

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

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intelectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
17 de marzo de 2011 (17.03.2011)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2011/029968 A2**

(51) Clasificación Internacional de Patentes: Sin  
clasificar

(21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/ES2010/000339

(22) Fecha de presentación internacional:  
30 de julio de 2010 (30.07.2010)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:  
P200930680  
11 de septiembre de 2009 (11.09.2009) 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, Área de Transferencia de Resultados y Capacidades -, Vicepresidencia Adjunta de Transferencia de Conocimiento del CSIC, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

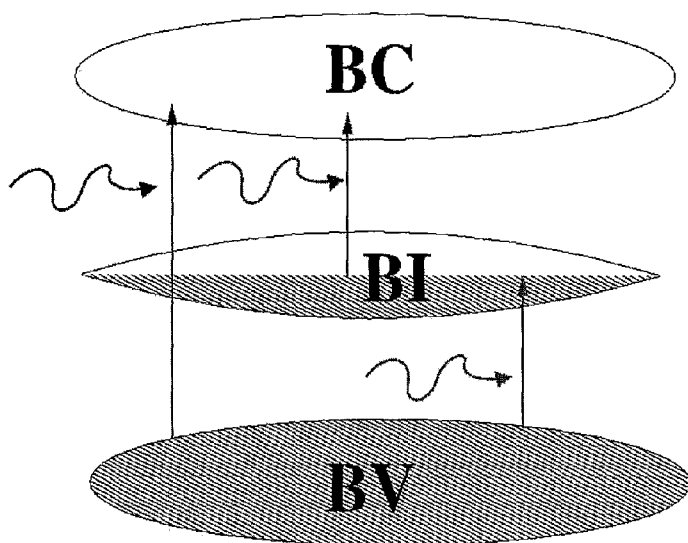
(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **WAHNON BENARROCH, Perla** [ES/ES]; Calle Ramiro de Maeztu, 7, OTRI - Vicerrectorado de Investigación, Universidad Politécnica de Madrid, E-28040 Madrid (ES). **PALACIOS CLEMENTE, Pablo** [ES/ES]; Calle Ramiro de Maeztu, 7, OTRI - Vicerrectorado de Investigación, Universidad Politécnica de Madrid, E-28040 Madrid (ES). **SÁNCHEZ NORIEGA, Kefren** [ES/ES]; Calle Ramiro de Maeztu, 7, OTRI - Vicerrectorado de Investigación, Universidad Politécnica de Madrid, E-28040 Madrid (ES). **AGUILERA BONET, Irene** [ES/ES]; Calle Ramiro de Maeztu, 7, OTRI - Vicerrectorado de Investigación, Universidad Politécnica de Madrid, E-28040 Madrid (ES). **SEMINOVSKI PÉREZ, Yohanna** [CU/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, Área de Transferencia de Resultados y Capacidades -, Vicepresidencia Adjunta de Transferencia de Conocimiento del CSIC, E-28006 Madrid (ES). **LUCENA GARCÍA, Raquel** [ES/ES]; Calle Serrano, 142, Área de Transferencia de Resultados y Capacidades -, Vicepresidencia Adjunta de Transferencia de

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: INTERMEDIATE-BAND MATERIAL BASED ON A SEMICONDUCTOR COMPOUND OF TIN CHALCOGENIDE TYPE

(54) Título : MATERIAL DE BANDA INTERMEDIA BASADO EN UN COMPUESTO SEMICONDUCTOR DE TIPO CALCÓGENURO DE ESTAÑO

Figura 1



(57) Abstract: The invention relates to compounds formed by inserting, within a starting semiconductor of octahedrally coordinated tetravalent tin chalcogenide type, a transition element, in an octahedral position, for the fabrication of materials or devices for use in photonics. The transition element generates a partially occupied intermediate band separated from the valence and conduction bands of the starting semiconductor, as results from quantum mechanical calculations. This makes it possible, by absorption of two photons having energy that is less than the bandgap of the starting semiconductor, to obtain a result equivalent to that which is achieved by absorbing a photon having energy greater than said bandgap in the absence of an intermediate band. Use of the material of the invention provides a greater yield and higher performance levels in various photovoltaic, photocatalytic, photoelectrochemical, optoelectronic or photon-conversion devices.

(57) Resumen:

[Continúa en la página siguiente]



Conocimiento del CSIC, E-28006 Madrid (ES).  
**GAMARRA SÁNCHEZ, Daniel** [ES/ES]; Calle Serrano, 142, Área de Transferencia de Resultados y Capacidades -, Vicepresidencia Adjunta de Transferencia de Conocimiento del CSIC, E-28006 Madrid (ES).

**(74) Mandatario: 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:**

— *sin informe de búsqueda internacional, será publicada nuevamente cuando se reciba dicho informe (Regla 48.2(g))*

La invención se refiere a compuestos formados mediante la introducción, dentro de un semiconductor de partida que es de tipo calcogenuro de estaño tetravalente octaédricamente coordinado, de un elemento de transición en posición octaédrica, para la fabricación de materiales o dispositivos para aplicaciones fotónicas. El elemento de transición genera una banda intermedia parcialmente ocupada separada de las de valencia y conducción del semiconductor de partida, según resulta de cálculos mecanocuánticos. Esto posibilita obtener, por absorción de dos fotones de energía inferior a la anchura de la banda prohibida del semiconductor de partida, un resultado equivalente al que se consigue absorbiendo un fotón de energía superior a dicha anchura en ausencia de banda intermedia. Usando el material de la invención se obtiene un mayor rendimiento y mejores prestaciones en diversos dispositivos de tipo fotovoltaico, fotocatalítico, fotoelectroquímico, optoelectrónico o de conversión fotónica.

## **MATERIAL DE BANDA INTERMEDIA BASADO EN UN COMPUESTO SEMICONDUCTOR DE TIPO CALCÓGENURO DE ESTAÑO**

### **5    CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION**

La presente invención se ubica en el sector de nuevos materiales con aplicación en el sector de las energías renovables que realizan la conversión de energía solar por vía fotovoltaica, fotocatalítica o fotoelectroquímica. También, en el sector de tecnologías de la información dentro del campo de la fotónica, y en la industria química y de protección ambiental dentro de las aplicaciones basadas en procesos fotocatalíticos y fotoelectroquímicos.

### **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Las células solares fotovoltaicas más conocidas en el estado del arte actual se basan en semiconductores que tienen en su estructura electrónica dos bandas electrónicas, llamadas banda de valencia y de conducción, que están respectivamente llena y vacía de electrones (en ausencia de defectos o elementos dopantes) y separadas por un intervalo de energías prohibidas a los electrones (el "bandgap"). Cuando fotones con energía igual o superior a la anchura del bandgap son absorbidos en estos materiales, un electrón de la banda de valencia pasa a la banda de conducción, quedando en aquella un estado electrónico vacío, llamado hueco; dichos electrón y hueco, una vez separados, pueden producir corriente y voltaje eléctricos, consiguiéndose así la conversión de energía luminosa en energía eléctrica. La eficiencia global de las células basadas en este principio viene gobernada por las características de la radiación solar, y su límite teórico superior es el 40,7 % (cuando la anchura del bandgap es de aproximadamente 1,1 eV). Las células más frecuentes hoy, basadas en silicio normal (cuya anchura de bandgap es próxima a ese valor óptimo), sólo alcanzan eficiencias del orden del 20 % o menos. Para aumentar esta eficiencia se han propuesto, por ejemplo, las células multiunión, que combinan varias células simples que tienen distintas anchuras de bandgap para absorber más eficazmente el espectro solar y alcanzan hoy eficiencias reales de más del 40 %; o las termofotovoltaicas, en las que la energía solar, una vez absorbida térmicamente en un material, es reemitida como radiación con una longitud de onda adaptada al bandgap de un elemento fotovoltaico normal, el cual realiza su conversión final en energía eléctrica con eficiencias próximas al 30%.

