

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 262**

51 Int. Cl.:

H01L 31/032 (2006.01)

H01L 31/0392 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.04.2013 PCT/EP2013/057292**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.10.2013 WO13153024**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2013 E 13718138 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 2837038**

54 Título: **Nanocomposite fotovoltaico que comprende nano-heterouniones en volumen inorgánicas procesadas en solución, célula solar y dispositivos de fotodiodo que comprenden el nanocomposite**

30 Prioridad:

09.04.2012 US 201213442080

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

05.03.2020

73 Titular/es:

**FUNDACIÓ INSTITUT DE CIÈNCIES FOTÒNIQUES
(100.0%)**

**Parque Mediterráneo de la Tecnología, Av. Carl
Friedrich Gauss 3
08860 Castelldefels (Barcelona), ES**

72 Inventor/es:

**KONSTANTATOS, GERASIMOS;
RATH, ARUP KUMAR;
MARTINEZ MONTBLANCH, LUIS y
BERNECHEA NAVARRO, MARIA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 746 262 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

Nanocomposite fotovoltaico que comprende nano-heterouniones en volumen inorgánicas procesadas en solución, célula solar y dispositivos de fotodiodo que comprenden el nanocomposite

Campo técnico de la invención

- 5 La presente invención pertenece al campo técnico de los materiales fotovoltaicos de película fina y en particular a películas de nanocrystal y punto cuántico procesadas en solución y a células solares fabricadas a partir de las mismas.

Antecedentes de la invención

- 10 Las células solares de nanocrystal (NC)/punto cuántico (QD) procesadas en solución han emergido en la última década como una tecnología muy prometedora para los materiales fotovoltaicos de película fina de tercera generación, debido a su bajo coste y elevado potencial de aprovechamiento energético. Se ha desarrollado una diversidad de arquitecturas de célula solar de punto cuántico, no obstante, todas las presentaciones hasta la fecha se han basado en el empleo de películas finas de tipo en volumen de puntos cuánticos coloidales. Esto ha limitado la disponibilidad de materiales a nanomateriales que exhiben la propiedad favorable de durabilidad de portador más prolongada evidenciada en los puntos cuánticos basados en Cd y Pb.

- 15 Las células solares inorgánicas procesadas en solución basadas en puntos cuánticos coloidales y nanocristales han acaparado un tremendo interés a la vista de su potencial para el aprovechamiento solar pancromático a partir del visible hasta el infrarrojo, y su bajo coste de fabricación asociado al procesado en solución (Luther, J. M. y col. Schottky solar cells base don coloidal nanocrystal films. *Nano Lett.* 8, 3488-3492 (2008); Ma, W. y col. Photovoltaic performance o ultrasmall PbSe quantum dots. *Acs Nano* 5, 8140-8147 (2011); Pattantyus-Abraham, A. G. y col. Depleted-heterojunction coloidal quantum dot solar cells. *Acs Nano* 4, 3374-3380 (2010); Brown, P. R. y col. Improved current extraction from ZnO/PbS quantum dot heterojunction photovoltaics using a MoO₃ interfacial layer. *Nano Lett.* 11, 2955-2961. (2011)). Las células solares de película fina inorgánicas procesadas en solución consisten en semiconductores en volumen nanocristalinos sobre CdTe (Jasieniak, J., MacDonald, B., I., Watkins, S.E. & Mulvaney, P. Solution-processed sintered nanocrystal solar cells via layer-by-layer assembly. *Nano Lett.* 11, 2858-2864 (2011)), CIGS (Panthani, M. G. y col., Synthesis of CuInS₂, CuInSe₂ y CuInxGa1-xSe2 (CIGS) nanocrystal "Ink" for printable photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 16770-16777 (2008)) o CZTS (Guo, Q., Hillhouse, H. W. % Agrawal, R. Synthesis of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystal ink and its use for solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 11672-11673 (2009)) o sistemas confinados de cuanto nanocrystalino basados en Pb(S, Se) Luther, J. M. y col. Schottky solar cells base don coloidal nanocrystal films. *Nano Lett.* 8., 3488-3492 (2008); Ma, W. y col. Photovoltaic performance of ultrasmall PbSe quantum dots. *Acs Nano* 5, 8140-8147 (2011); Pattantyus-Abraham, A. G. y col. Depleted-heterojunction coloidal quantum dot solar cells. *Acs Nano* 4, 3374-3380 (2010); Brown, P. R. y col. Improved current extraction from ZnO/PbS quantum dot heterojunction photovoltaics using a MoO₃ interfacial layer. *Nano Lett.* 11, 2955-2961 (2011); Luther, J. M. y col. Stability assessment on a 3 % bilayer PbS/ZnO quantum dot heterojunction solar cell. *Adv. Mater.* 22, 3704-3707 (2010); Tang, J. y col. Quantum dot photovoltaics in the extreme quantum confinement regime: ths Surface-chemical originis of exceptional air- and light-stability. *Acs Nano* 4, 869-878 (2010)) y punto cuántico de Cd (Se, S, Te) (Gur, I., Fromer, N.A., Geier, M. L. & Alivisatos, A. P. Air-stable all-inorganic nanocrystal solar cells processed from solution. *Science* 310, 462-465 (2005)). Los puntos cuánticos ofrecen el potencial de ajuste de separación de banda para un aprovechamiento energético más eficaz (Wang, X. y col. Tandem coloidal quantum dot solar cells employing a graded recombination layer. *Nature Photon.* 5, 480-484 (2011); Choi, J. J. y col. Solution-processed nanocrystal quantum dot tandem solar cells. *Adv. Mater.* 23, 3144-3148 (2011). No obstante, solo se ha explotado una pequeña fracción de los materiales semiconductores disponibles para el desarrollo de células solares de película fina de tercera generación. Un criterio importante en la elección de los candidatos para materiales de células solares es la vida útil del portador: la vida útil del portador debe ser suficientemente larga para permitir la difusión eficaz y la deriva de los portadores fotogenerados hasta los contactos metálicos antes de que experimenten recombinación. En el caso de los dispositivos de punto cuántico procesado en solución, los puntos cuánticos de Pb(S, Se) superan cualquier otro material hasta la fecha, gracias a la vida útil del portador ofrecida a partir de colectores favorablemente estrechos que permiten la disociación eficaz de excitones y la inactivación por recombinación (Barkhouse, D. A. R., Pattantyus-Abraham, A. G., Levina, L. & Sargent, E. H. Thiols passivate recombination centers en coloidal quantum dots leading to enhanced photovoltaic device efficiency. *Acs. Nano* 2, 2356-2362 (2008)). Esto se puede explotar en diversas estructuras de célula solar desarrolladas hasta la fecha que se basan en la existencia de una película fina en estado en volumen de puntos cuánticos coloidales en la que la fotogeneración del portador y el transporte bipolar tienen lugar en el mismo medio. Esto ha dado lugar a dispositivos con eficacias que aumentan fácilmente de un 2 % (Luther, J.M. y col. Schottky solar cells base don coloidal nanocrystal films. *Nano Lett.* 8, 3488-3492 (2008)) hasta un 6 % (Tang, J. y col. Colloidal-quantum-dot photovoltaics using atomic-ligand passivation. *Nature Mater.* 10 765-771 (2011)) durante los últimos años como resultado de la movilidad creciente del portador y la reducción de anchura, seguido de la ingeniería superficial de química compleja que da lugar a una baja concentración de dopaje (Tang, J. y col. Colloidal-quantum-dot photovoltaics using atomic-ligand passivation. *Nature Mater.* 10, 765-771 (2011)). No obstante, este control elaborado de dopaje del portador se ha limitado hasta la fecha principalmente en PbS QDs, un material bien estudiado gracias a su favorable vida útil de portador.

Se ha empleado un concepto de heterounión en volumen en células solares basadas en polímero como única forma para la disociación de excitones y la difusión para competir con la recombinación ultra-rápida y la longitud corta de difusión de excitones (Yu, G., Gao, J., Hummelen, J.C., Wudl, F. & Heeger, A.J., Polymer photovoltaic cells-enhanced efficiencies via network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science* 270, 1789-1791 (1995); Oosterhout, S.D. y col. The effect of three-dimensional morphology on the efficiency of hybrid polymer solar cells. *Nature Mater.* 8, 818-824 (2009)). Los esfuerzos para reproducir las ventajas de esta estructura en células solares híbridas de polímero-nanocrystal no han cumplido las expectativas debido a los retos de lograr la nanomorfología apropiada para la disociación eficaz de excitones y el transporte de portador en estos nanocomposites heterogéneos. Recientemente, las células solares híbridas de punto cuántico con injerto de polímero con nanoestructura controlada han conducido a una mejora de la eficiencia en las células solares híbridas de polímero-cuanto (Ren, S. y col. Inorganic-organic hybrid solar cell: bridging quantum dots to conjugated polymer nanowires. *Nano Lett.* 11, 3998-4002 (2011)).

El desarrollo de una heterounión en volumen inorgánica basada en PbS QDs y electrodos con meso-estructura de titanio se ha presentado en una heteroestructura agotada. No obstante, los dispositivos presentados se basaron en el empleo de un electrodo de meso-estructura que no contribuye a la absorción de luz (Barkhouse, D.A.R. y col. Depleted bulk heterojunction colloidal quantum dot photovoltaics. *Adv. Mater.* 23, 3134-3138 (2011)). La escala de la heterounión presentada fue del orden de 100 nm, dando como resultado un modesto aumento de la eficacia de conversión de energía en comparación con sus contrapartes de bicapa (Pattantyus-Abraham, A.G. y col. Depleted-heterojunction colloidal quantum dot solar cells. *Acs. Nano* 4, 3374-3380 (2010)).

El documento US-2011/014766-A1 divulga células solares que comprenden una película nanocrystalina de un material individual tal como un material de punto cuántico, un material nanocrystalino coloidal o una combinación de los mismos, dispuesto entre un primer y segundo electrodo.

El documento US-2006/0243959-A1 divulga heteroestructuras bicontinuas de tres dimensiones que incluyen dos capas espacialmente continuas inter-penetrantes que incluyen protrusiones o penínsulas pero no islas. La primera de las dos capas está formada por un primer material y la segunda de las dos capas está formada por un segundo material. Uno de los materiales incluye nanopartículas de punto cuántico semiconductoras de visible y/o infrarrojo y uno de los materiales es un conductor con huecos y el otro, un conductor de electrones.

El documento US-2009/0217973-A1 divulga un dispositivo fotovoltaico que comprende una capa fotoactiva inorgánica dispuesta entre las capas de electrodo y que comprende dos poblaciones de heterouniones de nanoestructuras de diferentes materiales inorgánicos.

La eficacia fotovoltaica de las células solares nanocrystalinas (NC)/punto cuántico (QD) procesadas en solución y basadas en película fina conocidas a partir de la técnica anterior todavía se puede mejorar y además, las técnicas usadas para la preparación de dichas películas resultan complicadas.

Descripción de la invención

Se pretende que la presente invención solucione los inconvenientes anteriormente mencionados de la técnica anterior proporcionando un nanocomposite fotovoltaico y un dispositivo de célula solar que comprenda el nanocomposite fotovoltaico.

De acuerdo con la invención, el nanocomposite fotovoltaico comprende una película de materiales semiconductores procesados en solución que comprende un material de tipo-n seleccionado entre puntos cuánticos de tipo-n y nanocrystalinos de tipo-n, y un material de tipo-p seleccionado entre puntos cuánticos de tipo-p y nanocrystalinos de tipo-p, en el que el material de tipo-n tiene un nivel de banda de conducción al menos igual, en comparación con el nivel de vacío, que el del material de tipo-p, el material de tipo-p tiene una banda de valencia como máximo igual, en comparación con el nivel de vacío, a la del material de tipo-n, al menos una porción del material de tipo-n y al menos una porción del material de tipo-p están presentes en una capa de nanocomposite binario de nano-heterounión en volumen que comprende una mezcla del material de tipo-n y el material de tipo-p.

El material de tipo-p y el material de tipo-n pueden estar presentes en una proporción que permita la formación de una trayectoria de percolación continua en ambas capas a lo largo de las dos fases, dependiendo la proporción de la concentración de dopaje de los nanocrystalinos de tipo-p y tipo-n, así como de la diferencia en la masa atómica. De este modo, el material de tipo-p y el material de tipo-n pueden estar presentes en una proporción de 1:100 a 100:1 en peso y dependiendo de los materiales usados, en una proporción de 1:3 a 3:1. Preferentemente, el nanocomposite tiene una densidad de dopaje de portador menor que las densidades de dopaje de portador de cualquier de los materiales de tipo-n y tipo-p presentes en la capa de bloqueo de huecos y la capa de bloqueo de electrones, de manera que se forma una capa casi intrínseca y se desarrolla una estructura p-i-n.

El material de tipo-n puede estar seleccionado entre nanocrystalinos de tipo-n formados por cualesquiera semiconductores seleccionados entre Bi₂S₃, FeS₂ (pirita), FeS, óxido de hierro, ZnO, TiO₂, sulfuro de cobre, PbS, PbSe, PbTe, CdSe, CdS, Si, Ge, sulfuro de cobre, estaño y cinc (CZTS) y diseleniuro de cobre, indio y galio (CIGS). Por otra parte, el material de tipo-p puede estar seleccionado entre PbS, PbSe, PbTe, Cu₂O, CZTS, CIGS, Si, Ge, sulfuro de cobre, FeS₂ y FeS.

5 En una realización preferida de la invención, el nanocomposite fotovoltaico comprende una estructura tridimensional en la que la capa de nanocomposite está intercalada entre una capa de bloqueo de electrones de un material de tipo-p y una capa de bloqueo de huecos de un material de tipo-n. De acuerdo con esta realización preferida, la capa de bloqueo de electrones puede tener un espesor que varía de 10 a 500 nm, la capa de bloqueo de huecos puede tener un espesor que varía de 10 a 500 nm, y la capa de nanocomposite puede tener un espesor que varía de 100 a 200 nm.

El nanocomposite puede tener una densidad de dopaje de portador que es menor que las correspondientes densidades de dopaje de los materiales semiconductores constitutivos individuales.

