

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 665**

51 Int. Cl.:

**H01L 31/18** (2006.01)

**H01L 31/054** (2014.01)

**C09K 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2014 PCT/NL2014/050585**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15047084**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2014 E 14784380 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017 EP 3050126**

54 Título: **Materiales luminiscentes de Tm<sup>2+</sup> para dispositivos de conversión de radiación solar**

30 Prioridad:

**26.09.2013 NL 2011507**

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

**13.11.2017**

73 Titular/es:

**TECHNISCHE UNIVERSITEIT DELFT (100.0%)  
Stevinweg 1  
2628 CN Delft, NL**

72 Inventor/es:

**VAN DER KOLK, ERIK**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 641 665 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Materiales luminiscentes de  $Tm^{2+}$  para dispositivos de conversión de radiación solar

### Campo de la invención

5 La invención se refiere a materiales luminiscentes de  $Tm^{2+}$  de absorción de banda ancha para dispositivos de conversión de radiación solar y, en particular, aunque no exclusivamente, dispositivos de conversión de radiación solar, tales como celdas fotovoltaicas o concentradores solares luminiscentes que comprenden un material luminiscente de  $Tm^{2+}$  de absorción de banda ancha, el uso de materiales luminiscentes de  $Tm^{2+}$  en dispositivos de conversión de radiación solar, procedimientos de sintetización de materiales luminiscentes basados en  $Tm^{2+}$  y un procedimiento para formar una capa de película fina (poli)cristalina luminiscente de  $Tm^{2+}$  sobre un sustrato. El documento de B.S. Richards y col., Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 90, n.º 9, páginas 1.189-1.207 (2006) desvela materiales que contienen tulio para aplicaciones fotovoltaicas.

### Antecedentes de la invención

15 Los dispositivos de conversión de radiación solar, tales como los concentradores solares luminiscentes (LSC), tienen como objetivo reducir el coste de la generación de energía solar mediante la concentración de luz solar usando una placa luminiscente barata sobre las celdas fotovoltaicas de tira de área pequeña. En tal esquema, la luz solar es absorbida por un material luminiscente y reemitida en todas las direcciones. Una fracción considerable de la luz queda atrapada en la placa que actúa como una guía de luz por reflexión interna total. De esta manera, la luz es guiada al perímetro en el que las celdas fotovoltaicas la convierten en energía eléctrica. De manera similar, las capas de conversión luminiscentes simples (LCL) sobre la parte superior de o integradas en un dispositivo fotovoltaico, por ejemplo, una celda solar, pueden usarse para aumentar la eficacia de conversión global del dispositivo. En tal esquema, (parte de) la luz solar es absorbida por un material luminiscente y reemitida en todas las direcciones. Una fracción considerable de la luz se acopla al dispositivo, ya sea de manera indirecta o indirecta, por reflexión interna total. De esta manera, la eficacia de absorción en la celda se mejora debido a una longitud de trayecto óptico mejorada.

25 Aunque los paneles solares ya están contribuyendo a la producción de energía mundial, los LSC y las LCL aún no están disponibles en el mercado. Aunque el concepto es atractivo, la producción de LSC y LCL de gran tamaño con suficiente eficacia resulta ser un verdadero desafío. Los problemas que se encuentran se refieren principalmente a las deficiencias asociadas a los materiales luminiscentes que se usan en un LSC o una LCL.

30 Idealmente, un material luminiscente para un LSC o una LCL deben cumplir determinados requisitos. El material debe tener: una absorción espectral amplia, una eficacia de absorción alta en todo el espectro de absorción, espectros de absorción y de emisión no solapantes (es decir, un gran desplazamiento de Stokes), una eficacia cuántica luminiscente alta (porcentaje de fotones absorbidos que conducen a un fotón recién emitido), una emisión de fotones que coincide con la respuesta espectral de la celda fotovoltaica a la que está acoplada y debe ser compatible con los materiales que forman la guía de ondas.

35 El material luminiscente más común que se usa para los LSC son los colorantes orgánicos. Estos materiales son relativamente baratos, se producen fácilmente y pueden integrarse en una estructura de guía de ondas de una manera simple. Sin embargo, el ancho de su espectro de absorción está limitado y los espectros de absorción y de emisión se solapan dando como resultado pérdidas sustanciales debido a la autoabsorción.

40 Un grupo interesante de materiales luminiscentes que actualmente se investigan para aplicaciones en LCS son los compuestos de tierras raras. Estos materiales pueden presentar desplazamientos relativamente grandes entre la absorción y la emisión. Por ejemplo, en el artículo de De Boer y col., «Progress in phosphors and filters for luminescent solar concentrators», 1202, se describe un fósforo a base de  $Sm^{2+}$  que presenta una emisión de aproximadamente 700 nm y un borde de absorción por debajo de 600 nm.

45 Aunque este material parece prometedor teniendo en cuenta los problemas de reabsorción de los colorantes convencionales, las propiedades absorbentes son relativamente deficientes ya que solo cubre una parte del espectro solar total que está disponible para la conversión. Por lo tanto, existe una necesidad de materiales luminiscentes mejorados que presenten tanto absorción de banda ancha (es decir, la absorción sobre una gran parte del espectro solar) y poca autoabsorción como un espectro de emisión que pueda ser fácilmente compatible con dispositivos fotovoltaicos.

### Sumario de la invención

50 Un objeto de la invención es reducir o eliminar al menos uno de los inconvenientes conocidos de la técnica anterior. En un primer aspecto, la invención puede referirse a un dispositivo de conversión de radiación solar que comprende un material luminiscente inorgánico basado en  $Tm^{2+}$  para la conversión de radiación solar de al menos parte del espectro solar UV y/o visible y/o infrarrojo en radiación solar infrarroja, preferentemente teniendo dicha radiación solar infrarroja una longitud de onda de aproximadamente 1.138 nm; y, un dispositivo fotovoltaico para la conversión de al menos parte de dicha radiación solar infrarroja en energía eléctrica.

El material luminiscente inorgánico basado en  $Tm^{2+}$  presenta un gran desplazamiento de Stoke, por lo que no se produce el problema de autoabsorción en el dispositivo de conversión de radiación solar. El material luminiscente inorgánico basado en  $Tm^{2+}$  absorbe más del doble de la cantidad de potencia del espectro de luz solar, en comparación con la absorción de la radiación solar de materiales luminiscentes convencionales, tales como colorantes. Al contrario de los colorantes bien conocidos, los materiales luminiscentes basados en  $Tm^{2+}$  son incoloros, lo que mejora la aplicabilidad en el entorno de la construcción. Además, el pico de emisión infrarroja a 1.138 nm de los materiales luminiscentes inorgánicos basados en  $Tm^{2+}$  coincide de manera ventajosa con el ancho de banda de 1,13 eV para la conversión óptima del espectro solar amplio (en particular, el espectro solar AMI 1,5) sobre la base de una celda de una única unión. Esta característica permite mejorar la eficacia de conversión global de un LSC o una LCL.

