

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intelectual  
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2011/004036 A1**

(43) Fecha de publicación internacional  
13 de enero de 2011 (13.01.2011)

PCT

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:  
*C01B 33/00* (2006.01) *H01L 31/0256* (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/ES2010/000282
- (22) Fecha de presentación internacional:  
30 de junio de 2010 (30.06.2010)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:  
P200930433 9 de julio de 2009 (09.07.2009) ES
- (71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US): **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID** [ES/ES]; Calle Ramiro de Maeztu, 7, OTRI - Vicerrectorado de Investigación, Universidad Politécnica de Madrid, E-28040 Madrid (ES). **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES]; Calle Serrano, 142, E-28006 Madrid (ES).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **WAHNON BENARROCH, Perla** [ES/ES]; Calle Ramiro de Maeztu, 7, OTRI - Vicerrectorado de Investigación, Universidad Politécnica de Madrid, E-28040 Madrid (ES). **PALACIOS CLEMENTE, Pablo** [ES/ES]; Calle Ramiro de Maeztu, 7, OTRI - Vicerrectorado de Investigación, Universidad Politécnica de Madrid, E-28040 Madrid (ES). **CONESA CEGARRA, José Carlos** [ES/ES]; Calle Serrano, 142, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, E-28006 Madrid (ES).
- (74) Representante común: **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID**; Calle Ramiro de Maeztu, 7, OTRI - Vicerrectorado de Investigación, Universidad Politécnica de Madrid, E-28040 Madrid (ES).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publicada:  
— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: INTERMEDIATE-BAND SILICON MATERIALS

(54) Título : MATERIALES DE SILICIO DE BANDA INTERMEDIA

(57) Abstract: Intermediate-band silicon material that comprises a variety of silicon, such as a clathrate, whether amorphous or nanostructured type, the bandgap of which is increased to a value in the range between 1.7 and 2.5 eV, and wherein the intermediate band is formed by means of the interstitial or substitutional inclusion, in said variety of silicon, of light transition elements selected from Groups 4-11 of the Periodic Table, which provide partially occupied electronic bands within the bandgap such that an intermediate band is formed in said variety of silicon, thereby constituting a material for use as a light absorbent in photovoltaic conversion devices, as a light absorbent in photocatalytic or photoelectrochemical systems, for photon up-conversion or down-conversion applications or for applications in spintronics or in radiation-detection devices.

(57) Resumen: Material de silicio de banda intermedia que comprende una variedad de silicio, tal como las de tipo clatrato, amorfo o nanoestructurado, cuyo ancho de banda prohibida, también llamado bandgap, está aumentado hasta alcanzar un valor en el rango entre 1.7 y 2.5 eV, y en el que la banda intermedia se forma mediante la inclusión intersticial o sustitucional, en dicha variedad de silicio, de elementos de transición ligeros, seleccionados de los grupos 4-11 de la tabla periódica, que aportan bandas electrónicas parcialmente ocupadas situadas dentro del bandgap de manera que se forma en dicha variedad de silicio una banda intermedia, constituyendo así un material para ser utilizado como absorbente de luz en dispositivos de conversión fotovoltaica, como absorbente de luz en sistemas fotocatalíticos o fotoelectroquímicos, para aplicaciones de conversión fotónica "hacia arriba" o "hacia abajo" (up-conversion o down-conversion) o para aplicaciones en espintrónica o en dispositivos de detección de radiación.



WO 2011/004036 A1

## MATERIALES DE SILICIO DE BANDA INTERMEDIA

### SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se refiere a nuevos materiales derivados del silicio  
5 que pueden funcionar como materiales de banda intermedia eficaces en  
aplicaciones fotónicas. Por tanto, la invención se encuentra dentro del sector de  
los nuevos materiales, mientras que su aplicación se ubica principalmente en el  
sector energético, y más concretamente en el de energías renovables, como las  
que usan paneles solares fotovoltaicos o sistemas fotocatalíticos o  
10 fotoelectroquímicos de conversión de energía luminosa; pudiendo ubicarse  
también, secundariamente, en el sector de tecnologías de la información, dentro  
del campo de la fotónica, o en los de industria química y protección ambiental,  
en concreto en las aplicaciones basadas en procesos fotocatalíticos y  
fotoelectroquímicos.

### 15 ESTADO DE LA TÉCNICA

Los dispositivos fotovoltaicos que más se utilizan o desarrollan en el  
estado del arte actual se basan en materiales semiconductores cuya estructura  
electrónica contiene una banda de valencia y una banda de conducción (que, en  
ausencia de defectos o elementos dopantes, están respectivamente llena y vacía  
20 de electrones) separadas por un intervalo de energías prohibidas a los  
electrones (el "bandgap"). En estos materiales la absorción de un fotón con  
energía igual o superior a la anchura del bandgap excita un electrón desde la  
banda de valencia (en la que queda un estado electrónico vacío, llamado hueco)  
a la de conducción, cruzando el bandgap; dichos electrón y hueco,  
25 adecuadamente separados y encaminados, pueden producir corriente y voltaje  
eléctricos con lo que se convierte energía luminosa en energía eléctrica.

Cuando se quiere aprovechar así la luz solar, la eficiencia global de la  
conversión energética está limitada debido a las características espectrales de la  
radiación solar; el límite teórico es del 40.7 % en los dispositivos citados (con un  
30 solo material absorbente de fotones) y se alcanzaría con una anchura de  
bandgap de aprox. 1.1 eV. En la práctica, las células que se suelen comercializar  
hoy, basadas en silicio (en su forma cristalina normal, que tiene también una  
anchura de bandgap de 1.1 eV), alcanzan eficiencias del orden del 20 % o  
menos.

Diversos esquemas se han propuesto para aumentar la eficiencia límite. Por ejemplo, el de células multiunión, que al apilar varias células elementales con distinta anchura de bandgap permiten una absorción optimizada de luz de distinta longitud de onda en cada célula elemental, habiéndose alcanzado  
5 rendimientos del 41% [Fraunhofer ISE, según diversas notas de prensa de 2009]; o la conversión indirecta a través de energía térmica usando emisores cuyo espectro radiante se concentra en un intervalo estrecho de energía adaptado al bandgap de un elemento fotovoltaico normal (células termofotovoltaicas) [T. Coutts; *Renew. Sust. Energy Rev.* 3, 1999, p. 77].