La presente invención parte de otro esquema, basado en los materiales de banda intermedia propuestos recientemente y que se representa en la Figura 1. Los materiales de banda intermedia contienen, además de las citadas bandas de valencia y conducción, otra banda, relativamente estrecha, que se sitúa energéticamente entre ambas sin superponerse con ellas, y puede estar más o menos ocupada por electrones. Esta banda intermedia permite, mediante la absorción de dos fotones con energías inferiores al ancho del bandgap básico, generar un electrón y un hueco en las bandas de conducción y valencia, con el mismo resultado final que el conseguido absorbiendo un solo fotón de energía superior a la anchura del bandgap básico. Así podría obtenerse, según cálculos teóricos, una eficiencia total mayor que la alcanzable con un semiconductor normal; su valor límite sería del 63,2 %, que se alcanza cuando la banda intermedia se sitúa en una posición optimizada dentro de un bandgap básico con una anchura de aproximadamente 1,93 eV (A. Luque, A. Martí; Phys. Rev. Lett. 78, 1997, p. 5014).

Para conseguir la banda intermedia se han propuesto materiales con puntos cuánticos, que combinan dos sustancias distintas en un material bifásico de estructura específica (A. Martí *et al.*; Thin Solid Films 511-512, 2006, p. 638). También se pueden usar compuestos monofásicos homogéneos con el mismo objetivo, en los que la banda intermedia surge de las posiciones de los niveles electrónicos de sus elementos componentes (A. Luque, A. Martí; Progr. Photovoltaics 9, 2001, p. 73). La presente invención describe la utilización novedosa de cierto tipo de dichos materiales monofásicos.

Son aún pocos los materiales monofásicos propuestos para obtener una banda intermedia de aplicación fotovoltaica. A partir de cálculos cuánticos se han propuesto anteriormente para este fin compuestos III-V, como el GaP, GaAs o GaSb, con alguno de sus átomos sustituido por elementos de transición (P. Palacios *et al.*; Phys. Rev. B 73, 2006, 085206), aunque su poca estabilidad termodinámica los hace poco prometedores. También se ha propuesto la calcopirita CuGaS<sub>2</sub> sustituida con Ti, siendo en este caso el balance energético algo menos desfavorable (P. Palacios *et al.*; Thin Solid Films 515, 2007, 6280). En algún otro caso se han propuesto, también sobre bases teóricas, semiconductores de tipo II-VI dopados con metales de transición (C. Tablero; Solar En. Mat. Solar Cells 90, 2006, p. 588). Todos los casos anteriores

implican semiconductores en que los metales tienen coordinación tetraédrica, lo que es poco favorable para insertar metales de transición ligeros y con bandas de simetría d ocupadas por pocos electrones, que son los más adecuados para generar una banda intermedia bien formada. Por el contrario, se ha propuesto recientemente el uso del sulfuro de indio, y de otros sulfuros derivados de ellos, con dicho elemento en posición octaédrica sustituido parcialmente por V o Ti, mostrándose con cálculos teóricos que en ellos se forma una banda intermedia con las características deseadas (P. Palacios *et al.*, Phys. Rev. Lett. 101, 2008, 046403) y llevándose a cabo la síntesis de alguno de ellos en forma policristalina (R. Lucena *et al.*, Chem. Mater. 20, 2008, 5125–5127). Estos últimos materiales parecen ser los más prometedores de los propuestos hasta el momento para esta finalidad, si bien con la desventaja de que el indio, necesario en todos ellos, es un elemento escaso y caro. Cabe mencionar, finalmente, que se ha propuesto que ciertas composiciones de (Zn,Mn)Te dopado con oxígeno y ciertas aleaciones (Ga,As)(N,P), en ambos casos con estructuras tetraédricas y que sí se han obtenido experimentalmente, podrían tener propiedades de material de banda intermedia, pero sus estructuras de bandas no se han determinado con claridad (K.M. Yu *et al.*; J. Appl. Phys. 95, 2004, p. 6232; Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 092110). En ninguno de los casos mencionados se ha construido una célula fotovoltaica de banda intermedia basada en el correspondiente compuesto.

El documento más cercano del estado de la técnica es la solicitud ES200930433. Esta solicitud describe materiales de banda intermedia basados en variedades de silicio con bandgap ensanchado en las que se insertan determinados metales de transición. Tales materiales son de más difícil fabricación que los de la presente invención, pues la sustitución de silicio implica situar en coordinación tetraédrica el metal de transición propuesto, lo que es termodinámicamente menos favorable, mientras que la inserción en cavidades de estructuras tipo clatrato de silicio, también incluida en ese documento, requiere formar previamente dicho clatrato, lo cual es un proceso complejo. Los materiales propuestos en esta invención son pues más ventajosos, al ser de fabricación más fácil. De hecho, en la técnica fotovoltaica actual se desarrollan ya procesos de deposición de sulfuros de estaño, aunque sean tetraédricos como los de la estructura  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (el mineral kersterita); estos procesos podrán modificarse para generar sulfuros octaédricos. También debe mencionarse, como sistema reciente en el estado de la técnica, el ya citado basado en el sulfuro de indio (que tiene la mayor parte de este elemento en coordinación octaédrica), el cual incluso ha sido

sintetizado (R. Lucena et al., Chem. Mater. 20, 2008, 5125; solicitud de patente P200702008). En comparación, el sistema aquí propuesto será económicamente más ventajoso, pues el indio es un elemento más escaso y caro que el estaño.

- 5 Por otro lado, se conoce un buen número de casos adicionales en 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 los datos experimentales, nuevos niveles electrónicos con características de banda bien definida. Sin embargo, en muchos de ellos tal banda no está separada en energía de las de valencia y/o
- 10 conducción, requisito necesario para obtener un buen funcionamiento fotovoltaico de banda intermedia. Es el caso, por ejemplo, de semiconductores tipo III-V o calcogenuro dopados con manganeso, muy estudiados actualmente por su posible uso en dispositivos de spintrónica. Nunca se ha propuesto a estos materiales para aplicaciones fotovoltaicas de banda intermedia, posiblemente por ser muy baja la
- 15 solubilidad del metal de transición en ellos, lo que puede deberse a la coordinación exclusivamente tetraédrica que presentan. El material semiconductor en que se basa la presente invención presenta coordinación octaédrica, por lo que puede ser un buen receptor de un metal sustituyente de transición; ello permitirá conseguir más fácilmente una banda intermedia bien definida y separada en energía de las de valencia y
- 20 conducción, con lo que resuelve los problemas anteriores para conseguir una gran eficiencia de absorción del espectro solar.

