

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 948**

51 Int. Cl.:

H01L 51/42 (2006.01)

H01L 51/44 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

H01L 27/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.05.2015 PCT/GB2015/051452**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2015 WO15177521**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2015 E 15723750 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 3146573**

54 Título: **Dispositivo fotovoltaico de transparencia aumentada**

30 Prioridad:

20.05.2014 GB 201408947

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

18.06.2019

73 Titular/es:

**OXFORD PHOTOVOLTAICS LIMITED (100.0%)
Oxford Industrial Park, Unit 7-8, Mead Road,
Yarnton
Oxfordshire OX5 1QU, GB**

72 Inventor/es:

**REID, TERENCE ALAN y
SNAITH, HENRY JAMES**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 716 948 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 fotovoltaico de transparencia aumentada

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un dispositivo fotovoltaico que comprende una pluralidad de capas que incluyen una capa fotoactiva absorbente de la luz y capas conductoras sobre lados opuestos de la capa fotoactiva que puede separarse en una pluralidad de células, cada una comprendiendo una región de la capa fotoactiva y electrodos conductores sobre lados opuestos de la misma. La presente invención se refiere también a la fabricación de dicho dispositivo fotovoltaico.

Antecedentes de la invención

15 Existe un requisito de que dicho dispositivo fotovoltaico tenga un grado de transparencia relativamente alto. Por ejemplo, puede ser de interés incorporar el dispositivo fotovoltaico en un cristal de ventana, lo que abre la posibilidad a la BIPV (fotovoltaica integrada en el edificio) en la que el dispositivo fotovoltaico se integra en las ventanas de un edificio, como una alternativa al tejado. En muchos edificios, el área de las ventanas es mayor que el área disponible sobre un tejado. Adicionalmente, la integración sobre las ventanas puede permitir que se consiga una generación de energía de una manera que sea más agradable estéticamente que muchos tipos existentes de dispositivos fotovoltaicos que son losetas típicas de material oscuro de aspecto no atractivo. Claramente, un cristal de ventana dentro del que se incorpora un dispositivo fotovoltaico debe permanecer suficientemente transparente para funcionar como una ventana. Para funcionar como un dispositivo fotovoltaico intrínsecamente se absorbe luz, pero algún grado de absorción por una ventana es aceptable y es típicamente deseable para proporcionar efectos de recubrimiento solar y para controlar el presupuesto energético de un edificio. En algunos casos, puede ser también deseable tinter el vidrio.

Los planteamientos más recientes para conseguir semitransparencia uniformemente recubierta en las células solares han usado células solares orgánicas o células con tinte fotosensible (véase, por ejemplo, Kang, M. G., Park, N., Park, Y. J., Ryu, K. S. y H., C. S., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 75, 475-479 (2003)). Estas tecnologías tienen una solución procesable, representando un método de producción de bajo coste y fácilmente escalable. Sin embargo, sus eficiencias están limitadas por las grandes pérdidas de energía que tienen lugar en las interfaces de transferencia de carga. Para alcanzar una neutralidad en el color, deben elegirse cuidadosamente los materiales activos, frecuentemente a costa de una pérdida en la eficiencia global (Ameri, T. et al., *Advanced Functional Materials* 20, 1592-1598 (2010)).

Una opción con tecnologías solares de película delgada es simplemente reducir el grosor del absorbente para permitir la transparencia. Realmente, esto es precisamente lo que se realiza con el silicio amorfo, que se está instalando actualmente en aplicaciones BIPV. Sin embargo, debido a la naturaleza precisa de la densidad de estados en las bandas de conducción y valencia, el coeficiente de absorción se incrementa a partir de la banda prohibida con el resultado de que las películas delgadas tomarán un tinte rojo o marrón, lo que puede no ser el color más estéticamente deseable.

Las perovskitas semiconductoras han emergido recientemente como una clase nueva e interesante de materiales fotovoltaicos. Ofrecen una solución procesable de semiconductores en volumen que pueden fabricarse usando materiales baratos y abundantes. Han demostrado hasta ahora elevadas eficiencias de conversión de potencia por encima del 15 %, por ejemplo en Burschka et al., "Sequential Deposition as a Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells", *Nature* 2013, 499, 316-319 y en Liu et al., "Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition", *Nature* 2013, 501, 395-398.

Se ha mostrado también que las células solares de perovskitas de alta eficiencia pueden producirse con bajas temperaturas y con una arquitectura de película delgada completamente plana, reduciendo los costes de fabricación y simplificando el diseño, tal como se describe en Ball et al., "Low-Temperature Processed Mesosuperstructured Thin-Film Perovskite Solar Cells", *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 1739-1743 y en Eperon et al., "Morphological Control for High Performance, Solution Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells", *Adv. Funct. Mater.* 2013, 10.1002/adfm.201302090. Estas características harán a dichas perovskitas materiales ideales para la fabricación de ventanas. Sin embargo, las películas delgadas de dichos materiales tienen un tinte rojo o marrón similar a las películas delgadas de silicio amorfo como se ha mencionado anteriormente, lo que puede no ser el color más estéticamente deseable.

En Eperon et al., "Neutral Color Semitransparent Microstructured Perovskite Solar Cells", *ACS Nano* 8 (2014), págs. 591-598, se divulga la técnica aplicada a la fabricación de un dispositivo optoelectrónico de perovskita para proporcionar semitransparencia. En particular, se controla el proceso de recocido para proporcionar una deshomogeneización intencionada de la capa fotoactiva. Esto hace que el material fotoactivo dentro de la capa fotoactiva se separe en áreas discontinuas o "islas" entre las que se elimina el material fotoactivo. La parte de la capa fotoactiva que comprende el material fotoactivo absorbe la luz y es por lo tanto opaca. La parte restante de la

capa fotoactiva tiene una transmitancia óptica significativamente más alta debido a que la eliminación del material fotoactivo significa que no es fotoactiva. El efecto combinado es un incremento de la transparencia global tal como es percibida por un observador.

5 Dicha transparencia incrementada puede conseguirse sin afectar de modo adverso a las propiedades estéticas del dispositivo fotovoltaico. Si la parte de la capa fotoactiva que comprende el material fotoactivo absorbe luz igualmente sobre el espectro visible y la parte que no es fotoactiva no está en sí misma coloreada, entonces el dispositivo fotovoltaico parece ser de color neutro. Esto contrasta con el caso de una película delgada explicada anteriormente que está intrínsecamente coloreada por las propiedades ópticas del material fotoactivo. Por el contrario, puede incorporarse un tinte a la parte que no es fotoactiva para dar al dispositivo fotovoltaico cualquier color que se desee por razones estéticas.

15 Estas ventajas son significativas, pero hay un problema en que los dispositivos fotovoltaicos fabricados de esta forma presentan dispersión de la luz en algún grado, dando como resultado tener un aspecto con algún grado de difuminado para un observador. Sería deseable conseguir ventajas similares mientras se permite un mejor control de las propiedades ópticas del dispositivo fotovoltaico, por ejemplo reducción o control de la cantidad de luz dispersada.

20 El documento US-A-2013/074908, sobre el que se basa la forma en dos partes de la reivindicación 1, divulga: un método para realizar un dispositivo fotovoltaico que comprende la formación de una pluralidad de capas que incluyen una capa fotoactiva y capas conductoras sobre lados opuestos de la misma, separadas en una pluralidad de células cada una comprendiendo una región de la capa fotoactiva y electrodos conductores sobre lados opuestos de la misma, formándose la capa fotoactiva mediante un proceso que hace que cada una de las regiones de la capa fotoactiva comprenda una primera parte que comprende el material fotoactivo absorbente de la luz y una segunda parte que no es fotoactiva y que tiene una mayor transmitancia de luz visible que el material fotoactivo absorbente de la luz, primeras y segundas partes que están en localizaciones preseleccionadas, o en una distribución preseleccionada de localizaciones, sobre la región de la capa fotoactiva localizándose una de entre la primera y segunda partes en pluralidad de áreas separadas dentro de la otra de la primera y segunda partes. El documento WO 2013/171517 A1 divulga células orgánicas solares que usan materiales de perovskita y el documento CN 201628822 divulga gafas que comprenden OLED incorporados dentro de las gafas. Para hacer las gafas transparentes los OLED incluyen orificios transparentes.

Sumario de la presente invención

35 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método de fabricación de un dispositivo fotovoltaico que comprende la formación de una pluralidad de capas que incluyen una capa fotoactiva y capas conductoras sobre lados opuestos de la misma, separadas en una pluralidad de células cada una comprendiendo una región de la capa fotoactiva y electrodos conductores sobre lados opuestos de la misma, formándose la capa fotoactiva mediante un proceso que hace que cada una de las regiones de la capa fotoactiva comprenda una primera parte que comprende material fotoactivo absorbente de la luz y una segunda parte que no es fotoactiva y que tiene una transmitancia de la luz visible mayor que el material fotoactivo absorbente de la luz, primeras y segundas partes que están en localizaciones preseleccionadas, o en una distribución preseleccionada de localizaciones, sobre la región de la capa fotoactiva localizándose una de entre la primera y segunda partes en una pluralidad de áreas separadas dentro de la otra de entre la primera y segunda partes; y caracterizado por que el proceso de formación de la capa fotoactiva comprende uno de entre: formación de un material precursor, que es un precursor del material fotoactivo, selectivamente sobre las localizaciones de la primera parte de la región pero no de la segunda parte de la región; y aplicar un fluido de conversión al material precursor, convirtiendo el fluido de conversión al material precursor en el material fotoactivo para formar la primera parte de la región; y la formación del material precursor, que es un precursor del material fotoactivo, sobre toda la región; y aplicar un fluido de conversión selectivamente al material precursor en las localizaciones de la primera parte de la región pero no en la segunda parte de la región, convirtiendo el fluido de conversión al material precursor en las localizaciones de la primera parte de la región en el material fotoactivo.

55 De acuerdo con la presente invención, el dispositivo fotovoltaico se fabrica con una región de la capa fotoactiva que comprende una primera parte que comprende material fotoactivo absorbente de la luz y una segunda parte que no es fotoactiva y que tiene una transmitancia mayor de luz visible que el material fotoactivo absorbente de la luz. Una cualquiera de la primera y segunda partes se localiza en una pluralidad de áreas separadas dentro de la otra de la primera y segunda partes. Por ello, en comparación con un dispositivo en el que toda la capa fotoactiva comprende material fotoactivo, se consigue un incremento de la transparencia global tal como es percibida por un observador de una forma similar a la conseguida mediante la técnica de deshumedecimiento divulgada en Eperon et al., "Neutral Color Semitransparent Microstructured Perovskite Solar Cells", ACS Nano 8 (2014), págs. 591-598, como se ha explicado anteriormente. Esto es, mientras que la primera parte de la región de la capa fotoactiva que comprende el material fotoactivo absorbe luz, la segunda parte de la región de la capa fotoactiva que no es fotoactiva tiene una transmitancia óptica significativamente más alta, proporcionando de ese modo el incremento de la transparencia global que se percibe. Sin embargo, la primera y segunda partes están en localizaciones preseleccionadas, o en una distribución preseleccionada de localizaciones, sobre la región de la capa fotoactiva.

Esto es a diferencia de la técnica de deshumedecimiento divulgada en Eperon et al., "Neutral Color Semitransparent Microstructured Perovskite Solar Cells", ACS Nano 8 (2014), págs. 591-598. En dicha técnica de deshumedecimiento, la separación del material fotoactivo en áreas o "islas" discontinuas tiene lugar en localizaciones aleatorias, debido a que surge de un efecto energético superficial en el material del sistema como

5 entre el material fotoactivo y la capa sobre la que se forma. Por ello, las localizaciones de la parte de la capa fotoactiva que comprende el material fotoactivo no están controladas y no pueden preseleccionarse, sino que por el contrario tienen localizaciones irregulares en las que las islas individuales de material fotoactivo tienen formas aleatorias e intrincadas.

10 Se ha apreciado que el difuminado aparente resultante de un dispositivo fabricado usando la técnica de deshumedecimiento es el resultado del patrón irregular de las localizaciones en las que se forman las islas individuales de material fotoactivo. Dado que estas tienen formas aleatorias e intrincadas, aunque el tamaño global es mayor comparado con las longitudes de onda de la luz visible, el patrón contiene muchas características que tienen una longitud de onda similar a la de la luz visible. Dichas características provocan la dispersión de la luz en un

15 grado que no puede controlarse.

Por el contrario, de acuerdo con la invención, la primera y segunda partes están en localizaciones preseleccionadas, o en una distribución de localizaciones preseleccionadas, sobre la región de la capa fotoactiva. Dicha preselección de las localizaciones, o distribución de localizaciones, permite que se controlen mejor las propiedades del dispositivo

20 fotovoltaico, debido a que pueden seleccionarse para reducir o controlar la dispersión de la luz. Para reducir la dispersión pueden seleccionarse las localizaciones de modo que no haya características en el patrón de localizaciones que tengan una longitud de onda similar a la de la luz visible. Para proporcionar un grado deseado de dispersión, pueden seleccionarse otros patrones de localizaciones pero de forma controlada.

25 Las localizaciones preseleccionadas, o en una distribución de localizaciones preseleccionadas pueden conseguirse mediante una gama de técnicas aplicadas durante el proceso de formación de la capa fotoactiva durante la fabricación del dispositivo fotovoltaico. Se explican en detalle a continuación muchos ejemplos diferentes, pero estos implican típicamente la creación selectiva o eliminación selectiva de un componente usado para formar la capa

30 fotoactiva, por ejemplo la creación selectiva usando una técnica de impresión, estampado o rociado o la eliminación selectiva usando una técnica de grabado.

En un tipo de dispositivo, la primera y segunda partes pueden estar en localizaciones preseleccionadas sobre la región de la capa fotoactiva siendo las localizaciones de una de la primera y segunda partes una pluralidad de áreas

35 separadas de posición, forma y tamaño preseleccionados. Esto puede conseguirse mediante procesos de fabricación que permitan un control completo sobre las localizaciones de la primera y segunda partes.

En otro tipo de dispositivo, la primera y segunda partes pueden estar en una distribución de localizaciones preseleccionada sobre la región de la capa fotoactiva siendo las localizaciones de dichas una de la primera y

40 segunda partes una pluralidad de áreas separadas en una distribución de posiciones, forma y tamaño preseleccionados. Esto puede conseguirse mediante procesos de fabricación que no permiten un control completo sobre las localizaciones de la primera y segunda partes, pero en cualquier caso permiten que se controle la distribución. Por ejemplo, esto puede conseguirse mediante el uso de procesos de rociado para aplicar una

45 sustancia. En ese caso, la distribución de la posición, forma y tamaño preseleccionados de dicha pluralidad de áreas separadas pueden ser característicos del proceso de rociado usado.

