

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 539 389

51 Int. Cl.:

H01L 31/0216 (2014.01) H01L 31/048 (2014.01) C03C 17/00 (2006.01) C08F 292/00 (2006.01) C08L 51/10 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01) G02B 1/11 C23C 18/12 (2006.01) H01L 31/042 (2014.01)

12 TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 23.03.2011 E 11715978 (0)
 Fecha y número de publicación de la concesión europea: 18.03.2015 EP 2550679
- (54) Título: Dispositivos fotovoltaicos que constan de una capa antirreflectante a base de objetos dispersados que presentan unos dominios de índices de refracción distintos
- (30) Prioridad:

23.03.2010 FR 1052069

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 30.06.2015

(73) Titular/es:

POLYRISE (100.0%) 16 Avenue Pey Berland Plateau Technique 33600 Pessac, FR

(72) Inventor/es:

GAUD, VINCENT; LOUARN, MÉLANIE y ROUGE, FABIEN

(74) Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

DESCRIPCIÓN

Dispositivos fotovoltaicos que constan de una capa antirreflectante a base de objetos dispersados que presentan unos dominios de índices de refracción distintos

[0001] La presente invención se refiere a unos dispositivos fotovoltaicos, de tipo células y módulos fotovoltaicos, que presentan una eficacia elevada por la presencia de una o varias capas que tienen unas propiedades antirreflectantes que permiten mejorar la transmisión luminosa.

- 10 [0002] Por "capa con propiedades antirreflectantes", se entiende aquí una capa que, depositada sobre un sustrato sólido, permite disminuir las propiedades de reflexión de al menos ciertas ondas electromagnéticas en el dominio que va de los rayos ultravioleta al infrarrojo (teniendo de manera típica una longitud de onda comprendida entre 250 nm y 1.500 nm) sobre la superficie modificada del sustrato sólido, aumentando la transmisión de estas ondas.
 - **[0003]** La obtención de propiedades antirreflectantes es particularmente buscada en el dominio de la conversión fotovoltaica, donde la disminución de la reflexión se traduce por un aumento de la cantidad de luz incidente convertida y, por tanto, en un aumento del rendimiento de conversión.
- 20 **[0004]** Para evitar los fenómenos de reflexión en el marco de la conversión fotovoltaica, se han propuesto diferentes soluciones, que no parecen plenamente satisfactorias.
- [0005] En particular, se han descrito unas células fotovoltaicas de primera generación que comprenden un material semiconductor, generalmente un tramo (*oblea*) de sílice, monocristalino o policristalino, dopado o no, 25 recubierto por una capa que permite, entre otras cosas, procurar un efecto antirreflectante y, por tanto, aumentar la cantidad de luz incidente recibida por el semiconductor.
- [0006] Esta capa está constituida de manera típica por nitruro de silicio, que puede estar depositado especialmente en fase vapor por un depósito plasma por ejemplo según la técnica denominada PECVD (del inglés 30 "Plasma enhanced chemical vapor deposition"). El nitruro de silicio, propuesto originalmente para pasivar la superficie de silicio reemplazando unas capas de óxidos de titanio o de sulfuro de cinc que tradicionalmente se utilizaban con tal fin, parece presentar además unas propiedades antirreflectantes. Alternativamente, se han propuesto, más recientemente, unos revestimientos antirreflectantes a base de derivados de SiC. Para más detalles a este respecto, podremos remitirnos especialmente a Progress in Photovoltaics: Research and Applications. Prog. 35 Photovolt.: Res. App. 7, 245-260 (1999).
- [0007] El efecto antirreflectante proporcionado por un depósito a base de nitruro de silicio del tipo precitado es no obstante relativamente limitado. En particular, se trata de un efecto antirreflectante centrado en una longitud de onda dada únicamente. En efecto, el efecto antirreflectante obtenido es sobre todo perceptible para una longitud de onda λ_0 dada, definida por la fórmula λ_0 = 4n.e, donde n es el índice de refracción de la capa antirreflectante y su grosor (siendo n preferentemente igual a $(n_1.n_2)^{1/2}$ donde n_1 y n_2 designan los índices de refracción de los medios de un lado y otro de la capa antirreflectante).
- [0008] Para obtener un efecto antirreflectante en una gama más amplia de longitudes de ondas, se ha propuesto el empleo de tratamientos antirreflectantes bicapa o multicapas, del tipo por ejemplo de la bicapa MgF2/ZnS depositada sobre silicio descrita en Res. Energ. Ren.: Valorisation) 43-46 (1999). Estos depósitos multicapa se presentan no obstante costosos y tanto más porque el número de capas depositadas es elevado y los materiales empleados para realizar las multicapas son en general poco eficaces en términos de pasivación del semiconductor (por "pasivación" se entiende aquí la facultad de inhibir la recombinación de pares electrón/hueco creados por efecto fotovoltaico).
- [0009] Los depósitos antirreflectantes del tipo precitado efectuados sobre unos semiconductores se emplean generalmente no sobre unas células fotovoltaicas aisladas, sino sobre unos módulos fotovoltaicos. El término de "módulo fotovoltaico" (o más simplemente "módulo"), en el sentido en que se emplea en la presente descripción, designa un dispositivo fotovoltaico que comprende varias células fotovoltaicas en conexión eléctrica unas con otras y recubiertas por un polímero (por ejemplo sumergidas en el seno de una matriz polimérica), siendo de manera típica el polímero de cobertura una matriz de EVA. En unos módulos de este tipo, las propiedades de reflexión de las células fotovoltaicas se modifican con respecto a sus propiedades en el estado aislado, teniendo en cuenta

especialmente su puesta en contacto con la matriz polimérica, que tiene un índice de refracción muy diferente del que tiene el aire con el cual se pone en contacto la célula cuando está en el estado aislada.

[0010] Un objetivo de la presente invención es proporcionar unos medios que permitan mejorar la conversión de dispositivos fotovoltaicos superando lo máximo posible los inconvenientes encontrados con las soluciones preconizadas actualmente para garantizar un efecto antirreflectante y que sean al menos tan eficaces y, preferentemente, más eficientes, que las soluciones propuestas en el momento actual y que permitan en particular acceder a unos dispositivos fotovoltaicos que tengan una buena eficacia de conversión fotovoltaica, en una gama extendida de longitudes de onda.

10

[0011] A tal efecto, la presente invención propone aplicar en los dispositivos fotovoltaicos una capa antirreflectante muy específica, a base de objetos dispersados que presentan unos dominios de índices de refracción distintos, que se puede depositar fácilmente y en una sola etapa, contrariamente a los depósitos multicapas actualmente preconizados.

15

[0012] La invención tiene por tanto como objeto un dispositivo fotovoltaico que comprende:

- un material semiconductor (que puede ser eventualmente una asociación de materiales semiconductores) apropiado para asegurar un efecto fotovoltaico cuando se somete a una radiación electromagnética;

20

- una capa antirreflectante, transparente con respecto a dicha radiación electromagnética garantizando el efecto fotovoltaico, conteniendo esta capa antirreflectante, en el estado dispersado, unos objetos de dimensiones inferiores a 5 micrones, preferentemente inferiores a 2 micrones, comprendiendo dichos objetos al menos dos zonas constituidas por dos sustratos diferentes, transparentes con respecto a dicha radiación electromagnética y que 25 tienen unos índices de refracción distintos a saber:
 - i) un núcleo que tiene un primer índice de refracción n_C; y
- ii) una capa que rodea el núcleo, llamada corteza, que tiene un segundo índice de refracción n_E, distinto del índice 30 de refracción n_C del núcleo, estando comprendida la relación de las dimensiones del núcleo a las dimensiones del conjunto núcleo/corteza entre 1:1,5 y 1:5.
 - **[0013]** Se entiende que esta capa antirreflectante particular de la invención se coloca en el camino de la radiación electromagnética, es decir entre el medio exterior y el material semiconductor.

35

- [0014] La invención tiene también como objeto de manera general la utilización de un material transparente con respecto a la radiación electromagnética, conteniendo, en el estado dispersado, unos objetos de dimensiones inferiores a 5 micrones, preferentemente inferiores a 2 micrones, comprendiendo dichos objetos al menos dos zonas constituidas por dos sustratos diferentes, transparentes con respecto a dicha radiación electromagnética y que 40 tienen unos índices de refracción distintos, a saber:
 - i) un núcleo que tiene un primer índice de refracción n_C; y
- ii) una capa que rodea el núcleo, llamada corteza, que tiene un segundo índice de refracción n_E, distinto del índice 45 de refracción n_C del núcleo, estando comprendida la relación de las dimensiones del núcleo a las dimensiones del conjunto núcleo/corteza entre 1:1,5 y 1:5,

para formar una capa antirreflectante para un dispositivo fotovoltaico, siendo esta capa transparente con respecto a la radiación electromagnética garantizando el efecto fotovoltaico.

