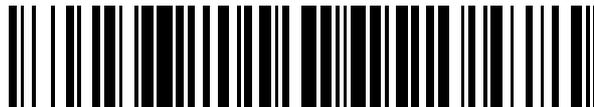


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 770**

51 Int. Cl.:

H01L 51/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2009 E 09731846 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.09.2015 EP 2263244**

54 Título: **Célula solar sensibilizada por colorante con cristal fotónico unidimensional**

30 Prioridad:

18.04.2008 US 46212 P

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

23.12.2015

73 Titular/es:

**NLAB SOLAR AB (100.0%)
P.O. Box 8144
104 20 Stockholm, SE**

72 Inventor/es:

**MÍGUEZ, HERNÁN y
COLODRERO, SILVIA**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 554 770 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

Célula solar sensibilizada por colorante con cristal fotónico unidimensional.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una célula solar sensibilizada por colorante que presenta un electrodo de absorción de luz acoplado a un cristal fotónico poroso o reflector de Bragg multicapa. El elemento de reflexión poroso se utiliza para potenciar la eficacia de conversión de energía del dispositivo de célula solar aumentando selectivamente la absorción óptica en el electrodo.

Antecedentes de la invención

La investigación sobre diferentes dispositivos de conversión de energía solar en eléctrica compuestos por materiales alternativos al silicio ha sido reforzada en los últimos años por varios motivos tales como la búsqueda de procedimientos de coste inferior o características de valor añadido, tales como transparencia. Entre ellos, uno de los dispositivos que han mostrado mayor eficacia son las células solares sensibilizadas por colorante (DSSC), también conocidas como células de Grätzel, documento US5084365. Las DSSC combinan a semiconductor sólido de banda prohibida ancha con un conductor iónico líquido. El primero consiste habitualmente en un electrodo compuesto por una capa de unos pocos micrómetros de nanocristales de dióxido de titanio (nc-TiO₂, tamaño de cristal promedio de alrededor de 20 nm), sobre cuya superficie se adsorbe un colorante, normalmente un complejo de rutenio-polipiridilo. Esta película nanocristalina se deposita sobre un sustrato conductor, transparente, normalmente óxido de indio y estaño (ITO) o SnO₂ fluorado, y se empapa con un electrolito redox, que contiene normalmente pares iónicos I^{+/I₃⁻}. Este electrolito también está en contacto con un contraelectrodo recubierto con catalizador de platino coloidal. El colorante recoge la luz solar produciendo electrones fotoexcitados que se inyectan en la banda de conducción de la red de semiconductor nanocristalino, y luego en el sustrato conductor. Al mismo tiempo, el electrolito redox reduce el colorante oxidado y transporta la especie aceptora de electrones (I₃⁻) al contraelectrodo. Se ha notificado un valor de registro de eficacia de conversión de energía del 11%, aunque las células de buena calidad proporcionan normalmente entre el 5% y el 8%.

Con el fin de mejorar la durabilidad de la célula, se han realizado diferentes intentos de sustituir el electrolito líquido por conductores por huecos en estado sólido, tales como polímeros, o líquidos iónicos. Aunque mejora la estabilidad, se logran niveles de eficacia inferiores.

Las eficacias actuales de los diferentes tipos de células de Grätzel son todavía bajas en comparación con dispositivos basados en silicio, que presentan una eficacia de conversión de energía promedio del 15%, no hay ninguna duda de que presentan un gran potencial por diferentes motivos. En primer lugar, aunque la eficacia es inferior, existe la necesidad de materiales alternativos al silicio que puedan utilizarse para aplicaciones fotovoltaicas. Puede hacerse que las células de Grätzel sean transparentes, lo que implica que pueden utilizarse como recubrimientos sobre ventanas. Las células también presentan el potencial para hacer que sean flexibles, lo que simplificaría su integración en diferentes tipos de superficies. Finalmente, se fabrican habitualmente con materiales menos caros que el silicio, y hay una amplia variedad de compuestos (semiconductores, colorantes, electrolitos) que pueden utilizarse para construir las células.

Se han realizado muchas modificaciones diferentes de la célula propuesta originalmente con el fin de mejorar su rendimiento, la mayoría de ellas basadas en la utilización de diferentes semiconductores, colorantes o conductor iónico, o en alteraciones de su nanoestructura. Sin embargo, en muchos casos un cambio de los constituyentes de la célula da lugar a una mejora de la corriente de la corriente de cortocircuito, pero provoca al mismo tiempo una disminución del voltaje de circuito abierto o viceversa. Esto se debe a la extrema sensibilidad del transporte de cargas y la dinámica de recombinación a cualquier alteración de la naturaleza de las interfaces presentes en la célula.

Un modo de potenciar la eficacia de la célula sin afectar al delicado equilibrio cinético entre recombinación y separación de cargas es modificar el diseño óptico de la célula con el fin de mejorar su eficacia de recogida de luz (LHE) o absorbancia. Este enfoque se basa básicamente en un aumento de la trayectoria óptica que resulta de la dispersión de la luz no absorbida por una capa de partículas desordenadas de gran tamaño (del orden de las longitudes de onda seleccionadas como objetivo) colocada detrás del electrodo de absorción. Desafortunadamente, algunos de los enfoques más satisfactorios desarrollados para dispositivos fotovoltaicos de silicio para mejorar la LHE, que se basan en la implementación de reflectores de Bragg distribuidos de alta reflexión, rejillas de superficie o una combinación de ambos, no pueden realizarse fácilmente para células de heterounión de líquido-semiconductor debido a los siguientes motivos:

1. La necesidad de contacto eléctrico entre el electrolito y la losa de semiconductor sensibilizado en éste último obliga a que cualquier reflector trasero potencial sea poroso para permitir un flujo apropiado del conductor líquido a través del mismo.

2. El procesamiento de estas células implica la deposición de capas sólidas a partir de suspensiones coloidales, lo que complica la implementación de componentes de calidad óptica dentro del dispositivo.

5 Una posible solución a este problema se ha propuesto recientemente mediante la implementación de cristales fotónicos altamente porosos en la estructura de la célula solar (T. Mallouk *et al.* "Standing wave enhancement of
rend absorbance and photocurrent in dye-sensitized titanium dioxide photoelectrodes coupled to photonic crystals" J. Amer. Chem. Soc. 2003, 125, 6306; A. Mihi, H. Miguez, "Origin of Light Harvesting Efficiency Enhancement in Photonic Cristal Based Dye-Sensitized Solar Cells", J. Phys. Chem. B. 2005, 109, 15968). Un cristal fotónico se
10 clasifica principalmente dependiendo del número de dimensiones espaciales a lo largo de las cuales existe una modulación periódica del índice de refracción, dividiéndose entonces en cristales fotónicos unidimensionales (1D), bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D). Una de sus características más representativas es su capacidad para difractar la luz.

15 En el documento WO 2008102046 se da a conocer una estructura multicapa compuesta por nanopartículas que se comportan como un cristal fotónico unidimensional para su utilización en dispositivos ópticos de detección química o filtros selectores de frecuencia.

20 El acoplamiento de un espejo dieléctrico poroso genético en células solares sensibilizadas por colorante se muestra en la publicación de A. Mihi *et al.* "Origin of light harvesting efficiency enhancement in photonic crystal based dye-sensitized solar cells", J. Phys. Chem. B 2005 109, 15968.

Descripción de la invención

25 La presente invención presenta una célula solar sensibilizada por colorante basada en un electrodo de absorción de luz acoplado a un cristal fotónico unidimensional basado en nanopartículas. La función este último es localizar la luz incidente dentro del electrodo potenciando así la absorción óptica y la eficacia de conversión de energía de dispositivos orgánicos (basados en polímero o híbridos) sensibilizados por colorante. El cristal fotónico comprende capas alternas que presentan un índice de refracción diferente y pueden integrarse fácilmente en la célula. La alternancia de capas de índice de refracción diferente dota a la estructura de propiedades de cristal fotónico
30 unidimensional necesarias para localizar eficazmente la luz incidente dentro de la capa de absorción. Cada capa en el cristal fotónico multicapa está compuesta por nanopartículas y su porosidad permite que los electrolitos y los compuestos absorbentes fluyan a través de la multicapa. Esto garantiza un buen contacto eléctrico con el resto de los componentes, mientras que no afecta al transporte de cargas a través de la célula.