En una realización, dicho material luminiscente puede comprender un material receptor cristalino inorgánico binario, ternario y/o cuaternario que está dopado con iones de  $Tm^{2+}$ . En una realización, dicha luminiscencia (emisión) proviene de iones de  $Tm^{2+}$ . En otra realización, dichos iones de  $Tm^{2+}$  están presentes en una concentración entre el 0,1 y el 100 %. En otra realización más, en una concentración entre el 1 % y el 90 %. En una realización adicional, entre el 1 % y el 50 %, y en otra realización adicional entre el 0,2 % y el 11 %.

En una realización, dicho material receptor inorgánico binario puede estar definido por la fórmula general ML, en la que M = Na, K, Rb, Cs y L = Cl, Br, I. En otra realización, el material receptor inorgánico binario puede estar definido por la fórmula general  $NL_2$ , en la que N = Mg, Ca, Sr, Ba y L = Cl, Br, I, F. En otra realización más, dicho material receptor inorgánico binario puede estar definido por la fórmula general  $NL_2$ , en la que N = Mg, Ca, Sr, Ba. Se pueden usar muchos materiales receptores para los iones de  $Tm^{2+}$ . Se ha hallado que, en particular, puede usarse  $CaI_2$  o NaI como material convertidor luminiscente inorgánico de  $Tm^{2+}$ . Estos materiales presentan características de absorción superiores para el espectro solar.

El material receptor también puede ser una aleación o una mezcla descrita por la fórmula general  $M1_{(1-x)}M2_{(x)}L$ , siendo M1 y M2 cualquiera de los elementos M, o  $ML1_{(1-x)}L2_{(x)}$ , siendo L1 y L2 cualquiera de los elementos L. Los materiales receptores también pueden ser una aleación o una mezcla de la fórmula general  $M1_{(1-x)}M2_{(x)}L1_{(1-y)}L2_{(y)}$ . Los materiales receptores también pueden ser una aleación o una mezcla de 3 o más elementos M o L. Los materiales receptores también pueden ser una aleación o una mezcla de la fórmula general  $N1_{(1-x)}N2_{(x)}L_2$ , siendo N1 y N2 cualquiera de los elementos N, o  $NL1_{(1-x)}L2_{(x)}$ , siendo L1 y L2 cualquiera de los elementos L. Los materiales receptores también pueden ser una aleación o una mezcla de la fórmula general  $N1_{(1-x)}N2_{(x)}L1_{(1-y)}L2_{(y)}$ . Los materiales receptores también pueden ser una aleación o mezcla de 3 o más elementos N o L.

En una realización, dicho material inorgánico dopado con  $Tm^{2+}$  luminiscente puede comprender una capa de película fina (poli)cristalina o partículas cristalinas, preferentemente partículas a escala nanométrica, en el que dichas partículas están embebidas en un material de matriz. El material luminiscente inorgánico basado en  $Tm^{2+}$  puede sintetizarse usando diferentes procedimientos, incluyendo los procedimientos de deposición que son compatibles con los procedimientos convencionales de procesamiento de semiconductores de manera que el material luminiscente inorgánico basado en  $Tm^{2+}$  puede integrarse fácilmente en dispositivos fotovoltaicos de película fina.

En una realización, dicho material inorgánico dopado con  $Tm^{2+}$  luminiscente puede ser parte de o estar asociado a una estructura de guía de onda para guiar dicha radiación solar de una longitud de onda predeterminada a dicho dispositivo fotovoltaico.

En una realización, dicha estructura de guía de onda puede comprender una primera superficie (superior) y una segunda superficie (inferior), en la que se proporciona una capa de  $Tm^{2+}$  luminiscente sobre al menos parte de dicha superficie primera y/o segunda, preferentemente comprendiendo dicha capa una capa de película fina (poli)cristalina o una capa de un material de matriz en la que están embebidas las partículas cristalinas (nanométricas). En este caso, la expresión partículas nanométricas puede referirse a partículas que tienen un tamaño promedio seleccionado entre 1 y 1.000 nm, preferentemente entre 2 y 800 nm, más preferentemente entre 3 y 500 nm. En una realización adicional, las partículas pueden seleccionarse entre 25 y 600 nm, preferentemente entre 50 y 200 nm. Las partículas nanométricas proporcionan el efecto de que se reducen las pérdidas debido a la dispersión en el dispositivo.

En una realización, dicha estructura de guía de onda puede comprender una primera superficie (superior) y una segunda superficie (inferior), en la que puede estar embebido dicho material de  $Tm^{2+}$  luminiscente, por ejemplo, como partículas (nanométricas) en dicha estructura de guía de onda. En una realización, dicho material de matriz puede ser un polímero orgánico transparente. En una realización, dicho polímero orgánico transparente puede ser un poli(metil metacrilato) (PMMA) o un policarbonato. Por tanto, el material inorgánico basado en  $Tm^{2+}$  es especialmente adecuado para su uso en el concentrador de energía solar luminiscente.

En una realización, dichos dispositivos de conversión de radiación solar comprenden una capa de conversión de longitud de onda, en los que el material inorgánico de  $Tm^{2+}$  luminiscente se proporciona sobre una cara receptora de luz de dicho dispositivo fotovoltaico. En una realización, dicho dispositivo fotovoltaico puede comprender dicho material inorgánico de  $Tm^{2+}$  luminiscente. En una realización, dicho dispositivo fotovoltaico puede comprender una capa de película fina que comprende dicho material inorgánico de  $Tm^{2+}$  luminiscente.

En una realización, dicho dispositivo fotovoltaico puede comprender una capa activa de absorción de infrarrojos, más preferentemente comprendiendo dicha capa de absorción de infrarrojos al menos uno de: un compuesto semiconductor de tipo IV, III-V o II-VI, (di)seleniuro de cobre, indio y galio (CIGS), (di)seleniuro de cobre e indio (CIS), puntos cuánticos de absorción de infrarrojos, un polímero de absorción de infrarrojos, grafeno o nanotubos (de carbono). Por tanto, el material inorgánico basado en  $Tm^{2+}$  puede usarse para ampliar la eficacia de un dispositivo fotovoltaico de infrarrojos sencillo, convirtiendo de este modo de manera eficaz el dispositivo fotovoltaico de infrarrojos en un dispositivo de conversión de radiación solar de banda ancha.