- [0015] En un modo de realización, la presente invención tiene como objeto unos dispositivos fotovoltaicos que comprenden:
- un material semiconductor (que puede ser eventualmente una asociación de materiales semiconductores) 55 apropiado para garantizar un efecto fotovoltaico;
 - una capa protectora de dicho material semiconductor (típicamente una hoja de vidrio o una hoja polimérica, por ejemplo a base de PET o de ETFE, pudiendo estar depositada esta capa protectora especialmente sobre una subcapa polimérica, tal como una matriz de EVA); y

- entre el material semiconductor y la capa protectora (generalmente entre el material semiconductor y la subcapa de polímero de tipo EVA, cuando tal subcapa está presente), una capa interna antirreflectante, transparente con respecto a dicha radiación electromagnética que garantiza el efecto fotovoltaico, conteniendo esta capa interna antirreflectante, en el estado dispersado, unos objetos de dimensiones inferiores a 5 micrones, preferentemente inferiores a 2 micrones, más preferentemente incluso inferiores a 1 micrón, incluso inferiores a 500 nm, comprendiendo dichos objetos al menos dos zonas constituidas por dos sustratos diferentes, transparentes con respecto a dicha radiación electromagnética y teniendo unos índices de refracción distintos, a saber:
- 10 un núcleo que tiene un primer índice de refracción n_C; y

- una capa que rodea el núcleo (designada a continuación como "corteza") que tiene un segundo índice de refracción n_E, distinto del índice de refracción n_C del núcleo, donde la relación de las dimensiones del núcleo a las dimensiones del conjunto núcleo/corteza está comprendida entre 1:1,5 y 1:5.
- [0016] Estos dispositivos fotovoltaicos según la invención presentan una estructura estratificada específica que consta típicamente de una estructura multicapa depositada sobre el material semiconductor (el cual puede presentarse por otro lado en forma de una o varias capas semiconductoras), constando esta estructura multicapa depositada sobre el material semiconductor típicamente, en este orden, del material semiconductor hacia el exterior:
 - eventualmente una o varias capas destinadas a proporcionar un efecto antirreflectante, por ejemplo una capa de SiN del tipo precitado,
- al menos una capa interna antirreflectante según la invención (eventualmente una sucesión de varias capas de 25 este tipo, por ejemplo 2 ó 3) que contiene, en el estado dispersado, los objetos de dimensiones inferiores a 5 micrones con estructura núcleo/corteza a base de sustratos que tienen unos índices de refracción distintos;
- eventualmente (y con más frecuencia) una capa polimérica (por ejemplo una matriz de tipo EVA que sirve para unir entre ellas varias células fotoeléctricas que constan de una capa antirreflectante según la invención en forma de un 30 módulo fotovoltaico;
 - al menos una capa protectora (típicamente una placa de vidrio o una hoja de plástico).
- [0017] Más generalmente, la capa interna antirreflectante que está presente en los dispositivos según la invención puede estar tanto en contacto directo con el material semiconductor como estar depositada sobre una o varias capa(s) adicional(es) depositadas intermediariamente sobre el material semiconductor.
- [0018] Así, según un modo de realización particular, el material semiconductor es el silicio, dopado o no dopado, sobre el cual se deposita una capa de nitruro de silicio, después la capa interna antirreflectante según la invención, 40 estando este conjunto semiconductor/SiN/capa interna antirreflectante en sí mismo recubierto por la capa protectora, típicamente una placa de vidrio (con generalmente una capa polimérica de tipo EVA entre la capa interna antirreflectante y la capa protectora).
- [0019] La capa antirreflectante empleada en el marco de la presente invención presenta la ventaja de poder ser empleada en los dispositivos fotovoltaicos actuales sin tener que modificar su modo de síntesis (intercalándose el depósito de la capa interna antirreflectante simplemente entre los depósitos de capa usuales en la síntesis de sistemas fotovoltaicos) y con un incremento aceptable, en este sentido que los costes vinculados a la integración de la capa antirreflectante adicional se compensen ampliamente por la mejora de la eficacia del dispositivo, lo que se traduce globalmente por una disminución de los costes de producción de la energía eléctrica. Las capas antirreflectantes según la invención se pueden utilizar especialmente en unos dispositivos fotovoltaicos de primera generación, como se ilustra en el ejemplo dado al final de la presente descripción. Alternativamente, se pueden emplear en unos dispositivos de generaciones posteriores (dispositivos de 2ª y 3ª generación especialmente).
- [0020] La capa interna antirreflectante utilizada según la invención puede, según un modo de realización posible, aplicarse como complemento de otras capas antirreflectantes presentes en el dispositivo (capa de SiN por ejemplo) o bien, según un modo de realización alternativo, a título de capa antirreflectante única, excluyendo las capas antirreflectantes que no comprenden objetos de dimensiones inferiores a 5 micrones con estructura núcleo/corteza a base de sustratos que tienen unos índices de refracción distintos.

[0021] La capa interna antirreflectante depositada según la invención se deposita típicamente sobre un semiconductor sobre el cual unas pistas eléctricas (contactos) se han dispuesto de forma previa por serigrafía. Preferentemente, antes del depósito de la capa antirreflectante de la invención, estas pistas eléctricas se protegen, de forma reversible. Esta protección reversible puede realizarse típicamente depositando un adhesivo desprendible sobre las pistas eléctricas, al menos al nivel de los contactos eléctricos del dispositivo, pudiendo ser retirado a continuación fácilmente este adhesivo desprendible tras el depósito de la capa antirreflectante, para volver de nuevo accesibles los contactos eléctricos.

[0022] Según un modo de realización específico la capa protectora presente en los dispositivos según la invención puede además estar provista en sí de un revestimiento antirreflectante (en particular cuando se trata de una hoja de vidrio o de polímero), lo que mejora incluso la conversión fotovoltaica del dispositivo, aumentando la cantidad de luz incidente proporcionada al material semiconductor. Según este modo de realización específico, el revestimiento antirreflectante depositado sobre la capa protectora puede, de manera ventajosa, ser de la misma naturaleza que la capa interna antirreflectante, a saber que se trata ventajosamente de un revestimiento transparente (mono o multicapa), que contiene, en el estado dispersado, unos objetos de dimensiones inferiores a 5 micrones, preferentemente inferiores a 2 micrones, más preferentemente incluso inferiores a 1 micrón, incluso inferiores a 500 nm, comprendiendo dichos objetos al menos dos zonas constituidas por dos sustratos diferentes, transparentes con respecto a dicha radiación electromagnética y que tienen unos índices de refracción distintos, a saber:

20 - un núcleo que tiene un primer índice de refracción n'c; y

- una capa que rodea el núcleo (designada a continuación como «corteza») que tiene un segundo índice de refracción n'e, distinto del índice de refracción n'c del núcleo, donde la relación de las dimensiones del núcleo a las dimensiones del conjunto núcleo/corteza está comprendida entre 1:1,5 y 1:5.

[0023] La invención también es aplicable a los dispositivos fotovoltaicos que comprenden o constituidos por un sistema solar de concentración equipado con una lente. Una capa antirreflectante según la invención se puede aplicar de conformidad con el modo de realización que se acaba de describir, es decir como capa interna antirreflectante. También es posible en un modo de realización particular, aplicar una capa antirreflectante de esta o naturaleza sobre una cara o sobre las dos caras de la lente, en contacto directo o indirecto con la superficie correspondiente de la lente. Es igualmente posible combinar una capa interna antirreflectante y una o dos capas antirreflectantes aplicada(s) sobre una o las dos caras de la lente. Para facilitar lo expuesto a continuación, se empleará indiferentemente, salvo contraindicación evidente, para todos los modos de realización de la invención, la denominación «capa interna antirreflectante».

[0024] La capa interna antirreflectante depositada sobre el material semiconductor según la presente invención y los objetos que contiene, son transparentes al menos con respecto a unas ondas electromagnéticas que permiten el efecto fotovoltaico en el dispositivo. Son típicamente visualmente transparentes (a saber transparentes para toda o parte de la luz visible) Alternativamente, pueden ser solo ópticamente transparentes, a saber transparentes 40 únicamente para ciertas radiaciones no visibles.

[0025] En el sentido de la presente descripción, un revestimiento, un objeto, un material o un sustrato se denomina "transparente", para una radiación electromagnética de longitud de onda A dada, cuando se deja atravesar por un flujo de dicha radiación electromagnética, preferentemente sin absorber este flujo o absorbiendo solo una parte minoritaria de este flujo. Un material o un sustrato denominado transparente con una longitud de onda λ tiene preferentemente un coeficiente de absorción molar lo más reducido posible con esta longitud de onda, siendo este coeficiente de absorción molar (denominado también coeficiente "de extinción" molar) de manera preferida inferior o igual a 200 L.mol⁻¹.cm⁻¹ y, más preferentemente, inferior o igual a 100 L.mol⁻¹.cm⁻¹, a la longitud de onda considerada.

[0026] El núcleo y la corteza de los objetos que están presentes en el estado dispersado en la capa interna antirreflectante de los dispositivos según la presente invención (y eventualmente en el revestimiento depositado sobre la capa de protección) están constituidos por sustratos que son transparentes especialmente con respecto a la radiación electromagnética para la cual se busca el efecto antirreflectante. Los índices de refracción de los sustratos constitutivos del núcleo y de la corteza de estos objetos dispersados a los cuales se hace referencia en la presente descripción, a saber respectivamente el primer índice de refracción no del núcleo y el segundo índice de refracción no de la capa que rodea el núcleo, designan los índices de refracción de los sustratos a la longitud de onda (o a las longitudes de ondas) de la radiación electromagnética para la cual se busca el tratamiento antirreflectante.

[0027] La capa interna antirreflectante de los dispositivos según la presente invención es en general una monocapa, procedente del depósito de una sola y única capa. Típicamente, esta capa interna antirreflectante tiene un grosor comprendido entre 10 nm y 1 micrón, más preferentemente entre 50 nm y 500 nm. De manera general, la capa interna se aplica en unas condiciones que garantizan su función antirreflectante, entendiéndose que esta 5 función puede estar garantizada por esta sola capa o por una combinación de capas, incluyéndola.

[0028] Con frecuencia es preferible (especialmente para limitar cualquier fenómeno de absorción interferente) que la capa interna antirreflectante de los dispositivos según la presente invención tenga un grosor inferior a 1 micrómetro, preferentemente inferiores a 800 nm y, más preferentemente, incluso inferior a 500 nm, siendo este 10 grosor de manera ventajosa de entre 10 y 600 nm, especialmente entre 50 y 500 nm; por ejemplo entre 100 y 400 nm. Cabe destacar a este respecto que es preferible que el tamaño de los objetos presentes en el revestimiento depositado según la invención sea tanto más elevado en cuanto la longitud de onda de la radiación para la cual se busca obtener el efecto antirreflectante sea mayor (típicamente, para una radiación electromagnética de longitud de onda λ dada, es preferible que el núcleo de los objetos tenga unas dimensiones superiores a λ /4 y que el grosor 15 depositado sobre el núcleo sea igualmente superior a λ /4).