35 La introducción de un cristal fotónico unidimensional dentro de una célula solar proporciona mejoras cualitativas importantes con respecto a diseños previos de células solares orgánicas y afecta tanto al procedimiento de fabricación como al producto así obtenido.

40 Un procedimiento para fabricar la célula solar sensibilizada por colorante comprende las siguientes etapas:

- a) depositar una capa de un compuesto semiconductor nanocristalino sobre un sustrato conductor transparente;
- b) preparar suspensiones de nanopartículas en medios líquidos;
- 45 c) utilizar las suspensiones para depositar una multicapa porosa que presenta propiedades de cristal fotónico sobre la capa semiconductor, formando una estructura de capas de nanopartículas alternas de grosor controlado, de modo que se logra una modulación espacial periódica o casi periódica de un índice de refracción a través de la multicapa;
- 50 d) calentar la estructura hasta una temperatura de entre 100°C y 550°C
- e) sensibiliza la estructura con un colorante sumergiendo la estructura en una disolución del colorante;
- f) preparar un contraelectrodo
- 55 g) sellar el electrodo y contraelectrodo, formando así una célula, e infiltrar el espacio entre los mismos con un electrolito conductor que puede ser líquido o sólido.

60 Las etapas e) y g) podrían reemplazarse por las respectivas etapas e') infiltrar la estructura con un polímero conductor y g') sellar el electrodo y contraelectrodo, formando así una célula.

Un dispositivo de conversión de energía solar en eléctrica a modo de ejemplo puede caracterizarse por las siguientes etapas de fabricación:

- 65 A') depositar una capa de un compuesto de polímero conductor por huecos sobre un sustrato conductor transparente;

B') depositar una capa de un compuesto de polímero conductor o compuesto de combinación de polímero-fulereno sobre la capa depositada anteriormente;

5 C') preparar diferentes suspensiones de nanopartículas en medios líquidos;

D') depositar una multicapa que presenta alta porosidad y propiedades de cristal fotónico sobre la capa de polímero o combinación de polímero-fulereno depositada en la etapa (b), formando así una estructura de capas de nanopartículas alternas de grosor controlado, de modo que se logra una modulación espacial periódica o casi periódica de un índice de refracción a través de la multicapa;

E') infiltrar la multicapa basada en nanopartículas con el mismo polímero o combinación de polímero-fulereno utilizado en (b);

15 F') preparar un contraelectrodo que está en contacto eléctrico con el polímero o combinación de polímero-fulereno utilizado en (b), sellando la célula.

En la etapa de depositar una multicapa porosa, puede haber una estructura de multicapa en tándem porosa que presenta propiedades de cristal fotónico a lo largo de un intervalo mayor de longitudes de onda sobre la capa semiconductor, formando así una estructura de capas de nanopartículas alternas de grosores controlados, de modo que se logra una modulación espacial periódica o casi periódica de un índice de refracción a través de la estructura periódica.

La deposición de la multicapa puede realizarse mediante diversas técnicas, por ejemplo mediante técnicas tales como cuchilla rascadora ("doctor blade"), recubrimiento por inmersión, recubrimiento por centrifugación o mediante la técnica de Langmuir-Blodgett. La impresión por chorro de tinta también sería una técnica de deposición posible.

El dispositivo de conversión de energía solar en eléctrica que presenta una estructura de capas de nanopartículas alternas de grosor controlado, de modo que se logra una modulación espacial periódica o casi periódica del índice de refracción a través de la multicapa, puede ser una célula solar sensibilizada por colorante, una célula solar híbrida o una célula solar de polímero.

Las suspensiones de nanopartículas pueden ser diferentes suspensiones de nanopartículas o suspensiones que presentan las nanopartículas de la misma composición química pero diferente distribución de tamaño.

35 Breve descripción de los dibujos

- Las figuras 1 a - c representan el diseño y la microestructura de una célula solar sensibilizada por colorante acoplada a un cristal fotónico 1-D poroso basado en nanopartículas. La figura 1(a) representa un esquema de la célula solar basada en PC 1D que muestra la iluminación a través de la capa de dióxido de titanio recubierta con colorante. La figura 1 (b) representa una imagen de FE-SEM que muestra una sección transversal de una estructura periódica de nc-TiO₂ - SiO₂ escindida (línea vertical inferior) hecha crecer encima de un electrodo de nc-TiO₂ sensibilizado por colorante (línea vertical superior). Un sustrato conductor transparente está colocado en la parte superior de esta imagen. La figura 1(c) representa una vista aumentada de los nanocoloides de sílice (partículas esféricas) y titania (unidades cristalinas más pequeñas) que componen el cristal fotónico 1-D.

- Las figuras 2 a - b representan microestructuras de una célula solar sensibilizada por colorante acoplada a una estructura multicapa en tándem. La figura 2(a) representa una imagen de FE-SEM correspondiente a una sección transversal de una estructura en tándem de nc-TiO₂ - SiO₂ escindida (línea vertical blanca) depositada sobre un electrodo de dióxido de titanio recubierto con colorante (línea vertical de puntos). Un sustrato conductor transparente está colocado en la parte superior de esta imagen. La figura 2(b) representa una vista aumentada de la estructura multicapa en tándem construida encima del electrodo. Pueden distinguirse claramente dos cristales fotónicos de diferente parámetro de red cristalina compuestos cada uno por seis capas alternas. Los parámetros de red cristalina son 220±10 nm (cristal fotónico indicado como PhC1) y 150±10 nm (cristal fotónico indicado como PhC2), respectivamente.

- La figura 3 representa curvas de corriente-voltaje con iluminación de 1 sol (100 mW/cm²) de un electrodo de nc-TiO₂ sensibilizado por colorante de 350 nm de grosor acoplado a diferentes cristales fotónicos 1D. El parámetro de red cristalina en cada caso es de 140±10 nm (cuadrados) y 180±10 nm (triángulos). En todos los casos, el grosor de la capa de TiO₂ es de alrededor de 85±5 nm. También se representa gráficamente la curva de IV de una célula de referencia con el mismo grosor de electrodo (círculos negros).

- Las figuras 4 a - b representan la respuesta óptica del electrodo sensibilizado por colorante acoplado a un cristal fotónico 1-D poroso basado en nanopartículas. (a) Espectros de reflectancia de una película de 415 nm de grosor de nc-TiO₂ seguido por un cristal fotónico 1D grueso de 3 periodos compuesto por películas de

sílice de 95 ± 5 nm y de titania de 75 ± 5 nm medidos en condiciones de iluminación frontal (línea continua) y trasera (línea discontinua, sombreada en rojo). (b) Distribución espacial de la amplitud cuadrática del campo eléctrico del sistema descrito en (a) a tres longitudes de onda seleccionadas del espectro conseguido para condiciones de iluminación frontal, tal como se obtiene a partir de los ajustes basados en la aproximación de onda escalar de la reflectancia experimental. A la banda de paso, $\lambda_1=0,775$ micrómetros; a un máximo del pico de reflectancia, $\lambda_2=0,575$ micrómetros; y en el valle intermedio en el pico de reflectancia, $\lambda_3=0,512$ micrómetros.