Breve descripción de los dibujos

Se describirán ahora realizaciones de la presente invención a modo de ejemplo no limitativo con referencia a los

50 dibujos adjuntos, en los que:

- La Fig. 1 es una vista en sección transversal esquemática de parte de un dispositivo fotovoltaico;
- la Fig. 2 es una vista en perspectiva del dispositivo fotovoltaico en una configuración con pluralidad de células;
- la Fig. 3 es una vista lateral en sección transversal del dispositivo fotovoltaico de la Fig. 2 que ilustra esquemáticamente conectores eléctricos entre regiones fotoactivas de las células;
- 55 las Figs. 4 a 7 son vistas en planta de la primera y segunda partes de una región de una capa fotoactiva del dispositivo fotovoltaico;
- la Fig. 8 es un diagrama de flujo de una primera etapa de un método de fabricación de un dispositivo fotovoltaico;
- la Fig. 9 es una vista en sección transversal esquemática del dispositivo fotovoltaico fabricado parcialmente mediante el método de la Fig. 8;
- 60 las Figs. 10, 12, 14 y 16 son diagramas de flujo de segundas etapas alternativas de un método de fabricación del dispositivo fotovoltaico;
- las Figs. 11, 13, 15 y 17 son vistas en sección transversal esquemática del dispositivo fotovoltaico durante los métodos respectivos de las Figs. 10, 12, 14 y 16;
- las Figs. 18, 20 y 22 son diagramas de flujo de terceras etapas alternativas de un método de fabricación del
- 65 dispositivo fotovoltaico;
- las Figs. 19, 21 y 23 son vistas en sección transversal esquemáticas del dispositivo fotovoltaico durante los

métodos respectivos de las Figs. 18, 20 y 22;

las Figs. 24 y 26 son diagramas de flujo de segundas etapas alternativas de un método de fabricación del dispositivo fotovoltaico;

las Figs. 25 y 27 son vistas en sección transversal esquemáticas del dispositivo fotovoltaico durante los métodos respectivos de las Figs. 24 y 26;

las Figs. 28, 30, 32 y 34 son diagramas de flujo de segundas etapas alternativas de un método de fabricación del dispositivo fotovoltaico;

la Fig. 29, 31, 33 y 35 son vistas en sección transversal esquemáticas del dispositivo fotovoltaico durante los métodos respectivos de las Figs. 28, 30, 32 y 34;

las Figs. 36 y 38 son diagramas de flujo de terceras etapas alternativas de un método de fabricación del dispositivo fotovoltaico; y

las Figs. 37 y 39 son vistas en sección transversal esquemáticas del dispositivo fotovoltaico durante los métodos respectivos de las Figs. 36 y 38.

15 Descripción detallada

Definiciones

20 El término “fotoactivo”, tal como se usa en el presente documento, se refiere a una región, capa o material que es capaz de responder fotoeléctricamente a la luz. Una región, capa o material fotoactivo es capaz por lo tanto de absorber la energía transportada por los fotones en la luz lo que a continuación da como resultado la generación de electricidad (por ejemplo mediante la generación de ya sea pares electrón-hueco o de excitones).

25 El término “semitransparente”, tal como se usa en el presente documento, se refiere a un material u objeto que tenga una transmisión (alternativa y equivalentemente denominada como una transmitancia) a la luz visible intermedia entre un material u objeto transparente y un material u objeto opaco. Típicamente, un material transparente tendrá una transmisión promedio para la luz visible (generalmente luz con una longitud de onda de desde 370 a 740 nm) de aproximadamente el 100 %, o desde el 90 al 100 %. Típicamente, un material opaco tendrá una transmisión promedio para la luz visible de aproximadamente el 0 %, o desde el 0 al 5 %. Un material u objeto semitransparente tendrá típicamente una transmisión promedio para la luz visible desde el 10 al 90 %, típicamente del 40 al 60 %. A diferencia de muchos objetos translúcidos, los objetos semitransparentes no distorsionan o difuminan típicamente las imágenes. La transmisión de la luz puede medirse usando métodos rutinarios, por ejemplo mediante la comparación de la intensidad de la luz incidente con la intensidad de la luz transmitida.

35 El término “perovskita”, tal como se usa en el presente documento, se refiere a un material con una estructura cristalina tridimensional relacionada con la del CaTiO_3 o un material que comprende una capa de material, capa que tiene una estructura relacionada con la del CaTiO_3 . La estructura del CaTiO_3 puede representarse por la fórmula ABX_3 , en la que A y B son cationes de diferentes tamaños y X es un anión. En la célula unitaria, los cationes A están en (0, 0, 0), los cationes B están en (1/2, 1/2, 1/2) y los aniones X están en (1/2, 1/2, 0). El catión A es normalmente mayor que el catión B. El experto en la materia apreciará que cuando se varían A, B y X, los diferentes tamaños del ion pueden hacer que la estructura del material de perovskita se distorsione separándose de la estructura adoptada por el CaTiO_3 a una estructura distorsionada de simetría más baja. La simetría también será más baja si el material comprende una capa que tiene una estructura relacionada con la del CaTiO_3 . Los materiales que incluyen una capa de material de perovskita son bien conocidos. Por ejemplo, la estructura de materiales que adoptan la estructura de tipo K_2NiF_4 comprende una capa de material de perovskita. El experto en la materia apreciará que un material de perovskita puede ser representado por la fórmula $[\text{A}][\text{B}][\text{X}]_3$, en la que [A] es al menos un catión, [B] es al menos un catión y [X] es al menos un anión. Cuando la perovskita comprende más de un catión A, los diferentes cationes A pueden distribuirse sobre los lugares A en una forma ordenada o desordenada. Cuando la perovskita comprende más de un catión B, los diferentes cationes B pueden distribuirse sobre los sitios B de una forma ordenada o desordenada. Cuando la perovskita comprende más de un anión X, los diferentes aniones X pueden distribuirse sobre los sitios X de una forma ordenada o desordenada. La simetría de una perovskita que comprenda más de un catión A, más de un catión B o más de un anión X, será frecuentemente más baja que la del CaTiO_3 .

55 Como se ha mencionado en el párrafo precedente, el término “perovskita”, tal como se usa en el presente documento se refiere a (a) un material con una estructura cristalina tridimensional relacionada con la del CaTiO_3 o (b) un material que comprende una capa de material, en el que la capa tiene una estructura relacionada con la del CaTiO_3 . Aunque pueden usarse ambas de estas categorías de perovskita en los dispositivos de acuerdo con la invención, es preferible en algunas circunstancias usar una perovskita de la primera categoría, (a), es decir una perovskita que tenga una estructura cristalina tridimensional (3D). Dichas perovskitas comprenden típicamente una red 3D de células unitarias de perovskita sin ninguna separación entre capas. Las perovskitas de la segunda categoría, (b), por otro lado, incluyen perovskitas que tienen una estructura en capas bidimensionales (2D). Las perovskitas que tienen una estructura de capas 2D pueden comprender capas de células unitarias de perovskita que están separadas por moléculas (intercaladas); un ejemplo de dicha perovskita en capas en 2D es el [2-(1-ciclohexenilo)etilamonio] $_2\text{PbBr}_4$. Las perovskitas en capas 2D tienden a tener elevadas energías de enlace del excitón, lo que favorece la generación de pares electrón-hueco (excitones) enlazados, en lugar de portadores de carga libres, bajo fotoexcitación. Los pares electrón-hueco enlazados pueden no ser suficientemente móviles para

alcanzar el contacto tipo-p o tipo-n en donde puedan transferirse a continuación (ionizar) y generar cargas libres. En consecuencia, para generar cargas libres, ha de superarse la energía de enlace del excitón, lo que representa un coste energético para el proceso de generación de cargas y da como resultado una tensión más baja en la célula fotovoltaica y una eficiencia más baja. Por el contrario, las perovskitas que tienen una estructura cristalina en 3D tienden a tener energías de enlace del excitón mucho más bajas (del orden de la energía térmica) y pueden generar por lo tanto portadores libres directamente a continuación de la fotoexcitación. En consecuencia, el semiconductor de perovskita empleado en los dispositivos y procesos de la invención es preferentemente una perovskita de la primera categoría, (a), es decir una perovskita con una estructura cristalina tridimensional. Esto es particularmente preferible cuando el dispositivo optoelectrónico es un dispositivo fotovoltaico.

El material de perovskita empleado en la presente invención es uno que sea capaz de absorber luz y generar por ello portadores de carga libres. Así, la perovskita empleada es un material de perovskita absorbente de la luz. Sin embargo, el experto en la materia apreciará que el material de perovskita podría ser también un material de perovskita que sea capaz de emitir luz, mediante la aceptación de cargas, tanto electrones como huecos, que se recombinan posteriormente y emiten luz. De ese modo, la perovskita empleada puede ser una perovskita emisora de luz.

Como apreciará el experto en la materia, el material de perovskita empleado en la presente invención puede ser una perovskita que actúe como un semiconductor de tipo n, de transporte de electrones cuando está fotodopado. Alternativamente, puede ser una perovskita que actúe como un semiconductor de tipo p, de transporte de huecos cuando está fotodopado. De ese modo, la perovskita puede ser de tipo n o de tipo p, o puede ser un semiconductor intrínseco. En realizaciones preferidas, la perovskita empleada es una que actúa como un semiconductor de tipo n, de transporte de electrones cuando está fotodopada. El material de perovskita puede presentar transporte de cargas ambipolar, y por lo tanto actuar tanto como semiconductor de tipo n como de tipo p. En particular, la perovskita puede actuar tanto como conductor de tipo n como de tipo p dependiendo del tipo de unión formada entre la perovskita y un material adyacente.

Típicamente, el semiconductor de perovskita usado en la presente invención es un material fotosensibilizado, es decir un material que es capaz de realizar tanto fotogeneración como transporte de cargas.

La expresión "perovskita de haluro metálico", tal como se usa en el presente documento se refiere a una perovskita, cuya fórmula contiene al menos un catión metálico y al menos un anión haluro. La expresión "perovskita de haluro organometálico", tal como se usa en el presente documento, se refiere a una perovskita de haluro metálico, cuya fórmula contiene al menos un catión orgánico.

La expresión "catión orgánico" se refiere a un catión que contiene carbono. El catión puede comprender elementos adicionales, por ejemplo, el catión puede comprender hidrógeno, nitrógeno u oxígeno. La expresión "catión inorgánico" se refiere a un catión que no es un catión orgánico. Por omisión, la expresión "catión inorgánico" se refiere a un catión que no contiene carbono.

El término "semiconductor", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un material con conductividad eléctrica intermedia en magnitud entre la de un conductor y la de un dieléctrico. Un semiconductor puede ser un semiconductor de tipo n, un semiconductor de tipo p, o un semiconductor intrínseco. El término "dieléctrico", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un material que es un aislante eléctrico o muy pobre conductor de la corriente eléctrica. El término dieléctrico por lo tanto excluye materiales semiconductores tales como el titanio. El término dieléctrico, tal como se usa en el presente documento, se refiere típicamente a materiales que tienen una banda prohibida igual a o mayor que 4,0 eV (la banda prohibida del titanio es de aproximadamente 3,2 eV).

Estructura del dispositivo

Se muestra un dispositivo fotovoltaico 1 en la Fig. 1. La construcción global y función es tal como sigue y se comparte con todas las realizaciones posteriores.

El dispositivo fotovoltaico 1 tiene una construcción en capas, comprendiendo en particular una pluralidad de capas 11 a 16 descritas en detalle a continuación. Cada una de estas capas es ópticamente transmisora, esto es transmite luz. En cada una de las capas 11 a 16, dicha transmisión de luz puede tener lugar en cualquier grado, y puede acompañarse por algún grado de absorción. De ese modo, globalmente el dispositivo fotovoltaico 1 puede ser parcial o completamente transparente.

En la Fig. 1 y en los diversos otros dibujos que muestran vistas en sección transversal de un dispositivo fotovoltaico 1, por razones de claridad, el grosor relativo de las diversas capas 11 a 16 no está dibujado a escala. Las capas pueden de hecho tener grosores que son típicos para dispositivos que emplean el tipo de capa fotoactiva 14 descrito a continuación.

El dispositivo fotovoltaico 1 comprende una capa base 11 que actúa como un soporte para las otras capas. La capa base 11 puede fabricarse de cualquier material adecuado, por ejemplo vidrio.

Se deposita una capa conductora inferior 12 sobre la capa base 11. La capa conductora inferior 12 puede fabricarse de cualquier material conductor adecuado, un ejemplo un óxido conductor tal como dióxido de estaño dopado (SnO_2), un metal, o un polímero conductor. En un ejemplo, la capa conductora inferior 12 puede fabricarse de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$. La capa conductora inferior 12 puede tener típicamente un grosor en el intervalo de 50-500 nm o de ese orden.

Con relación a la capa conductora inferior 12, y también a la capa semiconductor inferior 13, la capa semiconductor superior 15 y la capa conductora superior 16 descritas a continuación, las palabras “inferior” y “superior” se refieren al dispositivo fotovoltaico 1 en la orientación mostrada en los dibujos, y corresponde al orden en el que se depositan estas capas durante la fabricación. Depositándose la capa conductora inferior 12 y la capa semiconductor inferior 13 antes que la capa semiconductor superior 15 y la capa conductora superior 16. Naturalmente, durante el uso el dispositivo fotovoltaico 1 puede disponerse en cualquier orientación.

Se forma una sección fotoactiva 20 que comprende tres capas 13 a 15 sobre la capa conductora inferior 12. La sección fotoactiva 20 convierte luz en corriente eléctrica.

La sección fotoactiva 20 comprende una capa semiconductor inferior 13 formada sobre la capa conductora inferior 12. La capa semiconductor inferior 13 es una capa de material semiconductor, que es generalmente no poroso, aunque esto no es esencial. Históricamente, esta capa se ha denominado a veces como una capa “compacta”. En este ejemplo, la capa semiconductor inferior 13 comprende material de tipo n, por ejemplo dióxido de titanio, y actúa como una capa de bloqueo de huecos. La capa semiconductor inferior 13 puede ser típicamente de un grosor de aproximadamente 10 nm a 100 nm, o de ese orden.

La capa semiconductor inferior 13 puede comprender una fase continua de material, o puede comprender partículas ensambladas que pueden fundirse juntas.

La expresión “material de tipo n” tal como se usa en el presente documento se refiere a un material semiconductor de transporte de electrones. Puede emplearse cualquier material adecuado de transporte de electrones. Típicamente, el material de tipo n puede comprender un óxido metálico, por ejemplo dióxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO), o dióxido de estaño (SnO_2).