10 Otro esquema propuesto, que es el punto de partida de la presente invención, es el basado en materiales de banda intermedia [A. Luque, A. Martí; *Phys. Rev. Lett.* 78, 1997, p. 5014], utilizando un principio que se esquematiza en la Figura 1. En éstos, además de las citadas bandas de valencia y conducción hay otra que energéticamente no se superpone con ellas sino que se  
15 sitúa entre ambas y puede estar parcialmente ocupada por electrones. Esta banda intermedia permitiría entonces, mediante la absorción de dos fotones con energías inferiores al bandgap básico, llevar un electrón de la banda de valencia a la banda intermedia (produciendo un hueco en la primera) y luego de la banda intermedia a la de conducción, produciendo el mismo resultado final que el que  
20 se puede conseguir absorbiendo un solo fotón con energía superior al bandgap básico. Así puede tenerse, en principio, una eficiencia total mayor que la alcanzable con un semiconductor normal; su valor máximo que puede llegar a ser superior al 63% se obtiene cuando el bandgap principal es de aproximadamente 1.95 o 2.4 eV, según se trabaje con o sin concentración de luz  
25 [(a) A. Luque, A. Martí; *Phys. Rev. Lett.* 78, 1997, p. 5014; (b) A. Martí, D. Fuertes Marrón, A. Luque; *J. Appl. Phys.* 103, 2008, p.073706]. Tales anchuras son pues bastante mayores que la del silicio normal, que como se ha dicho es de 1.1 eV; una célula de banda intermedia necesita pues basarse en un semiconductor que tenga una anchura de bandgap bastante mayor.

30 No se ha determinado aún cuál es la forma más adecuada de obtener un material de banda intermedia con las propiedades necesarias para las aplicaciones fotónicas a que se refiere esta invención. Dos clases genéricas de materiales se han propuesto para ello: los basados en puntos cuánticos, que combinan dos substancias distintas (cada una con una fase cristalina propia) en  
35 un material bifásico específico [A. Martí *et al.*; *Thin Solid Films* 511-512, 2006, p.

638], y los monofásicos, formados por un compuesto homogéneo en el que la banda intermedia resulta de las posiciones de los niveles electrónicos de los elementos que lo forman [A. Luque, A. Martí; Progr. Photovolt. 9, 2001, p. 73].

No son muchos los materiales monofásicos propuestos hasta ahora para  
5 realizar el concepto de banda intermedia en la forma aplicable a células  
fotovoltaicas. Pueden citarse el telururo de zinc y manganeso dopado con  
oxígeno [K.M. Yu *et al.*; J. Appl. Phys. 95, 2004, p. 6232] y ciertos materiales de  
tipo (Ga,As)(N,P) [K.M. Yu *et al.*; Appl. Phys. Lett. 88, 2006, p. 092110]; ambos  
se han obtenido ya experimentalmente, pero sus estructuras de bandas no se  
10 han determinado aún con claridad, ni se ha demostrado que en ellos puedan  
darse simultáneamente y con intensidad comparable las tres transiciones  
electrónicas propias del concepto. Sobre bases teóricas se han propuesto el  
arseniuro, el fosfuro y el nitruro de galio, con sustitución de alguno de sus  
átomos por elementos de transición tales como el Ti y el Cr [a) P. Wahnón, C.  
15 Tablero; Phys. Rev. B 65, 2002, p. 165115. b) P. Wahnón *et al.*; J. Mater. Sci.  
40, 2005, p. 1383. c) P. Palacios *et al.*; Phys. Rev. B 73, 2006, p. 085206. d) C.  
Tablero; Solar En. Mat. Solar Cells 90, 2006, p. 1734], la calcopirita CuGaS<sub>2</sub>  
sustituída con Ti y con Cr [a) P. Palacios *et al.*; Phys. Sta. Sol. (a) 203, 2006, p.  
1395-1401. b) P. Palacios *et al.*; Thin Solid Films 515, 2007, p. 6280.];  
20 semiconductores II-VI dopados con metales de transición [C. Tablero; Solar En.  
Mat. Solar Cells 90, 2006, p. 588], o CuAlO<sub>2</sub> dopado con Cd [M.V. Lalić *et al.*;  
Brazilian J. Phys. 34 2B, 2004, p. 611]. Todos ellos, con cantidades importantes  
de elemento de transición añadido (del orden del 5% o superior). Estos  
materiales no se han preparado aún. También sobre bases teóricas se han  
25 propuesto tioespinelas de indio en que este elemento está presente con  
coordinación octaédrica, sustituyendo en ellas parcialmente átomos de indio por  
vanadio o titanio [P. Palacios *et al.*, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 046403]. Alguno  
de dichos materiales se ha podido preparar experimentalmente, comprobándose  
espectroscópicamente el carácter de material de banda intermedia [R. Lucena *et*  
30 *al.*; Chem. Mater. 20, 2008, p. 5125]. Todos los materiales citados tienen valores  
de bandgap del orden de 2.0 – 2.5 eV, cercanos al que es óptimo para alcanzar  
valores de eficiencia ideal del 60% o superior es, y la banda intermedia se  
genera dentro de ese bandgap mediante la inclusión de un elemento dopante o  
sustituyente.

En cuanto al tipo de compuestos que en esta patente se proponen como punto de partida para formar eventualmente materiales de banda intermedia, cabe decir que desde hace más de 40 años se conocen los clatratos de silicio, formados por redes de átomos de dicho elemento tetraédricamente conectadas y que contienen en su estructura cristalina cavidades poliédricas de entre 20 y 28 vértices dentro de las cuales pueden situarse átomos voluminosos como los alcalinos o alcalinotérreos [J.S. Kasper *et al.*; Science 3704, 1965, p. 1713]. Alguno de ellos se ha preparado en forma prácticamente pura más recientemente, comprobándose que su bandgap es próximo a 1.9 eV [J. Gryko *et al.*; Phys. Rev. B. 62, 2000, p. R7707].

Asimismo es bien conocido hoy que materiales nanoestructurados de silicio en los que las dimensiones de las nanoestructuras (como poros, nanocapas, nanocristales o partículas) son del orden de pocos nanómetros pueden ver su bandgap aumentado hasta valores de 2.0 eV o superiores debido a fenómenos de confinamiento cuántico; igualmente es bien conocido que silicio o aleaciones del mismo con estructura amorfa, con una pequeña cantidad de hidrógeno incluido en ésta, pueden tener también un bandgap ampliado de modo similar.