En una realización, en dicho material luminiscente de  $Tm^{2+}$ , la absorción de radiación solar se produce en las configuraciones 5d (estados 5d) de  $Tm^{2+}$ , mientras que la emisión (luminiscencia) es del estado  $Tm^{2+} 4f^{13}(^2F_{5/2})$  al estado base  $Tm^{2+} 4f^{13}(^2F_{7/2})$ .

En un aspecto adicional, la invención puede referirse al uso de un material cristalino inorgánico de  $Tm^{2+}$  luminiscente en un concentrador de energía solar luminiscente o una celda solar.

En otro aspecto, la invención puede referirse a un procedimiento para la sintetización de un material cristalino inorgánico dopado con  $Tm^{2+}$  luminiscente, en el que el procedimiento puede comprender: fusionar una cantidad de al menos un primer compuesto iónico inorgánico con un segundo compuesto iónico inorgánico, comprendiendo dicho segundo compuesto iónico un catión de  $Tm^{2+}$  con el fin de formar un primer compuesto iónico dopado con  $Tm^{2+}$ ; y, durante dicha fusión, mantener la presión por debajo de 51 kPa ( $5 \cdot 10^{-4}$  mbar), preferentemente por debajo de 11 kPa ( $1 \cdot 10^{-4}$  mbar).

En otro aspecto adicional, la invención puede referirse a un procedimiento de formación de una película fina policristalina inorgánica dopada con  $Tm^{2+}$  luminiscente sobre un sustrato, en el que el procedimiento puede comprender: proporcionar una primera diana de pulverización catódica con un primer material de pulverización catódica que comprende un primer compuesto iónico inorgánico y una segunda diana de pulverización con un segundo material de pulverización catódica es tulio; introducir un gas en la cámara de pulverización catódica; calentar dicho sustrato a una temperatura entre 10 y 700 °C, preferentemente entre 10 y 600 °C; y, aplicar un potencial eléctrico de RF a dicha primera diana de pulverización catódica y un potencial eléctrico de CC a dicha segunda diana de pulverización catódica, causando de este modo la pulverización catódica de dicho primer y segundo material a partir de dicha primera y segunda dianas sobre dicho sustrato con el fin de desarrollar una película fina (poli)cristalina de dicho primer compuesto iónico inorgánico que está dopado con cationes de  $Tm^{2+}$ .

La invención se ilustrará adicionalmente con referencia a los dibujos adjuntos, que mostrarán, de manera esquemática, realizaciones según la invención. Se entenderá que la invención no se limita de modo alguno a estas realizaciones específicas.

### **Breve descripción de los dibujos**

Las **Figuras 1A-1C** representan los espectros de absorción, excitación y emisión de materiales inorgánicos dopados de  $Tm^{2+}$  según diversas realizaciones de la invención.

La **Figura 2** representa los espectros de absorción del colorante Red305 y el espectro de absorción de  $CaI_2$  dopado con  $Tm^{2+}$ .

La **Figura 3** representa el factor de pérdida debido a la autoabsorción de un colorante Red305 en función del diámetro de un LCS circular.

Las **Figuras 4A y 4B** muestran imágenes de SEM de una capa de película fina dopada con  $Tm^{2+}$  según diversas realizaciones de la invención.

La **Figura 5** representa una medición de XRD de una película fina de NaCl dopado con  $Tm^{2+}$  pulverizada catódicamente según una realización de la invención.

La **Figura 6** representa espectros de excitación de una película fina de  $Tm^{2+}:NaCl$  y de una muestra de polvo de  $Tm^{2+}:NaCl$  según una realización de la invención.

La **Figura 7** representa el espectro de emisión de película fina de  $Tm^{2+}:NaCl$  y de una muestra de polvo de  $Tm^{2+}:NaCl$ .

La **Figura 8** representa un ajuste de espectro de transmisión de una película de NaCl dopado con  $Tm^{2+}$  alrededor de la región de absorción de  $Tm^{2+}4f^{13}-4f^{13}$ .

Las **Figuras 9A-9C** representan secciones transversales esquemáticas de concentradores de energía solar luminiscentes que comprenden un material inorgánico dopado con  $Tm^{2+}$  según diversas realizaciones de la invención.

Las **Figuras 10A y 10B** representan secciones transversales de dispositivos de conversión de radiación solar esquemáticos según otra realización de la invención.

### **Descripción detallada**

En la presente divulgación, se describen los materiales luminiscentes inorgánicos basados en tulio ( $Tm^{2+}$ ) divalente que tienen propiedades superiores y mejoradas, en comparación con otros fósforos dopados con tierras raras y otros materiales luminiscentes para su uso en un concentrador solar luminiscente (LSC) o una capa de conversión espectral en dispositivos de celdas solares de película fina que son conocidos en la técnica anterior.

