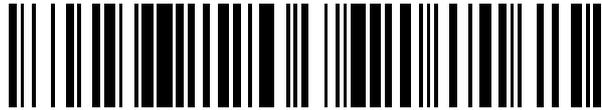


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 752**

21 Número de solicitud: 201831136

51 Int. Cl.:

**H01L 35/28** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**23.11.2018**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**25.05.2020**

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)**

**C/ Serrano, 117  
28006 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**PRIETO DE CASTRO, Carlos Andrés y  
MARTÍNEZ PEÑA, José Luis**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

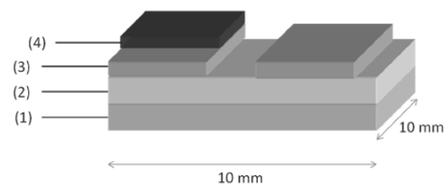
54 Título: **CÉLULA FOTO-TERMOELÉCTRICA PRIMARIA**

57 Resumen:

Célula foto-termoeléctrica primaria.

La presente invención se refiere a una célula foto-termoeléctrica primaria componente de un generador termoeléctrico que comprende una lámina de material termoeléctrico y un recubrimiento espectralmente selectivo a la luz visible e infrarroja dicho recubrimiento configurado para calentar localmente la lámina de material termoeléctrico. Por tanto, la presente invención se puede encuadrar en el sector industrial de energía, concretamente en el área de la conversión de energía térmica en electricidad.

FIG. 1



## DESCRIPCIÓN

### Célula foto-termoeléctrica primaria

5 La presente invención se refiere a una célula foto-termoeléctrica primaria componente de un generador termoeléctrico que comprende una lámina de material termoeléctrico y un recubrimiento espectralmente selectivo a la luz visible e infrarroja, dicho recubrimiento configurado para calentar localmente la lámina de material termoeléctrico.

10

Por tanto, la presente invención se puede encuadrar en el sector industrial de energía, concretamente en el área de la conversión de energía térmica en electricidad.

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

Los materiales termoeléctricos se proponen habitualmente como parte de dispositivos susceptibles de ser utilizados para la conversión de energía térmica en electricidad, al utilizar para la generación directa de electricidad, el calor residual que se produce indeseadamente en máquinas o circuitos eléctricos. En este sentido, los materiales termoeléctricos también juegan un papel importante en células solares híbridas con etapa fotovoltaica y termoeléctrica [Energy Environ. Sci. 4, 3676 (2011); J. Appl. Phys. 118, 115104 (2015)] para el aprovechamiento del calentamiento del dispositivo, en las que el material termoeléctrico tiene dimensiones macroscópicas en forma de monocristal o cerámica texturada.

25

La mayoría de los materiales termoeléctricos son anisótropos, lo que implica direcciones cristalográficas más eficientes para la generación termoeléctrica; además, los monocristales o cerámicas fuertemente texturadas en la orientación adecuada respecto al gradiente térmico resultan más eficientes que las cerámicas isotropas. Sin embargo, la obtención de monocristales o de cerámicas fuertemente texturadas y de grandes dimensiones es difícil, costosa e incluso a veces no es posible. Por este motivo, la utilización de láminas delgadas de materiales termoeléctricos, con propiedades anisótropas similares a los monocristales, resulta especialmente interesante para algunas aplicaciones.

35

Con respecto al funcionamiento de los dispositivos susceptibles de ser utilizados para la conversión de energía solar en electricidad, la entrada (en inglés "input") es luz visible, o en general, radiación solar, y la salida (en inglés "output") es energía eléctrica, es decir, que generan electricidad con la mera exposición al sol. Los  
5 dispositivos más conocidos son las células fotovoltaicas que utilizan uniones de dos semiconductores de tipos p y n (debido a que sus portadores de carga son huecos o electrones, respectivamente) denominadas uniones p-n. Estas células utilizan la energía de los fotones para promocionar la energía de electrones del semiconductor p para que de esta manera puedan salir del dispositivo por el semiconductor n,  
10 generando una corriente eléctrica externa. Por otro lado, es bien conocido que la manera trivial de utilizar la energía solar es calentar objetos expuestos al Sol, de esta forma en las centrales termosolares se utiliza el calentamiento de un fluido caloportador para conseguir el vapor de agua capaz de mover una turbina generadora de electricidad. Sin embargo, estos sistemas presentan algunas desventajas. Las células  
15 fotovoltaicas deben ser fabricadas mediante una sofisticada tecnología para conseguir uniones p-n libres de defectos y, por otro lado, su eficiencia se reduce al aumentar la temperatura lo que ocurre necesariamente al ser expuestas al Sol. En cuanto a la generación termosolar de electricidad, se debe tener en cuenta que solo resultan viables centrales solares complejas de producción de energía a gran escala.