Se forma una capa fotoactiva 14 sobre la capa semiconductor inferior 13. La capa fotoactiva 14 comprende un material fotoactivo 23 absorbente de la luz. La capa fotoactiva 14 puede tener típicamente un grosor en el intervalo de 0,5-2 μm o de ese orden.

El material fotoactivo 23 puede comprender una perovskita fotoactiva. Dicha perovskita es capaz de absorber radiación electromagnética, y generar a partir de ella portadores de carga libres. Las perovskitas adecuadas incluyen perovskitas organometálicas, y particularmente perovskitas de haluro organometálico, como las descritas en los documentos WO-2013/171517, WO-2013/171518 y WO-2013/171520.

Como se ha descrito anteriormente, una perovskita es un material con una estructura cristalina tridimensional representada por la fórmula (I).



en la que [A] es al menos un catión, [B] es al menos un catión y [X] es al menos un anión.

En una perovskita fotoactiva [A] puede ser al menos un catión orgánico, al menos un catión inorgánico, o una combinación/mezcla de al menos un catión orgánico y al menos un catión inorgánico. En particular, [A] puede comprender al menos un catión orgánico seleccionado de entre metilamonio (CH_3NH_3^+), formamidina ($\text{HC}(\text{NH})_2^+$), y etilamonio ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$). Además, o alternativamente, [A] puede comprender al menos un catión inorgánico seleccionado de entre Cs^+ , Rb^+ , Cu^+ , Pd^+ , Pt^+ , Ag^+ , Au^+ , Rh^+ y Ru^+ .

En una perovskita fotoactiva [B] puede comprender al menos un catión inorgánico seleccionado de entre Pb_2^+ y Sn_2^+ , y es preferentemente Pb_2^+ .

En una perovskita fotoactiva [X] puede ser al menos un anión haluro, es preferentemente al menos un anión haluro seleccionado de entre cloruro (Cl^-), bromuro (Br^-), e ioduro (I^-), y es más preferentemente al menos dos haluros seleccionados de entre cloruro (Cl^-), bromuro (Br^-), e ioduro (I^-).

Alternativamente, el material fotoactivo 23 puede comprender un semiconductor distinto de una perovskita, tal como: un sulfuro de cobre zinc estaño tal como $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS); un sulfuro-seleniuro de cobre zinc estaño tal como $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ (CZTSSe); un seleniuro de cobre indio galio tal como $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS); un calcogenuro de antimonio o bismuto, tal como, por ejemplo, Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , Bi_2S_3 o Bi_2Se_3 ; un óxido metálico con tinte fotosensible, tal como TiO_2 con tinte fotosensible; o un tinte fotosensibilizado orgánico, tal como por ejemplo un tinte de indolina

5 La capa fotoactiva 14 puede comprender una capa de material poroso 25 que tenga poros 21 formados en ella. La capa de material poroso 25 tiene la finalidad de actuar como soporte estructural que soporta el material fotoactivo 23. La capa de material poroso 25 proporciona una estructura abierta que tiene un área superficial relativamente grande. Cuando el material poroso 25 tiene la finalidad de transportar electrones o huecos, es continuo de modo que proporcione trayectorias eléctricas sobre la capa fotoactiva 14 a la capa semiconductor inferior 13.

10 La capa de material poroso 25 puede tomar diversas formas fabricadas por diferentes técnicas. En una forma, la capa de material poroso 25 puede comprender partículas ensambladas 22. En ese caso, durante la fabricación de la capa de material poroso 25 puede formarse a partir de partículas separadas que se ensamblan al ser puestas juntas y fundidas en la capa de material poroso 25. Sin embargo, son conocidas y pueden aplicarse otras formas de la capa de material poroso 25 que proporcionan la estructura porosa, abierta que incluye los poros 21. Algunos ejemplos de otras formas de la capa de material poroso 25 pueden no comprender partículas ensambladas 22.

15 La capa de material poroso 25 puede formarse de cualquier material adecuado que pueda proporcionar la estructura física abierta, así como las propiedades eléctricas apropiadas.

20 Si necesita proporcionarse transporte de electrones o huecos, el material poroso puede ser un material semiconductor, por ejemplo dióxido de titanio. El material poroso 25 puede ser el mismo que el material de la capa semiconductor inferior 13, aunque podrían usarse en principio materiales diferentes.

25 Si el material fotoactivo 23 es suficientemente conductor, como es típicamente el caso cuando el material fotoactivo 23 es una perovskita fotoactiva (tal como se explica adicionalmente a continuación), el material poroso 25 puede ser eléctricamente aislante, o en algunos casos puede omitirse completamente.

El material fotoactivo 23 puede llenar los poros 21 de la capa fotoactiva 14. Por ejemplo, este es típicamente el caso cuando el material fotoactivo 23 es una perovskita fotoactiva.

30 Como una alternativa (no mostrada), el material fotoactivo 23 puede depositarse sobre las superficies de los poros 21. Por ejemplo, este es típicamente el caso cuando el material fotoactivo 23 es un óxido metálico con tinte fotosensible o un tinte orgánico fotosensibilizado. Cuando el material fotoactivo 23 se deposita sobre las superficies de los poros, entonces los poros 21 de la capa fotoactiva 14 pueden contener material semiconductor 26 que es del tipo opuesto a la capa semiconductor inferior, siendo en este ejemplo un material de tipo p.

35 Se forma una capa semiconductor superior 15 sobre la capa fotoactiva 14. La capa semiconductor superior 15 es una capa no porosa de material semiconductor. En este ejemplo, la capa semiconductor superior 15 comprende material de tipo p. La capa semiconductor superior 15 puede comprender una fase continua de material.

40 La expresión "material de tipo p" tal como se usa en el presente documento se refiere a un material semiconductor de transporte de huecos. Materiales de tipo p adecuados pueden seleccionarse de entre materiales orgánicos o inorgánicos tales como transportadores de huecos poliméricos o moleculares u óxidos o haluros metálicos semiconductores. El material de tipo p puede comprender por ejemplo espiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetraquis-(N,N-di-p-metoxifenilamina) 9,9'-espirobifluoruro)). El material de tipo p puede comprender por ejemplo CuSCN.

45 Cuando el material semiconductor está contenido en los poros 21 de la capa fotoactiva 14, entonces el material de la capa semiconductor superior 15 puede ser del mismo material semiconductor. En construcciones prácticas, los dos materiales pueden ser típicamente continuos y formarse conjuntamente durante la fabricación, aunque podrían usarse en principio materiales diferentes.

50 Por lo tanto, en la sección fotoactiva 20 en su conjunto, el material fotoactivo 23 se dispone entre: una región de tipo n del material de tipo n formado por la capa semiconductor inferior 13 (y en algunas construcciones la capa de material poroso 25); y una región de tipo p del material de tipo p formado por la capa semiconductor superior 15 (y en algunas construcciones del material semiconductor contenido en los poros 21 de la capa fotoactiva 14).

55 Se forma una capa conductora superior 16 sobre la sección fotoactiva 20. La capa conductora 16 puede fabricarse de cualquier material conductor adecuado, por ejemplo un óxido conductor tal como dióxido de estaño (SnO_2) dopado, un metal, o un polímero conductor. En un ejemplo, la capa conductora superior 16 puede comprender plata o carbono.

60 Cuando la capa conductora superior 16 se fabrica de un material que tiene una conductividad insuficiente, el dispositivo fotovoltaico 1 pueden comprender además opcionalmente rejillas conductoras (no mostradas) que tengan una conductividad más alta que la capa conductora superior 16.

65 Opcionalmente, el dispositivo fotovoltaico 1 puede comprender además una capa protectora (no mostrada) formada en la parte superior del resto del dispositivo fotovoltaico 1 para protección. La capa protectora puede formarse de cualquier material adecuado por ejemplo vidrio o un polímero. Aunque la Fig. 1 ilustra un dispositivo fotovoltaico 1 de un tipo particular, más generalmente, el dispositivo fotovoltaico 1 podría ser de cualquier tipo, empleando cualquier

tipo de material fotoactivo en una construcción adecuada que puede incluir otros materiales apropiados para la utilidad de material fotoactivo.

5 En los dibujos, las interfaces entre las diversas capas 11 a 16 se muestran como planas. Pero esto es meramente por claridad y de hecho las interfaces entre las diversas capas 11 a 16 pueden ser irregulares, dependiendo de los materiales usados y del método de formación de la capa.

10 El dispositivo fotovoltaico 1 puede tener en general cualquier forma y extensión, aunque es conveniente una forma rectangular para muchas aplicaciones. Por ejemplo en donde el dispositivo fotovoltaico 1 se pretende que se aplique como un cristal de ventana, la capa base 11 puede ser vidrio y tener dimensiones convencionales para un cristal de ventana.

15 El dispositivo fotovoltaico 1 podría tener en principio la construcción mostrada en la Fig. 1 sobre toda su área y esto está dentro del alcance de la presente divulgación. En ese caso, la capa fotoactiva 14 tiene una única región para la que toda la capa conductora inferior 12 y la capa conductora superior 16 sobre lados opuestos de la misma forman electrodos conductores.

20 En las disposiciones descritas en el presente documento a continuación, las capas 12 a 16, incluyendo la capa fotoactiva 14 y las capas conductoras 12 y 16, están separadas en una pluralidad de células, cada una comprendiendo una región de la capa fotoactiva 14 y electrodos conductores sobre lados opuestos de las mismas formados por las partes separadas de las capas conductoras 12 y 16.

25 Por ejemplo como se muestra en la Fig. 2, el dispositivo fotovoltaico 1 puede dividirse en una cadena de células fotoactivas 30 distribuidas en una dirección lateral X sobre el dispositivo fotovoltaico 1. Se muestran cinco células fotoactivas 30 en la Fig. 2 pero en general puede haber cualquier número de células fotoactivas 30. Las células fotoactivas 30 se forman mediante la separación de las capas 12 a 16 a lo largo de las localizaciones 31 mostradas por las líneas de puntos 32.

30 La Fig. 3 ilustra esquemáticamente la separación de las capas del dispositivo fotovoltaico 1 para formar las células 30 y las conexiones eléctricas entre ellas. Como se muestra en la Fig. 3, en las localizaciones 31 cada una de las capas 12 al 15 de la sección fotoactiva 20 está separada. De ese modo, la capa fotoactiva 14 está separada de las regiones fotoactivas 33 que están eléctricamente aisladas entre sí. En este contexto, "eléctricamente aislada" significa que el aislamiento eléctrico es suficiente para permitir que las regiones fotoactivas 33 funcionen independientemente. De modo similar, en las localizaciones 31 la capa conductora inferior 12 se separa en primeros electrodos 34 que están en contacto eléctrico con las regiones fotoactivas 33 respectivas, pero están eléctricamente aislados entre sí. De la misma manera, la capa conductora superior 16 está separada en segundos electrodos 35 que están en contacto eléctrico con regiones fotoactivas 33 respectivas, pero están eléctricamente aislados entre sí. Cada región fotoactiva 33 se conecta por lo tanto eléctricamente a un primer electrodo 34 y a un segundo electrodo 35 sobre lados opuestos de la región 33, formando cada región 33 y el primer electrodo 34 y segundo electrodo 35 correspondientes conjuntamente una de las células fotoactivas 30.

40 En cada localización 31, se forma además un conector eléctrico 36 respectivo que se extiende desde el segundo electrodo 35 en contacto eléctrico con una región fotoactiva 33 (sobre el lado izquierdo del conector eléctrico 36 en la Fig. 3) a un primer electrodo 34 en contacto eléctrico con una región fotoactiva adyacente (sobre el lado derecho del conector eléctrico 36 en la Fig. 3). De esta manera, los conectores eléctricos 36 proporcionan conexión de las regiones fotoactivas 33 de las células fotoactivas 30 en serie lateralmente sobre el dispositivo fotovoltaico 1. Estas conexiones en serie permiten el funcionamiento del dispositivo fotovoltaico 1 con una diferencia de potencial global sobre toda la cadena de células fotoactivas 30 que es la suma de la diferencia de potencial sobre las regiones fotoactivas 33 individuales de las células fotoactivas 30. De ese modo, para un tipo y configuración dados de la sección fotoactiva 20, puede elegirse el número de células fotoactivas 30 para proporcionar la diferencia de potencial global requerida.

45 Los conectores eléctricos 36 pueden tomar cualquier forma adecuada para proporcionar la interconexión. En un ejemplo, los conectores eléctricos 36 se forman mediante partes formadas de modo integral con la capa conductora superior 16 que se extiende hacia abajo a la capa conductora inferior 12. En otro ejemplo, los conectores eléctricos 36 pueden tomar la forma divulgada en el documento WO- 2011/048352.

60 Durante la fabricación, la capa fotoactiva 14 se forma mediante un proceso que hace que comprenda una primera parte 40 que incluye el material fotoactivo y una segunda parte 41 que no es fotoactiva, de lo que se muestran ejemplos en las Figs. 4 a 7. La primera parte 40 que comprende el material fotoactivo absorbe luz y tiene cero o baja transparencia óptica, mientras que la segunda parte 41 que no es fotoactiva tiene una transmitancia óptica significativamente más alta para proporcionar una transmitancia global percibida por un observador que es más alta que la de la primera parte 40.

65 En el caso en el que el dispositivo fotovoltaico 1 tiene la construcción mostrada en la Fig. 1 sobre toda su área, entonces toda la región de la capa fotoactiva 14 tiene dichas una primera parte 40 y una segunda parte 41.

En el caso en el que el dispositivo fotovoltaico 1 se separa en una pluralidad de células 30, entonces cada región fotoactiva 33 comprende dichas primera parte 40 y segunda parte 41.

5 Una de entre la primera parte 40 y la segunda parte 41 se localiza en áreas separadas plurales dentro de la otra de la primera parte 40 y segunda parte 41. Esto significa que en el caso en el que el dispositivo fotovoltaico 1 está separado en una pluralidad de células 30, cada una de las células 30 tiene una pluralidad de áreas separadas que son más pequeñas que las células 30. A modo de ilustración, las Figs. 4 y 6 ilustran ejemplos en los que la primera parte 40 se localiza en una pluralidad de áreas separadas dentro de la segunda parte 41, mientras que las Figs. 5 y 7 ilustran ejemplos en los que la segunda parte 41 se localiza en una pluralidad de áreas separadas dentro de la primera parte 40. En el límite donde justamente se tocan la pluralidad de áreas separadas, se formaría un patrón de tablero de ajedrez o similar. Un patrón en el que la primera parte 40 se localiza en una pluralidad de áreas separadas dentro de la segunda parte 41 puede proporcionar ventaja a las propiedades eléctricas mediante el aislamiento de las áreas de material fotoactivo entre ellas.

