamiento. Se prevé que las combinaciones de los dos tengan una eficiencia >60%, mas en la práctica falla porque las células fotovoltaicas pierden rápidamente eficiencia a temperaturas elevadas, mientras que los motores térmicos pierden rápidamente eficiencia a temperaturas dos enfoques permanecen inconexos.
- Los convertidores de energía solar de portador caliente proporcionan un ejemplo útil de las dificultades que se encuentra típicamente al combinar soluciones de conversión cuántica y térmica. En los convertidores de energía solar de portador caliente, la eficiencia se mejorar haciendo que los electrones foto-generados sean emitidos desde un cátodo antes de que se pueda producir el equilibrio térmico de los electrones generados con respecto al cátodo. Si puede conseguirse esto, la eficiencia puede aumentarse significativamente, porque con ello se mitiga una significativa fuente de pérdidas (es decir, el equilibrio térmico en el cátodo). Sin embargo las escalas típicas
- 20 significativa fuente de pérdidas (es decir, el equilibrio térmico en el cátodo). Sin embargo, las escalas típicas temporales de equilibrio térmico en la materia condensada son del orden de picosegundos, por lo que es muy difícil proporcionar una emisión de alta eficiencia electrónica sin equilibrio térmico (es decir, calientes).

El documento US3958143 describe un aparato de conversión con un fotocátodo que tiene una afinidad negativa.

Por consiguiente, sería un avance en la técnica proporcionar una conversión combinada térmica y cuántica que pueda realizarse en la práctica más fácilmente.

<u>Sumario</u>

25

30

35

En la presente solución, se aprovecha un efecto físico denominado como Emisión Termiónica Mejorada de Fotones (PETE, del inglés *Photon Enhanced Thermionic Emission*) para proporcionar una eficiencia mejorada para la conversión de energía recogiendo a la vez energía térmica y fotónica a través de un proceso de emisión de electrones. Brevemente, un cátodo semiconductor caliente (más que 200°C) es iluminado de tal manera que emita electrones a un ánodo colector. Como el cátodo está caliente, se emiten significativamente más electrones que los que serían emitidos desde un cátodo a temperatura ambiente (o más frío) bajo las mismas condiciones de iluminación, o por emisión termoiónica sin iluminación. En PETE, los electrones del cátodo pueden estar (y típicamente lo están) en equilibro térmico con respecto al cátodo. Como resultado, PETE no depende de la emisión de electrones "calientes" sin equilibrio térmico, y es significativamente más fácil de implementar que las soluciones de emisión de portador caliente.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra un esquema de la banda relacionada con el funcionamiento de realizaciones de la invención.

La Fig. 2 muestra un ejemplo de emisión de electrones desde un cátodo iluminado con radiación solar 100x como 40 una función de la temperatura del cátodo.

La Fig. 3a muestra un ejemplo de eficiencia de PETE calculada como una función de la banda prohibida del cátodo, donde la afinidad electrónica del cátodo y la temperatura están optimizadas para maximizar la eficiencia.

La Fig. 3b muestra ejemplos de eficiencia de PETE calculada como una función de la temperatura del cátodo para varios valores de afinidad electrónica.

45 La Fig. 3c muestra curvas J-V que corresponden a los ejemplos de la Fig. 3b.

La Fig. 4a muestra afinidades electrónicas que maximizan las eficiencias del ejemplo de la Fig. 3a. También se muestra la máxima afinidad electrónica que proporciona la unidad de emisión (ignorando pérdidas de cuerpo negro y corrientes inversas).

La Fig. 4b muestra la producción cuántica correspondiente a las afinidades de la Fig. 4a que maximizan la eficiencia.

La Fig. 5a muestra las tasas de colisión en superficie calculadas frente al grosor para geometrías de película delgada y nano-hilo.

La Fig. 5b muestra tiempos de vida útil calculados para electrones necesarios para una eficiencia de emisión del 95% como una función de la temperatura para varias afinidades electrónicas.

