

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 604**

51 Int. Cl.:

H01L 51/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2010 E 10727791 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015 EP 2441101**

54 Título: **Dispositivo de heterounión p-n de estado sólido**

30 Prioridad:

08.06.2009 GB 0909818

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.10.2015

73 Titular/es:

**ISIS INNOVATION LIMITED (100.0%)
Ewert House Ewert Place
Summertown, Oxford OX2 7SQ, GB**

72 Inventor/es:

SNAITH, HENRY, J.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 549 604 T3

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

Dispositivo de heterounión p-n de estado sólido

5 La presente invención se refiere a una heterounión p-n de estado sólido y a su uso en dispositivos optoelectrónicos, en particular en células solares sensibilizadas por colorantes de estado sólido (SDSC) y a los correspondientes dispositivos sensores de luz.

10 La unión de un material semiconductor de tipo n (conocido como transportador de electrones) con un material semiconductor de tipo p (conocido como transportador de huecos) es quizás la estructura más fundamental en la electrónica moderna. Esta denominada "heterounión p-n" forma la base de los más modernos diodos, transistores y dispositivos relacionados, incluidos dispositivos optoelectrónicos tales como diodos emisores de luz (LED), células fotovoltaicas, y fotosensores electrónicos.

15 Una comprensión de la necesidad apremiante para garantizar el suministro futuro de energía sostenible ha llevado a un gran interés reciente en productos fotovoltaicos (PV). Las células solares basadas en semiconductores convencionales son razonablemente eficientes a la hora de convertir la energía solar en energía eléctrica. No obstante, en general se acepta que son necesarias reducciones más importantes en los costes para permitir la adopción generalizada de generación de electricidad solar, en particular a mayor escala. Las células solares sensibilizadas por colorantes (DSC) ofrecen una solución prometedora a la necesidad de productos fotovoltaicos de gran superficie y bajo coste. Normalmente, las DSC están compuestas de TiO_2 mesoporoso (transportador de electrones) sensibilizado con un colorante molecular de absorción de luz, que a su vez está en contacto con un medio transportador de huecos con actividad redox. La fotoexcitación del sensibilizador da lugar a la transferencia (inyección) de electrones desde el colorante excitado hacia la banda de conducción del TiO_2 . Estos electrones fotogenerados posteriormente son transportados y recogidos en el ánodo. El colorante oxidado se regenera mediante la transferencia de huecos hacia el medio con actividad redox, con los huecos que se transportan a través de este medio hacia el cátodo.

20 Las DSC más eficientes están compuestas de TiO_2 en combinación con un electrolito líquido con actividad redox. Las que incorporan un par redox de yoduro/triyoduro en un disolvente volátil pueden convertir por encima del 12% de la energía solar en energía eléctrica. No obstante, esta eficiencia está lejos de ser óptima. Incluso la combinación de sensibilizador/electrolito más eficaz que usa un complejo de rutenio con un par redox de yoduro/triyoduro sacrifica 600 mV aproximadamente para conducir la regeneración de colorante/reacción de oxidación de yoduro. Por otra parte, dichos sistemas están optimizados para funcionar con sensibilizadores que predominantemente absorben en la región visible del espectro, perdiendo así una fotocorriente y una conversión energética importantes. Incluso en las DSC basadas en electrolitos líquidos mejor optimizadas, los fotones que no se absorben entre 600 y 800 nm suponen una pérdida equivalente a 7 mA/cm^2 de fotocorriente en condiciones de pleno sol. Otros problemas con el uso de electrolitos líquidos son que éstos son corrosivos y con frecuencia son propensos a fugas, factores que se vuelven particularmente problemáticos para instalaciones a mayor escala o durante periodos de tiempo más prolongados.

45 Los trabajos más recientes se han centrado en crear electrolitos en gel o de estado sólido, o sustituir completamente el electrolito con un transportador de huecos molecular de estado sólido que sea mucho más atractivo por su durabilidad y para el procesamiento gran escala. De estas alternativas, el uso de un transportador de huecos molecular parece ser la más prometedora. A pesar de que estas DSC de estado sólido (SDSC) son un concepto probado, las más eficientes solo convierten apenas por encima del 5% de la energía solar en energía eléctrica utilizable. Aún hay un largo camino por recorrer para la eficiencia de las células basadas en líquido y requerirá una mayor optimización antes de que las SDSC se puedan convertir en una perspectiva comercial viable en aplicaciones rutinarias.

50 Una estrategia que se ha investigado para mejorar la eficiencia de las DSC de estado sólido es bajar la banda de conducción del óxido para permitir una transferencia de electrones más eficiente desde sensibilizadores de "baja separación de bandas", permitiendo una mayor amplitud de captación de luz solar. Si por ejemplo, la transferencia de electrones desde un colorante excitado plantea problemas con el TiO_2 , entonces esto se debe resolver en cierta medida con el uso de un material que tenga una banda de conducción más baja puesto que es energéticamente más favorable para facilitar la rápida transferencia de electrones.

60 Previamente, se han investigado diversos materiales semiconductores, incluyendo el SnO_2 , para su uso en DSC a base de electrolitos líquidos y algunos, incluyendo el SnO_2 , han demostrado cierto grado de éxito, aunque aún no se ha igualado la eficiencia de los dispositivos fabricados con materiales de TiO_2 de tipo n. No obstante, existe una carencia notable en la bibliografía publicada con respecto al uso de transportadores de electrones de SnO_2 en dispositivos de unión p-n de estado sólido. En particular, aunque varios autores han publicado divulgaciones generalizadas proponiendo las SDSC formadas a partir de una serie de materiales genéricos (a veces incluso mencionando el SnO_2) como transportadores de electrones de tipo n (véase, por ejemplo, patente EP 1176646), aún no se ha presentado un ejemplo funcional de una SDSC basada en SnO_2 que incorpore un transportador de huecos orgánico (SDSC orgánica). En su trabajo para mejorar la eficacia de conversión de las SDSC, los presentes

- inventores ahora han investigado el efecto de modificar el material semiconductor de tipo n y pueden haber establecido una causa probable para este vacío aparente en la técnica presentada; las SDSC basadas en SnO₂ de este tipo simplemente no funcionan. Cuando se usan en DSC orgánicas de estado sólido en lugar de TiO₂, los dispositivos de SnO₂ generan una fotocorriente mínima, produciendo unas eficiencias de conversión de energía solar en energía eléctrica de solo una fracción del 0,1%. Este resultado se ilustra en la Figura 7 a continuación. En consecuencia, es probable que si con anterioridad se ha creado alguno de esos dispositivos, simplemente ha sido abandonado como no funcional. Por consiguiente, no hay ninguna divulgación conocida de ninguna SDSC orgánica funcional basada en SnO₂.
- 5
- 10 Sirimanne et al. (*Physica Status Solidi (B)*, vol. 245, núm. 9, septiembre de 2008, pp. 1828-1833) y Perera et al. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, vol. 76, 1 de enero de 2003, pp. 659-662) describen cada uno DSC que comprenden un material de SnO₂ de tipo n revestido con una capa de "barrera". No obstante, ninguno de los documentos desvela una SDSC que comprenda un material orgánico de tipo p o una capa de revestimiento intermedia como se describe en el presente documento.
- 15
- 20 No obstante, animados por las ventajas potenciales de la banda de conducción más baja en el SnO₂, los presentes inventores han investigado la causa de esta eficiencia notablemente baja suministrada por las SDSC orgánicas basadas en SnO₂ y han intentado diversas modificaciones mediante las cuales esto se podría abordar. Como resultado de este trabajo, los presentes inventores de forma sorprendente han establecido que un revestimiento muy delgado de un material con una separación de bandas muy alta (es decir, aislante) en la superficie del material de SnO₂ de tipo n es suficiente para hacer que sean viables las SDSC basadas en SnO₂ antes ineficaces, y de hecho es suficiente para proporcionar una eficiencia de conversión de luz global que es casi tan grande como la proporcionada por las SDSC basadas en TiO₂.
- 25
- 30 En un primer aspecto, la presente invención por tanto proporciona una heterounión p-n de estado sólido de acuerdo con la reivindicación 1. Preferentemente, la unión estará sensibilizada a la luz mediante el uso de al menos un material sensibilizador adecuado tal como un colorante y/o un "punto cuántico". La unión comprenderá un material sólido de tipo p (transportador de huecos) en forma de compuesto orgánico molecular (opcionalmente amorfo).
- 35
- 40 Las heterouniones p-n de estado sólido de la presente invención son adecuadas en particular para su uso en células solares, fotodetectores y otros dispositivos optoelectrónicos. En un segundo aspecto, la presente invención proporciona por tanto un dispositivo optoelectrónico que comprende al menos una heterounión p-n de estado sólido de la invención.
- 45
- 50 En un aspecto adicional correspondiente, la presente invención además proporciona el uso de SnO₂ mesoporoso de acuerdo con la reivindicación 10.
- 55
- 60 En otro aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para la fabricación de una heterounión p-n de estado sólido que comprende: la formación de una capa de material semiconductor de tipo n que comprende SnO₂ mesoporoso que tiene al menos un revestimiento superficial de un material con una separación de bandas superior al SnO₂, opcional y preferentemente el revestimiento de dicho material de tipo n con un material de sensibilización a la luz tal como un colorante y/o un "punto cuántico", y la puesta en contacto de dicho material de tipo n con un material orgánico semiconductor de tipo p de estado sólido, en el que dicha heterounión p-n de estado sólido es una heterounión p-n de estado sólido orgánico como se describe en el presente documento y en la que dicho material de tipo p (transportador de huecos) es un compuesto orgánico molecular, y/o un semiconductor orgánico polimérico. Las rutas típicas por las cuales se pueden generar el SnO₂ que tiene al menos un revestimiento superficial de un material con una separación de bandas superior al SnO₂ incluyen la sinterización de una capa de partículas finas de SnO₂ seguido de revestimiento superficial de la capa sinterizada, el revestimiento superficial de las partículas finas de SnO₂, seguido de la sinterización de una capa de las partículas de SnO₂ revestidas.
- 65
- 70 En el presente documento también se describe una heterounión p-n de estado sólido formada o que se puede formar mediante cualquiera de los métodos descritos en el presente documento y dispositivos optoelectrónicos tales como células fotovoltaicas y dispositivos sensibles a la luz que comprenden al menos una de dichas heterouniones.
- 75
- 80 El funcionamiento de una DSC depende inicialmente de la captación de energía de la luz solar en forma de captura de fotones solares por un sensibilizador (normalmente un colorante o "punto cuántico"). El efecto de la absorción de luz es promocionar un electrón hacia un nivel de energía superior en el sensibilizador. Este electrón excitado eventualmente volverá a decaer a su estado fundamental, pero en una DSC, el material de tipo n que se encuentra muy próximo al sensibilizador proporciona una vía alternativa (más rápida) para que el electrón abandone su estado excitado, es decir, mediante la "inyección" en el material semiconductor de tipo n. Esta inyección produce una separación de cargas, con lo que el semiconductor de tipo n ha ganado una carga neta negativa y el colorante una carga neta positiva. Puesto que ahora el colorante se encuentra cargado, no puede absorber un fotón adicional hasta que se "regene" y esto se produce al pasar la carga positiva ("hueco") al material semiconductor de tipo p de la unión (el "transportador de huecos"). En un dispositivo de estado sólido, este transportador de huecos se encuentra en contacto directo con el material colorante, mientras que en las fotocélulas electrolíticas sensibilizadas por colorante más comunes, un par redox (normalmente yoduro/triyoduro) sirve para regenerar el colorante y pasa el

"hueco" al material de tipo p. Una vez que el electrón se ha pasado al material de tipo n, debe ser transportado a otra parte, con su carga contribuyendo a la corriente generada por la célula solar.

5 A pesar de que lo anterior es un resumen simplificado del funcionamiento ideal de una DSC, existen ciertos procesos que se producen en cualquier dispositivo práctico en competición con estas etapas deseadas y que funcionan reduciendo la conversión de la luz solar en energía eléctrica útil. El decaimiento del sensibilizador a su estado fundamental se ha indicado anteriormente, pero además de ello, existe una tendencia natural de dos cargas separadas de signo opuesto a recombinarse. Esto se puede producir por el retorno del electrón hacia un nivel de energía inferior del sensibilizador, o por recombinación del electrón directamente procedente del material de tipo n para inactivar el hueco del material de tipo p. En una DSC electrolítica, además se da la oportunidad de que un electrón separado abandone la superficie del material de tipo n y reduzca directamente el complejo redox de yoduro/yoduro. Evidentemente, cada una de estas vías en competición produce la pérdida de corriente potencialmente útil y así una reducción en la eficiencia en la conversión de energía en la célula.

15 En la Figura 1 anexa se proporciona un diagrama esquemático que indica algunas de las etapas clave en la generación de energía eléctrica a partir de una DSC.

20 A pesar de que en general es ventajoso que cada etapa del proceso de transferencia de carga sea tan rápida como sea posible, los presentes inventores creen que en algunos casos la velocidad de las vías competitivas descritas anteriormente puede estar relacionada con la velocidad de una transferencia de carga deseable. Así, un incremento en la velocidad de una etapa deseable puede producir otro enlace deseable en la cadena superada por la recombinación acelerada de carga resultante. Sin querer estar limitados por la teoría, esto es lo que creen los inventores para explicar el notable mal comportamiento de las SDSC formadas con semiconductores de SnO₂ de tipo n "desnudos".

25 Las velocidades de muchas de las etapas de transferencia de carga en un dispositivo optoelectrónico de tipo DSC dependen enormemente del entorno en el que se mantienen los materiales relevantes. Por ejemplo, aunque la etapa de "inyección" de transferencia de un electrón excitado desde un sensibilizador al material de tipo n es esencialmente cuantitativa en las DSC basadas en electrolito, en dispositivos de estado sólido esta etapa es relativamente lenta y una proporción significativa de los electrones se inactivan por otras vías antes de que se puedan transferir a un material de tipo n convencional basado en TiO₂. No obstante, el SnO₂ tiene una banda de conducción más profunda que el TiO₂, y en principio debería facilitar una transferencia de electrones más eficiente desde las moléculas de colorante fotoexcitadas. No obstante, como se ha descrito anteriormente, la eficiencia real de dichos dispositivos es notablemente baja y los inventores postulan que esto se debe a recombinaciones competidoras de carga. Específicamente, la carga transferida al material de SnO₂ se recombinará mucho más rápidamente en la SDSC puesto que éste es un único proceso electrónico. En la DSC basada en electrolitos, la recombinación es un proceso muy lento debido a múltiples etapas en la regeneración y recombinación de colorante.

40 No obstante, de forma totalmente inesperada, los presentes inventores han establecido que un revestimiento superficial delgado de un material de alta separación de banda/límite elevado de separación de bandas (aislante), sobre la superficie del semiconductor de SnO₂ de tipo n puede reducir enormemente esta recombinación rápida en el material de SnO₂. Esto está en contradicción directa con los estudios previos que se han realizado usando DSC basadas en electrolitos, que indican que a pesar de que una capa aislante podría reducir la recombinación relativamente lenta con el electrolito redox, una capa suficientemente gruesa para hacer que cualquier reducción útil en la recombinación en una molécula (tal como un colorante o un transportador de huecos molecular) esencialmente impediría la inyección del electrón excitado desde el colorante hacia el material de tipo n. Por ejemplo, Green et al. (J. Phys Chem. B 109, 12.525 a 12.533, 2005) afirman que "se ha demostrado que la adición de capas de bloqueo de MgO es eficaz en la reducción de las pérdidas de recombinación hacia el electrolito redox, pero se ha comprobado que son incapaces de retardar la dinámica de recombinación hacia el catión colorante" (véase resumen). Green et al., también llegan a la conclusión de que con el uso de capas aislantes sobre SnO₂ será "muy difícil" lograr dispositivos superiores al TiO₂.

