

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 296**

51 Int. Cl.:

H01L 31/055 (2014.01)

H01L 31/0216 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2012 PCT/FR2012/052531**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2013 WO13064784**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2012 E 12794424 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2018 EP 2774186**

54 Título: **Celda fotovoltaica con diamantes fluorescentes**

30 Prioridad:

03.11.2011 FR 1159971

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

17.05.2018

73 Titular/es:

**ASSOCIATION POUR LA RECHERCHE ET LE
DEVELOPPEMENT DE METHODES ET
PROCESSUS INDUSTRIELS "ARMINES" (100.0%)
60 boulevard Saint Michel
75272 Paris Cedex 06, FR**

72 Inventor/es:

**THOREL, ALAIN;
CURMI, PATRICK;
BOUDOU, JEAN-PAUL y
JELEZKO, FEDOR**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 668 296 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

Celda fotovoltaica con diamantes fluorescentes

5 **Sector de la técnica**

La presente invención se refiere a una celda fotovoltaica que comprende en su superficie una primera capa que es capaz de generar una tensión eléctrica cuando es iluminada y que es a base de un material cuyo espectro de sensibilidad luminosa es máximo entre 600 nm y 1300 nm.

10

Estado de la técnica

Una celda fotovoltaica es un componente electrónico que, expuesto a la luz (fotones), produce electricidad gracias al efecto fotovoltaico que está en el origen del fenómeno. Se recuerda brevemente a continuación en el presente documento este principio, con referencia la figura 4, la cual representa una celda fotovoltaica 100 convencional de acuerdo con la técnica anterior.

15

Esta celda comprende una primera capa 110 de silicio que comprende a su vez una primera subcapa 111 de silicio dopado con un elemento (tal como el fósforo) que posee más electrones que el silicio (la cantidad de electrones libres en esta subcapa es superior al de una capa de silicio no dopado) y una segunda subcapa 112 de silicio dopado con un elemento (tal como el boro) que posee menos electrones que el silicio (la cantidad de electrones libres en esta subcapa es inferior al de una capa de silicio no dopado) y, por tanto, sin ningún hueco de electrones. La primera subcapa 111 se denomina así capa de tipo "N" y la segunda subcapa 112 se denomina capa de tipo "P".

20

Estos elementos de dopado solo representan un porcentaje muy bajo (inferior a un 1 %) del material de la primera capa 110 la cual, por tanto, es casi exclusivamente de silicio.

25

Cuando se ponen en contacto estas dos subcapas, los electrones libres de la primera subcapa 111 entran en la segunda subcapa 112, y se recombinarán con los huecos de la segunda subcapa 112. Existe así una carga positiva de la primera subcapa 111 en el borde de la primera capa 110 (porque los electrones se han ido de la misma) y una carga negativa en la segunda subcapa 112 en el borde de la primera capa 110 (porque los huecos han desaparecido de la misma).

30

Cuando un fotón incide en la primera en subcapa 111 (que está expuesta a la luz solar), se libera un electrón de un átomo de silicio y se crea un ion positivo. El electrón se dirige hacia la primera subcapa 111 y los huecos se dirigen hacia la segunda subcapa 112. Se crea así una tensión eléctrica U en los bornes de la primera subcapa 111 y de la segunda subcapa 112, tensión que es función de la luz incidente L sobre la celda.

35

La intensidad I y, por tanto, la potencia eléctrica W ($W = U \times I$) devuelta por la celda 100 es función de la potencia de la radiación solar (vatios/(metros²)), con un coeficiente de rendimiento.

40

Las celdas fotovoltaicas actuales, que se usan principalmente en los paneles solares, presentan el inconveniente de que su coeficiente de rendimiento es bajo, como máximo del orden del 20 %.

Esto se debe principalmente al hecho de que existe un desplazamiento entre el espectro de emisión luminosa del sol, y el espectro de sensibilidad luminosa del silicio.

45

La figura 3 ilustra esta situación, con un diagrama con la longitud de onda λ de la luz (en nanómetros = nm) en abscisas y la intensidad luminosa I_L en ordenadas.

50

En este diagrama, la curva E es la curva del espectro de emisión luminosa del sol. Se observa un máximo en los colores azules-verdes (450 a 500 nm) y una disminución a medida que se progresa hacia el infrarrojo (por encima de 700 nm) hacia longitudes de onda más altas.

