



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 316 287**

② Número de solicitud: 200702008

⑤ Int. Cl.:  
**H01L 31/0328** (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **19.07.2007**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.04.2009**

Fecha de la concesión: **18.01.2010**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **29.01.2010**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**29.01.2010**

⑰ Titular/es:  
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
c/ Serrano, nº 117  
28006 Madrid, ES  
Universidad Politécnica de Madrid**

⑱ Inventor/es: **Conesa Cegarra, José Carlos;  
Lucena García, Raquel;  
Wahnnon Benarroch, Perla;  
Palacios Clemente, Pablo;  
Fernández Sánchez, Julio Juan;  
Sánchez Noriega, Kefrén y  
Aguilera Bonet, Irene**

⑳ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑳ Título: **Uso fotónico de materiales de banda intermedia basados en un semiconductor tipo calcogenuro.**

㉑ Resumen:

Uso fotónico de materiales de banda intermedia basados en un semiconductor tipo calcogenuro.

La invención se refiere al uso, en la fabricación de materiales o dispositivos para aplicaciones fotónicas, de compuestos tipo calcogenuro con el elemento indio octaédricamente coordinado y en los que se introduce un elemento de transición en posición octaédrica generando una banda intermedia parcialmente ocupada separada de las de valencia y conducción del semiconductor de partida, según resulta de cálculos mecanocuánticos. Ello posibilita obtener, por absorción de dos fotones de energía inferior al ancho de la banda prohibida del semiconductor de partida, un resultado equivalente al conseguido, sin dicha banda intermedia, absorbiendo un fotón de energía superior. Usar tal material puede pues facilitar un mayor rendimiento y mejores prestaciones en diversos dispositivos de tipo fotovoltaico, fotocatalítico fotoelectroquímico, optoelectrónico o de conversión fotónica. Un material específico con estas características, y que aquí se sintetiza, es el sulfuro de indio con parte de este último elemento sustituido por vanadio o titanio.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCIÓN

Uso fotónico de materiales de banda intermedia basados en un semiconductor tipo calcogenuro.

5 **Sector de la técnica**

La presente invención se refiere a compuestos calcogenuros que pueden funcionar como materiales de banda intermedia 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 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 para aprovechamiento de energía solar 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 de electrones) separadas por un intervalo de energías prohibidas a los electrones (el "bandgap"). En estos materiales, la absorción de un fotón de radiación electromagnética con energía igual o superior a la anchura del bandgap produce el paso de un electrón desde la banda de conducción (en la que queda un estado electrónico vacío, llamado hueco) a la banda de valencia, cruzando el bandgap; dichos electrón y hueco, adecuadamente separados y encaminados, pueden producir corriente y voltaje eléctricos con el resultado final de la conversión de energía luminosa en energía eléctrica.

Quando este fenómeno se quiere usar para convertir la energía radiante del sol en energía eléctrica, 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 solo material absorbente de fotones). En la práctica, las células que más abundantemente se comercializan hoy, basadas en silicio como semiconductor normal, alcanzan eficiencias del orden del 20% o menos.

Diversos esquemas se han propuesto para aumentar la eficiencia límite. Por ejemplo, el de células multiunión, en que el apilamiento de varias células elementales con distinta anchura de bandgap lleva a una absorción optimizada de luz de distinta longitud de onda en cada célula elemental, habiéndose alcanzado rendimientos del 39% [M. A. Green; Progr. Photovoltaics 14, 2006, p. 455]; 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].

Otro esquema que ha sido propuesto, y que es el fundamento de la invención aquí presentada, es el basado en materiales de banda intermedia [A. Luque, A. Martí; Phys. Rev. Lett. 78, 1977, p. 5014]. En éstos, además de las bandas de valencia y conducción ya mencionadas, existe otra, que no se superpone en energía con ellas sino que se sitúa energéticamente entre ambas, y que puede estar parcialmente ocupada por electrones. Esta banda intermedia permitiría entonces, mediante la absorción de dos fotones con energías inferiores a la del ancho del bandgap básico (la separación entre las bandas de valencia y conducción del material), llevar un electrón de la banda de valencia a la banda intermedia (produciendo en la banda de valencia un hueco) y luego de la banda intermedia a la de conducción, produciendo el mismo resultado final que el que se puede conseguir absorbiendo un solo fotón de energía superior a la anchura del bandgap básico. Con tal esquema se puede obtener, en principio, una eficiencia total mayor que la alcanzable con un semiconductor normal; su valor límite es del 63.2%, que se alcanza cuando la banda intermedia se sitúa en una posición optimizada dentro de un bandgap básico que tenga una anchura de unos 1.93 eV [A. Luque, A. Martí; Phys. Rev. Lett. 78, 1977, p. 5014].

Dos clases genéricas de materiales se han propuesto para la realización de la banda intermedia: los basados en puntos cuánticos, que combinan dos sustancias distintas (cada una con una fase cristalina propia) en un material bifásico compuesto de naturaleza específica [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 aparece en virtud de las posiciones de los niveles electrónicos de alguno de los elementos que lo forman [A. Luque, A. Martí; Progr. Photovoltaics 9, 2001, p. 73].

Es muy escasa la bibliografía que ha considerado el uso fotovoltaico de materiales monofásicos de banda intermedia tales como los mencionados en el párrafo anterior. 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. Tablero; Phys. Rev. B 65, 2002, 165115. b) P. Wahnón *et al.*; J. Mater. Sci. 40, 2005, p. 1383-1386. c) P. Palacios *et al.*; Phys. Rev. B 73, 2006, 085206. d) C. Tablero; Solar En. Mat. Solar Cells 90, 2006, p. 1734], si bien la factibilidad de estos sistemas viene dificultada por el balance energético de formación de tal tipo de compuesto, que es bastante desfavorable [P. Palacios *et al.*; J. Chem. Phys. 124, 2006, 014711] en concordancia con el hecho, ya conocido, de que el diagrama de fases Ga-As-Ti [Q. Han, R. Schmid-Fetzer; Metall 46, 1992, p. 45] no incluye compuesto ternario alguno. Igualmente sobre bases teóricas se ha propuesto la calcopirita CuGaS<sub>2</sub> sustituida con Ti, siendo en este caso el balance energético menos desfavorable [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], y también semiconductores de tipo II-VI dopados con metales de transición [C. Tablero; Solar En. Mat. Solar Cells 90, 2006, p. 588] o  $\text{CuAlO}_2$  dopado con Cd [M.V. Lalic *et al.*; Brazilian J. Phys. 34 2B, 2004, p. 611], aunque en estos últimos casos la factibilidad no ha sido evaluada. Por otro lado, se ha propuesto que el telururo de zinc y manganeso dopado con oxígeno [K.M. Yu *et al.*; J. Appl. Phys. 95, 2004, p. 6232] o ciertos materiales III-V de tipo (Ga,As)(N,P) [K.M. Yu *et al.*; Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 092110], compuestos ambos con estructuras de coordinación tetraédricas que sí han sido preparados experimentalmente, podrían tener características de material de banda intermedia; pero las estructuras de bandas de los mismos no han sido determinadas con claridad. En ninguno de estos casos se ha construido una célula fotovoltaica de banda intermedia basada en el correspondiente compuesto.