10 El material de tipo-n de la capa de bloqueo de huecos puede ser el mismo material que el material de tipo-n de la capa de nanocomposite, o el material de tipo-n de la capa de bloqueo de huecos puede ser diferente del material de tipo-n de la capa de nanocomposite. De igual forma, el material de tipo-p de la capa de bloqueo de electrones puede ser del mismo material que el material de tipo-p de la capa de nanocomposite, o el material de tipo-p de la capa de bloqueo de electrones puede ser diferente del material de tipo-p de la capa de nanocomposite.

15 Cuando el material de tipo-n de la capa de bloqueo de huecos es el mismo material que el material de tipo-n de la capa de nanocomposite, el material de tipo-n de la capa de bloqueo de huecos preferentemente tiene una densidad de dopaje de portador al menos tan grande como la del material de tipo-n de la capa de nanocomposite. Por el contrario, cuando el material de tipo-n de la capa de bloqueo de huecos es un material de tipo-n diferente del material de tipo-n de la capa de nanocomposite, el material de tipo-n de la capa de bloqueo de huecos preferentemente tiene una banda de conducción al menos tan grande como la del material de tipo-n de la capa de nanocomposite y una banda de equilibrio como máximo tan grande como la de los materiales de tipo-p y tipo-n de la capa de nanocomposite.

20 Por otra parte, cuando el material de tipo-n de la capa de bloqueo de electrones es el mismo material que el material de tipo-p de la capa de nanocomposite, el material de tipo-p de la capa de bloqueo de electrones preferentemente tiene una densidad de dopaje de portador al menos tan grande como la del material de tipo-p de la capa de nanocomposite. Cuando el material de tipo-p de la capa de bloqueo de electrones es un material de tipo-p diferente del material de tipo-p de la capa de nanocomposite, el material de tipo-p de la capa de bloqueo de electrones preferentemente tiene una banda de valencia como máximo tan grande como la del material de tipo-p de la capa de nanocomposite y una banda de conducción como máximo tan grande como la de los materiales tipo-p y tipo-n de la capa de nanocomposite.

25 Con el nanocomposite fotovoltaico de la presente invención, la vida útil del portador se puede prolongar significativamente en un material semiconductor mediante la formación de una heterounión en volumen a nanoescala, que permita la separación de carga eficaz y el transporte. La formación de un semiconductor de nanocomposite binario permite no solo proporcionar control de la vida útil del portador fotogenerado sino también del nivel de dopaje, abriendo de este modo una vía hacia nuevos materiales optoelectrónicos cuyas propiedades electrónicas se puedan adaptar simplemente por medio de la concentración de los componentes individuales constitutivos. Se pueden emplear componentes básicos bien conocidos tales como PbS QDs como componente de tipo-p y Bi₂S₃NCs como semiconductor de tipo-n, donde la estructura de nano-heterounión en volumen ("BNH") muestra una mejora de tres veces de la eficacia de conversión de energía (PCE), en comparación con una unión p-n de bicapa formada por los mismos materiales. Esta mejora va seguida de un aumento correspondiente de la vida útil del portador como resultado de la separación de carga eficaz y el transporte en la nanoescala. Además, esto se ha logrado mediante el empleo de un procedimiento completamente de baja temperatura (hasta 100 °C) al contrario que las temperaturas elevadas (> 400 °C) necesarias en los informes previos de heterouniones CQD basadas en electrodos de titanio de tipo-n. Esto es muy importante en la fabricación a gran escala de bajo coste, basada en el procesado por contacto.

30 El dispositivo de célula solar de acuerdo con la invención comprende un sustrato, una capa de electrodo inferior revestida sobre el sustrato, un nanocomposite fotovoltaico que comprende una película de materiales semiconductores procesados en solución que comprenden un material de tipo-n seleccionado entre puntos cuánticos de tipo-n y nanocristales de tipo-n, y un material de tipo-p seleccionado entre puntos cuánticos de tipo-p y nanocristales de tipo-p, revestido sobre la capa de electrodo, y al menos un electrodo superior proporcionado sobre la película, donde la película es un nanocomposite fotovoltaico como se ha descrito con anterioridad.

La capa de electrodo inferior es una capa de célula solar que está formada preferentemente por un material conductor transparente tal como, por ejemplo, óxido de indio y estaño, óxido de estaño dopado con aluminio o grafeno. A su vez, el electrodo superior está formado por un material de electrodo tal como plata, oro, molibdeno, óxido de molibdeno, AZO, ITO, Ni, Al, Cu, tungsteno y combinaciones de los mismos.

55 En una realización preferida, el dispositivo de célula solar comprende además una capa tampón ultrafina de interfaz introducida entre la película y el electrodo superior para facilitar la pasivación de la interfaz y la eliminación de la recombinación. La capa tampón puede tener un espesor de 0,1 a 3 nm y puede estar formada por ZnO, TiO₂, LiF o MoO_x.

La presente invención se refiere también a un dispositivo de fotodiodo que se caracteriza por que comprende el nanocomposite anteriormente descrito. Este dispositivo de fotodiodo resulta útil para detectar la luz operada con una polarización en V como detector fotovoltaico o con una polarización inversa como fotodiodo. El dispositivo de fotodiodo se puede emplear para detectar fotones con energía que varían de rayos-X a infrarrojos. La sensibilidad del detector viene determinada por la separación de banda de los nanocristales semiconductores constitutivos. Por ejemplo, se pueden usar nanocristales de PbS, Bi₂S₃ o CdTe para detección de rayos-x, se puede usar PbS, PbSe, Bi₂S₃, Cu₂S, etc. para detección de luz de infrarrojo próximo y visible y se pueden emplear nanocristales de HgTe o CdHgTe para aplicaciones de detección en el infrarrojo intermedio.

El concepto de nano-heterounión en volumen (BNH) para semiconductores procesados en solución es una arquitectura novedosa para células solares eficaces procesadas en solución. Esta plataforma de arquitectura se puede implementar de forma muy sencilla por medio de mezcla de nanocristales semiconductores diferentes en solución y permite el desarrollo de materiales de nanocomposite optoelectrónicos con propiedades optoelectrónicas específicas. La separación de portador fotogenerado en la nanoescala conllevar una recombinación inexistente y la prolongación de la vida útil del portador – la propiedad más favorable que se pretende en los materiales semiconductores novedosos de célula solar. Se ha comprobado que las células solares de BNH basados en NCs de Bi₂S₃ de tipo-n y PbS QDs de tipo-p muestran una mejora de tres veces en cuanto a rendimiento del dispositivo, en comparación con su análogo de bicapa.

El nanocomposite de acuerdo con la presente invención se puede preparar por medio de mezcla de una primera solución que comprende nanocristales de tipo-n y un disolvente, con una segunda solución de puntos cuánticos de tipo-p y un disolvente, y secado de la mezcla obtenida de este modo para obtener la capa de nanocomposite de nano-heterounión en volumen binaria.

Un procedimiento de preparación de un dispositivo de célula solar de la invención que comprende la estructura de tricapa anteriormente descrita en la que la capa de nanocomposite está intercalada entre una capa de bloqueo de electrones de un material de tipo-p y una capa de bloqueo de huecos de un material de tipo-n implica las etapas de obtención de una estructura en forma de capas por medio de deposición de una película inferior de un material de tipo-n o tipo-p en solución sobre el electrodo inferior dispuesto sobre el sustrato, deposición de una película de nanocomposite que comprende una mezcla de una solución del material de tipo-n y una solución del material de tipo-p sobre la película inferior, y deposición de una película superior de una solución de material de tipo-n o material de tipo-p sobre la película de nanocomposite, sometiendo la estructura de película en forma de capas obtenida de este modo a un tratamiento de pos-atemperado, y proporcionando el electrodo superior.

El disolvente de cualquiera de las soluciones anteriormente mencionadas puede ser cualquier disolvente orgánico, como por ejemplo tolueno, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno, octano, heptano, hexano y combinaciones de los mismos.

Se deposita la capa inferior por medio de una técnica de moldeo por pulverización o moldeo por centrifugación, seguido de un procedimiento de intercambio de ligando in situ para sustituir los ligandos aislantes largos por ligandos más cortos con el fin de obtener una película inferior que tenga un espesor de preferentemente 10 a 100 nm. También se deposita la capa de nanocomposite por medio de una técnica de moldeo por pulverización o moldeo por centrifugación seguido de un procedimiento de intercambio de ligando in situ para sustituir ligandos aislantes largos por ligandos más cortos con el fin de obtener una película de nanocomposite que tenga un espesor de preferentemente 100 a 1000 nm. La capa superior se deposita también por medio de una técnica de moldeo por pulverización o moldeo por centrifugación seguido de un procedimiento de intercambio de ligando in situ para sustituir ligandos aislantes largos por ligandos más cortos, con el fin de obtener una película superior que tenga un espesor de preferentemente 10 a 100 nm.

En la formación de la película inferior, la película de nanocomposite y la película superior, el procedimiento de intercambio de ligando tiene lugar in situ durante el revestimiento por centrifugación de acuerdo con el cual las capas depositadas quedan expuestas en soluciones de sustancias que no son disolventes (tales como acetona, metanol, isopropanol, acetonitrilo) que contienen cantidades de ligandos cortos en una concentración de 10 nM a 1 M. Los ligandos pueden ser cualquier combinación de compuestos orgánicos como etanotiol, butanotiol, propanotiol, octanotiol, butilamina, ácido fórmico, etanoditio, butanoditio, propanoditio, etilendiamina, hidrazina, ácido oxálico, ácido mercaptopropiónico, ácido malónico o compuestos inorgánicos tales como NH₃S₂ o SCN o pueden estar compuestos por ligandos libres metálicos tales como: S²⁻, HS⁻, Se²⁻, HSe⁻, Te²⁻, HTe⁻, TeS₃²⁻, OH⁻ y NH₂⁻.

La deposición capa-a-capas y el moldeo por centrifugación es una técnica que implica etapas repetidas de deposición de nanocristales a partir de una solución y un procedimiento de intercambio de ligando (como se ha descrito anteriormente) durante el moldeo por centrifugación. Normalmente, cada etapa da lugar a una película fina de 20-30 nm y mediante etapas repetidas es posible obtener películas de espesor de 1000 nm.

En el tratamiento de pos-atemperado, se somete a la estructura en forma de capas a un tratamiento de atemperado suave durante 1 minuto a 30 minutos a una temperatura que varía de 50-150 °C, preferentemente alrededor de 90-100 °C, en condiciones inertes (por ejemplo, en atmósfera de nitrógeno o argón) o en condiciones ambientales.

5 El electrodo se puede proporcionar por medio de evaporación o metalizado por bombardeo de un contacto metálico sobre la película superior atemperada, y sometiendo la estructura que comprende el sustrato, el electrodo inferior y la estructura de película atemperada a un tratamiento adicional posterior de atemperado en condiciones inertes (por ejemplo, en atmósfera de nitrógeno o argón) o condiciones de alto vacío (presiones que varían de 10^{-3} – 10^{-7} Torr) durante un tiempo que puede variar de 1 minuto – 30 minutos a una temperatura que puede variar de 50-150 °C (preferentemente alrededor de 90-100 °C).

Breve descripción de los dibujos

A continuación, se describen aspectos y realizaciones de la invención en función de los dibujos en los que

- 10 La Figura 1A es una vista esquemática de una célula solar que comprende una estructura de bicapa conocida a partir de la técnica anterior;
- La Figura 1B es una microfotografía de electrones secundarios en corte transversal (SEM) de una célula solar experimental que comprende un nanocomposite bicapa conocido;
- La Figura 2A es una vista esquemática de una realización de una célula solar que comprende una realización de la capa de nanocomposite binaria de nano-heterounión en volumen fotovoltaica (“BNH”) de la presente invención;
- 15 La Figura 2B es una microfotografía de electrones secundarios en corte transversal (SEM) de una célula solar experimental de acuerdo con la presente invención;
- La Figura 3A es un gráfico que muestra el resultado de estudios de caracterización de un dispositivo de célula solar en oscuridad y luz solar simulada AN1.5G que corresponde a un dispositivo de célula solar que comprende un material de nanocomposite conocido;
- 20 La Figura 3B es un gráfico que muestra el resultado de estudios de caracterización de un dispositivo de célula solar en oscuridad y luz solar simulada AM1 5G que corresponde a un dispositivo de célula solar que comprende un nanocomposite BNH de acuerdo con una realización de la invención;
- La Figura 4A es un gráfico que muestra los espectros EQE y IQE para el mejor rendimiento experimental de dispositivos de célula solar que comprenden los composites de bicapa conocidos;
- 25 La Figura 4B es un gráfico que muestra los espectros EQE y IQE para el mejor rendimiento experimental de dispositivos de célula solar que comprenden nanocomposites BNH de acuerdo con la presente invención;
- La Figura 5A es un gráfico que muestra la dependencia entre la vida del portador e intensidad de iluminación a una longitud de onda de 635 nm para un dispositivo de célula solar conocido y para un dispositivo de célula solar BNH de acuerdo con la presente invención;
- 30 La Figura 5B es un diagrama de bandas del dispositivo de bicapa;
- La Figura 6A es un gráfico que muestra la dependencia entre cortocircuito e intensidad de iluminación a una longitud de onda de 635 nm para un dispositivo de célula solar de bicapa conocido y para un dispositivo de célula solar BNH de acuerdo con la presente invención;
- La Figura 6B es un diagrama de bandas del dispositivo BNH;
- 35 La Figura 7 muestra gráficos que son el resultado de estudios de optimización;
- La Figura 8A muestra espectros de absorbancia de puntos cuánticos de PbS y nanocristales de Bi_2S_3 ;
- La Figura 8B muestra espectros de absorbancia del mejor rendimiento de dispositivos de BNH y bicapa;
- La Figura 9A es una vista esquemática de un dispositivo de bicapa usado para la determinación de la vida útil del portador y la dependencia de intensidad J_{sh} a una excitación de láser de 980 nm;
- 40 La Figura 9B es una vista esquemática de un dispositivo BNH usado para la determinación de la vida útil del portador y la dependencia de intensidad J_{sh} a una excitación de láser de 980 nm;
- La Figura 9C es una vista esquemática de un dispositivo de control usado para la determinación de la vida útil del portador y la dependencia de intensidad J_{sh} a una excitación de láser de 980 nm;
- La Figura 9D es un gráfico que muestra las respectivas vidas útiles de portador de los dispositivos mostrados en las Figuras 9A-9C tras iluminación con una luz láser de 980 nm a diversas intensidades;
- 45 La Figura 9E es un gráfico que muestra las densidades de cortocircuito de los dispositivos mostrados en las Figuras 9A-9C como función de la intensidad a una iluminación de 980 nm;
- La Figura 10 muestra esquemáticamente un dispositivo de control y un dispositivo BNH usado para determinar las características en condiciones de luz y oscuridad para diferentes relaciones de mezcla en configuraciones de ITO/PbS/BNH/Au e ITO/BNH/PbS/Ag, y gráficos que muestran los resultados de las determinaciones;
- 50 La Figura 11 es un gráfico que muestra la capacitancia a polarización nula para diferente relación de PbS: Bi_2S_3 en configuraciones de dispositivo de bicapa y BNH;
- La Figura 12 es un gráfico que muestra los espectros EQE para diferente espesor de la capa BNH.