[0029] Los objetos que están dispersados en el seno de la capa interna antirreflectante de los dispositivos según la presente invención son unos objetos isótropos o anisótropos que tienen, preferentemente, unas dimensiones inferiores a 2 micrones, estando comprendidas estas dimensiones típicamente entre 2 nm y 1 micrón. Especialmente de manera que presenten unas zonas de núcleo y de corteza de índices de refracción claramente distintos, estos objetos dispersados tienen preferentemente unas dimensiones igual a al menos 3 nm y, más preferentemente, de al menos 5 nm (siendo estas dimensiones ventajosamente superiores o iguales a 10 nm; incluso a 20 nm, por ejemplo de al menos 50 nm). Típicamente, los objetos que están dispersados en el seno de la capa interna antirreflectante de los dispositivos de la presente invención tienen unas dimensiones comprendidas entre 10 nm y 800 nm, por ejemplo entre 20 y 600 nm. Estas dimensiones son tanto más reducidas en cuanto el grosor buscado para el revestimiento transparente es reducido (el grosor del revestimiento transparente es en general al menos igual a la dimensión de los objetos dispersados que contiene). Así, podrá resultar interesante que la capa interna antirreflectante comprenda unos objetos dispersados que tengan unas dimensiones inferiores a 400 nm, por ejemplo inferiores a 300 nm, más preferentemente inferiores o iguales a 200 nm, incluso inferiores o iguales a 100 nm, por ejemplo inferiores o iguales a 50 nm.

[0030] Los objetos que están dispersados en el seno de la capa interna antirreflectante de los dispositivos de la presente invención están constituidos generalmente por un núcleo del tipo precitado que tiene el primer índice de refracción n_{C} rodeado por la corteza que tiene el segundo índice de refracción n_{E} .

[0031] Alternativamente, no obstante, los objetos dispersados pueden comprender al menos una capa de recubrimiento adicional alrededor de este conjunto núcleo/corteza. En su caso, cada una de las capas de recubrimiento adicional está constituida por un material transparente con respecto a la radiación electromagnética para la cual se busca el efecto antirreflectante, preferentemente, cada una de las capas de recubrimiento adicional 40 tiene un índice de refracción diferente de la o las capa(s) con la cual está en contacto.

[0032] En los objetos presentes en el estado dispersado en el seno de la capa interna antirreflectante de los dispositivos de la presente invención, la corteza que rodea el núcleo está constituida por un sustrato de naturaleza orgánica y/o inorgánica, al igual que la (o las) eventual(es) capa(s) de recubrimiento. Con mayor frecuencia, el núcleo de los objetos presentes en el estado dispersado en el seno de la capa interna está constituido también por un sustrato inorgánico y/u orgánico. Según otro modo de realización, más particular, el núcleo puede estar vacío (según este modo específico, los objetos dispersados son del tipo partículas huecas y el índice de refracción no del núcleo es entonces casi igual a 1).

50 [0033] En los objetos que están dispersados en el seno de la capa interna antirreflectante de los dispositivos de la presente invención, el grosor medio de la corteza que rodea el núcleo tiene unas dimensiones del mismo orden de tamaño que las del núcleo y con una relación de las dimensiones del núcleo a las dimensiones del conjunto núcleo/corteza constituida por el núcleo que tiene el primer índice de refracción nc rodeado por la corteza que tiene el segundo índice de refracción nc comprendido entre 1:1,5 y 1:5, siendo esta relación ventajosamente del orden de 1:2,5. En el sentido de la presente descripción, la expresión «relación de las dimensiones del núcleo a las dimensión característica del conjunto núcleo/corteza en el caso de partículas de tipo isótropo o bien la relación de las dimensiones características del núcleo y de las dimensiones características del conjunto núcleo/corteza en el

marco de partículas anisótropas. Así, en el marco de las partículas isótropas, esta relación se puede definir como la relación del diámetro medio del núcleo relacionada con el diámetro medio del conjunto núcleo/corteza.

[0034] Típicamente, un objeto dispersado presente en la capa interna antirreflectante de los dispositivos de la presente invención puede presentarse por ejemplo bajo la forma de un núcleo de morfología isótropa (casi esférica por ejemplo) y formando, con la capa que tiene el segundo índice de refracción n∈ que lo rodea, un conjunto núcleo/corteza de morfología isótropa (casi esférica por ejemplo) que tiene una dimensión media d_{C+E} comprendida entre 2 nm y 1 micrón, por ejemplo entre 5 nm y 800 nm, especialmente entre 10 nm y 500 nm, con una relación d_C/d_{C+E} ventajosamente comprendida entre 1:1,5 y 1:5, por ejemplo entre 1:1,8 y 1:4 y, típicamente, del orden de 10 1:2,5.

[0035] Las dimensiones de objetos en el estado dispersado a las cuales se hace referencia en la presente descripción se refieren a unas dimensiones tales que se miden por difusión de la luz, especialmente por difusión dinámica de la luz, por ejemplo con la ayuda de un equipamiento de tipo Malvern (Zetasizer). Típicamente, las dimensiones medidas por difusión de la luz se determinan en unos objetos en el estado dispersado. Para ello, si es necesario, se pueden dispersar los objetos en los cuales se busca determinar la dimensión en un disolvente apropiado (agua, etanol, una mezcla de agua/etanol, tetrahidrofurano o sulfóxido de dimetilo, por ejemplo), con una concentración que va típicamente de 0,1 mg/ml a 20 mg/ml. La muestra que se va a analizar, que contiene los objetos en el estado dispersado, se coloca en el haz incidente de un láser y se mide la difusión en un ángulo de 90°. Las dimensiones medidas según este método de difusión de la luz tienen una resolución elevada (típicamente la medición se efectúa con una precisión de cerca de +/-0,4).

[0036] Estas mediciones efectuadas en difusión de la luz son corroboradas por unos métodos de medición que emplean la microscopía electrónica, que permite además acceder a las dimensiones de las partes constitutivas (núcleo y corteza especialmente) de los objetos cuya dimensión más global se determina por difusión de la luz. Unos métodos de análisis particularmente adaptados para acceder a las dimensiones de los objetos en el estado dispersado y de sus partes constitutivas son las técnicas de microscopía electrónica de tipo SEM (microscopía electrónica de barrido) y TEM (microscopía electrónica de transmisión), cuyos principios se describen especialmente en ASTM standards, Digital library, capítulo 72, JG Sheehan (1995).

[0037] En el marco de la presente invención, los inventores han puesto de manifiesto que, de forma inesperada, una capa interna que comprende unos objetos micrónicos o submicrónicos del tipo precitado, a saber que tiene un núcleo y una capa de recubrimiento que tiene unos índices de refracción nC y nE, se obtiene, por el depósito de esta sola capa, confiere un efecto antirreflectante eficaz en el seno de los dispositivos fotovoltaicos donde se introduce esta capa.

30

[0038] Este efecto antirreflectante se puede observar a la vez para unas células fotovoltaicas aisladas y para unos módulos fotovoltaicos en forma de un módulo fotovoltaico que comprende varias células fotovoltaicas en conexión eléctrica unas con otras y sumergidas en el seno de una matriz polimérica o recubiertas por un polímero. Es 40 competencia del experto en la materia adaptar la naturaleza exacta del revestimiento antirreflectante que se va a emplear según el caso.

[0039] Sin estar vinculado por una teoría particular, a la luz de los trabajos efectuados por los inventores en el marco de la invención, parece avanzarse que este efecto antirreflectante se explica, al menos en parte, por el hecho de que cada uno de los objetos dispersados se comportaría como una especie de "nano-dominio" que tiene, a su nivel local, una estructura de tipo multicapa que lo volvería adecuado para garantizar localmente un efecto similar al observado con los depósitos multicapas usuales (más macroscópicos), confiriendo la adición de estos efectos locales al material unas propiedades antirreflectantes globales particularmente interesantes.

50 **[0040]** De las experiencias realizadas por los inventores se desprende que la dispersión de los objetos que tienen esta "estructura multicapa local" en el seno del revestimiento depositado garantiza un efecto antirreflectante similar, si no mejorado, con respecto al efecto observado con unos depósitos multicapas. En general, es preferible que las capas antirreflectantes depositadas según la invención no estén sometidas a unos tratamientos térmicos susceptibles de afectar a esta estructura específica y, en particular, a la estructura multicapa local precitada. A tal 55 efecto, es preferible que la o las capas internas antirreflectantes depositadas según la invención no estén sometidas a unas temperaturas que superen los 250 °C y, preferentemente, se prefiere mantener su temperatura a unos valores que no superen los 200 °C, preferentemente que no superen los 180 °C.

[0041] En ciertos casos contados, un tratamiento térmico de una capa antirreflectante según la invención se puede

considerar sin afectar al mantenimiento de una estructura de tipo "estructura multicapa local" del tipo precitado. En este caso, se puede considerar especialmente efectuar el depósito de pistas eléctricas (contactos) sobre la superficie de la capa antirreflectante en lugar de previamente al depósito de esta capa.