20

Por tanto, son necesarios nuevos desarrollos para mejorar la conversión de energía térmica en electricidad.

## **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

25

La presente invención se refiere a una célula foto-termoeléctrica o generador termoeléctrico solar, que convierte la luz visible (como por ejemplo la proveniente de la radiación solar) en energía eléctrica o electricidad. La célula foto-termoeléctrica de la presente invención es una estructura laminar que comprende una lámina de material  
30 termoeléctrico y un recubrimiento espectralmente selectivo a la luz visible e infrarrojo dicho recubrimiento configurado para calentar localmente la lámina de material termoeléctrico. El transporte de carga se realiza en direcciones contenidas en el plano de las láminas que forman el generador, lo que resulta adecuado por la frecuente anisotropía de los materiales termoeléctricos y también para la generación del  
35 necesario gradiente de temperatura. En otras palabras, se establece una diferencia de

temperatura en las direcciones laterales de la estructura laminar sin perder eficiencia energética. El funcionamiento con generación de carga eléctrica en el plano de la estructura laminar implica que la presencia de alguna imperfección en la fabricación del material termoeléctrico o del recubrimiento espectralmente selectivo a la luz visible e infrarroja, que no impide el correcto funcionamiento de la célula foto-termoeléctrica; al contrario de lo que ocurre en células fotovoltaicas, cuya generación de carga eléctrica se realiza generalmente en la dirección perpendicular al plano.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una célula foto-termoeléctrica primaria para la generación de electricidad, caracterizado por que comprende:

- un sustrato aislante eléctrico de grosor mayor que 0,2 mm,
- una lámina de material termoeléctrico, que cubre completamente el sustrato, con un valor del coeficiente Seebeck mayor de  $100 \mu\text{V/K}$  y un factor de potencia termoeléctrico mayor de  $200 \mu\text{W/mK}^2$ , de grosor de entre 50 nm y 10  $\mu\text{m}$ ,
- al menos dos láminas metálicas separadas entre sí por al menos 10 nm, configuradas para actuar como electrodos y recubrir en tramos alternos la lámina de material termoeléctrico,
- al menos un recubrimiento espectralmente selectivo a la luz visible e infrarroja, estable al aire y a temperaturas de hasta  $300^\circ \text{C}$ , en forma de lámina de grosor de entre 50 nm y 500 nm, recubriendo una de las láminas metálicas, y configurado para calentar localmente la lámina de material termoeléctrico.

En la presente invención el sustrato debe ser aislante eléctrico y, preferentemente, con baja conductividad térmica.

En una realización preferida de la célula foto-termoeléctrica primaria de la presente invención, el sustrato se selecciona de entre óxido de circonio estabilizado por ytrio (YSZ), óxido de aluminio y óxido de silicio.

El recubrimiento espectralmente selectivo de la presente invención tiene como finalidad conseguir el calentamiento local en las zonas del material termoeléctrico sobre las que se encuentra directa o indirectamente a través de una lámina metálica.

El material termoeléctrico de la presente invención tiene como finalidad generar

corriente eléctrica, debida a efecto Seebeck, gracias a los gradientes de temperatura conseguidos localmente en las zonas con recubrimiento selectivo a la luz visible e infrarroja.

- 5 La lámina de material termoeléctrico debe estar compuesta por materiales estables a temperaturas de hasta 300 °C que exhiban un valor de coeficiente Seebeck mayor de 100  $\mu\text{V/K}$  y un factor de potencia termoeléctrico superior a 200  $\mu\text{W/mK}^2$ .

10 En una realización preferida de la célula foto-termoeléctrica primaria de la presente invención, la lámina de material termoeléctrico se selecciona de entre  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ ,  $\text{CaMnO}_3$  y  $\text{CrN}$ .