Entre los compuestos que utiliza la invención como punto de partida para obtener el material de banda intermedia, el  $\text{SnS}_2$  es un semiconductor bien conocido, con un

25 bandgap de aproximadamente 2,2 eV de ancho y una estructura laminar que contiene los átomos de Sn octaédricamente coordinados. Este compuesto ha sido propuesto como material activo en sistemas fotovoltaicos (C.D. Lokhande, J. Phys. D: Appl. Phys. 23,1990, 1703) o fotocatalíticos (Yongqian Lei et al., J. Phys. Chem..C 113, 2009, 1280), o en fotodiodos (A. Sánchez-Juárez et al., Thin Solid Films 480-481,2005, 452);

30 pero nunca dopándolo con metales de transición como propone la presente invención. Sulfuros que contienen Sn, derivados de la kersterita (mineral de composición  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), están siendo estudiados hoy activamente como sustitutos de la calcopirita  $\text{CuInS}_2$  y sus compuestos relacionados en dispositivos fotovoltaicos de cara a evitar el uso del elemento indio, escaso y caro; pero en esos compuestos la

35 coordinación del Sn es siempre tetraédrica. No existen referencias en la técnica sobre

la preparación o uso de  $\text{SnS}_2$ , ni de otros sulfuros de  $\text{Sn(IV)}$  octaédrico, en que se realice la sustitución de éste con metales de transición para aplicaciones relacionadas con la conversión de energía fotónica. Esta sustitución con elementos de transición no es tampoco una idea obvia a partir del estado de la técnica, porque no hay datos publicados sobre las energías que tendrían los niveles introducidos por estos metales en los compuestos de sulfuros de estaño. Tales datos sí se aportan en la presente invención. Tampoco hay referencias del dopado o sustitución de  $\text{SnS}_2$ , para cualquier otra aplicación, con metales de transición que produzcan niveles d parcialmente ocupados capaces de generar una banda intermedia. Sólo se ha investigado su dopado con otros elementos a fin de controlar su conductividad (L. Sharp *et al.*, *Crystal Growth and Design* 6, 2006, 1523); o, en estudios fundamentales de ciencia de estado sólido sin aplicaciones específicas, se han estudiado compuestos estequiométricos más o menos complejos como el  $\text{PtSnS}_4$  (Y. Tomm *et al.*, *Ternary and Multinary Compounds* 152, 1998, 167) o el  $\text{Cu}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$  (C. Branco *et al.*, *J. Sol. St. Chem.* 150, 2000, 363), ambos con características de semiconductor normal sin banda intermedia.

El problema que se plantea en la técnica es encontrar un material de nuevo tipo que aumente la eficiencia de las células fotovoltaicas. La solución que plantea la presente invención consiste en materiales formados por semiconductores basados en calcogenuro de estaño en los que el estaño está parcialmente sustituido por un elemento de transición con niveles electrónicos d parcialmente ocupados y coordinado también octaédricamente.

### **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

La presente invención describe un material de banda intermedia basado en un compuesto semiconductor de tipo calcogenuro de estaño tetravalente en coordinación octaédrica, caracterizado por que dicho compuesto semiconductor está parcialmente sustituido por átomos de un metal de transición y presenta una banda intermedia parcialmente ocupada por electrones dentro del intervalo de energía prohibido o bandgap, separada de las bandas de valencia y conducción. Estos materiales generan una banda intermedia con las características apropiadas para un gran aprovechamiento del espectro solar.

En la presente solicitud se entiende por "estar basado en un compuesto semiconductor" el derivarse del mismo a través una sustitución de alguno de los

átomos de éste por otro elemento; entendiéndose a este respecto que el grado de sustitución en la estructura molecular está dentro del rango del 4 al 25% en metal.

Una realización de la invención es que dicho compuesto semiconductor sea sulfuro de estaño tetravalente  $\text{SnS}_2$ , en cualquiera de sus politipos. En la presente solicitud se entiende por politipo una forma específica de apilar ordenadamente unas sobre otras las capas atómicas de un material de estructura laminar, como es el caso del  $\text{SnS}_2$ . Éste es el semiconductor de partida preferido al tener en su politipo 2H más estable una anchura de bandgap de aproximadamente 2,2 eV, próxima a la óptima para obtener una célula de banda intermedia de máxima eficiencia, y por presentar el estaño una coordinación octaédrica.

En el semiconductor de partida, el estaño que es sustituido parcialmente por el elemento de transición mencionado puede ir acompañado de algún otro metal o metales, que definirán la estructura del semiconductor. Así, una realización particular de la invención es que dicho compuesto semiconductor sea un sulfuro de estaño y de al menos otro metal, en que el conjunto de átomos de estaño y azufre formen una estructura en capas bidimensionales. De forma que una realización preferida de la presente invención es que la fórmula de dicho compuesto semiconductor sea  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$ .

Otra realización particular de la invención es que dicho compuesto semiconductor sea un sulfuro de estaño y de al menos otro metal, y en el que el conjunto de átomos de estaño y azufre forman una estructura de enlaces tridimensionalmente conectada. La invención se extiende a materiales en los que el semiconductor de partida es otro sulfuro derivado del  $\text{SnS}_2$  que, incluyendo también otros metales con capas completas, contiene como uno de sus principales constituyentes estaño en dicha situación tetravalente y octaédricamente coordinada, además de mantener la anchura de bandgap próxima al valor mencionado para el  $\text{SnS}_2$ . De forma que una realización más particular de la invención es que dicho metal esté seleccionado entre los monovalentes Cu o Ag, el divalente Cd o el trivalente Al para dar una estructura con el citado carácter tridimensionalmente conectado. También caben en esta selección algunos metales alcalinos, y también son posibles otros compuestos que tienen redes de enlaces Sn-S que se extienden en las tres direcciones del espacio, como son los de estructura tipo cloruro sódico o los de tipo espinela. Una realización más preferida de la invención,

por tanto, es que la fórmula de dicho compuesto semiconductor sea  $\text{CuAlSnS}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$  o  $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ .

5 El gran aprovechamiento del espectro solar de los materiales de la invención tiene lugar gracias a la consecución de tres características necesarias para la operación fotovoltaica eficiente del esquema de banda intermedia.

10 a) Los materiales de la invención tienen una verdadera banda con electrones suficientemente deslocalizados, y no niveles electrónicos discretos localizados que darían lugar a importantes efectos de recombinación no radiativa, que son perjudiciales para la eficiencia. Esto se consigue cuando se logra tener al elemento sustituyente en una concentración suficientemente alta (estimada en un grado de sustitución del 4 al 5% o superior), lo cual se ve favorecido en los materiales de la invención porque el elemento sustituido tiene coordinación octaédrica, preferida por los  
15 elementos de transición sustituyentes, de modo que la sustitución puede alcanzar una proporción alta. Esta situación de coordinación octaédrica la presenta el estaño en todos los compuestos de la invención.

20 b) La banda intermedia formada está parcialmente ocupada por electrones. Esto es necesario para que tanto la transición electrónica desde la banda de valencia a la intermedia como desde ésta a la banda de conducción puedan producirse con suficiente intensidad. La invención utiliza como sustituyentes elementos de transición, que en coordinación octaédrica tienen sus cinco niveles de simetría d agrupados en dos conjuntos de respectivamente tres y dos niveles con las simetrías llamadas  $t_{2g}$  y  
25  $e_g$ , que son capaces de formar bandas electrónicas parcialmente ocupadas si el elemento de transición se escoge de modo que tras sustituir al estaño ese elemento tenga en sus niveles d, en virtud de la proporción entre átomos elegida, un número de electrones tal que se obtenga dicha ocupación parcial. Además el grado de ocupación de la banda intermedia puede ajustarse a través de un proceso de compensación de  
30 carga, sustituyendo adicionalmente otros átomos de la estructura por un elemento de valencia distinta; por ejemplo, al sustituir algunos átomos de estaño por aluminio trivalente se puede aumentar la carga catiónica del elemento de transición sustituyente y disminuir el grado de ocupación electrónica de la banda intermedia.

c) La banda intermedia no se superpone en energía ni con la banda de valencia ni con la de conducción, sino que queda separada de ellas. Esto se consigue en la presente invención escogiendo el elemento metálico sustituyente de modo que en el estado de oxidación en que dicho elemento queda tras la sustitución no se favorezca que el mismo oxide o reduzca a los demás iones presentes en el compuesto resultante; y se favorece además en los casos en que, estando la banda intermedia formada principalmente por electrones de simetría  $t_{2g}$  del metal sustituyente, éstos tengan con sus átomos vecinos un solape orbital al mismo relativamente pequeño, reduciendo la hibridación con ellos.