- 5 [0042] En los otros casos, el tratamiento térmico de una capa antirreflectante según la invención, que generalmente se debe prohibir, conduce, si se implementa, a la obtención de capas nanoestructuradas o nanoporosas que, aunque de estructura diferente de la de la capa antirreflectante inicial, pueden presentar unas propiedades interesantes, especialmente unas propiedades antirreflectantes. En este marco, las capas antirreflectantes según la invención se pueden emplear a título de capas precursor de capas nanoestructuradas o nanoporosas. Esta conversión se puede observar por ejemplo cuando se deposita por serigrafía una pista metálica sobre una capa antirreflectante según la invención, lo que implica generalmente un tratamiento térmico a una temperatura de al menos 600 °C.
- [0043] Se revela además que las capas antirreflectantes preparadas según la invención presentan además unas calidades de transparencia al menos similares a las de los depósitos multicapas conocidos del estado de la técnica. En numerosos casos, esta transparencia es incluso superior (en efecto, en la medida en que solo necesitan un único depósito en forma de monocapa, los depósitos antirreflectantes según la invención pueden revelarse más transparentes que unos revestimientos multicapa más gruesos donde el fenómeno de absorción de las radiaciones tiene más posibilidad de producirse). Estas calidades de transparencia, obtenidas sin tener que aplicar una técnica complicada, hacen de los depósitos antirreflectantes de la invención una solución alternativa de opción para los revestimientos multicapa, que permiten acceder simplemente, a unos materiales transparentes que tienen una transmisión elevada de ondas electromagnéticas que van del UV al infrarrojo.
- [0044] Por otro lado, en la medida en que solo necesita el depósito de una capa única para obtener el efecto de 25 mejora buscado, los medios de suministro del efecto antirreflectante aplicados en el marco de la presente invención se revelan menos costosos y menos lentos de implementar que los métodos por depósitos multicapa, lo que constituye incluso otra de las ventajas de la presente invención.
- [0045] Aunque una monocapa sea suficiente a título de capa interna antirreflectante en los dispositivos de la presente invención para obtener el efecto antirreflectante buscado, es posible, según un modo de realización particular, depositar varias capas internas antirreflectantes sucesivas (por ejemplo al menos 2, incluso al menos 3) entre el material semiconductor y la capa protectora, donde estas capas antirreflectantes contienen, en el estado dispersado, unos objetos que tienen la estructura núcleo-corteza precitada. Los depósitos multicapas de este tipo pueden emplearse especialmente para conferir unas propiedades antirreflectantes particularmente pronunciadas.
- [0046] El efecto antirreflectante conferido por la capa antirreflectante se revela generalmente mucho más pronunciado en cuanto los índices de refracción n_C y n_E del núcleo y de la capa de recubrimiento (corteza) que la rodean son diferentes. En este marco, se revela generalmente ventajoso que, en la longitud de onda (y con mayor frecuencia en las longitudes de ondas) de la radiación electromagnética para la cual se busca el efecto antirreflectante, la diferencia (n_C n_E) entre los índices de refracción del núcleo y de la capa de recubrimiento que la rodea sea, en valor absoluto, superior a 0,01, siendo esta diferencia más ventajosamente de al menos 0,1 y, más ventajosamente incluso de al menos 0,2. Unas diferencias de 0,3 o más conducen con mayor frecuencia a unos resultados incluso más interesantes.
- 45 **[0047]** La capa interna transparente que desempeña la función de vehículo de los objetos dispersados en los dispositivos según la presente invención puede ser cualquier tipo de capa que se puede depositar con un grosor inferior a 10 micrones, más preferentemente inferior a 5 micrones y, más ventajosamente, aún inferior a 1 micrón, incluso inferior a 500 nm, por ejemplo entre 10 y 400 nm, especialmente entre 20 y 200 nm. Puede tratarse por ejemplo de un barniz o de una capa polimérica.
- [0048] Según un modo de realización particularmente interesante, la capa interna antirreflectante presente en los dispositivos de la presente invención es un revestimiento suelo/gel. Los revestimientos suelo/gel son unos revestimiento de tipo muy conocido, que se obtienen hidrolizando unos alcóxidos minerales tales como los alcóxidos de silicio, titanio, circonio o cinc, lo que conduce a una reacción similar a una polimerización de las especies minerales, conduciendo en un primer tiempo a la formación de un suelo de partículas de óxido mineral (sílice, TiO2 o ZrO2, por ejemplo), después a una gelificación progresiva del medio, que conduce *in fine* a la obtención de una reticulación del conjunto de las especies minerales en forma de una estructura rígida análoga a un vidrio. Los depósitos denominados «suelo/gel» son unos depósitos efectuados depositando sobre un sustrato una capa de un medio de reacción de este tipo, en el estado de suelo no gelificado o parcialmente gelificado, dejando después que

la gelificación prosiga hasta obtener un endurecimiento de la capa. El depósito se puede efectuar por cualquier método convencional adaptado, especialmente por la técnica denominada de inmersión ("dip-coating" en inglés) o de depósito centrífugo ("spin-coating" en inglés) que son unas técnicas muy conocidas, especialmente de Process Engineering Analysis in Semiconductor Device Fabrication, S. Middlemann & A. Hochberg, Mcgraw-Hill College, p.313 (1993) o bien de la solicitud EP 1 712 296. Otras técnicas de depósito adaptadas incluyen en particular los métodos de pulverización (denominados "spray"), especialmente los depósitos por pulverización por medio de boquillas sometidas a unas vibraciones ultrasónicas (denominadas "spray ultrasónico"), del tipo de los equipamientos comercializados por la sociedad Sono-Tek.

10 [0049] La realización de la capa interna antirreflectante según la invención por medio de la técnica suelo/gel precitada consta ventajosamente de una etapa de tratamiento térmico (secado) después de la gelificación, lo que permite optimizar el endurecimiento de la capa suelo/gel depositada y, por tanto, conferir una buena cohesión al revestimiento obtenido *in fine*. Este tratamiento térmico se puede realizar tanto con la ayuda de aire caliente como por radiación infrarroja. Este tratamiento se efectúa preferentemente colocando el semiconductor provisto del revestimiento antirreflectante en formación en un horno a una temperatura comprendida entre 20 y 200 °C, más preferentemente entre 50 y 150 °C. Según un modo de realización interesante, el tratamiento térmico se efectúa elevando progresivamente la temperatura de la temperatura de depósito del revestimiento suelo/gel sobre el sustrato (típicamente entre 10 y 25 °C) a la temperatura de tratamiento térmico (típicamente al menos 50 °C), con una velocidad de elevación de la temperatura típicamente comprendida entre +0,5 °C/minuto y +5 °C/minuto.

[0050] Cuando la capa interna antirreflectante de los dispositivos de la invención es un revestimiento transparente depositado por la técnica suelo/gel precitada, el alcóxido mineral que se utiliza es de manera ventajosa un tetraalcoxisilano, preferentemente el tetrametoxisilano (compuesto que responde a la fórmula Si(OCH₃)₄), generalmente designado por su abreviación TMOS y, a veces, designado por tetrametilortosilicato) o incluso el tetraetoxisilano (o TEOS, de fórmula (Si(OC₂H₅)₄. De forma particularmente preferida, el alcóxido mineral empelado es el tetrametoxisilano TMOS. Alternativamente, el alcóxido mineral que se utiliza puede ser un alcóxido de titanio (el isopropóxido de titanato por ejemplo) o incluso un alcóxido de cinc (como el isopropóxido de cinc).

[0051] Según un modo de realización particular, que se revela generalmente interesante, el revestimiento transparente que desempeña la función de vehículo de los objetos dispersados en la capa interna antirreflectante de los dispositivos según la presente invención puede ser un revestimiento de tipo suelo/gel particular, obtenido a partir de una mezcla que comprende inicialmente (i) al menos un alcóxido mineral, preferentemente del tipo precitado; y (ii) al menos un monómero endurecible bajo UV o bajo el efecto de un tratamiento térmico (típicamente en presencia de una fuente de radicales libres). En este caso, se obtienen en general una capa interna antirreflectante que tiene una cohesión particularmente elevada, en la medida en que la síntesis del revestimiento consta entonces de un doble grado de endurecimiento, a saber:

- un primer endurecimiento se obtiene por hidrólisis y condensación del alcóxido mineral según la técnica suelo/gel; y
- 40 conjuntamente y/o en complemento, un endurecimiento suplementario se opera por reticulación del (o de los) monómero(s) endurecible(s), típicamente bajo el efecto de una irradiación UV y/o de un calentamiento en función de la naturaleza exacta de los monómeros que se van a reticular.
- [0052] Los monómeros endurecibles utilizables según esta variante específica del procedimiento de la invención pueden ser unas especies de monómeros no polimerizadas portadoras de funciones apropiadas para volverlas endurecibles bajo UV o térmicamente. Alternativamente, puede tratarse de especies macromoleculares tales como unos oligómeros o unos polímeros portadores de funciones apropiadas para volverlas endurecibles bajo UV o térmicamente. Los monómeros endurecibles bajo UV o por vía térmica empleados según este modo de realización son típicamente unos compuestos portadores de grupos metacrilato, acrilato epoxi o viniléter. Alternativamente, se pueden emplear unas mezclas de dos tipos de monómeros portadores de funciones complementarias que reaccionan una sobre otra cuando están en contacto para conducir a una reticulación por condensación (en el marco de esta variante, se pueden emplear por ejemplo los pares de funciones reactivas siguientes: epoxilamina; acrilato/amina; isocianato/alcohol; tiol/eno; o epoxi/isocianato.
- 55 **[0053]** De forma general, cuando el revestimiento transparente empleado en la capa interna antirreflectante de los dispositivos según la presente invención es de tipo suelo/gel, es preferible que este revestimiento suelo/gel se sintetice en presencia de al menos un tensioactivo, en particular del tipo descrito en Sol-Gel Sciences: Sol-Gel: The Physics and Chemistry of Sol Gel Processing, C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer, Academic Press (1990) o en el Journal of Colloids and Inferface Science, Vol. 274, Issue 2, 355-361. El empleo de este tipo de tensioactivo

permite limitar el tamaño de las partículas en el suelo obtenido por hidrólisis del alcóxido y permite así un control del grosor de la capa de revestimiento obtenida *in fine*. A título de tensioactivo bien adaptado en este marco, se pueden citar especialmente los tensioactivos polioxietilenados (los ésteres polioxietilenados en particular), tales como el TWEEN 85, por ejemplo.