Cabe notar, sin embargo, que nunca se han propuesto, indicado o analizado propiedades de banda intermedia para materiales basados en ninguna de las variedades de silicio arriba citadas.

#### DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un material basado en una variedad de silicio cuyo ancho de banda prohibida, también llamado bandgap, esté situado entre 1.7 y 2.5 eV, considerado óptimo para la presente aplicación, y en el que se genera una banda intermedia mediante la inclusión intersticial o sustitucional, en dicha variedad de silicio, de elementos de transición ligeros o medios, seleccionados entre los grupos 4-11 de la tabla periódica, que aportan niveles electrónicos de energía y simetría apropiadas para dicho esquema, es decir, que generan bandas electrónicas parcialmente ocupadas situadas dentro del bandgap de manera que se forma en dicha variedad de silicio una banda intermedia.

Estos materiales así obtenidos pueden ser utilizados como absorbentes de luz en dispositivos de conversión fotovoltaica, como absorbentes de luz en sistemas fotocatalíticos o fotoelectroquímicos o para aplicaciones de conversión

fotónica "hacia arriba" o "hacia abajo" (up-conversion o down-conversion) o para aplicaciones en espintrónica o en dispositivos de detección de radiación.

Las variedades de silicio de bandgap ampliado pueden ser:

- 5 a) un polimorfo cristalino de silicio del tipo llamado clatrato, pudiendo incluir o no en posiciones de su red algunos elementos sustituyentes y pudiendo incluir o no átomos huésped dentro de las cavidades de dicha red.
- 10 b) un material de silicio nanoestructurado (con nanoporos o en forma de nanocristales, nanopartículas, nanohilos o nanocapas) o de tipo amorfo (eventualmente aleado con carbono o/y estabilizado con hidrógeno), y que en virtud de tal característica tiene un bandgap superior al del silicio normal.

En ambos casos, la banda intermedia se consigue sustituyendo alguno de los átomos de silicio de la estructura por un elemento de los grupos 4-11 que  
15 aporta estados electrónicos de tipo d parcialmente ocupados, como por ejemplo vanadio; o situando en posiciones intersticiales de dicha estructura elementos adicionales que aportan estados electrónicos parcialmente ocupados; como por ejemplo plata.

Como se ha dicho anteriormente, la esencia de la presente invención  
20 está en usar una variedad de silicio cuyo bandgap esté aumentado para alcanzar un valor en el rango óptimo, y formar entonces en él una banda intermedia con las características adecuadas introduciendo en el material un elemento seleccionado para que aporte niveles electrónicos de energía y simetría apropiadas para dicho esquema.

## 25 DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

A continuación se procede a describir una serie de figuras que se incluyen más adelante y ayudan a la comprensión de la invención sin que ello suponga carácter limitativo alguno:

Figura 1 – Esquema de niveles de energía de un material de banda  
30 intermedia, mostrándose las bandas de valencia (BV), conducción (BC) e intermedia (BI), que están respectivamente ocupada, vacía y parcialmente ocupada por electrones. Se muestran también con flechas ascendentes los tres tipos de transiciones electrónicas que pueden ser estimuladas por absorción de fotones.

Figura 2A .- Estructura de las cavidades poliédricas presentes en los clatratos de silicio tipo I. Con esferas pequeñas conectadas entre sí se indican los átomos tetraédricamente enlazados de silicio (o de otros átomos que los sustituyan), indicándose con varillas dichos enlaces; con esferas no enlazadas se indican los centros de dichas cavidades, en las que pueden situarse átomos huésped.

Figura 2B .- Estructura de las cavidades poliédricas presentes en los clatratos de silicio tipo II. Con esferas pequeñas conectadas entre sí se indican los átomos tetraédricamente enlazados de silicio (o de otros átomos que los sustituyan), indicándose con varillas dichos enlaces; con esferas no enlazadas se indican los centros de dichas cavidades, en las que pueden situarse átomos huésped.

Figura 2C – Estructura de las cavidades poliédricas presentes en los clatratos de silicio tipo VIII. Con esferas pequeñas conectadas entre sí se indican los átomos tetraédricamente enlazados de silicio (o de otros átomos que los sustituyan), indicándose con varillas dichos enlaces; y con esferas no enlazadas se indican los centros de dichas cavidades, en las que pueden situarse átomos huésped.

Figura 3A.- Muestra las curvas de densidad de estados (DOS) obtenidas en los cálculos cuánticos DFT del ejemplo 1, realizados sobre clatrato de silicio de tipo II con sustitución parcial de silicio por vanadio (estequiometría  $\text{Si}_{32}\text{V}_2$  en la celda primitiva), mostrándose con línea punteada la proyección de la DOS sobre los átomos de vanadio.

Figura 3B.- Muestra los diagramas de dispersión de bandas, obtenidos en los cálculos cuánticos DFT del ejemplo 1, realizados sobre clatrato de silicio de tipo II puro y con sustitución parcial de silicio por vanadio (estequiometría  $\text{Si}_{32}\text{V}_2$  en la celda primitiva), mostrándose con línea de trazos las bandas del clatrato  $\text{Si}_{34}$  puro y con línea continua las del spin mayoritario del clatrato  $\text{Si}_{32}\text{V}_2$ . Se señalan también las bandas de valencia, de conducción e intermedia.

Figura 4A.-Muestra las curvas de densidad de estados (DOS) obtenidas en los cálculos cuánticos DFT del ejemplo 2, realizados sobre clatrato de silicio de tipo II puro y con inclusión de dos átomos de plata en las cavidades internas poliédricas de 28 vértices (estequiometría  $\text{Si}_{34}\text{Ag}_2$  en la celda primitiva), mostrándose con línea punteada la proyección de la DOS sobre los átomos de plata.

Figura 4B.- Muestra los diagramas de dispersión de bandas obtenidos en los cálculos cuánticos DFT del ejemplo 2, realizados sobre clatrato de silicio de tipo II puro y con inclusión de dos átomos de plata en las cavidades internas poliédricas de 28 vértices (estequiometría  $\text{Si}_{34}\text{Ag}_2$  en la celda primitiva), mostrándose con línea de trazos las bandas del clatrato  $\text{Si}_{34}$  puro y con línea continua las del clatrato  $\text{Si}_{34}\text{Ag}_2$ . Se señalan también las bandas de valencia, de conducción e intermedia.