La presente invención usa semiconductores como el  $\text{SnS}_2$  o derivados del mismo que mantienen el estado de valencia y coordinación del estaño además de una anchura de bandgap semejante, y obtiene una banda intermedia adecuada sustituyendo parte del estaño por un metal de transición apropiado. Sustituyentes del estaño tetravalente capaces de dar esa banda intermedia son, por ejemplo, el vanadio o niobio, que teniendo en su estado tetravalente un electrón en sus niveles 3d dará al sustituir al estaño de igual valencia una banda formada a partir tres niveles de simetría  $t_{2g}$ . De forma que una realización preferente de la invención es que dicho metal de transición que sustituye al estaño sea vanadio o niobio.

Comportamiento análogo tiene el niobio, que incluye un electrón en niveles 4d cuando está en estado tetravalente. Cabe obtener también la estructura de banda intermedia con otros elementos; por ejemplo, con aquellos que en estado tetravalente tengan dos electrones en su capa d, como son el cromo o el molibdeno, que darían en dicha banda una ocupación parcial de dos tercios. También cabe conseguir una banda intermedia adecuada utilizando metales sustituyentes del estaño a los que se les varíe total o parcialmente el estado de oxidación, hasta obtener una ocupación parcial de la banda, mediante un proceso de compensación de carga en que se realicen otras sustituciones por elementos aliovalentes; por ejemplo, cabe sustituir estaño por titanio y conseguir que éste alcance el estado trivalente, teniendo por ello en su capa 3d un electrón capaz de llenar parcialmente la banda intermedia, si al mismo tiempo se hace una sustitución parcial de otros átomos de estaño por un elemento pentavalente como el antimonio.

De forma que otra realización preferente es que el material de banda intermedia de la invención comprenda la sustitución parcial adicional de átomos de estaño por al menos un elemento de diferente valencia. Y una realización más preferente aún es que dicho elemento de diferente valencia sea indio o antimonio.

5

Los materiales resultantes de esta invención pueden ser empleados como absorbentes de luz para obtener dispositivos más eficientes de conversión fotovoltaica aprovechando el funcionamiento de banda intermedia en el modo ya descrito; pero también, como absorbentes más eficaces de luz, en otras aplicaciones que puedan beneficiarse de la posibilidad que la banda intermedia aporta de desdoblar el salto electrónico entre la banda de conducción y la de valencia en dos saltos de menor energía. De forma que una realización más es el uso del material de la presente invención en dispositivos fotovoltaicos que aprovechan la estructura electrónica de banda intermedia; otra más es el uso del material de la invención en sistemas fotocatalíticos o fotoelectroquímicos que aprovechan la estructura electrónica de banda intermedia; otra realización más es el uso del material de la invención en dispositivos convertidores fotónicos "hacia arriba" y "hacia abajo" que aprovechan la estructura electrónica de banda intermedia, y otra realización más es el uso del material de la invención en dispositivos de espintrónica o de detección de radiación que aprovechan la estructura electrónica de banda intermedia.

Con la intención de mostrar la presente invención de un modo ilustrativo aunque en ningún modo limitante, se aportan los siguientes ejemplos.

## EJEMPLOS

### 25 **Ejemplo 1: Obtención de la banda intermedia en compuesto con estructura laminar.**

Un ejemplo sencillo de material de banda intermedia se basa en el sulfuro de estaño  $\text{SnS}_2$ . Este compuesto tiene una estructura cristalina en capas cada una de las cuales tiene tres planos de átomos: azufre, estaño y azufre, apilándose estas capas unas sobre otras y manteniéndose unidas por interacciones débiles de tipo van der Waals. Son posibles distintas formas de apilamiento o politipos; una de ellas se muestra en la Figura 2A (que incluye la sustitución de estaño por vanadio mencionada más abajo). Su estructura electrónica puede entenderse mediante cálculos mecanocuánticos; en esta invención se han realizado sobre las estructuras cristalinas consideradas cálculos

de este género dentro del formalismo de la teoría del funcional de densidad (DFT polarizado en spin, con la aproximación de gradiente generalizado basada en el funcional PBE), desarrollando las funciones de onda electrónicas en series de ondas planas mediante transformadas de Fourier y representando las capas electrónicas más internas de los átomos mediante el método PAW. Un cálculo de la estructura electrónica del  $\text{SnS}_2$  hecho de esta forma muestra que su banda de valencia está formada principalmente por niveles 3p de los átomos de azufre, mientras que su banda de conducción está formada por niveles 5s del estaño. El cálculo predice un bandgap con una anchura de 1,50 eV; el que se obtenga una anchura algo inferior al valor experimental es típico de los cálculos DFT en esta aproximación. Para otros apilamientos se encuentran bandgaps con anchuras ligeramente inferiores, en acuerdo con las observaciones experimentales (S. Acharya et al., Phys. Sta. Solidi (a) 56 (1979) K1); por ejemplo, para el apilamiento 4H el cálculo da un valor de 1,36 eV, mientras que el experimental es de aproximadamente 1,9 eV. Las estructuras electrónicas así calculadas pueden visualizarse mediante curvas de densidad de estados (DOS según sus siglas habituales en inglés), por ejemplo, la Figura 3A muestra la curva DOS obtenida para el caso 4H citado.

Para obtener un material con banda intermedia a partir del  $\text{SnS}_2$  puede sustituirse parcialmente el estaño por vanadio. Éste adoptaría en esta sustitución un estado tetravalente, con lo que como se ha dicho anteriormente tendría un electrón en su capa 3d que podría llenar parcialmente una banda intermedia formada a partir de los niveles de dicha capa. Se ha realizado un cálculo mecanocuántico de la estructura electrónica del  $\text{SnS}_2$  (en su politipo 4H) sustituido con vanadio, usando un modelo con una celda cristalina múltiplo ( $2 \times 2 \times 1$ ) de la de dicho politipo y sustituyendo en ella por vanadio dos de los átomos de estaño (uno en cada capa, según se muestra en la Figura 2A), de modo que el compuesto tendría en su celda unidad la fórmula química  $\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{16}$ . La estructura electrónica del mismo predicha por el cálculo, una vez relajadas las posiciones atómicas y las dimensiones de la celda cristalina para obtener el mínimo de energía, se muestra en las Figuras 3b y 3c. Puede observarse en las curvas DOS (Figura 3b, a comparar con la 3a) que ha aparecido dentro del bandgap una nueva banda, parcialmente ocupada por electrones (en la zona de la misma con energía inferior al nivel de Fermi  $E_F$ , adoptado en la figura como valor cero de energía). En la Figura 3c, que da el diagrama de bandas electrónicas obtenido en el mismo cálculo, puede verse cómo la banda intermedia está formada por tres niveles, tal como se espera para el desdoblamiento de la capa d, que en coordinación

octaédrica debe producir para el ión vanadio un grupo de tres niveles de simetría  $t_{2g}$  a menor energía que el otro grupo, de dos niveles, con simetría  $e_g$ . La anchura de la banda intermedia es según el cálculo de unos 0,75 eV o 1,2 eV para los spines mayoritario o minoritario respectivamente. Cálculos adicionales indican que esta anchura disminuye si se reduce el porcentaje de átomos de estaño sustituidos. En este cálculo, como en el del material no sustituido (que corresponde a la Figura 3a), la anchura del bandgap principal aparece menor que el valor experimental del  $\text{SnS}_2$ , debido a la mencionada tendencia del cálculo DFT para infravalorar dicha anchura, lo que es debido a que la banda de conducción se calcula con una energía demasiado baja; en la situación real la banda intermedia estará a mayor distancia de la de conducción, y por tanto quedará bien aislada dentro del bandgap. Análogos resultados se obtienen con modelos basados en otros politipos de  $\text{SnS}_2$ .