- Las figuras 5 a - f representan la respuesta espectral de la fotocorriente de cortocircuito de electrodos sensibilizados por colorante de diferente grosor acoplados al mismo cristal fotónico 1D. a-c Eficacia de conversión de fotón incidente en corriente (IPCE, %) frente a la longitud de onda para células que contienen el mismo cristal fotónico 1D acoplado a una capa de nc-TiO₂ sensibilizada por colorante de diferente grosor en cada caso (círculos rojos). Para comparación, se representan gráficamente la IPCE para las mismas capas de nc-TiO₂ sensibilizadas por colorante sin el cristal fotónico (círculos azules). (a) Película de nc-TiO₂ de 350 nm, (b) película de nc-TiO₂ de 600 nm, (c) película de nc-TiO₂ de 1500 nm. Todas ellas están acopladas a un cristal fotónico 1D 6ML (65 ± 5 nm de SiO₂, 85 ± 5 nm de nc-TiO₂). (d), (f) y (g) representan los espectros de reflectancia de la célula solar basada en PC 1D (línea continua) y el factor de potenciación de fotocorriente γ (círculos rojos), definido como la razón entre la IPCE de la célula basada en PC 1D y la del patrón para los sistemas descritos en (a), (b) y (c), respectivamente.

- Las figuras 6 a - d representan curvas de desviación de densidad de corriente frente a voltaje para el electrodo sensibilizado por colorante acoplado a diferentes cristales fotónicos 1D. (a) Densidad de corriente frente a voltaje con iluminación de 1 sol (100 mW/cm^2) de un electrodo de nc-TiO₂ de 3 μm de grosor acoplado a cristales fotónicos 1D, presentando cada uno una célula unidad diferente: 110 ± 10 nm de SiO₂- 85 ± 5 nm de nc-TiO₂ (círculos), 60 ± 5 nm de SiO₂- 85 ± 5 nm de nc-TiO₂ (triángulos) y 120 ± 10 nm de SiO₂- 85 ± 5 nm de nc-TiO₂ (cuadrados). También se muestra la curva de IV de una célula de referencia que presenta el mismo grosor de electrodo de nc-TiO₂ (rombos negros). (b), (c) y (d) representan el espectro de reflectancia especular de cada una de las células frente al espectro de absorción del colorante basado en rutenio (línea continua negra, en unidades arbitrarias).

- Las figuras 7 a-c representan el diseño y la microestructura de una célula solar sensibilizada por colorante acoplada a un cristal fotónico 1-D poroso basado en nanopartículas. (a) Esquema de la célula solar basada en PC 1D expuesta a iluminación frontal. (b) Imagen de FE-SEM que muestra una sección transversal de una multicapa de nc-TiO₂ - SiO₂ escindida (grosor total indicado por una línea amarilla vertical) hecha crecer encima de un electrodo de nc-TiO₂ sensibilizado por colorante (línea vertical roja). Un sustrato conductor transparente está colocado en la parte superior de esta imagen. (c) Vista aumentada de los nanocoloides de sílice (partículas esféricas) y titania (unidades cristalinas más pequeñas) que componen el cristal fotónico 1-D.

Descripción detallada de la invención

El procedimiento de fabricación de un dispositivo de conversión de energía eléctrica se describe con mayor detalle. Las etapas de preparación de una célula solar sensibilizada por colorante pueden comprender las siguientes.

a) Preparación de una capa de óxido de titanio nanocristalina mediante una técnica convencional utilizada normalmente en el campo, tal como rasqueta, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por centrifugación, etc. depositada sobre un sustrato conductor transparente (normalmente compuesto por capas de óxido de indio y estaño delgadas u óxido de estaño fluorado depositado sobre obleas de vidrio convencionales) y cuyo grosor es uniforme y normalmente de entre 100 nm y 100 micrómetros.

b) Preparación de suspensiones de partículas con tamaños dentro del intervalo de 1-100 nm, y compuestas por cualquier compuesto que pueda formar nanopartículas. Los medios de suspensión son cualquier medio en el que las partículas puedan dispersarse y la concentración de nanopartículas puede ser de entre el 1% y el 99% (razón de volumen de sólido/volumen de líquido).

c) Preparación de una multicapa con alta porosidad y propiedades de cristal fotónico. Esta multicapa se forma mediante la deposición alterna de capas de grosor controlado de las nanopartículas mencionadas en b) de modo que se logra una modulación espacial periódica o casi periódica del índice de refracción a través de la multicapa. La modulación determina las propiedades de cristal fotónico de la multicapa. La deposición de estas capas puede conseguirse mediante recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por inmersión o mediante la técnica de Langmuir-Blodgett utilizando como suspensiones precursoras las descritas en la etapa b). La etapa c) podría realizarse alternativamente utilizando técnicas de chorro de tinta. Por tanto, la deposición de una multicapa porosa que presenta propiedades de cristal fotónico sobre la capa semiconductor, formando una estructura de capas de nanopartículas alternas de grosor controlado, de modo que puede lograrse alternativamente una modulación espacial periódica o casi periódica de un índice de

refracción a través de la multicapa mediante la utilización de técnicas de chorro de tinta.

Los procedimientos de deposición no se limitan a estos, pueden utilizarse otros procedimientos. El grosor de cada una de las capas de nanopartículas que forman la multicapa es de entre 1 nm y 1 micrómetro. El número de capas de nanopartículas en la multicapa puede variar entre 1 y 100.

La integración de la estructura fotónica porosa sobre la capa de óxido semiconductor descrita en a) comprende las siguientes características específicas:

d) Calentamiento de la estructura descrita en c) hasta una temperatura de entre 100°C y 550°C, por ejemplo calentamiento de la estructura hasta 450°C.

e) Sensibilización de la estructura formada por la capa semiconductor sobre la que se deposita un cristal fotónico unidimensional tal como se describe en c) y se trata tal como se describe en c) con el colorante deseado, mediante inmersión de la estructura en una disolución del colorante. El procedimiento de preparación de la célula sensibilizada por colorante varía dependiendo del tipo de electrolito que va a utilizarse (líquido, líquido iónico, estado sólido), así como del modo en que se prepara el contraelectrodo. La presente invención puede emplearse con cualquiera de las diferentes versiones de las células sensibilizadas por colorante.

La siguiente descripción es un ejemplo de un procedimiento para preparar una célula solar sensibilizada por colorante basada en electrolito líquido para su utilización para mostrar la potenciación de la eficacia de conversión de energía posible.

La preparación de un contraelectrodo puede realizarse mediante cualquiera de los procedimientos convencionales empleados en el campo. Normalmente, se realiza mediante deposición de una suspensión coloidal de un metal de catalizador (tal como platino) sobre un sustrato conductor transparente como el empleado para soportar el electrodo descrito en a). El calentamiento posterior hasta 400°C durante media hora da como resultado una deposición de un recubrimiento conductor que también se comporta como un catalizador para la reducción de iones I⁻ a I₃⁻.

f) Sellado de la célula mediante cualquiera de los procedimientos empleados normalmente en el campo. Los sellantes son habitualmente capas de polímero delgadas (<100 micrómetros) que se cortan en la forma de un marco que sirve tanto para pegar los dos electrodos entre sí a lo largo de sus bordes y también como espaciador para las zonas centrales de los dos electrodos. El calentamiento a temperaturas de alrededor de 100°C produce el ablandamiento del marco de polímero que pega los dos electrodos entre sí sellando la célula para la infiltración posterior con el electrolito líquido.

g) Infiltración del electrolito líquido conductor a través de un orificio perforado en el marco de polímero sellante. Este electrolito puede ser cualquiera de los empleados generalmente en el campo.

El óxido de metal que forma la capa descrita en a) puede componerse de cualquier compuesto obtenible en forma de unidades cristalinas con tamaños de entre 2 nm y 300 nm, por ejemplo entre 5 y 100 nm. Como ejemplo el compuesto se selecciona del siguiente grupo: TiO₂, SnO₂, CeO₂, ZnO, Nb₂O₅. Una implementación comprende el óxido TiO₂ elegido debido a sus propiedades fisicoquímicas particulares.