- Se ha hallado, de manera sorprendente, que determinados materiales receptores cristalinos orgánicos que comprenden  $Tm^{2+}$  (por ejemplo, fósforos dopados con  $Tm^{2+}$ ) presentan propiedades de absorción y luminiscentes que pueden usarse, de manera ventajosa, en dispositivos de LSC o SCL. En particular, se ha hallado que los materiales cristalinos orgánicos dopados con  $Tm^{2+}$  pueden absorber la parte UV y visible y al menos parte de la parte IR del espectro solar (en total, más del 60 % de la potencia del solar) y tienen una emisión de pico 4f-4f aguda en el infrarrojo de alrededor de 1.138 nm. Como resultado del gran desplazamiento de Stokes, no se produce el problema de autoabsorción.
- Además, el pico de emisión infrarroja a 1.138 nm, de manera ventajosa, coincide con el ancho de banda de 1,13 eV para la conversión óptima del amplio espectro solar (en particular, el espectro solar AMI 1,5 no concentrado) sobre la base de una celda de una única unión. Tal como se describirá más adelante en el presente documento con más detalle, esta característica permite la mejora de la eficacia de conversión global de celdas solares simples de una única unión.
- Las **Figuras 1A-1C** representan los espectros de absorción, excitación y emisión de materiales inorgánicos dopados según diversas realizaciones de la invención. En particular, La **Figura 1A** representa los espectros de absorción de NaCl, NaI,  $Ca_2$ , NaBr y KBr dopados con  $Tm^{2+}$ . Los espectros representan una absorción de banda d dependiente de la red cristalina transparente en el VIS e IR. Además, se muestra un pico de absorción débil de la paridad prohibida 4f-4f de absorción de aproximadamente 1.138 nm que es relativamente independiente del tipo de red receptora.
- En una realización, el material luminiscente puede comprender un material cristalino inorgánico (que puede denominarse, de aquí en adelante, material receptor inorgánico) que está dopado con  $Tm^{2+}$ . El material receptor inorgánico puede ser un material receptor inorgánico binario definido por la fórmula general  $ML$ , en la que  $M = Na, K, Rb, Cs$  y en la que  $L = Cl, Br, I$ . Estos materiales incluyen (pero sin limitación) NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, CsCl, CsBr, CsI, RbCl, RbBr, RbI, etc. Estos materiales cristalizan a temperaturas relativamente bajas (por ejemplo, temperatura ambiente), permitiendo de este modo la formación fácil de películas finas dopadas con  $Tm^{2+}$ .
- El material receptor también puede ser una aleación o una mezcla de la fórmula general  $M1_{(1-x)}M2_{(x)}L$ , siendo  $M1$  y  $M2$  cualquiera de los elementos  $M$ , o  $ML1_{(1-x)}L2_{(x)}$ , siendo  $L1$  y  $L2$  cualquiera de los elementos  $L$ . Los materiales receptores también pueden ser una aleación o una mezcla de la fórmula general  $m1_{(1-x)}m2_{(x)}l1_{(1-y)}l2_{(y)}$ . Los materiales receptores también pueden ser una aleación o mezcla de 3 o más elementos  $M$  o  $L$ .
- En otra realización, un material receptor inorgánico binario puede estar definido por la fórmula general  $NL_2$ , en la que  $N = Mg, Ca, Sr, Ba$  y  $L = Cl, Br, I, F$ . Estos materiales pueden incluir (pero sin limitación)  $CaCl_2, CaBr_2, CaI_2, SrCl_2, SrBr_2, SrI_2, BaCl_2, BaBr_2, BaI_2, CaF_2, SrF_2, BaF_2$ .
- Los materiales receptores también pueden ser una aleación o una mezcla de la fórmula general  $N1_{(1-x)}N2_{(x)}L_2$ , siendo  $N1$  y  $N2$  cualquiera de los elementos  $M$ , o  $NL1_{(2-2x)}L2_{(2x)}$ , siendo  $L1$  y  $L2$  cualquiera de los elementos  $L$ . Los materiales receptores también pueden ser una aleación o una mezcla de la fórmula general  $N1_{(1-x)}N2_{(x)}L1_{(2-2y)}L2_{(2y)}$ . Los materiales receptores también pueden ser una aleación o mezcla de 3 o más elementos  $N$  o  $L$ .
- En una realización ventajosa, se pueden usar materiales portadores inorgánicos de yodo binarios dados por la fórmula general  $Nl_2$   $N = Mg, Ca, Sr, Ba$  como material convertidor inorgánico luminiscente. Los yodos dopados con  $Tm^{2+}$  presentan, de manera sorprendente, buenas características de absorción para el espectro solar.
- En una realización ventajosa particular, puede usarse  $Ca_2$  o NaI como material convertidor luminiscente inorgánico de  $Tm^{2+}$ . Se ha hallado, de manera sorprendente, que estos materiales presentan características de absorción superiores para el espectro solar.
- En una realización adicional, puede usarse un material receptor inorgánico ternario. Estos materiales ternarios pueden incluir (pero sin limitación)  $CsCaCl_3, CsCaBr_3, CsCaI_3, RbCaCl_3, RbCaBr_3, RbCaI_3, CsSrBr_3, CsSrI_3, CsBaBr_3, CsBaI_3, RbSrI_3, KSrI_3$ .
- Se afirma que la invención no está limitada a los materiales receptores inorgánicos mencionados anteriormente. Por ejemplo, en una realización, la invención también puede incluir formas mezcladas y/o aleadas de los materiales receptores inorgánicos mencionados anteriormente.
- Los espectros de la **Figura 1A** muestran bandas de absorción 4f-5d ( $4f^{13} \rightarrow 12\ 1\ 4f\ (5d)$ ) transparentes en el intervalo visible del espectro, junto con la absorción  $4f^{13}-4f^{13}\ ({}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2})$  en el infrarrojo. Las últimas bandas de absorción son relativamente independientes del tipo de material receptor inorgánico. Por el contrario, la absorción por las transiciones 4f-5d depende en gran medida del tipo de material receptor inorgánico en el que está presente  $Tm^{2+}$ . Los mecanismos que determinan el intervalo de energía de transición 4f-5d están determinados por la energía (centroide) promedio y la división total del campo de cristal de la configuración 5d. Parece que la cubierta de coordinación más cercana de aniones alrededor de  $Tm^{2+}$  determina ambos aspectos. La división del campo de cristal está determinada por el tamaño y la forma del poliedro aniónico. Esta escala con la distancia a los aniones. El desplazamiento centroide está determinado en gran medida por las propiedades químicas (covalencia) y físicas (polarizabilidad) de los ligandos aniónicos.

La amplitud de los espectros de absorción de los diferentes materiales puede estar ilustrada adicionalmente por los bordes de absorción de los materiales. Ahí los bordes de absorción pueden estar determinados ya que las longitudes de onda para con la absorción es del 25 % de la absorción máxima del estado 5d de energía más baja de  $Tm^{2+}$ . En la tabla, a continuación, en el presente documento, se proporcionan los bordes de absorción para diferentes materiales inorgánicos dopados con  $Tm^{2+}$ , junto con sus índices de refracción:

Material luminiscente	borde de absorción [nm]	índice de refracción
$Tm^{2+}:NaCl$	710	1,53
$Tm^{2+}:CaI_2$	844	1,78
$Tm^{2+}:NaI$	831	1,74
$Tm^{2+}:NaBr$	810	1,62
$Tm^{2+}:KBr$	763	1,54

A partir de la tabla y los espectros de absorción, se deduce que los materiales dopados con  $Tm^{2+}$  presentan una absorción de banda ancha sobre un intervalo de entre 200 nm y 900 nm, preferentemente entre 220 y 880 nm, más preferentemente entre 240 y 860 nm.

La **Figura 1B** representa los espectros de excitación de los materiales inorgánicos dopados con  $Tm^{2+}$ . Los espectros se midieron a una longitud de onda de emisión de 1.138 nm (es decir, en la parte superior de los espectros de emisión, tal como se representa en la **Figura 1C**).