En otra realización preferida de la célula foto-termoeléctrica de la presente invención, el recubrimiento comprende:

- 15 • una estructura absorbente en el UV-Vis con un grosor de entre 40 nm y 200 nm, que comprende al menos una película principal de absorción con un grosor de entre 20 nm y 70 nm, y una película secundaria de absorción con un grosor de entre 10 nm y 70 nm.,
- 20 ○ en el que cada película está hecha con un compuesto híbrido de siliciuro-nitruro que comprende al menos un siliciuro metálico seleccionado de un grupo que consiste en  $\text{MoSi}_x$ ,  $\text{WSi}_x$ ,  $\text{ZrSi}_x$ ,  $\text{TiSi}_x$ ,  $\text{CrSi}_x$  o cualquier aleación del mismo, en el que x varía entre 1 y 2; y una cerámica que comprende un nitruro de un metal seleccionado de entre Si, Al, Cr o una mezcla de los mismos, preferiblemente un híbrido de siliciuro-nitruro de  $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ ;
- 25 ○ en el que la película principal de absorción tiene una fracción de siliciuro metálico más alta en volumen que la película secundaria de absorción, y
- 30 ○ en el que la película principal de absorción está recubriendo el sustrato,
- y una capa principal dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis con un grosor de entre 30 nm y 70 nm, que recubre la capa absorbente en el UV-Vis y está formada por  $\text{Al}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Si}_x\text{O}_y$  o  $\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_y$ , en la que la relación y/x varía entre 1 y 2, preferiblemente  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

35

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

10 FIG. 1. Esquema del prototipo fabricado: (1) sustrato aislante eléctrico de óxido de circonio estabilizado con itrio, (2) lámina termoeléctrica de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , (3) electrodos de plata, (4) recubrimiento multicapa espectralmente selectivo a la luz visible e infrarroja formado por  $\text{MoSi}_2$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  como absorbente y  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  como capa antireflectante.

15 FIG. 2. Temperaturas alcanzadas en ambos electrodos del dispositivo (líneas negra gruesa y gris fina) y diferencia entre ellas (línea con círculos) a lo largo de dos ciclos de luz/oscuridad obtenidos con la iluminación del dispositivo con una lámpara LED comercial de 7 W de consumo eléctrico.

20 FIG. 3. Voltajes obtenidos por los dos canales (chromel y alumel) del termopar (líneas negra gruesa y gris fina) y diferencia entre ellos (línea con aspas). Esta pequeña diferencia es debida al coeficiente intrínseco de los materiales de los que está formado cada hilo del termopar.

25 FIG. 4. Temperaturas obtenidas en ambos lados del dispositivo (líneas negra gruesa y gris fina) y diferencia entre ellas (línea con aspas), correspondientes a un experimento con iluminación solar directa sin ningún tipo de concentración óptica.

30 FIG. 5. Voltajes obtenidos por los dos canales (chromel y alumel) del termopar (líneas negra gruesa y gris fina) correspondientes a un experimento con iluminación solar directa sin ningún tipo de concentración óptica.

### **EJEMPLOS**

35 A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los

inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

La fabricación del dispositivo se llevó a cabo mediante el depósito de cada una de las láminas que forman el dispositivo por la técnica de pulverización catódica y en los que  
5 la definición de sus contornos se realizó mediante fotolitografía convencional en la sala blanca del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Véase Figura 1.

10 Siguiendo el esquema de la Figura 1, el sustrato seleccionado fue óxido de ytrio estabilizado con circonio, el material termoeléctrico  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

La Fig. 1 presenta el esquema del prototipo fabricado con los elementos siguientes:

- sustrato de óxido circonio estabilizado por ytrio (YSZ) de área  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  y 0,5 mm de grosor
- 15 • lámina termoeléctrica de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  de 120 nm de grosor se depositó mediante pulverización catódica utilizando como material de partida una cerámica de este mismo material preparada por el método de reacción en estado sólido utilizando una mezcla de óxidos comerciales de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  calcinados a 900 °C y posteriormente prensados uniaxialmente con 50 MPa y sinterizados  
20 en aire a 900 °C. El depósito se realizó sobre el sustrato de YSZ a una temperatura de 700 °C utilizando una mezcla de gas  $\text{Ar-O}_2$  (80-20%) a una presión de  $7 \times 10^{-3}$  mbar. Después del depósito, se llevó a cabo un tratamiento de recocido "in situ" a 800 °C durante 1 hora en una atmósfera de  $\text{O}_2$  de 2 mbar;
- 25 • electrodos de plata de 100 nm de grosor se depositaron por pulverización con Ar a  $9 \times 10^{-3}$  mbar. Después del depósito, la superficie de la capa de plata se pasivó en la cámara haciendo fluir oxígeno para alcanzar una presión de  $5 \times 10^{-2}$  mbar.
- 30 • recubrimiento espectralmente selectivo (SSC) formado por dos capas de absorbedor de luz visible compuesto por  $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  con capa antireflectante de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{Al}_2\text{O}_3$ , todas ellas depositadas sobre uno de los electrodos metálicos. El absorbedor de  $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  se preparó mediante el depósito sucesivo de estratos de  $\text{MoSi}_2$  y  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Las capas de  $\text{MoSi}_2$  se obtuvieron por co-pulverización de Si y Mo utilizando Ar como gas de pulverización a  $7 \times 10^{-3}$   
35 mbar. La estequiometría de Mo-Si deseada se obtuvo con una relación 0,3 de

potencias aplicadas, respectivamente. Las capas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se depositaron mediante pulverización de Si usando  $\text{N}_2$  a una presión de  $7 \times 10^{-3}$  mbar como gas reactivo. El contenido de  $\text{MoSi}_2$  en el sistema híbrido o factor de llenado requerido se consiguió ajustando el grosor relativo de los estratos de  $\text{MoSi}_2$  y  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (en el presente ejemplo la capa absorbente está formada por dos películas, cada una de ellas con grosor de 55 nm, la primera con factor de llenado del 50 % y sobre ella depositada una segunda película con factor de llenado del 15 %). La capa antireflectante está formada por dos películas, una primera de 20 nm de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  preparada en las condiciones descritas anteriormente y una segunda de 40 nm de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositada sobre la primera, preparada por pulverización de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizando Ar a una presión de  $7 \times 10^{-3}$  mbar.

Es interesante notar que, para la caracterización de este dispositivo, concretamente para la medida del voltaje generado se han utilizado los hilos de los termopares necesarios para medir las temperaturas en el electrodo de plata desnudo y en el electrodo recubierto por la multicapa selectiva. De esta forma es posible medir la diferencia de temperaturas alcanzada en ambos lados del termoeléctrico como se muestra en la Fig. 2.

En la Fig. 3 se muestra el voltaje obtenido en los dos canales del termopar (chromel y alumel) en el experimento correspondiente a la Fig. 2. Se puede ver que el voltaje medido es ligeramente superior cuando se hace por los hilos de alumel, lo que es debido a que se suma la señal que viene de la lámina termoeléctrica con el efecto Seebeck intrínseco del alumel mientras que la señal medida con los hilos de chromel es algo menor porque el chromel tiene coeficiente Seebeck negativo. Esta diferencia resulta nula durante el tiempo correspondiente a oscuridad debido a que las temperaturas se igualan.

En las Figuras 4 y 5 se muestran los resultados obtenidos en un experimento análogo al anterior cuando la célula se coloca bajo iluminación solar. Resulta interesante señalar que los datos revelan unos voltajes mucho más grandes que en el experimento de laboratorio, lo que indica que la diferencia de temperaturas alcanzada resulta mucho mayor con iluminación solar.

35

En todos los experimentos, las temperaturas y sus diferencias están medidas por termopares que se encuentran debajo de una cubierta de apantallamiento (en inglés “shielding”) para que la radiación no incremente directamente su temperatura. Esta cubierta, además, soporta la muestra, por lo que, todo indica que las diferencias de temperatura medidas resultan considerablemente menores que las que verdaderamente hay entre las partes irradiadas por un efecto de puente térmico debido al soporte necesario para el control del experimento que, sin embargo, no es necesario en la aplicación ya que se puede prescindir de los termopares y sustituirlos simplemente por un hilo de cobre para extraer la corriente generada. En resumen, desde el punto de vista de la aplicación, los datos relevantes son los voltajes obtenidos por la mera exposición del dispositivo a la luz solar.