[0054] Otro medio que permite controlar el tamaño de las partículas formado en el suelo realizado por hidrólisis del alcóxido mineral empleado en la técnica suelo/gel consiste en emplear una mezcla de alcóxidos que comprende unos alcóxidos que tienen 4 grupos hidrolizables y de alcóxidos que tienen como máximo 3 grupos hidrolizables (por ejemplo dos, incluso uno solo). En este marco, el revestimiento suelo/gel puede sintetizarse típicamente utilizando, a 10 título de alcóxido mineral, una mezcla de alcóxidos que comprende:

- al menos un silano que tiene 4 grupos hidrolizables (como el tetrametoxisilano TMOS o el tetraetoxisilano TEOS); y
- al menos un silano que tiene menos de 4 grupos hidrolizables, respondiendo este silano preferentemente a la 15 fórmula R_nSiX_{4-n} , en la cual:
 - i) n es un entero igual a 1, 2 ó 3;

- ii) cada uno de los grupos R, idéntico o diferente designa un grupo orgánico no hidrolizable, eventualmente 20 funcional, y
- iii) X un grupo hidrolizable (típicamente un grupo alcoxi halógeno, por ejemplo un grupo trimetoxisilano, trietoxisilano, γ -propiltrimetoxisilano, γ -propiltrimetoxisilano, γ -aminopropil-trimetoxisilano, γ -aminopropil-trimetoxisilano, γ -aminopropil-trimetoxisilano, γ -disilano, γ -disilano, γ -glicidoxipropil-trietoxisilano, γ -glicidoxipropil-trietoxisilano, dietoxisilano, polidimetilsiloxano α - ω -disilanol o polidietilsiloxano α - ω -disilanol; o un grupo halógeno, tal como -Cl o Br.
- [0055] Según este modo de realización, se pueden emplear por ejemplo unos silanos portadores de un solo agrupamiento hidrolizable o de los compuestos precursores de tales silanos monofuncionales, por ejemplo los compuestos que producen un silano monofuncional después de una reacción de hidrólisis, como, por ejemplo, el 1, 1, 3, 3, 3-hexametildisilazano (HMDS) o incluso los clorosilanos tales como el trimetilclorosilano.
- [0056] Por otra parte, cuando se aplica un procedimiento suelo/gel para realizar la capa interna antirreflectante de 35 los dispositivos según la presente invención, el medio de síntesis de este revestimiento comprende agua, eventualmente en asociación con uno o varios disolventes miscibles en agua (por ejemplo el etanol). El agua está entonces de preferencia presente en una cantidad equivalente a la mitad de las funciones silanos hidrolizables presentes en la formulación suelo/gel.
- 40 **[0057]** Independientemente de la naturaleza del revestimiento transparente que desempeña la función de vehículo de los objetos dispersados en la capa interna antirreflectante de los dispositivos según la presente invención, los objetos dispersados que contiene esta capa presentan ventajosamente las características preferenciales de una de las 3 variantes definidas a continuación.
- 45 **[0058]** Según una primera variante de la invención, el núcleo de los objetos presentes en el seno de la capa interna antirreflectante de los dispositivos según la presente invención es de naturaleza orgánica.
 - [0059] En el marco de esta primera variante de la invención, el núcleo puede comprender por ejemplo o estar constituido por:
 - al menos un polímero hidrocarbonado, lineal o (ventajosamente) ramificado, cuyas cadenas sean eventualmente portadoras de heteroátomos; o
- al menos un componente o una mezcla de componentes que tengan una masa molar reducida, típicamente inferior 55 a 250 g/mol, por ejemplo unos disolventes o unos cuerpos oleosos.
 - [0060] En el marco de la primera variante definida más arriba, la capa (corteza) que rodea el núcleo orgánico es típicamente una capa de polímero que puede estar formada típicamente alrededor del núcleo orgánico por unas

técnicas de polimerización en emulsión, en dispersión, en mini emulsión o de emulsión espontánea. Estas técnicas y su modo de aplicación son conocidos por el experto en la materia. Para más detalles relacionados, podrá remitirse por ejemplo a Soft Matter, vol. 2, pp. 940-949 (2006) o a Chem Phys Chem. Vol. 6, pp 209-215 (2006).

5 [0061] Los objetos con estructura núcleo/corteza obtenidos según esta primera variante de la invención son típicamente unas cápsulas (con mayor frecuencia, pero no necesariamente esferoidales), que comprenden una carcasa polimérica, que constituye la corteza, que envuelve un material orgánico de núcleo, preferentemente del tipo precitado (polímero distinto del polímero de la corteza o compuestos orgánicos no poliméricos, por ejemplo). Independientemente de su estructura exacta, estos objetos tienen típicamente unas dimensiones entre 50 nm y 2 micrones, siendo preferentemente estas dimensiones inferiores a 1 micrón y, más ventajosamente, inferiores a 800 nm, incluso inferiores a 500 nm.

[0062] Unos objetos con estructura núcleo/corteza según la primera variante de la invención pueden ser por ejemplo unas cápsulas que comprenden una corteza de poliuretano o de poliamidas que rodean un núcleo de 15 hexadecano.

[0063] Otros objetos con estructura núcleo/corteza interesantes según la primera variante de la invención comprenden dos polímeros del mismo tipo a título de polímero de núcleo y de polímero de corteza (por ejemplo dos (met)acrilatos) con uno de los polímeros portador de agrupamientos específicos no portados por el otro polímero 20 (unos grupos flúor -F, por ejemplo). En este caso, siendo obtenida la estructura núcleo-corteza típicamente efectuando la polimerización de los monómeros correspondientes, partiendo inicialmente de un medio de polimerización que contiene únicamente los monómeros que conducen a la formación del polímero de núcleo (por ejemplo no portadores de los grupos específicos), enriqueciendo después el medio de polimerización en los monómeros conduciendo a la formación del polímero de la corteza (por ejemplo portadores de los grupos específicos). Unos objetos con estructura núcleo/corteza utilizables según el primer modo de realización pueden ser por ejemplo del tipo de los copolímeros de acrilato de butilo y de metacrilato de trifluoroetilmetilo descritos en Macromolecules, vol. 30, 123-129 (1997).

[0064] Otros objetos con estructura núcleo/corteza utilizables según la primera variante de la invención son los autoensamblajes de polímeros secuenciados con estructura dibloque que comprenden un primer bloque que presenta una afinidad para un disolvente dado vinculado a un segundo bloque que presenta una afinidad menos fuerte y, preferentemente, ninguna afinidad para dicho disolvente. Cuando estos polímeros se introducen en el seno del disolvente, este se autoensambla en forma de objeto de tipo núcleo corteza (formando los bloques que presentan una afinidad fuerte para el disolvente una capa externa que rodea un núcleo interno donde se reagrupan los bloques que presentan una afinidad menos fuerte para el disolvente). Unos ejemplos de copolímeros secuenciados que conducen a este tipo de autoasociación en medio disolvente se han descrito en particular en Langmuir, vol. 22, pp. 4534-4540 (2006) (bloque de poli(óxido de etileno)-bloque de (N,N-dietilaminoetil metacrilato) o Adv. Funct. Mater., vol. 16, pp. 1506-1514 (2006) (copolímeros secuenciados dibloques de tipo (bloque de poli(óxido de etileno))- (bloque de poli(ε-caprolactona)). Los polímeros secuenciados descritos en estos documentos se ensamblan cuando están colocados en medio disolvente para formar unos objetos que comprenden un núcleo a base de uno de los polímeros secuenciados y una corteza a base del otro polímero secuenciado.

[0065] Según una segunda variante de la invención, el núcleo de los objetos presentes en el seno de la capa interna antirreflectante de los dispositivos según la presente invención es de naturaleza inorgánica.

[0066] En el marco de esta segunda variante de la invención, el núcleo puede comprender por ejemplo o estar constituido por uno o varios de los materiales siguientes:

- un óxido mineral, especialmente de sílice o un óxido metálico
- un sulfuro metálico
- un nitruro metálico
- 55 un halogenuro metálico
 - un metal.

45

50

[0067] Más preferentemente, el núcleo inorgánico de los objetos según la segunda variante está constituido por

sílice, óxidos metálicos, sulfuros metálicos y/o metales, más preferentemente incluso sílice, óxidos metálicos (TiO2 o alúmina, especialmente) o metales (o, plata, por ejemplo).

[0068] En el marco de esta segunda variante, según un primer modo de realización, la capa (corteza) que rodea el núcleo inorgánico es una capa de polímero, pudiendo esta corteza polimérica estar preparada entonces según dos grandes vías de acceso, a saber:

(1) Los métodos denominados de tipo "grafting onto"

10 **[0069]** Según esta primera aproximación, se parte de núcleos inorgánicos preexistentes (típicamente unas partículas coloidales inorgánicas) y se inmovilizan unas cadenas poliméricas preexistentes (o unos injertos preexistentes) sobre la superficie de estos núcleos inorgánicos. Para ello, las cadenas poliméricas o injertos que se desea inmovilizar son generalmente portadores de funciones químicas aptas para crear un enlace covalente o electrostático con la superficie de los núcleos inorgánicos o con un agrupamiento presente sobre la superficie de los núcleos

[0070] Por ejemplo, se puede partir de partículas coloidales de oro y su injerto de las cadenas poliméricas portadoras de un extremo tiol, por ejemplo según el método que se ha descrito por ejemplo en J. Am. Chem. Soc., vol. 120, 12696 (1998), donde unos α -metoxi- ω -mercapto-poli(etileno glicol) se injertan sobre unas partículas de α oro

2) Los métodos denominados de tipo "grafting from"

[0071] Según esta segunda aproximación, se hacen crecer unas cadenas poliméricas a partir de partículas 25 núcleos funcionarizadas y portadoras de grupos orgánicos.

[0072] Un método ampliamente usado en este marco consiste en iniciar una polimerización a partir de núcleos inorgánicos (partículas coloidales preferentemente) modificadas en superficie por unos grupos que inician la polimerización. De manera ventajosa, los grupos funcionales introducidos sobre la superficie de los núcleos inorgánicos son unos agentes de control que permiten una reacción de polimerización radicalaria controlada de tipo ATRP. Por ejemplo, se pueden emplear unas partículas de oro funcionalizadas por unos grupos tio. Unos iniciadores de polimerización bromados pueden ser injertados por el método de intercambio de ligandos y la polimerización se puede iniciar en presencia de monómeros tales como los monómeros (met)-acrílicos (metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de etilo...) según el método descrito por ejemplo en Angew. Chem. Int. Ed., 40, 4016 (2001) o incluso en Macromol. Chem. Phys., 1941-1946 (2005). Los objetos obtenidos según el método de este segundo artículo (núcleo de oro recubierto por poli(N-isopropilacrilamida) están particularmente bien adaptados para conferir según la invención un efecto antirreflectante en el dominio del infrarrojo sobre la superficie de un sustrato.