La curva A es la curva del espectro de sensibilidad luminosa del silicio. Se observa un máximo de esta curva en el infrarrojo lejano (por encima de 1000 nm) entre 1000 nm y 1100 nm, y una disminución hasta cero en el color azul (aproximadamente 400 nm) a medida que se progresa hacia longitudes de onda más bajas.

55

El desplazamiento entre la curva A y la curva E explica el bajo rendimiento energético de una celda fotovoltaica.

60

Una solución para solventar este problema consiste en recubrir la capa de silicio con un material que absorbe la luz solar y después vuelve a emitir una luz con una longitud de onda más alta (material de fotoconversión), de modo que el espectro de luz que irradia la capa de silicio esté más en consonancia con el espectro de sensibilidad luminosa del silicio. No obstante, los materiales capaces de efectuar tal traslación del espectro, tales como los puntos cuánticos ("quantum dots"), ftalocianina de zinc, y los puntos de carbono ("carbon dots"), véase por ejemplo el documento WO 2009/099568 A1, tienen un coste elevado que los hace inutilizables fuera del laboratorio. Además, estos materiales

65

solo conservan sus propiedades de fotoconversión durante un periodo muy inferior al de la vida útil de una celda fotovoltaica convencional, que es de 20 años. Por último, algunos de estos materiales son tóxicos (por ejemplo los puntos cuánticos Cd-Se), lo que dificulta la elaboración y el reciclado de tales celdas fotovoltaicas.

5 Objeto de la invención

La presente invención tiene como objeto superar estos inconvenientes.

10 La invención tiene como objeto proponer una celda fotovoltaica cuyo rendimiento sea superior a lo largo de toda la vida útil de la celda fotovoltaica, y cuyo coste sea lo más bajo posible.

Este objeto se consigue gracias al hecho de que la celda fotovoltaica incluye sobre la primera capa una segunda capa que comprende diamantes fluorescentes artificiales que incluyen en su mayoría defectos constituidos por pares átomo de nitrógeno-vacante, siendo esta segunda capa una capa en el lado externo de la celda fotovoltaica de modo que los rayos luminosos son capaces de iluminar los diamantes fluorescentes.

15 Gracias a estas disposiciones, aumenta el rendimiento energético de una celda fotovoltaica cuya primera capa es a base de un material cuyo espectro de sensibilidad luminosa es máximo entre 600 nm y 1300 nm, ya que un diamante fluorescente vuelve a emitir la luz solar que ha absorbido en un espectro luminoso que es más cercano al espectro de sensibilidad luminosa de este material. Por otro lado, puesto que el diamante presenta un índice de refracción más elevado que los otros materiales, la cantidad de fotones dirigidos hacia esta primera capa es mayor, en particular para pequeños ángulos de incidencia de los rayos solares, que cuando los diamantes están ausentes o sustituidos por otro material, lo que aumenta más el rendimiento energético de la celda fotovoltaica. Además, el alto índice de refracción confiere a la celda fotovoltaica propiedades antirreflectantes. Además, la dureza del diamante, que es la más elevada de los materiales conocidos, confiere a la celda fotovoltaica una excelente resistencia al desgaste.

Por otro lado, los diamantes fluorescentes presentan un coste mucho menos elevado que el de los materiales de fotoconversión utilizados hasta el momento.

30 Por ejemplo, esta primera capa es a base de silicio. El diamante fluorescente es artificial con una fluorescencia mayor con relación a la fluorescencia de un diamante natural.

Así, el rendimiento de conversión de la luz solar en luz reemitida se maximiza y es próximo a 1.

35 Descripción de las figuras

La invención se entenderá mejor y sus ventajas serán más evidentes, con la lectura de la descripción detallada que sigue, de un modo de realización representado a modo de ejemplo no limitativo. La descripción se refiere a los dibujos adjuntos en los que:

- 40
- la figura 1 representa una celda fotovoltaica de acuerdo con la invención,
 - la figura 2 es un diagrama que muestra la curva de emisión de fluorescencia de un centro NV en un diamante de una celda fotovoltaica de acuerdo con la invención,
 - la figura 3 es un diagrama que muestra el espectro de emisión luminosa del sol y el espectro de sensibilidad luminosa del silicio,
 - 45 - la figura 4 representa una celda fotovoltaica de acuerdo con la técnica anterior.