En estas figuras, existen referencias que identifican los siguientes elementos

- 55 1 material de tipo-n
 1a capa de bloqueo de huecos
 2 material de tipo-p
 2a capa de bloqueo de electrones

- 3 capa de nanocomposite
- 4 sustrato
- 5 capa de electrodo inferior
- 6 capa de electrodo superior
- 7 capa tampón

Realizaciones de la invención

Para la síntesis de nanocristales, se llevaron a cabo todas las reacciones descritas a continuación usando técnicas Schlenk convencionales. Se adquirieron los reactivos en SIGMA ALDRICH, excepto $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ que se adquirió en ALFA AESAR.

- 10 Se llevó a cabo la síntesis de Bi_2S_3 NCs de la siguiente forma: se bombearon 5,4 mmoles de $\text{Bi}(\text{OAc})_3$, 34 mmoles de ácido oleico (OA) y 34 mmoles de 1-octadeceno (ODE) durante la noche a 100 °C. Después de ello, se elevó la temperatura de reacción a 170 °C. Cuando los matraces de reacción alcanzan esta temperatura, se inyectaron rápidamente 1,2 mmoles de HMS (hexametildisilatiato) mezclado con 10 ml de ODE en el matraz y se rebajó la temperatura de calentamiento hasta 100 °C. Trascorridas 2 h a 100 °C, se inactivó la reacción retirando la manta de calentamiento y añadiendo 20 ml de tolueno frío y 40 ml de metanol frío. Se aislaron nanocristales de Bi_2S_3 con protección terminal de oleato tras la centrifugación. Se llevó a cabo la purificación de los nanocristales por medio de dispersión/precipitación sucesiva en tolueno/MeOH. Finalmente, se dispersaron los nanocristales en tolueno anhidro.

- 20 Se llevó a cabo la síntesis de PbS QDs de la siguiente manera: se bombearon 2 mmoles de PbO , 4 mmoles de OA y 8 mmoles de ODE durante la noche a 95 °C. Después de este tiempo, se añadieron 15 ml de ODE y se elevó la temperatura de reacción a 120 °C. Cuando se alcanzó este punto, se inyectaron rápidamente 1 mmol de TMS mezclado con 10 ml de ODE. Se detuvo el calentamiento (sin eliminar la manta calefactora) y se permitió el enfriamiento lento de la solución (aproximadamente 60 minutos). Se aislaron los nanocristales mediante adición de acetona y centrifugación, se purificó mediante dispersión/precipitación con tolueno/acetona y finalmente se dispersión en tolueno anhidro.

- 25 Se fabricó un dispositivo solar como se muestra a continuación: se adquirieron sustratos de vidrio revestido con ITO con patrón (15 ohmio/cuadrado) en KINTECH COMPANY y se limpiaron con acetona, etanol y agua desionizada bajo ultrasonidos 10 minutos cada uno en secuencia antes de uso. Se sumergieron los sustratos posteriormente en una solución 0,2 M de (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano y etanoditiol mezclados en una relación de 1:1 en tolueno durante 12 horas para mejorar la adhesión de las capas de nanocristales sobre los sustratos. En primer lugar, los nanocristales de PbS con protección terminal de ácido oleico se sometieron a intercambio de ligando con oleilamina como se describe en Tang, J. y col. Quantum dot photovoltaics in the extreme quantum confinement regime: the surface-chemical origins of exceptional air-and light-stability. *Acs Nano* 4, 869-878 (2010). Posteriormente se preparó una solución de reserva de PbS a una concentración de 30 mg/ml en tolueno, se preparó una solución de reserva de Bi_2S_3 a una concentración de 25 mg/ml en tolueno y se prepararon mezclas de PbS y Bi_2S_3 mezclando a diferentes relaciones al tiempo que se mantenía la concentración final de 25 mg/ml en tolueno. Se llevaron a cabo la deposición de película y el intercambio de ligando en el interior de una campana extractora por medio de una técnica capa a capa. Una gota de nanocrystal se sometió a moldeo por centrifugación a 2.000 rpm durante 30 s. A continuación, se trató la película con 2 gotas de etanoditiol (EDT) al 2 % (v/v en acetonitrilo), 2 gotas de acetonitrilo y 2 gotas de tolueno a la misma velocidad de rotación. Se repitió la secuencia para obtener el espesor de película deseado. Se moldearon por centrifugación PbS, Bi_2S_3 y solución de EDT, haciéndolos pasar a través de un filtro de 0,2 μm pero se colaron las soluciones de mezcla sin filtración. Se mantuvieron las películas sintetizadas de este modo a vacío durante 48 horas y se atemperó a 80 °C durante 10 minutos dentro de una caja seca. Se llevó a cabo la deposición de metal en KURT J. LESKER NANO 36 SYSTEM a una tasa de 2 Å s^{-1} a una presión de base menor que 2×10^{-6} molar. Se controló el espesor final junto con la velocidad de deposición controlando por medio de un cristal de cuarzo. Se alineó una máscara de sombra con tiras de 2,5 cm de longitud x 2 mm de anchura perpendiculares al ITO con patrón. Se determinó el área de dispositivo por medio del solapamiento de ITO y las estructuras de electrodo metálico y fue de 4 mm^2 . A continuación, se atemperaron los dispositivos a 100 °C durante 3 minutos dentro de la caja seca antes de la caracterización.

- 50 Se llevó a cabo la caracterización de todo el dispositivo en condiciones ambientales. Se registraron las características de tensión-corriente usando un medidor fuente KEITHLY 2400. Se logró una intensidad de iluminación de AM 1,5 usando un simulador solar (NEWPORT 96000). Se colocó una máscara de sombra justo antes del dispositivo de la invención para que al área de luz incidente coincidiera estrechamente con el área del dispositivo. Para la medición de EQE, se iluminaron los dispositivos por medio de un monocromador NEWPORT CORNERSTONE 260 y se midió directamente la corriente de cortocircuito usando una unidad KEITHLEY 2400 a una etapa de 10 nm. La absorción total de las películas de la invención se llevó a cabo usando un espectrofotómetro CARY 5000 UV-VIS-NIR con una esfera de integración para calcular IQE de los dispositivos de la invención que forman espectro EQE. Se llevaron a cabo las características de capacitancia-tensión usando un medidor AGILENT E4980a LCR. Se usó un control NEWPORT LQA635-08C por medio de un generador de longitud de onda AGILENT 33220A para un módulo de láser en modo individual de 980 nm acoplado con fibra y de láser de 635 nm controlado por ITC4000 (THORLAB) para laser de 980 nm, para aplicar iluminación continua y por impulsos a los dispositivos de la invención. Se usaron un osciloscopio TEKTRONIX, TDS 2024B acoplado con las fuentes de láser para obtener

los espectros de tensión de circuito abierto transitorio. Se tomaron imágenes SEM de corte transversal de los dispositivos de la invención usando una estación de trabajo de haz cruzado ZEISS AURIGA y se tomaron las imágenes a una tensión de 5 kV y un tamaño de apertura de 30 μm usando un detector INLENS.

5 Las Figuras 1A y 1B muestran un dispositivo de bicapa que consiste en una capa de semiconductor tipo-p y puntos cuánticos de PbS de tipo-p ("QDs") -1-, y una capa de semiconductor de tipo-n -1- de nanocristales de Bi_2S_3 de tipo-n ("NCs") que forman una heterounión p-n. Se reviste una capa -5- de electrodo inferior de óxido de estaño e indio (ITO) sobre un sustrato -4-. La capa -1- de semiconductor de tipo-p se dispone sobre la capa -5- de electrodo inferior y se dispone un electrodo -6- superior de plata sobre la capa -1- de semiconductor de tipo-p.

10 Las Figuras 2A y 2B muestran una realización de un dispositivo de célula solar de acuerdo con la invención. Como resulta evidente, el dispositivo de la invención difiere del dispositivo conocido de la figura 1 en que es una estructura de tricapa en el que una porción -1- del material de tipo-n y al menos una porción -2- del material de tipo-p están presentes en una capa -3- de nanocomposite binario de nano-heterounión en volumen que comprende una mezcla del material de tipo-n y el material de tipo-p. La capa de nanocomposite -3- está intercalada entre una capa -2a- de bloqueo de electrones de material de tipo-p, en particular PbS QDs, y una capa -1a- de bloqueo de huecos de material de tipo-n, en particular Bi_2S_3 NCs. El material de tipo-n -1- tiene un nivel de banda de conducción al menos igual, en comparación con el nivel de vacío, al del material de tipo-p -2-, al tiempo que el material de tipo-p -2- tiene una banda de valencia como máximo igual, en comparación con el nivel de vacío, a la del material de tipo-n -1-. La capa de nanocomposite -3- comprende un

20 Como resulta evidente a partir de las figuras 1B y 2B que son microfotografías al microscopio electrónico (SEM) secundarias de corte transversal de las estructuras anteriormente descritas, la unión p-n de la estructura de tricapa como para la invención tiene una interfaz distinta entre PbS QDs y Bi_2S_3 NCs. La existencia de tres capas diferentes resulta evidente en el dispositivo de heterounión de nanocomposite ("BNH"): una capa inferior de PbS QDs, la capa intermedia del nanocomposite y la capa superior de Bi_2S_3 NCs. La formación de imágenes SEM de acuerdo con la figura 2B muestra un brillo más elevado evidenciado en la región BNH que sugiere una densidad de empaquetamiento mayor de los nanocristales, en comparación con las capas individuales (para elementos concretos de número másico y atómico), que indicativo de un empaquetamiento compacto y una mezcla de fase eficaz de las dos fases de material.

Las ventajas de emplear una capa de nano-heterounión en volumen (BNH) para células solares se demuestran en las figuras 3A, 3B, 4A y 4B.

30 Las características actuales de tensión del dispositivo de heterounión en volumen y bicapa en oscuridad y bajo intensidad simulada AM1.5G se muestran en las Figuras 3A y 3B, respectivamente. Los dispositivos de heterounión en volumen producen una densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) mayor que 24 mAcm^{-2} , una mejora de más de tres veces con respecto a los dispositivos de bicapa. La eficacia de conversión de energía resultante (PCE) del dispositivo de heterounión en volumen es tan elevada como un 4,87 %, entre la más elevada que se haya documentado para células solares basadas en punto cuántico coloidal. Las Figuras 4A y 4B muestran la eficacia cuántica externa (EQE) y la eficacia cuántica interna (IQE) de dispositivos bicapa y de heterounión en volumen respectivamente. Se obtiene una mejora de más de 3 veces de EQE en el dispositivo de heterounión en volumen con respecto al caso de bicapa. Los espectros de absorbancia de los dispositivos se muestran en la figura 8A que muestra la absorbancia en una solución de PbS QDs y Bi_2S_3 NCs y en la Figura 8B que muestra la absorbancia de los dispositivos BNH y bicapa quede mejor rendimiento, usados para la determinación de IQE. La validez de los espectros EQE se confirma por medio del ajuste del valor de J_{sc} predicho a partir del espectro de EQE de $23,4 \text{ mAcm}^{-2}$ al valor de J_{sc} medido experimentalmente AM1.5G de aproximadamente 24 mAcm^{-2} .

45 Para verificar que la mejora de eficacia lograda por medio de la presente invención se debe a la separación de carga eficaz y a la prolongación de la vida útil del portador, se evaluó la vida útil del portador de estos dispositivos a diversas intensidades de iluminación. La Figura 5A muestra la vida útil del portador de un dispositivo de bicapa y heterounión en volumen extraído por la fototensión transitoria tras iluminación a 635 nm. Ambos dispositivos muestran una disminución progresiva de la vida útil del portador al aumentar la intensidad de iluminación como resultado de la recombinación acelerada. Aunque ambos dispositivos muestran valores de vida útil prolongados a baja intensidad, a intensidades elevadas el dispositivo de bicapa muestra una aceleración drástica de la vida útil del portador. El dispositivo de heterounión en volumen, por otra parte, exhibe valores de vida útil más prolongados y una tasa de disminución mucho más lenta que la vida útil del portador del dispositivo de bicapa, en comparación con el dispositivo de bicapa, debido a la eliminación de la recombinación en BNH. En condiciones solares, el dispositivo BNH muestra una vida útil del portador tres veces más larga que la del dispositivo de bicapa.

55 Para evaluar de forma adicional la dependencia de intensidad de luz, se midió el valor de J_{sc} de los dispositivos en función de la energía incidente (figura 6A). Como resulta evidente a partir de la Figura 6A, el dispositivo de bicapa muestra efectos de saturación intensos como resultado de la recombinación acelerada en los dispositivos ópticos superiores, al tiempo que el dispositivo BNH muestra una respuesta lineal indicativa de una operación carente de recombinación. La dependencia de vida útil del portador está correlacionada con la dependencia J_{sc} y el dispositivo BNH muestra una respuesta lineal en un intervalo grande de intensidades. Cerca de las intensidades solares, el valor de J_{sc} en el dispositivo BNH es cuatro veces más grande que el valor de J_{sc} de la estructura de bicapa. La vida

útil del portador observada en el dispositivo BNH, de aproximadamente 20 μ s a la intensidad solar, se atribuye a la vida útil más corta de los componentes del material donde se absorbe la luz incidente. Esta es la vida útil del portador en la capa frontal de PbS de acuerdo con los informes previos de vida útil del portador en células solares de PbS QD (Johnston, K. W. y col. Efficient Schottky-quantum-dot photovoltaics: The roles of depletion, drift, and difusión. Appl. Phys. Lett. 92, 122111 (2008)). La estructura BNH consistió en aproximadamente 120 nm de capa frontal de PbS y aproximadamente 250 nm de capa de BNH, de forma que toda la luz se absorbe en las capas de PbS y BNH. En la estructura de bicapa la vida útil del portador, de aproximadamente 5 μ s a intensidades solares, es considerablemente más corta que el dispositivo BNH y se asocia a una recombinación en la capa de Bi₂S₃. El mecanismo subyacente de los dispositivos se ilustra por medio de un diagrama de bandas de la figura 5B para la estructura de bicapa y por medio de un diagrama de bandas en la figura 6B para la estructura BNH. La estructura de bicapa se basa en la formación de la unión p-n en la interfaz de los materiales como se ha presentado previamente en Rath, A.K., Bernechea, M., Martínez, L. & Konstantatos, G. Solution-processed heterojunction solar cells based on p-type PbS quantum dots and n-type Bi₂S₃ nanocrystals. Adv. Mater. 23, 3712-3717 (2011).