#### REALIZACIONES PREFERIDAS DE LA INVENCION

Se describen en la presente invención, materiales de banda intermedia basados en dos modificaciones de silicio que tienen el bandgap aumentado. La primera la constituyen los llamados clatratos de silicio, variedades alotrópicas de dicho elemento en las que éste, aun estando coordinado tetraédricamente con otros átomos de silicio como en su red estable normal de tipo diamante, forma cavidades capaces de alojar átomos voluminosos en su interior. Las estructuras de este tipo más conocidas son los llamados clatratos I y II, con estructuras cristalinas cúbicas que tienen respectivamente 46 y 136 átomos de Si por celda unidad (en el segundo caso se tiene una red de Bravais cúbica centrada en las caras, por lo que la celda primitiva contiene 34 átomos) [(a) D. Connétable *et al.*, Phys. Rev. Lett.87, 2001, p.106405;(b) S. Bobev, S.C. Sevov, J. Sol. Stat. Chem. 153, 2000, p.92]. Ambas se han preparado experimentalmente conteniendo en las posiciones de la red sólo Si, y también conteniendo mezclas de Si con otros elementos como Ga, Al o algunos elementos de transición pesados. Ocasionalmente se ha encontrado una tercera estructura, llamada clatrato VIII, que es también cúbica y con 46 átomos por celda unidad, pero su topología de enlaces es distinta a la del clatrato I y su red de Bravais es cúbica centrada en el cuerpo, con lo que el número de átomos por celda primitiva es de 23 [K. Kishimoto *et al.*, Appl. Phys. Express 1 (2008) 031201]. Para todas estas estructuras se conocen también las correspondientes que contienen en las posiciones tetracoordinadas Ge o Sn en lugar de Si.

En estas estructuras de clatrato hay cavidades internas delimitadas por poliedros cuyos vértices, formando anillos de cinco o seis miembros, son las posiciones silicio tetracoordinadas; la estructura I tiene por cada celda unidad (que es primitiva) dos poliedros de 20 vértices y seis de 24 vértices, la II tiene por cada celda primitiva seis poliedros de 20 vértices y dos de 28 vértices, y en la VIII cada celda primitiva tiene cuatro poliedros, todos ellos equivalentes, de 23



vértices. Estas estructuras se preparan experimentalmente por descomposición de diversos siliciuros, formándose en primer lugar compuestos que contienen átomos voluminosos alojados dentro de los poliedros, y pudiendo esos átomos luego eliminarse total o parcialmente mediante sublimación controlada u otros procesos químicos, o intercambiarse con otros átomos. En las Figuras 2 A, B y C se muestran las cavidades existentes en las tres estructuras mencionadas, incluyendo las posiciones de los centros de los respectivos poliedros.

En su forma de clatrato puro de silicio, sin presencia de otros elementos, estas estructuras son sólidos semiconductores cuyo bandgap es distinto del del silicio normal. En concreto, para el clatrato II de silicio el bandgap es de 1.9 eV, y cabe suponer que en las otras dos estructuras de clatrato de silicio el bandgap será también mayor que el del silicio normal. Dicho valor de 1.9 eV es muy próximo al óptimo que permite obtener un gran aumento de eficiencia fotovoltaica en un material de banda intermedia. Por ello se presenta aquí como invención la formación de un material de banda intermedia basado en usar un clatrato de silicio como material en el que generar la banda intermedia.

Una forma de generar ésta es mediante la sustitución de átomos de silicio de la estructura clatrato por átomos de otro elemento que tenga niveles electrónicos de valencia intermedios entre la banda de conducción y la banda de valencia del semiconductor. Se proponen para ello elementos de transición ligeros que en su estado tetravalente y en coordinación tetraédrica puedan tener orbitales de tipo d parcialmente ocupados (pues la banda intermedia ha de estar parcialmente ocupada por electrones); como por ejemplo vanadio, tal como se explica en el ejemplo. Para elementos sustituyentes que en estado tetravalente y tetraédricamente coordinado aporten capas d totalmente llenas o vacías de electrones el llenado parcial de éstas puede conseguirse gracias a una sustitución adicional de silicio por otros átomos no tetravalentes (por ejemplo Al, Ga o P) que, sin modificar significativamente el bandgap, modifiquen por un efecto de compensación de carga electrónica la valencia del elemento de transición introducido. La concentración de átomos de transición sustituyentes debe ser tal que los nuevos niveles introducidos tengan características de banda electrónicamente deslocalizada y no de nivel discreto localizado, pues éste facilitaría la recombinación no radiativa de electrones y huecos que disminuiría la eficiencia.

Otra forma alternativa de generar la banda intermedia en el clatrato es introducir dentro de las cavidades poliédricas internas de la estructura átomos huésped que, al tiempo que no tengan una interacción covalente fuerte con la red del clatrato, posean orbitales electrónicos parcialmente ocupados capaces de formar la banda intermedia con una posición energética adecuada. En el caso más sencillo la red de clatrato contiene sólo silicio, y el átomo huésped está en estado de valencia cero; es el presentado más abajo en el ejemplo 2. Alternativamente, el átomo huésped podría estar en un estado iónico compensado por la sustitución de átomos de silicio de la estructura por otros que afecten poco al bandgap, como sería por ejemplo tener como huéspedes iones  $\text{Cd}^+$  compensando su carga mediante sustitución de un número equivalente de átomos de silicio por aluminio. También aquí la concentración de átomos huésped ha de ser suficiente para que los niveles electrónicos introducidos formen una banda deslocalizada.

La otra modificación del silicio que permite aumentar su bandgap es la que resulta de prepararlo en forma nanoestructurada (con poros internos limitados por paredes delgadas, o en forma de nanocristales, nanopartículas, nanohilos o nanocapas) teniendo dicha nanoestructura unas dimensiones características del orden de pocos nanómetros, o en forma amorfa (sin orden periódico cristalino), generalmente estabilizada con átomos de hidrógeno y eventualmente aleada con otros elementos del grupo 14 como el carbono; ello produce un estrechamiento de las bandas de valencia y conducción y con ello un aumento en el bandgap. Así pueden obtenerse modificaciones de silicio con valores de bandgap de hasta 2.0 eV [Dengyuan Song *et al.*; Sol. Ener. Mat. Sol. Cells, 92, 2008, p. 474]. Se puede plantear pues, al igual que con las estructuras clatrato, que una vez conseguida una variedad de silicio con bandgap aumentado se puede diseñar un material de banda intermedia que dé alta eficiencia cuando se use como absorbente en células fotovoltaicas.