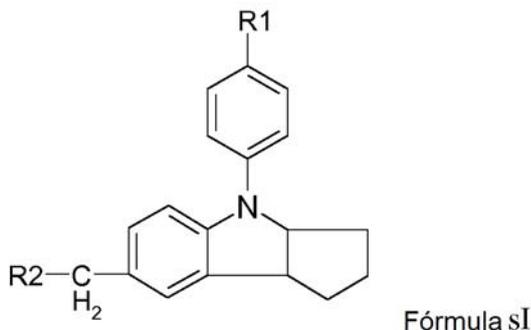
55 Así, aunque los trabajos previos en este campo indican que los revestimientos de alta separación de bandas no son beneficiosos a la hora de evitar la recombinación con el catión colorante, los presentes inventores ahora han desarrollado SDSC que tienen un semiconductor de tipo n de SnO₂ revestido con un material de alta separación de bandas que tiene una eficiencia de conversión total global más de 30 veces superior a la del equivalente no revestido, y en algunos casos rivaliza con la de las SDSC basadas en TiO₂ más eficientes y mejor optimizadas. Las heterouniones p-n de la invención, así como las usadas dentro o generadas por aspectos alternativos de la invención, preferentemente son sensibles a la luz y como tales preferentemente incorporan al menos un material de sensibilización a la luz. Dichos materiales de sensibilización a la luz pueden ser colorantes, puntos cuánticos, o cualquier material que genere una excitación electrónica como resultado de la absorción de fotones.

65 Los materiales de sensibilización a la luz usados más habitualmente en DSC son colorantes orgánicos o complejados a metales, y han sido ampliamente presentados en la técnica y el experto en la materia conocerá muchos sensibilizadores existentes, todos ellos que son adecuados en todos los aspectos apropiados de la invención y en consecuencia se revisan en el presente documento solo de forma breve.

Una categoría común de sensibilizadores de colorantes orgánicos son los colorantes basados en indoleno, de los cuales el D102 mostrado a continuación se demuestra en los ejemplos anexos.

La estructura general de los colorantes de indoleno es la de la fórmula sI a continuación.

5



en la que R1 y R2 son independientemente grupos alquilo, alqueno, alcoxi, heterocíclicos y/o aromáticos opcionalmente sustituidos, preferentemente con pesos moleculares inferiores a 360 amu aproximadamente. Lo más preferentemente, R1 comprenderá grupos aralquilo, alcoxi, alcoxiarilo y/o aralqueno (en particular grupos de fórmula $C_xH_yO_z$ en la que x, y y z son cada uno 0 o un número entero positivo, $x + z$ se encuentra entre 1 y 16 e y se encuentra entre 1 y $2x+1$) incluyendo cualquiera de los indicados a continuación para R1, y R2 comprenderá grupos carbocíclicos, heterocíclicos (especialmente heterocíclicos que contienen S y/o N), cicloalquilos, cicloalquenos y/o aromáticos opcionalmente sustituidos, en particular los que incluyen un grupo ácido carboxílico. Todos los grupos indicados a continuación para R2 son ejemplos muy adecuados. Una realización preferida de R2 se adhiere a la fórmula $C_xH_yO_zN_vS_w$, en la que x, y, z, v y w son cada uno 0 o un número entero positivo, $x + z + w + v$ se encuentra entre 1 y 22 e y se encuentra entre 1 y $2x+v+1$. Lo más preferentemente, $z \geq 2$ y, en particular, es preferible que R2 comprenda un grupo ácido carboxílico. Estos grupos R1 y R2 y especialmente los indicados a continuación se pueden utilizar en cualquier combinación, pero combinaciones muy preferidas incluyen las que se indican a continuación:

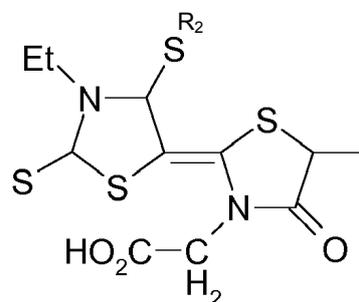
20

Nombre del colorante

R1

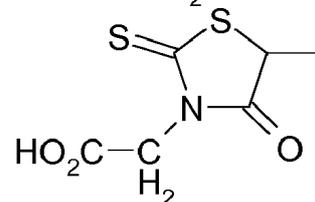
D₁₄₉

Ph₂C=CH



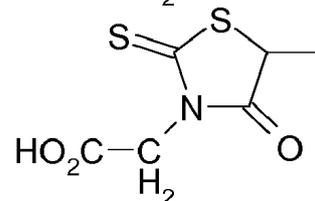
D₁₀₂

Ph₂C=CH

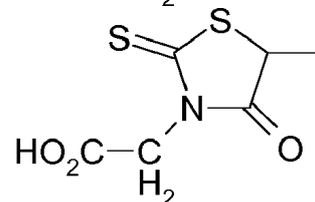
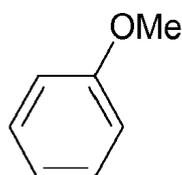


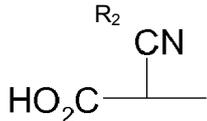
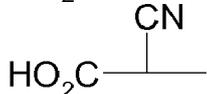
D₇₇

OMe



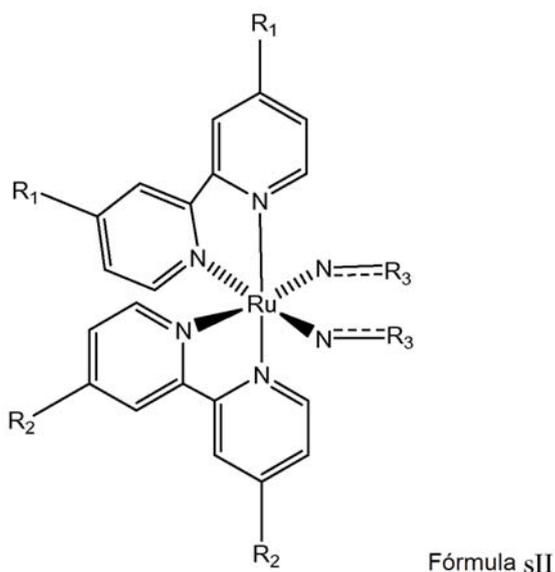
D₁₀₃



Nombre del colorante	R1	R2
D ₁₃₁	Ph ₂ C=CH	
D ₁₂₀	OMe	

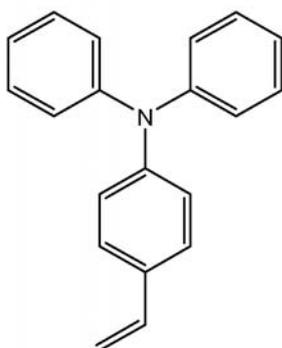
En Horiuchi et al. J Am. Chem. Soc. 126 12218-12219 (2004), por ejemplo, se describen colorantes de indoleno.

5 Otra categoría común de sensibilizadores son complejos metálicos de rutenio, en particular los restos de coordinación que tienen dos bipyridilo. Por lo general son de la fórmula sII a continuación



10 en la que cada grupo R1 es independientemente un alquilo de cadena lineal o ramificada o una cadena de oligo alcoxí tal como C_nH_{2n+1}, en la que n es de 1 a 20, preferentemente de 5 a 15, lo más preferentemente 9, 10 o 11, o tal como C(-XC_nH_{2n-})_m-XC_pH_{2p+1}, en la que n es 1, 2, 3 o 4, preferentemente 2, m es de 0 a 10, preferentemente 2, 3 o 4, p es un número entero de 1 a 15, preferentemente de 1 a 10, más preferentemente 1 o 7, y cada X es independientemente O, S o NH, preferentemente O; y en la que cada grupo R2 es independientemente un ácido carboxílico o ácido alquilcarboxílico, o la sal de cualquiera de dichos ácidos (por ejemplo, sal de sodio, sal de potasio, etc.) tal como un grupo C_nH_{2n}COOY, en la que n es 0, 1, 2 o 3, preferentemente 0 e Y es H o un metal adecuado, tal como Na, K, o Li, preferentemente Na; y en la que cada grupo R3 está unido con un enlace sencillo o un doble enlace al N unido (preferentemente un doble enlace) y tiene la fórmula CHa-Z o C=Z, en la que a es 0, 1 o 2, según proceda, Z es un heteroátomo o un grupo tal como S, O, SH u OH, o es un grupo alquilo (por ejemplo, metileno, etileno, etc.) unido a cualquiera de dicho heteroátomo o grupo según proceda; R3 es preferentemente =C=S.

25 Un sensibilizador de rutenio preferido es el de la fórmula anterior sII, en la que cada R1 es nonilo, cada R2 es un ácido carboxílico o una de sus sales de sodio y cada R3 está unido con un doble enlace al N unido y tiene la fórmula =C=S. Restos R1 de fórmula sII también pueden tener la fórmula sIII a continuación:



Fórmula sIII

Los colorantes de rutenio se han descrito en muchos documentos publicados que incluyen, por ejemplo, Kuang et al. Nano Letters 6 769-773 (2006), Snaith et al. Angew. Chem. Int. Ed. 44 6413-6417 (2005), Wang et al. Nature Materials 2, 402-498 (2003), Kuang et al. Inorganica Chimica Acta 361 699-706 (2008), y Snaith et al. J Phys, Chem. Lett. 112 7562-7566 (2008).

Otros sensibilizadores conocidos por los expertos en la materia incluyen complejos de metal-ftalocianina tales como ftalocianina de zinc PCH001, cuya síntesis y estructura se describe en Reddy et al. (Angew. Chem. Int. Ed. 46 373-376 (2007)) (en particular con referencia al esquema 1), complejos de metal-porfirina, colorantes de escuaraina, colorantes basados en tiofeno, colorantes basados en flúor, colorantes moleculares y colorantes poliméricos. Ejemplos de colorantes de escuaraina se pueden encontrar, por ejemplo, en Burke et al., Chem. Commun. 2007, 234, y ejemplos de polímeros de polifluoreno y politioteno en McNeill et al., Appl.Phys. Lett. 2007, 90.

Un tipo adicional de sensibilizador que es muy apropiado para su uso en todos los aspectos de la presente invención es el denominado "punto cuántico". Los puntos cuánticos (también conocidos como "nano puntos" o "Q-dots") son partículas semiconductoras de tamaño nanométrico en las que se produce una transición gradual desde estado sólido a una estructura molecular a medida que se reduce el tamaño de partícula. Los puntos cuánticos se adsorben en la heterounión constituida por el semiconductor de tipo n (revestido como se indica en el presente documento) y el semiconductor de tipo p. Como puntos cuánticos, se pueden usar partículas constituidas por CdS, Bi₂S₃, Sb₂S₃ o Ag₂S, aunque se prefiere el PbS. Otros compuestos adecuados para la fabricación de puntos cuánticos son InAs, CdTe, CdSe, HgTe. También son adecuadas las soluciones sólidas de HgTe y CdTe o de HgSe y CdSe.

En la presente invención, el sensibilizador de puntos cuánticos funciona exactamente como sensibilizador de colorantes, por lo que la luz es adsorbida por los Q-dots y produce pares de electrón-hueco. Los electrones se inyectan desde los Q-dots hacia el sólido conductor de electrones (material de tipo n) mientras que los huecos se inyectan en la parte conductora de huecos de la unión (material de tipo p). De esta forma se produce energía eléctrica a partir de luz. Las células de heterounión sensibilizadas por puntos cuánticos ofrecen diversas ventajas. Las separaciones de banda y por tanto los intervalos de absorción se pueden ajustar mediante el tamaño de partícula o mediante el ajuste de las concentraciones relativas de los componentes en soluciones sólidas como HgTe/CdTe o HgSe/CdSe. La separación de bandas de estas soluciones se puede ajustar para que se aproxime al valor óptimo para la conversión de luz solar en energía eléctrica, que es de 1,3 eV para una sola unión y de 0,9 eV como célula de absorción IR en una célula de unión en tándem.

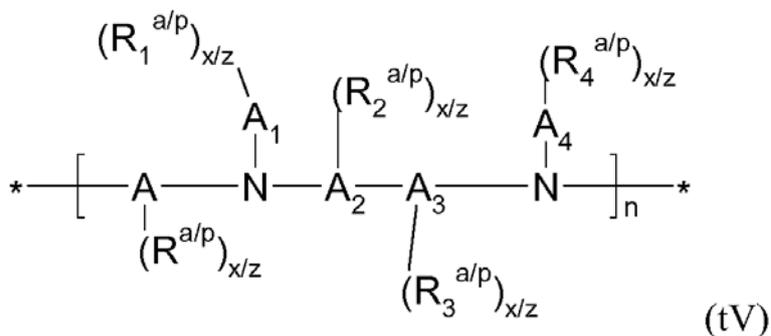
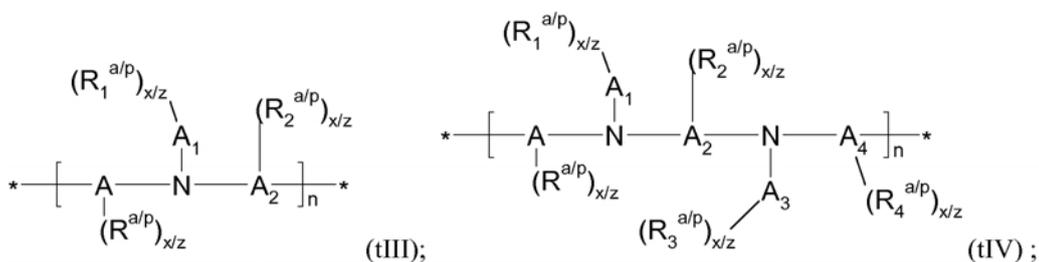
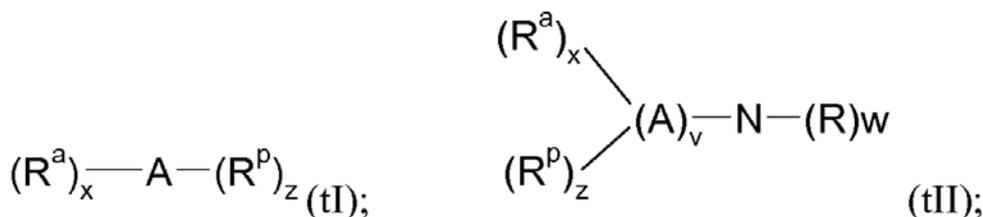
Otra ventaja es que la sección transversal óptica de los Q-dots es significativamente más grande que la de los colorantes moleculares. Esto permite el uso de películas más delgadas que dan lugar a fotovoltajes más altos así como mejores factores de llenado de la célula, y por tanto a rendimientos de conversión más altos. En una realización, el material de tipo n de las uniones y los dispositivos de la presente invención puede ser plano o esencialmente plano en lugar de poroso. La sensibilización con Q-dots como se describe en el presente documento es adecuada en particular para dichos materiales de tipo n planos, esencialmente planos o de baja porosidad (por ejemplo, como se describe a continuación). La producción de una SDSC basada en TiO₂ sensibilizada con puntos cuánticos se describe en la patente EP 1176646. También se proporciona un ejemplo de una célula de la presente invención sensibilizada con puntos cuánticos de PbS en la sección de ejemplos a continuación (véanse ejemplos y Figura 8).

A pesar de que muchos de los colorantes indicados anteriormente presentan una absorción de amplio espectro en la región visible, una de las ventajas claves de la presente invención es que la banda de conducción inferior del SnO₂ permite la inyección de electrones excitados por fotones solares de energía ligeramente inferior, incluyendo los de frecuencias del infrarrojo cercano. La sensibilización sobre dicho espectro amplio es posible con un único agente de sensibilización, pero también puede ser ventajoso incluir dos o más sensibilizadores, por ejemplo, con características de absorción complementarias. En una realización preferida, todos los aspectos de la presente invención son adecuados para su uso con co-sensibilización usando una pluralidad de (por ejemplo, al menos 2, tal como 2, 3, 4 o 5) agentes de sensibilización diferentes. Algunos pares complementarios incluyen, por ejemplo, los

colorantes de ftalocianina de zinc que absorben en el infrarrojo cercano mencionados anteriormente en combinación con sensibilizadores a base de indolina o rutenio que absorben la mayor parte de la radiación visible. Como alternativa, se puede usar un material de absorción de luz visible polimérico o molecular junto con un colorante de absorción en el IR cercano, tal como un polímero de polifluoreno que absorbe luz visible con un colorante de ftalocianina de zinc o escuaraina que absorbe en el IR cercano.