15 A diferencia del proceso de deshumedecimiento en el que las localizaciones de las partes fotoactivas e inactivas no se controlan y no se seleccionan, las localizaciones, o distribución de localizaciones de la primera parte 40 y segunda parte 41 se preseleccionan durante la fabricación de la capa fotoactiva.

20 En un tipo de dispositivo, la primera parte 40 y segunda parte 41 pueden estar en localizaciones preseleccionadas. Esto puede conseguirse mediante procesos de fabricación que permiten el control completo sobre las localizaciones de la primera parte 40 y de la segunda parte 41. A modo de ilustración, las Figs. 4 y 5 ilustran ejemplos en los que la primera parte 40 y la segunda parte 41 están en localizaciones preseleccionadas en las que una de entre la primera parte 40 y la segunda parte 41 se localiza en una pluralidad de áreas separadas que son circulares y dispuestas en un patrón regular, aunque como una alternativa el patrón podría ser irregular, incluso aunque estuviera preseleccionado.

25 En otro tipo de dispositivo, la primera parte 40 y la segunda parte 41 pueden estar en una distribución de localizaciones preseleccionadas. Esto puede conseguirse mediante procesos de fabricación que no permiten un control completo sobre las localizaciones, pero que en cualquier caso permiten que se controle la distribución. Por ejemplo, esto puede conseguirse mediante el uso de procesos de rociado para aplicar una sustancia. En ese caso, la distribución de la posición, forma y tamaño preseleccionados de la pluralidad de áreas separadas puede ser característica del proceso de rociado usado. A modo de ilustración, las Figs. 6 y 7 ilustran ejemplos en los que, respectivamente, la primera parte 40 y la segunda parte 41 están en una distribución de localizaciones preseleccionadas que es característica de procesos de rociado.

30 Las localizaciones, o distribución de localizaciones, se preseleccionan para proporcionar al dispositivo fotovoltaico las propiedades ópticas deseadas.

35 El patrón de localizaciones de la primera parte 40 y la segunda parte 41 se elige para minimizar la visibilidad de la pluralidad de áreas separadas para un observador a una distancia de visión típica que dependerá de la aplicación, de modo que el observador perciba una transmitancia intermedia. Esto significa que la primera parte 40 y la segunda parte 41 pueden tener un patrón de localizaciones de dimensiones más pequeñas que las que pueden ser resueltas por el observador. La relación de las áreas de la primera parte 40 y la segunda parte 41 a través de las regiones del dispositivo fotovoltaico 1 que pueden resolverse por el observador pueden elegirse para que sean uniformes o varíen de una forma estéticamente agradable a lo largo del dispositivo fotovoltaico 1. En el caso de que el dispositivo fotovoltaico 1 esté separado en una pluralidad de células 30, entonces cada célula 30 puede tener un patrón de localizaciones que esté preseleccionado en esta forma. Por ejemplo, el patrón y/o la relación de las áreas de la primera parte 40 y de la segunda parte 41 las células 30 pueden ser la misma en cada célula 30.

40 Las localizaciones, o distribución de localizaciones, pueden preseleccionarse para reducir la dispersión de la luz transmitida sobre la segunda parte 41, o alternativamente para controlar esa dispersión hasta un grado predeterminado.

45 Las áreas de una de entre la primera parte 40 y la segunda parte 41 localizadas en pluralidad de áreas separadas pueden proporcionarse con un tamaño característico, tal como un diámetro promedio, que es mayor que la longitud de onda máxima de la luz visible, lo que puede tomarse como 780 nm. De modo similar, el tamaño promedio de los huecos entre esas áreas puede ser mayor que la longitud de onda máxima de la luz visible, lo que puede tomarse como 780 nm. Dichos patrones minimizan la dispersión de la luz.

50 Las áreas de una de entre la primera parte 40 y la segunda parte 41 localizadas en pluralidad de áreas separadas pueden tener una forma que no proporcione características que interactúen con la luz teniendo un tamaño característico menor que la longitud de onda máxima de la luz visible, lo que puede tomarse como 780 nm. Por ejemplo, la forma puede ser circular. Dichas formas minimizan la dispersión de la luz.

55 Por ejemplo, las localizaciones preseleccionadas, incluyendo los tamaños, formas y localizaciones de las áreas, pueden elegirse para minimizar la longitud total de la interfaz entre la primera y segunda partes por unidad de área

del dispositivo y para impedir los efectos de interferencia por difracción provocados por patrones repetitivos, mientras se mantiene una característica que presenta un tamaño que es mayor que la longitud de onda de la luz pero invisible para el ojo cuando se ve desde más lejos de 1 m. Típicamente, la característica de tamaño del patrón de localizaciones cae dentro del intervalo desde 1 μm a 1 mm.

5

Método de fabricación de un dispositivo fotovoltaico

Se describirán ahora diversos métodos alternativos de fabricación del dispositivo fotovoltaico 1. En todos los métodos, las capas individuales 11 a 16 del dispositivo fotovoltaico 1 pueden fabricarse por sí mismas usando procesos convencionales adecuados para el material y construcción de la capa fotoactiva 14, excepto en que se modifican los procesos de formación de la capa fotoactiva 14 para proporcionar la primera parte 40 y la segunda parte 41 en localizaciones preseleccionadas, o en una distribución de localizaciones preseleccionadas.

10

Los métodos se ilustran en los diagramas de flujo de las Figs. 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36 y 38, haciendo también referencia a las vistas en sección transversal esquemáticas de las Figs. 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 33, 35, 37 y 39 que muestran el dispositivo fotovoltaico 1 en ciertas etapas del método. Los métodos pueden aplicarse sobre el área de todo el dispositivo fotovoltaico 1 que se divide posteriormente en células 30, o puede aplicarse para realizar las células individuales 30 por separado en diferentes localizaciones sobre la capa base 11.

15

20

Todos los métodos comienzan con una primera capa ilustrada en la Fig. 8, tal como sigue. En la etapa S8-1, se proporciona la capa base 11. En la etapa S8-2, se deposita la capa conductora inferior 12 sobre la capa base 11. En la etapa S8-3, la capa semiconductor inferior 13 se deposita sobre la capa conductora inferior 12 (Fig. 9).

Se describirán ahora algunas etapas adicionales del método en alternativas en las que se forma el material fotoactivo 23 a partir de un material precursor que es un precursor del material fotoactivo y se convierte en el material fotoactivo mediante un fluido de conversión. Este puede denominarse un proceso en dos partes. El material precursor puede ser una o más sustancias cualesquiera que sean capaces de conversión en un material fotoactivo bajo las condiciones adecuadas. El fluido de conversión puede ser una o más sustancias cualesquiera que sean capaces de convertir el material precursor. Son conocidos diversos sistemas de materiales y pueden aplicarse aquí.

25

30

En el proceso en dos partes, el método comprende efectivamente o bien la formación del material precursor selectivamente sobre las localizaciones de la primera parte 40 pero no de la segunda parte 41, de modo que con la aplicación del fluido de conversión el material fotoactivo se forme selectivamente en la localización de la primera parte 40 pero no de la segunda parte 41, o bien la formación del material precursor a todo lo largo de la región seguida por la aplicación selectiva del fluido de conversión sobre las localizaciones de la primera parte 40 pero no de la segunda parte 41, de modo que se forme el material fotoactivo selectivamente en esas localizaciones.

35

El proceso en dos partes tiene la ventaja de que es más directo para asegurar la formación consistente del material fotoactivo a todo lo largo del dispositivo, dado que el proceso de formación del material fotoactivo tiene lugar selectivamente en la localización de la primera parte 40, en oposición de sobre todo el área de una célula. Esto es particularmente verdad cuando el material fotoactivo tiene una estructura cristalina (es decir poli o monocristalina) dado que la estructura ordenada del material fotoactivo puede mantenerse más consistentemente cuando se forma sobre todo el área relativamente pequeña de la primera parte 40.

40

45

Como se ha descrito anteriormente, el material fotoactivo 23 puede comprender una perovskita fotoactiva en la que una perovskita es un material con una estructura cristalina tridimensional representada por la fórmula (I).

50



en la que [A] es al menos un catión, [B] es al menos un catión y [X] es al menos un anión.

55

Cuando el material fotoactivo 23 comprende una perovskita fotoactiva, el material precursor comprende uno o más compuestos precursores, comprendiendo cada uno de los uno o más compuestos precursores uno de los al menos un catión [B] y uno de los al menos un anión [X]. El material precursor puede comprender entonces uno o más compuestos precursores cada uno de fórmula $[B][X]_2$.

60

65

El fluido de conversión debe comprender entonces una solución que comprende el al menos un catión [A] y uno o más de los al menos un anión [X]. El método de fabricación del dispositivo fotovoltaico 1 puede comprender entonces además una etapa de formación del fluido de conversión mediante la disolución de uno o más compuestos precursores adicionales en un sistema disolvente adecuado, en el que cada uno de los uno o más compuestos precursores adicionales comprende uno de los al menos un catión [A] y uno de los al menos un anión [X]. El fluido de conversión puede comprender entonces uno o más compuestos precursores adicionales cada uno de fórmula $[A][X]$ disuelto en un sistema disolvente adecuado. Por ejemplo, cuando el material fotoactivo 23 es una perovskita de haluro organometálico, el material precursor puede comprender un haluro metálico, en el que [B] comprenderá entonces un catión metálico y [X] un anión haluro (por ejemplo un haluro de plomo o un haluro de estaño, o una

mezcla de ambos). El fluido de conversión puede comprender entonces una solución de haluro orgánico, en la que [A] comprenderá entonces un catión orgánico y [X] un anión haluro (por ejemplo, una solución de haluro de metilamonio, una solución de haluro de formamida o una mezcla de ambos).

5 Cuando el material fotoactivo 23 comprende una perovskita de haluro organometálico fotoactivo, es preferible que cada uno de los uno o más compuestos precursores sean haluros metálicos (por ejemplo sean de fórmula $[B][X]_2$), tal como compuestos que sean más compatibles con procesos de deposición selectiva que los compuestos de haluro orgánicos (por ejemplo de fórmula $[A][X]$). Por ejemplo, cuando el material precursor ha de depositarse selectivamente usando métodos de impresión, los compuestos de haluro orgánico requieren cabezales de impresión
10 más robustos que los compuestos de haluro metálico.

Las Figs. 10, 12, 14 y 16 muestran la segunda etapa que sigue a la primera etapa de la Fig. 8 de algunos métodos alternativos en los que el material precursor se forma selectivamente sobre las localizaciones de la primera parte 40 pero no de la segunda parte 41, de modo que con la aplicación del fluido de conversión se forma el material
15 fotoactivo selectivamente en la localización de la primera parte 40 pero no de la segunda parte 41.

La Fig. 10 muestra una segunda etapa tal como sigue, comenzando con las capas 11 a 13 a partir de la primera etapa de la Fig. 8 (Fig. 11(a)).

20 En la etapa S10-1, el material precursor 50 se deposita sobre la capa semiconductor inferior 13, selectivamente sobre las localizaciones de la primera parte 40 pero no de la segunda parte 41 al ser aplicado selectivamente en las localizaciones de la primera parte 40, es decir no aplicarse en las localizaciones de la segunda parte 41 (Fig. 11(b)). La aplicación selectiva puede realizarse mediante impresión, estampado o rociado del material precursor.

25 En la etapa S10-2, que es opcional, se aplica al material semiconductor selectivamente al material precursor 50 en las localizaciones de la primera parte 40, para formar la capa semiconductor superior 15 (Fig. 11(c)).

La Fig. 12 muestra una segunda etapa alternativa tal como sigue, comenzando con las capas 11 a 13 a partir de la primera etapa de la Fig. 8 (Fig. 13(a)), y en la que se deposita el material precursor 50 sobre la capa semiconductor inferior 13, selectivamente sobre las localizaciones de la primera parte 40 usando una máscara de patrón 51
30 dispuesta para impedir la deposición del material precursor 50 sobre las localizaciones de la segunda parte 41.

En la etapa S12-1, la máscara de patrón 51 se forma sobre la capa semiconductor inferior 13 sobre las localizaciones de la segunda parte 41 pero no de la primera parte 40 (Fig. 13(b)). La máscara de patrón 51 puede formarse mediante impresión o rociado.
35

En la etapa S12-2, el material precursor 50 se aplica sobre toda la región, pero con inhibición de la deposición mediante la máscara de patrón 51 en las localizaciones de la segunda parte 41 lo que hace que el material precursor 50 se deposite selectivamente sobre las localizaciones de la primera parte 40 (Fig. 13(c)).
40

En la etapa S12-3, que es opcional, la máscara de patrón 50 se retira (Fig. 13(d)). Cuando no se realiza la etapa S12-3, se retiene la máscara de patrón 50 dentro de la estructura del dispositivo fotovoltaico 1 para formar al menos parte de la segunda parte 41. En ese caso, la máscara de patrón 50 es un material ópticamente transmisor que tiene una transmitancia mayor de luz visible que la primera parte 41.
45

La Fig. 14 muestra una segunda etapa alternativa tal como sigue, comenzando con las capas 11 a 13 a partir de la primera etapa de la Fig. 8 (Fig. 15(a)), siendo un proceso en el que el material precursor 50 se forma selectivamente sobre las localizaciones de la primera parte 40 al ser aplicado sobre toda la región, pero retirado a continuación selectivamente de las localizaciones de la segunda parte 41.
50

En la etapa S14-1, el material precursor 50 se deposita sobre toda la región (Fig. 15(b)).

En la etapa S14-2, el material precursor 50 se retira selectivamente de las localizaciones de la segunda parte 41, de modo que permanece sobre las localizaciones de la primera parte 40 (Fig. 15(c)). Esto puede hacerse mediante un
55 proceso de retirada selectiva tal como grabado por láser.

La Fig. 16 muestra una segunda etapa alternativa tal como sigue, comenzando con las capas 11 a 13 a partir de la primera etapa de la Fig. 8 (Fig. 17(a)), siendo otro proceso en el que el material precursor 50 se forma selectivamente sobre las localizaciones de la primera parte 40 al ser aplicado sobre toda la región, pero retirado a continuación selectivamente de las localizaciones de la segunda parte 41.
60

En la etapa S16-1, el material precursor 50 se deposita sobre toda la región (Fig. 17(b)).