5 La Fig. 6a muestra un ejemplo de realización de la invención, junto con flujos de energía y de electrones.

La Fig. 6b muestra eficiencias calculadas para un ejemplo de dispositivo de PETE y para este dispositivo de PETE en combinación con un motor térmico para recuperar el calor del ánodo del dispositivo de PETE.

Las Figs. 7a-b muestran unos ejemplos de estructuras de cátodo y ánodo que tienen revestimientos superficiales.

La Fig. 8 muestra un ejemplo de una disposición de concentrador.

10 Las Figs. 9a-c muestran unos ejemplos de cátodos con nano-estructura.

La Fig. 10 muestra un ejemplo de un cátodo que incluye un concentrador de plasmones de superficie.

Descripción detallada

La presente solución para la conversión de la energía solar se denomina como Emisión Termiónica Mejorada de Fotones (PETE), porque utiliza excitación de fotones junto con procesos térmicos para generar electricidad. Los cálculos muestran aquí que el uso a la vez de energía térmica y fotónica del espectro solar permite al proceso de 15 PETE superar el límite de Shockley-Queisser en fotovoltaico de un solo empalme (W. Shockley y H. J. Queisser, J. App. Phys. 32, 510 (1961)), y los nano-materiales simulados muestran incluso posibles prestaciones más altas. A diferencia de las células fotovoltaicas, PETE funciona a temperaturas compatibles con sistemas de conversión térmica solar < 300-800°C), permitiendo un ciclo eficiente de dos fases con eficiencias teóricas de >50%, 20 proporcionando una solución novedosa para la conversión eficiente de energía solar a gran escala.

En una célula convencional fotovoltaica, los fotones incidentes por encima de la banda prohibida excitan a los electrones hacia la banda de conducción y dejan huecos en la banda de valencia, que entonces son recogidos por los electrodos. Las mayores pérdidas se deben al uso ineficaz del espectro solar: los fotones con menos energía que la banda prohibida no son absorbidos, lo que se conoce como pérdida de absorción (η_{abs}) mientras que los

- 25 electrones que absorben fotones con energías mayores que la banda prohibida liberan su energía extra en forma de calor, lo que se conoce como pérdida por equilibrio térmico ($\eta_{equilibrio térmico}$). En las células solares de silicio, estos dos procesos suponen aproximadamente el 50% de la energía solar incidente, que es la mayoría de la pérdida total de energía. Desafortunadamente, las células fotovoltaicas no pueden recuperar esta energía térmica dado que la recogida de calor desperdiciado requiere una elevada temperatura de funcionamiento, y el calentamiento de una
- 30 célula fotovoltaica convencional es sumamente periudicial debido al aumento de corriente de oscuridad, teniendo como resultado una disminución aproximadamente lineal del potencial de circuito abierto con la temperatura.

PETE ofrece una ruta para generar corriente fotoeléctrica que recicla este "calor desperdiciado". PETE se basa en parte en emisión termoiónica, donde una fracción de los electrones distribuidos según Boltzmann tienen energía térmica suficiente para vencer la función de trabajo del material y emitir en el vacío. Esta corriente es gobernada por la ecuación de Richardson-Dushman: $J = A^{T^2}e^{-\varphi e^{i/kT}}$ dónde A^* es la constante de Richardson específica del material,

35 y Φ_e es la función de trabajo. La conversión termoiónica tradicional está plagada de bajos voltajes de funcionamiento, altas temperaturas necesarias (> 1200°C), y efectos de carga de espacio en gran parte debido a las altas corrientes necesarias para la conversión de potencia. Sin embargo, cuando los fotones son absorbidos en un semiconductor, los electrones son excitados en la banda de conducción y establecen un 'nivel cuasi Fermi' E_{F,eff} que 40 es considerablemente más alto que el nivel Fermi 'oscuro', E_{E.i}.