Las nanopartículas mencionadas en b) pueden componerse de cualquier compuesto obtenible en forma de nanopartículas con tamaños de entre 1 nm y 100 nm. Las nanopartículas utilizadas son las que, o una mezcla de las que, permiten obtener un contraste de índice de refracción entre capas alternas que forman la multicapa. La composición de las nanopartículas puede ser en forma de óxidos de metal, haluros de metal, nitruros, carburos, calcogenuros, metales, semiconductores, polímeros o una mezcla de ellos. Más específicamente, los materiales que forman las nanopartículas pueden seleccionarse de cualquiera de la siguiente lista de compuestos o bien en su forma amorfa o bien en su forma cristalina: SiO₂, TiO₂, SnO₂, ZnO, Nb₂O₅, CeO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄, V₂O₅, Cr₂O₃, HfO₂, MnO₂, Mn₂O₃, Co₃O₄, NiO, Al₂O₃, In₂O₃, SnO₂, CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, Ni, Co, Fe, Ag, Au, Se, Si y Ge.

Por ejemplo, nanopartículas compuestas por SiO₂ y TiO₂, dan lugar a un contraste de índice de refracción muy grande en la multicapa. Estas nanopartículas se utilizan para la realización particular de la invención mostrada en los ejemplos 1 y 2.

Con respecto a las técnicas de deposición para formar las capas de nanopartículas que forman la multicapa descrita en c), pueden ser cualquiera que permita lograr una capa de nanopartículas con grosor comprendido entre 1 nm y 1 micrómetro, tal como recubrimiento por centrifugación, Langmuir-Blodgett o recubrimiento por inmersión. Por ejemplo, el recubrimiento por centrifugación es una técnica adecuada. Mediante deposición alterna de nanopartículas de diferente clase (composición o distribución de tamaño de la suspensión) se consigue una estructura de multicapa en la que hay una modulación espacial del índice de refracción y por tanto muestra propiedades de cristal fotónico.

También es posible que todas las capas en la multicapa descrita en c) estén compuestas por nanopartículas del mismo material siempre que la multicapa presente una modulación espacial del índice de refracción en la dirección perpendicular a la superficie de las capas, dotando a la estructura de las propiedades deseadas de cristal fotónico. Esto puede lograrse controlando la distribución de tamaño en las nanopartículas que forman cada capa, puesto que esto determinará la porosidad de la capa y por tanto su índice de refracción.

También es posible que la estructura de multicapa depositada sobre la capa de óxido semiconductor tal como se describe en c) se construya como una estructura multicapa en tándem. En ese caso, pueden depositarse consecutivamente sobre el electrodo cristales fotónicos unidimensionales con diferentes parámetros de red cristalina modificando la concentración de las suspensiones de nanopartículas que se emplean para construir cada una de ellas, tal como se describe en b). Estas estructuras en tándem permiten lograr propiedades de cristal fotónico en un intervalo más amplio de longitudes de onda, de modo que se espera que potencien la absorción óptica y la eficacia de conversión de energía de las células acopladas a estas estructuras con respecto a las que utilizan un único cristal fotónico. En la figura 2 se muestra una imagen de sección transversal correspondiente a un electrodo de dióxido de titanio acoplado a una estructura multicapa en tándem compuesta por dos cristales fotónicos con diferente parámetro de red cristalina.

Las dispersiones o suspensiones que se utilizan como precursores para depositar las capas de nanopartículas delgadas que forman la multicapa utilizan como medio de dispersión líquido cualquier dispersante de las nanopartículas. Preferentemente, el medio líquido es volátil. Este líquido puede seleccionarse del grupo de agua, alcoholes, o hidrocarburos alicíclicos, aromáticos o alifáticos, por ejemplo se utilizan agua, etanol, etilenglicol y metanol, puros o mezclados en cualquier proporción.

El colorante mencionado en e) y empleado para sensibilizar la estructura descrita en d) puede ser cualquier colorante que pueda absorber partes del espectro solar y transferir la carga fotogenerada a la capa de óxido semiconductor descrita en a). Por ejemplo, el colorante puede seleccionarse entre el grupo de colorantes que contienen un átomo de rutenio en su forma molecular.

El electrolito, mencionado en g), utilizado para infiltrar la célula con el fin de crear contacto eléctrico entre los diferentes componentes, puede ser cualquiera de los utilizados en el campo, o bien en fase líquida o bien en fase de estado sólido. Por ejemplo, puede seleccionarse de los que contienen mezclas de iones I^-/I_3^- .

Una célula solar fabricada siguiendo los procedimientos descritos anteriormente mostrará una eficacia de conversión de energía solar en eléctrica más alta que una célula solar de características similares (materiales, compuestos, carga de colorante y grosor de electrodo) pero que carece de integración de un cristal fotónico unidimensional basado en nanopartículas. Esto se ilustra en los ejemplos proporcionados.

Estos conceptos se aplican no sólo al caso de la célula solar sensibilizada por colorante, sino también a otros dispositivos fotovoltaicos basados en compuestos orgánicos, utilizados como colectores de luz o para el transporte de cargas. Este grupo de dispositivos de conversión de energía solar en eléctrica está relacionado con la célula sensibilizada por colorante utilizada como ejemplo de la invención. El procedimiento de fabricación para el caso de integración de cristales fotónicos unidimensionales porosos del tipo descrito en la presente memoria dentro de células solares híbridas, en las que la capa de óxido de titanio nanocristalina se infiltra con un precursor de gel o líquido de un polímero conductor seleccionado como objetivo que proporcionará tanto absorción de luz como transporte de cargas, será:

- A) depositar una capa de un compuesto semiconductor nanocristalino sobre un sustrato conductor transparente;
- B) preparar diferentes suspensiones de nanopartículas en medios líquidos;
- C) depositar una multicapa que presenta alta porosidad y propiedades de cristal fotónico sobre la capa semiconductor, formando así una estructura de capas de nanopartículas alternas de grosor controlado, de modo que se logra una modulación espacial periódica o casi periódica de un índice de refracción a través de la multicapa;
- D) calentar la estructura hasta una temperatura de entre 100°C y 550°C
- E) infiltrar la estructura con un polímero conductor;
- F) preparar un contraelectrodo;
- G) sellar el electrodo y contraelectrodo, formando así una célula.

Además, el procedimiento de fabricación para el caso de integración de cristales fotónicos unidimensionales porosos del tipo descrito en la presente memoria dentro de células solares de polímero, que, en su forma convencional, presentan una estructura estratificada compuesta por la deposición secuencial de diferentes polímeros, será:

- a) depositar una capa de un compuesto de polímero conductor por huecos sobre un sustrato conductor transparente;
- 5 b) depositar una capa de un compuesto de polímero conductor o compuesto de combinación de polímero-fulereno sobre la capa depositada anteriormente;
- c) preparar diferentes suspensiones de nanopartículas en medios líquidos;
- 10 d) depositar una multicapa que presenta alta porosidad y propiedades de cristal fotónico sobre la capa de polímero o combinación de polímero-fulereno depositada en la etapa (b), formando así una estructura de capas de nanopartículas alternas de grosor controlado, de modo que se logra una modulación espacial periódica o casi periódica del índice de refracción a través de la multicapa;
- 15 e) infiltrar la multicapa basada en nanopartículas con el mismo polímero o combinación de polímero-fulereno utilizado en (b);
- f) preparar un contraelectrodo que está en contacto eléctrico con el polímero o combinación de polímero-fulereno utilizado en (b), sellar la célula.
- 20

Síntesis de nanopartículas

Se sintetizan partículas de TiO_2 nanocristalinas utilizando un procedimiento basado en la hidrólisis de isopropóxido de titanio seguido por un procedimiento de peptización en condiciones hidrotérmicas. Se añadieron 20 ml de isopropóxido de titanio (al 97%, Aldrich) a 36 ml de agua Milli-Q y se agitó durante 1 hora. Una vez hidrolizado el alcóxido, se filtra el producto utilizando membranas RTTP de Millipore de $1,2 \mu\text{m}$, se lava varias veces con agua destilada y se coloca en un reactor de teflón con 3,9 ml de hidróxido de tetrametilamonio ($\sim 2,8 \text{ M}$, Fluka). Tras homogeneizar la suspensión con una barra agitadora, se coloca el reactor en un horno precalentado a 120°C , donde se mantiene durante 3 horas. Después de esto, se obtiene una suspensión coloidal de unidades cristalinas de óxido de titanio con estructura de anatasa, tal como se confirma mediante difracción de rayos X. La centrifugación posterior a 14.000 rpm durante 10 minutos permite eliminar algunos agregados grandes de la dispersión. Se logró una distribución estrecha de nanocristales centrada en 5 nm tras este procedimiento, tal como se comprobó mediante mediciones de espectroscopía de fotocorrelación y microscopía electrónica de transmisión. Se adquirieron nanopartículas de óxido de silicio (20 nm) de Dupont (sílice coloidal LUDOX® TMA, suspensión al 34% en peso en H_2O). Se suspenden nanopartículas de TiO_2 o SiO_2 en una mezcla de agua (el 21% en volumen) y metanol (el 79% en volumen) con el fin de utilizarse como precursores para el procedimiento de recubrimiento por centrifugación que conduce a la formación del PC 1D dentro de la célula.