Descripción detallada de la invención

50 La figura 1 ilustra una celda fotovoltaica 1 de acuerdo con la invención. Esta celda 1 incluye una primera capa 10 de un material que es capaz de generar una tensión eléctrica entre su cara inferior y su cara superior, y cuyo espectro de sensibilidad luminosa es máximo entre 600 nm y 1300 nm (la primera capa incluye además elementos de dopado en una cantidad inferior al 1 %).

55 Tal material es, por ejemplo, silicio.

La descripción que sigue está basada en el caso en el que esta primera capa 10 es de silicio, ya que la mayoría de las celdas fotovoltaicas usadas son a base de silicio. No obstante, se pueden usar otros materiales (tales como las aleaciones CGIS (aleación de cobre, indio, galio, selenio)), y la invención se aplica a cualquier celda fotovoltaica cuyo material de la primera capa presente un espectro de sensibilidad luminosa cuyo máximo se sitúe en un intervalo que varía de 600 nm a 1300 nm. En efecto, la luz solar incidente es reemitida por los diamantes fluorescentes en una luz cuyo espectro de intensidad es máximo en este intervalo.

65 La estructura de esta primera capa 10 es, por ejemplo, idéntica a la estructura de la capa de silicio descrita más arriba en el presente documento con referencia a la figura 4, con una primera subcapa 11 de tipo "N" y una segunda subcapa 12 de tipo "P".

La celda fotovoltaica incluye una segunda capa 20 que comprende diamantes fluorescentes 30.

5 Esta segunda capa 20 está situada sobre la primera capa 10 de silicio y es una capa en el lado exterior de la celda fotovoltaica 1 con relación a la primera capa 10 de modo que los rayos de luz son capaces de iluminar estos diamantes fluorescentes 30.

10 Por "capa en el lado exterior" se entiende una capa que presenta o bien una superficie libre en contacto con la atmósfera, o bien una superficie recubierta con una capa transparente a la luz.

En los dos casos, esta superficie es la cara opuesta a la cara 21 en contacto con la primera capa 10.

15 La segunda capa 20 comprende una matriz 29 en la que están embebidos, al menos parcialmente, los diamantes fluorescentes 30.

Así, tal como se representa en la figura 1, una parte de cada diamante 30 (o de la mayoría de los diamantes 30) sobresale de la matriz 29 y, por tanto, puede ser iluminada por la luz solar. De modo ventajoso, la matriz 29 es transparente a la luz solar a fin de permitir una iluminación óptima de los diamantes 30.

20 Como alternativa, los diamantes 30 pueden estar embebidos en la matriz 29, la cual se elige, por tanto, por su transparencia a la luz solar de modo que la luz solar sea capaz de iluminar los diamantes 30.

25 De modo ventajoso, los diamantes 30 cubren una superficie que es igual a al menos un 30 % de la superficie de la primera capa 10.

En efecto, la eficacia de la celda fotovoltaica 1 aumenta con el aumento del porcentaje de la superficie de la primera capa 10 que está cubierta por los diamantes 30.

30 De modo aún más ventajoso, los diamantes 30 cubren una superficie que es igual a al menos un 70 % de la superficie de la primera capa 10.

La matriz 29 es, por ejemplo, un compuesto de óxido de silicio SiO_2 y de óxido de titanio TiO_2 .

35 La matriz 29 es, por ejemplo, un polímero.

40 Los diamantes 30 son fluorescentes. En efecto, un diamante es fluorescente de modo natural, es decir, absorbe fotones y los vuelve a emitir con una longitud de onda diferente. Los diamantes 30 fluorescentes convierten los fotones de la luz solar en fotones cuya longitud de onda es más alta, es decir, que se desplazan hacia el rojo y el infrarrojo. Sin embargo, el rojo (650 a 700 nm) y el infrarrojo corresponden a la parte del espectro luminoso en la que la sensibilidad luminosa del silicio es máxima (figura 3). Los diamantes 30 son diamantes artificiales con una fluorescencia mayor con respecto a la fluorescencia de un diamante natural.

45 De hecho, la fluorescencia de un diamante natural es baja, y la detección de esta fluorescencia requiere un detector más sensible. El uso de diamantes 30 artificiales cuya fluorescencia es superior a la de los diamantes naturales permite convertir un máximo de fotones de la luz solar en fotones cuya longitud de onda es más alta, es decir, que se desplazan hacia el rojo y el infrarrojo.