La Fig. 1 muestra parámetros pertinentes de la estructura de la banda. Un cátodo 104 y un ánodo 102 tienen respectivas funciones de trabajo Φ_C y Φ_A con respecto al nivel del vacío E_{vac} . El cátodo 104 es un semiconductor que tiene una banda de valencia Ev y una banda de conducción Ec separadas por una banda prohibida de energía E_{g} . La afinidad electrónica χ es la separación de energía entre el nivel de vacío y la banda de conducción del cátodo.

- 45 Cuando el cátodo 104 no está iluminado, hay presente una distribución 114 electrónica de banda de conducción, que tiene una concentración dependiente de la temperatura del cátodo y de parámetros del dispositivo de cátodo. Como es bien sabido en la técnica, esta concentración puede ser expresada en función del nivel de oscuridad Fermi antes mencionado, E_{E,i}.
- Cuando el cátodo 104 está iluminado, los fotones (uno de cuales se muestra como 106) puede ser absorbido para generar pares de electrón-hueco (aquí el hueco de un par se muestra como 108 y el correspondiente electrón se 50 muestra como 110). Se supone que los electrones generados (p. ej. el electrón 110) buscan el equilibrio térmico dentro de la banda de conducción del cátodo, ocasionando de ese modo una distribución 112 electrónica de banda de conducción que tiene mayor concentración que la distribución de 'oscuridad' 114. Como es bien sabido en la técnica, esta concentración puede ser expresada en función del nivel de cuasi Fermi de electrones antes 55 mencionado, E_{Feff} .

Como se ve en la Fig. 1, esto estimula toda la distribución de energía de electrones por $E_{F,eff} - E_F = kT \left(n_{n_{eq}} \right)$ donde n es la densidad total de electrones en la banda de conducción incluyendo foto-portadores, y n_{eq} es la concentración de portador de equilibrio en ausencia de iluminación. Un número más grande de electrones distribuidos térmicamente en la banda de conducción puede entonces superar la barrera de afinidad electrónica x,

- 5 con energías potenciales más altas y temperaturas más bajas que en la emisión termoiónica. Esta corriente de PETE todavía puede ser descrita por la ecuación de Richardson-Dushman definiendo de nuevo la función de trabajo con respeto a EF,eff. Cada electrón emitido lleva a la vez energía del fotón que lo excitó a la banda de conducción y energía térmica necesaria para vencer χ, recogiendo de este modo ambos tipos de energía. Uno de tales electrones emitidos se muestra como 116 en la Fig. 1. Los electrones emitidos son recibidos por el ánodo 102.
- La Fig. 2 muestra el efecto de la iluminación en la emisión térmica de electrones de semiconductores. Este ejemplo 10 supone $\chi = 0.6 \text{ eV}$, E_g = 1.1 eV y concentración solar 100x. La corriente total se muestra con una línea continua, la corriente termoiónica se muestra con una línea de trazos, y la corriente fotoeléctrica se muestra con una línea de trazos y puntos. A temperaturas bajas, los portadores en equilibrio térmico no pueden vencer x y en cambio se recombinan. La emisión termoiónica permanece insignificante en este ejemplo hasta ~ 1000°C, cuando los 15
- electrones pueden vencer la función de trabajo del material. Sin embargo, con iluminación solar 100x se puede producir una substancial emisión de electrones a 350°C, completamente 1000°C inferior a la corriente termoiónica equivalente. La magnitud de esta corriente depende directamente del número de fotones absorbidos, como puede
- verse reescribiendo la corriente de PETE como: $I_{PETE} = \frac{en}{4} \langle v \rangle e^{-\frac{X}{kT}}$ donde $\langle v \rangle$ es la velocidad térmica media. Se ve claramente que la iluminación aumenta la corriente por la concentración n de la banda de conducción, mientras que 20 la excitación térmica determina la tasa con la que los electrones pueden vencer. Significativamente, este proceso no requiere electrones 'calientes' sin equilibrio, y asume el equilibro térmico completo. En la Fig. 2, es útil considerar el intervalo de temperatura 202 como perteneciente a un régimen de fotoemisión, donde la contribución térmica es insignificante, y el intervalo de temperatura 206 como perteneciente a un régimen termoiónico, donde la corriente térmica de oscuridad no es insignificante. El régimen intermedio de temperatura 204 pertenece a la emisión 25 termoiónica aumentada de fotones. Para parámetros fijos de cátodo, la producción de potencia disminuye a medida que aumenta la temperatura, debido al aumento del nivel Fermi de cátodo a medida que aumenta la temperatura.