Finalmente, cabe indicar que se conoce un buen número de casos adicionales en los que la adición de un metal de transición a un semiconductor con un bandgap de anchura adecuada introduce en éste, según los cálculos cuánticos realizados y su correlación con datos experimentales, nuevos niveles electrónicos con características de banda bien definida, pero sin que dicha banda esté separada en energía de las de valencia o/y conducción, con lo que no se dan los requisitos apropiados para obtener un buen funcionamiento fotovoltaico de banda intermedia; es el caso, por ejemplo, de diversos materiales que incluyen manganeso (u otros átomos vecinos del mismo en la tabla periódica) en semiconductores tipo III-V o calcogenuro, y que están siendo actualmente muy estudiados por su posible uso en dispositivos de spintrónica. Es conocido que la solubilidad de dicho metal de transición en estos compuestos es bastante baja, lo que sin duda tiene que ver con la coordinación exclusivamente tetraédrica proporcionada por los mismos.

Por otro lado, en cuanto a los compuestos que en esta patente se proponen como materiales de banda intermedia, y que están caracterizados por incluir el elemento indio con una coordinación octaédrica, otros autores han realizado y comprobado la inserción de un elemento de transición de la primera serie, con dicha coordinación, en algunos compuestos de ese tipo. Por ejemplo, se han reportado sistemas con Co y Cr insertados en  $\text{MgIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  y  $\text{In}_2\text{S}_3$  [a) S.-J. Lee *et al.*; J. Mater. Res. 18, 2003, p. 733-736; b) D. Fiorani, S. Viticoli; Solid St. Comm. 32, 1979, p. 889-892; c) V. Schellenschläger, H. D. Lutz; Mat. Res. Bull. 35, 2000, p. 567]; no se conoce en la bibliografía, sin embargo, ningún compuesto o fase definidos que resulten de la incorporación de los elementos Ti o V a ninguno de estos materiales. Cabe mencionar también que se conocen las tioespinelas inversas de In y los metales Cr, Mn, Fe, Co y Ni, en las que éstos están presentes con coordinación octaédrica (ver por ej. H. D. Lutz *et al.*; J. Raman Spect. 20, 1989, p. 99-103, y otros trabajos del mismo grupo de autores). Pero, hasta ahora, para ninguno de los materiales así preparados se ha determinado su estructura electrónica de bandas, ni se ha considerado su aplicación fotovoltaica, o fotónica en general.

### Descripción breve

Un aspecto de la invención es el uso en la fabricación de materiales o dispositivos para aplicaciones fotónicas de calcogenuros, denominados en adelante calcogenuros de la invención, que comprenden In en posición octaédrica y en los que átomos metálicos del compuesto en posición octaédrica se han sustituido parcialmente por algún elemento de transición que en el material resultante tiene su capa electrónica de valencia parcialmente ocupada y genera una banda intermedia.

Un aspecto preferente de la invención es el uso en la fabricación de materiales o dispositivos para aplicaciones fotónicas, de los calcogenuros de la invención en los que el calcogenuro es un sulfuro.

Otro aspecto de la invención es el material de sulfuro de indio, en adelante sulfuro de indio modificado de la invención, caracterizado porque los átomos de indio del compuesto en posición octaédrica se han sustituido parcialmente por átomos de titanio o bien por átomos de vanadio.

Otro aspecto más preferente de la invención es el uso en la fabricación de materiales o dispositivos para aplicaciones fotónicas del sulfuro de indio modificado de la invención.

Un aspecto preferente de la invención consiste en el uso en aplicaciones fotónicas, como materiales de banda intermedia, de calcogenuros que comprenden indio en posición octaédrica, y en los que entre el 15 y el 0,1% de los átomos metálicos del compuesto en posición octaédrica se han sustituido por algún elemento de transición.

Otro aspecto preferente de la invención es el uso de los calcogenuros de la invención en células solares fotovoltaicas.

Otro aspecto preferente de la invención es el uso de los calcogenuros de la invención en procesos químicos de tipo fotocatalítico, fotoelectroquímico o fotosintético, basándose en el mismo proceso citado de absorción de dos fotones de baja energía para producir una separación electrón hueco de energía mayor.

Otro aspecto preferente de la invención es el uso de los calcogenuros de la invención en detectores de fotones de baja energía.

Otro aspecto preferente de la invención es el uso de los calcogenuros de la invención en procesos de conversión fotónica.

Otro aspecto de la invención son las células solares fotovoltaicas en las que se utilizan, como absorbentes de luz, los calcogenuros de la invención.

### Descripción detallada de la invención

La presente invención se basa en el hecho, observado por los inventores a partir de cálculos de estructura electrónica (ver el Ejemplo 1 explicado más abajo), de que la sustitución de átomos de In en coordinación octaédrica por átomos de determinados metales de transición en calcogenuros de indio, o mixtos de In con otro metal, conduce a la formación de un material de banda intermedia con buena estabilidad y características apropiadas para aplicaciones fotónicas, como por ejemplo en una célula fotovoltaica.

En esta invención se definen:

- Calcogenuros como aquellos compuestos químicos resultado de la combinación de uno o varios calcógenos (elementos químicos del grupo 16 o VIA de la tabla periódica de los elementos) con uno o varios metales.

- Aplicaciones fotónicas como aquellos usos del material que se basan en la absorción de fotones de un haz incidente, o/y la emisión de fotones, de forma acoplada a alguna transición electrónica que sucede en dicho material.