La Figura 5B permite concluir que los electrones fotogenerados (huecos) en la región de eliminación se acumulan en las regiones cuasi-neutras (QNR) de Bi₂S₃ (PbS) hacia los electrodos y que los portadores fotogenerados en los QNRs difunden hacia sus correspondientes electrodos semiconductores. La Figura 6B muestra un diagrama de banda de un dispositivo de BNH de mejor rendimiento basado en una mezcla de PbS:Bi₂S₃ con una relación de 1:2 peso/peso. Con respecto al dispositivo de BNH, los electrones fotogenerados (cargas positivas libres) en la capa pura de PbS difunden y se acumulan en la capa de BNH (el contacto ITO). Los portadores fotogenerados en la capa BNH se separan en los dos medios (electrones en Bi₂S₃ y cargas positivas libres en PbS). Los electrones atraviesan el dispositivo principalmente por medio de la difusión debida a la elevada densidad de dopaje de Bi₂S₃. Las cargas positivas libres atraviesan el dispositivo por medio de difusión y acumulación a la vista del campo integrado que se forma a lo largo de la fase de PbS.

Con el fin de validar esta vida útil del portador de los dispositivos a una longitud de onda de excitación de 980 nm en la que únicamente la fase de PbS absorbe luz, se evaluó también el uso de un dispositivo de bicapa (Figura 9A) que tenía la estructura que se ha descrito anteriormente con referencia a las Figura 1A, y 1B, un dispositivo BNH (Figura 9B) que tenía la estructura que se ha descrito anteriormente en la presente memoria con referencia a las Figuras 2A y 2B, y un dispositivo de control (Figura 9C) que difiere del dispositivo BNH en que no comprende una capa de PbS. El dispositivo de control comprendió una capa de BNH que comprendía PbS y Bi₂S₃ en una proporción de 5:1, que tenía un espesor de 240 nm, y una capa de Bi₂S₃ que tenía un espesor de 180 nm. La relación de PbS:Bi₂S₃ de 5:1 fue el máximo valor de relación que conservó la formación de una unión – como queda evidenciado por la rectificación – y permitió la medición de V_{oc} transitorio. El dispositivo de control estaba desprovisto de una capa pura de PbS y por tanto permite una estimación de la vida útil del portador, de portadores fotogenerados en la fase PbS dentro de la capa de BNH.

La Figura 9D muestra la vida útil de portador para el dispositivo de bicapa, BNH y control tras iluminación con luz láser de 980 nm a diversas intensidades. Por otra parte, la Figura 9E muestra la densidad de corriente de cortocircuito del dispositivo de bicapa, BNH y control, en función de la intensidad a una iluminación de longitud de onda de 980 nm. En este caso, tanto el dispositivo de bicapa como el BNH mostraron vidas útiles similares a los valores previamente presentados medidos en dispositivos de Schottky de PbS (Johnston, K.W. y col. Efficient Schottky-quantum-dot photovoltaics: The roles of depletion, drift and diffusion. Appl. Phys. Lett. 92, 122111 (2008)).

Tras la evaluación de la vida útil de portador a longitud de onda de excitación de 980 nm, se evaluó y se descubrió que la vida útil de portador en la presente estructura es de un 60 % más larga cuando se compara con el dispositivo de bicapa, lo cual demuestra la ventaja de BNH en la prolongación de la vida útil de los portadores fotogenerados.

Se prepararon dispositivos de bicapa que comprendían una capa BNH de diversas concentraciones de PbS:Bi₂S₃ revestida directamente sobre una capa de electrodo inferior ITO dispuesta sobre un sustrato de vidrio, una capa de superposición de Bi₂S₃ (imagen "b" de la Figura 10) y un electrodo superior de plata, así como los dispositivos con una capa BNH y una capa subyacente de PbS QDs (imagen "a" de la Figura 10) revestida sobre una capa de electrodo inferior ITO dispuesta sobre un sustrato de vidrio, con un electrodo superior de oro y sin una capa de superposición de Bi₂S₃. Los gráficos (c)-(f) de la Figura 10, muestran las características I-V de los dispositivos que tienen diferentes relaciones de mezcla en condiciones de oscuridad (gráficos (c) y (d)) y de luz (gráficos (e) y (f)). Se muestran diferentes relaciones de PbS/Bi₂S₃ en los gráficos. Como queda evidenciado por los gráficos, se aprecia una fuerte rectificación a la relación de PbS:Bi₂S₃ con mejor rendimiento para el BNH en contacto con la capa de PbS, mientras que no existe formación de unión de esta BNH con la capa de Bi₂S₃ NC. El gráfico (e) muestra una disminución progresiva de V_{oc} al aumentar la concentración de Bi₂S₃ en un BNH dominado por PbS seguido de una disminución de la tensión de encendido en oscuridad (mostrado en el gráfico (c)). Como resulta evidente, los dispositivos basados en la relación óptima de PbS:Bi₂S₃ demostraron una respuesta de rectificación y fotovoltaica durante el contacto con la capa de PbS pero no con la capa de Bi₂S₃. Esto está de acuerdo con el dopaje elevado de tipo-n de Bi₂S₃ NCs de $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, en comparación con PbS QDs con menor dopaje de tipo-p de aproximadamente 10^{16} cm^{-3} .

De este modo, cabe esperar que el material BNH cree una fase de PbS casi agotada dentro de BNH mientras que la fase de Bi₂S₃ permanece dopada. La espectroscopia Cap-V de hecho mostró una disminución progresiva de la

capacitancia de cortocircuito para dispositivos del mismo espesor al aumentar la relación de PbS:Bi₂S₃. A este respecto, la Figura 11 muestra la capacitancia a polarización nula de dispositivos de BNH que tienen diferentes relaciones de PbS:Bi₂S₃ y la línea discontinua indica la capacitancia a polarización nula de un dispositivo de bicapa con fines de comparación. El dispositivo de BNH comprende 90 nm de PbS/270 nm de BNH/40 nm de Bi₂S₃ y el dispositivo de bicapa comprende 360 nm de PbS/40 nm de capa de Bi₂S₃. La línea discontinua corresponde a un dispositivo con una relación de Bi₂S₃:PbS igual a 0. El espesor total de 400 nm se mantuvo para ambas estructuras. Como resulta evidente, la capacitancia disminuye al aumentar la relación de PbS QD con respecto a Bi₂S₃ lo que sugiere la formación de una capa de BNH más intrínseca. Esto sugiere que el enfoque de BNH puede permitir una compensación controlada de los dopajes de los materiales de nanocomposite, un enfoque en el pasado ha tenido como resultado únicamente el aumento del dopaje en nanocomposites de punto cuántico binario. (Urban, J.J., Talapin, D.V., Shevchenko, E.V., Kagan, C.R. & Murray, C.B. Synergism in binary nanocrystal superlattices leads to enhanced p-type conductivity in self-assembled PbTe/Ag₂Te thin films. *Nature Mater.* 6, 115-121 (2007); Ko, D.-K., Urban, J.J. & Murray, C.B. Carrier distribution and dynamics of nanocrystal solids doped with artificial atoms. *Nano Lett.* 10, 1842-1847 (2010)).

El gráfico (a) de la Figura 7 muestra el valor de I_{sc} y la dependencia FF de la relación de peso/peso de PbS QDs con respecto a Bi₂S₃ NCs. Una relación óptima de aproximadamente 1:2 de PbS:Bi₂S₃ se traduce en un I_{sc} máximo y FF, lo que sugiere la formación de una trayectoria de percolación continua que permite un transporte eficaz de los portadores y minimiza la recombinación como se muestra en el gráfico b de la Figura 7, donde la resistencia de derivación R_{sh} se maximiza a una relación de 1:2 y la resistencia en serie R_s permanece en un valor tan bajo como 60 ohmios. Se puede apreciar que el dispositivo de mejor rendimiento consiste en una fase de PbS casi agotada y una fase de Bi₂S₃ cuasi-neutra.

Cabría esperar una mejora de rendimiento en el caso de materiales iniciales más dopados-equilibrados que permitieran el cumplimiento concurrente de una estructura más agotada y una trayectoria de percolación continua para ambas fases, con el fin de permitir una extracción de portador eficaz. En el presente dispositivo, la extracción de electrones tiene lugar predominantemente por medio de difusión de electrones a través de la fase de Bi₂S₃ y acumulación y difusión de huecos por medio de la fase de PbS. Cabe esperar que el mecanismo limitante surja a partir de la difusión de electrones que, para una movilidad electrónica de aproximadamente 10-4 cm²/Vs en la fase de Bi₂S₃, se estima que la longitud de difusión es de aproximadamente 90 nm, considerando una vida útil de aproximadamente 20 μ s, lo cual está de acuerdo con el aproximadamente 40-50 % de IQE observado para un dispositivo de BNH de 160 nm de espesor. El gráfico (c) de la Figura 7 muestra la dependencia de I_{sc} como función del espesor de la capa de nanocomposite. I_{sc} aumenta al aumentar el espesor como resultado de una extracción de portador eficaz a partir de la capa de nanocomposite para un espesor de hasta 200 nm. Más allá de 200 nm, el valor de I_{sc} disminuye ligeramente como resultado de la recombinación que asume el transporte de carga, y también queda evidenciado por la disminución progresiva del factor de llenado de los dispositivos, seguido de la disminución del valor de R_{sh} como resultado de una recombinación creciente.

La contribución de la capa de BNH a la fotocorriente resulta evidente a partir de la Figura 12, que muestra los espectros de EQE para dispositivos de BNH con espesores de mezcla de 150 nm y 240 nm, respectivamente. El EQE aumenta en longitudes de onda largas al aumentar el espesor de BNH, como resultado de una absorción más eficaz en PbS QDs dentro de la capa de BNH. La aparición de EQE para los dispositivos se descubre a una longitud de onda de aproximadamente 1,5 μ m, apuntando a una separación de banda eficaz de PbS Qds de 0,8 eV, significativamente reducida con respecto a la separación de banda de 1,3 eV (pico de excitación a aproximadamente 950 nm) como resultado del acoplamiento electrónico eficaz de la película QD empaquetada de forma compacta. De este modo, existe un EQE creciente a longitudes de onda más largas al aumentar el espesor de BNH. Debería apreciarse también que, a pesar del pico inicial de excitación de puntos cuánticos de 920 nm, los dispositivos resultantes muestran sensibilización a longitudes de onda mayores que 1300 nm, de modo que la separación de banda eficaz de QDs disminuye, como resultado de un acoplamiento electrónico eficaz, un fenómeno previamente documentado para sólidos de punto cuántico electrónicamente acoplados de empaquetamiento compacto (Talapin, D.V. & Murray, C.B. PbSe nanocrystal solids for n- y p-channel thin film effect transistors. *Science* 310, 86-89 (2005)).

REIVINDICACIONES

1. Un nanocomposite fotovoltaico que comprende una película de materiales semiconductores procesados en solución que comprenden un material de tipo-n (1) seleccionado entre puntos cuánticos de tipo-n y nanocristales de tipo-n, y un material de tipo-p (2) seleccionado entre puntos cuánticos de tipo-p y nanocristales de tipo-p, en el que el material de tipo-n (1) tiene un nivel de banda de conducción al menos igual, en comparación con un nivel de vacío, al del material de tipo-p (2), el material de tipo-p (2) tiene una banda de valencia como máximo igual, en comparación con un nivel de vacío, a la del material de tipo-n (1), al menos una porción del material de tipo-n (1) y al menos una porción del material de tipo-p (2) están presentes en una capa (3) de nanocomposite binario con nano-heterounión en volumen que comprende una mezcla de material de tipo-n y material de tipo-p.
2. Un nanocomposite fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa de nanocomposite (3) es una interfase que comprende dicho material de tipo-n y dicho material de tipo-p, intercalada entre una capa (2a) de bloqueo de electrones de un material de tipo-p y una capa (1a) de bloqueo de huecos de un material de tipo-n, de manera que el nanocomposite tiene una estructura de tricapa; la capa (2a) de bloqueo de electrones tiene un espesor que varía de 10 a 500 nm, la capa (1a) de bloqueo de huecos tiene un espesor que varía de 10 a 500 nm, la capa de nanocomposite (3) tiene un espesor que varía de 100 a 2000 nm.
3. Un nanocomposite fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el material de tipo-n (1) de la capa (1a) de bloqueo de huecos tiene una densidad de dopaje de portador al menos tan grande como la del material de tipo-n de la capa de nanocomposite (3), una banda de conducción al menos tan grande como la del material de tipo-n de la capa de nanocomposite (3) y una banda de valencia como máximo tan grande como la de los materiales de tipo-p y tipo-n de la capa de nanocomposite (3); el material de tipo-p (2) de la capa (2a) de bloqueo de electrones tiene una densidad de dopaje de portador al menos tan grande como la del material de tipo-p de la capa de nanocomposite (3), una banda de valencia como máximo tan grande como la del material de tipo-p de la capa de nanocomposite (3) y una banda de conducción como máximo tan grande como la de los materiales de tipo-p y tipo-n de la capa de nanocomposite (3).
4. Un nanocomposite fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en el que el material de tipo-n (1) de la capa (1a) de bloqueo de huecos es el mismo material que el material de tipo-n de la capa de nanocomposite (3).
5. Un nanocomposite fotovoltaico de acuerdo con las reivindicaciones 2 o 3, en el que el material de tipo-p (2) de la capa (2a) de bloqueo de electrones es el mismo material que el material de tipo-p de la capa de nanocomposite (3).
6. Un nanocomposite fotovoltaico de acuerdo con las reivindicaciones 2 o 3, en el que el material de tipo-p (2) y el material de tipo-n (1) de la capa (2a) de bloqueo de electrones y la capa (1a) de bloqueo de huecos respectivamente, son semiconductores diferentes de los materiales de tipo-p y tipo-n usados en la capa de nanocomposite (3).
7. Un nanocomposite fotovoltaico de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 o 3, en el que el nanocomposite tiene una densidad de dopaje de portador que es menor que las correspondientes densidades de dopaje de los materiales semiconductores constitutivos individuales.
8. Un nanocomposite fotovoltaico de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 o 3, en el que la capa de nanocomposite (3) tiene una densidad de dopaje de portador menor que las densidades de dopaje de portador de cualquier material de tipo-n (1) y material de tipo-p (2) comprendidos en la capa (1a) de bloqueo de huecos y en la capa (2a) de bloqueo de electrones, de modo que se puede formar una capa casi intrínseca y se desarrolla una estructura p-i-n.
9. Un nanocomposite fotovoltaico de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 o 3, en el que el material de tipo-n está seleccionado entre nanocristales de tipo-n formados de cualesquiera semiconductores seleccionados entre Bi₂S₃, FeS₂ (pirita), FeS, óxido de hierro, ZnO, TiO₂, sulfuro de cobre, PbS, PbSe, PbTe, CdSe, CdS, Si, Ge, sulfuro de cobre, estaño y cinc (CZTS), HgTe, CdHgTe y diseleniuro de galio, indio y cobre (CIGS).
10. Un nanocomposite fotovoltaico de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 o 3, en el que el material de tipo-p está seleccionado entre Bi₂S₃, PbS, PbSe, PbTe, Cu₂O, CZTS, CIGS, sulfuro de cobre, Si, Ge, FeS₂ y FeS, HgTe, CdHgTe.
11. Un dispositivo de célula solar que comprende un sustrato (4), una capa (5) de electrodo inferior formada por un material conductor transparente revestido sobre el sustrato (4), comprendiendo el nanocomposite fotovoltaico (1, 2, 3) definido en la reivindicación 1 una película de materiales semiconductores procesados en solución que comprenden un material de tipo-n seleccionado entre puntos cuánticos de tipo-n y nanocristales de tipo-n, y un material de tipo-p seleccionado entre puntos cuánticos de tipo-p y nanocristales de tipo-p, revestido sobre la capa de electrodo, y al menos un electrodo superior (6) provisto sobre la película, en el que la película está formada por un nanocomposite fotovoltaico (1, 2, 3) como se define en la reivindicación 1, 2 o 3.