La iluminación también aumenta el voltaje de salida a una temperatura dada. El voltaje de 'banda plana' generado por el proceso de PETE con ningún campo entre cátodo y ánodo es dado por:

$$V_B = \boldsymbol{\Phi}_C - \boldsymbol{\Phi}_A = (E_B - E_F + \boldsymbol{\chi}) - \boldsymbol{\Phi}_A,$$

30 dónde Φ_c es la función de trabajo del cátodo, y Φ_A es la función de trabajo del ánodo, ambas se supone que son 0,9 eV. Aquí la gran energía fotónica por cuantos estimula directamente el voltaje de salida en $E_{F,eff}$ - E_F que a menudo es una fracción considerable de la banda prohibida (del orden de un voltio), mientras x representa un 'voltaje térmico'. La combinación de las dos proporciona un estímulo significativo sobre el voltaje de un proceso termoiónico. Sin embargo, como en las células fotovoltaicas, hay un intercambio entre voltajes más altos (por ejemplo Eg grande), y la 35 inferior absorción de fotones, siendo necesaria la optimización de parámetros.

Las eficiencias teóricas de conversión de potencia para varias propiedades diferentes de materiales, concentraciones solares, y temperaturas de funcionamiento se muestran en las Figs. 3a-c. Los electrones n de la concentración del estado constante fueron resueltos de manera auto consistente justificando PETE, Auger, y los

procesos de recombinación radiante, y la eficiencia de potencia se calculó como $\eta = \frac{IV}{P_{solar}}$. Los parámetros de los materiales fueron escogidos para que fueran tan realistas como fuera posible basados en Si de tipo P (10¹⁸ cm⁻³), 40 y los cálculos suponen un completo equilibrio térmico de un portador para cada fotón $hv > E_a$, con todos los fotones de sub-banda prohibida absorbidos en el cátodo como calor.

Las eficiencias máximas se produjeron para E_g = 1,1-1,4 eV, sobrepasando el 30% para la concentración 100x y el 42% para la concentración 3000x. De manera impresionante, PETE superó el límite de Shockley- Queisser para una célula de un solo empalme para concentraciones superiores 1000x incluyendo incluso pérdidas prácticas de 45 recombinación, como se ejemplifica por una comparación directa de PETE y fotovoltaica ideal en 3000x (línea de trazos). Esto se debe a que PETE recoge calor como se ha descrito anteriormente. Son posibles eficiencias más altas a temperaturas más altas (Fig. 3b) permitiendo a los electrones vencer un mayor x y generando de este modo voltajes más altos de salida. Son posibles eficiencias superiores al 30% incluso a 550° C, que coincidiría con la 50 temperatura de entrada para muchos sistemas comerciales de vapor.

Dado que la corriente de PETE se determina por emisión termoiónica, las características de corriente-voltaje son significativamente diferentes de las de células fotovoltaicas (Fig. 3c). El punto de máxima potencia se produce a: un voltaje de salida un poco menos que V_{fb} , que aumenta con E_g o χ , como se muestra aquí. Para $V > V_{fb}$, la corriente disminuye de manera exponencial, lo que refleja la distribución de energías de electrones emitidos. Este rápido decaimiento lleva a factores de llenado muy grandes (FF), a menudo superando el 90%.