En este caso el método más claro para formar una banda intermedia es la sustitución de átomos de silicio por metales de transición adecuados (formación de aleaciones), análogamente a lo explicado para el caso del clatrato con sustitución de silicio por vanadio. La situación análoga a la de inclusión de un elemento huésped dentro de las cavidades de clatrato sería, en el caso del silicio nanoestructurado, la adición de un elemento adecuado sobre la superficie de las nanoestructuras o nanocristales, aunque esta situación sería menos

favorable pues podría no alcanzarse una concentración suficiente de elemento huésped y la banda intermedia no penetraría en todo el sólido. En el caso del silicio amorfo, la situación análoga al caso anterior sería la inclusión del elemento añadido en intersticios de su red de enlaces. En todo caso, para predecir si la adición de un elemento determinado a tales nanoestructuras de silicio da lugar a una banda intermedia satisfactoria, puede servir como modelo conveniente la estructura de clatrato de silicio tipo II con una sustitución de átomos equivalente. Las conclusiones obtenidas con tal modelo basado en un clatrato son entonces trasladables de forma razonable al caso del silicio nanoestructurado.

Cabe suponer que todos estos tipos de materiales podrán sintetizarse experimentalmente, pues se sabe bien cómo fabricar el material correspondiente de silicio sin el metal de transición que da la banda intermedia; la adición de dicho metal se haría por los métodos habituales de formación de aleaciones de silicio. Especialmente en el caso de los materiales de tipo clatrato, materiales complejos con distintos elementos sustituyendo parcialmente al silicio se han podido preparar por métodos de fusión o/y síntesis bajo arco eléctrico partiendo de mezclas de los elementos componentes, incluyendo átomos voluminosos que estabilizan inicialmente las cavidades poliédricas pero que pueden eliminarse luego por sublimación o ataque químico a temperatura controlada. En caso de quererse introducir en las cavidades poliédricas un átomo huésped determinado (como la plata planteada en el ejemplo 2 dado más abajo), ello se puede hacer equilibrando el material con vapor o con disoluciones adecuadas de dicho elemento.

Dado que muchos de los métodos de preparación citados son adecuados más bien para sintetizar materiales policristalinos, la presente invención será de aplicación principalmente a células fotovoltaicas del tipo de película delgada.

Aparte de eso debe notarse que la utilización de estos materiales de banda intermedia no se restringe a las aplicaciones como absorbente de luz en dispositivos fotovoltaicos.

En primer lugar, cabe aplicarlos también a sistemas fotocatalíticos o fotoelectroquímicos, en los que los electrones y huecos fotogenerados (que se obtendrán con mayor rendimiento gracias a la banda intermedia) pueden utilizarse para impulsar reacciones químicas mediante transferencia electrónica hacia o desde sustancias situadas fuera del material. Esto tiene interés tanto

desde el punto de vista energético (de este modo, aprovechando la energía solar podrían sintetizarse combustibles, como por ejemplo hidrógeno a partir de agua) como de síntesis química selectiva o protección ambiental (favoreciendo reacciones de oxidación parcial o total de compuestos orgánicos o nocivos). En estos casos la banda intermedia permitiría aprovechar mejor el espectro de radiación solar al posibilitar la absorción cooperativa de dos fotones de baja energía, y además el carácter policristalino no es una desventaja sino que, al contrario, puede ser beneficioso si el material desarrolla una elevada superficie específica que facilita los procesos de transferencia electrónica hacia o desde las moléculas a transformar.

En segundo lugar, si las condiciones de recombinación radiativa son satisfactorias estos materiales, tras la absorción de dos fotones con energía inferior al bandgap (mediante la banda intermedia), pueden ser capaces de generar un fotón con la energía del bandgap al recombinarse electrones u huecos de las bandas de conducción y valencia, de modo que se tiene un sistema de conversión fotónica "hacia arriba" (up-conversion) que puede usarse para aumentar la eficacia global de una célula fotovoltaica normal o para otras aplicaciones. Análogamente, en otras condiciones de recombinación no radiativa pueden generarse, tras la absorción de un fotón con energía mayor a la del bandgap que produzca electrones y huecos en las bandas de conducción y valencia, dos fotones de energía menor (proceso de conversión "hacia abajo" o down-conversion), lo que puede también tener aplicaciones energéticas o de otro tipo. Para estos procesos el carácter policristalino no resulta específicamente desventajoso.

Cabe mencionar, finalmente, que este esquema de banda intermedia, posiblemente polarizada en espín, puede tener otras aplicaciones basadas en la interacción fotón-electrones, como en espintrónica o detectores de radiación infrarroja.

Ejemplos específicos de realizaciones de la invención:

Ejemplo 1 –

Un ejemplo de material de banda intermedia se tiene cuando se sustituye en el clatrato de tipo II algunos átomos de silicio por átomos de vanadio. Dado que cada uno de éstos aporta cinco electrones de valencia y que cuatro de éstos se usarán en la formación de enlaces con los cuatro átomos de silicio vecinos, queda sobre cada átomo de vanadio un electrón que se situará, en coordinación

tetraédrica, en un grupo de dos estados electrónicos con simetría de tipo e, grupo que queda pues parcialmente ocupado por electrones. El nivel energético de estos estados se comprueba mediante cálculos mecanocuánticos de estructura electrónica. Dicho cálculo lo han realizado los autores de esta  
5 invención, tanto para una estructura de clatrato de silicio II como para una estructura derivada de ella en la que se han sustituido dos de los 34 átomos de silicio de la celda primitiva por átomos de vanadio. Para ello se han usado métodos cuánticos basados en la teoría del funcional de densidad (DFT) polarizado en spin y con correcciones de gradiente (funcional de tipo GGA-PBE),  
10 representando los niveles internos de los átomos con el método PAW y desarrollando las funciones de onda como combinaciones de ondas planas con energía de corte de 245.4 eV calculadas en una malla de puntos del espacio recíproco de tipo Monkhorst-Pack.