La **Figura 1C** representa los espectros de emisión que corresponden a la emisión asociada a la transición  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  de NaCl, NaI,  $CaI_2$ , NaBr y KBr dopados con  $Tm^{2+}$  en una excitación de 410, 412, 477, 480 y 409 nm respectivamente. Tal como era de esperar, la transición es relativamente independiente del tipo de red receptora. Además, los gráficos revelan que los electrones que se excitan a un estado de banda d se relajan al estado  ${}^2F_{5/2}$  desde el que tiene lugar la relajación radiativa al estado  ${}^2F_{7/2}$ . El desplazamiento de Stokes resultante entre la absorción en el intervalo UV y visible del espectro y la emisión de pico aguda en el infrarrojo cumple muy bien los requisitos de un material luminiscente que es adecuado para aplicaciones de LSC o SCL.

Los espectros de absorción de estos materiales son sustancialmente superiores, en comparación con los espectros de absorción de materiales luminiscentes convencionales, tales como colorantes. La **Figura 2** representa los espectros de absorción del colorante Red305 y el espectro de absorción de  $CaI_2$  dopado con  $Tm^{2+}$ . El espectro solar medido sobre la superficie de la tierra se representa en el fondo. La figura muestra que el borde de absorción del colorante es de aproximadamente 605 nm, mientras que el borde de absorción de  $CaI_2$  dopado con  $Tm^{2+}$  es de aproximadamente 844 nm. Además, el colorante absorbe una fracción de potencia del 30 % de la intensidad solar total que corresponde a una fracción de fotones (es decir, el porcentaje de fotones absorbidos) de solo el 18 %, mientras que el  $CaI_2$  dopado con  $Tm^{2+}$  tiene una fracción de potencia de aproximadamente el 63 %, es decir, el doble de la cantidad de potencia, en comparación con el colorante, que corresponde a una fracción de fotones del 44 %. Esta figura muestra, de este modo, que los materiales dopados con  $Tm^{2+}$  presentan propiedades de LCS sustancialmente superiores, en comparación con los colorantes del estado de la técnica que actualmente se usan para LCS.

La **Figura 3** representa el factor de pérdida debido a la autoabsorción para un colorante Red305 en función del radio de LSC para diferentes LQE (el factor de pérdida es igual a 1 menos la fracción transmitida). La fracción de la energía transmitida inicialmente que se transmite a través de los bordes de un LSC circular con un índice de refracción de 1,5 se representa para diferentes radios y LQE. Esta figura muestra que, incluso para un colorante con LQE del 100 %, solo el 20 % de la luz luminiscente se transmite fuera de los bordes de un LSC con un radio de aproximadamente 0,56 m. Al disminuir el LQE al 80 %, solo el 10 % de la luz luminiscente se transmite fuera de los bordes del LSC. Esta tendencia es válida también para otros colorantes o materiales luminiscentes que están basados en nanopartículas y que presentan autoabsorción. Estas pérdidas debido a la autoabsorción se eliminan mediante el uso de materiales inorgánicos dopados con  $Tm^{2+}$  luminiscentes según la invención en una estructura de LSC.

La síntesis de materiales dopados con  $Tm^{2+}$  es problemática ya que a menudo se forman sitios de  $Tm^{3+}$  en lugar de  $Tm^{2+}$  en el material receptor inorgánico. Por ejemplo, el uso de un procedimiento de cocción en una atmósfera reductora de  $N_2/H_2$  no da como resultado materiales dopados con  $Tm^{2+}$  estables. En su lugar, se forma el estado de  $Tm^{3+}$ . Por ejemplo, el calentamiento de una mezcla de la sal y  $TmI_2$  o  $TmCl_3$  en un crisol de alúmina en un horno de tubo con una atmósfera de  $N_2/H_2$  a diferentes temperaturas (por debajo y por encima del punto de fusión de las sales) dio como resultado la formación de  $CaI_2$  o NaCl dopados con  $Tm_2O_3$  o  $Tm^{3+}$  (según los análisis de XRD) y los espectros de reflectancia difusa mostraron la presencia de  $Tm^{3+}$  en lugar de  $Tm^{2+}$ .

Por lo tanto, con el fin de obtener materiales inorgánicos dopados con  $Tm^{2+}$  que presenten las características de emisión-absorción ventajosas mencionadas anteriormente, se contuvo una mezcla de un material receptor inorgánico (por ejemplo, NaCl) y una sal basada en  $Tm^{2+}$  (por ejemplo,  $TmI_2$ ) en una ampolla de cuarzo cerrada que estaba al vacío. La concentración de dopaje del  $Tm^{2+}$  puede variar sobre la base de la cantidad de sal basada en  $Tm^{2+}$  en la mezcla. Sin embargo, el calentamiento de la ampolla en un horno dio como resultado la formación de  $Tm^{3+}$  y no se halló  $Tm^{2+}$ . Sin embargo, el calentamiento de la ampolla (con la mezcla en el interior) con un quemador

de gas (un quemador que se usa normalmente para fusionar el cuarzo) dio como resultado la formación de NaCl dopado con  $Tm^{2+}$ . Sobre la base de este procedimiento, se sintetizaron con éxito diferentes materiales inorgánicos dopados con  $Tm^{2+}$ , incluyendo (pero sin limitación) NaBr dopado con  $Tm^{2+}$ , NaI, KBr,  $CaCl_2$  y  $CaI_2$ . El calentamiento de una ampolla bombeada al vacío cerrada tenía un efecto negativo sobre la cantidad de  $Tm^{2+}$  en el producto final.

Por lo tanto, durante el procedimiento de fusión, la ampolla se conectó a una bomba de vacío, que aseguró que la presión durante la cocción de los materiales era de aproximadamente 0,01 Pa ( $10^{-4}$  mbar) o inferior. Las muestras fabricadas de esta manera eran todas de color negro o negro verdoso y mostraron la emisión f-f de  $Tm^{2+}$  deseada. Además del dopaje con  $Tm^{2+}$ , solo cantidades muy pequeñas de  $Tm^{3+}$  estaban presentes en algunas muestras. Sobre la base de esta receta, se fabricaron diversos materiales inorgánicos dopados con  $Tm^{2+}$ . Por ejemplo, para la síntesis de alrededor de 1,5 g de  $CaI_2$  dopado con Tm al 3 %, puede usarse la siguiente receta:

- mezclar 1,425 g de  $CaI_2$  con 0,063 g de  $TmI_2$  dentro de una caja de guantes cargada con  $N_2$ ;
- transferir la mezcla a una ampolla de cuarzo seca;
- cerrar la ampolla dentro de la caja de guantes cargada con  $N_2$  con una válvula;
- conectar la ampolla, con la mezcla y el  $N_2$  en su interior, a una bomba de vacío;
- bombear al vacío la ampolla;
- calentar la ampolla con un quemador durante el bombeo al vacío hasta que la mezcla se fusione (típicamente entre 1 y 2 minutos).
- detener el calentamiento, cerrar la ampolla mediante su fusión, y desconectar la ampolla de la bomba una vez que se haya enfriado el cuarzo;
- abrir la ampolla en la caja de guantes mediante la rotura del cuarzo; y,
- formar un polvo del material cristalino.