12. Un dispositivo de célula solar de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el material conductor transparente está seleccionado entre óxido de estaño e indio, óxido de cinc dopado con aluminio y grafeno.
13. Un dispositivo de célula solar de acuerdo con la reivindicación 11, que además comprende una capa (7) de tampón ultrafina de interfaz introducida entre la película (3) y el electrodo superior (6) para facilitar la pasivación de la interfaz y eliminar la recombinación.
14. Un dispositivo de célula solar de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la capa de tampón (7) está formada por un material seleccionado entre ZnO, TiO₂, LiF y MoO_x y preferentemente tiene un espesor dentro del intervalo de 0,1 a 5 nm.
15. Un dispositivo de fotodiodo para detectar fotones y rayos-x, que comprende el nanocomposite fotovoltaico definido en las reivindicaciones 1, 2 o 3, como fotodiodo.

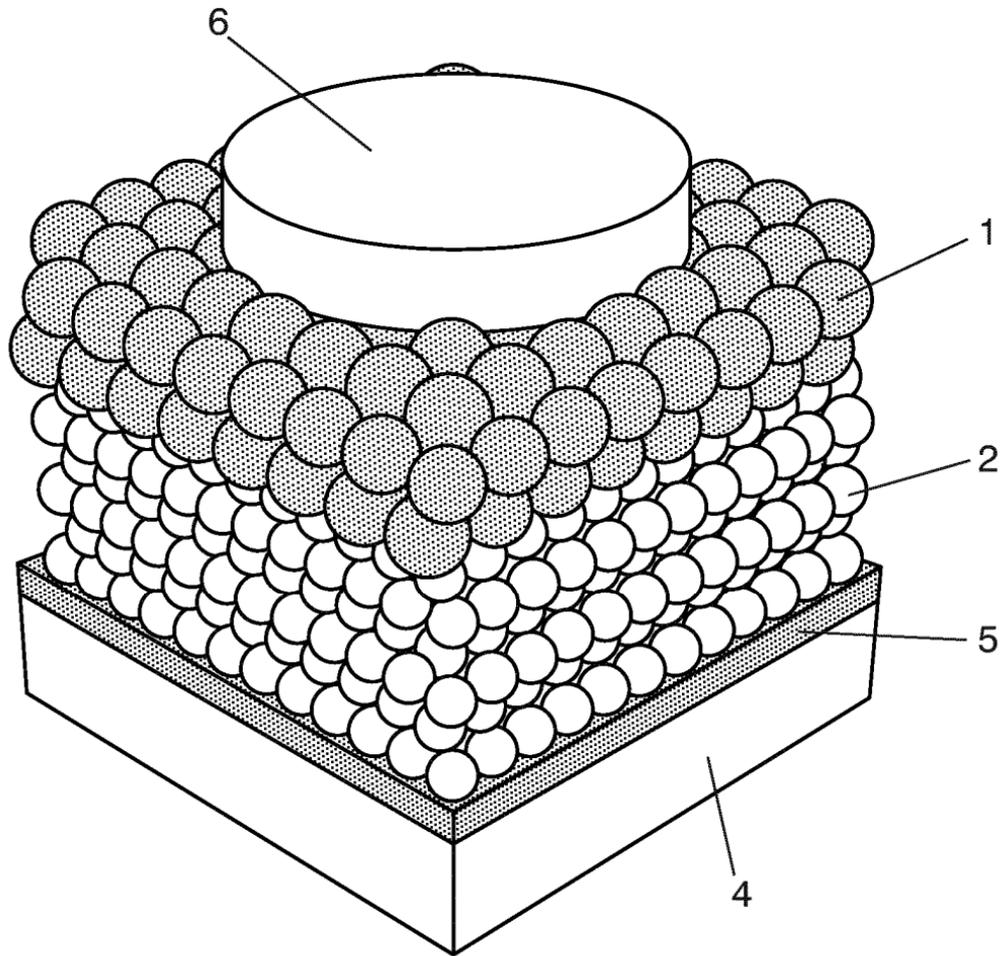


FIG. 1A
(Técnica anterior)

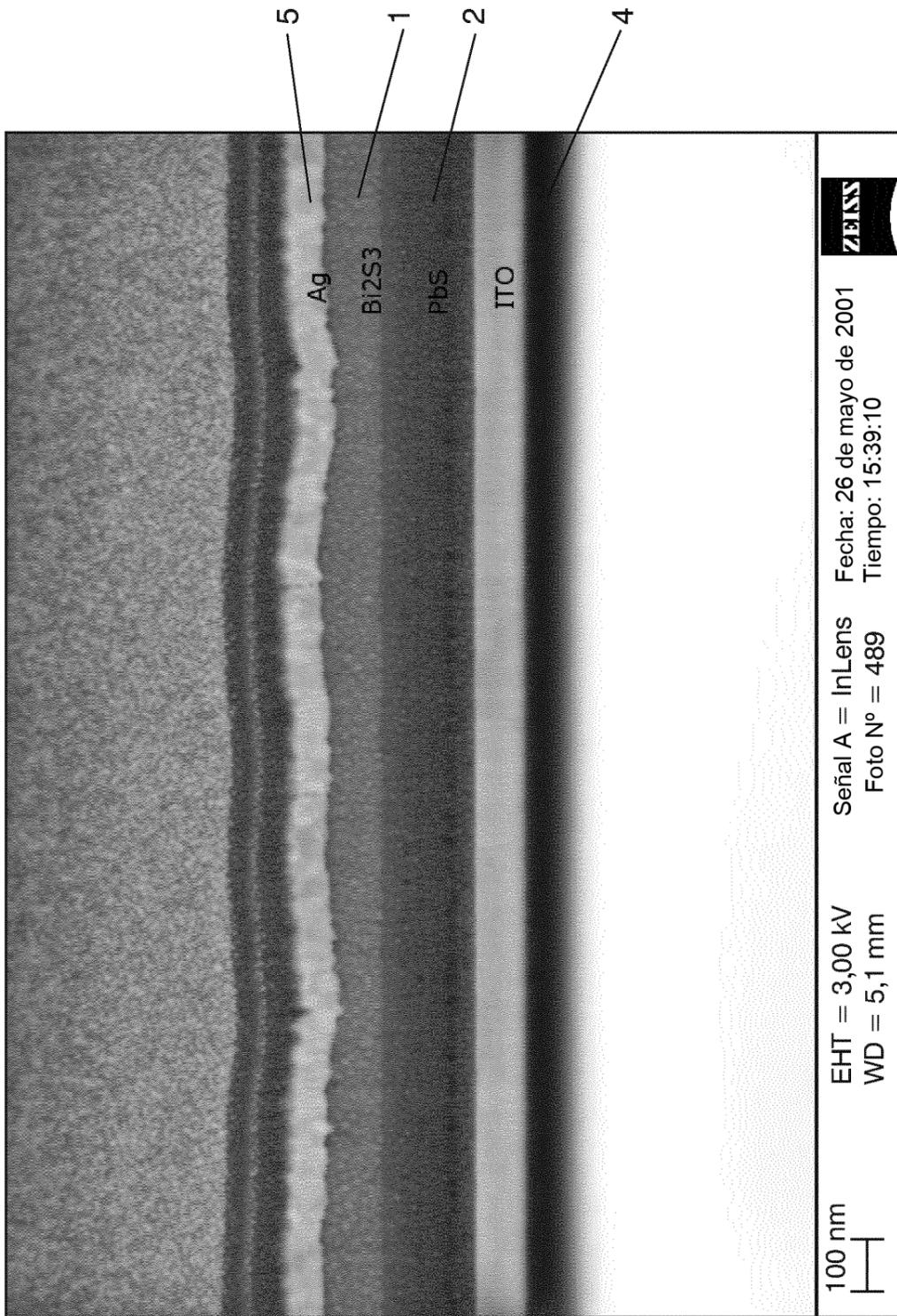


FIG. 1B
(Técnica anterior)