Los calcogenuros de indio, y los calcogenuros mixtos de In con otros metales como el Zn, Cd, Mg o Ga, son semiconductores con un carácter mixto covalente-polar que facilita la sustitución de uno de sus elementos electropositivos (In, Mg, Zn, Ga, etc) por un metal de transición. Esta sustitución viene favorecida, además, por una coordinación octaédrica de dicho elemento electropositivo. El metal de transición, al introducirse sustitucionalmente, aportará niveles electrónicos, parcialmente ocupados, con simetría atómica de tipo d; las características de tales niveles hacen que el solapamiento orbital de los mismos con los de los átomos vecinos sea pequeño o moderado, con lo que la banda de estados generada por dichos niveles interaccionará relativamente poco con las bandas de valencia y conducción y podrá así mantenerse separada de éstas más fácilmente. Los inventores han observado que este tipo de sustitución en compuestos calcogenuros de In, o mixtos de In con algún otro metal, puede ser termodinámicamente favorable y generar en el material una banda intermedia que proporciona al mismo unas características apropiadas para diversas aplicaciones fotónicas.

Así, un aspecto de la invención es el uso en la fabricación de materiales o dispositivos para aplicaciones fotónicas de calcogenuros, denominados en adelante calcogenuros de la invención, que comprenden In en posición octaédrica y en los que átomos metálicos del compuesto en posición octaédrica se han sustituido parcialmente por algún elemento de transición que en el material resultante tiene su capa electrónica de valencia parcialmente ocupada y genera una banda intermedia del tipo descrito en esta invención. Además de Indio, y sin que limite el alcance de la invención, puede haber en el material otros elementos metálicos en posición octaédrica susceptibles de tal sustitución, como por ejemplo el magnesio, el calcio o el cromo.

Un aspecto preferente de la invención es el uso en la fabricación de materiales o dispositivos para aplicaciones fotónicas, de los calcogenuros de la invención en los que el calcogenuro es un sulfuro.

El sulfuro de indio trivalente,  $\text{In}_2\text{S}_3$ , es un compuesto conocido, con una estructura de tipo espinela (análoga a la del mineral natural espinela,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) en la que la mayoría de los átomos de In tienen coordinación octaédrica. Dicho compuesto se puede preparar usando métodos tales como la síntesis directa a partir de los elementos que lo forman, la evaporación de dichos elementos (o de compuestos de éstos) o la deposición de los mismos en baño químico o electroquímico. Este compuesto se usa ya hoy en células fotovoltaicas; en concreto, láminas delgadas de  $\text{In}_2\text{S}_3$ , preparadas por evaporación o deposición química, se usan frecuentemente como capas ventana (no como absorbentes de radiación) en dispositivos fotovoltaicos de lámina delgada en los que el material absorbente es un sulfuro o/y seleniuro de cobre y galio o/y indio con estructura calcopirita. Puede pues esperarse que un material basado en  $\text{In}_2\text{S}_3$  será fácilmente integrable en dispositivos fotovoltaicos del tipo citado. Cabe mencionar aquí que en la estructura de calcopirita (diferente de las de los calcogenuros a los que se refiere la invención), que se deriva de la del sulfuro de cinc cúbico  $\text{ZnS}$  reemplazando en ésta cada dos átomos de Zn por un elemento metálico monovalente y uno trivalente en una ordenación igual a la del mineral natural calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), todos los elementos que la componen tienen coordinación tetraédrica, menos favorable para la inserción de elementos de transición. Tal como se describe más adelante (Ejemplo 2), en esta invención se preparó sulfuro de indio en forma de polvo policristalino mediante un método solvotermal a partir de cloruro de indio y una fuente de sulfuro, y se le modificó, mediante el procedimiento de incluir en la mezcla de preparación un cloruro del metal de transición correspondiente, de forma que parte de sus átomos de indio coordinados octaédricamente se sustituyeron por átomos de titanio o vanadio. Cabe mencionar aquí que la preparación del  $\text{In}_2\text{S}_3$  sustituido con vanadio o titanio no ha sido reportada con anterioridad en la bibliografía. Para tales composiciones se mostró, mediante cálculos cuánticos, que podía obtenerse una estructura electrónica de banda intermedia. El método permite, además, variar el grado de ocupación electrónica de dicha banda intermedia alterando el estado de oxidación del elemento de transición, bien por cambio de la estequiometría inicial de la sal de éste o por adición de otro elemento metálico de distinta valencia.

Por tanto, otro aspecto de la invención es el material de sulfuro de indio, en adelante sulfuro de indio modificado de la invención, caracterizado porque los átomos de indio del compuesto en posición octaédrica se han sustituido parcialmente por átomos de titanio o bien por átomos de vanadio.

Otro aspecto más preferente de la invención es el uso en la fabricación de materiales o dispositivos para aplicaciones fotónicas del sulfuro de indio modificado de la invención.

La banda intermedia generada por la sustitución de los átomos en posiciones octaédrica en los calcogenuros de la invención no debe superponerse con las bandas de valencia o de conducción. Su anchura debe ser pues moderada, de no más de aprox. 0.5 eV en total; ello limita la cantidad de metal que debe introducirse, y en razón de ello se calcula que ésta no debe ser superior a un 15% de sustitución en las posiciones octaédricas. Por otro lado, estimaciones teóricas de carácter general [A. Luque *et al.*; *Physica B Cond. Matter* 382, 2006, p. 320] indican que los nuevos niveles energéticos así introducidos en el bandgap tendrán carácter de banda de estados deslocalizados, y por tanto se evitarán problemas importantes de recombinación no radiativa (tal como es deseable en el tipo de material al que se refiere la invención), si la concentración de átomos de transición introducidos es superior al 0.1%.

Por ello, un aspecto preferente de la invención consiste en el uso en aplicaciones fotónicas, como materiales de banda intermedia, de calcogenuros que comprenden indio en posición octaédrica, y en los que entre el 15 y el 0,1% de los átomos metálicos del compuesto en posición octaédrica se han sustituido por algún elemento de transición.

Otro aspecto preferente de la invención es el uso de los calcogenuros de la invención en células solares fotovoltaicas. En este caso, el calcogenuro hace el papel de absorbente de luz y generador de electrones y huecos que son conducidos al exterior para aprovechar la energía eléctrica. En este proceso, y gracias a la existencia de la banda intermedia, se pueden utilizar dos fotones de energía menor a la del bandgap global para conseguir con ellos el mismo resultado de excitación de electrones de la banda de valencia a la de conducción que el que en ausencia de la banda intermedia se podría conseguir sólo con fotones de energía igual o superior a la de dicho bandgap.

Otro aspecto preferente de la invención es el uso de los calcogenuros de la invención en procesos químicos de tipo fotocatalítico, fotoelectroquímico o fotosintético, basándose en el mismo proceso citado de absorción de dos fotones de baja energía para producir una separación electrón hueco de energía mayor.