En la etapa S16-2, se forma una máscara de patrón 52 dispuesta para inhibir el grabado químico del material precursor 50 través de las localizaciones de la primera parte 40 (Fig. 17(c)). La máscara de patrón 52 puede formarse mediante impresión o rociado de la máscara de patrón 52.
65

En la etapa S16-3, el material precursor 50 se graba químicamente. La inhibición del grabado por la máscara de patrón 52 hace que el material precursor se elimine selectivamente de las localizaciones de la segunda parte 41, de modo que permanezca sobre las localizaciones de la primera parte 40.

5 La máscara de patrón 52 puede ser un material semiconductor que forma la capa semiconductor superior 15. En ese caso, el material semiconductor se retiene sobre el material precursor 50 (Fig. 17(d)).

Alternativamente, en la etapa S16-4, que es opcional, la máscara de patrón 52 se elimina después del grabado químico (Fig. 17(e)).

10 La Fig. 18 muestra una tercera etapa que sigue a la segunda etapa de cualquiera de las Figs. 10, 12, 14 y 16 salvo que se forme el material semiconductor que forma la capa semiconductor superior 15 sobre el material precursor 50, por ejemplo debido a que se haya realizado la etapa opcional S10-2 de aplicación del material semiconductor o no se haya realizado la etapa S16-4 de modo que se retenga la máscara de patrón 52, o salvo que la máscara de patrón 51 se retenga debido a que no se haya realizado la etapa S12-3. De ese modo, la tercera etapa de la Fig. 18 comienza con las capas 11 a 13 y el material precursor 50 (Fig. 19(a)).

20 En la etapa S18-1, el fluido de conversión 53 se aplica al material precursor (Fig. 19(b)). El fluido de conversión 53 convierte el material precursor 50 localizado en las localizaciones de la primera parte 40 en el material fotoactivo 23.

En la etapa S18-2, el fluido de conversión 53 se elimina, dejando el material fotoactivo 23 que forma la primera parte 40 (Fig. 19(c)).

25 En la etapa S18-3, se aplica un material de relleno 54 en las localizaciones de la segunda parte 41, formando de ese modo la segunda parte 41 (Fig. 19(d)). El material de relleno 54 es un material ópticamente transmisor seleccionado para tener una transmitancia de la luz visible mayor que la primera parte 41. El material de relleno 54 puede ser más superficial que el material fotoactivo 23.

30 En la etapa S18-4, el material semiconductor se aplica extendiéndose sobre toda la región 33, esto es sobre las localizaciones de tanto la primera parte 40 como de la segunda parte 41, para formar la capa semiconductor superior 15 (Fig. 19(e)). En el caso de que el material de relleno 54 sea más superficial que el material fotoactivo 23, entonces el material semiconductor se extiende más hacia abajo que el material fotoactivo 23 en las localizaciones de la segunda parte 41.

35 En la etapa S18-5, se deposita la capa semiconductor superior 16 (Fig. 19(f)).

40 La Fig. 20 muestra una tercera etapa que sigue a la segunda etapa de cualquiera de las Figs. 10, 12, 14 y 16 en el caso en el que el material semiconductor que forma la capa semiconductor superior 15 ya se ha formado sobre el material precursor 50, por ejemplo debido a que se haya realizado la etapa opcional S10-2 de aplicación del material semiconductor, o en el caso de la segunda etapa de la Fig. 16 la máscara de patrón 52 forma la capa semiconductor superior 15. Por ello, la tercera etapa de la Fig. 20 comienza con las capas 11 a 13, el material precursor 50 y el material semiconductor que forma la capa semiconductor superior 15 (Fig. 21(a)).

45 En la etapa S20-1, se aplica el fluido de conversión 53 al material precursor (Fig. 21(b)). El fluido de conversión 53 convierte el material precursor 50 localizado en las localizaciones de la primera parte 40 en el material fotoactivo 23.

En la etapa S20-2, el fluido de conversión 53 se retira, dejando el material fotoactivo que forma la primera parte 40 (Fig. 21(c)).

50 En la etapa S20-3, se aplica un material de relleno 54 en las localizaciones de la segunda parte 41, formando de ese modo la segunda parte 41 (Fig. 21(d)). El material de relleno 54 se selecciona para tener una transmitancia mayor de la luz visible que la primera parte 41.

55 El material de relleno 54 puede ser suficientemente aislante para limitar el flujo de corriente sobre él, en comparación con el flujo de corriente sobre el material fotoactivo. Esto es particularmente ventajoso en el caso en que la primera parte 40 se localiza en una pluralidad de áreas separadas dentro de la segunda parte 41, debido a que limita el flujo de corriente dentro de las áreas de la segunda parte 41.

60 El material de relleno 54 puede estar coloreado, por ejemplo comprendiendo un tinte. Esto puede proporcionar al dispositivo fotovoltaico 1 cualquier color deseado tal como se percibe por un observador.

65 Los materiales de relleno adecuados pueden ser cualquier material inorgánico u orgánico o modificación superficial que sea más transparente a la luz visible que la primera parte fotoactiva. Preferentemente, el material de relleno es suficientemente aislante o de suficiente grosor para dificultar la recombinación de electrones y huecos en la interfaz con la capa semiconductor superior o la capa semiconductor inferior.

En la etapa S20-4, se deposita la capa conductora superior 16 (Fig. 21(e)).

La Fig. 22 muestra una tercera etapa que sigue a la segunda etapa de la Fig. 12 en el caso en el que la máscara de patrón 51 se retiene porque no se realiza la etapa S12-3. De ese modo, la tercera etapa de la Fig. 18 comienza con las capas 11 a 13, el material precursor 50 y la máscara de patrón 51 (Fig. 23(a)).

En la etapa S22-1, se aplica el fluido de conversión 53 al material precursor (Fig. 23(b)). El fluido de conversión 53 convierte el material precursor 50 situado en las localizaciones de la primera parte 40 en un material fotoactivo 23.

En la etapa S22-2, se retira el fluido de conversión 53, dejando el material fotoactivo 23 formando la primera parte 40 (Fig. 23(c)).

En la etapa S22-3, se aplica el material semiconductor extendiéndose sobre toda la región 33, esto es sobre las localizaciones tanto de la primera parte 40 como de la segunda parte, para formar la capa semiconductor superior 15 (Fig. 23(d)). Dado que la máscara de patrón 51 es más superficial que el material fotoactivo 23, entonces el material semiconductor se extiende más hacia abajo que el material fotoactivo 23 en las localizaciones de la segunda parte 41.

En la etapa S22-4, se deposita la capa conductora superior 16 (Fig. 23(e)).

Las Figs. 24 y 25 muestran la segunda etapa que sigue a la primera etapa de la Fig. 8 de algunos métodos alternativos en los que se forma el material precursor sobre toda la región, pero se aplica el fluido de conversión selectivamente sobre las localizaciones de la primera parte 40 pero no de la segunda parte 41, de modo que se forma el material fotoactivo selectivamente en esas localizaciones.

La Fig. 24 muestra una segunda etapa tal como sigue, comenzando con las capas 11 a 13 a partir de la primera etapa de la Fig. 8 (Fig. 25(a)).

En la etapa S24-1, se deposita el material precursor 50 sobre toda la región (Fig. 25(b)).

En la etapa S24-2, se aplica fluido de conversión 55 selectivamente al material precursor 50 en las localizaciones de la primera parte 40 pero no de la segunda parte 41 (Fig. 25(c)), mediante su aplicación directamente sobre el material precursor 50 selectivamente sobre las localizaciones de la primera parte 40 pero no sobre las localizaciones de la segunda parte 41. El fluido de conversión 55 puede aplicarse selectivamente mediante impresión, estampado, o rociado del fluido de conversión 55. El fluido de conversión 55 convierte el material precursor 50 situado en las localizaciones de la primera parte 40 en un material fotoactivo 23 que forma la primera parte 40, dejando el material precursor que no está convertido en las localizaciones de la segunda parte 41 (Fig. 25(d)). Como parte de esta etapa, cualquier fluido de conversión no consumido puede retirarse después de que haya acabado la reacción de conversión.

En la etapa S24-3, se retira el material precursor 50 de las localizaciones de la segunda parte 41 (Fig. 25(e)).

En la etapa S24-4, se aplica un material de relleno 54 en las localizaciones de la segunda parte 41, formando de ese modo la segunda parte 41 (Fig. 25(f)). El material de relleno 54 es un material ópticamente transmisor seleccionado para tener una transmitancia de la luz visible mayor que la primera parte 41. El material de relleno 54 puede ser más superficial que el material precursor 50.

En la etapa S24-5, se aplica material semiconductor extendido sobre toda la región 33, esto es sobre las localizaciones de la primera parte 40 y de la segunda parte 41, para formar la capa semiconductor superior 15 (Fig. 25(g)). En el caso de que el material de relleno 54 sea más superficial que el material fotoactivo 23, entonces el material semiconductor se extiende más hacia abajo que el material fotoactivo 23 en las localizaciones de la segunda parte 41.

En la etapa S24-6, se deposita la capa conductora superior 16 (Fig. 25(h)).

La Fig. 26 muestra una segunda etapa alternativa tal como sigue, comenzando con las capas 11 a 13 a partir de la primera etapa de la Fig. 8 (Fig. 27(a)), en la que se aplica fluido de conversión 55 selectivamente al material precursor 50 en las localizaciones de la primera parte 40 pero no de la segunda parte 41 usando una máscara de patrón 56 que forma una barrera para el fluido de conversión 55.

En la etapa S26-1, se deposita el material precursor 50 sobre toda la región (Fig. 27(b)).

En la etapa S26-2, se forma la máscara de patrón 56 sobre el material precursor 50 sobre las localizaciones de la segunda parte 41 pero no de la primera parte 40 (Fig. 27(c)). La máscara de patrón 56 puede formarse mediante impresión, estampado o rociado.

En la etapa S26-3, se aplica el fluido de conversión 55 sobre toda la región (Fig. 27(d)). Dado que la máscara de patrón 56 actúa como una barrera en la localización de la segunda parte 41, se aplica el fluido de conversión selectivamente al material precursor 50 en las localizaciones de la primera parte 40 pero no en las localizaciones de la segunda parte 41. El fluido de conversión 55 convierte el material precursor 50 situado en las localizaciones de la primera parte 40 en material fotoactivo 23 que forma la primera parte 40, dejando el material precursor que está sin convertir en las localizaciones de la segunda parte 41 (Fig. 27(e)). Como parte de esta etapa, cualquier fluido de conversión no consumido puede retirarse después de que se haya acabado la reacción de conversión.

La máscara de patrón 56 puede retenerse sobre el material precursor 50 en cuyo caso la máscara de patrón 56 es un material ópticamente transmisor que tiene una transmitancia de la luz visible mayor que la de la primera parte 41. En una alternativa que no se muestra, la máscara de patrón 56 puede retirarse, y puede aplicarse un material ópticamente transmisor sobre el material precursor 50 que forma la segunda parte 41.

En la etapa S26-4, se aplica material semiconductor selectivamente al material precursor 50 en las localizaciones de la primera parte 40, para formar la capa semiconductor superior 15 (Fig. 27(f)).

En la etapa S26-5, se aplica la capa conductora superior 16 (Fig. 27(g)).

Se describirán ahora algunas etapas adicionales del método en alternativas en las que el material fotoactivo 23 se forma directamente sobre el dispositivo fotovoltaico 1 sin el uso de un material intermedio, precursor. Este puede denominarse como un proceso en una parte. El material fotoactivo 23 puede ser una o más sustancias cualesquiera que sean capaces de formarse en dicho proceso bajo las condiciones adecuadas.

Sistemas de materiales en una parte posibles incluyen una solución de un haluro de metilamonio o un haluro de formamidina, o una combinación de ambos, y un haluro de plomo o un haluro de estaño o una combinación de ambos, disueltos en un disolvente adecuado o combinación de disolventes tales como DMSO (sulfóxido de dimetilo), GBL (γ -butirolactona), o DMF (dimetilformamida). Un ejemplo particular es el ioduro de metilamonio y cloruro de plomo disueltos en DMSO.

Las Figs. 28, 30, 32 y 34 muestran la segunda etapa que sigue a la primera etapa de la Fig. 8 de algunos métodos alternativos en los que el material fotoactivo 23 se forma selectivamente sobre las localizaciones de la primera parte 40 pero no de la segunda parte 41, de modo que tras la aplicación del fluido de conversión se forma el material fotoactivo selectivamente en las localizaciones de la primera parte 40 pero no de la segunda parte 41.

La Fig. 28 muestra una segunda etapa tal como sigue, comenzando con las capas 11 a 13 a partir de la primera etapa de la Fig. 8 (Fig. 29(a)).

En la etapa S28-1, se deposita el material fotoactivo 23 sobre la capa semiconductor inferior 13, selectivamente sobre las localizaciones de la primera parte 40 pero no de la segunda parte 41 siendo aplicado selectivamente a las localizaciones de la primera parte 40, es decir no aplicado a las localizaciones de la segunda parte 41 (Fig. 29(b)). La aplicación selectiva puede realizarse mediante impresión, estampado o rociado de un sistema de materiales en una parte.

La Fig. 30 muestra una segunda etapa alternativa tal como sigue, comenzando con las capas 11 a 13 a partir de la primera etapa de la Fig. 8 (Fig. 31(a)), y en la que se deposita el material fotoactivo 23 sobre la capa semiconductor inferior 13, selectivamente sobre las localizaciones de la primera parte 40 usando una máscara de patrón 57 dispuesta para inhibir el depósito de material fotoactivo 23 sobre las localizaciones de la segunda parte 41.

En la etapa S30-1, se forma la máscara de patrón 57 sobre la capa semiconductor inferior 13 sobre las localizaciones de la segunda parte 41 pero no de la primera parte 40 (Fig. 31(b)). La máscara de patrón 57 puede formarse mediante impresión, estampado o rociado.

En la etapa S30-2, se aplica el material fotoactivo 23 sobre toda la región, pero la inhibición del depósito por la máscara de patrón 57 en las localizaciones de la segunda parte 41 hace que el material fotoactivo 23 se deposite selectivamente sobre las localizaciones de la primera parte 40 (Fig. 31(c)).

En la etapa S30-3, que es opcional, se retira la máscara de patrón 57 (Fig. 31(d)). Cuando no se realiza la etapa en S30-3, se retiene la máscara de patrón 57 dentro de la estructura del dispositivo fotovoltaico 1 para formar la segunda parte 41. En ese caso, la máscara de patrón 57 es un material ópticamente transmisor que tiene una transmitancia de la luz visible mayor que la primera parte 41.