*Datos comparativos*

Los datos reportados en muestras análogas a las utilizadas en el dispositivo presentan valores del coeficiente Seebeck (S) comprendidos en el rango 120 - 200  $\mu\text{V/K}$  ["Thermoelectric Functionality of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Epitaxial Thin Films on Yttria-Stabilized Zirconia Crystalline Substrate" J. Alloys & Compounds 710, 151-158 (2017)].

Tomando un coeficiente Seebeck promedio  $S = 140 \mu\text{V/K}$  para las temperaturas alcanzadas, los 500  $\mu\text{V}$  obtenidos en el experimento del ejemplo de la presente invención, se puede establecer que la diferencia de temperatura entre las zonas activas del dispositivo es de aproximadamente de 4 K.

Una vez demostrada la generación de voltaje Seebeck en el dispositivo, se puede realizar el cálculo de la eficiencia solar de la siguiente manera, utilizando el factor de potencia termoeléctrico definido como  $\text{PF} = S^2/\rho$  (siendo  $\rho$  la resistividad del material).

Con los datos reportados para el material termoeléctrico utilizado ["Thermoelectric Functionality of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Epitaxial Thin Films on Yttria-Stabilized Zirconia Crystalline Substrate" J. Alloys & Compounds 710, 151-158 (2017)] se tiene un valor de  $\text{PF} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ . Es decir, que con una diferencia de aproximadamente 4 K y con la distancia promedio de 5 mm que hay en el dispositivo entre los focos caliente y frío se tiene una potencia de salida de

$$W_{\text{salida}} = 5 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2} \times 5 \times 10^{-3} \text{ m} \times (4 \text{ K})^2 = 4 \times 10^{-6} \text{ W} = 4 \mu\text{W}$$

Por otro lado, la potencia recibida para un día de invierno (14/11/2017) en la latitud correspondiente a Madrid (y con la muestra no orientada exactamente hacia el Sol), se puede evaluar en  $100 \text{ Wm}^{-2}$  (un valor óptimo de  $890 \text{ Wm}^{-2}$  se obtendría mediante la integral extendida a todo el espectro UV-Vis-IR del espectro de referencia de irradiación solar AM1,5) recogida en el área del recubrimiento selectivo (aprox.  $4,5 \times 8 \text{ mm}^2 = 36 \text{ mm}^2$ )

$$W_{\text{recibida}} = 1 \times 10^2 \text{ W m}^{-2} \times 3,6 \times 10^{-5} \text{ m}^2 = 3,6 \times 10^{-3} \text{ W} = 3,6 \text{ mW}$$

Con estos valores la eficiencia resulta:

$$10 \quad \eta = W_{\text{salida}} / W_{\text{recibida}} = 1,1 \times 10^{-3} \sim 0,11 \%$$

## REIVINDICACIONES

1. Una célula foto-termoeléctrica primaria para la generación de electricidad caracterizada por que comprende
- 5
- un sustrato aislante eléctrico de grosor mayor que 0,2 mm,
  - una lámina de material termoeléctrico, que cubre completamente el sustrato, con un valor del coeficiente Seebeck mayor de  $100 \mu\text{V/K}$  y un factor de potencia termoeléctrico superior a  $200 \mu\text{W/mK}^2$  de grosor de entre 50 nm y 10  $\mu\text{m}$ ,
- 10
- al menos dos láminas metálicas separadas entre sí por al menos 10 nm, configuradas para actuar como electrodos y recubrir en tramos alternos la lámina de material termoeléctrico,
  - al menos un recubrimiento espectralmente selectivo a la luz visible e infrarroja, estable al aire y a temperaturas de hasta  $300^\circ \text{C}$ , en forma de
- 15
- lámina de grosor de entre 50 nm y 500 nm, recubriendo una de las láminas metálicas, y configurado para calentar localmente la lámina de material termoeléctrico.
2. La célula foto-termoeléctrica primaria según la reivindicación 1, donde el sustrato se
- 20
- selecciona de entre óxido de circonio estabilizado por ytrio (YSZ), óxido de aluminio y óxido de silicio.
3. La célula foto-termoeléctrica primaria según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la lámina de material termoeléctrico se selecciona de entre  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,
- 25
- $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ ,  $\text{CaMnO}_3$  y  $\text{CrN}$ .
4. La célula foto-termoeléctrica primaria según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el recubrimiento comprende:
- una estructura absorbente en el UV-Vis con un grosor de entre 40 nm y 200 nm que comprende al menos una película principal de absorción con un grosor de
- 30
- entre 20 nm y 70 nm y una película secundaria de absorción un grosor de entre 10 nm y 70 nm
- o en el que cada película está hecha con un compuesto híbrido de siliciuro-nitruro que comprende al menos un siliciuro metálico
- 35
- seleccionado de un grupo que consiste en  $\text{MoSix}$ ,  $\text{WSix}$ ,  $\text{ZrSix}$ ,  $\text{TiSix}$ ,