En todos los aspectos de la presente invención el transportador de huecos de estado sólido es un constituyente clave, puesto que esto forma el material de tipo p de la heterounión p-n. El transportador de huecos será un material molecular orgánico de tipo p en lugar de un material inorgánico tal como una sal. Los materiales adecuados normalmente comprenderán un sistema de enlaces pi extendidos a través del cual la carga puede pasar fácilmente. Materiales adecuados preferentemente también serán sólidos amorfos o esencialmente amorfos en lugar de ser cristalinos a las temperaturas de trabajo adecuadas (por ejemplo, 30-70 °C aproximadamente). El transportador de huecos orgánico preferentemente tendrá una alta energía de transición HOMO a LUMO, haciendo que su función predominante sea la regeneración de colorante y el transporte de huecos. No obstante, opcionalmente puede tener una transición HOMO a LUMO estrecha, con su función adicional que es absorber la luz solar, y posteriormente la transferencia de un electrón al SnO₂, o su energía en estado excitado a una molécula de colorante ligada a la superficie del SnO₂. A continuación, la molécula de colorante excitada transferirá posteriormente un electrón al SnO₂ y el hueco al transportador de huecos, como parte del proceso de conversión fotovoltaico.

De acuerdo con una realización preferida, el transportador de huecos de estado sólido es un material que comprende una estructura de acuerdo con una cualquiera de las fórmulas (tI), (tII), (tIII), (tIV) y/o (tV) a continuación:



en las que N, si está presente, es un átomo de nitrógeno;

n, si es aplicable, se encuentra en el intervalo de 1-20;

A es un sistema mono o policíclico que comprende al menos un par de dobles enlaces conjugados (-C=C-C=C-), el sistema cíclico que opcionalmente comprende uno o varios heteroátomos, y opcionalmente que está sustituido, con lo que en un compuesto que comprende varias estructuras A, cada A se puede seleccionar independientemente de otra A presente en la misma estructura (tII-tV);

cada una de A₁-A₄, si está presente, es una A seleccionada independientemente entre las A como se ha definido anteriormente;

v en (tII) se refiere al número de sistemas A cíclicos unidos mediante un enlace sencillo al átomo de nitrógeno y es 1, 2 o 3;

(R)_w es un resto opcional seleccionado entre un resto hidrocarbonado que comprende entre 1 y 30 átomos de carbono, opcionalmente sustituido y que comprende opcionalmente 1 o varios heteroátomos, con w que es 0, 1 o 2 siempre que v + w no supere 3, y, si w = 2, los respectivos R_{w1} o R_{w2} que son iguales o diferentes;

5 Ra representa un resto, opcionalmente junto con otro Ra presente en la misma estructura (tl-tV), capaz de reducir el punto de fusión de un compuesto orgánico y se selecciona entre un alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto que comprende uno o varios átomos de oxígeno, en el que el alquilo o el resto que comprende oxígeno está opcionalmente halogenado;

10 x es el número de restos Ra seleccionados independientemente unidos a un A y se selecciona entre 0 y un número máximo posible de sustituyentes de un A respectivo, independientemente del número x de otros restos Ra unidos a otro A presente opcionalmente;

con la condición de que, por estructura (tl-tV), haya al menos un Ra que es un resto que contiene oxígeno como se ha definido anteriormente; y, si hay presentes varios Ra sobre la misma estructura (I-V), son iguales o diferentes; y en la que dos o más Ra pueden formar un anillo que contiene oxígeno;

15 Rp representa un resto opcional que permite una reacción de polimerización con compuestos que comprenden la estructura (tl-tV) usados como monómeros, y/o una reticulación entre diferentes compuestos que comprenden las estructuras (tl-tV);

z es el número de restos Rp unidos a un A y es 0, 1, y/o 2, independientemente del número z de los otros restos Rp unidos a otro A presente opcionalmente;

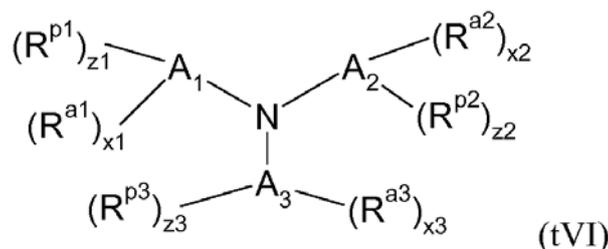
20 Rp puede estar unido a un átomo de N, a un A y/o a un sustituyente Rp de otras estructuras de acuerdo con (tl-tV), produciendo restos repetidos, reticulados y/o polimerizados de (tl-tV);

(R^{ai/p})_{x/z} y (R₁₋₄^{ai/p})_{x/z}, si están presentes, representan independientemente restos Ra y Rp seleccionados como se ha definido anteriormente.

25 Preferentemente, el material de transporte de carga comprende compuestos que tienen las estructuras (tl) - (tV).

Una referencia general a las diversas estructuras, tales como en las referencias "(tl-tV)", "(tVII-tXVI)", o "A₁-A₄", por ejemplo, significa una referencia a una cualquiera seleccionada entre (tl), (tII), (tIII), (tIV), o (tV), una cualquiera seleccionada entre (tVII), (tVIII), (tIX), (tX), (tXI), (tXII), (tXIII), (tXIV), (tXV) o (tXVI), o una cualquiera seleccionada entre A₁, A₂, A₃ o A₄, respectivamente. Además, en el material de transporte de carga para su uso en la invención, por ejemplo, se pueden combinar compuestos de estructuras (tl-tV) diferentes y, si se desea, se puede reticular y/o polimerizar. De forma similar, en cualquier estructura (tl-tV), se pueden seleccionar independientemente estructuras diferentes para A, por ejemplo, entre (tVII-tXVI).

35 De acuerdo con una realización preferida, el material de transporte de carga orgánico del dispositivo de la invención comprende una estructura de acuerdo con la fórmula (tVI):

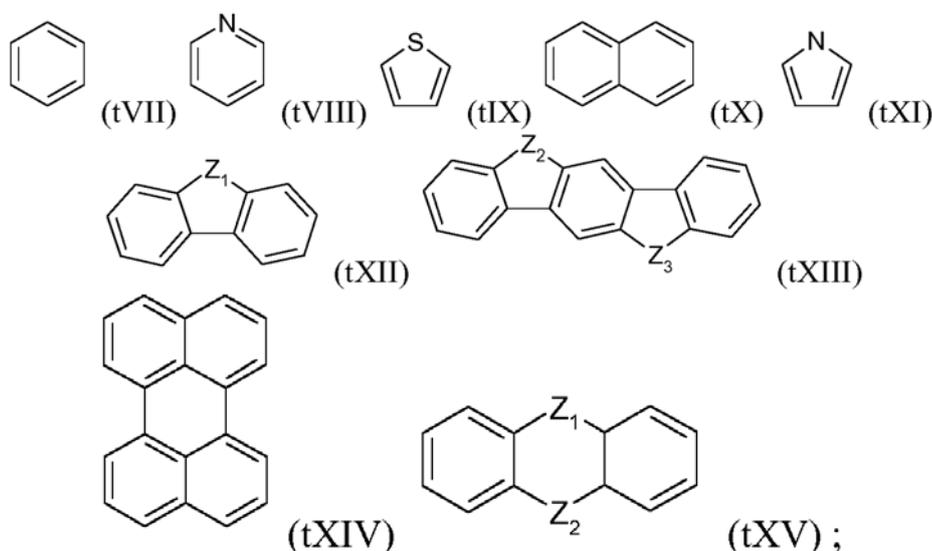


40 en la que Ra1, Ra2 y Ra3 y x1, x2 y x3 se definen, independientemente, como Ra y x, respectivamente, más arriba; Rp1, Rp2 y Rp3 y z1, z2 y z3 se definen, independientemente, como Rp y z, respectivamente, más arriba. Así, la fórmula (tVI) representa un espécimen de la fórmula (tII) anterior, en la que v es 3, y en la que R(w) está ausente.

45 Preferentemente, A es un sistema aromático mono o policíclico opcionalmente sustituido, que opcionalmente comprende uno o varios heteroátomos, preferentemente, A es mono, bi o tricíclico, más preferentemente mono o bicíclico. Preferentemente, si hay presentes uno o más heteroátomos, se seleccionan independientemente entre O, S, P, y/o N, más preferentemente entre S, P y/o N, lo más preferentemente son átomos de N.

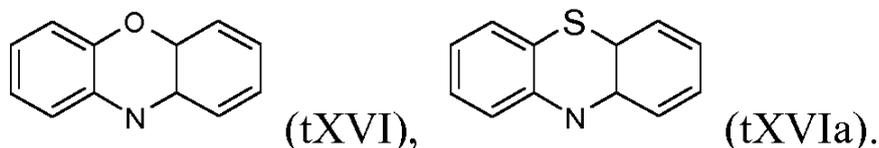
50 De acuerdo con una realización preferida, A se selecciona entre benceno, naftaleno, indeno, fluoreno, fenantreno, antraceno, trifenileno, pireno, pentaleno, perileno, indeno, azuleno, heptaleno, bifenileno, indaceno, fenaleno, acenafeno, fluoranteno, y compuestos heterocíclicos tales como piridina, pirimidina, piridazina, quinolizidina, quinolina, isoquinolina, quinoxalina, ftalazina, naftiridina, quinazolina, cinnolina, pteridina, indolizina, indol, isoindol, carbazol, carbolina, acridina, fenantridina, 1,10-fenantrolina, tiofeno, tiantreno, oxantreno, y sus derivados, cada uno de los cuales que puede estar opcionalmente sustituido.

55 De acuerdo con una realización preferida, A se selecciona entre las estructuras de fórmula (tVII-tXIV) que se dan a continuación:



5 en las que cada uno de Z^1 , Z^2 y Z^3 es igual o diferente y se selecciona del grupo constituido por O, S, SO, SO₂, NR¹, N+(R^{1'})(^{1''}), C(R²)(R³), Si(R^{2'})(R^{3'}) y P(O)(OR⁴), en las que R¹, R^{1'} y R^{1''} son iguales o diferentes y cada uno se selecciona del grupo constituido por átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos haloalquilo, grupos alcoxi, grupos alcoxialquilo, grupos arilo, grupos ariloxi, y grupos aralquilo, que están sustituidos por al menos un grupo de fórmula -N⁺(R⁵)₃ en la que cada grupo R⁵ es igual o diferente y se selecciona del grupo constituido por átomos de hidrógeno, grupos alquilo y grupos arilo, R², R³, R^{2'} y R^{3'} son iguales o diferentes y cada uno se selecciona del grupo constituido por átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos haloalquilo, grupos alcoxi, átomo de halógeno, grupos nitro, grupo ciano, grupos alcoxialquilo, grupos arilo, grupos ariloxi y grupos aralquilo o R² y R³ junto con el átomo de carbono al cual están unidos representan un grupo carbonilo, y R⁴ se selecciona del grupo constituido por átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos haloalquilo, grupos alcoxialquilo, grupos arilo, grupos ariloxi y grupos aralquilo.

15 Las realizaciones preferidas de la estructura (tXV) para A se pueden seleccionar entre las estructuras (tXVI) y (tXVIa) siguientes:



20 Preferentemente en cualquier estructura de (tI-tV) todos los A son iguales, pero sustituidos de forma diferente. Por ejemplo, todos los A son iguales, algunos de los cuales pueden estar sustituidos y otros no. Preferentemente, todos los A son iguales y están sustituidos de la misma manera.

25 Cualquier A puede estar sustituido por otro sustituyente distinto de Ra y/o Rp. Se pueden seleccionar otros sustituyentes según la elección del experto en la materia y en el presente documento no se indican requerimientos específicos con respecto a los mismos. Así, otros sustituyentes pueden corresponder a (R)w en (tII) definido anteriormente. Otros sustituyentes y R(w) en general se pueden seleccionar entre restos hidrocarbonados lineales, ramificados o cíclicos que comprenden entre 1 y 30 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos y opcionalmente que comprenden 1 o varios heteroátomos, por ejemplo. El hidrocarburo puede comprender enlaces C-C sencillos, dobles enlaces o triples enlaces. Por ejemplo, se pueden sustituir otros restos opcionales sobre A por halógenos, preferentemente -F y/o -Cl, por -CN o -NO₂, por ejemplo.

30 Uno o más átomos de carbono de otros sustituyentes de A pueden o pueden no estar sustituidos por cualquier heteroátomo y/o grupo seleccionado entre el grupo de -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, SO₂-, -S(O)O-, -N=, -P=, -NR'-, -PR'-, -P(O)(OR')-, -P(O)(OR')O-, -P(O)(NR'R')-, -P(O)(NR'R')O-, P(O)(NR'R')NR'-, -S(O)NR'-, y -S(O)₂NR', con R' que es H, un alquilo C₁-C₆, de forma opcional parcialmente halogenado.

35 De acuerdo con una realización preferida, cualquier A puede estar opcionalmente sustituido por uno o varios sustituyentes seleccionados independientemente entre grupos nitro, ciano, amino, y/o sustituyentes seleccionados entre grupos alquilo, alquenoilo, alquinilo, haloalquilo, alcoxi, y alcoxialquilo, incluyendo sustituyentes sustituidos. Alquilo, alquenoilo, alquinilo, haloalquilo, alcoxi y alcoxialquilo son como se define a continuación.

Un grupo alcoialquilo es un grupo alquilo como se define a continuación sustituido por un grupo alcoxi como se ha definido anteriormente.

5 Un grupo alquilo es lineal, ramificado y/o cíclico que tiene entre 1-30, preferentemente 2-20, más preferentemente 3-10, lo más preferentemente 4-8 átomos de carbono. Un grupo alquenilo es un grupo alquenilo lineal o ramificado C₂-C₃₀, preferentemente C₂-C₂₀, más preferentemente C₃-C₁₀. Un grupo alquinilo es un grupo alquinilo lineal o ramificado C₂-C₃₀, preferentemente C₂-C₂₀, más preferentemente un grupo alquinilo lineal o ramificado C₃-C₁₀. En caso de que el resto insaturado, alquenilo o alquinilo, tenga solo dos átomos de carbono, no está ramificado.

10 Un grupo haloalquilo anterior es un grupo alquilo como se ha definido anteriormente que está sustituido por al menos un átomo de halógeno.

Un grupo alquilalcoxi es un grupo alcoxi como se ha definido anteriormente sustituido por al menos un grupo alquilo como se ha definido anteriormente, siempre que no se supere el número total de 30 carbonos.

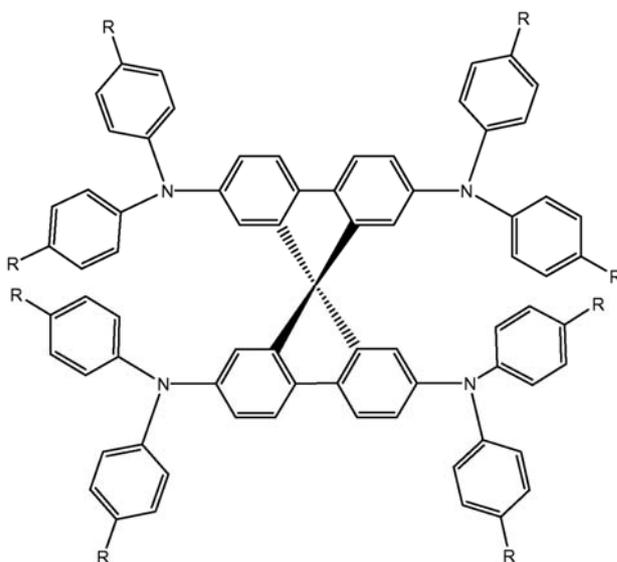
15 El grupo arilo anterior y el resto arilo de los grupos aralquilo (que tienen entre 1 y 20 átomos de carbono en el resto alquilo) y los grupos ariloxi anteriores son un grupo hidrocarbonado aromático que tiene entre 6 y 14 átomos de carbono en uno o más anillos que opcionalmente pueden estar sustituidos por al menos un sustituyente seleccionado del grupo constituido por grupos nitro, grupo ciano, grupos amino, grupos alquilo como se ha definido anteriormente, grupos haloalquilo como se ha definido anteriormente, grupos alcoialquilo como se ha definido anteriormente y grupos alcoxi como se ha definido anteriormente.