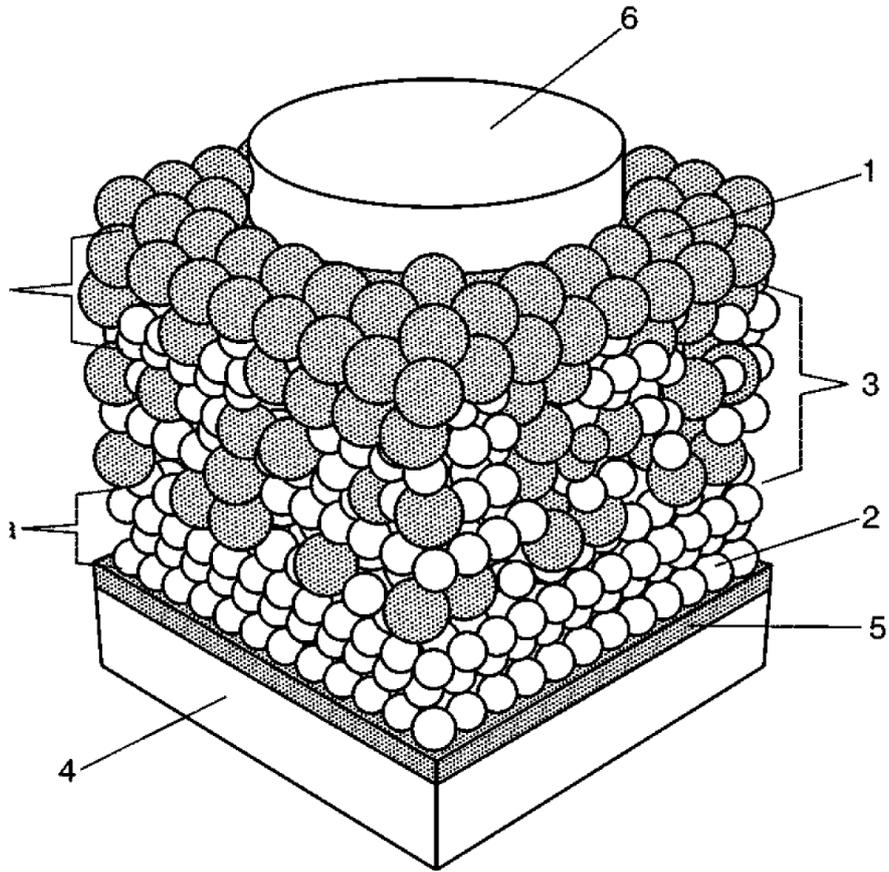


FIG. 2A

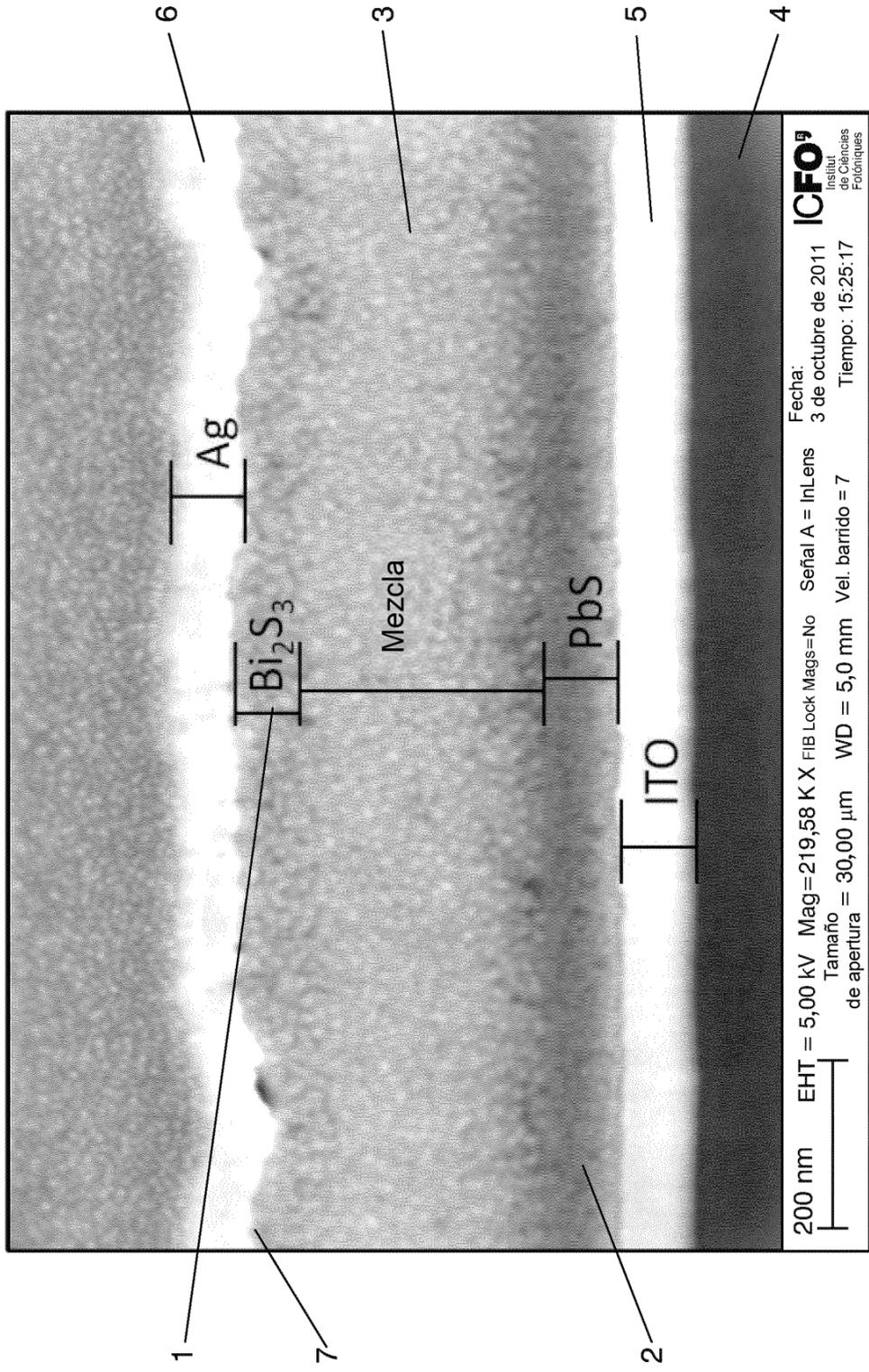


FIG. 2B

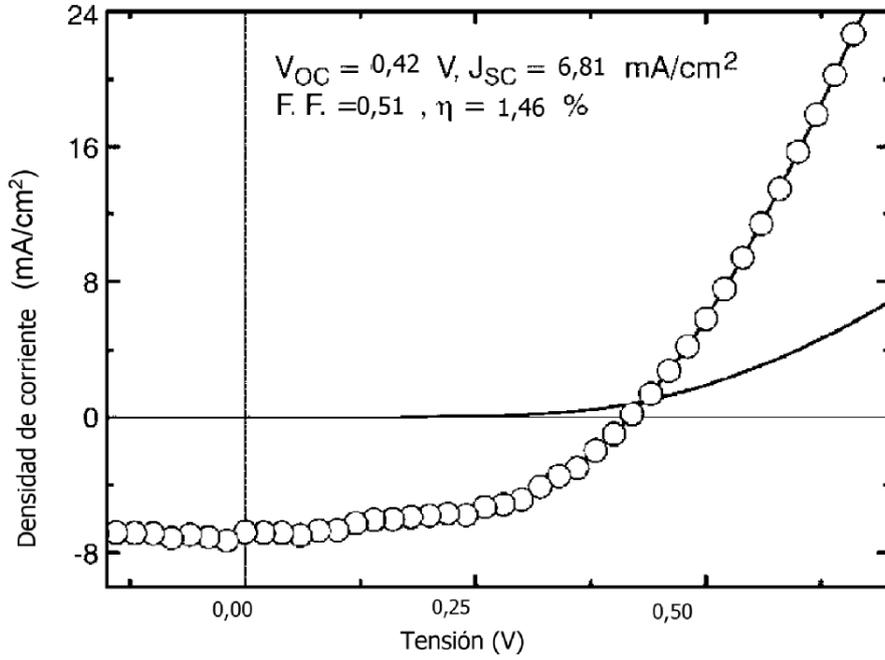


FIG. 3A

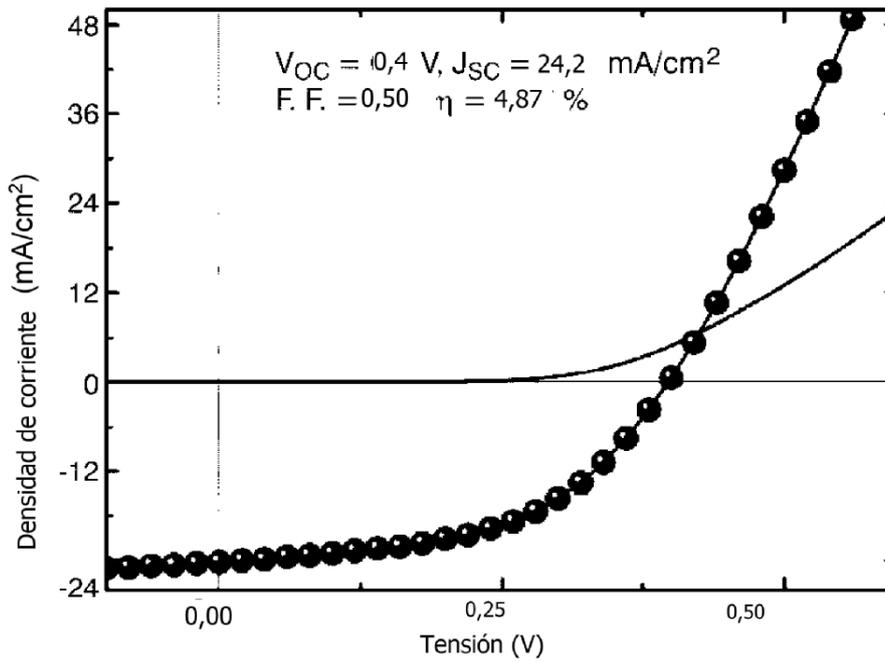


FIG. 3B

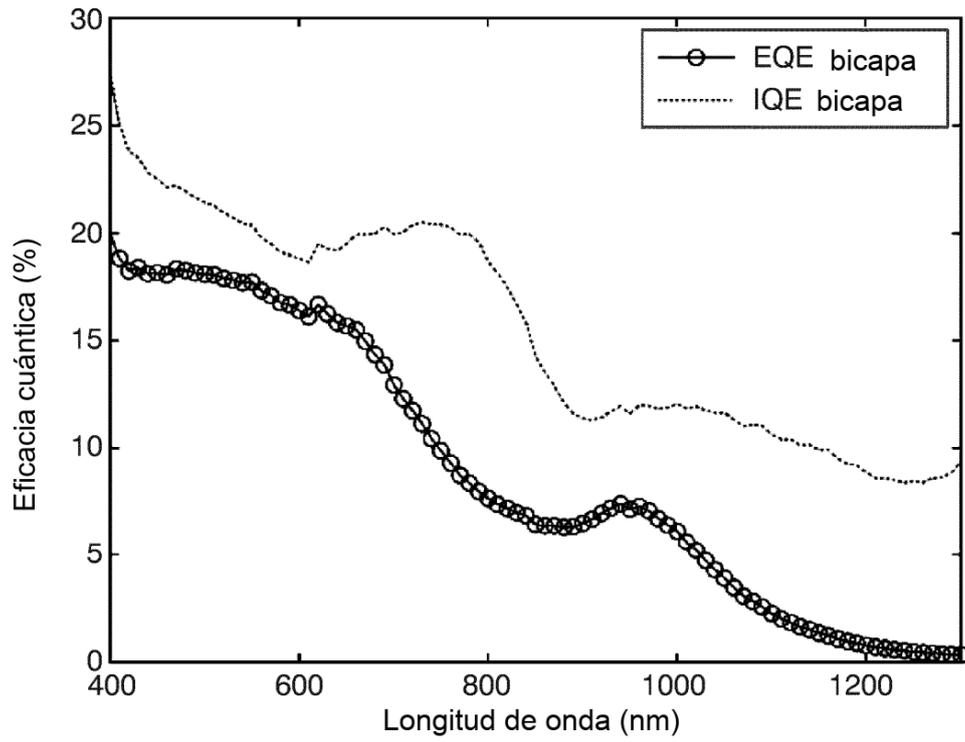


FIG. 4A

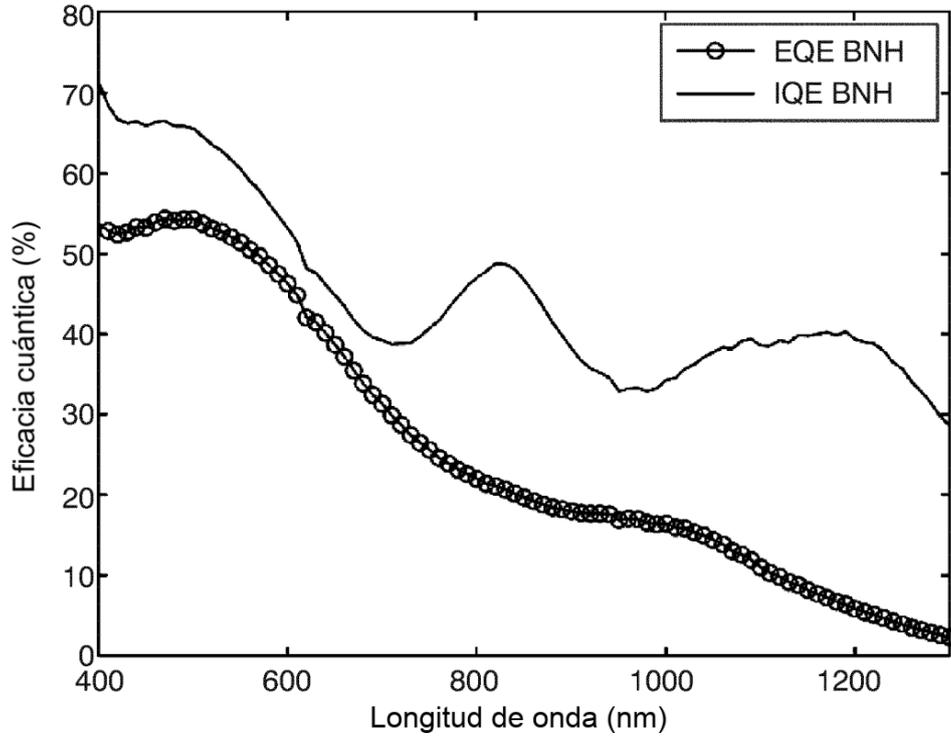


FIG. 4B

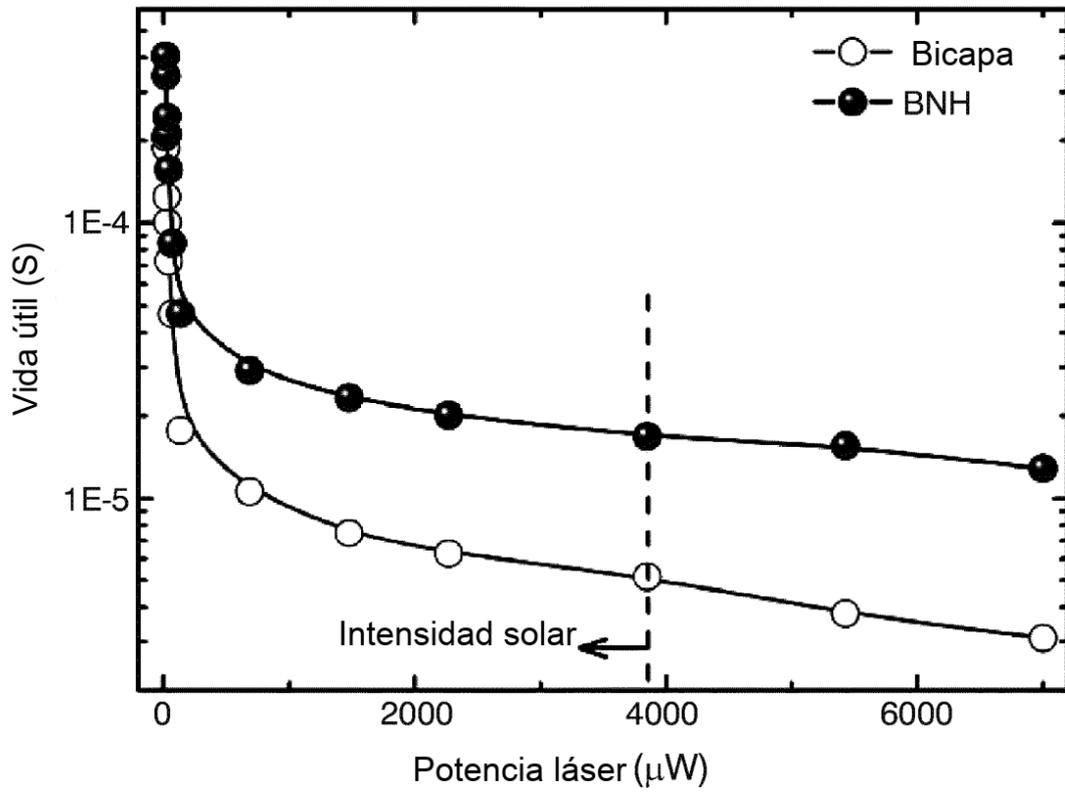