55

Una penetración adicional en los resultados de las Figs. 3a-c se proporciona en las Figs. 4a-b. En la Fig. 4a, la línea continua muestra el χ en el que se maximiza la eficiencia del dispositivo, y la Inea de trazos muestra el máximo χ en el que se obtiene la eficiencia de emisión unitaria (descuidando las pérdidas de cuerpo negro y las corrientes inversas). Una notoria característica de estos resultados es que en el que se maximiza la eficiencia del

5 dispositivo puede estar significativamente por encima del mαximo χ para la eficiencia de emisón de unidad (es decir la mitad izquierda de la Fig. 4a). La razón para esto es que el voltaje de salida en producción unitaria puede ser muy bajo. En tales casos, es beneficioso reducir la producción (es decir, la corriente) a cambio de voltaje de salida más alto. La Fig. 4b muestra la producción para los dispositivos optimizados de la Fig. 3. Es evidente que la optimización de dispositivos de baja banda prohibida lleva a una producción reducida, mientras que la producción para bandas prohibidas por encima de 1,2 eV es aproximadamente el 95%.

La nano-estructura puede aumentar drásticamente las prestaciones de PETE al desconectar absorción de fotones y las longitudes de emisión de electrones. Las selvas de nano-hilos o nano-tubos han logrado cerca de la absorción unitaria en una amplia gama espectral mediante una combinación de procesos de dispersión y de bajo índice efectivo, eliminando con eficacia el requisito de películas gruesas para una máxima absorción de luz. Los nano-hilos

15 delgados pueden ser utilizados de este modo para asegurar que cada electrón foto-excitado está dentro de la longitud de escape de electrones de la superficie del material. Un aumento de eficiencia de emisión también resulta del aumento de la tasa de colisión en superficie y de la vida útil. Las simulaciones de nano-hilos muestran los

aumentos de la tasa de colisiones en superficie como $^{I/D}$ donde D es el diámetro del nano-hilo, ya que el electrón está siempre a menos de un diámetro de una pared. (Fig. 5a). La geometría del nano-hilo es además beneficiosa ya

- 20 que el electrón puede escapar desde todas las direcciones perpendiculares al eje, aumentando la tasa de colisiones en superficie en un factor de cuatro veces sobre las películas delgadas. Este efecto también puede ser ventajoso para cátodos tradicionales de foto-emisión. En la Fig. 5a, la línea continua está relacionada con películas delgadas, mientras que la línea de trazos está relacionada con nano-hilos. Se ve que las tasas de colisión en superficie de los nano-hilos superan significativamente las tasas de colisiones de películas delgadas.
- 25 Aumentar la vida útil del portador también aumenta la eficiencia de conversión al aumentar el número de colisiones en superficie y por lo tanto las oportunidades para la emisión de electrones. La Fig. 5b muestra la vida útil necesaria de un portador para una eficiencia de emisión del 95% desde un nano-hilo de 40nm de diámetro como una función de la afinidad electrónica y de la temperatura. Estas vidas útiles son factibles con una adecuada pasivación de la superficie, ya que los recientes experimentos publicados en fotoluminiscencia en nano-hilos de silicio han
- 30 demostrado vidas útiles de más de 50 µs para 1-4 eV de foto-iluminación. Para nano-hilos de 50 nm de diámetro, esta vida útil corresponde a ~10⁸ colisiones en superficie (una cada 500 fs) antes de la recombinación, de tal manera que incluso una baja probabilidad de escape por colisión puede producir eficiencias cuánticas muy altas. Debido a la dependencia logarítmica de las prestaciones en la vida útil, incluso vidas útiles de nanosegundos son suficientes para obtener altas eficiencias.
- 35 Una ventaja importante de PETE sobre las células fotovoltaicas es el funcionamiento a temperaturas altas de modo que la energía térmica no usada pueda ser utilizada para alimentar generadores térmicos solares, como turbinas de vapor o motores de Stirling. Un esquema del flujo de energía en una arquitectura térmica de PETE/solar en tándem se muestra en la Fig. 6a.
- En este ejemplo, la fuente de energía 608 proporciona energía radiante 610 que es incidente en el cátodo 602. La
 corriente de electrones 614 emitidos desde el cátodo 602 es recibida en el ánodo 604. Como resultado, el dispositivo de PETE 620 incluyendo el cátodo 602 y el ánodo 604 es capaz de proporcionar potencia eléctrica a una carga externa 606. En la Fig. 6a también se muestra una corriente inversa de electrones 615 y la emisión radiante de cuerpo negro 612 del ánodo y el cátodo. La pérdida debido a estos procesos se incluye en los resultados calculados antes. Preferiblemente, la temperatura del cátodo se determina de manera pasiva por transferencia de calor hacia y desde el cátodo. En esta situación, no se necesita control separado de calentamiento y/o de temperatura para el
- desde el cátodo. En esta situación, no se necesita control separado de calentamiento y/o de temperatura para el cátodo, y la combinación de la radiación incidente y motores térmicos adecuados y/o la disipación de calor pueden mantener el cátodo y el ánodo a sus temperaturas de funcionamiento pretendidas.