25

30

35

Fabricación y caracterización estructural de la célula solar que contiene un cristal fotónico 1D

40 En primer lugar, se deposita una capa de las partículas de TiO_2 nanocristalinas mencionadas anteriormente sobre un sustrato transparente conductor de 25 mm X 25 mm (vidrio recubierto con FTO, Hartford) mediante una combinación de la técnica de cuchilla rascadora y recubrimiento por centrifugación. Se obtiene una capa rugosa áspera mediante la primera, pero se logra una superficie uniforme y lisa en el recubrimiento final tras centrifugarse sobre la misma

45 una gota de una suspensión de partículas de titanía finas. Para este trabajo, el grosor total oscila entre 300 nm y 2 micrómetros. Entonces, con el fin de construir el reflector de Bragg sobre este sustrato recubierto, se depositaron alternativamente capas de sílice y las mismas partículas de nc- TiO_2 mediante recubrimiento por centrifugación de gotas de 250 μl de sus suspensiones coloidales. Para la mayoría de las células, el sustrato conductor recubierto con titanía se centrifugó a 100 revoluciones por segundo (rps). Se obtuvieron multicapas periódicas de diferente

50 parámetro de red cristalina manteniendo la concentración de nanocristal de TiO_2 constante al 5% en peso y cambiando la concentración de sílice dentro del intervalo comprendido entre el 1% en peso y el 5% en peso. Alternativamente, se utilizaron diferentes velocidades de rotación comprendidas entre 100 y 150 revoluciones por segundo (rps) para controlar el grosor de cada capa en la multicapa. Las propiedades de PC de esta estructura ya son evidentes a simple vista con cuatro capas depositadas debido al alto contraste dieléctrico entre los dos tipos de

55 capas constituyentes. En la mayoría de los casos, se construyó un apilamiento de seis capas. Después de esto, el sustrato recubierto con la multicapa se recoció térmicamente a 450°C con el fin de sinterizar los nanocristales de titanía y eliminar toda el agua unida a la superficie de las partículas. Cuando la temperatura alcanza 120°C durante el proceso de enfriamiento, se retira la estructura del horno y se sumerge en una disolución al 0,025% en peso de colorante de rutenio-bipiridilo (Rutenio 535-bis TBA, Solaronix) en etanol durante la noche con el fin de garantizar una adsorción apropiada del colorante sobre la superficie de nc- TiO_2 . Después de esto, el electrodo se pone en

60 contacto eléctrico con un contraelectrodo cubierto con platino (catalizador de Pt T/SP, Solaronix) infiltrando un electrolito líquido entre ellos. El electrolito empelado está compuesto por I_2 100 mM (Aldrich, al 99,999%), LiI 100 mM (Aldrich, al 99,9%), $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{I}$ 600 mM (Aldrich, al 98%) y 4-terc-butilpiridina 500 mM (Aldrich, al 99%). El disolvente utilizado en este caso fue 3-metoxipropionitrilo (Fluka, $\geq 99\%$). La naturaleza porosa de la multicapa

65 periódica permite que el electrolito empape el recubrimiento de nc- TiO_2 sensibilizado. Anteriormente, se utilizó una ventana polimérica de fusión en caliente delgada (Surlyn, 1702 Dupont) que se ablanda a 120°C como espaciador y

para sellar la célula al mismo tiempo. Se obtuvieron imágenes de secciones transversales de la célula utilizando un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo Hitachi 5200 que funcionaba a 5 kV y sin utilizar ningún recubrimiento conductor.

5 Mediciones de reflectancia óptica

Se realizó la caracterización óptica utilizando un espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier (BRUKER IFS-66) acoplado a un microscopio y que funcionaba en modo de reflexión. Se utilizó un objetivo X4 con una apertura numérica de 0,1 (ángulo de cono de luz de $\pm 5,7^\circ$) para irradiar la célula solar y recoger la luz reflejada a una incidencia casi normal con respecto a su superficie. Se utilizó un filtro espacial para detectar selectivamente luz de regiones circulares de 1 mm^2 de la muestra.

Mediciones fotoeléctricas

15 Se midieron las eficacias de conversión de fotón incidente en corriente eléctrica (IPCE) en el intervalo espectral comprendido entre 400 nm y 800 nm iluminando el lado frontal de la célula con un haz paralelo al plano procedente de una lámpara de xenón de 450 W (Oriel) tras dispersarse por un monocromador (Oriel) que contenía una rejilla de 1200 líneas/mm (Oriel). Se eligieron rendijas para obtener una resolución de longitud de onda de 10 nm. Se utilizó un fotodiodo de silicio (Jaal) de respuesta conocida como referencia para extraer las curvas de IPCE. Se midieron las curvas de IV con iluminación con luz blanca procedente de la misma fuente de luz más filtros de IR de agua y UV. Se registraron las corrientes por medio de un potencióstato que funcionaba con batería.

Ejemplos

25 ***Ejemplo 1: Fabricación de la célula solar sensibilizada por colorante 1***

Célula solar sensibilizada por colorante acoplada a un cristal fotónico unidimensional con parámetro de red cristalina de $180 \pm 10 \text{ nm}$ ($95 \pm 5 \text{ nm}$ de SiO_2 - $85 \pm 5 \text{ nm}$ de nc-TiO_2) que presenta su máximo de reflectancia a 600 nm.