- CrSi<sub>x</sub> o cualquier aleación del mismo, en el que x varía entre 1 y 2; y una cerámica que comprende un nitruro de un metal seleccionado de entre Si, Al, Cr o una mezcla de los mismos,
- 5
- en el que la película principal de absorción tiene una fracción de siliciuro metálico más alta en volumen que la película secundaria de absorción, y
  - en el que la película principal de absorción está recubriendo el sustrato,
- 10
- y una capa principal dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis con un grosor de entre 30 nm y 70 nm, que recubre la capa absorbente en el UV-Vis y está formada por Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub> o Al<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub>, en la que la relación y/x varía entre 1 y 2.

FIG. 1

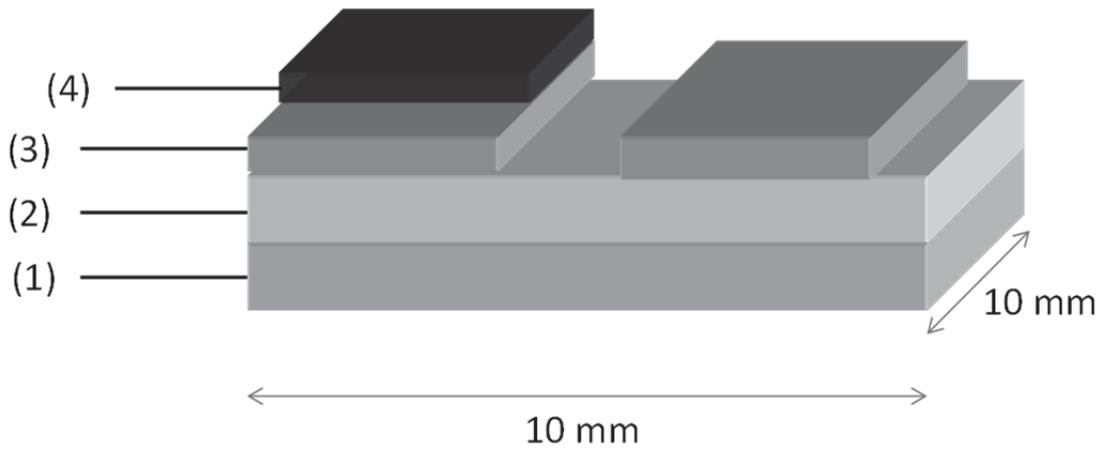


FIG. 2

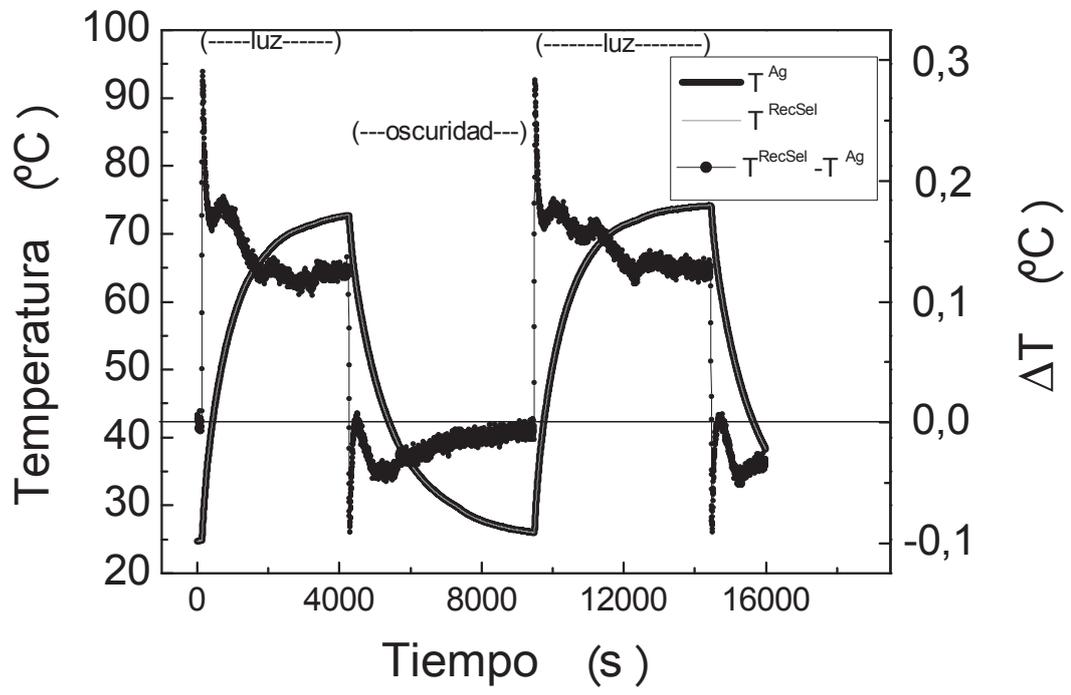


FIG. 3

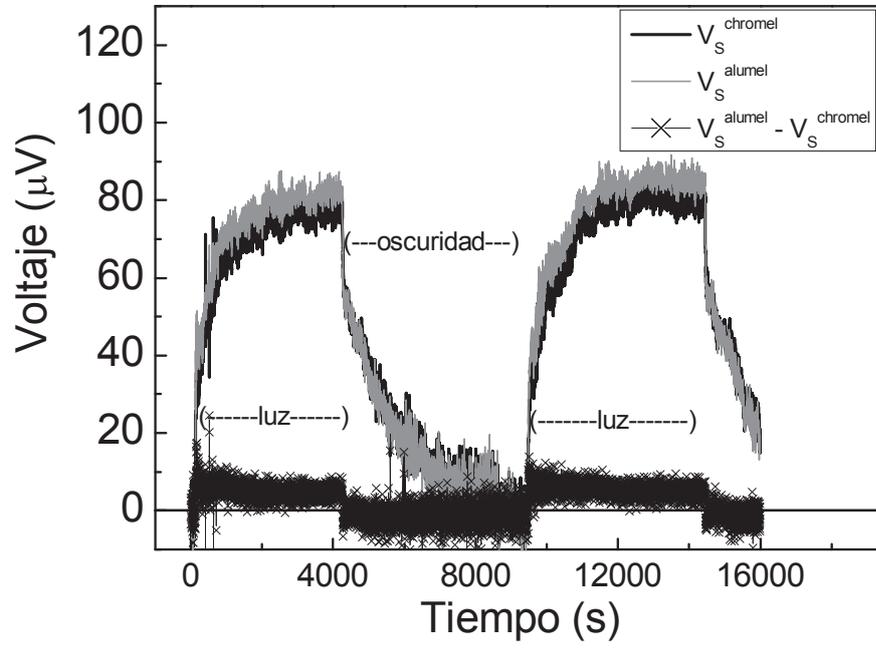


FIG. 4

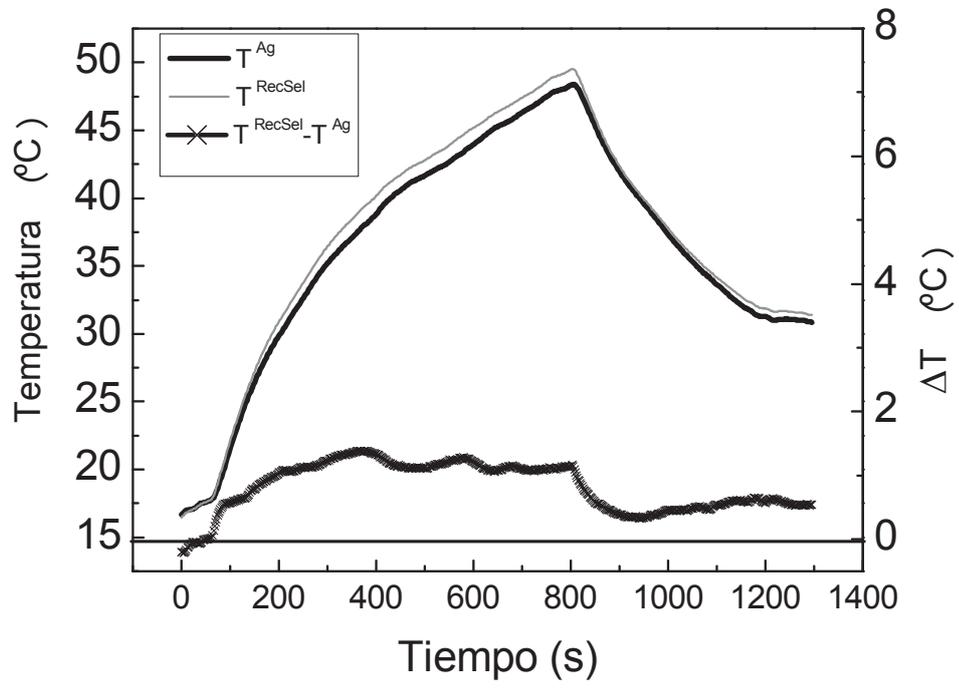
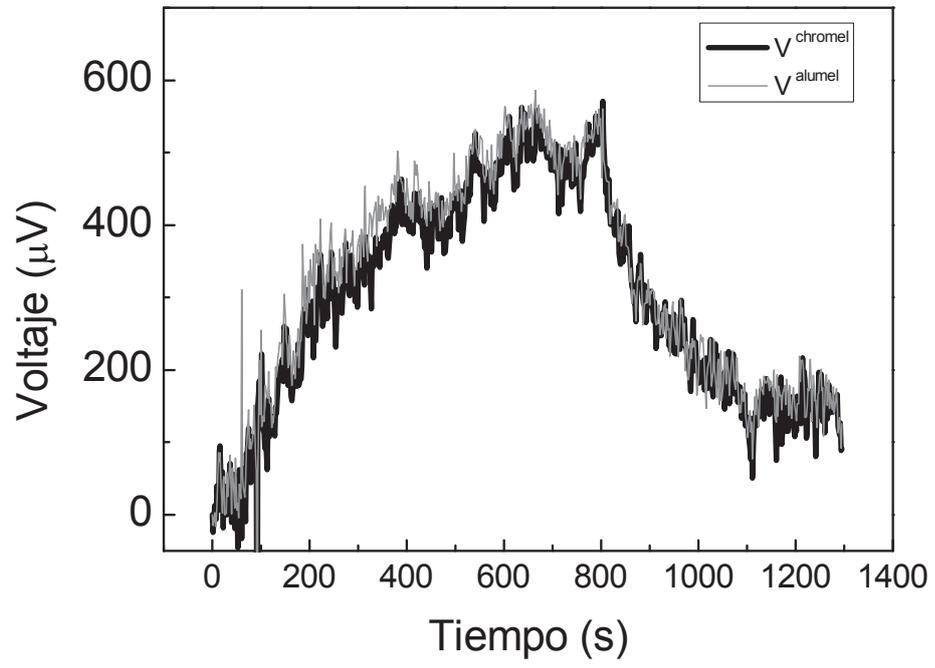


FIG. 5.





- ②① N.º solicitud: 201831136  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 23.11.2018  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **H01L35/28** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X Y	CN 108807655 A ((UNIV XIAMEN) 13/11/2018, Todo el documento	1 2-4
X Y	CN 105355772 A (CHINESE ACAD INST CHEMISTRY) 24/02/2016, Todo el documento	1 2-4
Y	US 2018287038 A1 (TDK CORP) 04/10/2018, Párrafo [0025]	2
Y	US 2018130936 A1 (UNIV UTAH RES FOUND) 10/05/2018, Párrafo [0057]	3
Y	US 2014144426 A1 (CESPEDES MONTOYA EVA MARIA et al) 29/05/2014, Párrafos [0044]-[0049]; figura 1	4

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia  
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría  
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita  
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud  
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
10.05.2019

Examinador  
L. J. García Aparicio

Página  
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, INSPEC, XPESP, XIEEE