#### **Ejemplo 2: Obtención de la banda intermedia en compuesto con estructura tridimensional**

La invención incluye también sulfuros con estaño octaédrico tetravalente que tienen una estructura de enlaces Sn-S no en capas sino conectada indefinidamente en las tres direcciones del espacio. Este último rasgo es particularmente conveniente para facilitar una buena movilidad de los portadores de carga fotogenerados en todas direcciones. Un ejemplo es el basado en el compuesto  $\text{CuAlSnS}_4$ , que tiene una estructura cúbica de espinela en la que el cobre monovalente ocupa las posiciones de coordinación tetraédrica de la misma y el aluminio y el estaño se distribuyen al azar en las posiciones octaédricas. Se ha hecho aquí un cálculo mecanocuántico de a estructura electrónica para este compuesto, usando un modelo del mismo en el que Al y Sn se ordenan en la celda cúbica de forma que se mantiene la conectividad tridimensional de enlaces Sn-S, así como para el compuesto que resulta al sustituir en él parte del estaño por niobio (otro metal de transición) de modo que se obtenga en la celda unidad una fórmula química  $\text{Cu}_8\text{Al}_8\text{Nb}_2\text{Sn}_{67}\text{S}_{32}$ . La Figura 2B muestra la estructura así formada. Tras relajar en ambos casos las posiciones atómicas y las dimensiones de la celda unidad se obtienen unas estructuras electrónicas que se visualizan con sus curvas de densidad de estados (DOS), presentadas en la Figura 4. Como puede verse, el cálculo muestra para el semiconductor sin niobio un bandgap de 0,9 eV, que ha de ser una infravaloración del real tal como sucede siempre en los cálculos DFT, pudiendo estimarse a partir de este dato que el bandgap real (no determinado experimentalmente en la bibliografía) será del orden de 1,5-1,8 eV,

próximo pues al valor que resulta óptimo para llevar a cabo el concepto de la célula de banda intermedia. Para el material con niobio se observa que la presencia de éste induce la aparición de una nueva banda, que está ocupada parcialmente por electrones (en la parte de energía inferior al nivel de Fermi, tomado como origen de energía  $E=0$ ) y que se sitúa dentro del bandgap; la necesaria separación entre esta banda y las de valencia y conducción se ve claramente en la parte de spin mayoritario (ordenada positiva) incluso antes de corregir la citada infravaloración, mientras que en la de spin minoritario (ordenadas negativas) los estados vacíos quedarán también separados de la banda intermedia una vez que la corrección mencionada se tenga en cuenta. Se comprueba pues que la estructura electrónica de banda intermedia se puede obtener también en otros sulfuros semiconductores con estaño tetravalente octaédrico, y en particular de la clase de ellos que tiene una conectividad tridimensional de enlaces Sn-S, una vez que se sustituye parte de dicho estaño por un metal de transición.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

**Figura 1.-** Esquema de niveles de energía de un material de banda 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.-** Modelo de supercelda de la estructura cristalina en capas del sulfuro de estaño tetravalente  $\text{SnS}_2$  (en un apilamiento tipo 4H) con sustitución del 25% del estaño por vanadio (estequiometría  $\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{16}$  en la celda primitiva), usado en los cálculos del Ejemplo 1. Con esferas pequeñas de tono negro, gris oscuro y gris claro se representan los átomos de vanadio, estaño y azufre respectivamente, tal como se señala en la figura, y con varillas los enlaces Sn-S y V-S. Como puede observarse, el estaño y el vanadio están coordinados a seis átomos de azufre en geometría aproximadamente octaédrica.

**Figura 2b.-** Modelo de supercelda de la estructura cristalina (de tipo espinela) del sulfuro de estaño, aluminio y cobre  $\text{CuAlSnS}_4$  en el que parte de los átomos de Sn se han sustituido por V (estequiometría  $\text{Cu}_8\text{Al}_8\text{NbSn}_7\text{S}_{32}$  en la celda primitiva), usado en los cálculos del Ejemplo 1. Mediante esferas pequeñas con distintos matices de gris se representan los distintos elementos presentes, identificados en la figura, y con varillas los enlaces entre el azufre y los demás átomos. Como puede observarse, el estaño y

el vanadio (además del aluminio) están coordinados a seis átomos de azufre en geometría aproximadamente octaédrica.

**Figura 3a.-** Muestra la curva de densidad de estados (DOS) obtenida en los cálculos cuánticos DFT del ejemplo 1 realizados sobre la estructura de  $\text{SnS}_2$  (la mostrada en la Figura 2a pero sin sustituir estaño por vanadio).

**Figura 3b.-** Muestra las curvas de densidad de estados (DOS) obtenidas en los cálculos cuánticos DFT del ejemplo 1 realizados sobre la estructura de  $\text{SnS}_2$  parcialmente sustituido por vanadio presentada en la Figura 2a, mostrándose con línea continua la DOS total y con línea punteada la proyección de la DOS sobre los átomos de vanadio. El origen de energías en abscisas ( $E=0$ ) se ha tomado en el nivel de Fermi; los estados con energía menor que éste están ocupados por electrones, los de energía superior están vacíos. La parte de ordenadas positivas representa la DOS de los electrones de spin mayoritario, y la de ordenadas negativas, la de electrones de spin minoritario.

**Figura 3c.-** Muestra los diagramas de dispersión de bandas, obtenidos en los cálculos cuánticos DFT del ejemplo 1, realizados sobre las estructuras del  $\text{SnS}_2$  parcialmente sustituido por vanadio presentada en la Figura 2a, mostrándose las del spin mayoritario como spin  $\alpha$  y las del spin minoritario como spin  $\beta$ , correspondiente al compuesto  $\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{16}$ . El origen de energías se ha seleccionado como en la Figura 3a.

**Figura 4a.-** Muestra las curvas de densidad de estados (DOS) obtenidas en los cálculos cuánticos DFT del ejemplo 2, realizados sobre la estructura de  $\text{CuAlSnS}_4$  (la de la Figura 2b, sin sustituir estaño por niobio).

**Figura 4b.-** Muestra las curvas de densidad de estados (DOS) obtenidas en los cálculos cuánticos DFT del ejemplo 2, realizados sobre la estructura de  $\text{CuAlSnS}_4$  parcialmente sustituido por niobio presentada en la Figura 2b, mostrándose con línea continua la DOS total y con línea punteada la proyección de la DOS sobre los átomos de niobio. El origen de energías se ha seleccionado en el nivel de Fermi, como en la Figura 3a, y al igual que en ésta se representan los dos tipos de spin electrónico en ordenadas de distinto signo.