La Fig. 32 muestra una segunda etapa alternativa tal como sigue, comenzando con las capas 11 a 13 a partir de la primera etapa de la Fig. 8 (Fig. 33(a)), que es un proceso en el que se forma un material fotoactivo 23 selectivamente sobre las localizaciones de la primera parte 40 al ser aplicado sobre toda la región, pero retirado a continuación selectivamente de las localizaciones de la segunda parte 41.

En la etapa S32-1, se deposita el material fotoactivo 23 sobre toda la región (Fig. 33(b)).

En la etapa S32-2, se retira el material fotoactivo 23 selectivamente de las localizaciones de la segunda parte 41, de modo que permanece sobre las localizaciones de la primera parte 40 (Fig. 33(c)). Esto puede realizarse mediante un proceso de retirada selectiva tal como grabado por láser.

La Fig. 34 muestra una segunda etapa alternativa tal como sigue, comenzando con las capas 11 a 13 a partir de la primera etapa de la Fig. 8 (Fig. 35(a)), que es otro proceso en el que se forma un material fotoactivo 23 selectivamente sobre las localizaciones de la primera parte 40 al ser aplicado sobre toda la región, pero selectivamente retirado a continuación de las localizaciones de la segunda parte 41.

En la etapa S34-1, se deposita el material fotoactivo 23 sobre toda la región (Fig. 35(b)).

En la etapa S34-2, se forma una máscara de patrón 58 para inhibir el grabado químico del material fotoactivo 23 sobre las localizaciones de la primera parte 40 (Fig. 35(c)). La máscara de patrón 58 puede formarse mediante impresión, estampado o rociado de la máscara de patrón 52.

En la etapa S34-3, se graba químicamente el material fotoactivo 23. La inhibición del grabado mediante la máscara de patrón 58 hace que el material fotoactivo 23 se retire selectivamente de las localizaciones de la segunda parte 41, de modo que permanece sobre las localizaciones de la primera parte 40.

La máscara de patrón 58 puede ser del material semiconductor que forma la capa semiconductor superior 15. En ese caso, el material semiconductor es retenido sobre el material fotoactivo 23 (no mostrado) y puede omitirse la etapa de depósito que se describe a continuación.

Alternativamente, se retira la máscara de patrón 58 después del grabado químico (Fig. 35(d)).

La Fig. 36 muestra una tercera etapa que sigue a la segunda etapa de cualquiera de las Figs. 28, 30, 32 y 34, excepto en el caso de la segunda etapa de la Fig. 30 si la máscara de patrón 57 es retenida debido a que no se realiza la etapa S30-3. La tercera etapa de la Fig. 36 comienza con las capas 11 a 13 y el material fotoactivo 23 (Fig. 37(a)).

En la etapa S36-1, se aplica el material de relleno 54 en las localizaciones de la segunda parte 41, formando de ese modo la segunda parte 41 (Fig. 37(b)). El material de relleno 54 es un material ópticamente transmisor seleccionado para tener una transmitancia de la luz visible mayor que la primera parte 41. El material de relleno 54 puede ser más superficial que el material precursor 50.

En la etapa S36-2, se aplica material semiconductor extendiéndose sobre toda la región 33, esto es sobre las localizaciones de la primera parte 40 y de la segunda parte 41, para formar la capa semiconductor superior 15 (Fig. 37(c)). En el caso de que el material de relleno 54 sea más superficial que el material precursor 50, entonces el material semiconductor se extiende más hacia abajo que el material precursor 50 en las localizaciones de la segunda parte. En la etapa S36-3, se deposita la capa conductora superior 16 (Fig. 37(d)).

La Fig. 38 muestra una tercera etapa que sigue a la segunda etapa de la Fig. 30 si se retiene la máscara de patrón 57 debido a que no se realiza la etapa S30-3. De ese modo, la tercera etapa de la Fig. 38 comienza con las capas 11 a 13, el material fotoactivo 23 y la máscara de patrón 57 (Fig. 39(a)).

En la etapa S38-1, se aplica material semiconductor extendiéndose sobre toda la región 33, esto es sobre las localizaciones de tanto la primera parte 40 como de la segunda parte, para formar la capa semiconductor superior 15 (Fig. 39(b)). Dado que la máscara de patrón 57 es más superficial que el material fotoactivo 23, entonces el material semiconductor se extiende más hacia abajo que el material fotoactivo 23 en las localizaciones de la segunda parte 41.

En la etapa S38-2, se deposita la capa conductora superior 16 (Fig. 39(c)).

Algunos comentarios que se aplican en general a varios de los métodos descritos anteriormente son tal como sigue.

En cualquier método en el que se aplique un material de relleno 54, esa etapa es opcional.

En algunos de los métodos anteriores, el material semiconductor que forma la capa semiconductor superior 15 se aplica selectivamente en las localizaciones de la primera parte 40 en la que se absorbe la luz mediante el material fotoactivo 23, por ejemplo en los métodos de la Fig. 10 cuando se realiza la etapa opcional S10-2, la Fig. 17 cuando la máscara de patrón 51 es de material semiconductor que se retiene, la Fig. 26 y la Fig. 34 cuando la máscara de patrón 58 es de material semiconductor que se retiene. En este caso, el material semiconductor no necesita ser ópticamente totalmente transmisor.

En algunos de los métodos anteriores, el material semiconductor que forma la capa semiconductor superior 15 se extiende sobre la segunda parte 41 así como sobre la primera parte 40, por ejemplo en los métodos de las Figs. 24, 36 o 38. En estos casos, el material semiconductor es un material ópticamente transmisor seleccionado para tener una transmitancia de la luz visible mayor que la de la primera parte 41.

5 En diversos métodos descritos anteriormente se aplica un material ópticamente transmisor para formar la segunda parte 41 en el dispositivo fotovoltaico 1 resultante, por ejemplo la máscara de patrón 51, el material de relleno 54, la máscara de patrón 56 o la máscara de patrón 57. Los siguientes comentarios se aplican al material ópticamente transmisor en cada caso.

10 El material ópticamente transmisor tiene una transmitancia de la luz visible mayor que la primera parte 40. Esto es para asegurar que la segunda parte 41 tiene una transmitancia óptica más alta que la primera parte 40.

15 El material ópticamente transmisor puede ser ópticamente aislante. Ventajosamente, el material ópticamente transmisor es suficientemente aislante para impedir la recombinación de electrones y huecos entre la capa semiconductor inferior 13 y la capa semiconductor superior 15.

20 El material ópticamente transmisor puede colorearse, por ejemplo incluyendo un tinte. Esto puede proporcionar al dispositivo fotovoltaico 1 cualquier color deseado tal como es percibido por un observador.

25 Los métodos descritos anteriormente pueden aplicarse a un dispositivo fotovoltaico 1 en el que la capa fotoactiva 14 tiene una única región en la que toda la capa conductora inferior 12 y la capa conductora superior 16 sobre lados opuestos de la misma forman electrodos conductores, y de ese modo el patrón de la primera parte 40 y la segunda parte 41 se extienden sobre toda la región de la capa fotoactiva 14. Si esa es la forma deseada del dispositivo fotovoltaico 1, entonces el método acaba en este punto. Si se desea formar un dispositivo fotovoltaico 1 que tenga una pluralidad de células 30, entonces los métodos pueden aplicarse para realizar las células individuales 30 por separado en diferentes localizaciones sobre la capa base 11. Alternativamente, los métodos descritos anteriormente pueden aplicarse sobre el área de todo el dispositivo fotovoltaico 1 y suplementarse mediante una capa adicional de separación de las capas 11 a 16 en la pluralidad de células 30 y la formación de los conectores eléctricos 36. Esta etapa puede realizarse mediante cualquier técnica adecuada, por ejemplo tal como se divulga en la divulgación WO-2011/048352. La primera parte 40 y la segunda parte 41 se proporcionan con su patrón deseado de localizaciones en cada célula 30, por ejemplo mediante la formación de un patrón sobre todo el dispositivo fotovoltaico 1 que se divide mediante la separación en células 30.

35 Los expertos en la materia apreciarán que aunque las realizaciones de la invención anteriormente descritas se refieren todas ellas a dispositivos fotovoltaicos, aspectos de la invención pueden ser igualmente aplicables a otros dispositivos optoelectrónicos. En este sentido, la expresión "dispositivo optoelectrónico" incluye dispositivos fotovoltaicos, fotodiodos (incluyendo células solares), fototransistores, fotomultiplicadores, fotorresistencias, y diodos emisores de luz, etc. En particular, aunque en las realizaciones anteriormente descritas el material fotoactivo se usa como un absorbente de luz/fotosensibilizador, puede funcionar también como un material emisor de luz mediante la aceptación de cargas, tanto electrones como huecos, que se recombinan posteriormente y emiten luz.

40

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de un dispositivo fotovoltaico (1) que comprende la formación de una pluralidad de capas (11-16) que incluyen una capa fotoactiva (14) y capas conductoras (12, 16) sobre lados opuestos de la misma, separadas en una pluralidad de células (30) cada una comprendiendo una región (33) de la capa fotoactiva (14) y electrodos conductores (34, 35) sobre lados opuestos de la misma, formándose la capa fotoactiva (14) mediante un proceso que hace que cada una de las regiones de la capa fotoactiva (14) comprenda una primera parte (40) que comprende material fotoactivo (23) absorbente de la luz y una segunda parte (41) que no es fotoactiva y que tiene una transmitancia de la luz visible mayor que el material fotoactivo absorbente de la luz, primeras (40) y segundas (41) partes que están en localizaciones preseleccionadas, o en una distribución preseleccionada de localizaciones, sobre la región (33) de la capa fotoactiva (14) localizándose una de entre la primera (40) y segunda (41) partes en una pluralidad de áreas separadas dentro de la otra de entre la primera (40) y segunda (41) partes;
- y **caracterizado por que** el proceso de formación de la capa fotoactiva (14) comprende uno de entre:
- formación de un material precursor (50), que es un precursor del material fotoactivo (23), selectivamente sobre las localizaciones de la primera parte (40) de la región (33) pero no de la segunda parte (41) de la región (33); y aplicar un fluido de conversión al material precursor (50), convirtiendo el fluido de conversión al material precursor (50) en el material fotoactivo (23) para formar la primera parte (40) de la región (33); y formación del material precursor (50), que es un precursor del material fotoactivo (23), sobre toda la región (33); y aplicar un fluido de conversión selectivamente al material precursor (50) en las localizaciones de la primera parte (40) de la región (33) pero no en la segunda parte (41) de la región (33), convirtiendo el fluido de conversión al material precursor (50) en las localizaciones de la primera parte (40) de la región (33) en el material fotoactivo (23).
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de formación del material precursor (50) selectivamente sobre las localizaciones de la primera parte (40) de la región (33) pero no de la segunda parte (41) de la región (33) comprende cualquiera de entre:
- (a) depositar material precursor (50) selectivamente sobre las localizaciones de la primera parte (40) de la región (33) pero no de la segunda parte (41) de la región (33); o
(b) depositar el material precursor (50) través de toda la región (33); y retirar el material precursor (50) selectivamente de las localizaciones de la segunda parte (41) de la región (33), mediante lo que el material precursor (50) permanece sobre las localizaciones de la primera parte (20) de la región (33).
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la etapa de depositar material precursor (50) selectivamente comprende cualquiera de entre:
- (a) aplicar el material precursor (50) selectivamente; o
(b) formar una máscara de patrón (51) dispuesta para inhibir la deposición del material precursor (50) sobre las localizaciones de la segunda parte (41) de la región (33); y aplicar el material precursor (50) sobre toda la región (33), mediante lo que la inhibición del depósito por la máscara de patrón (51) hace que el material precursor se deposite selectivamente sobre las localizaciones de la primera parte (40) de la región (33).
4. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la máscara de patrón (51) es un material ópticamente transmisor que tiene una transmitancia de la luz visible mayor que la primera parte (40), que se retiene para formar la segunda parte (41) de la región.
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la etapa de retirar el material precursor (50) selectivamente de las localizaciones de la segunda parte (41) de la región (33) comprende:
- aplicar una máscara de patrón (52) dispuesta para inhibir el grabado químico sobre las localizaciones de la primera parte (40) de la región (33); y grabar químicamente el material precursor (50), mediante lo que la inhibición del grabado por la máscara de patrón (52) hace que el material precursor (50) se retire de las localizaciones de la segunda parte (41) de la región (33).
6. Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dicha pluralidad de capas incluye una capa semiconductor superior (15) que comprende material semiconductor formado sobre la capa fotoactiva (14), siendo la máscara de patrón (52) del material semiconductor y aplicándose selectivamente sobre las localizaciones de la primera parte (40) de la región (33) de la capa fotoactiva (14).
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de aplicar un fluido de conversión selectivamente al material precursor (50) en las localizaciones de la primera parte (40) de la región (33) pero no de la segunda parte (41) de la región (33) comprende cualquiera de entre:

- (a) aplicar el fluido de conversión selectivamente sobre las localizaciones de la primera parte (40) de la región (33) pero no de la segunda parte (41) de la región (33); o
 (b) formar una máscara de patrón (56) dispuesta para formar una barrera para el fluido de conversión sobre las localizaciones de la segunda parte (41) de la región (33); y aplicar el fluido de conversión sobre toda la región (33), mediante lo que la máscara de patrón (56) hace que el fluido de conversión se aplique selectivamente al material precursor (50) en localizaciones de la primera parte (40) de la región (33) pero no de la segunda parte (41) de la región (33).
8. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la máscara de patrón (56) es un material ópticamente transmisor que tiene una transmitancia de la luz visible mayor que la primera parte (40), que se retiene para formar la segunda parte (41) de la región (33).
9. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, en el que el método comprende además aplicar un material ópticamente transmisor sobre el material precursor (50) en la segunda parte (41) de la región (33).
10. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, en el que el proceso de formación de la capa fotoactiva (14) comprende además retirar el material precursor (50) de las localizaciones de la segunda parte (41) de la región (33).
11. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el proceso de formación de la capa fotoactiva (14) comprende además aplicar un material ópticamente transmisor para formar la segunda parte (41) de la región (33), teniendo el material ópticamente transmisor una transmitancia de la luz visible mayor que la primera parte (40).
12. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la primera (40) y segunda (41) partes están en localizaciones preseleccionadas sobre la región (33) de la capa fotoactiva (14) estando las localizaciones de una de entre la primera (40) y segunda (41) partes o bien en una pluralidad de áreas separadas de posición, forma y tamaño preseleccionados o bien en una pluralidad de áreas separadas en una distribución preseleccionada de posición, forma y tamaño.
13. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material fotoactivo (23) es una perovskita fotoactiva.
14. Un método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la perovskita es un compuesto de perovskita de fórmula (I):
- $$[A][B][X]_3 \quad (I)$$
- en la que [A] es al menos un catión, [B] es al menos un catión y [X] es al menos un anión.
15. Un método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el material precursor (50) comprende uno o más compuestos precursores, comprendiendo cada uno de los uno o más compuestos precursores uno de los al menos un catión [B] y uno de los al menos un anión [X].
16. Un método de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el fluido de conversión comprende una solución que comprende al menos un catión [A] y uno o más de los al menos un anión [X].