Otro aspecto preferente de la invención es el uso de los calcogenuros de la invención en detectores de fotones de baja energía, apoyándose de nuevo en la intervención de la banda intermedia.

Otro aspecto preferente de la invención es el uso de los calcogenuros de la invención como conversores energéticos fotónicos en procesos “hacia energía superior” (“up-conversion” en inglés), permitiendo absorber fotones de baja energía para emitir fotones de energía mayor, o “hacia energía inferior” (“down-conversion” en inglés), absorbiendo fotones de alta energía para emitir dos fotones de energía menor.

### Descripción de las figuras

Figura 1. Resultado de un cálculo DFT de estructura electrónica polarizado en spin (nivel de teoría GGA) realizado por los autores de esta invención para una estructura de  $\text{MgIn}_2\text{S}_4$  (de tipo espinela) en la que se sustituye regularmente parte del In (octaédrico) por Ti para dar una composición atómica final  $\text{Mg}_2\text{TiIn}_3\text{S}_8$  (contenido de la celda primitiva usada en el cálculo). Se representan las curvas de densidad de estados (DOS) para los electrones de spin mayoritario (puestas en la parte de ordenada positiva de la gráfica) y minoritario (puestas en la parte negativa para una más fácil comparación), indicándose tanto las densidades de estados totales como las proyectadas sobre los átomos del metal Ti y del S. El cero de energías en abscisas corresponde al nivel de Fermi  $E_F$ : los estados con energía menor que  $E_F$  están ocupados por electrones, los de energía mayor están desocupados.

Figura 2. Resultados de cálculos DFT de estructura electrónica polarizados en spin realizados por los autores de esta invención para una estructura de  $\text{CuGaS}_2$  (de tipo calcopirita) en la que se sustituye regularmente parte del Ga (tetraédrico) por Ti para dar una composición atómica final  $\text{Cu}_4\text{TiGa}_3\text{S}_8$ . Se representan las curvas de dispersión de bandas a lo largo de líneas que conectan puntos de alta simetría del espacio inverso de la estructura cristalina. El cero de energías en ordenadas corresponde al nivel de Fermi  $E_F$ , que separa los estados ocupados (con energías inferiores a  $E_F$ ) de los desocupados (con energías mayores). La parte A de la figura representa los estados electrónicos con spin mayoritario, la parte B los de spin minoritario. Se comparan los resultados obtenidos con el nivel de teoría GGA (estándar), indicados con curvas de trazo discontinuo, con los del nivel EXX, más avanzado y exacto, indicados con trazo continuo. Puede observarse cómo los niveles de la banda intermedia, constituidos por niveles de spin mayoritario que interseccionan con el nivel de Fermi, y que en el resultado del nivel de teoría GGA se superponen en energía con los de la banda de conducción, aparecen claramente separados de ésta en el resultado del cálculo EXX más exacto.

Figura 3. Resultado de un cálculo DFT de estructura electrónica polarizado en spin (nivel de teoría GGA) realizado por los autores de esta invención para una estructura de  $\text{MgIn}_2\text{S}_4$  (de tipo espinela) en la que se sustituye regularmente parte del In (octaédrico) por V para dar una composición atómica final  $\text{Mg}_2\text{VIn}_3\text{S}_8$ . Explicación de curvas y ejes análoga a la de la Figura 1.

Figura 4. Diagrama de difracción de rayos X (medido con radiación  $K\alpha$  de cobre) registrado para el material de  $\text{In}_2\text{S}_3$  en polvo parcialmente sustituido con vanadio que ha sido obtenido por los autores de esta invención mediante el método solvotermal.

Figura 5. Espectro de absorción de luz en el rango UV-vis-NIR (obtenido mediante una transformación de Kubelka-Munk del espectro de reflectancia difusa) registrado para el material de  $\text{In}_2\text{S}_3$  en polvo parcialmente sustituido con vanadio que ha sido obtenido por los autores de esta invención mediante el método solvotermal.

## 5 Ejemplos demostrativos de la invención

### Ejemplo 1

10 *Determinación de la estructura electrónica de banda intermedia en sulfuros con estructura de tipo espinela que comprenden indio en posición octaédrica y en los que parte de éste se ha sustituido por titanio o vanadio*

Los autores de esta invención realizaron cálculos mecanocuánticos utilizando la metodología estándar de la teoría funcional de densidad (DFT), en su aproximación de corrección de gradiente (GGA). Para ello se usó el programa VASP [G. Kresse y J. Hafner, Phys. Rev. B 47 (1993) RC558; G. Kresse y J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169; G. Kresse y J. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758], basado en una expansión de las funciones electrónicas en ondas planas y representando los electrones internos con potenciales PAW. Se realizó un cálculo sobre la estructura de espinela directa del compuesto  $\text{MgIn}_2\text{S}_4$  (que tiene una anchura de bandgap experimental de aprox. 2.4 eV y constituye a los efectos de esta invención un modelo satisfactorio de los calcogenuros de In con coordinación octaédrica), sustituyendo en él de forma ordenada el 25 de los átomos de In por Ti (una sustitución en cada celda primitiva, el contenido total de la cual corresponde a la fórmula  $\text{Mg}_2\text{In}_4\text{S}_8$ ). El resultado de tal cálculo muestra, como se indica en la Fig. 1, que tras esa sustitución aparecen en el bandgap niveles asociados al titanio que forman una banda parcialmente ocupada y de anchura moderada. Cabe mencionar que cálculos análogos realizados sobre estructuras con tamaño de celda primitiva mayor, y menor porcentaje de sustitución de In por Ti (por ejemplo, para composiciones  $\text{Mg}_4\text{TiIn}_7\text{S}_{16}$ ), dan un resultado sensiblemente semejante aunque con menor amplitud y anchura en los nuevos niveles debidos al Ti.

Tales nuevos niveles aparecen, en el resultado reflejado en la Fig. 1, parcialmente superpuestos a los de la banda de conducción del semiconductor de partida, con lo que aparentemente no se satisfaría la deseada separación de tales niveles respecto de las bandas de valencia y conducción; pero hay que tener en cuenta que la teoría DFT estándar, incluso en su modalidad GGA aquí usada, siempre subestima la anchura del bandgap de los semiconductores (y, en general, la separación en energía entre niveles ocupados y vacíos); dicho error sistemático, sin embargo, no afecta a la separación entre los distintos niveles ocupados. Puede asumirse que, en un cálculo que no estuviese afectado por esa subestimación, la nueva banda que aparece en el bandgap tras la incorporación de titanio mantendría respecto de la banda de valencia la misma separación en energía que la observada en el cálculo realizado, mientras que la banda de conducción aparecería con una energía mayor y por tanto ya no se superpondría con la intermedia, que tendría por ello la deseada característica de no superponerse a la banda de conducción.