**REIVINDICACIONES**

1. Material de banda intermedia basado en un compuesto semiconductor de tipo calcogenuro de estaño tetravalente en coordinación octaédrica, caracterizado por que dicho compuesto semiconductor está parcialmente sustituido por átomos de un metal de transición y presenta una banda intermedia parcialmente ocupada por electrones dentro del intervalo de energía prohibido o bandgap, separada de las bandas de valencia y conducción.
2. Material de banda intermedia según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho compuesto semiconductor es sulfuro de estaño  $\text{SnS}_2$ , en cualquiera de sus politipos.
3. Material de banda intermedia según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho compuesto semiconductor es un sulfuro de estaño y de al menos otro metal, y por que el conjunto de átomos de estaño y azufre forman una estructura en capas bidimensionales.
4. Material de banda intermedia según la reivindicación 3, en el que la fórmula de dicho compuesto semiconductor es  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$ .
5. Material de banda intermedia según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho compuesto semiconductor es un sulfuro de estaño y de al menos otro metal, y en el que el conjunto de átomos de estaño y azufre forman una estructura de enlaces tridimensionalmente conectada.
6. Material de banda intermedia según la reivindicación 5, caracterizado por que dicho metal está seleccionado entre los monovalentes Cu o Ag, el divalente Cd o trivalente Al.
7. Material de banda intermedia según la reivindicación 5, en el que la fórmula de dicho compuesto semiconductor es  $\text{CuAlSnS}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$  o  $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ .
8. Material de banda intermedia según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho metal de transición es vanadio o niobio.
9. Material de banda intermedia según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que comprende la sustitución parcial adicional de átomos de estaño por al menos un elemento de diferente valencia.
10. Material de banda intermedia según la reivindicación 9, en el que dicho elemento de diferente valencia es indio o antimonio.
11. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en dispositivos fotovoltaicos que aprovechan la estructura electrónica de banda intermedia.

12. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en sistemas fotocatalíticos o fotoelectroquímicos que aprovechan la estructura electrónica de banda intermedia.
- 5 13. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en dispositivos convertidores fotónicos "hacia arriba" y "hacia abajo" que aprovechan la estructura electrónica de banda intermedia.
14. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en dispositivos de espintrónica o de detección de radiación que aprovechan la estructura electrónica de banda intermedia.