FIG. 5A

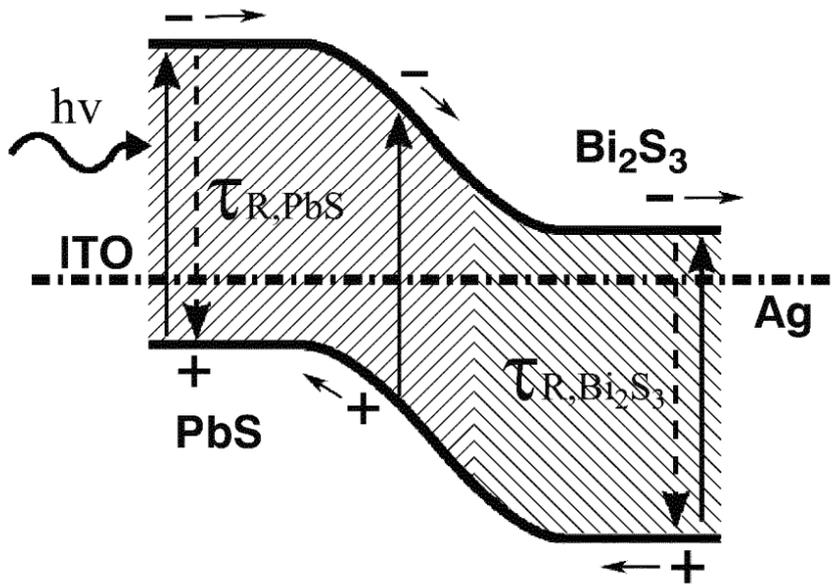


FIG. 5B

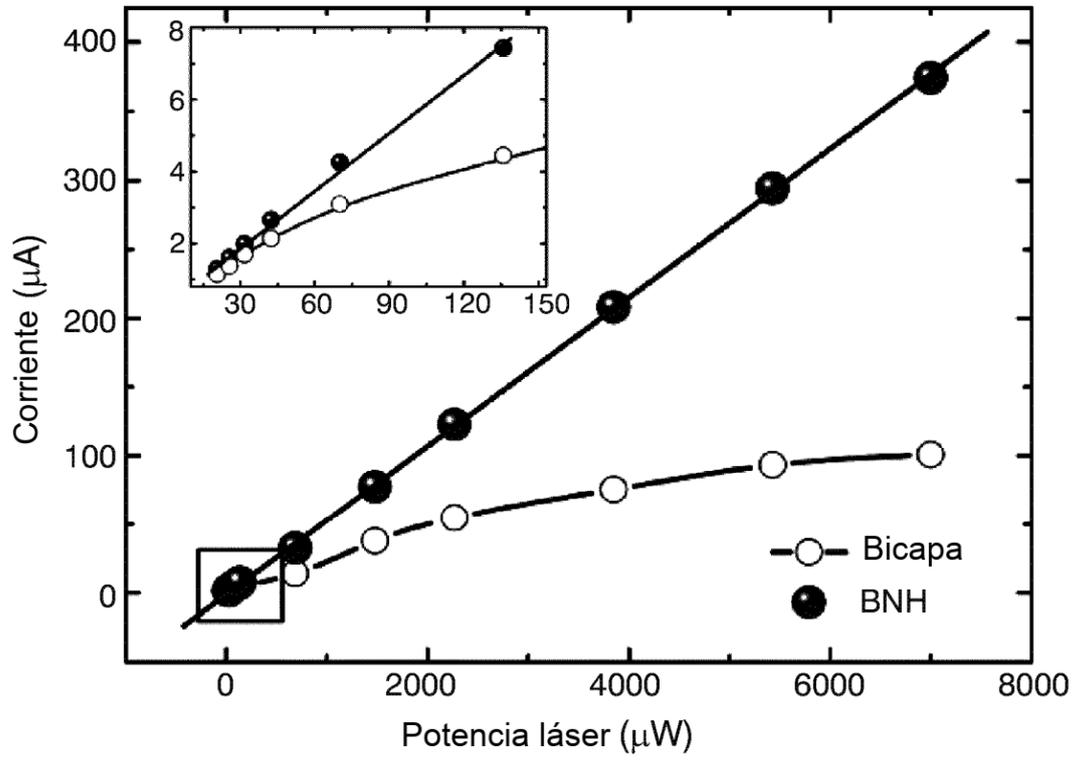


FIG. 6A

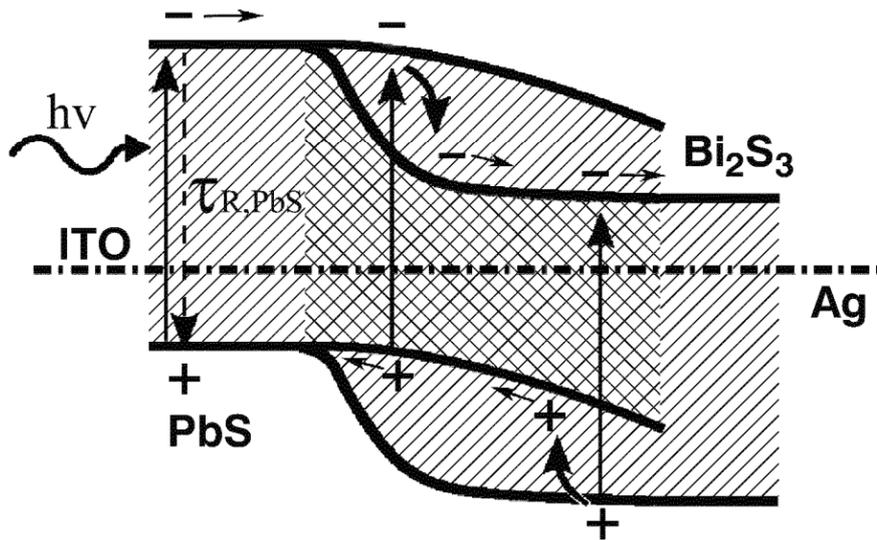


FIG. 6B

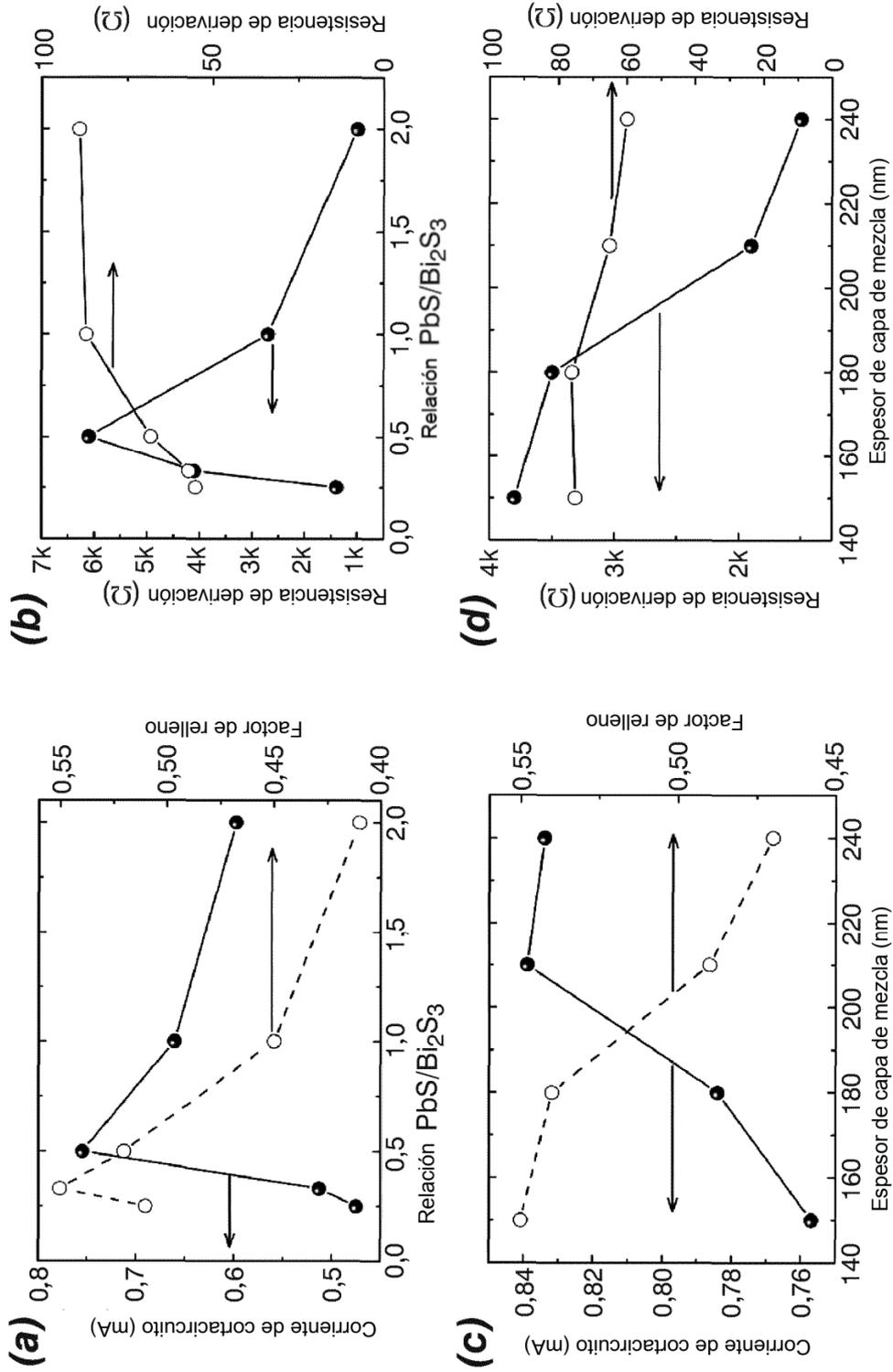


FIG. 7

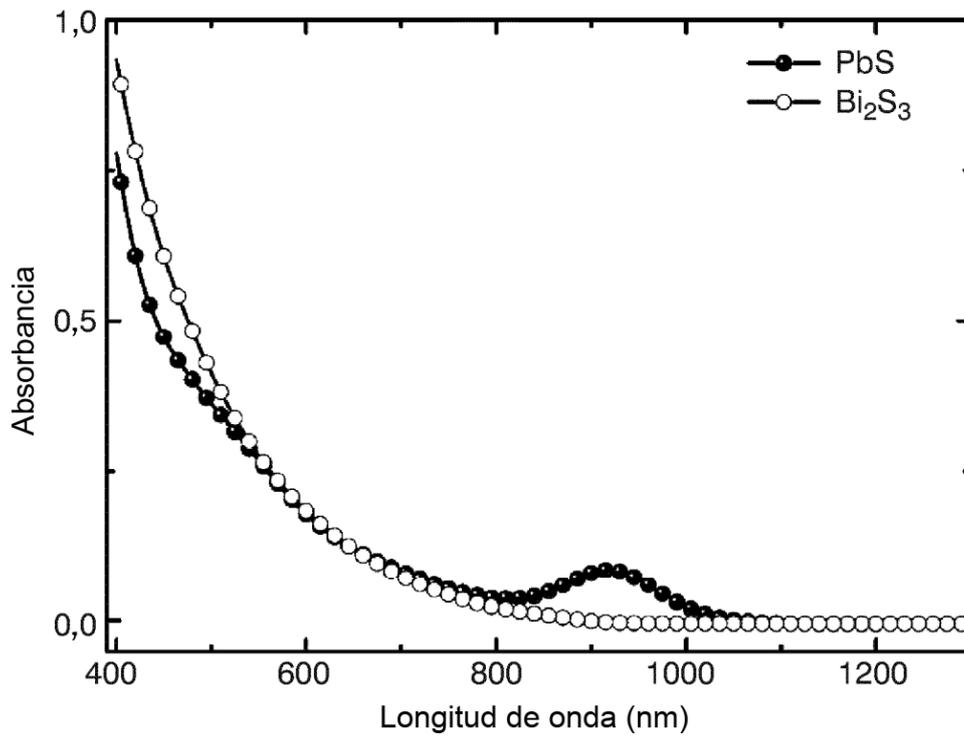


FIG. 8A

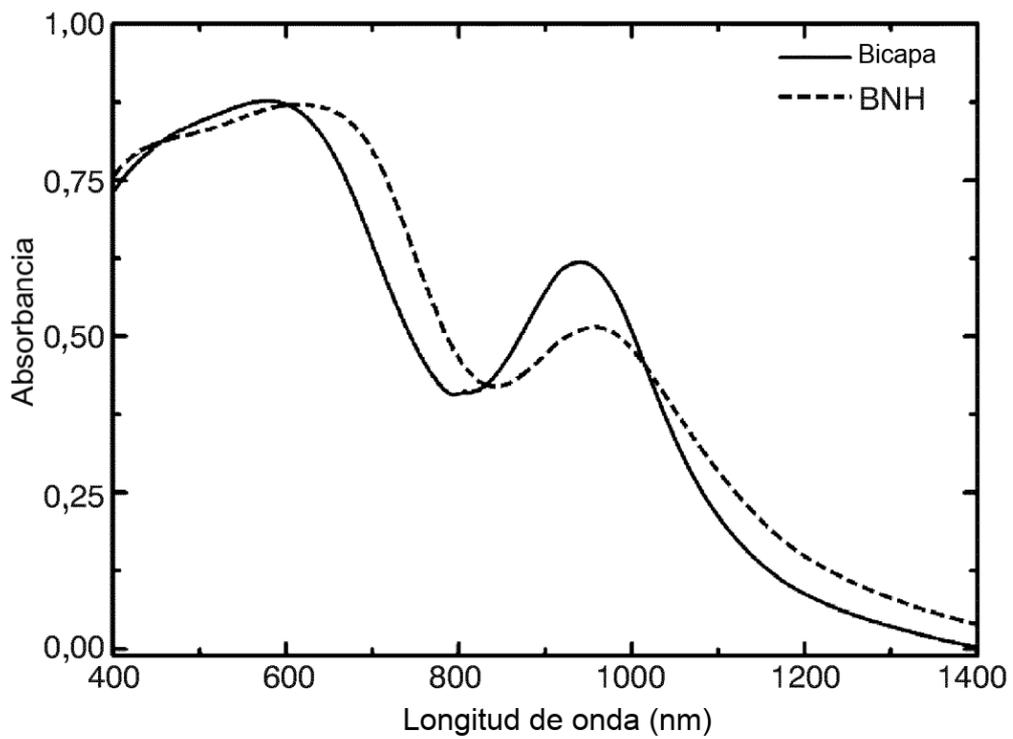