Los electrones y los fotones emitidos desde el cátodo de PETE entregan energía térmica al ánodo. Un motor térmico 618 puede eliminar este exceso de calor 616 del ánodo y utilizarlo para generar potencia eléctrica adicional. La eficiencia térmica de PETE/solar en tándem para una concentración de 1000x soles se expone en la Fig. 6b, suponiendo una temperatura de ánodo de 285°C y una eficiencia térmica a electricidad del 31,5%, basada en sistemas de vapor de Rankine. La línea continua en la Fig. 6b es solo para PETE, y la línea de trazos es para PETE + motor térmico. Son posibles eficiencias totales de conversión que superan el 52%, constituyendo más de un 65% de mejora sobre un ciclo solo térmico. Esta drástica mejora es posible porque el proceso de PETE recoge una considerable fracción de su energía de los fotones de alta energía cuantizados, capitalizando eficazmente en el

diferencial de 5800°C a la temperatura $T_{cátodo}$ que normalmente se descarta. Aunque este ejemplo muestra un motor térmico que funciona en el ánodo, es posible recoger calor del cátodo y/o el ánodo con motores térmicos.

60

Utilizando a la vez energía térmica y fotónica, PETE puede lograr potencialmente eficiencias de dispositivo que superan los límites fundamentales en células de un solo empalme y rivalizan con las de células complejas de múltiples empalme, la mejor de las cuales está alrededor del 40% de efectividad. Incluso un módulo de PETE con

una modesta eficiencia del 20% en tándem con un motor térmico un 30% eficiente podría lograr eficiencias totales del sistema del 44%, que superaría los registros actuales para células ya sea de un solo empalme o de múltiples empalmes. Los dispositivos de PETE son sinérgicos de manera natural con convertidores térmicos solares, y podrían ser implementados como accesorios modulares en la infraestructura existente. Pueden ser posibles mejoras adicionales de la eficiencia mediante nuevos materiales, nano-estructuras y procesos tales como transmisión por plasmones (*plasmonics*) que pueden aumentar la absorción de luz, concentración de electrones y la probabilidad de emisión

5

Los principios del diseño que han sido identificados hasta la fecha incluyen los siguientes. La temperatura de funcionamiento del cátodo es superior a 200°C y está preferiblemente entre 300°C y 1000°C. La banda prohibida del cátodo a la temperatura de funcionamiento, está preferiblemente entre 1 eV y 2 eV. Cualquier semiconductor que tenga una banda prohibida en este intervalo puede ser empleado como el material del cátodo. Materiales adecuados de cátodo incluyen, aunque sin quedar limitados a ellos, diamante, Si, SiC y GaAs. La afinidad electrónica del cátodo, a la temperatura de funcionamiento, está preferiblemente entre 0 eV y 1 eV. La concentración solar es preferiblemente más de 100 soles. Una disposición de placas en paralelo de cátodo y ánodo es una geometría
preferida para el dispositivo. La función de trabajo del ánodo es preferiblemente menos de 2,5 eV y más preferiblemente es menos de 2 eV, y todavía más preferiblemente es tan bajo como sea posible.