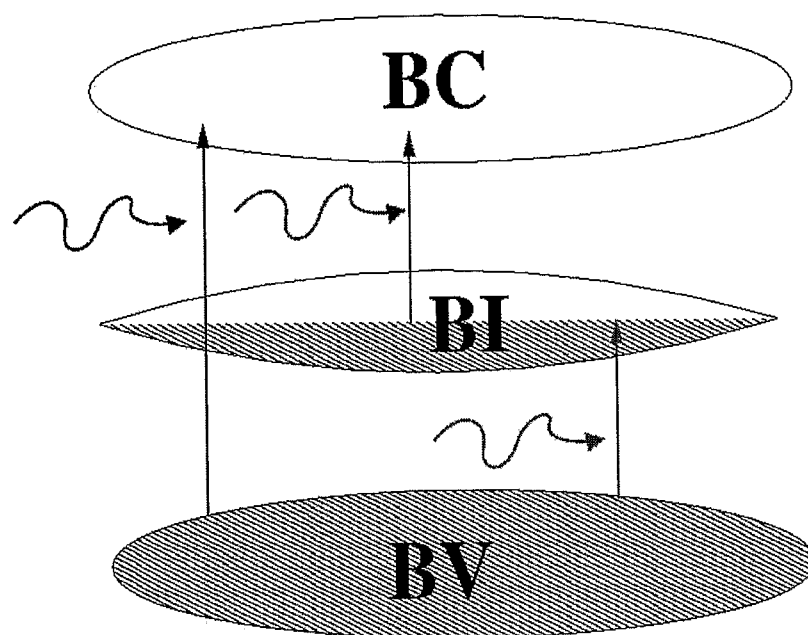
**FIGURAS****Figura 1**

Figura 2a

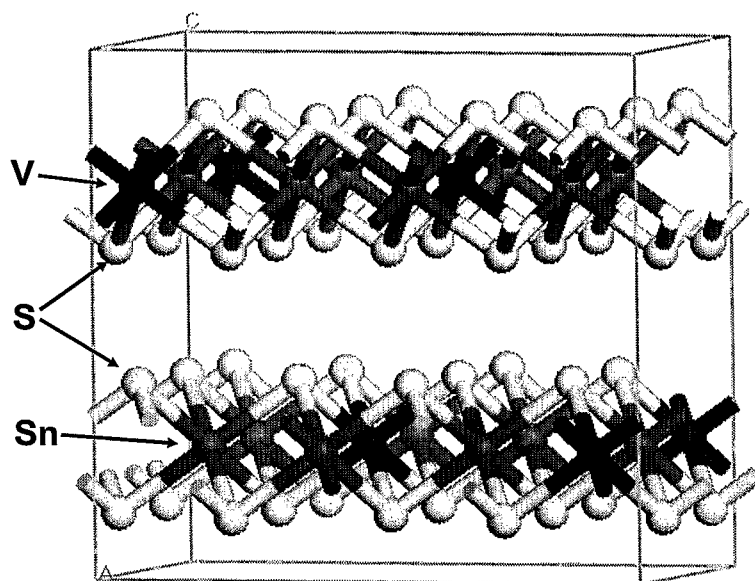


Figura 2b

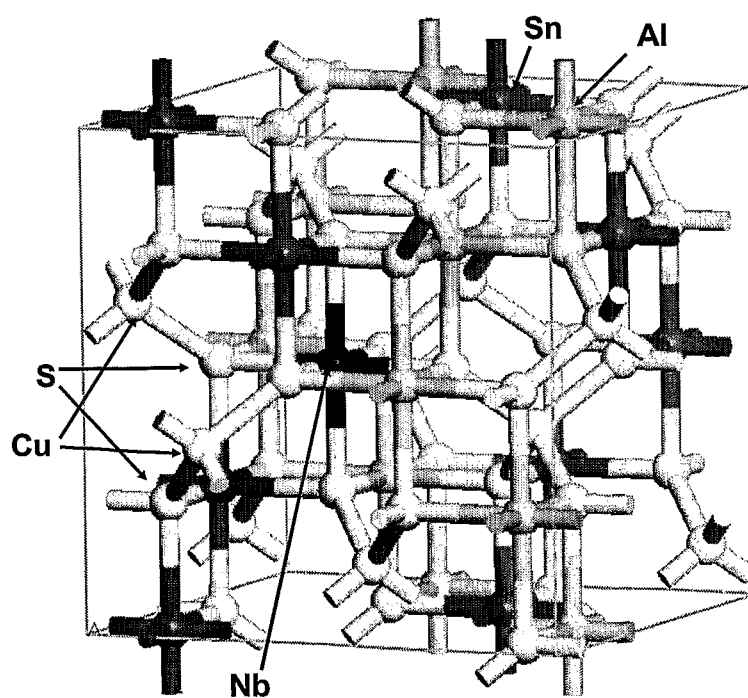


Figura 3a