Sobre la base de este procedimiento de fabricación, los materiales luminiscentes dopados con  $Tm^{2+}$  pueden ser fabricaciones en las que la concentración de dopaje de dichos iones de  $Tm^{2+}$  en dicho material receptor puede variar entre el 0,1 y el 100 %, dependiendo de la relación entre la cantidad de sal basada en  $Tm^{2+}$  y el material receptor inorgánico. En una realización, la relación puede seleccionarse de tal manera que la concentración de dichos iones de  $Tm^{2+}$  esté entre el 1 y el 50 %, más preferentemente entre el 1 y el 30 %. Por tanto, a partir de lo anterior, se deduce que los materiales cristalinos dopados con  $Tm^{2+}$  estables en forma de polvo pueden sintetizarse mediante la fusión de una mezcla estequiométrica de sales en condiciones de vacío, preferentemente a una presión de 0,01 Pa ( $10^{-4}$  mbar) o menos. El material cristalino en forma de polvo puede usarse en la formación de dispositivos de LSC, que se describirá más adelante en el presente documento con más detalle con referencia a las **Figuras 9A-9C**.

En algunas situaciones, puede ser ventajoso usar un procedimiento de síntesis de material que sea compatible con las tecnologías convencionales de procesamiento de conductores de película fina, de manera que la formación de materiales inorgánicos dopados con  $Tm^{2+}$  cristalinos pueda usarse junto con otras etapas de procesamiento y/o deposición de material. Por tanto, además del procedimiento de cocción descrito anteriormente para la producción de materiales inorgánicos dopados con  $Tm^{2+}$  basados en polvo, los materiales inorgánicos dopados con  $Tm^{2+}$  cristalinos también se sintetizaron sobre la base de una técnica de deposición de semiconductores. En particular, se realizaron capas dopadas con  $Tm^{2+}$  de película fina cristalinas usando una técnica de pulverización catódica. En una realización, puede usarse una técnica de copulverización catódica por magnetrón de RF. En la técnica de copulverización catódica, pueden usarse al menos dos dianas, por ejemplo, una primera diana que comprende un material receptor inorgánico y una segunda diana de Tm.

Se desarrollaron películas finas dopadas con  $Tm^{2+}$  policristalinas exitosas de un espesor entre 1 y 5 micrómetros sobre un sustrato portador adecuado, tal como  $SiO_2$  (cuarzo),  $Al_2O_3$  o diversos tipos de vidrio en diferentes condiciones de pulverización catódica. En este ejemplo particular, se usó NaCl como material receptor inorgánico, pero también pueden usarse otros materiales receptores binarios, ternarios o cuaternarios, tal como se ha descrito con referencia al procedimiento de cocido, sin apartarse del alcance de la invención. La presión durante el procedimiento de pulverización catódica puede seleccionarse entre aproximadamente 0,13 Pa (1 mTorr) y aproximadamente 0,66 Pa (5 mTorr). La diana de NaCl se ajustó a una potencia de RF seleccionada entre 20 y 50 W (que corresponde a una velocidad de entre 1 y 5 Å/s) y la diana Tm se ajustó a una potencia de CC de entre 10 y 40 W (que corresponde a una velocidad de entre 0,05 y 0,08 Å/s). Sobre la base de este ajuste, se realizaron películas de NaCl dopado con  $Tm^{2+}$  en las que el porcentaje de dopante de  $Tm^{2+}$  está entre el 0,2 y el 12 % (estos valores se determinaron sobre la base de las mediciones de EDX). En este caso, un porcentaje de dopante del 1 % significa que el 1 % de los cationes en el material receptor inorgánico está reemplazado por un catión de  $Tm^{2+}$ .

Las **Figuras 4A** y **4B** muestran imágenes de SEM de capas de película fina dopadas con  $Tm^{2+}$  cristalinas según diversas realizaciones de la invención. En particular, las **Figuras 4A** y **4B** muestran imágenes de SEM de película fina de NaCl dopado con  $Tm^{2+}$  de un espesor de aproximadamente 2 micrómetros que se depositaron sobre un sustrato de  $SiO_2$  a una temperatura de 200 °C y 300 °C respectivamente. La presencia de  $Tm^{2+}$  en la película de NaCl da un aspecto grisáceo/teñido (las películas de NaCl son transparentes). Se observó un efecto similar con los polvos que pasaron de color blanco a color grisáceo/negro cuando se doparon con  $Tm^{2+}$ . Se desarrollaron películas policristalinas en las que el tamaño de grano puede controlarse mediante la temperatura. Tal como se muestra en la **Figura 4A**, cuando se usa una temperatura de deposición de 200 °C, puede realizarse un tamaño de grano promedio de entre 200 y 400 nm. A una temperatura de deposición de 300 °C, el tamaño de grano promedio está entre 600 y 1.000 nm, tal como se muestra en la **Figura 4B**.

La **Figura 5** representa una medición de XRD de una película fina de NaCl dopado con  $Tm^{2+}$  pulverizada catódicamente según una realización de la invención. Las posiciones de los picos en el espectro coinciden con los del NaCl. La **Figura 6** representa los espectros de excitación de una película fina de  $Tm^{2+}$ :NaCl y de una muestra de polvo de  $Tm^{2+}$ :NaCl. Los espectros se registran mientras se controla la emisión de línea de  $Tm^{2+}$  de aproximadamente 1.140 nm. Esta figura muestra que tanto el polvo como los materiales de película fina comprenden  $Tm^{2+}$ , que es responsable de la absorción de la luz del espectro solar mediante una o más de sus bandas de energía 5d. Además, muestra que si un ion de  $Tm^{2+}$  está excitado en una de sus bandas de energía 5d por los fotones del espectro solar, se produce una relajación de menos radiación a una banda f de nivel inferior antes de que se produzca una emisión de línea de fotones a aproximadamente 1.138 nm. Por tanto, las películas finas dopadas con  $Tm^{2+}$  presentan un gran desplazamiento de Stokes, de manera que no está presente ningún solapamiento entre la emisión y la absorción.