[0073] La síntesis de corteza polimérica por ATRP puede emplearse igualmente sobre unos núcleos inorgánicos de óxidos minerales, en particular unos núcleos inorgánicos de sílice o de óxido de titanio (en forma de partículas coloidales especialmente), por ejemplo según unos procedimientos del tipo descrito en Materials Letters, Vol. 62, Issue 8-9, (2008) o en Composites Science and Technology, Vol. 66, Issue 9, July 2006.

[0074] Es igualmente posible injertar unas cadenas poliméricas sobre la superficie de objetos inorgánicos 45 preformados de manera ventajosa portadores de funciones -OH y/o -SH (partículas de oro tio-funcionalizadas por ejemplo) a partir de reacciones de policondensación (por ejemplo entre un ditiol y un diéster), ventajosamente poniendo en contacto unos objetos inorgánicos preformados portadores de funciones -OH y/o -SH con:

- unos monómeros, que constan de los agrupamientos reactivos que incluyen:

50

i) al menos un grupo que incluye un agrupamiento carbonilo $\alpha-\beta$ insaturado C=C-C=O (por ejemplo un grupo acrílico, metacrílico o acrilamida) y/o un agrupamiento tiocarbonilo $\alpha-\beta$ insaturado C=C-C=S; y/o

ii) al menos un grupo heterocíclico que comprende de 3 a 5 eslabones (preferentemente 3 ó 4 eslabones), escogido 55 entre los éteres cíclicos, los tioéteres cíclicos y los ciclos aziridínicos, siendo este grupo heterocíclico preferentemente al menos un grupo epoxi, tioepoxi o aziridina y, más preferentemente, al menos un grupo epoxi o tioepoxi; y/o

iii) al menos un grupo escogido entre los grupos isocianato -N=C=O o tioisocianato -N=C=S, y los agrupamientos trivalentes de fórmula >C=CZ-, donde Z es un grupo electroatractor (por ejemplo un grupo 4-nitrofenilo, ciano o -C=N-);

5 y

- un catalizador (C) portador de al menos una función guanidina conjugada, preferentemente portador de una función bisguanidina conjugada que responde a la fórmula (I) siguiente:

10

15

donde cada uno de los agrupamientos R1 a R7 representa, independientemente de los otros agrupamientos:

- un átomo de hidrógeno; o
- un grupo ciano -CN; o
- una cadena hidrocarbonada, saturada o insaturada, lineal o ramificada, eventualmente ciclada en su totalidad o en parte, eventualmente sustituida y eventualmente interrumpida por uno o varios heteroátomos (O, S, N, P o Si, por ejemplo) y/o por unos agrupamientos portadores de heteroátomos tales como unos carboxi, amida o carbamato (por ejemplo por unos grupos divalentes C(=O)O-, -OC(=O)-, -O-C(=O)-O-, -N-C(=O)-N-<, -N-C(=O)-N-<, -N-C(=O)-N-<, -N-C(=O)-N-<, -N-C(=O)-N-
- un grupo alquilo, alquenilo o alquinilo, lineal o ramificado, que comprende ventajosamente de 1 a 12 átomos de
 carbono, por ejemplo de 1 a 6 átomos de carbono, estando este grupo alquilo, alquenilo o alquinilo eventualmente sustituido por ejemplo por un grupo alcoxi;
 - un grupo cicloalquilo que comprende ventajosamente de 6 a 18 átomos de carbono, eventualmente sustituido por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi;
 - un grupo arilo que comprende ventajosamente de 6 a 18 átomos de carbono, eventualmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi;
 - un heterociclo, eventualmente aromático, que comprende uno o varios átomos escogidos entre S, O u N;
 - un grupo alquilarilo o arilalquilo que comprende ventajosamente de 8 a 18 átomos de carbono, donde la parte arilo se sustituye eventualmente, especialmente por un grupo alquilo o alcoxi;
 - un grupo éster, amida o carbamato; o

40

30

35

- una cadena polimérica, eventualmente portadora de otros agrupamientos guanidina (preferentemente agrupamientos guanidina conjugada, si procede).
- [0075] El catalizador empleado responde preferentemente a la fórmula siguiente:

[0076] Los núcleos inorgánicos a base de óxido metálico, de sulfuro metálico, de nitruro metálico, de halogenuro metálico o metálicos pueden estar recubiertos igualmente (encapsulados) por una corteza polimérica por cualquier
 5 método usual de síntesis en emulsión o en dispersión, en particular según los métodos de síntesis radicalaria en emulsión o en dispersión.

[0077] Más generalmente, es igualmente posible crear una corteza en emulsión especialmente por polimerización por metátesis por cualquier otro método de encapsulación adaptado, por ejemplo según el método descrito en Soft 10 Matter, vol. 2, pp. 940-949 (2006).

[0078] Según otro modo de realización interesante de la segunda variante que aplica unos núcleos de naturaleza inorgánica, la capa (corteza) que rodea el núcleo inorgánico está constituida por un material inorgánico distinto del presente en el núcleo, constituyendo este material la corteza que comprende entonces típicamente un óxido o un sulfuro. En este caso, es preferible que el núcleo esté constituido por óxido metálico, sulfuro metálico o metal.

[0079] Unos productos comerciales que poseen un núcleo y una corteza de tipo óxido metálico son comercializados, por ejemplo por la sociedad Ibu-Tech (Germany), que propone por ejemplo unas composiciones ZnO/SiO₂ cuyo tamaño global es de 40 nm con la referencia NA403.

[0080] A título de ejemplo de partículas utilizable según la invención, se pueden citar las partículas con núcleo de oro y con corteza de sílice obtenidas en el artículo publicado en el Journal of Nanoparticle Research, 8, 1083-1087 2008), por una técnica de emulsión inversa que implica la formación de micelas de NH₄AuCl₄ recubierto de una capa protectora de sílice obtenida por reducción de una sal de oro en el seno de las micelas.

20

30

[0081] Según una tercera variante de la invención, más específica, el núcleo de los objetos presentes en el seno de la capa interna antirreflectante de los dispositivos según la presente invención es una cavidad hueca, típicamente llena de aire, que tiene un índice de refracción casi igual a 1, teniendo esta cavidad unas dimensiones ventajosamente inferiores a 1 micrón y, preferentemente, superiores a 20 nm, por ejemplo entre 50 y 500 nm.

[0082] Según esta tercera variante, la capa (corteza) que rodea el núcleo está constituida típicamente por un material inorgánico. Con mayor frecuencia, los objetos presentes en el seno del revestimiento transparente son típicamente unas partículas minerales huecas, por ejemplo unas partículas huecas de sílice o de óxido mineral llamadas de tipo "hollow spheres" (es decir, «esferas huecas»), por ejemplo obtenidas por microemulsión o precipitación de partículas coloidales alrededor de agentes de texturación (denominados "templates" en inglés), especialmente según los métodos descritos en Materials Chemistry and Physics, Vol 111, Issue 1, (2008) o Materials Letters Vol. 62, Issue 24, (2008).

[0083] Los dispositivos fotovoltaicos según la presente invención pueden ser unas células fotovoltaicas aisladas que comprenden un núcleo semiconductor sobre el cual se deposita la capa interna antirreflectante (en contacto directo con el semiconductor o no), a continuación la capa de protección, tal como una placa de vidrio o una hoja polimérica, por ejemplo una hoja de PET o de ETFE (en contacto directo o no con la capa interna antirreflectante). Estas células fotovoltaicas pudiendo ser de primera generación o bien de generación posterior.

45 **[0084]** Más ventajosamente, los dispositivos según la invención pueden ser unos módulos fotovoltaicos que comprenden una asociación de varias células fotovoltaicas que comprenden un núcleo semiconductor sobre el cual se deposita la capa interna antirreflectante (en contacto directo con el semiconductor o no), generalmente yuxtapuestas, puestas en contacto eléctrico unas con otras y recubiertas por una matriz polimérica, por ejemplo una

matriz de EVA (copolímero etileno-acetato de vinilo), estando revestida esta asociación de células fotovoltaicas por una capa de protección, tal como una placa de vidrio. Las células fotovoltaicas recubiertas en la matriz polimérica pueden estar colocadas por ejemplo entre dos placas de vidrio (procedimiento bi-vidrio) o entre una placa de vidrio y un conjunto constituido por capas delgadas de polímeros (tedlar, mylar) y de aluminio (procedimiento mono-vidrio).

[0085] Diferentes aspectos y ventajas de la invención surgirán aún del ejemplo que aparece a continuación, donde se ha realizado un dispositivo fotovoltaico de tipo módulo fotovoltaico a base de 4 células fotovoltaicas recubiertas por una capa antirreflectante que comprende, a título de objetos dispersados, unas partículas híbridas sílicepoliéster, que tienen un núcleo de sílice de diámetro igual a 80 nm, recubierto por una corteza de polímero de 200 nm, partículas híbridas designadas a continuación como "material híbrido HR1".

Ejemplo 1

15

• Síntesis del material híbrido HR1

[0086] Bajo agitación enérgica, se ha formado una dispersión acuosa al 20% en masa de partículas de sílice de tamaño igual a 15 nm (Sigma Aldrich).

[0087] Manteniendo la agitación, se ha introducido en la dispersión realizada de este modo a 40 °C un silano 20 (tetrametoxisilano TMOS) a razón del 50% en masa con respecto a la masa del sílice presente en el medio de reacción, en presencia de un catalizador básico (amoníaco), después 0,6 equivalentes molar (con respecto a la cantidad de TMOS introducida) de un precursor dihidroxilado disuelto en etanol (destinado a mejorar «el enganche» de la capa polimérica sobre el núcleo de sílice).

25 **[0088]** El precursor dihidroxilado empleado se ha preparado efectuando una mezcla equimolar de isocianatopropiltrietoxisilano y de dietanolamina, en presencia de dilaurato de dibutil-estaño, a una temperatura de 50 °C. A continuación se ha añadido a este medio de reacción trimetilolpropano (TMP) y dimetilsuccinato (DMS), cada uno a razón de 8 equivalentes molares con respecto al TMOS.

30 **[0089]** Se ha dejado evolucionar el medio durante algunos minutos, después se han evaporado al vacío los disolventes presentes (agua y etanol), a 95 °C. Se han obtenido así unas partículas de sílice de tamaño casi igual a 80 nm.