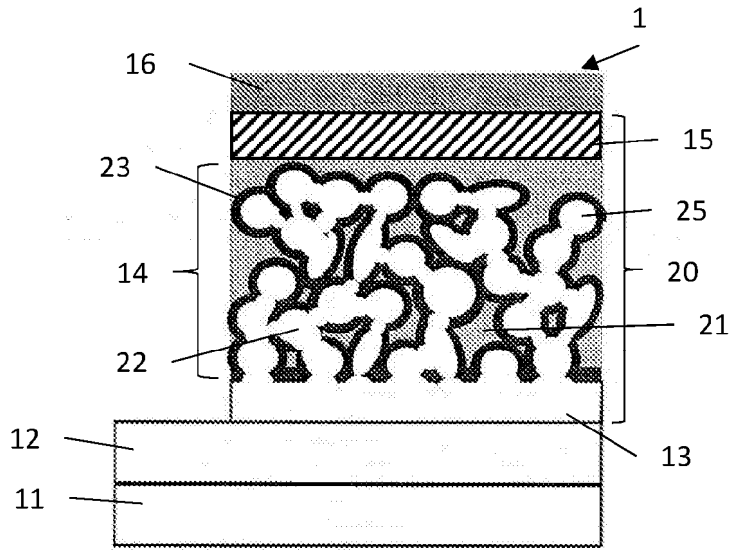


Figura 1

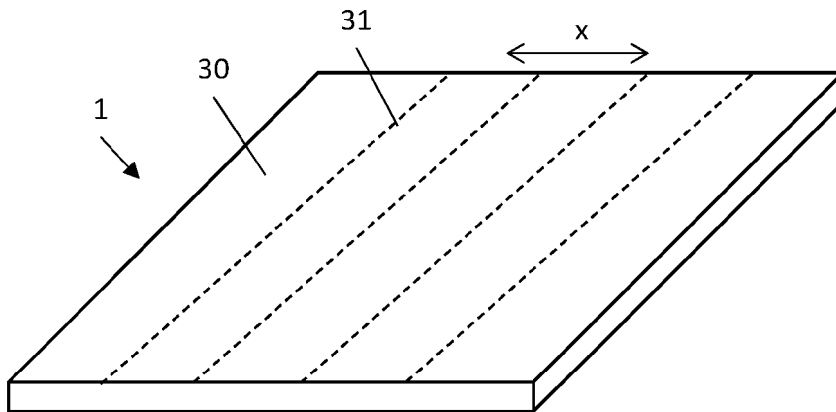


Figura 2

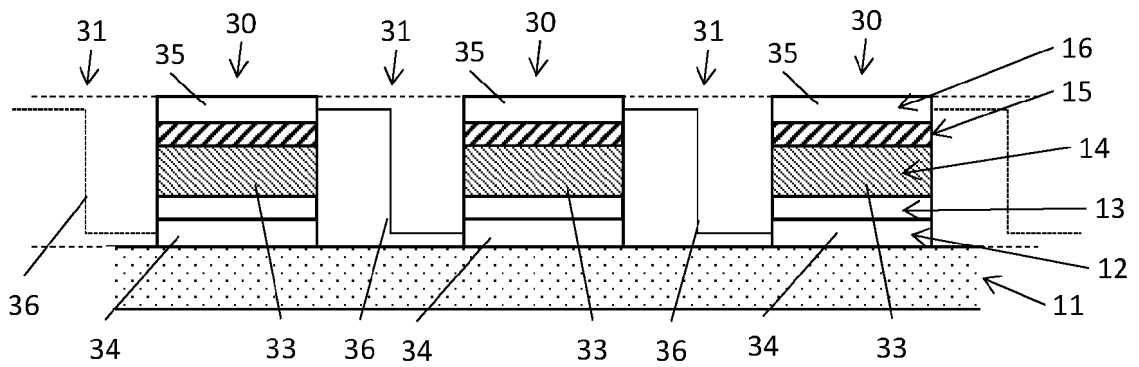
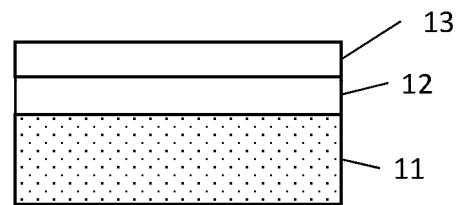
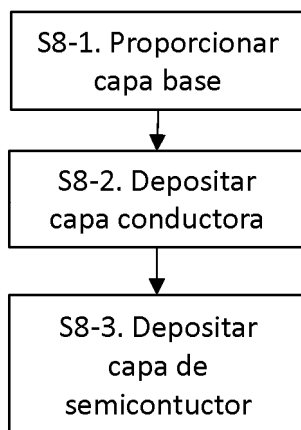
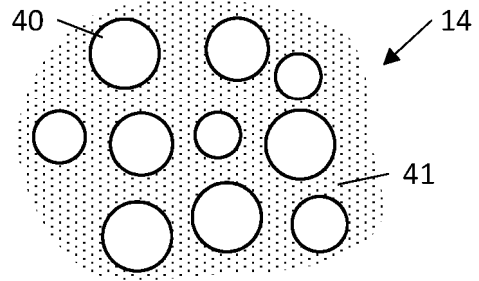
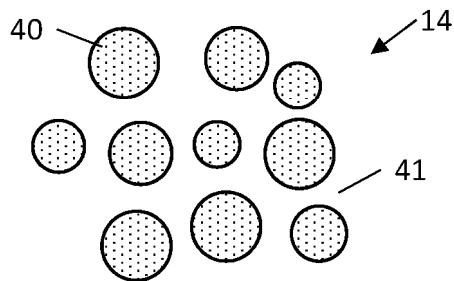
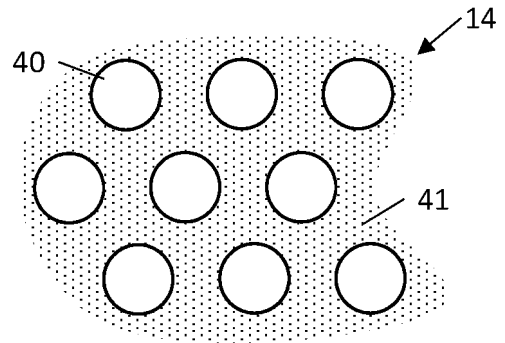
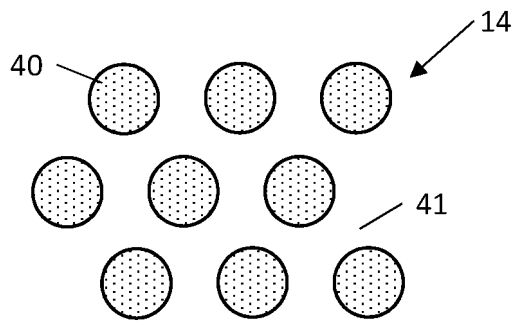