La Fig. 7a muestra un ejemplo de una estructura de cátodo que tiene un revestimiento superficial. Aquí el revestimiento 704 está dispuesto sobre el cátodo 702. Tales revestimientos son útiles para establecer la afinidad electrónica de cátodo. Materiales adecuados para el revestimiento 704 incluyen Ba, Sr, Cs, sus respectivos óxidos, y cualquier aleación o mezcla de los mismos. Las películas delgadas de diamante y similares al diamante también pueden ser revestimientos adecuados preferiblemente y son seleccionados para resistir alta temperatura de funcionamiento (es decir, temperatura superior a200°C).

- La Fig. 7b muestra un ejemplo de una estructura de ánodo que tiene un revestimiento superficial. En este ejemplo, un óxido conductivo transparente, tal como óxido fluorizado de estaño de indio (FTO) 706 está cubierto con películas superficiales metálicas o de óxido metálico para bajar la función de trabajo. Por ejemplo, estas películas pueden ser una película delgada de tungsteno 708 con una capa encima de BaO 710. Las películas delgadas de diamante y similares al diamante también pueden ser revestimientos adecuados de ánodo. El diamante dopado con fósforo tiene la menor función de trabajo informada y es en consecuencia *un* revestimiento preferido de ánodo. El ánodo y cualquier revestimiento superficial del ánodo que pueden estar presentes son diseñados preferiblemente y son seleccionados para resistir alta temperatura de funcionamiento (es decir, temperatura superior a 200°C). También puede emplearse cualquier otro material/estructura del ánodo capaces de resistir alta temperatura y proporcionar una baja función de trabajo.
- La Fig. 8 muestra un ejemplo de una disposición de concentrador óptico. En este ejemplo, la radiación incidente es enfocada y/o concentrada por el concentrador 806 para aumentar la intensidad incidente en el cátodo 802. Los electrones emitidos desde el cátodo 802 son recibidos en el ánodo 804, y pueden proporcionar potencia eléctrico como se descrito anteriormente. Los concentradores ópticos adecuados son bien conocidos en la técnica.

Las Figs. 9a-c muestran unos ejemplos de cátodos con nano-estructura. La nano-estructura del cátodo es útil para reducir la longitud de absorción de fotones en el cátodo, comparado con un correspondiente cátodo de película
 delgada sin estructurar y del mismo material de cátodo. Tal reducción de la longitud de absorción es útil para mejorar la eficiencia del dispositivo, porque reduce la pérdida de recombinación. Puede emplearse cualquier geometría nano-estructurada que proporcione una reducida longitud de absorción de fotones. Algunos ejemplos específicos se muestran en las Figs. 9a-c.

En estos ejemplos, la radiación incidente se muestra como 910, un sustrato mecánico transparente se muestra como 902, y una capa transparente y eléctricamente conductiva (p. ej., óxido de estaño-indio (ITO)) se muestra como 908.
En la Fig. 9a, el material de cátodo está dispuesto como una selva de nano-hilos o nano-tubos 904. En la Fig. 9b, el material del cátodo está dispuesto como una nano-capa con textura 906 que tiene características laterales a nano-escala (es decir tamaño de característica de menos de 500 nm) determinadas por las correspondientes características de la capa 908. Las características de la capa 908 pueden ser cualquier forma, tales como conos o pirámides. En la Fig. 9c, el material del cátodo está dispuesto como nano-conos o nano-pirámides 912 de material emisor. En este ejemplo, las islas de material emisor tienen un tamaño de característica de menos de 500 nm. Como

alternativa, se puede emplear cualquier otra forma a nano-escala para las islas de material emisor.