[0090] Se ha introducido a continuación en el medio, a 40 °C y a alto vacío (-1 bar), un catalizador bisguanidino 35 que responde a la siguiente fórmula:

[0091] La introducción de este catalizador ha comportado una policondensación del TMP y del DMS presentes en 40 el medio de reacción, por lo que se ha creado una corteza polimérica (de tipo poliéster) alrededor de las partículas de sílice.

[0092] La estructura de tipo núcleo corteza obtenida de este modo se ha modificado a continuación para volverla dispersable (en el agua o los monómeros). A tal efecto, se ha conducido una funcionalización de la superficie de los objetos obtenidos por unas funciones metacrilatos, añadiendo a las partículas obtenidas metacrilato de metilo, a razón de 1,2 equivalente molar con respecto al TMP (a 40 °C y al vacío de -1 bar).

[0093] Al final de estos tratamientos diferentes, se ha obtenido el material híbrido HR1, en forma de un polvo que

comprende unas partículas híbridas sílice-poliéster, que tienen un núcleo de sílice de diámetro igual a 80 nm, recubierto por una corteza de polímero de 200 nm.

Síntesis de las células fotovoltaicas

25

40

[0094] Cada una de las células fotovoltaicas se ha preparado del siguiente modo:

depósito de una capa de SiN y metalización

- 10 [0095] Un tramo (oblea) de silicio monocristalino de dimensiones iguales a 125 mm x 125 mm y de grosor igual a 200 micrones se ha recortado en un monocristal, sumergido en un baño de potasa a 80 °C (para suprimir los defectos de superficie), después aclarado en un baño de agua destilada. A continuación se ha realizado un dopaje de silicio por difusión de fósforo colocando el tramo en un horno llevado a 850 °C en presencia de POCl₃ y de oxígeno. A continuación de este tratamiento, el tramo se ha sumergido en un baño de ácido fluorhídrico.
 - **[0096]** Una capa de SiN se ha depositado a continuación sobre el tramo preparado de este modo, según un procedimiento de PECVD directo, a una frecuencia de 40 kHz, a 450 °C, en presencia de NH₃ y SiH₄, por lo que se ha formado una capa de SiN de 80 nm de grosor y que tiene un índice de refracción de 2,05.
- 20 **[0097]** Una metalización de superficie se ha realizado formando por serigrafía unas pistas metálicas sobre la capa de SiN (contactos delanteros) y sobre la cara del silicio no recubierta por SiN (contactos traseros). Estas pistas metálicas se han formado depositando una pasta de plata, llevándola después a 850 °C.

depósito de una capa antirreflectante según la invención que comprende el material híbrido HR1

- [0098] Una capa antirreflectante según la invención se ha depositado a continuación sobre la capa de SiN según un procedimiento suelo-gel que aplica el protocolo que aparece más abajo.
- [0099] En un matraz, a temperatura ambiente (25 °C), se han mezclado 0,340 g de agua destilada, 6,053 g de 30 etanol y 30 mg de ácido clorhídrico (37%), comercializado por Sigma Aldrich con la referencia 310331, después se ha añadido una mezcla de 1,446 g de TMOS (tetrametilortosilicato de pureza igual al 99% comercializado por Sigma Aldrich con la referencia 218472) y 0,076 g de MPTS (3-(metacriloxi)propiltrimetoxisilano, de pureza igual al 97% comercializado por ABCR con la referencia AB117674).
- 35 [0100] El matraz se ha obturado y se ha dejado reaccionar la mezcla a temperatura ambiente (25 °C) y bajo agitación durante 4 h.
 - **[0101]** A continuación se ha añadido al medio de reacción una solución que contiene 0,152 g del material híbrido sílice-poliéster HR1 precitado, disuelto en una mezcla de 0,038 g de agua destilada y 0,673 g de etanol absoluto.
 - [0102] El medio obtenido de este modo se ha dejado bajo agitación a temperatura ambiente (25 °C) durante 1 h, después se ha conservado a temperatura ambiente durante 20 h.
- [0103] El depósito de esta composición sobre la célula de silicio recubierta de SiN se ha realizado según la técnica de recubirmiento por inmersión (dip-coating). Para ello, la célula de silicio recubierta de SiN se ha limpiado previamente con etanol y protegida al nivel de sus pistas eléctricas por un adhesivo desprendible (adhesivo F/LB, ATP Adhesive Systems).
- [0104] El depósito de la capa antirreflectante se ha efectuado sumergiendo totalmente la célula en la composición, 50 retirándola después progresivamente fuera de la composición a una velocidad lineal de 2 mm/s, por lo cual se ha obtenido un revestimiento continuo, homogéneo y transparente sobre la superficie de la capa de SiN depositada anteriormente.
- [0105] La célula provista del depósito realizado de este modo se ha colocado a continuación en un horno durante 55 2 horas a 120 °C.
 - **[0106]** Se ha obtenido así el depósito, sobre la superficie de la célula, de una capa de revestimiento que tiene un grosor del orden de 350 nm.

Síntesis del módulo fotovoltaico

30

[0107] Las 4 células fotovoltaicas, casi idénticas, realizadas en las condiciones descritas más arriba se han empelado para sintetizar un módulo fotovoltaico.

[0108] Para ello, tras la retirada del adhesivo desprendible que recubre los contactos eléctricos, las células se han depositado de lado a lado (en cadena) sobre una hoja de aluminio y conectadas entre sí eléctricamente. Una hoja de EVA (hoja de grosor igual a 0,5 mm comercializada por la sociedad Whenzhou Longwan Plastic Additives Co., Ltd.) se ha depositado sobre el sistema formado de este modo, después se ha depositado una hoja de vidrio sobre el 10 conjunto.

[0109] La estructura multicapa del conjunto formado de este modo se ha laminado en el seno de un laminador que comprende una cavidad separada por una membrana deformable en dos partes a saber (i) una parte baja que consta a título de plano de base de una resistencia de calentamiento; y (ii) una cámara superior. Para ello, el conjunto formado por las cuatro células depositadas sobre la hoja de aluminio y recubierta por la hoja de EVA y la hoja de vidrio se ha introducido en la cámara inferior, sobre la resistencia de calentamiento llevada a una temperatura de 100 °C y a presión atmosférica, con una depresión (0,1 mmHg) creada en la cámara superior en el momento de la introducción del conjunto. A continuación, la cámara inferior se ha puesto en depresión (0,1 mmHg) durante 5 minutos, adhiriéndose la membrana deformable sobre la hoja de vidrio y aplastando por ello la hoja de polímero llevada a 100 °C. Tras volver a colocar bajo presión atmosférica la cámara inferior del laminador, el módulo realizado se ha retirado del laminador y se ha llevado a 156 °C en un horno durante 15 minutos de forma que se realice su reticulación.

[0110] Con fines de comparación, un módulo testigo se ha realizado en exactamente las mismas condiciones que 25 el módulo descrito más arriba, con como única diferencia que no se ha depositado ninguna capa antirreflectante según la invención, a base del material híbrido HR1.

[0111] El módulo según la invención presenta unas propiedades netamente mejoradas en comparación con el módulo testigo.

Ejemplo 2: aplicación del revestimiento antirreflectante antes de la metalización de superficie de las células fotovoltaicas

[0112] Las células fotovoltaicas se preparan de la misma forma que según la descripción del ejemplo 1. Un tramo (oblea) de silicio monocristalino de dimensiones iguales a 125 mm x 125 mm y de grosor igual a 200 micrones se ha recortado en un monocristal, sumergido en un baño de potasa a 80 °C (para suprimir los defectos de superficie), después aclarado en un baño de agua destilada. A continuación se ha realizado un dopaje de silicio por difusión de fósforo colocando el tramo en un horno llevado a 850 °C en presencia de POCl₃ y de oxígeno. A continuación de este tratamiento, el tramo se ha sumergido en un baño de ácido fluorhídrico.

[0113] Una capa de SiN se ha depositado a continuación sobre el tramo preparado de este modo, según un procedimiento de PECVD directo, a una frecuencia de 40 kHz, a 450 $^{\circ}$ C, en presencia de NH₃ y SiH₄, por lo que se ha formado una capa de SiN de 80 nm de grosor y que tiene un índice de refracción de 2,05.

45 **[0114]** Una capa antirreflectante según la invención se ha depositado a continuación sobre la capa de SiN según un procedimiento suelo-gel que aplica el protocolo que aparece más abajo.

[0115] En un matraz, a temperatura ambiente, se han mezclado 70 g de etanol con 10 g de una solución coloidal de óxido de silicio SiO₂. Esta solución es una dispersión acuosa al 40% en peso de partículas de SiO₂ de tamaño 20 nm, comercializada por Alfa Aesar. Después, se ha añadido una mezcla de 72,857 g de etanol y de 17,143 g del barniz suelo-gel descrito en el ejemplo 1. Esta mezcla se ha agitado durante 3 h, a temperatura ambiente (25 °C). A continuación se han añadido al medio de reacción 90 g de butanol y se ha agitado todo 1 h.

[0116] El depósito de esta composición sobre la célula de silicio recubierta de SiN se ha realizado según la técnica de inmersión (dip-coating). Para ello, la célula de silicio recubierta de SiN se ha limpiado previamente con etanol y protegida al nivel de su cara trasera por un adhesivo desprendible (adhesivo F/LB, ATP Adhesive Systems). El depósito de la capa antirreflectante se ha efectuado sumergiendo totalmente la célula en la composición, retirándola después progresivamente fuera de la composición a una velocidad lineal de 2 mm/s, por lo cual se ha obtenido un revestimiento continuo, homogéneo y transparente sobre la superficie de la capa de SiN depositada anteriormente.

- [0117] La célula provista del depósito realizado de este modo se ha colocado a continuación en un horno durante 1 hora a 120 °C.
- 5 **[0118]** Se ha obtenido así el depósito, sobre la superficie de la célula, de una capa de revestimiento que tiene un grosor del orden de 150 nm.
- [0119] Una metalización de superficie se ha realizado a continuación formando por serigrafía unas pistas metálicas sobre la capa de SiN (contactos delanteros) y sobre la cara del silicio no recubierta por SiN (contactos traseros).