Un cálculo de mayor exactitud a este respecto podría obtenerse, dentro del formalismo DFT, usando la más reciente aproximación de “intercambio exacto” (EXX), que ha sido implementada por autores de esta invención en el programa de cálculo DFT de sólidos llamado SIESTA [J.J. Fernández, C. Tablero, P. Wahnón; Comput. Mat. Sc. 28, 2003, 274]. Los autores de la invención han realizado cálculos de este género para otros materiales de tipo sulfuro y estructura más sencilla (concretamente, calcopiritas  $\text{CuGaS}_2$ , con coordinación tetraédrica) en los que se sustituye parcialmente por Ti el elemento trivalente. En tales materiales el cálculo DFT estándar predice una superposición entre la banda intermedia y la de conducción, mientras que un cálculo más exacto DFT-EXX (que computacionalmente es muy costoso) predice, tal como se muestra en la Fig. 2, una banda intermedia bien aislada. Cabe suponer que esa misma situación se da en el ya citado compuesto  $\text{MgIn}_2\text{S}_4$  cuando se sustituye en él indio por titanio, aunque el método DFT-EXX no se ha llegado a aplicar a este compuesto por ser el cálculo, como se ha dicho, demasiado costoso.

Cálculos DFT análogos a los mencionados demuestran la posibilidad de obtener una banda intermedia semejante a la del primer caso citado realizando la sustitución con vanadio en lugar de con titanio (Fig. 3). Otros sistemas en los que se ha comprobado, mediante cálculos DFT, la posibilidad de obtener materiales de banda intermedia cuando el In octaédrico se sustituye parcialmente por Ti o V son el  $\text{In}_2\text{S}_3$  (también con estructura tipo espinela, y una anchura de bandgap de  $\approx 2.0$  eV) o el  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  (con estructura en capas y anchura de bandgap de  $\approx 2.3$  eV). En todos ellos los resultados de los cálculos (no presentados aquí) dan situaciones de banda intermedia semejantes a las ya descritas para el mismo elemento sustituyente. La variedad de semiconductores tipo sulfuro de un catión octaédrico en que potencialmente podría obtenerse una banda intermedia del tipo deseado mediante sustitución con un elemento de transición es pues probablemente bastante amplia.

La factibilidad de preparar materiales como los estudiados con estos cálculos viene apoyada por las estimaciones, dadas por estos mismos cálculos, de la energía necesaria para introducir uno de estos metales de transición en sulfuros octaédricos de los aquí considerados. Por ejemplo, puede calcularse la energía correspondiente a este proceso:



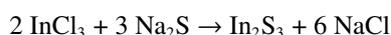
65 en el cual se considera un producto en el que, dentro de la estructura de tipo espinela del  $\text{In}_2\text{S}_3$ , se sitúan, distribuidos regularmente, átomos de titanio en posiciones de indio que tienen coordinación octaédrica. Dicha energía resulta ser, según los cálculos DFT realizados, del orden de +0.06 eV por cada átomo de titanio. Un cálculo análogo para la sustitución de indio octaédrico en  $\text{In}_2\text{S}_3$  por vanadio da un balance de +0.11 eV por átomo de vanadio. A pesar de

ser estas energías de signo positivo (lo que implicaría un balance algo desfavorable para el proceso), su efecto queda compensado de sobra, en la configuración de la energía libre de reacción total (que es la magnitud que realmente determina la factibilidad del proceso), por la contribución de la entropía de desorden debida a la multiplicidad de configuraciones con que el titanio puede sustituir parcialmente al indio. En efecto; tal como se muestra en cálculos anteriores realizados sobre sistemas análogos [P. Palacios *et al.*; J. Chem. Phys. 124, 2006, 014711] la magnitud de dicha contribución, de signo negativo, es superior a 0.1 eV/átomo sustituyente para temperaturas de preparación típicas de este tipo de compuestos (600 K o superiores) y concentraciones de sustitución en el rango 0.5%-15%; dicha concentración es, pues, la que en esta invención se estima más apropiada para la formación de células de banda intermedia eficaces.

## Ejemplo 2

### *Preparación de sulfuro de indio parcialmente sustituido con vanadio*

Como muestra de que pueden obtenerse materiales de este tipo con una estructura electrónica conforme a lo predicho por los cálculos, cabe indicar que se abordó la preparación de un sulfuro de indio sustituido por vanadio. Se usó un método solvotermal, comprobando, en primer lugar, que con él podía obtenerse el  $\text{In}_2\text{S}_3$  utilizando la reacción



La reacción se llevó a cabo calentando en un autoclave con revestimiento de teflon una disolución acuosa de ambos reactivos durante 16 h a temperaturas de hasta 150°C. Las características (diagrama de difracción de rayos X, espectro de absorción de luz) del producto sólido obtenido en forma de polvo policristalino amarillento indicaron que efectivamente se conseguía este material. A continuación se realizó la misma reacción sustituyendo un 10% del  $\text{InCl}_3$  por  $\text{VCl}_3$ . En este caso la disolución se preparó en ausencia de aire, usando como disolvente una mezcla agua-etilenglicol (en proporción 1:19 en peso), y se trató en una ampolla de vidrio de pared gruesa a 150°C durante 18 h. Se obtuvo un producto pulverulento verdoso-grisáceo que una vez lavado y secado presentó el difractograma de rayos X que se muestra en la Fig. 4. En él todos los picos observados (salvo el que aparece a  $2\theta \approx 20^\circ$ , que se debe a una contribución del portamuestras usado) se corresponden correctamente en posición e intensidad con los esperados para la fase tipo espinela del  $\text{In}_2\text{S}_3$  (en su versión cúbica, con vacantes catiónicas desordenadas) con una constante de red  $a=10.76 \text{ \AA}$ ; el que no aparezcan otros picos indica que el vanadio, cuya presencia en el material se comprobó mediante análisis químico (proporción In:V=0.15:1.85), se ha incorporado a dicha fase.