Tales diamantes artificiales han sido desarrollados y fabricados por los inventores de la presente solicitud.

50 De este modo, se optimiza el rendimiento de conversión de la luz solar en luz reemitida. Los diamantes de acuerdo con la invención presentan en su mayoría defectos constituidos por pares {átomo de nitrógeno - vacante} (denominados centros NV por "Nitrogen - Vacancy"). Estos pares están formados por un átomo de nitrógeno (que es una impureza para el diamante) y una vacante (ausencia de átomo, en este caso de carbono) en la red cristalina del diamante.

55 En efecto, los centros NV absorben considerablemente en el espectro visible y vuelven a emitir con un rendimiento elevado en longitudes de onda del color rojo y del infrarrojo. Esta propiedad se ilustra en la figura 2, que muestra la curva de emisión de fluorescencia de un centro NV para una excitación a una longitud de onda de 514 nm, con la longitud de onda λ de la luz en abscisas y la intensidad de la luz emitida I_L en ordenadas.

60 Así, el rendimiento de conversión de la luz solar en luz reemitida se aproxima a su máximo que es igual a 1.

65 Además, los diamantes 30 presentan un índice de refracción más elevado que los otros materiales, lo que les permite dirigir hacia la primera capa 10 incluso la luz oblicua (es decir, la que forma un ángulo pequeño con la superficie de la segunda capa 20).

La segunda capa 20 se puede depositar, por ejemplo, mediante un procedimiento de tipo sol-gel inorgánico. Este

procedimiento presenta la ventaja de conducir a una segunda capa en la que los diamantes se pueden incluir con facilidad.

De modo ventajoso, los diamantes 30 son microdiamantes.

5 Se entiende por microdiamante un diamante cuya dimensión máxima es inferior a $50\ \mu\text{m}$ ($1\ \mu\text{m} = 1\ \text{micrómetro} = 10^{-6}\ \text{m}$). Por "dimensión máxima" se entiende la longitud del segmento rectilíneo más grande que une dos puntos cualesquiera de uno de estos diamantes.

10 De este modo, los diamantes 30 se pueden incorporar con facilidad en la segunda capa 20.
De modo ventajoso, los diamantes 30 tienen cada uno una dimensión máxima que es superior a $0,1\ \mu\text{m}$.

De hecho, los diamantes cuya dimensión máxima es inferior a $0,1\ \mu\text{m}$ son más caros de producir, y algunas de sus propiedades (tales como la duración, el índice de refracción, la conductividad térmica) están degradadas con respecto a las de diamantes cuya dimensión máxima es superior.

15 La invención se refiere igualmente a un panel fotovoltaico que incluye celdas fotovoltaicas de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

1. Celda fotovoltaica (1) que incluye una primera capa (10) que es capaz de generar una tensión eléctrica cuando es iluminada y que es a base de un material cuyo espectro de sensibilidad luminosa es máximo entre 600 nm y 1300 nm, estando caracterizada dicha celda fotovoltaica (1) por que comprende sobre dicha primera capa (10) una segunda capa (20) que comprende diamantes fluorescentes (30), siendo esta segunda capa (20) una capa en el lado exterior de la celda fotovoltaica (1) de modo que los rayos de luz son capaces de iluminar dichos diamantes fluorescentes (30), por que dichos diamantes fluorescentes (30) son artificiales con una fluorescencia mayor con respecto a la fluorescencia de un diamante natural, y por que dichos diamantes fluorescentes (30) presentan en su mayoría defectos constituidos por pares {átomo de nitrógeno - vacante}.
2. Celda fotovoltaica (1) de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que dicho material de la primera capa (10) es silicio.
3. Celda fotovoltaica (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que dicha segunda capa (20) comprende una matriz (29) en la que están embebidos, al menos parcialmente, dichos diamantes fluorescentes (30).
4. Celda fotovoltaica (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que dichos diamantes (30) cubren una superficie que es igual a al menos un 30 % de la superficie de dicha primera capa 10.
5. Celda fotovoltaica (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que dichos diamantes (30) tienen una dimensión máxima comprendida entre 0,1 μm y 50 μm .
6. Panel fotovoltaico que comprende celdas fotovoltaicas (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