 10 Estas pistas metálicas se han formado depositando una pasta de plata, llevándola después a 850 °C.
 - [0120] La síntesis del módulo fotovoltaico se finaliza como se describe en el ejemplo 1 y el módulo según la invención presenta unas propiedades eléctricas mejoradas en comparación con el módulo testigo.
- 15 Ejemplo 3: la capa antirreflectante de la invención se puede depositar igualmente sobre la hoja de vidrio depositada en la superficie de los módulos fotovoltaicos
- **[0121]** Se deposita por dip coating, a una velocidad de 1,4 mm/s, una mezcla del barniz suelo-gel citado en el ejemplo 2 y de disolvente etanol (a 10 g del barniz descrito en el ejemplo 2 se han añadido 16 g de etanol). La capa 20 antirreflectante, resultante de la presente invención se seca a continuación durante 2 horas a 120 °C.
 - **[0122]** La hoja de vidrio barnizada de este modo se deposita a continuación sobre un módulo fotovoltaico, realizado según la descripción del ejemplo 1. Este módulo presenta unas propiedades netamente mejoradas en comparación con el módulo testigo.
 - Ejemplo 4: capa antirreflectante sobre un módulo fotovoltaico flexible.

25

- [0123] La capa antirreflectante de la presente invención se ha utilizado sobre un módulo solar flexible. Sobre una película de PET (polietileno tereftalato) flexible, un barniz duro de tipo polisiloxano se deposita por dip coating a 2,5 mm/s, estando protegida una de las caras de la película. Este barniz duro está suministrado por la sociedad Gaematech, bajo la gama Mexmer. Este barniz duro se seca durante 1 h a 120 °C, en un horno por convección forzada.
- [0124] La capa antirreflectante de la presente invención, descrita en el ejemplo 3 (barniz suelo-gel del ejemplo 1 35 diluido en etanol), se deposita a continuación por dip coating a una velocidad de 1,8 mm/s y se seca 1 h a 120 °C.
- [0125] Esta película de PET barnizada se deposita a continuación sobre un módulo dólar flexible clásico, estando colocada la cara barnizada por ensamblaje antirreflectante contra el módulo. El contacto entre el módulo y la película de PET tratado se realiza por una fina capa de isopropanol, que al secarse permite un contacto entre el PET tratado y el módulo fotovoltaico. Con fines de comparación, un módulo testigo se realiza en las mismas condiciones que el módulo descrito anteriormente, con como única diferencia que la película de PET no ha sido barnizada por la capa antirreflectante (suelo-gel).
- [0126] El módulo flexible según la invención presenta unas propiedades eléctricas mejoradas en comparación con 45 el módulo testigo.

Ejemplo 5: capa antirreflectante sobre la lente de un sistema solar con concentración (CPV)

- **[0127]** Se ha realizado el montaje de sistemas fotovoltaicos con concentración (CPV). Estos sistemas se 50 componen de dos partes:
 - La primera es una lente plana-convexa de vidrio soda-cálcica que garantiza un factor de concentración de 500x
- La segunda parte está compuesta por un ensamblaje con triple unión suministrada por Spectrolab, colocada en el 55 plano focal de la lente
 - **[0128]** Una lente se ha tratado de este modo antirreflectante aplicando el barniz suelo gel descrito en el ejemplo 2. Se ha tratado la lente en sus dos caras por dip-coating según la siguiente secuencia:

- 1) Limpieza:
- Inmersión en un baño de lejía ácida equipado con generadores de ultrasonidos
- 5 Aclarado en 2 baños sucesivos de agua corriente, a continuación de agua desmineralizada
 - Secado durante 3 minutos en un baño de aire caliente impulsado.
 - 2) Barnizado por dip-coating:

10

- La lente se sumerge en un baño que contiene el barniz suelo-gel descrito en el ejemplo 2 y mantenido a 20 °C baño, después se retira a una velocidad constante de 2 mm/s. Tras 5 minutos a temperatura ambiente, se cuece a 120 °C durante 1 hora.
- 15 **[0129]** A continuación se realiza un módulo CPV testigo a partir de una lente no tratada y un módulo CPV prueba a partir de una lente tratada.

[0130] Estos dos módulos se colocan a continuación en el exterior en tiempo soleado e iluminados en condiciones de radiación solar directa. Se han medido los rendimientos eléctricos y ópticos de dos módulos. Los resultados se 20 registran en la tabla que se muestra a continuación:

	Medidas	
	Potencia luminosa (en	Potencia eléctrica (en
	%)	%)
Lente no tratada	80,45	79,73
Lente tratada	84,37	83,80

REIVINDICACIONES

- Dispositivo fotovoltaico que comprende:
- un material semiconductor apropiado para garantizar un efecto fotovoltaico cuando está sometido a una radiación 5 electromagnética;
- una capa antirreflectante, transparente con respecto a dicha radiación electromagnética garantizando el efecto fotovoltaico, conteniendo esta capa antirreflectante, en el estado dispersado, unos objetos de dimensiones inferiores a 5 micrones, preferentemente inferiores a 2 micrones, comprendiendo dichos objetos al menos dos zonas 10 constituidas por dos sustratos diferentes, transparentes con respecto a dicha radiación electromagnética y que tienen unos índices de refracción distintos, a saber:
 - un núcleo que tiene un primer índice de refracción nC; y
- 15 una capa que rodea el núcleo, denominada corteza, que tiene un segundo índice de refracción n_E, distinto del índice de refracción n_C del núcleo, estando comprendida la relación de las dimensiones del núcleo a las dimensiones del conjunto núcleo/corteza entre 1:1,5 y 1:5.
 - 2. Dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 1, que comprende:

20

45

55

- un material semiconductor apropiado para garantizar un efecto fotovoltaico;
- una capa protectora de dicho material semiconductor; y
- 25 entre el material semiconductor y la capa protectora, una capa interna antirreflectante, transparente con respecto a dicha radiación electromagnética garantizando el efecto fotovoltaico, conteniendo esta capa interna antirreflectante, en el estado dispersado, unos objetos de dimensiones inferiores a 5 micrones, preferentemente inferiores a 2 micrones, comprendiendo dichos objetos al menos dos zonas constituidas por dos sustratos diferentes, transparentes con respecto a dicha radiación electromagnética y que tienen unos índices de refracción distintos, a 30 saber:
 - un núcleo que tiene un primer índice de refracción n_C; y
- una capa que rodea el núcleo, denominada corteza, que tiene un segundo índice de refracción n_E, distinto del 35 índice de refracción n_C del núcleo, estando comprendida la relación de las dimensiones del núcleo a las dimensiones del conjunto núcleo/corteza entre 1:1,5 y 1:5.
- 3. Dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 1, que comprende un sistema solar con concentración equipado por una lente, donde la capa antirreflectante se aplica sobre una cara o sobre las dos caras de la lente, en 40 contacto directo o indirecto con la superficie correspondiente de la lente.
 - 4. Dispositivo fotovoltaico según una de las reivindicaciones de 1 a 3, donde los objetos presentes en el estado dispersado en el seno de la capa interna antirreflectante tienen unas dimensiones inferiores a 1 micrón, preferentemente inferiores a 500 nm.

5. Dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 2 o la reivindicación 2 junto con la reivindicación 4, donde la capa protectora es una hoja de vidrio o una hoja polimérica preferentemente a base de PET o de ETFE.

- 6. Dispositivo fotovoltaico según una de las reivindicaciones 2 y 5, o la reivindicación 2 junto con la 50 reivindicación 4, donde la capa protectora se deposita sobre una subcapa polimérica, tal como una matriz de EVA y donde la capa interna antirreflectante está entre el material semiconductor y la subcapa polimérica.
 - 7. Dispositivo fotovoltaico según una de las reivindicaciones de 1 a 6, donde la capa antirreflectante tiene un grosor comprendido entre 10 nm y 1 micrón.
 - 8. Dispositivo fotovoltaico según una de las reivindicaciones de 1 a 6, donde la capa antirreflectante tiene un grosor comprendido entre 50 nm y 500 nm.
 - 9. Dispositivo fotovoltaico según una de las reivindicaciones 2 y 5, o la reivindicación 2 junto con la

reivindicación 4" donde la capa protectora está provista además de un revestimiento antirreflectante.

- 10. Dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 9, donde el revestimiento antirreflectante depositado sobre la capa protectora es un revestimiento transparente, monocapa o multicapa, que contiene, en el estado
 5 dispersado, unos objetos de dimensiones inferiores a 5 micrones, comprendiendo dichos objetos al menos dos zonas constituidas por dos sustratos diferentes, transparentes con respecto a dicha radiación electromagnética y que tienen unos índices de refracción distintos, a saber:
 - un núcleo que tiene un primer índice de refracción n'c; y

- una capa que rodea el núcleo, denominada corteza, que tiene un segundo índice de refracción n'_E, distinto del índice de refracción n'_C del núcleo, donde la relación de las dimensiones del núcleo a las dimensiones del conjunto núcleo/corteza está comprendida entre 1:1,5 y 1:5.
- 15 11. Dispositivo fotovoltaico según una de las reivindicaciones de 1 a 10, donde el dispositivo es un módulo fotovoltaico.
- Utilización de un material transparente con respecto a la radiación electromagnética, que contiene, en el estado dispersado, unos objetos de dimensiones inferiores a 5 micrones, preferentemente inferiores a 2 micrones,
 comprendiendo dichos objetos al menos dos zonas constituidas por dos sustratos diferentes, transparentes con respecto a dicha radiación electromagnética y que tienen unos índices de refracción distintos, a saber:
 - un núcleo que tiene un primer índice de refracción nc; y
- 25 una capa que rodea el núcleo, denominada corteza, que tiene un segundo índice de refracción n_E, distinto del índice de refracción n_C del núcleo, estando comprendida la relación de las dimensiones del núcleo a las dimensiones del conjunto núcleo/corteza entre 1:1,5 y 1:5,
- para formar una capa antirreflectante para un dispositivo fotovoltaico, siendo esta capa transparente con respecto a 30 la radiación electromagnética que garantiza el efecto fotovoltaico.