30 Se deposita un electrodo de dióxido de titanio transparente de 350 nm de grosor mediante cuchilla rascadora sobre un sustrato conductor de 25 mm X 25 mm previamente limpiado (vidrio conductor de SnO_2 dopado con flúor, Hartford Glass). La pasta de partículas de anatasa de la que se componen los electrodos se adquirió de Solaronix (nanoóxido de Ti HT, Solaronix). El vidrio recubierto con la capa de TiO_2 así preparado se calienta hasta 450°C durante 30 minutos bajo oxígeno para la sinterización. Por otro lado, se sintetizan partículas de TiO_2 nanocristalinas utilizando un procedimiento notificado por Burnside *et al*, basado en la hidrólisis de isopropóxido de titanio seguida por un procedimiento de peptización en condiciones hidrotérmicas. En este caso, se añaden 20 ml de isopropóxido de titanio (al 97%, Aldrich) a 36 ml de agua Milli-Q y se agita durante 1 hora. Una vez hidrolizado el alcóxido, se filtra el producto utilizando membranas RTTP de Millipore de $1,2 \mu\text{m}$. Entonces, se lava varias veces con agua destilada y se coloca en un reactor de teflón con 3,9 ml de hidróxido de tetrametilamonio 0,6 M, obtenido diluyendo una disolución de hidróxido de tetrametilamonio comercial en agua ($\sim 2,8 \text{ M}$, Fluka). Tras homogeneizar la suspensión con una barra agitadora, se coloca el reactor en un horno precalentado a 120°C , donde se mantiene durante 3 horas. Después de esto, se obtiene una suspensión coloidal de unidades cristalinas de óxido de titanio con estructura de anatasa, tal como se confirma mediante difracción de rayos X. La centrifugación posterior a 14.000 rpm durante 10 minutos permite eliminar algunos agregados grandes de la dispersión logrando una distribución estrecha de nanocristales centrada en 5 nm. Antes de construir el reflector de Bragg sobre el sustrato recubierto, se deposita una capa de las partículas de titania finas mencionadas anteriormente mediante recubrimiento por centrifugación con el fin de alisar la superficie y obtener una película uniforme. Entonces, con el fin de construir el reflector de Bragg sobre este sustrato recubierto, se depositaron alternativamente capas de sílice y las mismas partículas de nc-TiO_2 recubriendo por centrifugación gotas de 250 ml de sus suspensiones coloidales. Se adquirieron nanopartículas de óxido de silicio (20 nm) de Dupont (sílice coloidal LUDOX® TMA, suspensión al 34% en peso en H_2O). Las suspensiones precursoras para el procedimiento de recubrimiento por centrifugación se obtienen suspendiendo nanopartículas de TiO_2 o SiO_2 en una mezcla de agua (el 21% en volumen) y metanol (el 79% en volumen). La velocidad de rotación se fija a 100 rps durante el procedimiento de recubrimiento por centrifugación, y se prepara el apilamiento periódico de seis capas a partir de nanopartículas de sílice (disolución precursora al 3% en peso) y titania (disolución precursora al 5% en peso). Las propiedades de PC de esta estructura ya son evidentes a simple vista con cuatro capas depositadas debido al alto contraste dieléctrico entre los dos tipos de capas constituyentes. Después de esto, el sustrato recubierto con la multicapa se recoció térmicamente a 450°C con el fin de sinterizar los nanocristales de titania y eliminar toda el agua unida a la superficie de las partículas. Cuando la temperatura alcanza 120°C durante el proceso de enfriamiento, la estructura se retira del horno y se sumerge en una disolución al 0,025% en peso de colorante de rutenio-bipiridilo (Rutenio 535-bis TBA, Solaronix) en etanol durante la noche con el fin de garantizar una adsorción apropiada del colorante sobre la superficie de nc-TiO_2 . Después de esto, el electrodo se pone en contacto eléctrico con un contraelectrodo cubierto con platino (catalizador de Pt T/SP, Solaronix) infiltrando un electrolito líquido entre ellos. El electrolito empleado está compuesto por I_2 100 mM (Aldrich, al 99,999%), Lil 100 mM (Aldrich, al 99,9%), $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{I}$ 600 mM (Aldrich, al 98%) y 4-terc-butilpiridina 500 mM (Aldrich, al 99%). El disolvente utilizado en este caso fue 3-metoxipropionitrilo (Fluka, $\geq 99\%$). La naturaleza porosa de la multicapa periódica permite que el electrolito empape el recubrimiento de nc-TiO_2

sensibilizado. Anteriormente, se utilizó una ventana polimérica de fusión en caliente delgada (Surlyn, 1702 Dupont) que se ablanda a 120°C como espaciador y para sellar la célula al mismo tiempo. Se midieron curvas de IV con iluminación con luz blanca procedente de una lámpara de xenón de 450 W (Oriol) más filtros de IR de agua y UV. Se registraron las corrientes mediante un potencióstato que funcionaba con batería. En la figura 3 (triángulos) se presenta la curva de IV correspondiente a la célula solar sensibilizada por colorante 1. En este gráfico también se representa gráficamente la curva de IV para una célula solar sensibilizada por colorante de referencia sin cristal fotónico (círculos negros).

Ejemplo 2: Fabricación de la célula solar sensibilizada por colorante 2

Célula solar sensibilizada por colorante acoplada a un cristal fotónico unidimensional con parámetro de red cristalina de 140 ± 10 nm (55 ± 5 nm de SiO_2 - 85 ± 5 nm de nc- TiO_2) que presenta su máximo de reflectancia a 450 nm.

Se emplea el mismo procedimiento de fabricación mencionado en el ejemplo 1 para construir la célula solar sensibilizada por colorante 2. En este caso, el apilamiento periódico de seis capas se prepara a partir de nanopartículas de sílice (disolución precursora al 2% en peso) y titania (disolución precursora al 5% en peso). Las suspensiones precursoras para el procedimiento de recubrimiento por centrifugación se obtienen suspendiendo nanopartículas de TiO_2 o SiO_2 en una mezcla de agua (el 21% en volumen) y metanol (el 79% en volumen), y la velocidad de rotación se mantiene a 100 rps durante el procedimiento de recubrimiento por centrifugación. En la figura 3 (cuadrados azules) se presenta la curva de IV correspondiente a esta célula solar sensibilizada por colorante. También se muestra en este gráfico (círculos negros) la curva de IV correspondiente a una célula solar sensibilizada por colorante de referencia. Para esta comparación, se ha empleado el mismo grosor de electrodo en todos los casos. Puede observarse claramente que la eficacia de conversión de energía de estos electrodos finos puede mejorarse hasta 6 veces acoplando las estructuras de multicapa periódica.

Ejemplo 3: Fabricación de la célula solar sensibilizada por colorante

Célula solar sensibilizada por colorante acoplada a un cristal fotónico unidimensional con parámetro de red cristalina de 195 ± 15 nm (110 ± 10 nm de SiO_2 - 85 ± 5 nm de nc- TiO_2) que presenta su máximo de reflectancia a 520 nm.

Se emplea el mismo procedimiento de fabricación mencionado en el ejemplo 1 para construir la célula solar sensibilizada por colorante 3. En este caso, el apilamiento periódico de seis capas se prepara a partir de nanopartículas de sílice (disolución precursora al 3% en peso) y titania (disolución precursora al 5% en peso). Las suspensiones precursoras para el procedimiento de recubrimiento por centrifugación se obtienen suspendiendo nanopartículas de TiO_2 o SiO_2 en una mezcla de agua (el 21% en volumen) y metanol (el 79% en volumen), y la velocidad de rotación se mantiene a 100 rps durante el procedimiento de recubrimiento por centrifugación. En las figuras 6a (círculos) y 6b se presentan la curva de IV y el espectro de reflectancia especular correspondientes a esta célula solar sensibilizada por colorante, respectivamente. En la figura 6b también se representa gráficamente el espectro de absorción del colorante basado en rutenio (línea continua negra, en unidades arbitrarias). Se observa claramente que la eficacia superior se logra cuando el espectro de reflectancia de la célula solar sensibilizada por colorante acoplada al cristal fotónico se solapa con el espectro de absorción del colorante basado en rutenio.

Ejemplo 4: Fabricación de la célula solar sensibilizada por colorante

Célula solar sensibilizada por colorante acoplada a un cristal fotónico unidimensional con parámetro de red cristalina de 145 ± 10 nm (60 ± 5 nm de SiO_2 - 85 ± 5 nm de nc- TiO_2) que presenta su máximo de reflectancia a 450 nm.