Las estructuras electrónicas resultantes se muestran en las Figuras 3A y  
15 3B en forma de diagramas de densidad de estados (DOS, siglas del término en inglés "density of states") y de dispersión de bandas. Se distinguen tanto la banda de conducción como la banda de valencia y, en el sistema con vanadio, la banda intermedia. Los nuevos estados que aparecen dentro del bandgap cuando se introduce vanadio tienen carácter de banda suficientemente deslocalizada y  
20 no de nivel discreto localizado, tal como se deduce del grado apreciable de dispersión de las bandas (0.3 eV) que muestra la Figura 3 (b). El bandgap (separación entre la banda de valencia y la de conducción) aparece con una anchura de 0.85 eV en el sistema con vanadio, menor que la que se conoce para este tipo de clatrato (1.9 eV). Esta discrepancia es típica del método DFT a nivel  
25 GGA, que siempre subestima los valores de bandgap; pero es conocido que la desviación entre valor calculado y valor real afecta principalmente a la distancia entre las bandas de conducción y de valencia, mientras que la separación entre banda intermedia y banda de valencia se calcula bastante bien, resultando ser en este caso 0.36 eV. Por tanto, puede concluirse que en el sistema real la  
30 banda intermedia quedará a una distancia de la de valencia semejante a la mostrada en la figura, mientras que la separación entre la banda intermedia y la de conducción será mayor que la mostrada en la figura. Se tiene pues un material de banda intermedia con las características adecuadas. Nótese que la proyección de la densidad de estados sobre el vanadio verifica que la banda  
35 intermedia está compuesta principalmente por orbitales de ese elemento.

### Ejemplo 2 –

Otro ejemplo de material de banda intermedia se tiene cuando en el clatrato de tipo II se introducen átomos de plata en algunas de las cavidades poliédricas de la estructura. En este caso se usa un metal relativamente noble para que su interacción covalente con la red de clatrato y su transferencia de densidad electrónica hacia o desde dicha red no sea grande. Si no se producen tales interacciones, los átomos de plata permanecerán formalmente con valencia 0, conteniendo cada uno de esos átomos, por tanto, a un solo electrón en un orbital de simetría  $s$ . Cálculos del mismo tipo que los del ejemplo 1 (según un esquema DFT-GGA-PBE-PAW) dan para este sistema los resultados de estructura electrónica que se muestran en las Figuras 4A y 4B. Como puede verse, aparece una banda electrónica relativamente deslocalizada (según se deduce de su dispersión en energía) debida a orbitales centrados en la plata (según se deduce de la proyección de la densidad de estados); la banda se sitúa en el bandgap en una posición de energía que, una vez que se tiene en cuenta, y se corrige, la desviación en la posición de la banda de conducción debida al método de cálculo DFT-GGA usado, muestra una estructura de banda intermedia satisfactoria.

## REIVINDICACIONES

1. Material de Silicio de banda intermedia caracterizado por comprender una variedad de silicio que tiene un ancho de banda prohibida con valores entre 1.7 y 2.5 eV, y por incorporar, para formar la banda intermedia, átomos de un elemento de transición ligero o medio, seleccionado entre los grupos 4-11 de la tabla periódica, situados en posiciones cristalinas reticulares o intersticiales de dicha variedad de silicio.
- 2.- Material de Silicio de banda intermedia según la reivindicación 1 caracterizado porque la variedad de silicio es una estructura con porosidad cristalina.
- 3.- Material de Silicio de banda intermedia según la reivindicación 2 caracterizado porque la variedad de silicio es un clatrato de silicio, pudiendo éste contener en alguna de sus posiciones reticulares algún elemento sustituyente que no afecte de forma importante al bangap final.
- 4.- Material de Silicio de banda intermedia según la reivindicación 1 caracterizado porque la variedad de silicio es silicio nanoestructurado con nanoporos o en forma de nanocristales, nanopartículas, nanohilos o nanocapas, o un silicio amorfo parcialmente hidrogenado o/y aleado con carbono.
- 5.- Material de Silicio de banda intermedia según reivindicación 1-4 caracterizado porque el elemento de transición es vanadio, situándose los átomos de éste sustituyendo posiciones de átomos de silicio.
- 6.- Material de Silicio de banda intermedia según reivindicación 1-3 caracterizado porque el elemento de transición es plata, situándose los átomos de ésta en posiciones del interior de las cavidades de la estructura clatrato.
- 7.- Uso del material descrito en las reivindicaciones 1-6 como absorbentes de luz en dispositivos fotovoltaicos que aprovechan la estructura electrónica de banda intermedia.
- 8.- Uso del material descrito en las reivindicaciones 1-6 como absorbentes de luz en sistemas fotocatalíticos o fotoelectroquímicos que aprovechan la estructura electrónica de banda intermedia.
- 9.- Uso del material descrito en las reivindicaciones 1-6 como convertidores fotónicos "hacia arriba o hacia abajo", también llamados up-converters o down-converters, que aprovechan la estructura electrónica de banda intermedia.

10.- Uso del material descrito en las reivindicaciones 1-6 en dispositivos de espintrónica o de detección de radiación que aprovechan la estructura electrónica de banda intermedia.