25 El material orgánico de transporte de carga puede comprender un resto R_p unido a un A. De acuerdo con una realización preferida, R_p se selecciona entre vinilo, alilo, etinilo, independientemente de que opcionalmente haya presente otro R_p sobre el A al cual está unido u opcionalmente presente sobre un A diferente dentro de las estructuras (tI) y/o (tII).

30 El material de transporte de carga comprendido en el dispositivo de la invención se puede seleccionar entre compuestos correspondientes a las estructuras de fórmulas (tI-tV) como tales. En este caso, n, si es aplicable, es 1 y el material de transporte de carga comprende compuestos individuales de fórmulas (tI-tV), o mezclas que comprenden dos o más compuestos diferentes de acuerdo con las fórmulas (tI-tV).

35 Los compuestos de estructuras (tI-tV) también pueden estar acoplados (por ejemplo, dimerizados), oligomerizados, polimerizados y/o reticulados. Por ejemplo, esto puede estar mediado por el resto R_p opcionalmente presente sobre cualquiera de las estructuras (tI-tV). En consecuencia, se pueden obtener oligómeros y/o polímeros de un compuesto determinado seleccionado entre (tI-tV) o mezclas de diferentes compuestos seleccionados entre estructuras (tI-tV) para formar un material de transporte de carga. n pequeña preferentemente se encuentra en el intervalo de 2-10.

40 Un transportador de huecos molecular orgánico particularmente preferido contiene un grupo espiro para retrasar la cristalización. Un transportador de huecos orgánico muy preferido es un compuesto de la fórmula tXVII a continuación, y se describe con detalle en Snaith et al. Applied Physics Letters 89 262114 (2006).



Fórmula tXVII

en la que R es alquilo u O-alquilo, en la que el grupo alquilo preferentemente es metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo o ter-butilo, preferentemente metilo.

El material de tipo n de las heterouniones de estado sólido relativas a todos los aspectos de la presente invención es SnO₂ mesoporoso revestido con al menos dos materiales como se describe en el presente documento. Es práctica habitual en la técnica generar heterouniones p-n, en particular para aplicaciones ópticas, a partir de una capa mesoporosa del material de tipo n de forma que la luz pueda interaccionar con la unión en una mayor superficie de la que se podría proporcionar mediante una unión plana. En este caso, esta capa mesoporosa del SnO₂ revestido de forma conveniente se genera sinterizando partículas de SnO₂ usando métodos muy conocidos en la técnica y descritos, por ejemplo, en Green et al. (J. Phys. Chem. B 109 12525-12533 (2005)) y Kay et al. (Chem. Mater. 17 2930-2835 (2002)). Con respecto a los revestimientos superficiales, estos se pueden aplicar antes de que las partículas se sintericen en una película, después de la sinterización, o se pueden aplicar dos o más capas en fases diferentes, como se describe continuación.

Los diámetros de partícula típicos para el SnO₂ dependerán de la aplicación del dispositivo, pero normalmente pueden estar en el intervalo de 5 a 1000 nm, preferentemente de 10 a 100 nm, más preferentemente incluso de 10 a 30 nm, tal como en torno a 20 nm. Son preferibles áreas superficiales de 1-400 m²/g en la película final, más preferentemente de 30-200 m²/g, tal como de 40-100 m²/g. La película de forma preferente será eléctricamente continua (o al menos esencialmente continua) para permitir que la carga inyectada sea conducida fuera del dispositivo. El espesor de la película dependerá de factores tales como la eficacia de la captura de fotones del fotosensibilizador, pero puede estar en el intervalo de 0,05-100 µm, tal como de 0,5-10 µm, preferentemente de 1 a 5 µm. En una realización alternativa, la película es plana o esencialmente plana en lugar de ser muy porosa, y por ejemplo tiene un área superficial de 1 a 20 m²/g preferentemente de 1 a 10 m²/g. Dicha película esencialmente plana además, o como alternativa, puede tener un espesor de 0,05 a 5 µm, preferentemente de 0,1 a 2 µm. En una realización, las películas esencialmente planas de la invención preferentemente se sensibilizan con sensibilizadores de puntos cuánticos como se describe en el presente documento.

Los materiales que son adecuados como material de revestimiento (el "material de revestimiento superficial") tendrán un límite de la banda de conducción más próximo al nivel de vacío (energía de vacío) y/o una separación de bandas superior a la del SnO₂. Pueden tener una separación de bandas de, por ejemplo, 2 a 8 eV, preferentemente de 3,8 o 3,9 a 8 eV, tal como de 4,6 a 8 eV. Además o como alternativa, el material de revestimiento superficial puede tener un límite de la banda de conducción más elevado (menos negativo y por tanto más próximo al nivel de vacío) que el SnO₂. Pueden tener un límite de la banda de conducción relativa al nivel de vacío de -4,8 eV aproximadamente, o superior (menos negativa) por ejemplo, de -4,8 o -4,7 a -1 eV, tal como de -4,7 a -2,5 eV, o de -4,5 a -3 eV.

Los materiales adecuados incluyen óxidos de metales individuales tales como MgO, Al₂O₃, ZrO, ZnO, HfO₂, TiO₂, Ta₂O₅, Nb₂O₅, WO₃, W₂O₅, In₂O₃, Ga₂O₃, Nd₂O₃, Sm₂O₃, La₂O₃, Sc₂O₃, Y₂O₃, NiO, MoO₃, PbO, CdO y/o MnO; óxidos metálicos compuestos tales como Zn_xTi_yO_z, ZrTiO₄, ZrW₂O₈, SiAlO_{3,5}, Si₂AlO_{5,5}, SiTiO₄ y/o AlTiO₅; óxidos metálicos dopados tales como cualquiera de los óxidos metálicos individuales o compuestos indicados anteriormente dopados con al menos uno de Al, F, Ge, S, N, In, Mg, Si, C, Pb y/o Sb; carbonatos tales como Cs₂C₅; sulfuros tales como PbS, CdS, CuS; seleniuros tales como PbSe, CdSe; telururos tales como CdTe; nitruros tales como TiN; y/o semiconductores multicomponente tales como ClGaS₂. Algunos materiales típicos y preferidos adecuados para el revestimiento superficial se muestran a continuación en la Figura 9, con una representación de sus límites de la banda de conducción y/o también mostrando sus separaciones de banda. Estos materiales se describen en Grätzel (Nature 414 338-344 (2001)). El material de revestimiento superficial más preferido es el MgO.

El revestimiento sobre el material de tipo n normalmente se formará mediante la deposición de un revestimiento delgado de material sobre la superficie de la película de SnO₂ o de las partículas que han de generar dicha película. No obstante, en la mayoría de los casos, el material se cocerá o se sinterizará antes de su uso, y esto puede dar lugar a la integración parcial o completa del material de revestimiento superficial en el SnO₂. Así, aunque el revestimiento superficial puede ser una capa completamente discreta en la superficie de la película de SnO₂, el revestimiento también puede ser una región superficial en la que el SnO₂ se fusiona, se integra, o co-dispersa con el material de revestimiento.

Puesto que el revestimiento puede no ser una capa de material completamente discreta, es difícil indicar el espesor exacto de una capa adecuada. El espesor adecuado, en cualquier caso, será evidente para el experto en la materia a partir de ensayos rutinarios, puesto que una capa suficientemente gruesa retrasará la recombinación electrón-hueco sin una pérdida indebida de inyección de carga en el material de tipo n. En la mayoría de los casos son apropiados revestimientos de un espesor de una monocapa hasta unos pocos nanómetros (por ejemplo, de 0,1 a 100 nm, preferentemente de 1 a 5 nm).

El SnO₂ que forma la masa o "núcleo" del material de tipo n en todas las realizaciones de la presente invención puede ser SnO₂ esencialmente puro, por ejemplo, que únicamente tiene impurezas inevitables, o como alternativa puede estar dopado para optimizar la función del dispositivo de heterounión p-n, por ejemplo, incrementando o

reduciendo la conductividad del SnO₂ o igualando la banda de conducción en el SnO₂ al estado excitado del sensibilizador seleccionado.

Así, el SnO₂ al que se hace referencia en el presente documento (cuando el contexto lo permita) puede ser SnO₂ esencialmente puro o como alternativa puede estar dopado en todo él con al menos un material dopante de valencia superior al Sn (es decir, valencia >4, dopado de tipo n) y/o puede estar dopado con al menos un material dopante de valencia inferior al Sn (es decir, valencia <4, dopado de tipo p). El dopado de tipo n tenderá a incrementar el carácter de tipo n del material de SnO₂ mientras que el dopado de tipo p tenderá a reducir el grado del estado natural de tipo n (por ejemplo, debido a defectos).

Dicho dopado se puede realizar con cualquier elemento adecuado que incluye F, Sb, N, Ge, Si, C, In, InO y/o Al. Los dopantes y niveles de dopado adecuados serán evidentes para los expertos en la materia. Los niveles de dopado pueden oscilar entre el 0,01 y el 49% tal como del 0,5 al 20%, preferentemente en el intervalo del 5 al 15%. Todos los porcentajes indicados en el presente documento son en peso cuando el contexto lo permita, a menos que se indique lo contrario.

Las propiedades del material de tipo n de SnO₂ revestido se pueden controlar en todos los aspectos de la presente invención mediante el uso de al menos un revestimiento intermedio además del revestimiento de alta separación de bandas (aislante) de "material de revestimiento superficial" descrito en el presente documento más arriba. Así, la invención proporciona una heterounión p-n de estado sólido como se describe en el presente documento, en la que dicho SnO₂ está revestido con al menos dos materiales y en el que el revestimiento más externo (el que se encuentra más alejado de la superficie exterior del material de tipo n de SnO₂ y por tanto más próximo al material de tipo p de la unión) es un revestimiento superficial del "material de revestimiento superficial" (por ejemplo, un material con una mayor separación de bandas que el SnO₂ y/o un límite de la banda de conducción más alto (más negativo/más próximo al nivel de vacío) que el SnO₂, como se describe en el presente documento).

El revestimiento o revestimientos intermedios entre el material en masa de SnO₂ y el revestimiento "aislante" exterior o material de revestimiento superficial pueden servir para retrasar adicionalmente la recombinación del electrón inyectado con el catión colorante o un hueco en el transportador de huecos, o preferentemente pueden servir para modificar los niveles de energía del material de tipo n para que se igualen eficazmente con el estado excitado del sensibilizador, maximizando el fotovoltaje. En el primer caso, el material preferentemente será un material con una separación de bandas o un límite de la banda de conducción más altos que el SnO₂ (tal como los descritos en el presente documento más arriba) y en el último caso el material preferentemente será un material con una separación de bandas similar a la del SnO₂ pero opcional y preferentemente que además tiene una energía de la banda de conducción más próxima al nivel de vacío que el SnO₂. Los materiales que tienen una separación de bandas similar a la del SnO₂ tienen una separación de bandas de $3 \pm 1,5$ eV, por ejemplo de $3,5 \pm 0,8$ eV.

Los materiales adecuados para al menos un revestimiento intermedio en cualquier aspecto de la invención incluyen: óxidos de metales individuales tales como MgO, Al₂O₃, ZrO, ZnO, HfO₂, TiO₂, Ta₂O₅, Nb₂O₅, WO₃, W₂O₅, In₂O₃, Ga₂O₃, Nd₂O₃, Sm₂O₃, La₂O₃, Sc₂O₃, Y₂O₃, NiO, MoO₃, PbO, CdO y/o MnO; óxidos metálicos compuestos tales como Zn_xTi_yO_z, ZrTiO₄, ZrW₂O₈, SiAlO_{3,5}, Si₂AlO_{5,5}, SiTiO₄ y/o AlTiO₅; óxidos de metales dopados tales como cualquiera de los óxidos metálicos individuales o compuestos indicados anteriormente dopados con al menos uno de Al, F, Ge, S, N, In, Mg, Si, C, Pb y/o Sb; carbonatos tales como Cs₂C₅; sulfuros tales como PbS, CdS, CuS; seleniuros tales como PbSe, CdSe; telururos tales como CdTe; nitruros tales como TiN; y/o semiconductores multicomponente tales como ClGaS₂. El revestimiento intermedio más preferido es el TiO₂. La combinación de revestimientos más preferida es un revestimiento superficial de MgO en combinación con un revestimiento intermedio de TiO₂. Los espesores para el revestimiento o revestimientos intermedios serán tales que proporcionen el efecto deseado sobre las propiedades del material semiconductor de tipo n, aunque los espesores del revestimiento indicados anteriormente para el revestimiento aislante externo forman ejemplos adecuados.

El material de revestimiento intermedio a partir del cual se forma al menos un revestimiento intermedio será un material diferente del material de revestimiento superficial. En particular, el revestimiento intermedio adyacente al revestimiento superficial será de un material diferente respecto al material de revestimiento superficial. En una realización preferida, todos los revestimientos intermedios serán de un material diferente respecto al material de revestimiento superficial. Preferentemente, el material de revestimiento intermedio a partir del cual se forma al menos un revestimiento intermedio tendrá una separación de bandas más alta y/o un límite de la banda de conducción más próximo al nivel de vacío en comparación con el material de revestimiento superficial. En particular, el revestimiento intermedio adyacente al revestimiento superficial será de un material con una separación de bandas más alta y/o con un límite de la banda de conducción más próximo al nivel de vacío en comparación con el material de revestimiento superficial. En una realización preferida, todos los revestimientos intermedios serán de un material con una separación de bandas más alta y/o con un límite de la banda de conducción más próximo al nivel de vacío en comparación con el material de revestimiento superficial.

En la heterounión p-n que comprende un material de tipo n formado por SnO₂ que tiene un revestimiento superficial y al menos un revestimiento intermedio como se describe en el presente documento, el SnO₂, los revestimientos y la unión preferentemente pueden ajustarse a cualquiera de las realizaciones indicadas en el presente documento. Por

otra parte, el material conductor de huecos puede ser cualquiera de los conductores de huecos moleculares orgánicos sólidos indicados en el presente documento. Las heterouniones se podrán formar por los métodos indicados en el presente documento y por otros métodos muy conocidos en la técnica. Evidentemente, las células solares (fotovoltaicas) y los dispositivos fotosensibles correspondientes forman aspectos correspondientes de la invención.

El método de la presente invención prevé la producción de una heterounión p-n de estado sólido mediante la puesta en contacto de un material semiconductor de tipo n como se describe en cualquiera de las realizaciones del presente documento con un material semiconductor de tipo p, en particular uno como se describe en el presente documento.

La formación del material semiconductor de tipo n de SnO₂ mesoporoso revestido con al menos dos materiales como se describen en el presente documento se puede realizar mediante cualquier método adecuado. La película puede ser esencialmente compacta y plana o puede ser porosa, en especial mesoporosa. La formación de películas porosas, en particular mesoporosas, de nuevo se puede realizar mediante cualquier método adecuado, aunque estos se dividen en dos procedimientos principales. El primer método consiste en generar una capa mesoporosa de SnO₂ que tiene las propiedades adecuadas y a continuación tratar esta capa con el material o materiales de revestimiento. El segundo método es tratar las partículas de SnO₂ con el material o materiales de recubrimiento y posteriormente generar una capa adecuada. Evidentemente, y en particular cuando se deba formar más de una capa (por ejemplo, en la formación de un revestimiento intermedio como se describe en el presente documento), se puede usar una combinación de los dos métodos.

El método de generar una película de SnO₂ y posteriormente revestir la película se ilustra en los ejemplos siguientes y se ha presentado para la formación de DSC que contienen electrolitos por Green et al. (J. Phys Chem. B 109, 12525-12533, 2005).