Además se obtuvo para este material el espectro de reflectancia difusa W-Vis-NIR, el cual una vez transformado a una escala vertical proporcional a la absorbancia mediante la ecuación de Kubelka-Munk dio la curva mostrada en la Fig. 5. En ella se observa, superpuesto al salto de absorción que se inicia a aprox. 2.2 eV y que corresponde al bandgap del  $\text{In}_2\text{S}_3$  puro, un salto a menor energía que se inicia a aprox. 1.7 eV y que a la vista del resultado de la Fig. 3 puede asignarse a la transición entre los estados ocupados de la banda intermedia y los vacíos de la banda de conducción. Además se observa en el espectro una absorción desde aprox. 0.5 eV que no está presente en el espectro del  $\text{In}_2\text{S}_3$  puro medido análogamente y que puede asignarse a las transiciones desde la banda de valencia a los estados vacíos de la banda intermedia. El que la suma de ambas energías umbral (1.7 y 0.5 eV) sea equivalente a la del umbral del salto principal a 2.2 eV apoya esta interpretación.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de calcogenuros que comprenden átomos de In en posiciones octaédricas, y en los que átomos metálicos del compuesto que están en posición octaédrica se han sustituido parcialmente por algún elemento de transición para generar una banda intermedia parcialmente ocupada dentro del bandgap, en la fabricación de materiales o dispositivos para aplicaciones fotónicas basadas en la existencia de dicha banda intermedia.
- 10 2. Uso en la fabricación de materiales o dispositivos para aplicaciones fotónicas de los compuestos descritos en la reivindicación 1 **caracterizados** porque los calcogenuros son sulfuros.
- 15 3. Material de sulfuro de indio modificado **caracterizado** porque los átomos de indio del compuesto  $\text{In}_2\text{S}_3$  situados en posición octaédrica se han sustituido parcialmente por átomos de Ti o bien por átomos de V.
- 20 4. Uso del material descrito en la reivindicación 3 en la fabricación de materiales o dispositivos para aplicaciones fotónicas.
- 25 5. Uso en la fabricación de materiales o dispositivos para aplicaciones fotónicas de los compuestos calcogenuros mencionados en las reivindicaciones 1-4, en los que entre el 15 y el 0,1% de los átomos metálicos del compuesto en posición octaédrica se han sustituido por algún elemento de transición.
- 30 6. Uso de los compuestos calcogenuros mencionados en las reivindicaciones 1-5 en células solares fotovoltaicas.
- 35 7. Uso de los compuestos calcogenuros mencionados en las reivindicaciones 1-5 en detectores de fotones de baja energía.
- 40 8. Uso de los compuestos calcogenuros mencionados en las reivindicaciones 1-5 en procesos fotocatalíticos, foto-sintéticos o fotoelectroquímicos.
- 45 9. Uso de los compuestos calcogenuros mencionados en las reivindicaciones 1-5 en procesos de conversión fotónica.
- 50 10. Células solares fotovoltaicas **caracterizadas** porque utilizan como absorbentes de luz los materiales mencionados en las reivindicaciones 1-5.
- 55
- 60
- 65