Figura 3



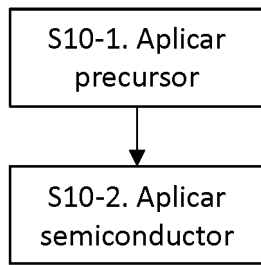


Figura 10

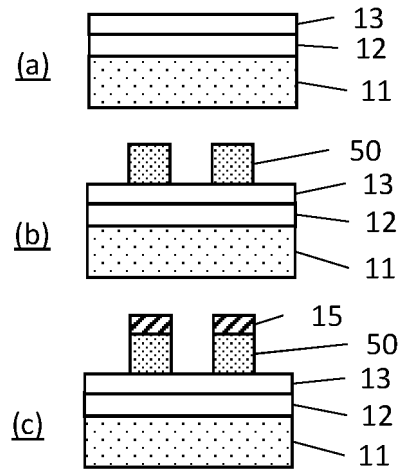


Figura 11

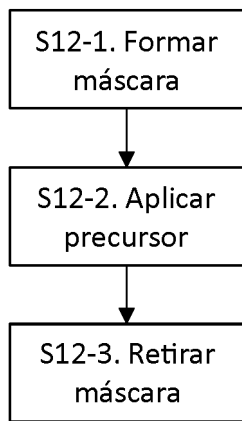


Figura 12

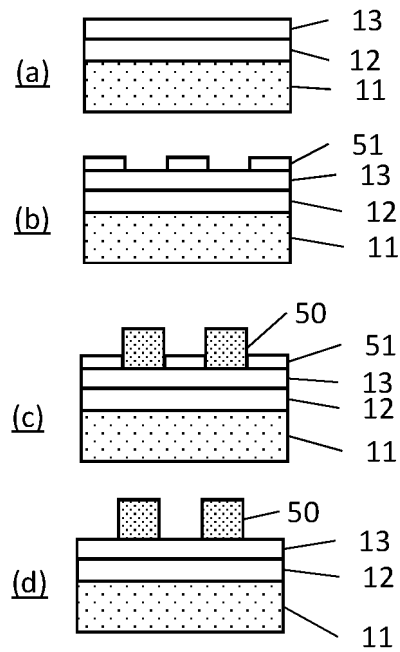


Figura 13

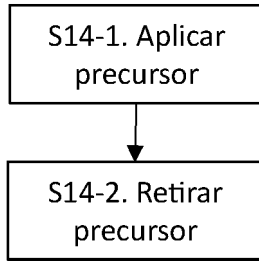


Figura 14

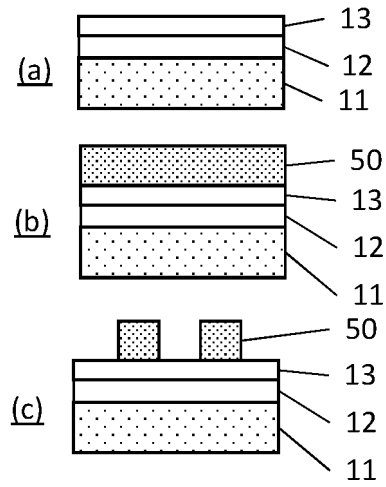


Figura 15

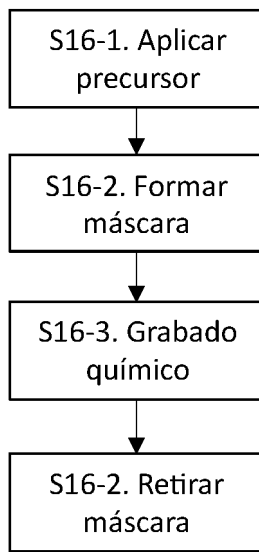


Figura 16

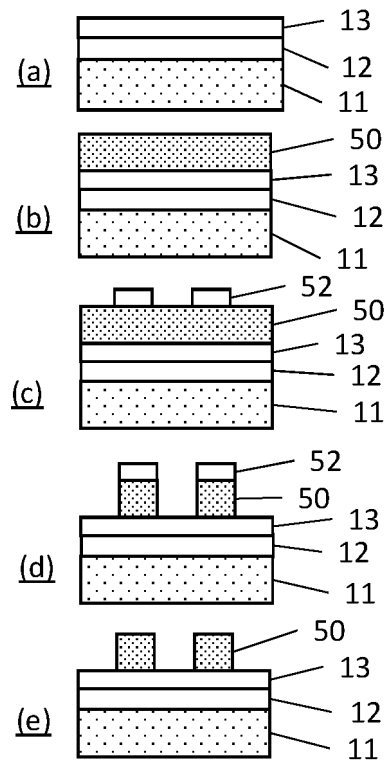


Figura 17

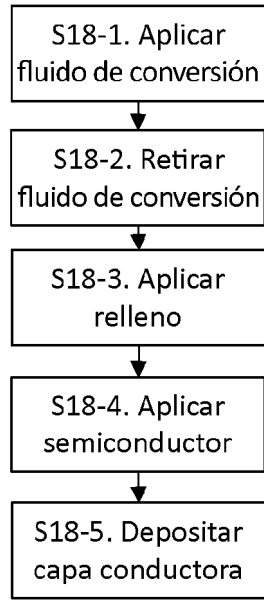


Figura 18

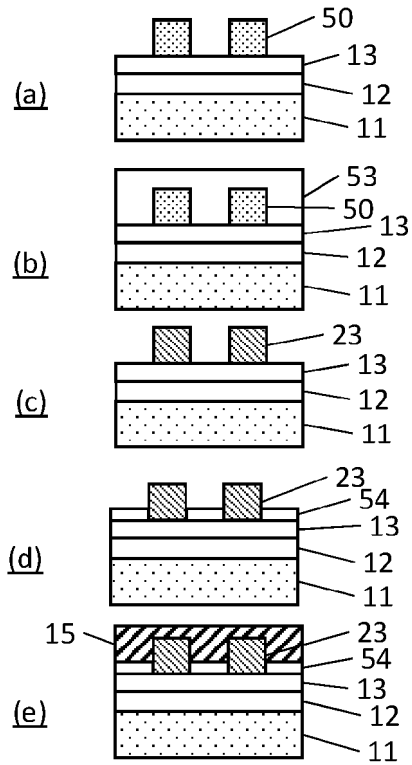


Figura 19

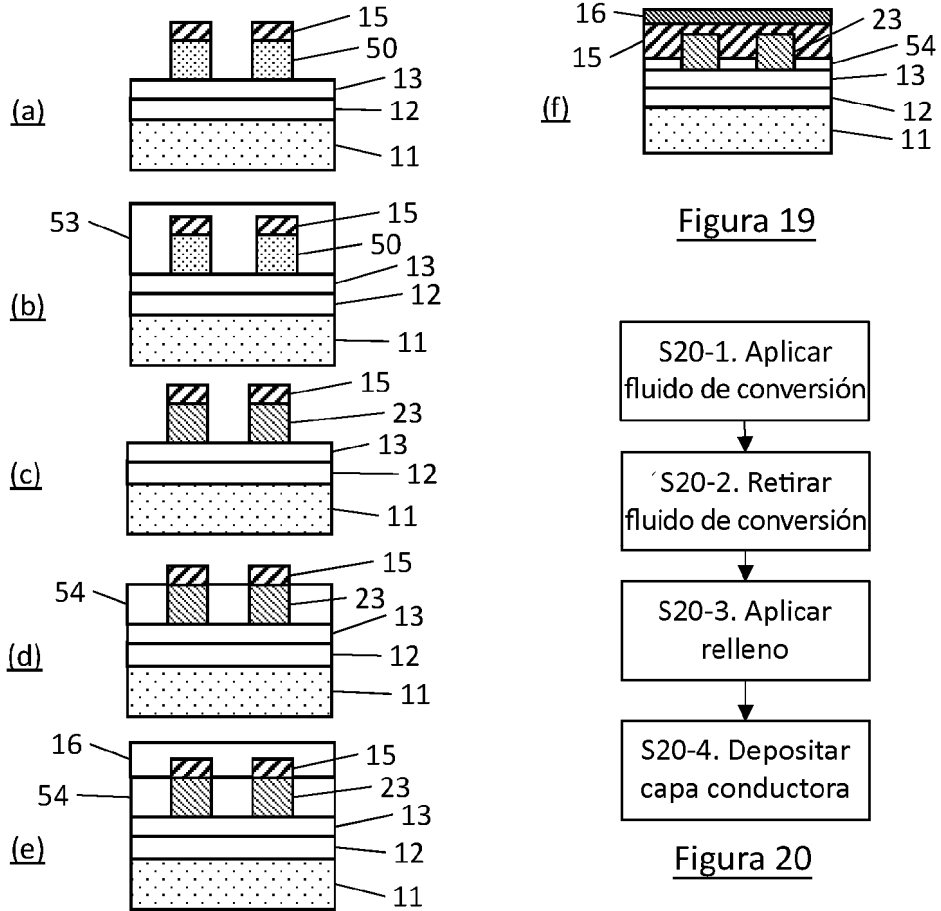


Figura 21

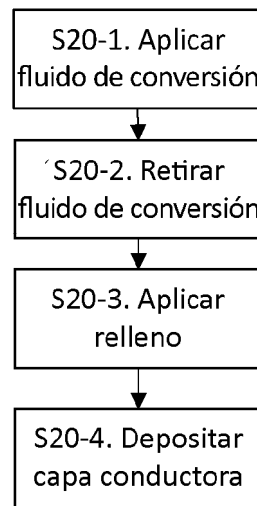


Figura 20

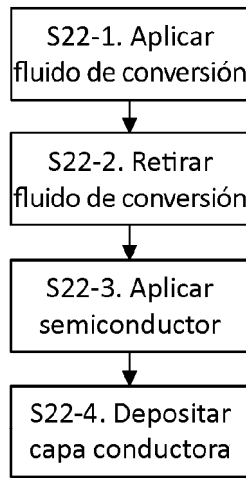


Figura 22

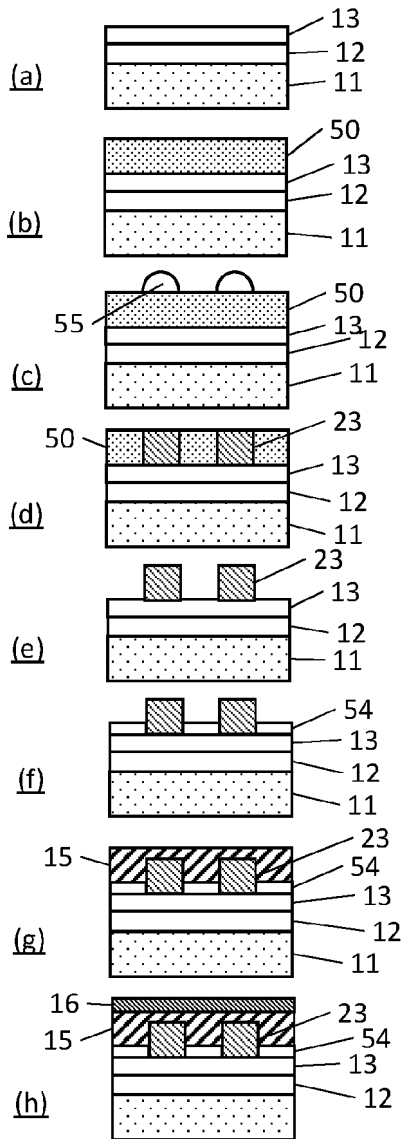


Figura 25

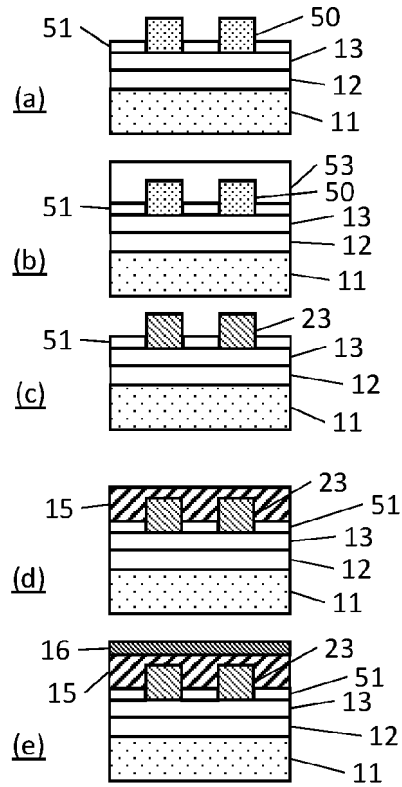


Figura 23

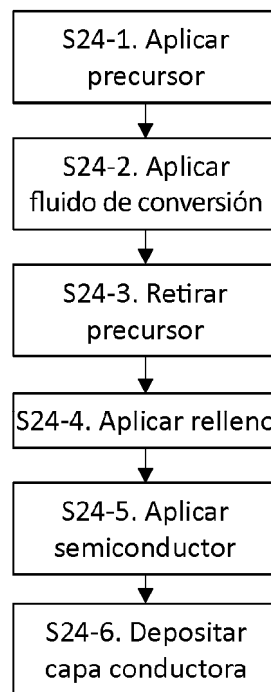


Figura 24

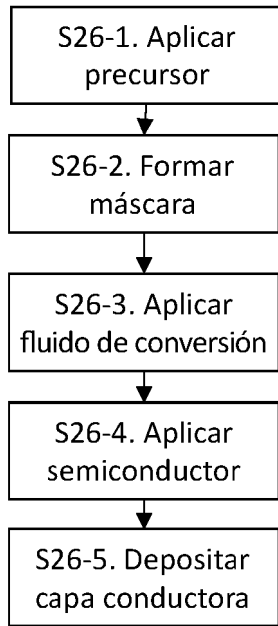


Figura 26

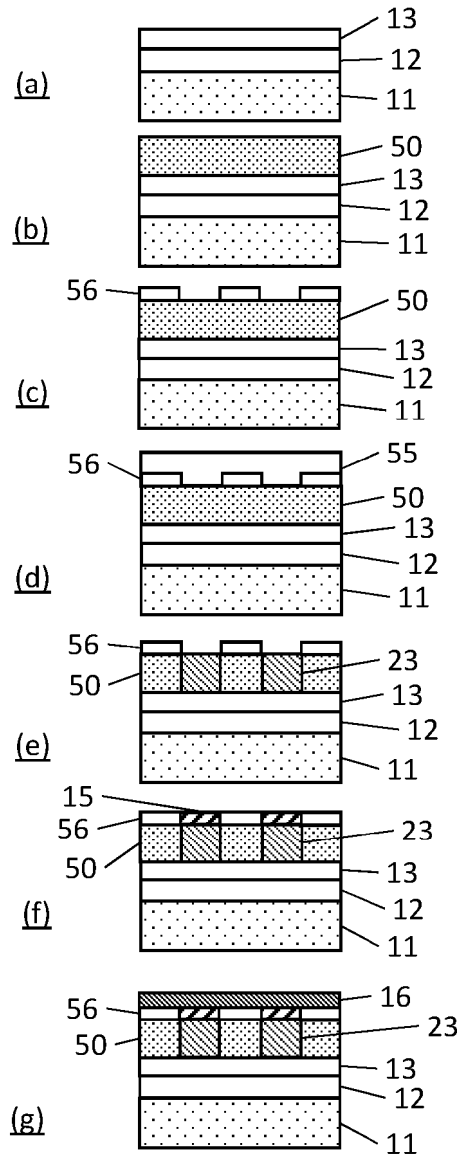


Figura 27

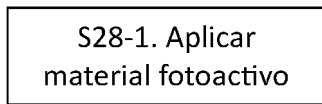


Figura 28

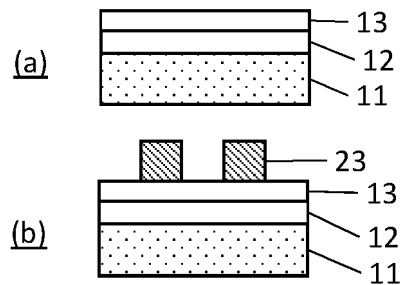


Figura 29

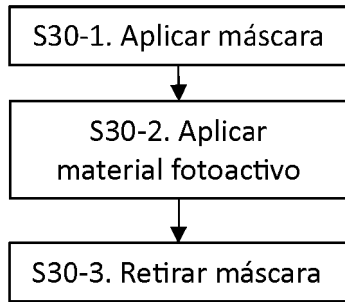


Figura 30

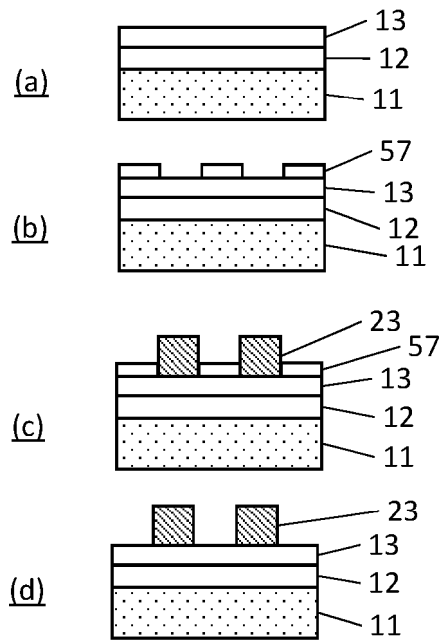


Figura 31

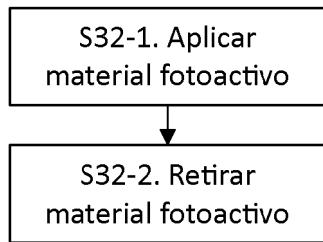


Figura 32

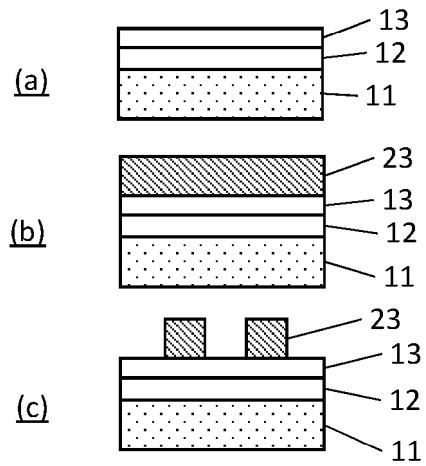


Figura 33

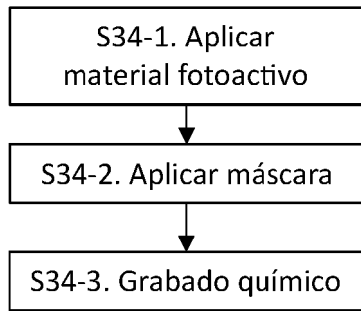


Figura 34

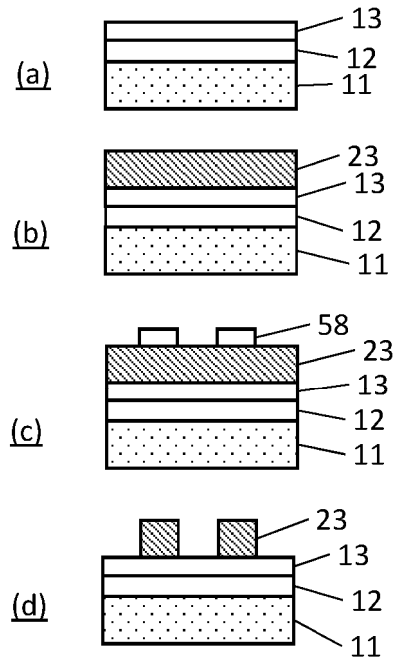


Figura 35

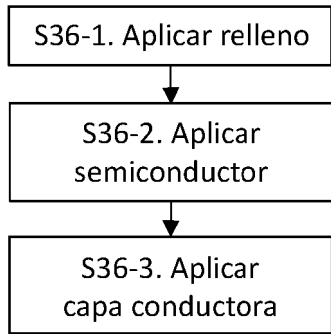


Figura 36

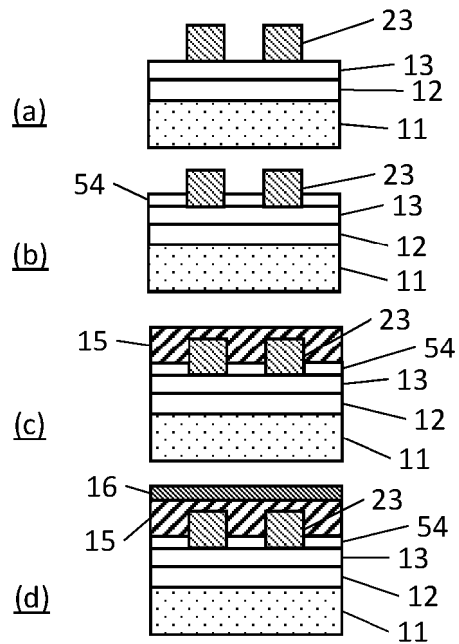


Figura 37

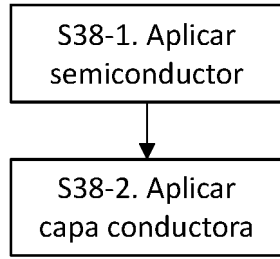


Figura 38

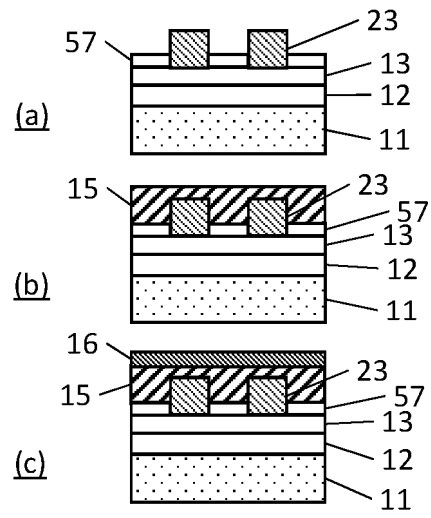


Figura 39