La **Figura 7** representa el espectro de emisión de película fina de  $Tm^{2+}$ :NaCl y de una muestra de polvo de  $Tm^{2+}$ :NaCl según una realización de la invención. Los espectros se registraron en excitación a 415 nm. Este gráfico muestra que, tanto para las muestras de película fina como de polvo, los sitios de  $Tm^{2+}$  son responsables de la emisión de fotones.

La **Figura 8** representa un ajuste de espectro de transmisión de una película de NaCl dopado con  $Tm^{2+}$  alrededor de la región de absorción de  $Tm^{2+}$ . Para calcular la resistencia de absorción, se ajusta la transmisión excluyendo el buzamiento y se determina la amplitud del buzamiento con respecto a esta línea ajustada. El recuadro muestra la absorción relativa resultante.

Se pueden usar técnicas de pulverización catódica alternativas sin alejarse del alcance de la invención. Por ejemplo, en una realización, una única diana que comprende un material de diana dopado con  $Tm^{2+}$  se sintetizó usando el procedimiento de cocción, tal como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, un polvo de  $Tm^{2+}$ :NaCl o  $Tm^{2+}$ :CaI<sub>2</sub> puede sintetizarse y presionarse en una pastilla que pueda introducirse en la diana de un sistema de pulverización catódica.

Las **Figuras 9A-9C** representan secciones transversales esquemáticas de dispositivos de conversión de radiación solar, en particular, dispositivos concentradores de energía solar luminiscentes, que comprenden un material inorgánico dopado con  $Tm^{2+}$  según diversas realizaciones de la invención. La **Figura 9A** representa un dispositivo de LSC según una realización de la invención. El LSC comprende una estructura de guía de onda **902** que comprende una primera superficie **903** (superior), una segunda superficie **905** (inferior) y uno o más bordes **906**. Al menos parte de los bordes **906** de la estructura de guía de onda pueden acoplarse a una celda fotovoltaica **908**. En esta realización, la estructura de guía de onda puede estar formada de un material de matriz transparente en el que están embebidas las partículas **910**, preferentemente partículas nanométricas, de un material cristalino inorgánico dopado con  $Tm^{2+}$ , tal como se ha descrito en esta memoria descriptiva. Cuando los fotones **912** del espectro solar que entra en la estructura de guía de onda están absorbidos por una o más bandas de energía 5d de los sitios de  $Tm^{2+}$ , los sitios de  $Tm^{2+}$  excitados transmiten fotones **914** a través de una emisión de línea ff a una longitud de onda de aproximadamente 1.138 nm. Los fotones emitidos pueden guiarse a través de la estructura de guía de onda hasta los bordes de la guía de onda en los que se encuentra una celda fotovoltaica **908** que está optimizada para la conversión de los fotones que están emitidos por los iones de  $Tm^{2+}$  en energía eléctrica.

En una realización, la celda fotovoltaica puede ser una celda fotovoltaica de (di)seleniuro de cobre, indio y galio (CIGS). En otra realización, la celda fotovoltaica puede ser una celda fotovoltaica de (di)seleniuro de cobre e indio (CIS). Estos materiales son muy eficaces para la conversión de la radiación solar infrarroja (cercana) de 1.138 nm emitida de los sitios de  $Tm^{2+}$  en energía eléctrica.

En una realización adicional, la celda fotovoltaica puede comprender una capa activa orgánica de absorción de NIR/IR o una capa activa sensibilizada con colorante de NIR/IR. En una realización, la celda fotovoltaica puede comprender una capa semiconductor orgánica, por ejemplo, de MEH-PV, que está sensibilizada con puntos cuánticos de absorción de NIR/IR. Por ejemplo, mediante el control del tamaño de los puntos cuánticos de semiconductores (binarios) de ancho de banda baja (por ejemplo, PbS, PbSe, InAs y/o HgTe), pueden ajustarse los puntos cuánticos para absorber en el espectro de infrarrojos (cercanos) entre 900 y 2.000 nm. Véase, por ejemplo, Sargent y col. en «Solution-based Infra-Red Photovoltaic Devices», Nature Photonics 3, 325-331 (2009). En otra realización, la celda fotovoltaica puede comprender una capa de nanotubo de carbono de una única pared o una capa de absorción de NIR/IR activa de grafeno.

Las partículas dopadas con  $Tm^{2+}$  pueden incluirse en un material de matriz transparente que comprende un polímero orgánico transparente que tiene excelentes propiedades de transmitancia en el intervalo infrarrojo cercano del espectro óptico, tal como poli(metil metacrilato) (PMMA) o un policarbonato. En una realización, el índice de refracción del material de matriz puede seleccionarse para que coincida sustancialmente con el índice de refracción de las partículas dopadas con  $Tm^{2+}$  de manera que se minimicen las pérdidas debido a la dispersión de la luz emitida fuera de la estructura de guía de onda.

La **Figura 9B** representa un dispositivo de LSC según otra realización de la invención. El LSC comprende una estructura de guía de onda **902** que comprende una primera superficie **903** (superior), una segunda superficie **905**

(inferior) y uno o más bordes **906**. Al menos parte de los bordes **906** de la estructura de guía de onda pueden acoplarse a una celda fotovoltaica **908**. La estructura de guía de onda puede estar formada de un polímero o vidrio orgánico transparente de alto índice orgánico. Al menos parte de la superficie superior y/o inferior de la estructura de guía de onda puede recubrirse con una capa luminiscente **916** que puede comprender un material cristalino inorgánico dopado con  $Tm^{2+}$ , tal como se ha descrito en esta memoria descriptiva.

En una realización, la capa luminiscente de película fina puede estar formada de un material de matriz transparente en el que están embebidas las partículas, preferentemente partículas nanométricas, de un material cristalino inorgánico dopado con  $Tm^{2+}$ . Como alternativa, la capa ópticamente activa puede ser una capa de película fina (poli)cristalina dopada con  $Tm^{2+}$ , que se forma sobre la estructura de guía de onda. La capa de película fina puede formarse sobre la estructura de guía de onda usando, por ejemplo, un procedimiento de (co)pulverización catódica, tal como se ha descrito anteriormente. El uso de una capa (poli)cristalina que se acopla como una capa ópticamente activa a la estructura de guía de onda proporciona la ventaja de que se elimina el efecto de dispersión que puede producirse cuando se usa una capa de matriz que comprende partículas dopadas con  $Tm^{2+}$ .