FIG. 8B

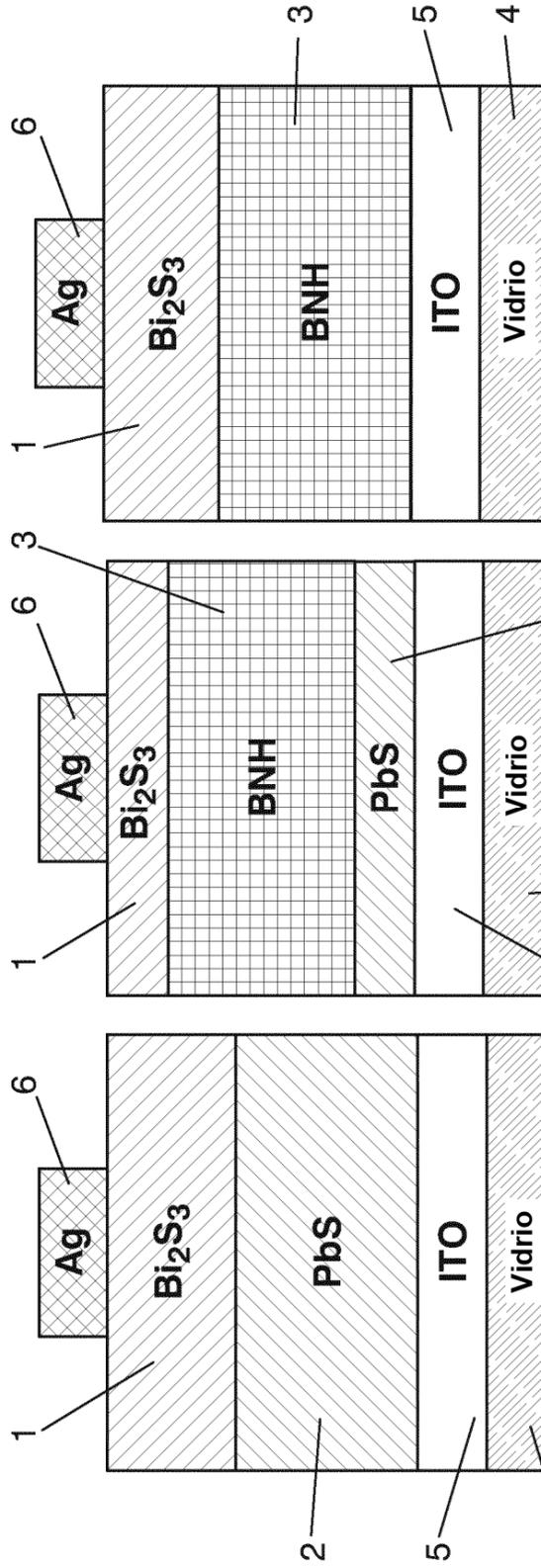


FIG. 9A

FIG. 9B

FIG. 9C

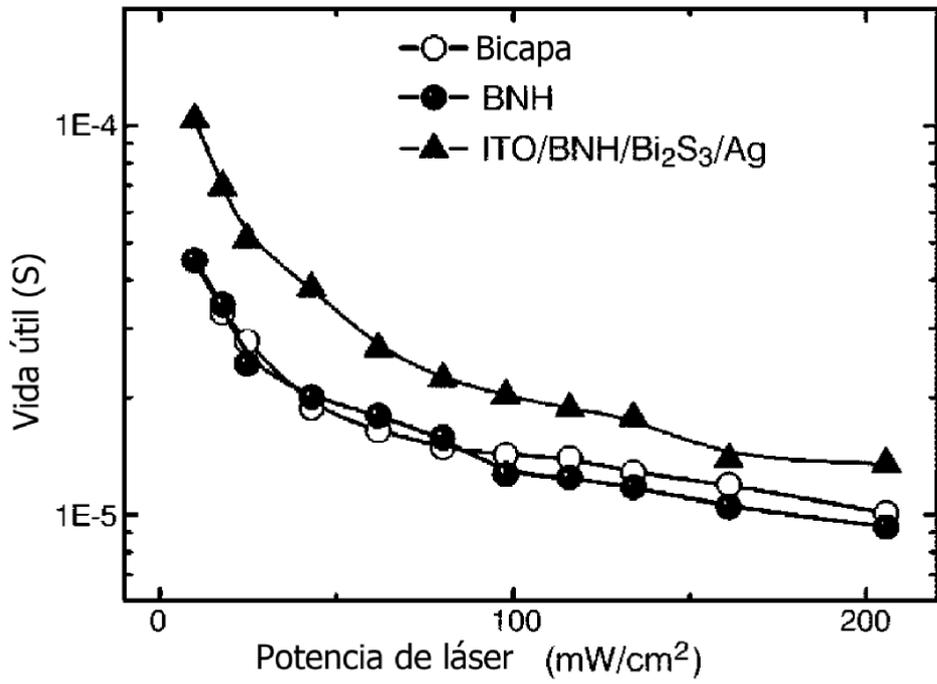


FIG. 9D

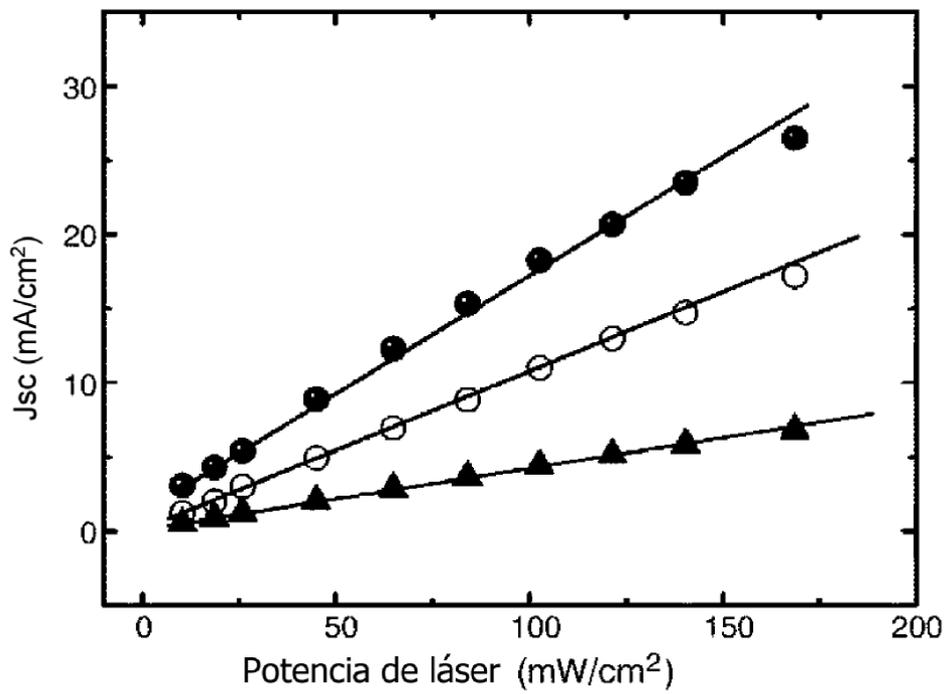


FIG. 9E

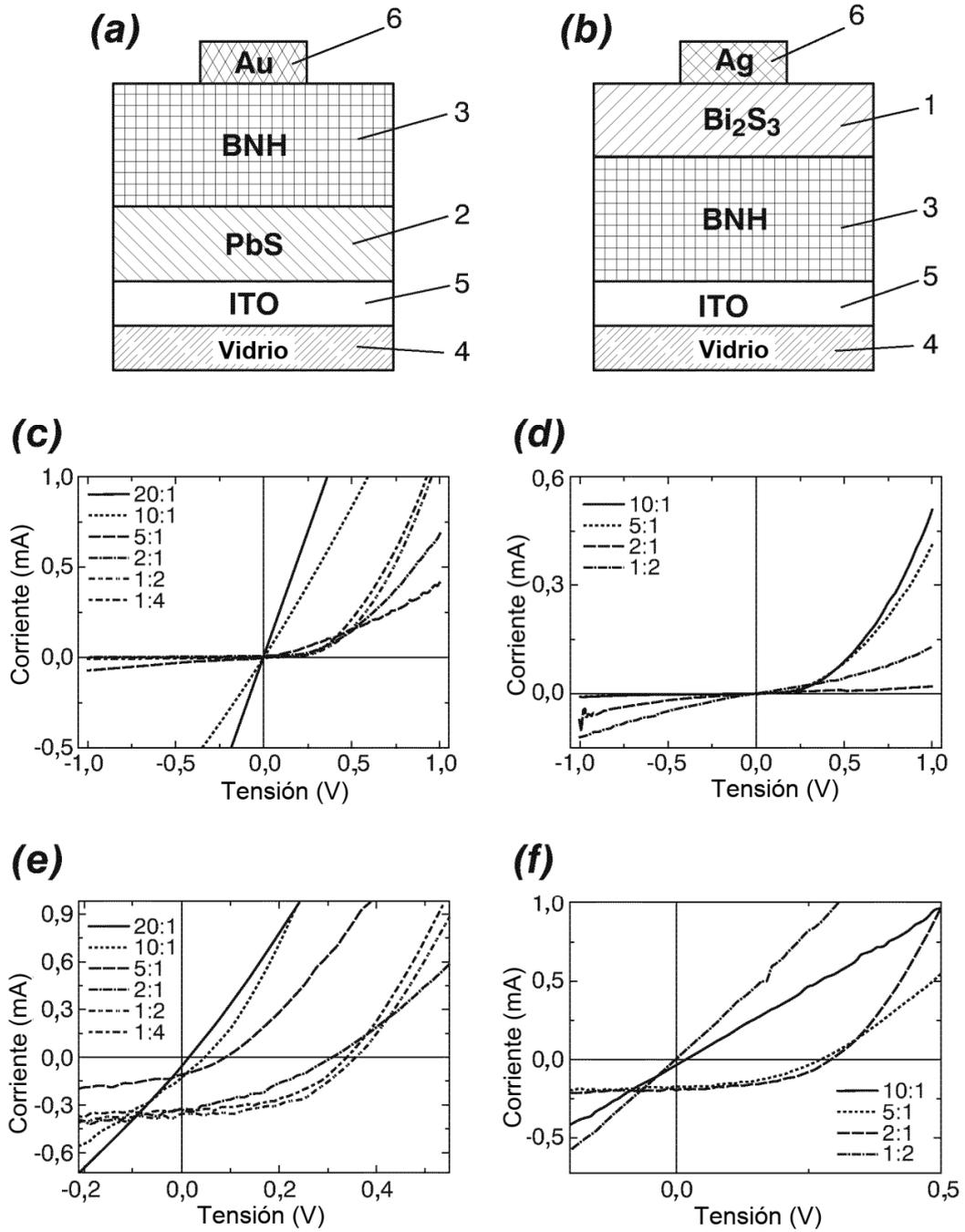


FIG. 10

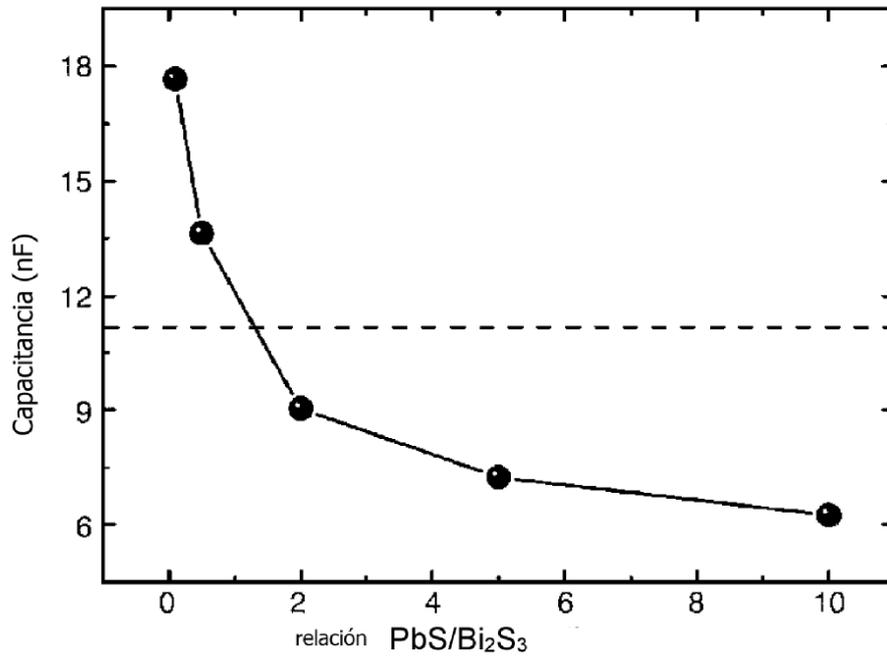


FIG. 11

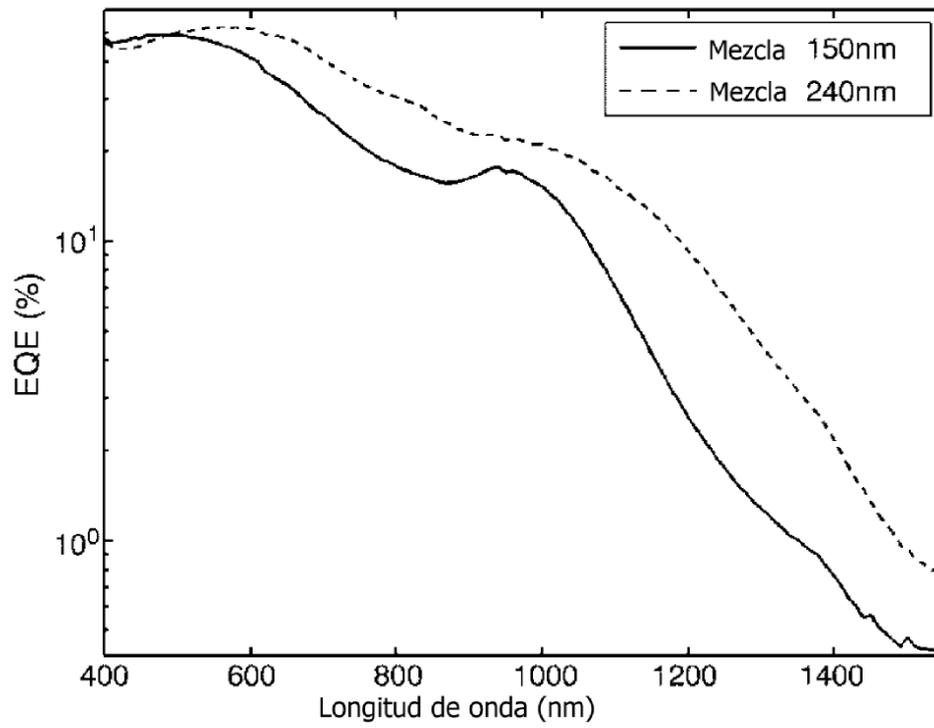


FIG. 12