Las etapas habituales para la generación de dicha película revestida de partículas de SnO₂ incluyen:

- a1) La preparación de una pasta de nanopartículas de SnO₂ con un material combustible tal como un material orgánico, por ejemplo, una cera o polímero.
- a2) La generación de una película a partir de la pasta hasta un espesor adecuado.
- a3) La sinterización de la película a una temperatura adecuada (por ejemplo, de 70 a 700 °C, en particular de 400 a 500 °C) durante entre 10 minutos y 8 horas, preferentemente entre 15 minutos y 2 horas.
- a4) El revestimiento de la película por inmersión en una solución en un material de revestimiento adecuado o uno de sus precursores (que generará el material deseado tras el tratamiento térmico).
- a5) Opcionalmente la repetición de la etapa a4, preferentemente después del secado de la película.
- a6) Opcional y preferentemente la sinterización nuevamente de la película a una temperatura adecuada (por ejemplo, de 70 a 700 °C, en especial de 400 a 500 °C) durante entre 1 minuto y 8 horas, preferentemente entre 5 minutos y 1 hora.
- a7) Opcionalmente la repetición de las etapas a4 a a5 para generar más de un revestimiento.

El método de revestimiento de partículas de SnO₂ seguido por la generación de una película a partir de dichas partículas revestidas usa técnicas equivalentes a las ejemplificadas en el presente documento, excepto por que las etapas de tratamiento se realizan en un orden diferente. Kay et al. (Chem. Mater 14 2930-2935 (2002) han informado de dichas películas para su uso en DSC que contienen electrolitos.

Las etapas habituales para la generación de dicha película de partículas de SnO₂ revestidas incluyen:

- b1) El revestimiento de partículas de SnO₂ por inmersión en una solución de un material de revestimiento adecuado o de uno de sus precursores (que generará el material deseado tras tratamiento térmico).
- b2) Opcionalmente la repetición de la etapa b1).
- b3) La preparación de una pasta de nanopartículas de SnO₂ revestidas con un material combustible tal como un material orgánico, por ejemplo, una cera o un polímero.
- b4) La generación de una película a partir de la pasta hasta un espesor adecuado.
- b5) La sinterización de la película a una temperatura adecuada (por ejemplo, de 70 a 700 °C, en especial de 400 a 500 °C) durante entre 10 minutos y 8 horas, preferentemente entre 15 minutos y 2 horas.
- b6) Opcionalmente la realización de las etapas a4 a a7 (anteriores) para generar revestimientos adicionales sobre la película de partículas revestidas sinterizadas.

En una realización alternativa que no forma parte de la invención, el SnO₂ puede adoptar la forma de película compacta plana. Esto puede ser ventajoso, por ejemplo, para la sensibilización con materiales de densidades ópticas muy potentes o longitudes de excitación difusión grandes, tales como semiconductores poliméricos y puntos cuánticos. Evidentemente, los electrodos de SnO₂ "planos" (por ejemplo "esencialmente planos") en dicha realización estarán revestidos con al menos dos materiales (por ejemplo, un material con una amplia separación de bandas) como se indica en el presente documento.

La invención se ilustra adicionalmente en los siguientes ejemplos no limitantes y las Figuras anexas, en las que:

- La Figura 1 representa una célula solar orgánica sensibilizada por colorante de estado sólido formada con un material semiconductor de tipo n de SnO₂ mesoporoso.
- 5 La Figura 2 - muestra una representación esquemática de las transferencias de carga que tienen lugar en la operación de DSC. $h\nu$ indica la absorción de luz, e^- inj = inyección de electrones, rec = recombinación entre electrones en el material de tipo n y de huecos en el material de tipo p, h^+ inj = transferencia de huecos (regeneración del colorante), CB = banda de conducción.
- 10 La Figura 3a representa las curvas de corriente-tensión para DSC de estado sólido bajo luz solar simulada AM 1,5 de 100 mWcm⁻², que incorporan SnO₂ desnudo, SnO₂ revestido con TiO₂, SnO₂ revestido con MgO, y SnO₂ doblemente revestido con TiO₂ y MgO.
- 15 Las Figuras 3b, c representan los parámetros de rendimiento de la célula solar extraídos de las curvas de corriente tensión medidas bajo luz solar simulada AM 1,5 de 100 mWcm⁻², para DSC de estado sólido a base de SnO₂ que incorporan recubrimientos de MgO depositados en una solución 120 mM de acetato de magnesio, con la adición de una "intercapa" de TiO₂ (entre el SnO₂ y el MgO) depositada en una solución acuosa de TiC₁₄ con un intervalo de molaridades. 3b) muestra la corriente del cortocircuito y la eficacia de conversión de energía y 3c) muestra la tensión de circuito abierto y el factor de llenado.
- 20 La Figura 4 representa el espectro de acción fotovoltaico para las mismas SDSC que las medidas en la Figura 3a, presentadas como a) eficiencia de conversión de fotón incidente en electrón (IPCE) y b) eficiencia de conversión de fotón absorbido en electrón (APCE). La absorción de luz total en la película se ha estimado midiendo el espectro de reflexión de un dispositivo revestido de plata en una esfera de integración. Indicamos que en los dispositivos reales se usan electrodos de plata.
- 25 La Figura 5a muestra el tiempo de vida electrónico en función de la intensidad de luz blanca de fondo para DSC de estado sólido que incorporan electrodos de SnO₂ desnudo, SnO₂-MgO, SnO₂-TiO₂ y SnO₂-TiO₂-MgO, medido en circuito abierto mediante la técnica de decaimiento del fotovoltaje transitorio con una pequeña perturbación.
- 30 La Figura 5b muestra el coeficiente de difusión electrónico efectivo (estimado usando $D_e = w^2/2,35\tau_{trans}$) para las mismas células que las medidas en la Figura 5a en función de la intensidad de luz blanca de fondo, medida en cortocircuito mediante la técnica de decaimiento de la fotocorriente transitoria.
- 35 La Figura 5c representa la longitud de difusión electrónica (estimada usando $L_D = \sqrt{D_e \times \tau_e}$ para las mismas células, estimada en cortocircuito usando los coeficientes de difusión de la Figura 5b y estimando el tiempo de vida electrónico en cortocircuito usando la técnica del fotovoltaje transitorio a corriente constante.
- 40 La Figura 5d muestra la longitud de difusión electrónica para DSC de estado sólido que incorporan electrodos de SnO₂-MgO y SnO₂-TiO₂-MgO en función de la polarización aplicada, medida a una intensidad de iluminación de fondo de luz blanca de 100 mWcm⁻².
- 45 La Figura 6 muestra imágenes de una micrografía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de nanocristales de SnO₂ dentro de las películas mesoporosas fabricadas a partir de una pasta de nanopartículas sinterizadas. a) SnO₂ desnudo. b) SnO₂ con un revestimiento de MgO en una solución de acetato de magnesio 120 mM. c) SnO₂ con un revestimiento de TiO₂ en una solución de TiC₁₄ 20 mM. d) SnO₂ con revestimientos de TiO₂ (20 mM) y MgO (120 mM). Todas las películas se sinterizaron en primer lugar a 500 °C antes del tratamiento superficial y a continuación una vez más a 500 °C después de todos los tratamientos superficiales. Los marcadores de escala corresponden a 5 nm.
- 50 La Figura 7 muestra el rendimiento de una SDSC comparativa a base de SnO₂ desnudo compuesta por una capa compacta de SnO₂/SnO₂ mesoporoso/sensibilizador D102/transportador de huecos Spiro-OMeTAD (con i-TFSI y tBP añadidos).
- 55 La Figura 8a muestra el espectro de IPCE para DSC de estado sólido compuestas por SnO₂ revestido con MgO, sensibilizadas con nanopartículas de PbS. Los electrodos de SnO₂-MgO se sensibilizaron con las nanopartículas de PbS mediante el método de revestimiento por inmersión y el posterior intercambio de ligandos. La leyenda hace referencia al número de inmersiones.
- 60

- La Figura 8b muestra la curva de corriente-tensión para una DSC de estado sólido a base de SnO₂-MgO sensibilizada con PbS bajo luz solar simulada AM 1,5 de 100 mWcm⁻².
- 5 La Figura 9 muestra una representación gráfica de la separación de bandas y de las bandas de conducción en materiales semiconductores típicos útiles como materiales de revestimiento superficiales y/o intermedios en la presente invención. Las separaciones de banda (ΔE) se muestran como números en eV, las barras horizontales representan los límites de las bandas de conducción (superior, sólido) y de valencia (inferior, en trama). Las escalas muestran el *offset* de tensión en eV con respecto al nivel de vacío. La línea horizontal a -4,5 eV representa 0V con respecto al electrodo normal hidrógeno.
- 10

Ejemplo 1a - Fabricación de una célula solar

- 15 Láminas de vidrio de SnO₂ dopadas con flúor (FTO) (Nippon SG) se sometieron a ataque químico parcial con polvo de Zn y HCl para revelar el patrón del electrodo, y se depositó una capa compacta y delgada (60 nm) de SnO₂ mediante deposición de pirólisis por pulverización (SPD) a 450 °C en una solución de cloruro de butilestano (Aldrich) en etanol anhidro a una relación volumétrica de 1:10. La SPD se realizó a través de una máscara física para garantizar que solo se depositaba sobre el FTO y no sobre la región de vidrio atacada químicamente. Las partículas de SnO₂ se sintetizaron por hidrólisis de SnCl₄ en agua. Las partículas de SnO₂ sintetizadas se precipitaron y se volvieron a dispersar en etanol, y se mezclaron con etilcelulosa y Terpinol para crear la pasta. La pasta de SnO₂ se pasó con una rasqueta sobre las láminas de FTO revestidas con la capa compacta para dar un espesor de película delgada de 1,8 μ m aproximadamente. Las películas se pusieron sobre una placa caliente y la temperatura se incrementó lentamente hasta 500 °C siguiendo el protocolo para SDSC basadas en TiO₂ (véase, Snaith, H. J. et al., Nanotechnology 19, 424003 (2008)).
- 20
- 25

Una vez enfriadas, algunas de las películas se sometieron a tratamientos superficiales adicionales. Algunas películas se sumergieron en una solución caliente (~60 a 70 °C) de acetato de magnesio en etanol con concentraciones que varían entre 10 y 120 mM durante un minuto. Como alternativa, las películas se sumergieron primero en un baño de TiCl₄ durante 1 hora (molaridades variables), se secaron y posteriormente se sumergieron en un baño de acetato de magnesio (molaridades variables) durante un minuto. Después de los tratamientos superficiales, las películas se aclararon abundantemente en etanol, se secaron y se volvieron a cocer a 500 °C durante 45 minutos.

30

- 35 En la Figura 6 se presentan micrografías electrónicas que muestran la estructura de la película con y sin revestimiento superficial de MgO y un revestimiento intermedio de TiO₂.

Después de enfriar a 70 °C, todas las películas se sumergieron en una solución 1:1 de acetonitrilo:ter-butanol del colorante D102 a base de indoleno (Schmidt-Mende, L. et al., Advanced Materials 17 (7), 813 (2005)) a una concentración de 0,2 mM durante una hora. Después de secar, las películas se aclararon en acetonitrilo, se secaron y la solución del transportador de huecos se depositó en la parte superior, se dejó durante 20 segundos y se revistió por centrifugación a 2000 rpm durante 25 segundos. La solución del transportador de huecos estaba compuesta de 180 mg/ml de Spiro-OMeTAD en clorobenceno con la adición de 17 μ l de tBP/ml de clorobenceno y 37 μ l de solución de Li-TFSI (170 mg/ml en ACN)/ml de clorobenceno. Las células solares se completaron depositando 150 nm de plata mediante evaporación térmica de una máscara de sombra a alto vacío.

40

45

Ejemplo 1b - Modificación para sensibilización de nanopartículas semiconductoras

- El método del Ejemplo 1a se puede modificar para dispositivos sensibilizados con nanopartículas de PbS: Después de enfriar a temperatura ambiente, las películas se llevaron a una campana rellena de nitrógeno. Previamente se había preparado una solución de nanopartículas de PbS con ácido oleico como ligando. También se había preparado una segunda solución en acetonitrilo de etilen ditiol (EDT) (20 mM). Las películas mesoporosas se sumergieron en la solución de nanopartículas de PbS y se extrajeron para revestir con nanopartículas de PbS. Posteriormente las películas se secaron y se sumergieron en la solución de EDT y se extrajeron. El EDT actúa para sustituir el ligando de ácido oleico, permitiendo un contacto íntimo entre el electrodo a base de SnO₂ y el PbS. Este proceso de inmersión se repitió varias veces para incrementar la carga de nanopartículas de PbS. Después de la sensibilización, las películas se secaron y la solución de transportador de huecos se depositó en la parte superior, se dejó durante 20 segundos y se revistió por centrifugación a 2000 rpm durante 25 segundos. La solución del transportador de huecos estaba compuesta de 180 mg/ml de Spiro-OMeTAD en clorobenceno con la adición de 17 μ l de tBP/ml de clorobenceno y 37 μ l de solución de Li-TFSI (170 mg/ml en ACN)/ml de clorobenceno. Las células solares se completaron depositando 150 nm de plata mediante evaporación térmica de una máscara de sombra a alto vacío.
- 50
- 55
- 60

Ejemplo 2 – Ensayo de células solares

Se generó iluminación solar AM 1,5 en un simulador solar Abet Technologies Class AAB con un filtro global AM 1,5. La intensidad se calibró con una célula de referencia de silicio calibrada que incorpora un filtro KG5 para minimizar el factor de desfase del espectro solar cuando se miden las DSC, que únicamente son fotoactivas en la región visible. Las mediciones electrónicas se tomaron con un Keithly 2400 SourceMeter conectado a un PC. Para la respuesta espectral, se generó luz monocromática enfocando una lámpara de xenón de 300 W (Oriel) a través de un monocromador (Princeton Acton). La intensidad de la luz de salida resuelta espectralmente se calibró con un diodo de referencia de silicio (~3 mWcm⁻²), y se registró la respuesta eléctrica de las células solares y del diodo de referencia con un Keithly 2636 conectado a un PC. Se usaron máscaras ópticas de 0,12 cm⁻² aproximadamente para definir el área de la célula solar para las mediciones tanto de la respuesta solar simulada como de la respuesta espectral.

La Figura 3a muestra las curvas de corriente-tensión para DSC de estado sólido preparadas de acuerdo con el Ejemplo 1a que incorporan SnO₂ "desnudo", SnO₂ revestido con TiO₂, SnO₂ revestido con MgO, y SnO₂ doblemente revestido con TiO₂ y MgO. La DSC de estado sólido que incorpora SnO₂ "desnudo" apenas se puede considerar una célula solar. Aunque la fotocorriente en cortocircuito se puede medir (~1 mAcm⁻²), la corriente oscura domina completamente para polarizaciones aplicadas muy pequeñas y la tensión de circuito abierto solo es de unas pocas decenas de mV que da lugar a una eficiencia de conversión energética inferior al 0,05%.