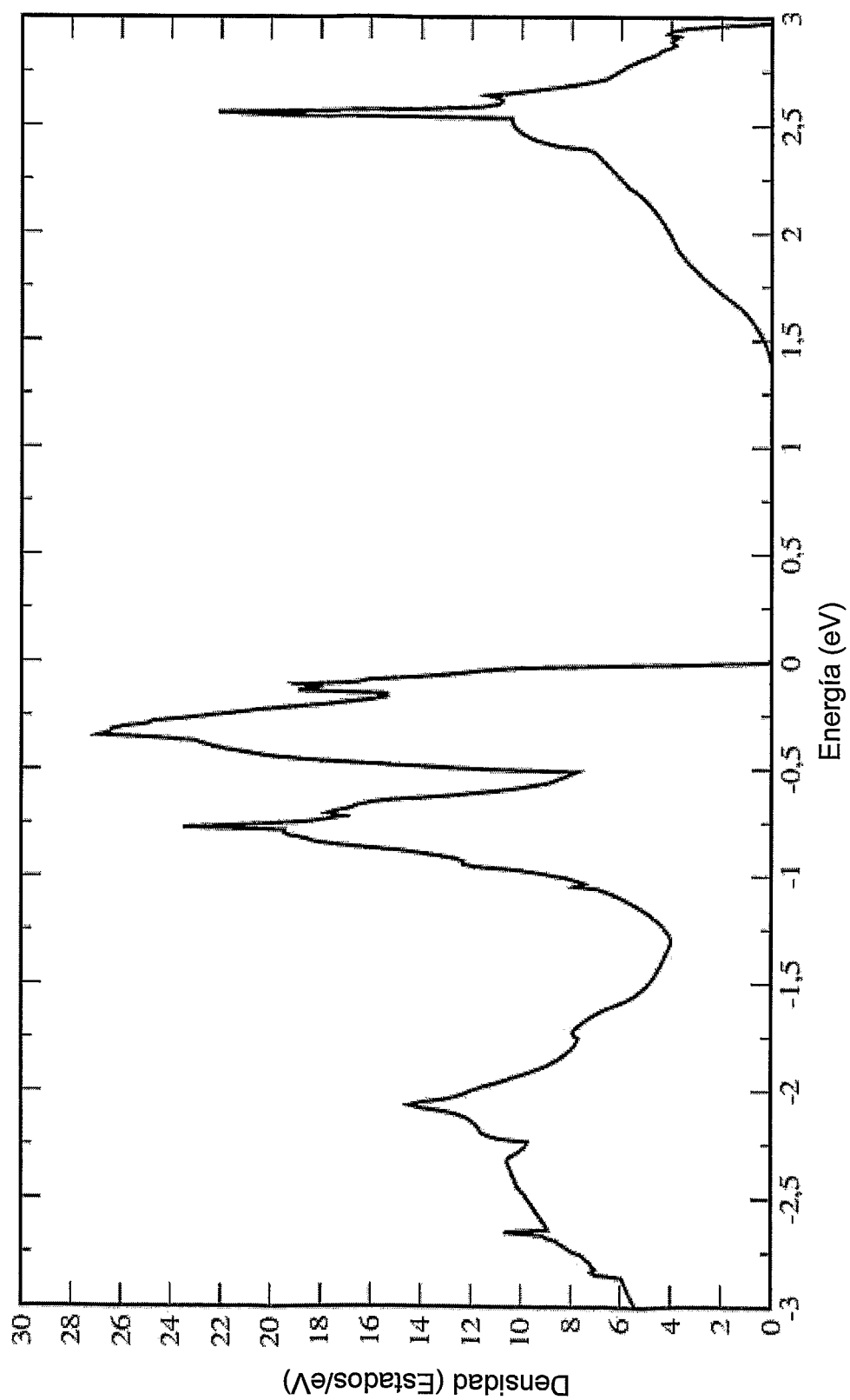


Figura 3b

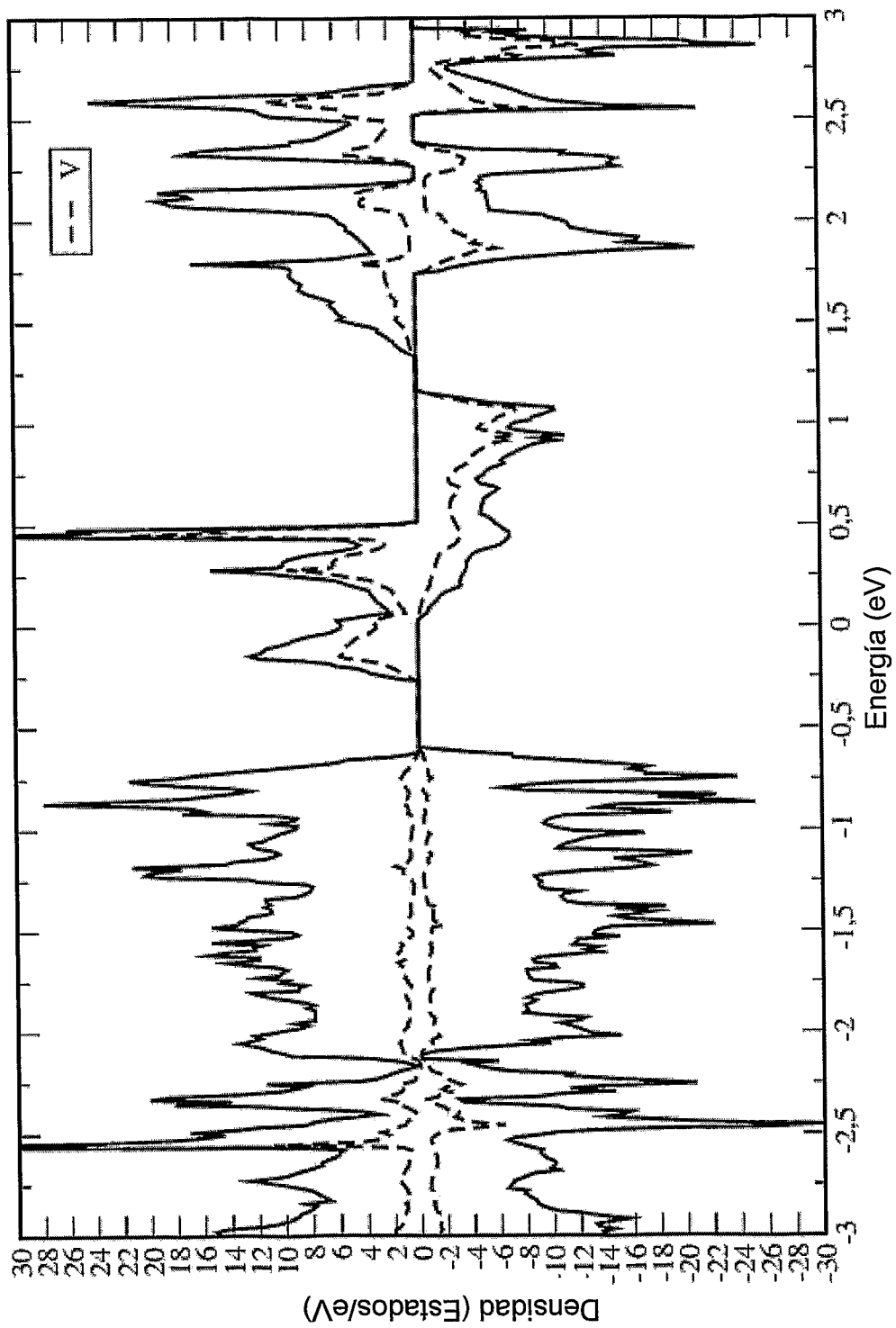


Figura 3c

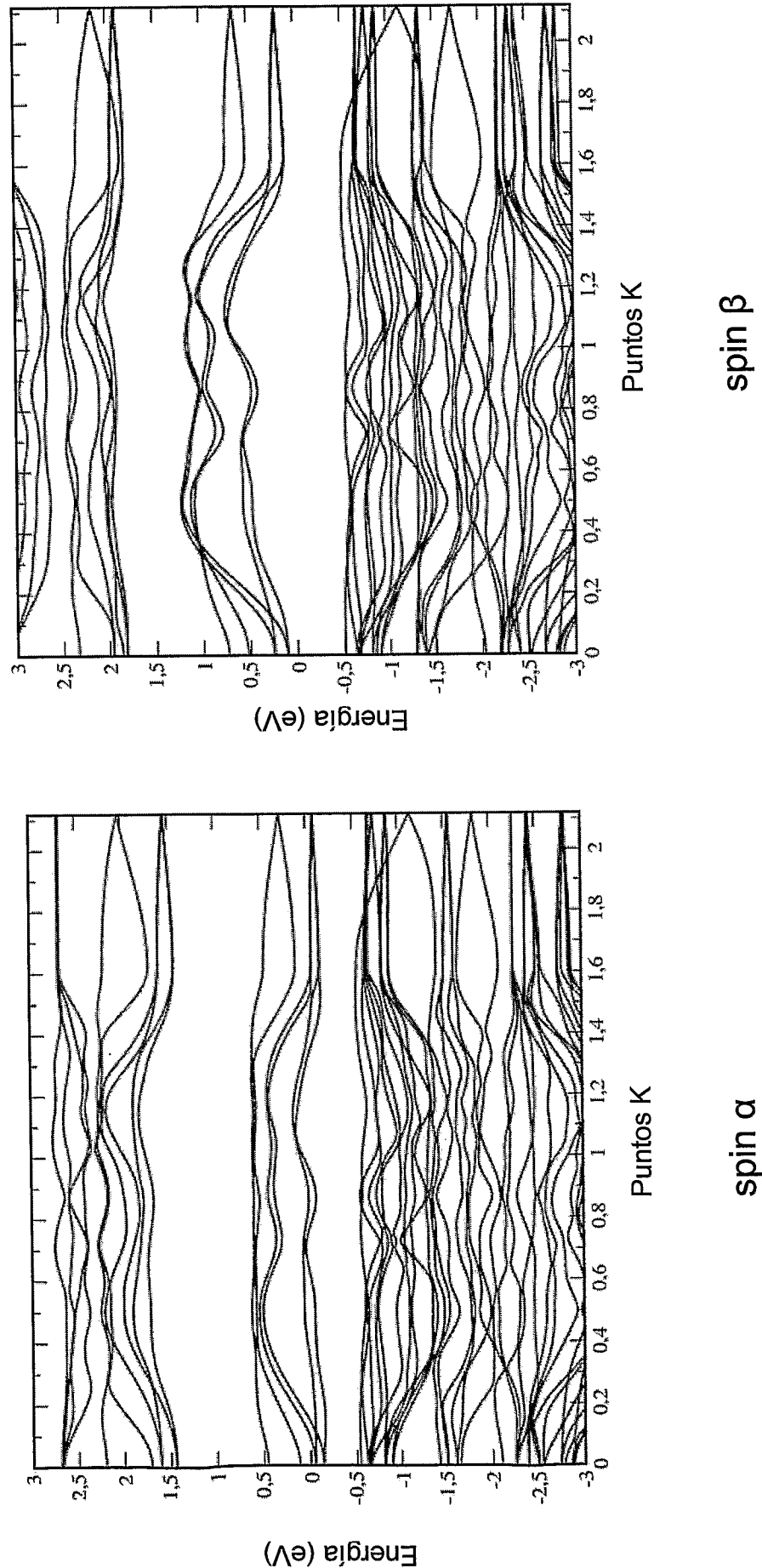


Figura 4a

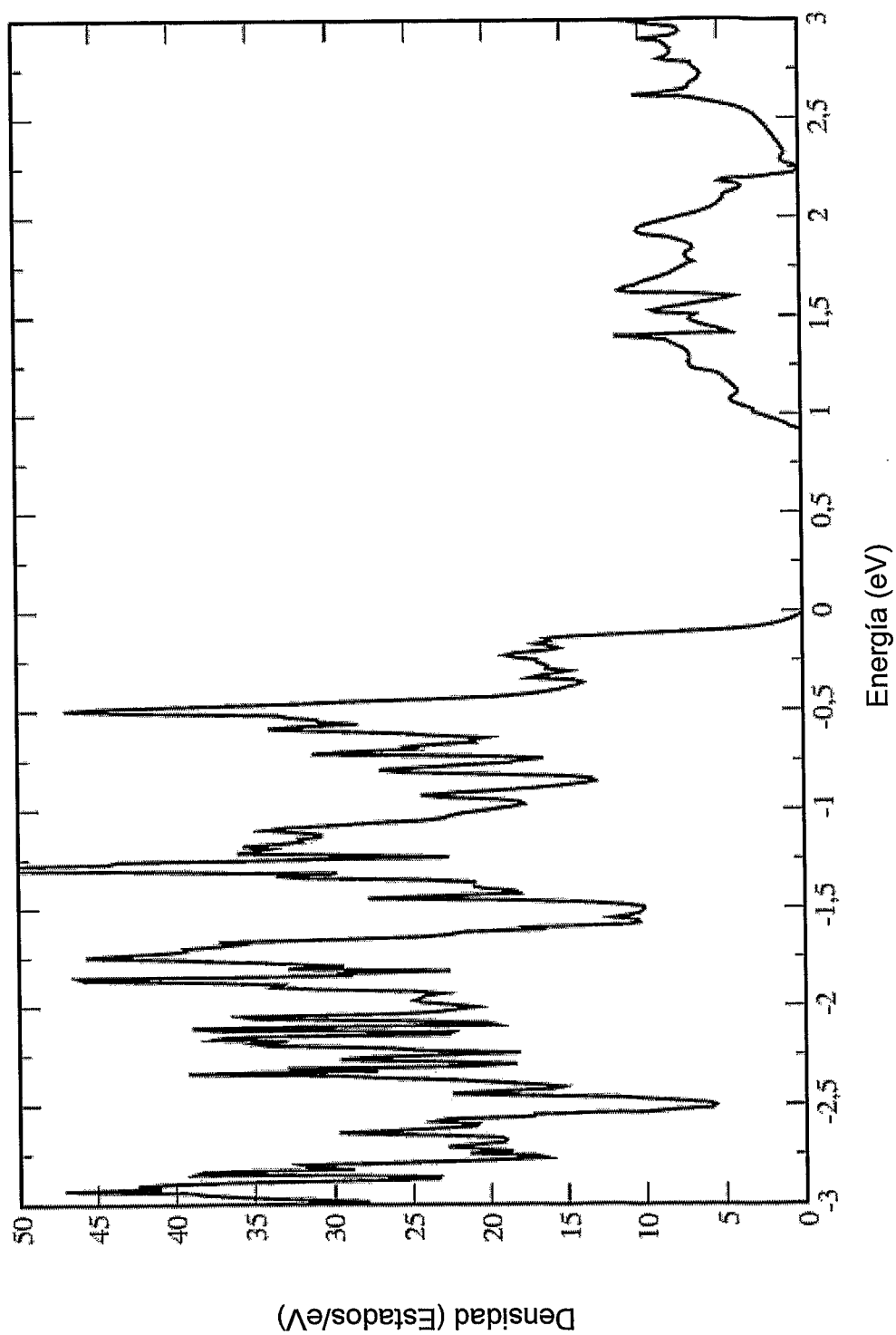


Figura 4b