Figura 1

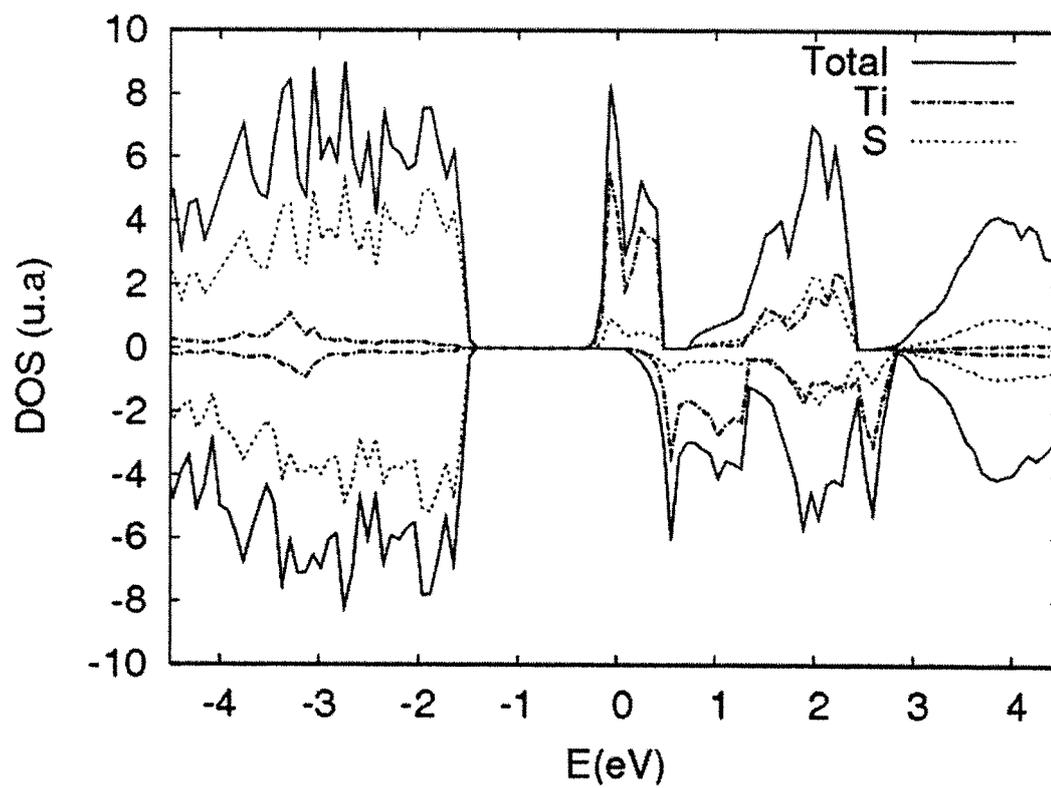
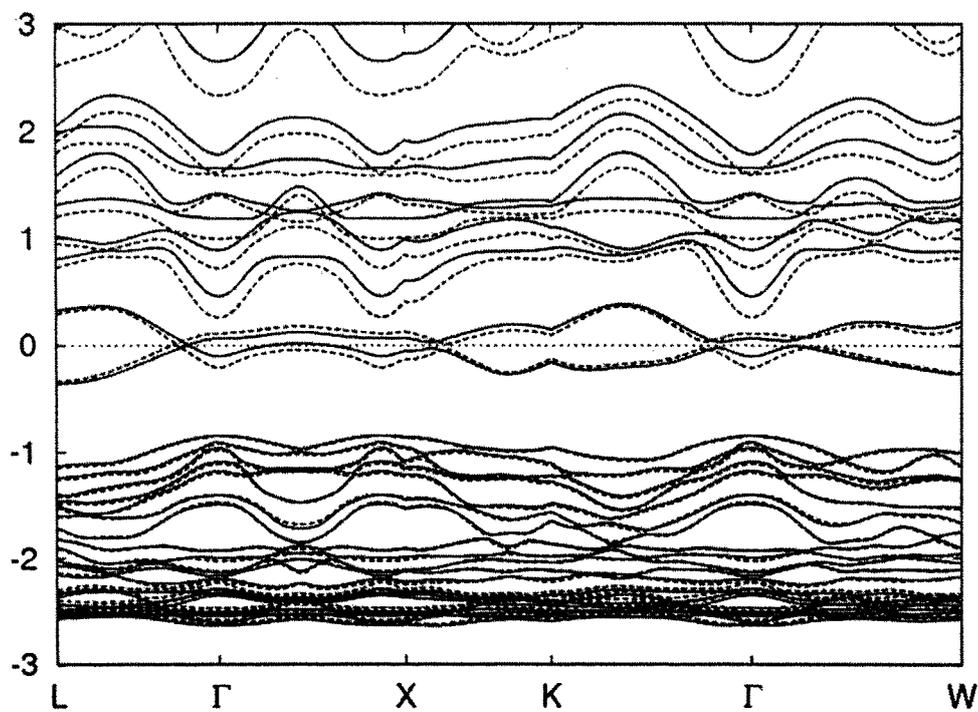
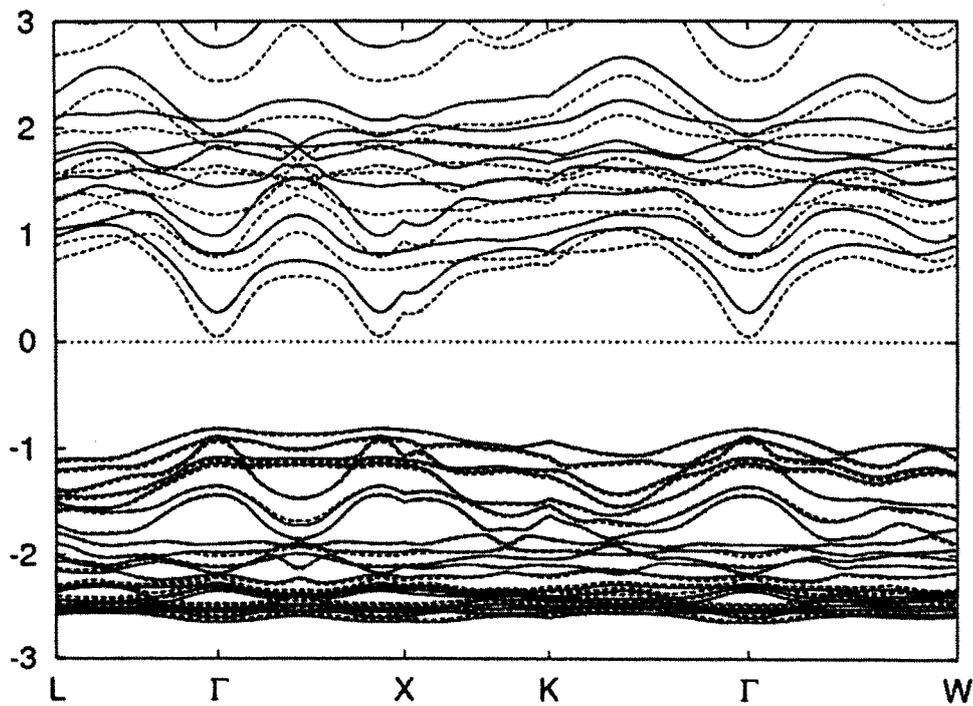