La incorporación de un "recubrimiento" de MgO revestido a partir de una concentración de solución de tan solo 10 mM, produce que la fotocorriente se dispare por encima de 9 mAcm⁻² y que la eficiencia suba hasta el 1,5%. En la Figura 3a, se muestra la curva JV para una célula revestida con MgO en una solución de 120 mM, en la que la corriente de cortocircuito es de 9,5 mAcm⁻² y la eficacia es del 1,8%. Cabe señalar que esta es una fotocorriente significativamente superior a la presentada previamente para las DSC de estado sólido de mejor rendimiento medidas en condiciones calibradas convencionales, usando este o cualquier otro colorante. Para los dispositivos a base de SnO₂-TiO₂, la fotocorriente ha mejorado mucho (3,55 mAcm⁻²) en comparación con el SnO₂ desnudo. El doble revestimiento permite afinar el fotovoltaje y el factor de llenado. A medida que se incrementa la concentración del precursor de TiO₂, la tensión del circuito abierto y del factor de llenado se incrementan monótonamente (hasta una cierta concentración), alcanzando valores máximos de más de 800 mV y 0,6 respectivamente, que pueden competir con las células a base de titanía más optimizadas del estado de la técnica. Aunque hay un sacrificio para la fotocorriente, la máxima eficiencia de conversión de energía solar generada por las células a base de SnO₂-TiO₂-MgO se incrementa hasta el 2,8% aproximadamente. Los parámetros de rendimiento de la célula solar para las curvas presentadas en la Figura 3 están representados en la Tabla 1:

Tabla 1:

Dispositivo:	SnO ₂	SnO ₂ -MgO	SnO ₂ -TiO ₂	SnO ₂ -TiO ₂ -MgO
J _{sc} (mAcm ⁻²)	0,79	9,5	2,45	6,6
V _{oc} (V)	0,03	0,43	0,52	0,71
Factor de llenado	0,23	0,42	0,49	0,59
Eficiencia (%)	0,005	1,77	0,63	2,80

Las Figuras 3b y 3c muestran la evolución de los parámetros de rendimiento de la célula solar con el incremento del contenido de la "inter capa" de TiO₂. Esto demuestra la versatilidad de esta técnica para afinar las propiedades del electrodo de SnO₂.

Como alternativa al uso de un colorante molecular orgánico, también se pueden usar nanopartículas de baja separación de bandas como sensibilizadores, como se describe anteriormente en el Ejemplo 1b. La Figura 8a muestra el espectro de acción fotovoltaico para DSC de estado sólido que incorporan electrodos de SnO₂-MgO mesoporosos sensibilizados con nanopartículas de PbS que tienen una separación de bandas ópticas de 1,1 eV (véase Ejemplo 1b). Las curvas se muestran para diferentes grados de sensibilización. La Figura 8b muestra la curva de corriente-tensión para un dispositivo similar a los presentados en la Figura 8a (20 ciclos de revestimiento por inmersión) medida bajo luz solar simulada AM 1,5 de 100 mWcm⁻². Las características de rendimiento de células solares derivadas de esta curva JV son: J_{sc} = 4,3 mAcm⁻², V_{oc} = 0,44 V, Factor de llenado = 0,29, y Eficiencia = 0,55%.

Ejemplo 3 - Mediciones de la reflexión UV-Vis

Se realizaron mediciones de la reflexión UV-vis con un espectrofotómetro Varian Carry 300 con un accesorio de esfera de integración. La esfera de integración se calibró con un patrón Spectralon. Se evaporó plata metálica sobre todo el sustrato del dispositivo (1,96 cm²) después del ensayo, y las películas revestidas de plata se pusieron sobre la parte posterior de la esfera de integración colocada a un ángulo de 8° a la luz incidente. La luz se hizo incidir a través del vidrio revestido de FTO. Toda la luz reflejada devuelta hacia la parte delantera de la célula a todos los

ángulos se recogió en la esfera de integración y se estimó la atenuación total dentro de la célula. Para esta medición se asume que toda la luz que no se vuelve a reflejar hacia la esfera de integración se absorbe en la capa fotoactiva.

Las Figuras 4a y 4b muestran los espectros de acción fotovoltaicos para los dispositivos del Ejemplo 1a. Los espectros de IPCE siguen la misma tendencia observada para la fotocorriente de cortocircuito, con la célula basada en SnO₂-MgO que presenta valores de IPCE récord por encima del 80% entre 450 y 550 nm. La integración de este espectro de IPCE sobre el espectro solar AM 1,5 a 100 mWcm⁻² estima una fotocorriente de cortocircuito de 9,9 mAcm⁻², en estrecha concordancia con el valor máximo medido de 9,5 mAcm⁻² en condiciones simuladas. Para comparar con las células patrón basadas completamente en titanía usando este mismo colorante, se observa una IPCE máxima de entre el 40 y el 60%.

Para estimar la eficiencia de conversión de los fotones absorbidos en electrones recogidos, se cuantifica la cantidad de luz absorbida en la célula midiendo el espectro de reflexión UV-vis en una esfera de integración a partir de las células solares medidas reales revestidas completamente con plata seguido de su caracterización eléctrica. El espectro de la eficiencia de conversión de fotones absorbidos en corriente (APCE), para todas las configuraciones del dispositivo se muestran en la Figura 4b. La célula de SnO₂-MgO tiene una APCE del 100% aproximadamente entre 425 y 600 nm, lo que demuestra una eficiencia próxima a la unidad en la generación y captación de carga. La caída en la APCE para longitudes de onda inferiores a 425 nm coincide con el inicio de la absorción en el transportador de huecos de Spiro-OMeTAD.

Ejemplo 4 - Mediciones del fotovoltaje y la fotocorriente transitorios

Se realizaron mediciones del fotovoltaje y la fotocorriente transitorios como se describe en Snaith, HJ et al., Nanotechnology 19, 424003 (2008).

El tiempo de vida electrónico en condiciones de circuito abierto se estimó exponiendo el dispositivo a un pulso de luz corto impuesto tras una iluminación de luz blanca de fondo mayor mientras el dispositivo se encuentra conectado al puerto de alta impedancia (1 MΩ) en el osciloscopio (circuito abierto). Puesto que una carga despreciable abandona el dispositivo, el decaimiento transitorio del fotovoltaje es directamente proporcional al decaimiento de carga dentro de la célula solar. La Figura 5a muestra la vida útil electrónica estimada en condiciones de circuito abierto en función de la intensidad de la luz de fondo para los dispositivos del Ejemplo 1a. Comparando el SnO₂ "desnudo" con los dispositivos basados en SnO₂-MgO, la recombinación se reduce de tres a cinco veces aproximadamente. La célula basada en SnO₂-TiO₂ tiene una recombinación incluso más lenta, especialmente a bajos niveles de luz, y el SnO₂-TiO₂-MgO se reduce aún más, con una vida útil máxima de ~60 ms a niveles de luz bajos, en comparación con poco más de 1 ms para el dispositivo que incorpora SnO₂ "desnudo" a bajos niveles de luz. Como se observa para todas las células, el tiempo de vida de la recombinación se reduce con el aumento de la intensidad de luz, probablemente debido a la naturaleza de la recombinación bimolecular que se ajusta como el producto de la densidad del electrón y del número de huecos.

El tiempo de vida de captación de corriente se mide mediante el "cortocircuito" del dispositivo a través del puerto de baja impedancia en el osciloscopio, y una vez más exponiendo el dispositivo a un pulso corto de luz, impuesto tras una iluminación de luz blanca de fondo mayor. A partir de los tiempos de captación de corriente transitoria se puede estimar el coeficiente de difusión electrónico efectivo D_e siguiendo $D_e = w^2/2,35\tau_{trans}$, en la que τ_{trans} es la 1/e del tiempo de vida de captación de corriente (véase van de Lagemaat, J. et al., J. Phys. Chem. B. 105 (45), 11194 (2001)). También tenemos en cuenta la recombinación en la célula durante la captación de corriente. El coeficiente de difusión se presenta para todo el dispositivo en la Figura 5b. Todas las células presentan un coeficiente de difusión que se incrementa con el incremento de la intensidad de luz, consistente con el transporte de carga multi-atrapada que se produce en este material compuesto: el modelo multi-atrapamiento para el transporte de carga asume una cierta densidad de los sub-estados de la separación de bandas que están poblados por debajo del nivel cuasi-Fermi. Solo las cargas dentro de la banda de conducción son móviles y éstas están pobladas por desatrapamiento térmico de los sub-electrones de la separación de bandas. La tasa de desatrapamiento se incrementa a medida que el nivel cuasi-Fermi se mueve hacia la banda de conducción. En este caso, el llenado de los sub-estados de la separación de bandas se facilita incrementando la intensidad de la luz de fondo y por tanto la densidad de carga del dispositivo. Los coeficientes de difusión efectivos para las células SnO₂-MgO y SnO₂-TiO₂-MgO son similares. Sin embargo, los coeficientes de difusión extraídos para el dispositivo basado en SnO₂ "desnudo" se reducen cuando se comparan con una intensidad de luz de fondo constante. Se asume que esto se debe a que la densidad de carga en este dispositivo es considerablemente inferior, como se refleja por las malas corrientes de cortocircuito, y no debido a algún cambio intrínseco de propiedades.

La captación eficaz de corriente se puede producir si la longitud de difusión electrónica es más larga que el espesor de la película. Estadísticamente, debe ser aproximadamente tres veces el espesor de la película para permitir una captación de corriente casi completa. Para estimar la longitud de difusión (L_D) necesitamos conocer tanto el tiempo de vida electrónico (τ_e) como el coeficiente de difusión (D_e) estimado en condiciones idénticas, con

$$L_D = \sqrt{D_e \times \tau_e}$$
 En Figura 5a y 5b hemos estimado el tiempo de vida electrónico en condiciones de circuito abierto y el coeficiente de difusión en condiciones de cortocircuito. También podemos estimar el tiempo de vida

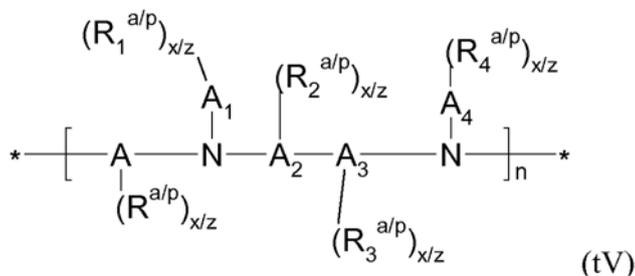
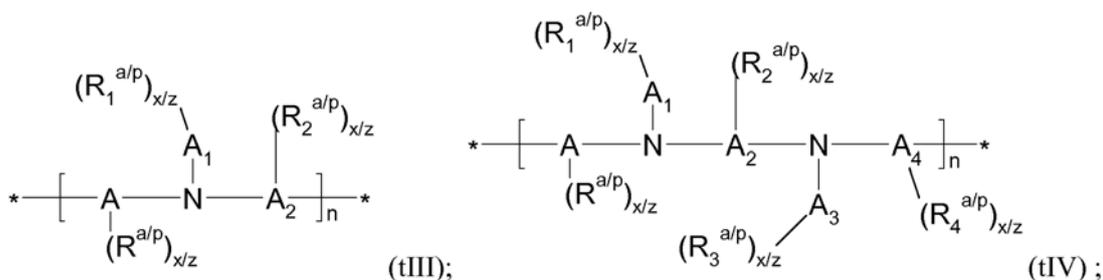
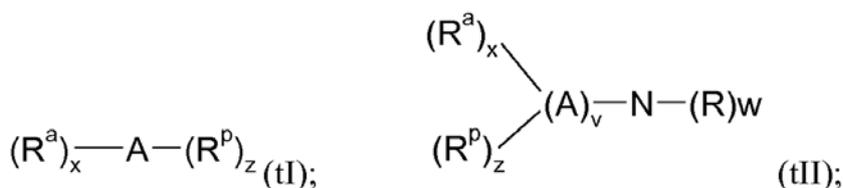
electrónico en condiciones de cortocircuito mediante una "técnica de fotovoltaje transitorio a corriente constante": se mantiene una corriente constante a través del dispositivo con un SourceMeter (modo galvanostático) equivalente a la corriente de cortocircuito generada por la eliminación de luz blanca de fondo. A continuación se mide la perturbación de la tensión a través del dispositivo tras un pequeño pulso de perturbación de luz roja. Aquí, al igual que en "corriente cero" (circuito abierto), el decaimiento de la perturbación de tensión es proporcional al tiempo de vida de la carga. La longitud de difusión estimada por este medio se muestra en la Figura 5c para las diferentes composiciones del dispositivo. El espesor de la célula es de 1,6 μm aproximadamente. La longitud de difusión para la célula basada en SnO_2 "desnudo" es de 0,5 μm aproximadamente a lo largo del intervalo de intensidades de luz, consistente con la captación de corriente limitada en este dispositivo. La célula basada en $\text{SnO}_2\text{-MgO}$ tiene una longitud de difusión de 1,6 μm aproximadamente. La tendencia ciertamente es consistente con una captación de corriente significativamente incrementada después del revestimiento superficial con MgO. No obstante, para una célula solar con una longitud de difusión igual al espesor de la película cabría esperar la obtención de solo el 85% aproximadamente de eficiencia en la captación de corriente. No obstante, observamos que la longitud de difusión calculada es una estimación, y ciertamente podría haber un factor de diferencia de dos entre ésta y la longitud de difusión real. La célula basada en $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ presenta mejoras significativas adicionales en las longitudes de difusión, con la longitud de difusión máxima para el dispositivo basado en $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ que está próxima a 6 μm . Esto es similar a lo reportado para los dispositivos del estado de la técnica basados en TiO_2 más eficientes, de los que se informa que se encuentran en el intervalo de 6 a 20 μm .

La observación más esclarecedora aquí es que a pesar de que la longitud de difusión se mejora significativamente para las células que incorporan recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-MgO}$, la eficiencia de captación de corriente se reduce en comparación con los dispositivos basados en $\text{SnO}_2\text{-MgO}$. Esta es una evidencia muy fuerte, lo que sugiere que la captación de corriente en cortocircuito no está limitando la fotocorriente de cortocircuito de DSC de estado sólido basadas en titania, sino que la generación y separación de cargas es un obstáculo importante en el camino de mejoras adicionales de la eficiencia para las células basadas en titania. Sobre esta observación hemos demostrado que este problema se supera sustituyendo el TiO_2 con SnO_2 .

Para la célula basada en $\text{SnO}_2\text{-MgO}$, la longitud de difusión está próxima al espesor de la película. En células convencionales basadas en TiO_2 , a medida que se incrementa la polarización eléctrica en el dispositivo hacia el circuito abierto, la longitud de difusión disminuye considerablemente, llegando a ser comparable al circuito abierto próximo al espesor de la película. La misma tendencia con una mayor polarización eléctrica parece ocurrir incluso con mayor intensidad para el sistema de $\text{SnO}_2\text{-MgO}$. En la Figura 5d se presenta la longitud de difusión frente a la polarización para células basadas en $\text{SnO}_2\text{-MgO}$ y $\text{SnO}_2\text{-MgO-TiO}_2$. La longitud de difusión disminuye considerablemente más rápido para la célula basada en SnO_2 . Por lo tanto, el factor de llenado inferior y, en cierta medida, la tensión inferior de circuito abierto de este nuevo material compuesto fotovoltaico es probable que sea consecuencia de una menor eficiencia en la captación de corriente en condiciones de trabajo debido a la recombinación de los electrones fotogenerados y los huecos.