FIGURAS

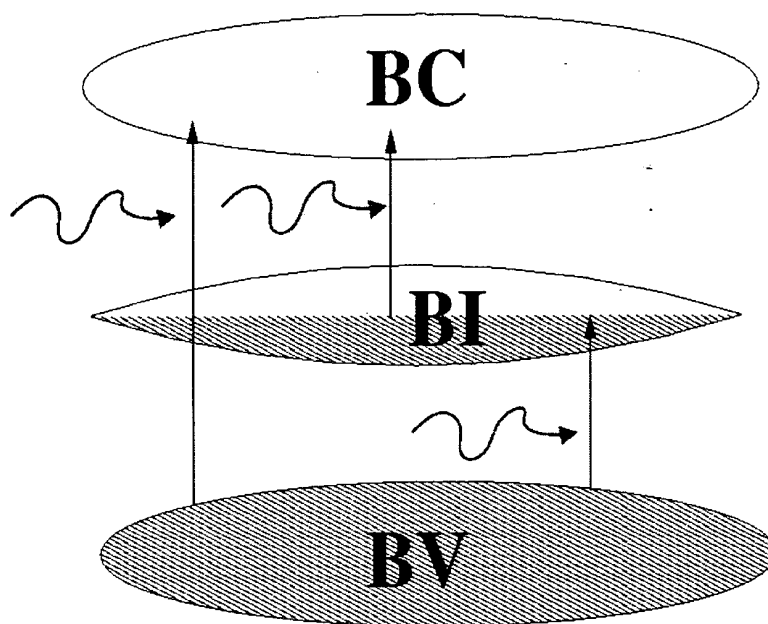


FIGURA 1

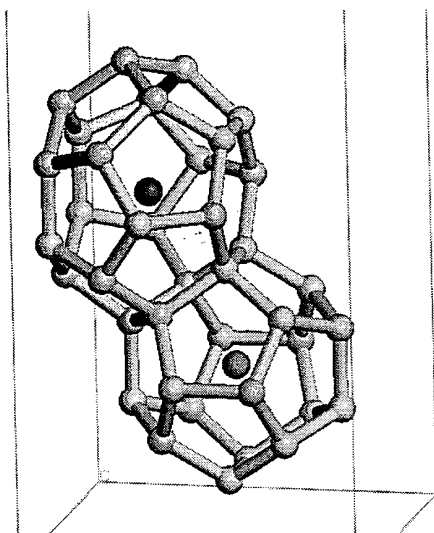


FIGURA 2A

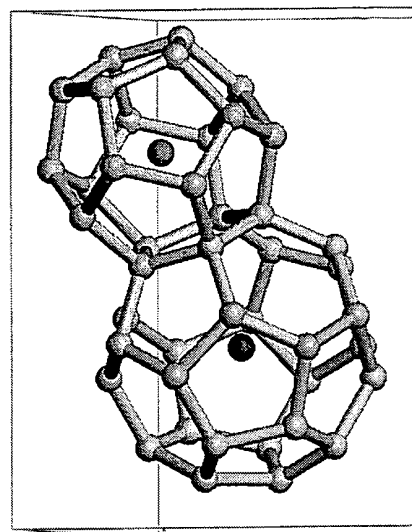


FIGURA 2B

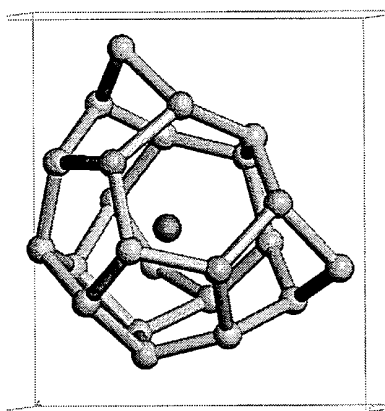


FIGURA 2C

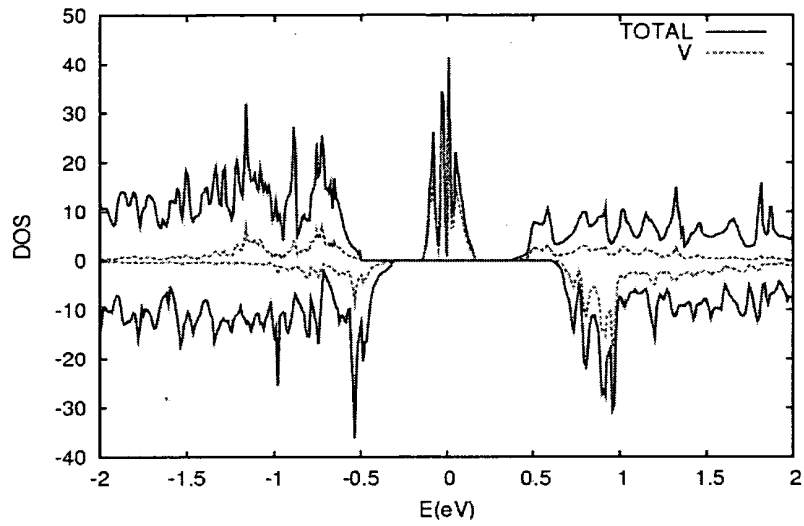


FIGURA 3 A

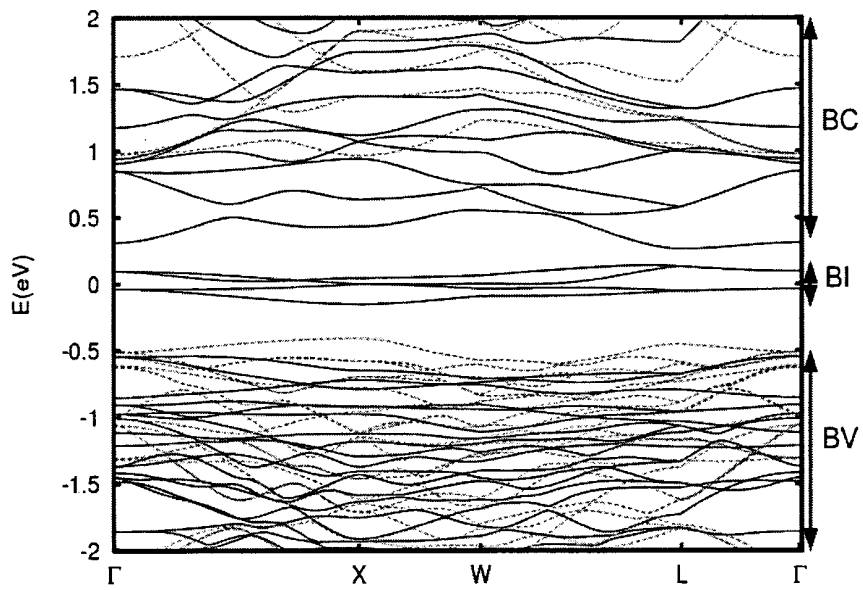


FIGURA 3 B

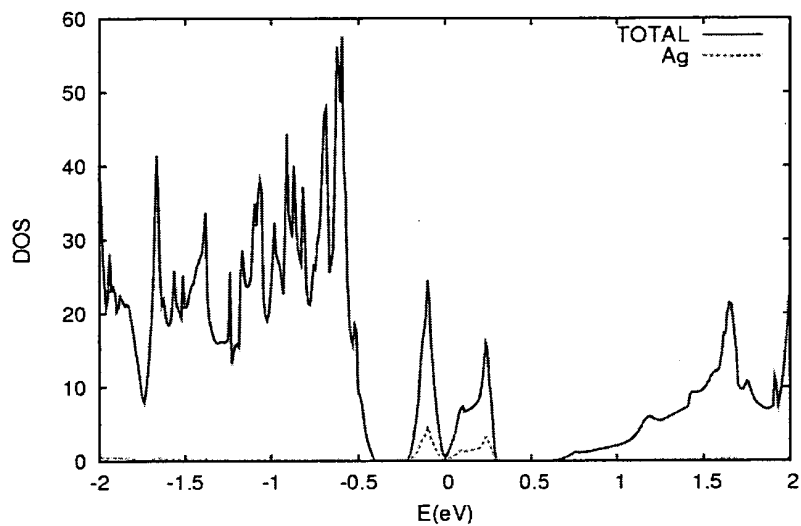


FIGURA 4 A

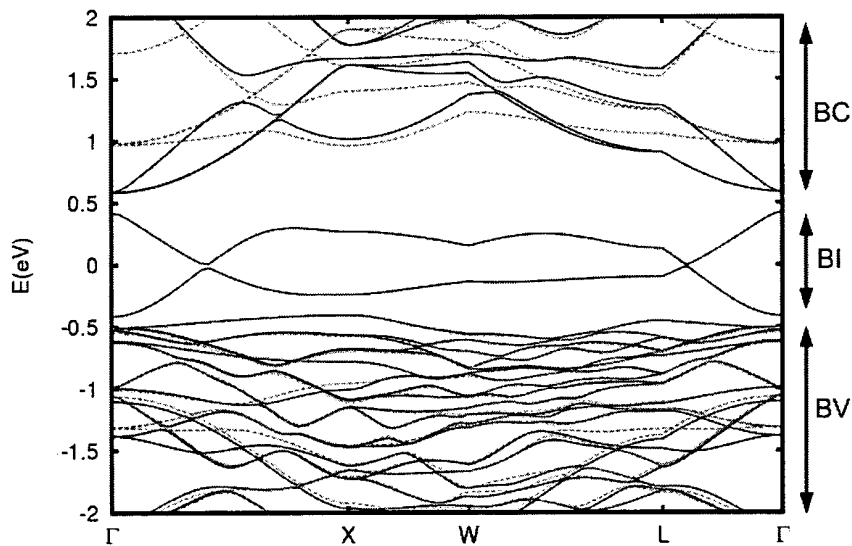


FIGURA 4 B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/ ES 2010/000282

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B, H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, CAPLUS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005089243 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND; TSUBURAYA KAZUO) 07.04.2005, abstract, [on line], [retrieved on 07-01-2010]. Recuperado de espacenet: <URL: http://es.espacenet.com>.	1-10
A	EP 1074512 A1 (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND ; TSUMURAYA KAZUO) 07.02.2001, abstract; paragraphs [0081]-[0095] and [0152].	1-10
A	ANNO, H., et al., Effect of Au substitution on thermoelectric properties of silicon clathrate compounds, ICT 2007. 26th International Conference on Thermoelectrics, [online], June 2007, [retrieved on 07-01-2010]. Retrieved from Internet: <URL:http://ieeexplore.ieee.org>.	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>“E” earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>
---	--

Date of the actual completion of the international search

20.September.2010 (20.09.2010)

Date of mailing of the international search report

(21/09/2010)

Name and mailing address of the ISA/

O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

M. García Poza

Telephone No. +34 91 349 55 68

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2010/000282

C (continuation).

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	OLEA, J., et al., Titanium doped silicon layers with very high concentration, J. Appl. Phys., 2008, Vol.104, 016105.	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ES 2010/000282

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2005089243 A	07.04.2005	JP 4493960 B	30.06.2010 30.06.2010 30.06.2010
-----	-----	-----	-----
EP 1074512 A	07.02.2001	EP 20000402200 JP 2001044519 A JP 4413323 B JP 2001048517 A JP 4372276 B JP 2001270710 A JP 4447108 B JP 2001335309 A US 6461581 B US 2003197156 A US 6797199 B	01.08.2000 16.02.2001 10.02.2010 20.02.2001 25.11.2009 02.10.2001 07.04.2010 04.12.2001 08.10.2002 23.10.2003 28.09.2004
-----	-----	-----	-----

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2010/000282

## CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C01B 33/00** (2006.01)

**H01L 31/0256** (2006.01)



# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°  
PCT/ES 2010/000282

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

### Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

**C01B, H01L**

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

**INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, CAPLUS**

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	JP 2005089243 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND; TSUBURAYA KAZUO) 07.04.2005, resumen, [en línea], [recuperado el 07-01-2010]. Recuperado de espacenet: <URL: http://es.espacenet.com>.	1-10
A	EP 1074512 A1 (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND ; TSUMURAYA KAZUO) 07.02.2001, resumen; párrafos [0081]-[0095] y [0152].	1-10
A	ANNO, H., et al., Effect of Au substitution on thermoelectric properties of silicon clathrate compounds, ICT 2007. 26th International Conference on Thermoelectrics, [en línea], junio 2007, [recuperado el 07-01-2010]. Recuperado de Internet: <URL:http://ieeexplore.ieee.org>.	1-10

En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos  Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>“A” documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>“E” solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>“L” documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>“O” documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>“P” documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>“T” documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>“X” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>“Y” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>“&amp;” documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

**20.Septiembre.2010 (20.09.2010)**

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

**21-SEPTIEMBRE-2010 (21/09/2010)**

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

O.E.P.M.

Funcionario autorizado

**M. García Poza**

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

N° de fax 34 91 3495304

N° de teléfono +34 91 349 55 68

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2010/000282

C (continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	OLEA, J., et al., Titanium doped silicon layers with very high concentration, J. Appl. Phys., 2008, Vol.104, 016105.	1-10

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2010/000282

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
JP 2005089243 A	07.04.2005	JP 4493960 B	30.06.2010 30.06.2010 30.06.2010
EP 1074512 A	07.02.2001	EP 20000402200 JP 2001044519 A JP 4413323 B JP 2001048517 A JP 4372276 B JP 2001270710 A JP 4447108 B JP 2001335309 A US 6461581 B US 2003197156 A US 6797199 B	01.08.2000 16.02.2001 10.02.2010 20.02.2001 25.11.2009 02.10.2001 07.04.2010 04.12.2001 08.10.2002 23.10.2003 28.09.2004

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ ES 2010/000282

## CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**C01B 33/00** (2006.01)

**H01L 31/0256** (2006.01)