Figura 2

A



B



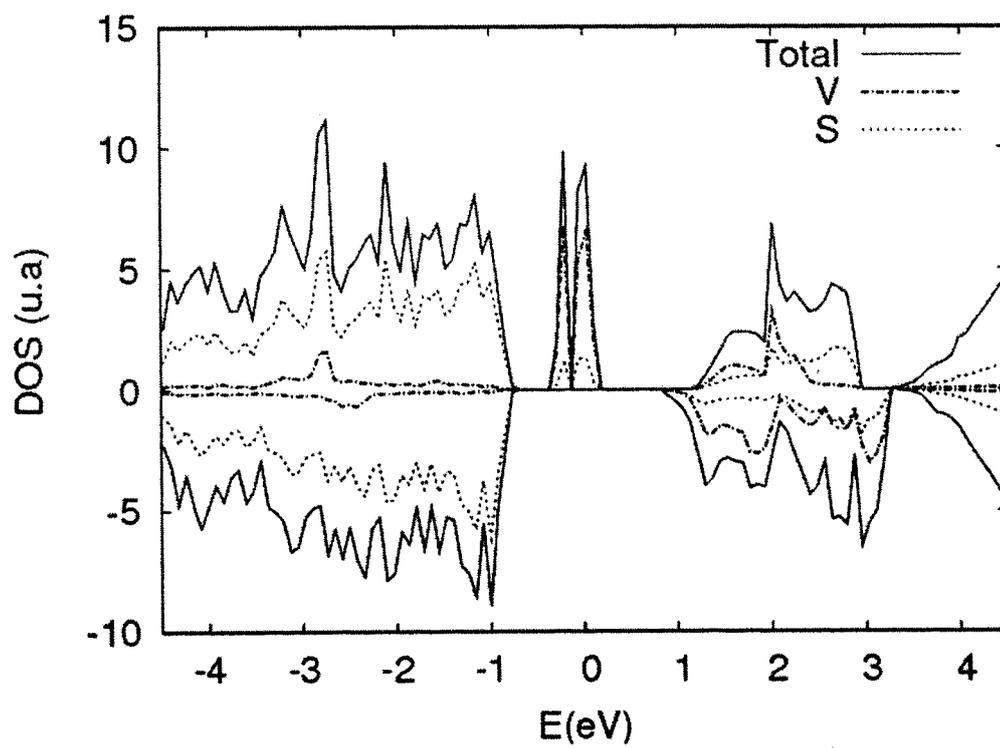


Figura 3

Figura 4

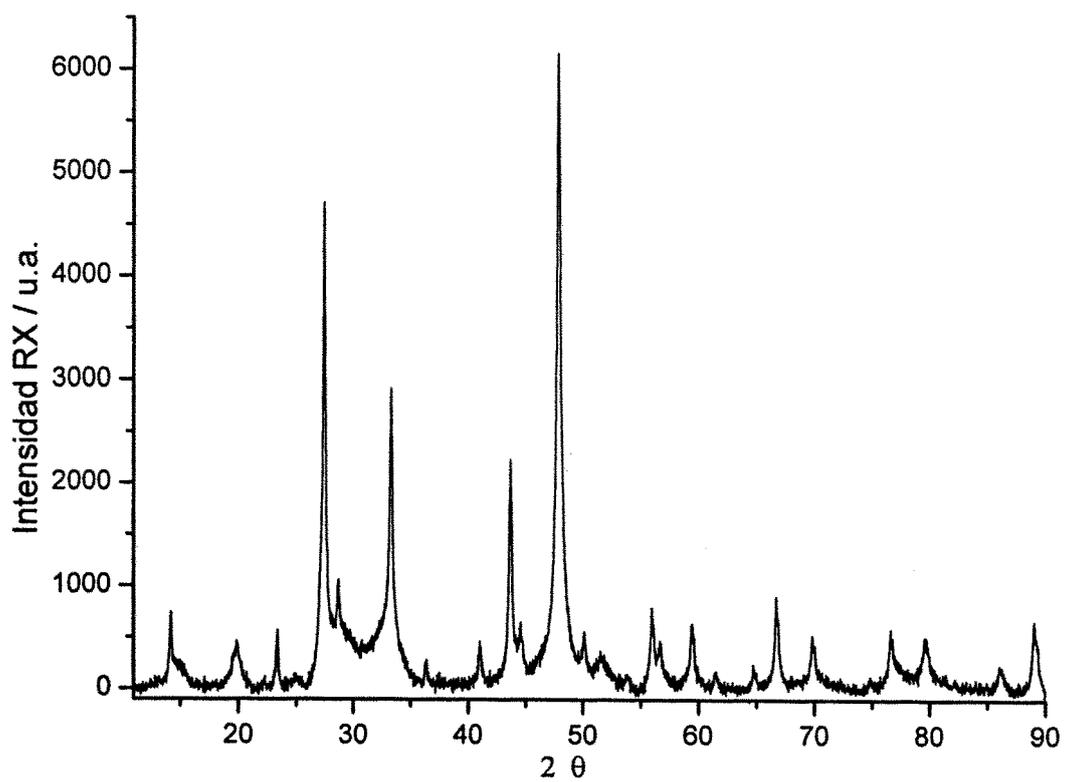
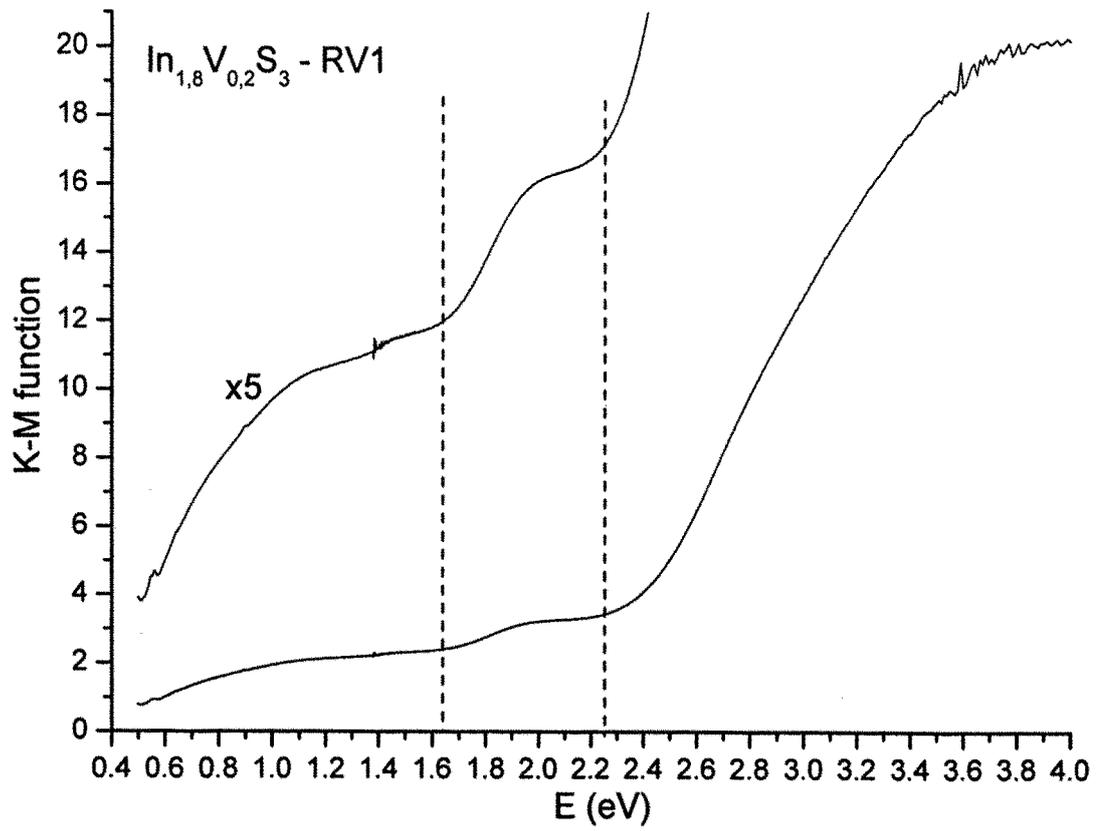


Figura 5





OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 316 287

② Nº de solicitud: 200702008

③ Fecha de presentación de la solicitud: 19.07.2007

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **H01L 31/0328** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	GOETZBERGER, A; HEBLING, C. & SCHOCK, H.-W.: "Photovoltaic materials, history, status and outlook", ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, 01.01.2003, Vol. 40, Nº 1, páginas 1,31-40, ISSN 0927-796X.	1-10
A	DAGAN, G; ENDO, S; HODES, G; SAWATZKY, G. & CAHEN, D.: "Terna chalcogenide-based photoelectrochemical cells. III. n-CuIn5S8/ aqueous polysulfide", Solar Energy Materials, Holanda, octubre de 1984, Vol. 11, Nos. 1-2, páginas 57-74, ISSN 0165-1633.	y 1,2,8
A	JP 2000174372 A (CENTRAL GLASS CO. LTD.) 23.06.2000	
A	EP 0843424 A2 (CENTRAL GLASS COMPANY, LTD.) 20.05.1998	

#### 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

02.03.2009

Examinador

O. González Peñalba

Página

1/1