REIVINDICACIONES

1. Heterounión p-n de estado sólido que comprende un material orgánico de tipo p en contacto con un material de tipo n en el que dicho material de tipo n comprende SnO₂ mesoporoso revestido con al menos dos materiales y en el que el revestimiento más externo más próximo al material de tipo p es un revestimiento superficial de un material de revestimiento superficial que tiene un límite de la banda de conducción más próximo al nivel de vacío y/o una separación de bandas mayor que el SnO₂, en el que dicho SnO₂ además está revestido con al menos un revestimiento intermedio entre el material de SnO₂ "central" y el revestimiento superficial del material de revestimiento superficial, en el que el revestimiento intermedio comprende un material con una mayor separación de bandas y/o una banda de conducción más próxima al nivel de vacío que el SnO₂ y/o un material con una separación de bandas de $3 \pm 1,5$ eV, o en el que el revestimiento intermedio comprende un material con una separación de bandas inferior y/o una banda de conducción más alejada del nivel de vacío que el SnO₂ y/o un material con una separación de bandas de $3 \pm 1,5$ eV.
2. Heterounión p-n de estado sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la heterounión está sensibilizada a la luz al comprender adicionalmente al menos un sensibilizador, preferentemente en la unión de los materiales de tipo p y de tipo n, preferentemente en la que dicho sensibilizador es un colorante orgánico, un colorante complejado a metal, un fotosensibilizador de puntos cuánticos o una de sus mezclas, por ejemplo, en el que dicho colorante es al menos uno seleccionado entre un colorante de complejo de rutenio, un colorante de complejo de metal-ftalocianina, un colorante de complejo de metal-porfirina, un colorante de escuaraina, un colorante a base de tiofeno, un colorante a base de flúor, un colorante polimérico, un sensibilizador de puntos cuánticos, y sus mezclas.
3. Heterounión p-n de estado sólido de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que dicho material de tipo p es un transportador de huecos orgánico, preferentemente un transportador de huecos orgánico esencialmente amorfo, por ejemplo, en el que dicho transportador de huecos orgánico es al menos un compuesto opcionalmente oligomerizado, polimerizado y/o reticulado de fórmula (tI), (tII), (tIII), (tIV) y/o (tV) a continuación,



- en las que N, si está presente, es un átomo de nitrógeno;
 n, si es aplicable, se encuentra en el intervalo de 1-20;
 A es un sistema mono o policíclico que comprende al menos un par de dobles enlaces conjugados (-C=C-C=C-), el sistema cíclico que opcionalmente comprende uno o varios heteroátomos, y opcionalmente que está sustituido, con lo que en un compuesto que comprende varias estructuras A, cada A se puede seleccionar independientemente de otra A presente en la misma estructura (tII-tV);
 cada una de A₁-A₄, si está presente, es una A seleccionada independientemente entre las A como se ha definido anteriormente;

v en (tII) se refiere al número de sistemas A cíclicos unidos mediante un enlace sencillo al átomo de nitrógeno y es 1, 2 o 3;

(R)^w es un resto opcional seleccionado entre un resto hidrocarbonado que comprende entre 1 y 30 átomos de carbono, opcionalmente sustituido y que comprende opcionalmente 1 o varios heteroátomos, con w que es 0, 1 o 2 siempre que v + w no supere 3, y, si w = 2, los respectivos R_{w1} o R_{w2} que son iguales o diferentes;

R_a representa un resto, opcionalmente junto con otro R_a presente en la misma estructura (tI-tV), capaz de reducir el punto de fusión de un compuesto orgánico y se selecciona entre un alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto que comprende uno o varios átomos de oxígeno, en el que el alquilo o el resto que comprende oxígeno está opcionalmente halogenado;

x es el número de restos R_a seleccionados independientemente unidos a un A y se selecciona entre 0 y un número máximo posible de sustituyentes de un A respectivo, independientemente del número x de otros restos R_a unidos a otro A presente opcionalmente;

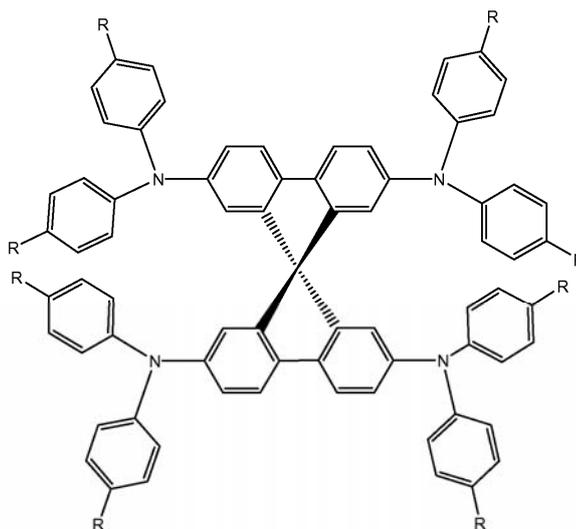
con la condición de que, por estructura (tI-tV), haya al menos un R_a que es un resto que contiene oxígeno como se ha definido anteriormente; y, si hay presentes varios R_a sobre la misma estructura (I-V), son iguales o diferentes; y en la que dos o más R_a pueden formar un anillo que contiene oxígeno;

R_p representa un resto opcional que permite una reacción de polimerización con compuestos que comprenden la estructura (tI-tV) usados como monómeros, y/o una reticulación entre diferentes compuestos que comprenden las estructuras (tI-tV);

z es el número de restos R_p unidos a un A y es 0, 1, y/o 2, independientemente del número z de los otros restos R_p unidos a otro A presente opcionalmente;

R_p puede estar unido a un átomo de N, a un A y/o a un sustituyente R_p de otras estructuras de acuerdo con (tI-tV), produciendo restos repetidos, reticulados y/o polimerizados de (tI-tV);

(R^{a/p})_{x/z} y (R₁₋₄^{a/p})_{x/z}, si están presentes, representan independientemente restos R_a y R_p seleccionados como se ha definido anteriormente; o en el que dicho transportador de huecos orgánico es un compuesto de fórmula tXVII a continuación:



(Fórmula tXVII)

en la que R es alquilo C₁-C₆ u O-alquilo C₁-C₆.

4. Heterounión p-n de estado sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicho material de tipo n tiene un área superficial de 1-400 m²/g y preferentemente se encuentra en forma de capa eléctricamente continua, lo más preferentemente de un espesor de 0,5 a 20 μm.

5. Heterounión p-n de estado sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicho material de revestimiento superficial tiene una separación de bandas de 4,6 a 8 eV, y/o un límite de la banda de conducción de -4,8 eV o menos negativa con respecto al nivel de vacío.

6. Heterounión p-n de estado sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicho material de revestimiento superficial comprende al menos un óxido metálico individual, un óxido metálico compuesto, un óxido metálico dopado, un carbonato, un sulfuro, un seleniuro, un telururo, nitruros y/o un semiconductor multicomponente, lo más preferentemente MgO.

7. Heterounión p-n de estado sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que tiene al menos un revestimiento intermedio de un material seleccionado entre un óxido metálico individual, un óxido metálico

compuesto, un óxido metálico dopado, un carbonato, un sulfuro, un seleniuro, un telururo, nitruros y/o un semiconductor multicomponente.

- 5 8. Heterounión p-n de estado sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que dicho SnO₂ es SnO₂ esencialmente puro o está dopado en todo él con al menos un material dopante de valencia superior al Sn (>4, dopado de tipo n) y/o está dopado con al menos un material dopante de valencia inferior al Sn (<4, dopado de tipo p, o reduciendo el grado de estado de tipo n natural debido a defectos), por ejemplo, en la que dicho SnO₂ está dopado con al menos un elemento seleccionado entre F, Sb, N, Ge, Si, C y/o Al.
- 10 9. Dispositivo optoelectrónico que comprende al menos una heterounión p-n de estado sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, por ejemplo, en el que dicho dispositivo es una célula solar o un fotodetector.
- 15 10. Uso de SnO₂ mesoporoso que tiene al menos un revestimiento superficial de un material de revestimiento superficial con una separación de bandas superior al SnO₂ y/o un límite de la banda de conducción más próximo al vacío que el SnO₂ como material de tipo n en una heterounión p-n de estado sólido que comprende un material orgánico de tipo p en contacto con dicho material de tipo n, en el que dicha heterounión es una heterounión p-n de estado sólido orgánico como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 20 11. Método para la fabricación de una heterounión p-n de estado sólido que comprende:
- i) la formación de una capa de material semiconductor de tipo n que comprende SnO₂ mesoporoso que tiene al menos un revestimiento superficial de un material con una separación de bandas superior al SnO₂,
 - ii) opcional y preferentemente el revestimiento de dicho material de tipo n con un material de sensibilización a la luz, y
 - iii) la puesta en contacto de dicho material de tipo n con un material semiconductor de tipo p de estado sólido, en el que dicha heterounión p-n de estado sólido es una heterounión p-n de estado sólido orgánico como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 25
- 30 12. Método de acuerdo con la reivindicación 11 en el que dicha capa de material semiconductor de tipo n que comprende SnO₂ que tiene al menos un revestimiento superficial de dicho material de revestimiento superficial se forma por sinterización de una capa de partículas finas de SnO₂ seguido de revestimiento superficial de la capa sinterizada con dicho material de revestimiento superficial, o en el que dicha capa de material semiconductor de tipo n que comprende SnO₂ que tiene al menos un revestimiento superficial de dicho material de revestimiento superficial se forma mediante revestimiento superficial de partículas finas de SnO₂ con dicho material de revestimiento superficial, seguido de la sinterización de una capa de las partículas de SnO₂ revestidas.
- 35

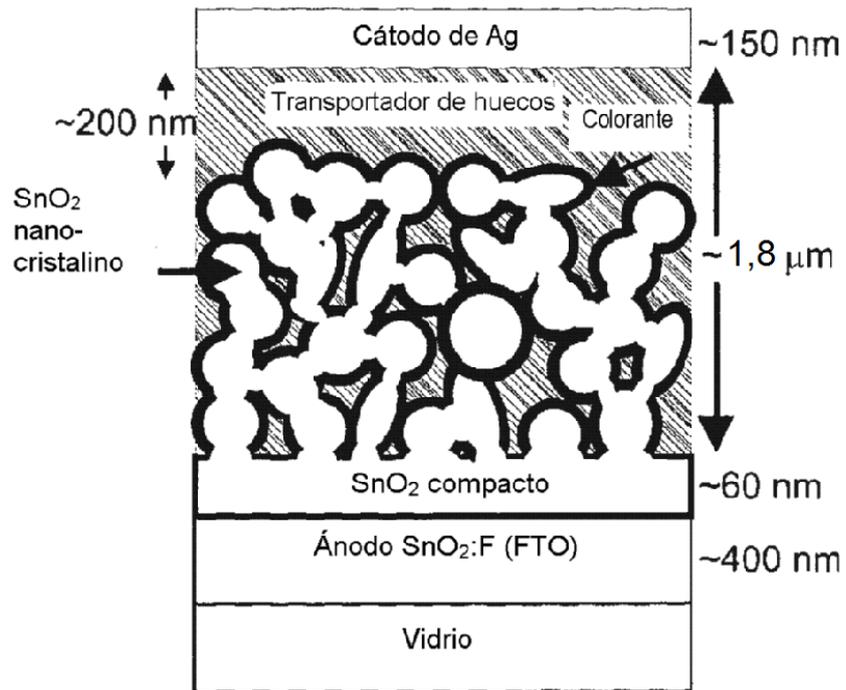


Figura 1 – Diagrama esquemático de una célula solar sensibilizada por colorante de Estados Unidos formada con un material semiconductor de tipo n de SnO₂ mesoporoso.

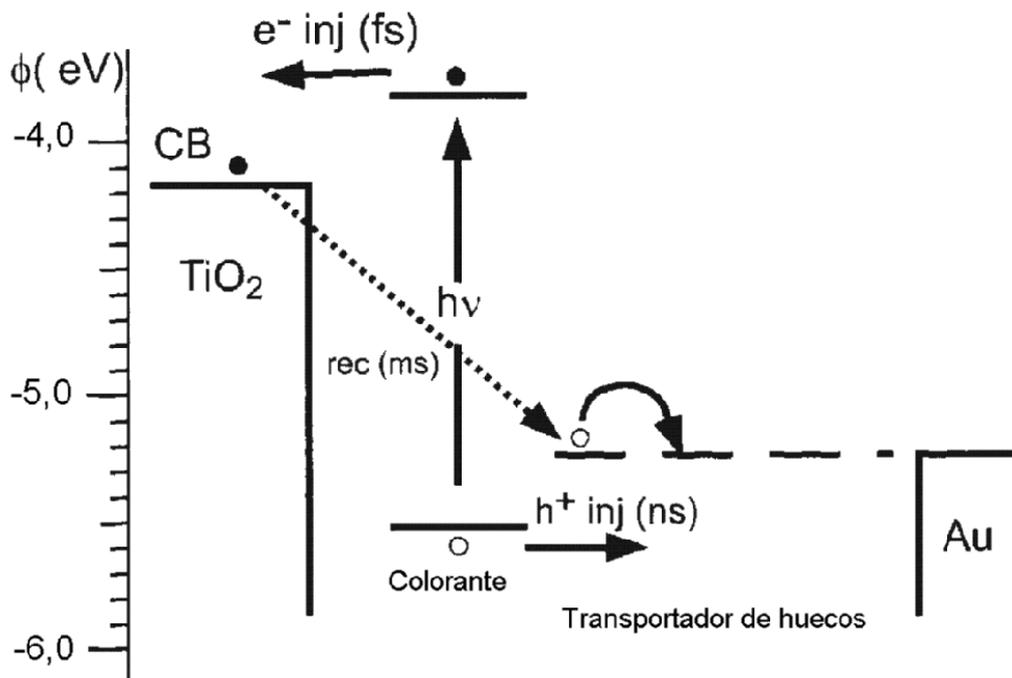


Figura 2 - Representación esquemática de la transferencia de cargas que tiene lugar en el funcionamiento de una DSC