Se emplea el mismo procedimiento de fabricación mencionado en el ejemplo 1 para construir la célula solar sensibilizada por colorante 4. En este caso, el apilamiento periódico de seis capas se prepara a partir de nanopartículas de sílice (disolución precursora al 2,5% en peso) y titania (disolución precursora al 5% en peso). Las suspensiones precursoras para el procedimiento de recubrimiento por centrifugación se obtienen suspendiendo nanopartículas de TiO_2 o SiO_2 en una mezcla de agua (el 21% en volumen) y metanol (el 79% en volumen), y la velocidad de rotación se mantiene a 100 rps durante el procedimiento de recubrimiento por centrifugación. En las figuras 6a (triángulos) y 6c se presentan la curva de IV y el espectro de reflectancia especular correspondientes a esta célula solar sensibilizada por colorante, respectivamente. En la figura 6c también se representa gráficamente el espectro de absorción del colorante basado en rutenio (línea continua negra, en unidades arbitrarias).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar una célula solar sensibilizada por colorante caracterizado por que presenta las etapas siguientes:
- a) depositar una capa de un compuesto semiconductor nanocristalino sobre un sustrato conductor transparente;
 - b) preparar unas suspensiones de nanopartículas en unos medios líquidos;
 - c) utilizar las suspensiones para depositar una multicapa porosa que presenta unas propiedades de cristal fotónico sobre la capa semiconductor, formar una estructura de capas de nanopartículas alternas de grosor controlado, de manera que se logra una modulación espacial periódica o casi periódica de un índice de refracción a través de la multicapa;
 - d) calentar la estructura hasta una temperatura entre 100°C y 550°C;
 - e) sensibilizar la estructura con un colorante sumergiendo la estructura en una disolución del colorante;
 - f) preparar un contraelectrodo;
 - g) sellar el electrodo y el contraelectrodo, formando así una célula, e infiltrar el espacio entre los mismos con un electrolito conductor que puede ser líquido o sólido.
2. Procedimiento para fabricar una célula solar según la reivindicación 1, caracterizado por que las suspensiones de nanopartículas utilizadas presentan una composición diferente o una composición similar pero diferente tamaño de partícula o estado de agregación.
3. Procedimiento para fabricar una célula solar según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que las suspensiones de nanopartículas son suspensiones seleccionadas de entre cualquiera de la lista de compuestos siguiente o bien en su forma amorfa o bien en su forma cristalina: SiO₂, TiO₂, SnO₂, ZnO, Nb₂O₅, CeO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄, V₂O₅, Cr₂O₃, HfO₂, MnO₂, Mn₂O₃, Co₃O₄, NiO, Al₂O₃, In₂O₃, SnO₂, CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, Ni, Co, Fe, Ag, Au, Se, Si y Ge.
4. Procedimiento para fabricar una célula solar según la reivindicación 1, caracterizado por que la multicapa es una estructura de multicapa porosa en tándem depositada que presenta unas propiedades de cristal fotónico a lo largo de un intervalo mayor de longitudes de onda sobre la capa semiconductor, formando así una estructura de capas de nanopartículas alternas de grosores controlados, de manera que se logran unas zonas de periodicidad diferente del índice de refracción.
5. Procedimiento para fabricar una célula solar según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la multicapa se deposita mediante cuchilla rascadora, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por centrifugación, la técnica de Langmuir-Blodgett o mediante impresión por chorro de tinta.
6. Célula solar sensibilizada por colorante que presenta una capa semiconductor nanocristalina sensibilizada por colorante depositada sobre un sustrato conductor transparente, sumergida en un electrolito y sellada con un contraelectrodo para formar la célula solar y caracterizada por que incluye un cristal fotónico a base de nanopartículas unidimensional formado por capas alternas que presentan un índice de refracción diferente depositadas sobre la capa semiconductor nanocristalina.
7. Célula solar según la reivindicación 6, caracterizada por que dicho cristal fotónico a base de nanopartículas unidimensional forma una estructura multicapa en tándem realizada en capas de nanopartículas alternas de grosores controlados, de manera que se logran unas zonas de periodicidad diferente del índice de refracción.