La Fig. 10 muestra un ejemplo de un cátodo que incluye un concentrador de plasmones de superficie. En este ejemplo, la radiación incidente 1004 pasa a través del sustrato 1002 e induce la emisión de electrones desde el cátodo 1008. Un concentrador 1006 metálico de plasmones está dispuesto de tal manera que los campos aumentados asociados con resonancias de plasmones y/o resonancias de plasmones de superficie del concentrador 1006 se extienden adentro del cátodo 1008. En la técnica se conocen los principios del diseño de estructuras metálicas adecuadas para actuar como concentradores de plasmones. En algunas realizaciones, las islas de materiales emisores de cátodo se disponen en alineación con resonancias de plasmón. Por ejemplo, nano-conos o

nano-pirámides de cátodo como en la Fig. 9c pueden disponerse en ubicaciones en el dispositivo en las que hay presentes mejores campos *de* plasmón-resonancia.

REIVINDICACIONES

1. Aparato para la conversión de energía radiante, comprendiendo el aparato:

un fotocátodo semiconductor que tiene una afinidad electrónica positiva; y

un ánodo separado de dicho fotocátodo;

5 en donde la absorción de radiación incidente en dicho fotocátodo durante el funcionamiento de dicho aparato da lugar a una distribución electrónica en una banda de conducción de dicho cátodo;

en donde algunos o todos los electrones en dicha distribución están en equilibrio térmico con respecto a una temperatura de dicho fotocátodo, en donde dicha temperatura de dicho fotocátodo es superior a 200°C durante el funcionamiento de dicho aparato;

10 en donde algunos o todos los electrones en dicha distribución son emitidos desde dicho fotocátodo y son recibidos por dicho ánodo;

en donde se establece una diferencia de potencial entre dicho fotocátodo y dicho ánodo por los electrones recibidos en dicho ánodo para proporcionar potencia eléctrica de salida.

 El aparato de la reivindicación 1, en donde dicho fotocátodo está nano-estructurado de tal manera que una longitud de absorción de fotones en dicho fotocátodo es menor que una longitud de absorción de fotones en un correspondiente cátodo de película delgada.

3. El aparato de la reivindicación 2, en donde una afinidad electrónica de dicho cátodo está entre 0 eV y 1 eV, y en donde dicho cátodo puede funcionar a una temperatura de funcionamiento superior a 200°C.

4. El aparato de la reivindicación 2, en donde dicho fotocátodo nano-estructurado comprende una selva de 20 nano-hilos o nano-tubos.

5. El aparato de la reivindicación 2, en donde dicho fotocátodo nano-estructurado comprende una nano-capa de dicho semiconductor dispuesta en un sustrato eléctricamente conductivo y con nano-textura.

6. El aparato de la reivindicación 2, en donde dicho fotocátodo nano-estructurado comprende nano-islas de dicho semiconductor.

25 7. El aparato de la reivindicación 1, en donde dicho fotocátodo comprende un revestimiento superficial para determinar dicha afinidad electrónica positiva.

8. El aparato de la reivindicación 1, en donde una eficiencia de conversión de dicha radiación incidente a dicha potencia eléctrica de salida es mayor del 10%.

9. El aparato de la reivindicación 1, que comprende además un motor térmico para generar trabajo a partir del 30 calor generado en dicho ánodo y/o cátodo.

10. El aparato de la reivindicación 1, en donde dicha radiación incidente comprende luz solar.

11. El aparato de la reivindicación 1, que comprende además un concentrador óptico para aumentar una intensidad de dicha radiación incidente en dicho fotocátodo.

12. El aparato de la reivindicación 1, que comprende además un concentrador de resonancia de plasmón para 35 aumentar una intensidad de dicha radiación incidente en dicho fotocátodo.

13. El aparato de la reivindicación 1, en donde dicha temperatura de dicho fotocátodo se determina de manera pasiva.

14. El aparato de la reivindicación 1, en donde una función de trabajo de dicho ánodo es menos de 2,5 eV, y en donde dicho ánodo puede funcionar a una temperatura de funcionamiento superior a 200°C.

40 15. El aparato de la reivindicación 1, en donde una afinidad electrónica de dicho cátodo está entre 0 eV y 1 eV, y en donde dicho cátodo puede funcionar a una temperatura de funcionamiento superior a 200°C.



Fig. 2

ES 2 391 533 T3



ES 2 391 533 T3



Fig. 4b





Fig. 7b