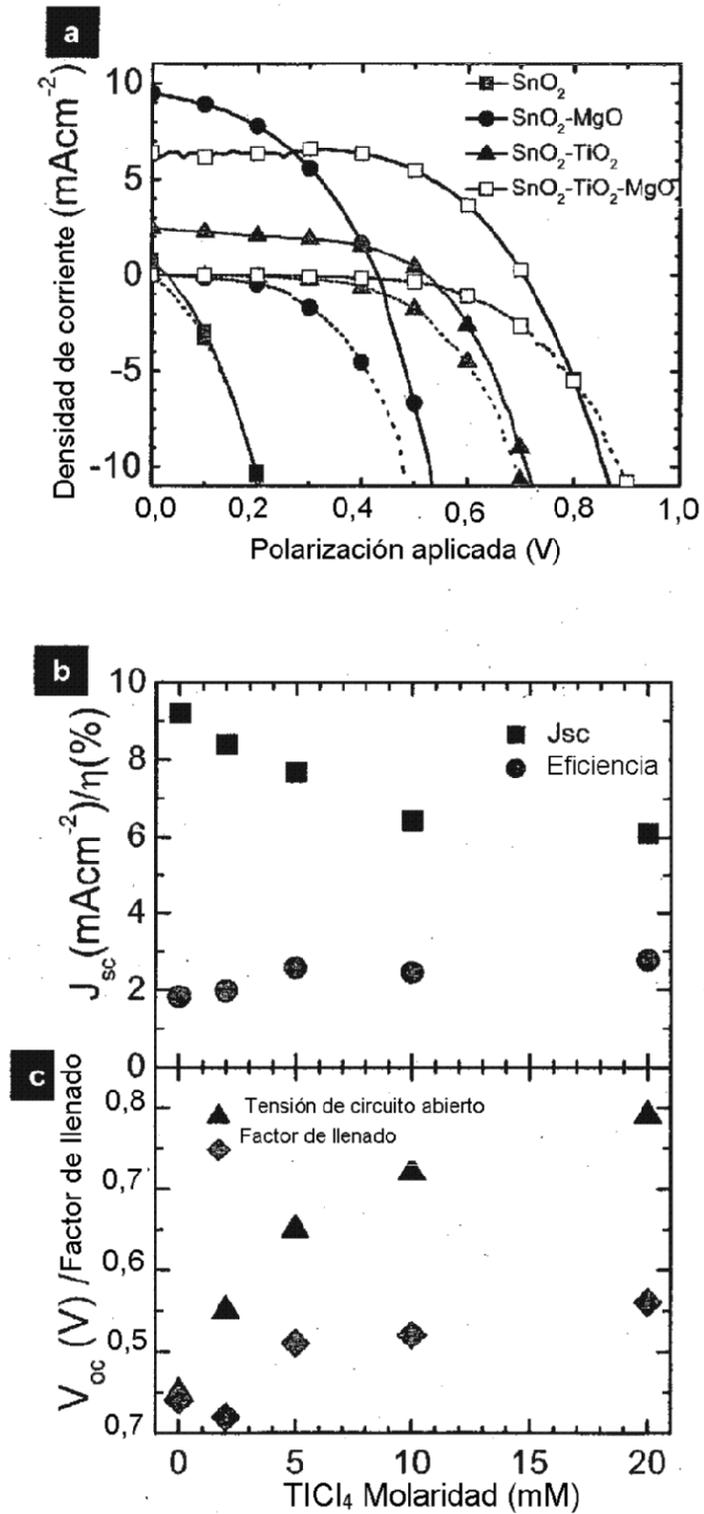


Figura 3 - Rendimiento de SDSC basadas en SnO₂

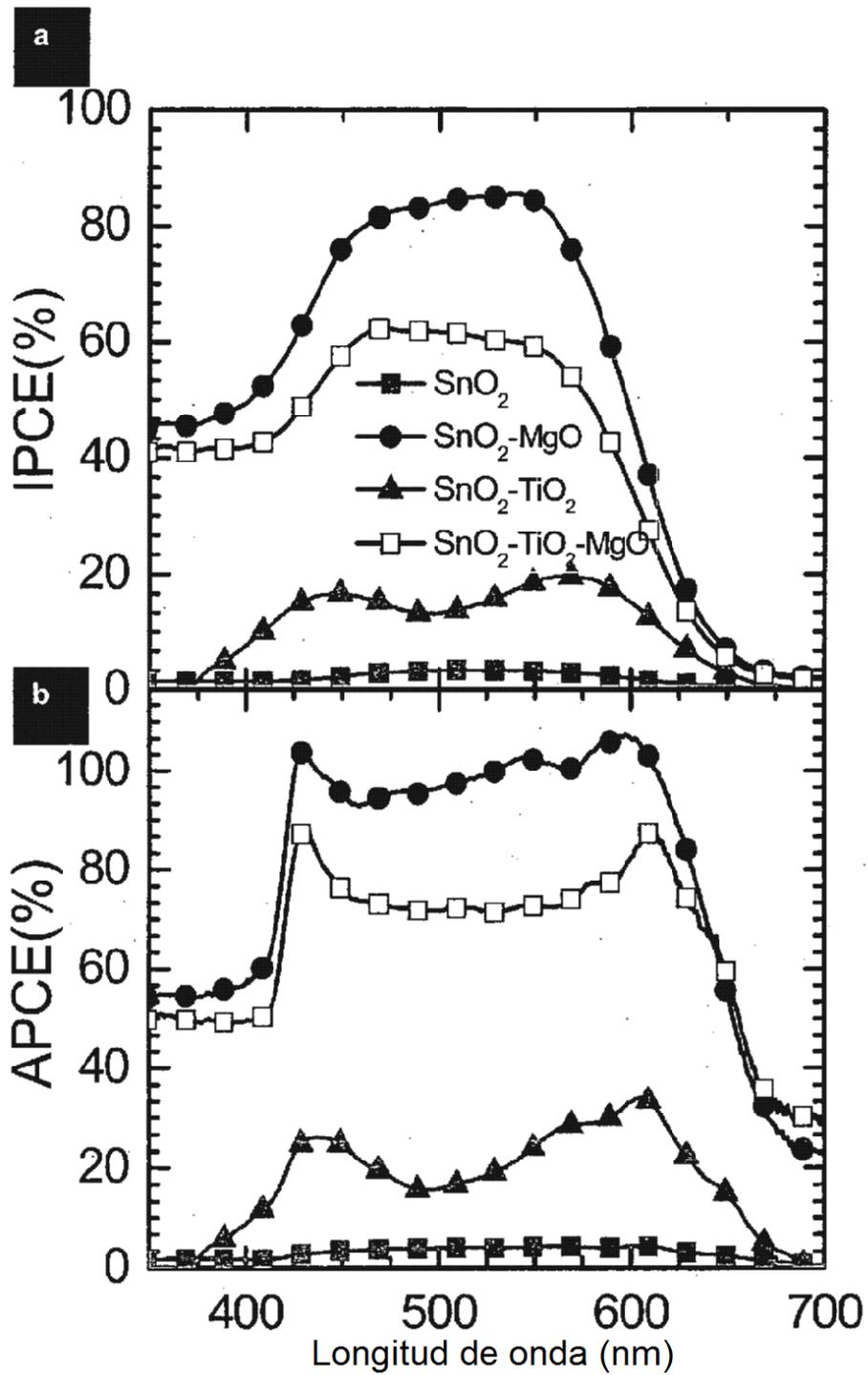


Figura 4 - Características de absorción de luz de SDSC basadas en SnO₂

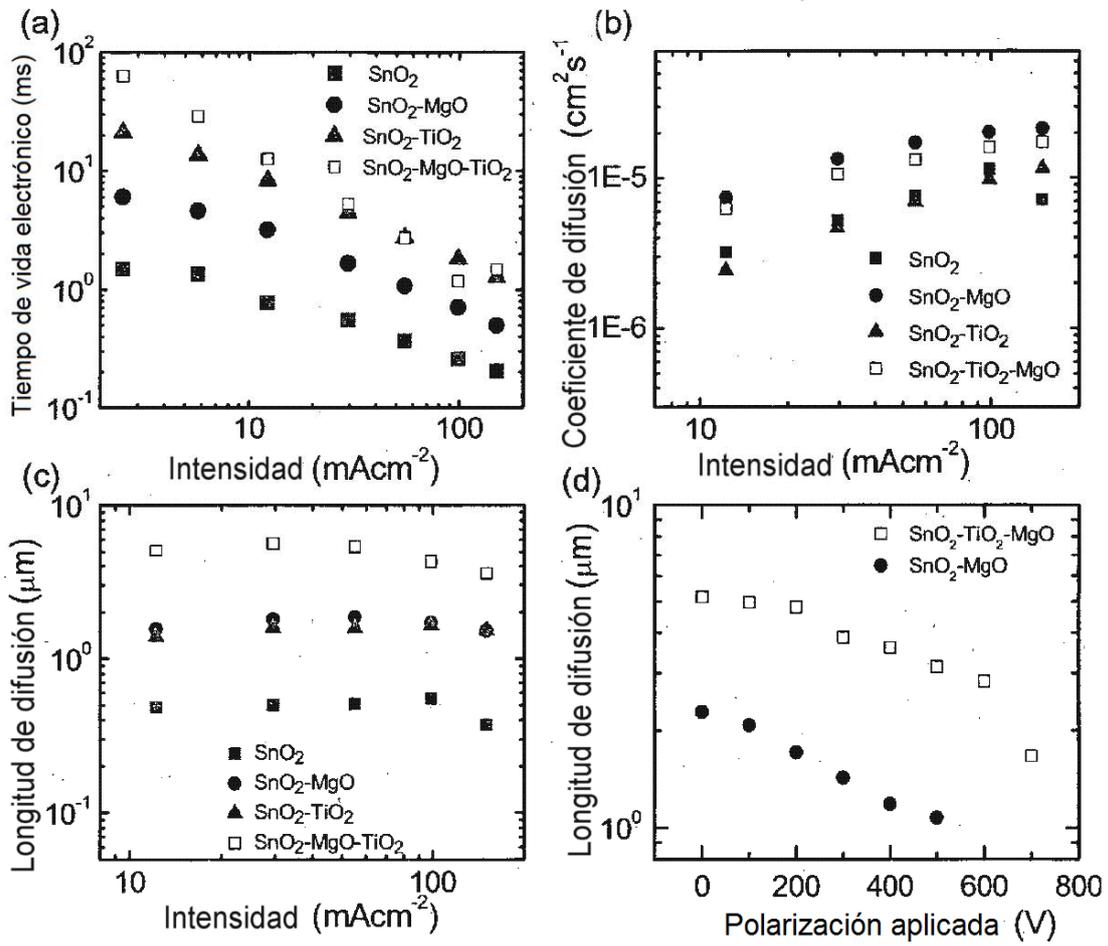


Figura 5 - Características de difusión electrónica de SDSC basadas en SnO_2

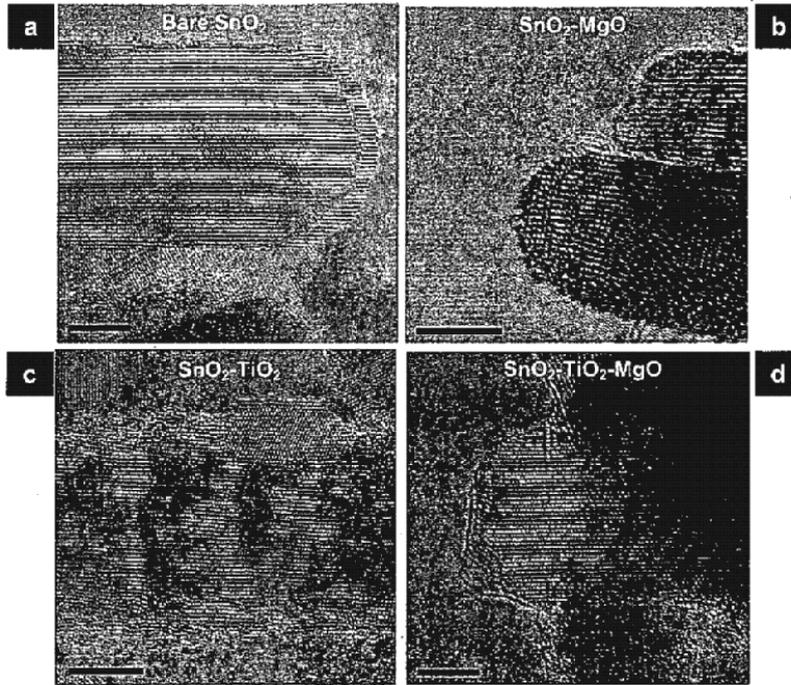


Figura 6 - Imágenes de HRTEM de películas de SnO₂ sin revestir y revestidas para su uso de acuerdo con la presente invención

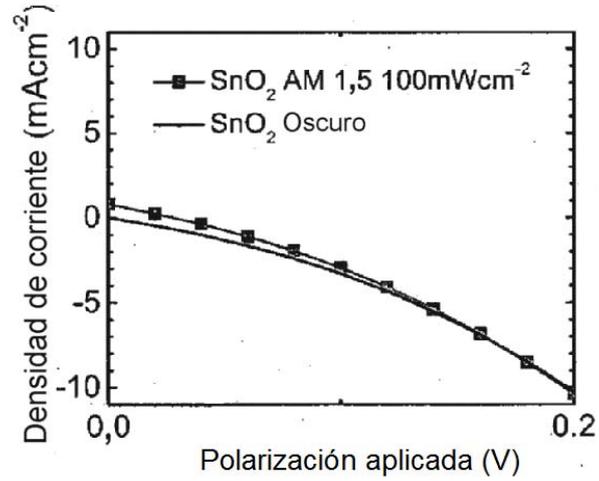


Figura 7 - Rendimiento de una SDSC comparativa formada con SnO₂ desnudo que no tiene revestimientos superficiales. Estructura del dispositivo: FTO/SnO₂ compacto/SnO₂ mesoporoso/colorante/transportador de huecos de tipo p/plata

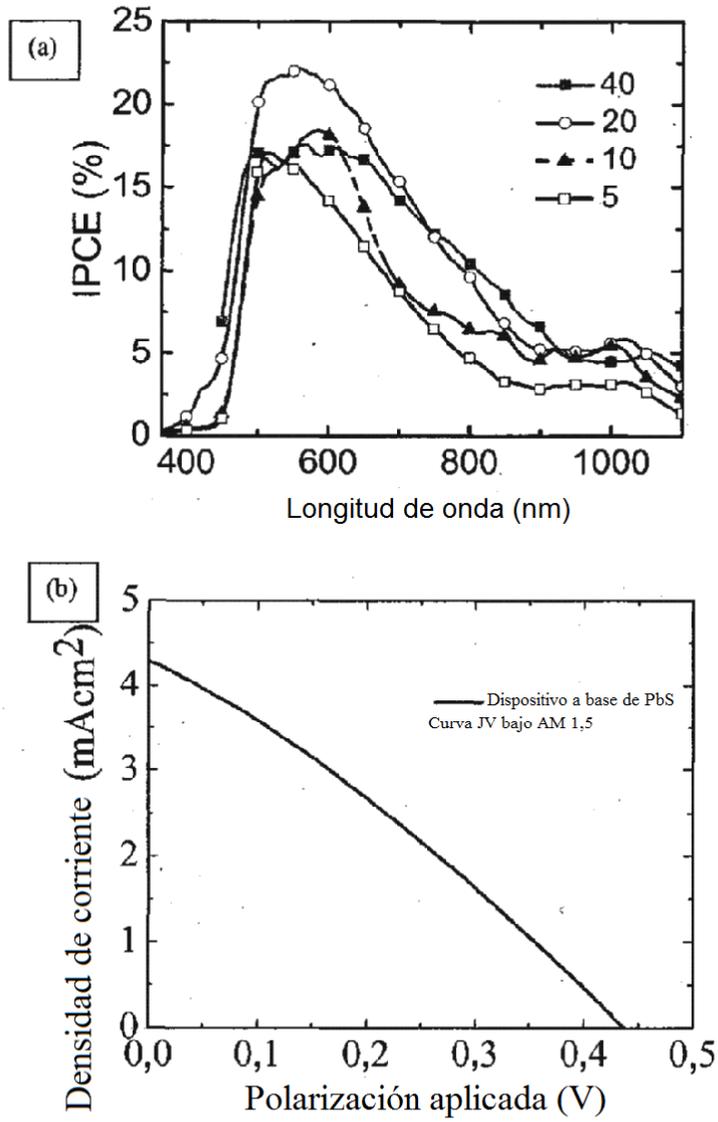


Figura 8 – Respuesta espectral (superior) y curva de corriente tensión (inferior) medida bajo luz solar simulada AM 1,5 a una intensidad de 100 mWcm^{-2} para una célula solar a base de $\text{SnO}_2\text{-MgO/PbS QD/Spiro-OMeTAD}$

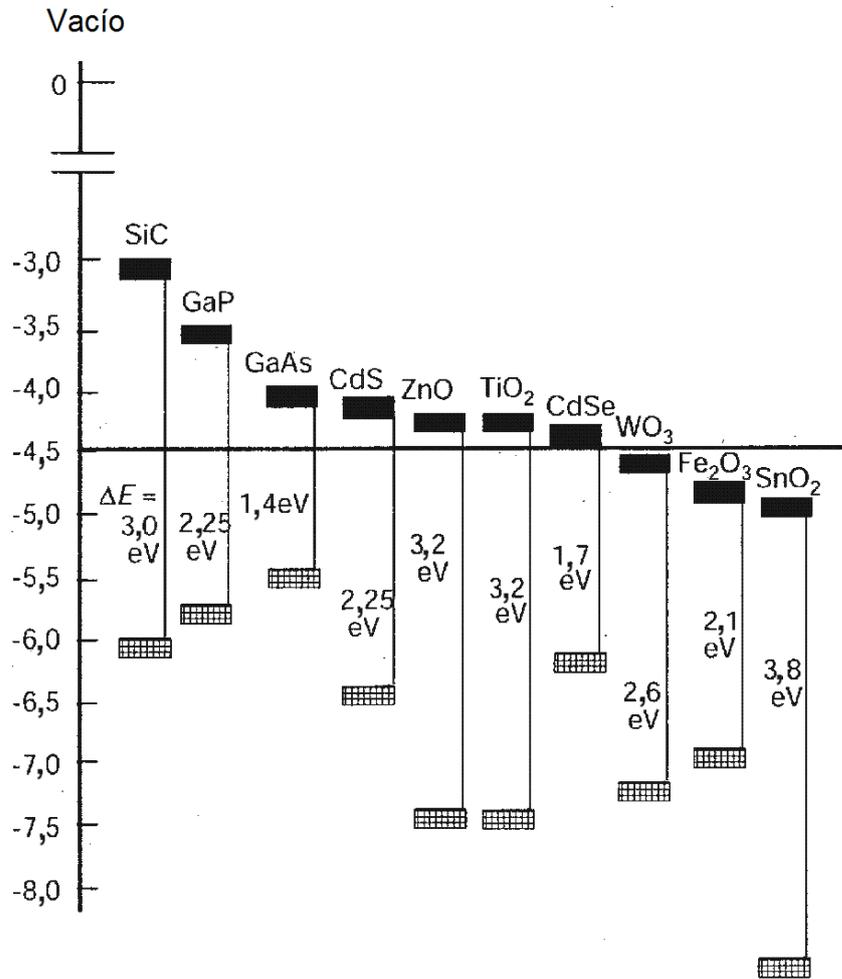


Figura 9 - Representación gráfica de la separación de bandas y de las bandas de conducción en materiales semiconductores típicos útiles en la presente invención.