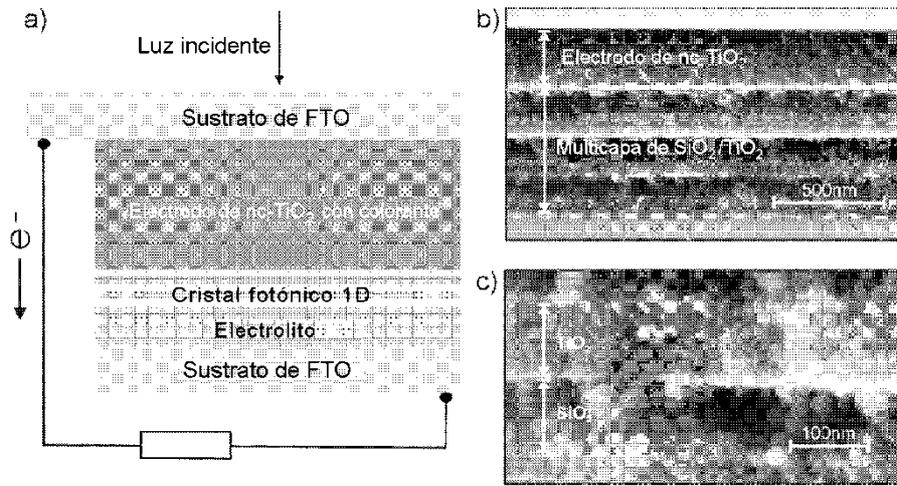


Figura 1

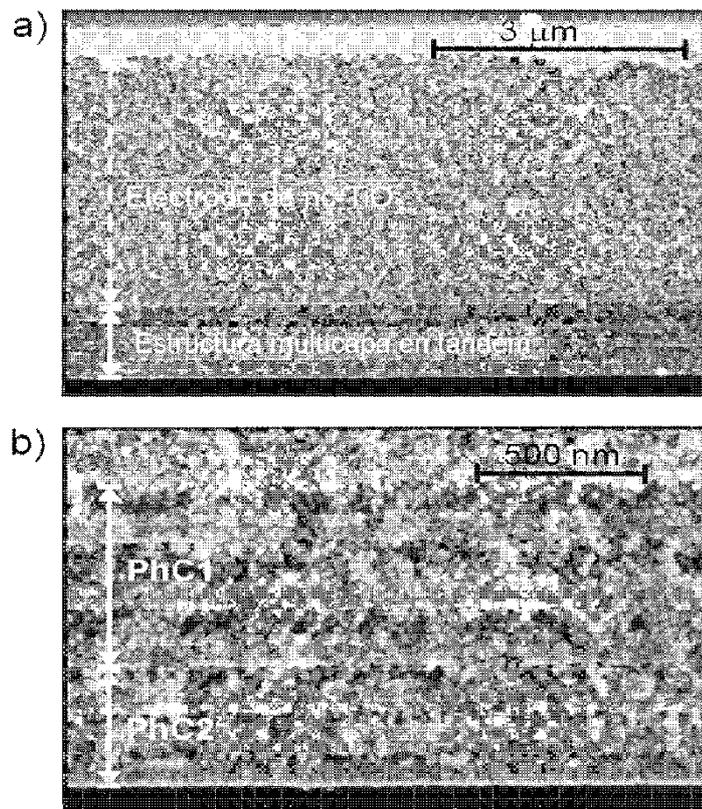


Figura 2

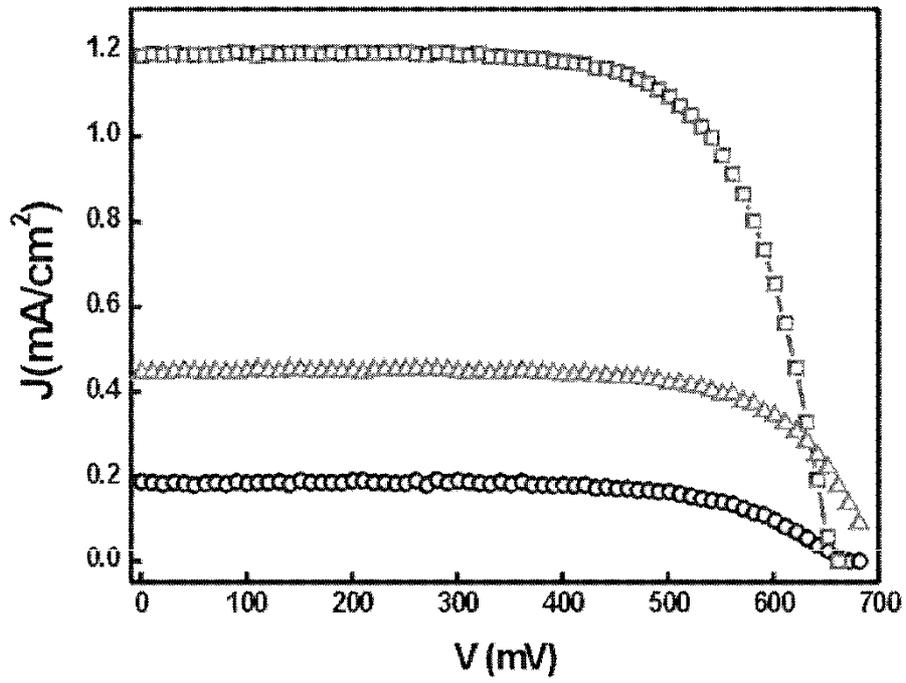


Figura 3

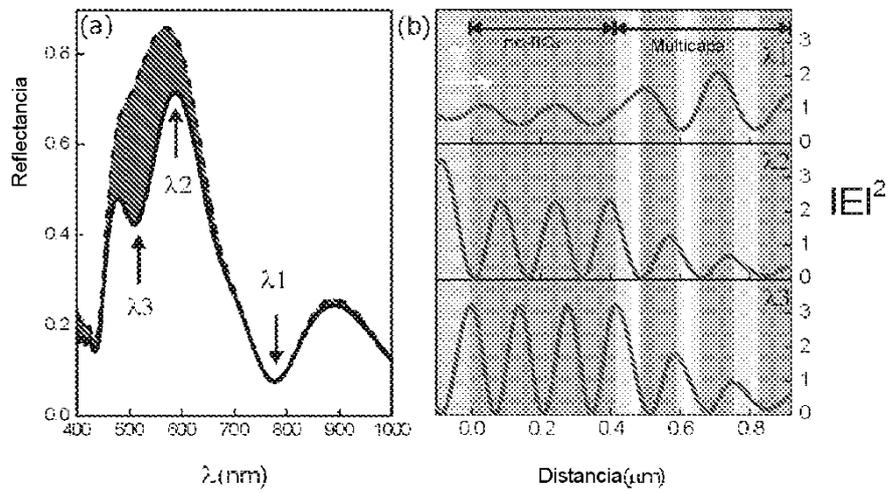


Figura 4

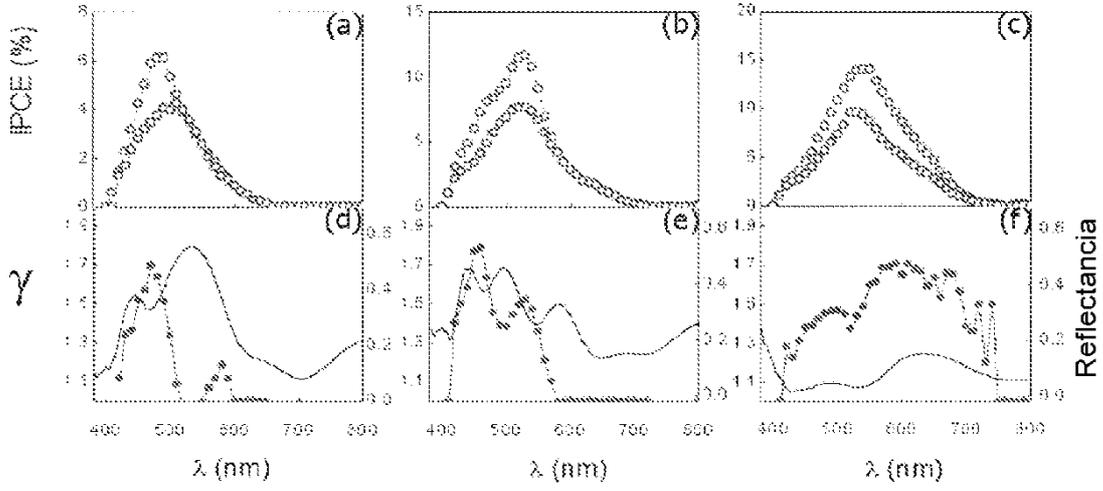


Figura 5

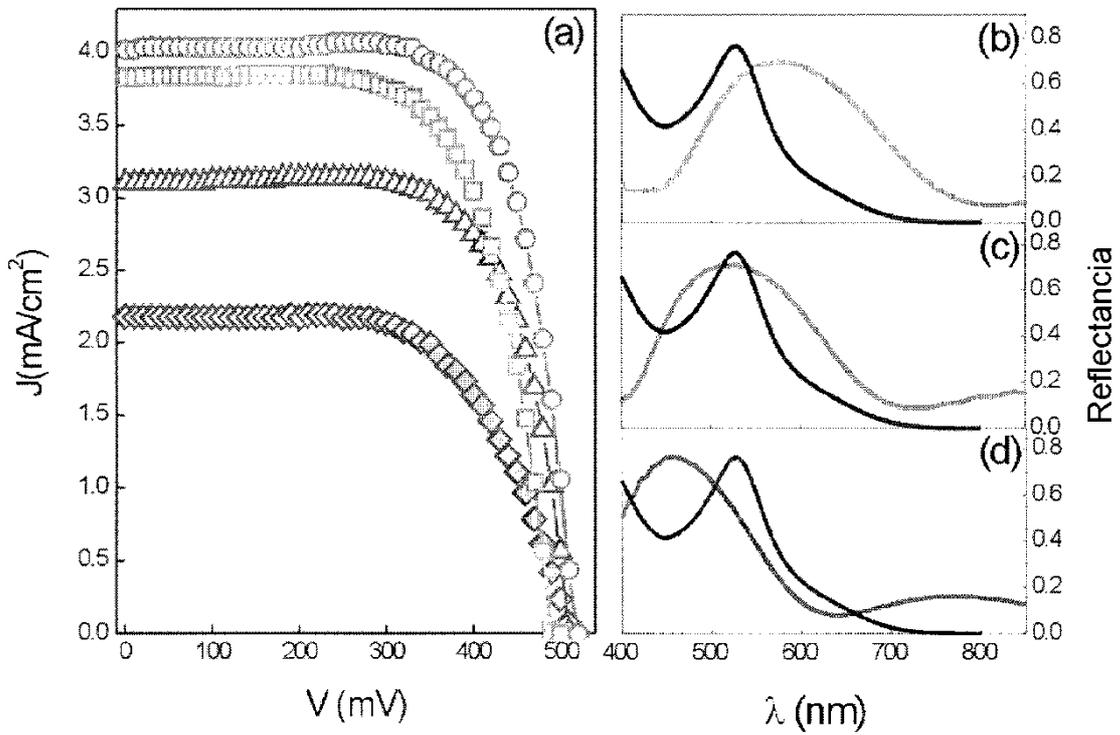


Figura 6

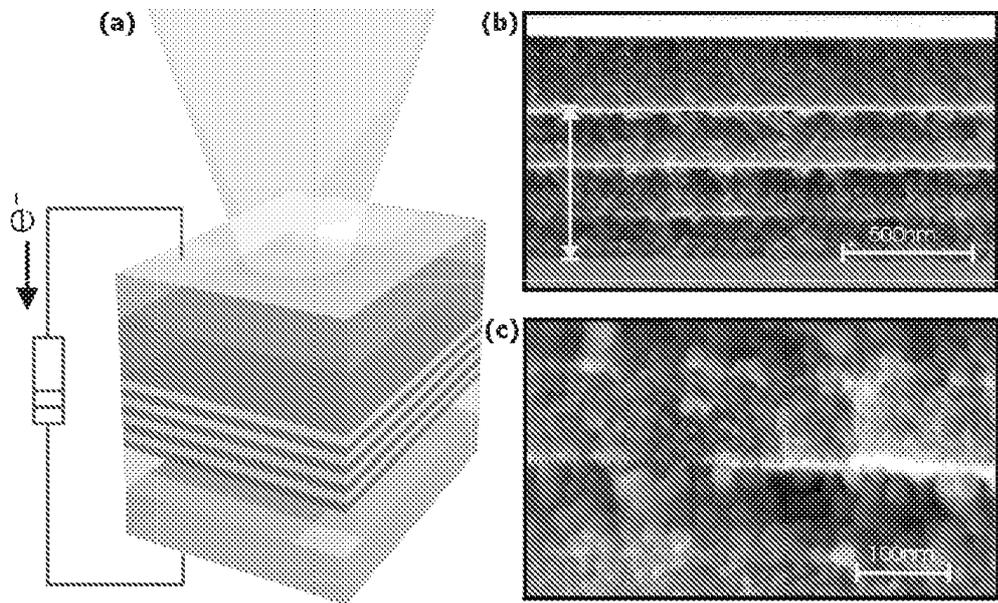


Figura 7