En una realización diferente (no mostrada), al menos parte de la superficie superior y la superficie inferior de la estructura de guía de onda puede recubrirse con una capa luminiscente de película fina. De esta manera, la luz solar que pasa por el lado superior e inferior de la estructura de guía de onda puede convertirse en luz infrarroja (cercana), que se guía mediante la estructura de guía de onda hacia la celda fotovoltaica.

La **Figura 9C** representa un dispositivo de LSC según otra realización adicional de la invención. En esta realización, el dispositivo de LSC comprende una o más capas luminiscentes que son similares a las descritas con referencia a la **Figura 9B**. Sin embargo, en esta realización, la capa luminiscente **916** está embebida en la estructura de guía de onda **902**.

Se afirma que los dispositivos representados en las **Figuras 9A-9C** son ejemplos no limitantes que materializan la invención y son posibles muchas variaciones y/o combinaciones de características de estas realizaciones sin alejarse del alcance de la invención. Por ejemplo, en una realización, un dispositivo de conversión de radiación solar puede comprender una estructura de guía de onda que comprende capas luminiscentes dopadas con  $Tm^{2+}$  que se proporcionan sobre la primera y/o segunda superficies de la estructura de guía de onda y están embebidas en la estructura de guía de onda. En una realización adicional, al menos parte de la celda fotovoltaica puede ser parte de la estructura de guía de onda.

Las **Figuras 10A** y **10B** representan secciones transversales de dispositivos de conversión de radiación solar esquemáticos según otra realización de la invención. En particular, La **Figura 10A** representa un dispositivo de conversión de radiación solar que comprende una capa de conversión **1002** luminiscente de  $Tm^{2+}$  de absorción de banda ancha y un dispositivo fotovoltaico **1004** que comprende una primera superficie **1001** y una segunda superficie **1003**. Dependiendo de la configuración, la primera superficie (superior) puede ser una superficie receptora de luz. En caso de una celda solar transparente, tanto la primera como la segunda superficie pueden ser superficies receptoras de luz. La capa de conversión puede recubrirse o depositarse sobre la primera y/o segunda superficies. En una realización, la capa de conversión puede ser un material luminiscente dopado con  $Tm^{2+}$  (poli)cristalino de película fina, tal como se ha descrito en esta divulgación con referencia a las **Figuras 4-8**. En otra realización, la capa de conversión puede ser un material de matriz transparente que comprende partículas, preferentemente nanopartículas, de un material luminiscente dopado con  $Tm^{2+}$ , tal como se ha desvelado en la presente divulgación.

En una realización, el dispositivo fotovoltaico puede ser un dispositivo fotovoltaico de silicio, por ejemplo, un dispositivo fotovoltaico de silicio (de capa fina) microcristalino. En otra realización, el dispositivo fotovoltaico puede ser una celda fotovoltaica de NIR/IR (de una única unión o de múltiples uniones) para la conversión de al menos la parte infrarroja (cercana) del espectro solar **1006** en energía eléctrica. Además, la luz de la parte UV y visible **1008** del espectro solar se convierte, mediante la capa de conversión **1002** luminiscente de  $Tm^{2+}$  de absorción de banda ancha, en radiación solar infrarroja de 1.138 nm.

La **Figura 10B** representa un dispositivo de conversión de radiación solar, por ejemplo, una celda solar, que comprende un material luminiscente de  $Tm^{2+}$  de absorción de banda ancha. El dispositivo puede comprender un sustrato **1012**, preferentemente un sustrato transparente, que comprende un dispositivo fotovoltaico de película fina de múltiples capas. El dispositivo fotovoltaico puede comprender una primera capa de contacto **1014** formada sobre una primera superficie del sustrato. Una capa o multicapa activa **1018** de absorción de radiación solar se forma sobre la primera capa de contacto y una segunda capa **1016** se forma sobre la capa activa.

En una realización, el dispositivo fotovoltaico puede comprender al menos una capa que comprende puntos cuánticos de absorción de infrarrojos (es decir, nanopartículas que tienen un tamaño de tal manera que se inducen los efectos de confinamiento cuántico en las partículas, es decir, reduciendo el tamaño de las partículas a menos del radio de Bohr de las funciones de hueco y electrones en el semiconductor) y nanopartículas de un material luminiscente de  $Tm^{2+}$  de absorción de banda ancha, tal como se describe en la presente divulgación. En una realización, el tamaño de al menos parte de los puntos cuánticos de absorción de infrarrojos puede optimizarse para la absorción de radiación solar infrarroja que se transmite mediante las nanopartículas luminiscentes de  $Tm^{2+}$ . Por ejemplo, los puntos cuánticos de PbS que tienen un tamaño de partícula de aproximadamente 3-4 nm absorberán la

5 radiación infrarroja (cercana) de aproximadamente 900-111 nm. Por tanto, en esta realización, una parte infrarroja 1006 de la radiación solar puede estar absorbida directamente por los puntos cuánticos de absorción de infrarrojos, mientras que la parte UV y visible de la radiación solar puede convertirse mediante las nanopartículas luminiscentes de  $Tm^{2+}$  en radiación solar infrarroja 1010 de una longitud de onda de aproximadamente 1.138 nm. De esta manera, la eficacia de conversión global de un dispositivo fotovoltaico de infrarrojos sencillo puede ampliarse sobre la base de radiación solar visible que se convierte en radiación solar infrarroja.

10 En otra realización, el dispositivo fotovoltaico puede comprender adicionalmente otra capa de película fina (poli)cristalina luminiscente de  $Tm^{2+}$  de absorción de banda ancha. Tal capa puede colocarse entre el sustrato y la primera capa de contacto con el fin de aumentar la transformación de la radiación de la parte UV/visible del espectro solar en radiación de la parte infrarroja del espectro solar.

15 La terminología usada en el presente documento es para el fin de describir solamente realizaciones particulares y no pretende ser limitante de la invención. Tal como se usa en el presente documento, las formas en singular «un», «una», y «el/la» pretenden incluir asimismo las formas plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Se entenderá adicionalmente que las expresiones «comprende» y/o «que comprende», cuando se usan en esta memoria descriptiva, especifican la presencia de las características, números enteros, etapas, operaciones, elementos y/o componentes indicados, pero no excluyen la presencia o adición de una o más de otras características, números enteros, etapas, operaciones, elementos, componentes y/o grupos de los mismos.

20 Las correspondientes estructuras, materiales, acciones y equivalentes de todos los medios o etapas más los elementos de función en las reivindicaciones siguientes pretenden incluir cualquier estructura, material o acción para la realización de la función en combinación con otros elementos de las reivindicaciones, según las reivindicaciones específicas. La descripción de la presente invención se ha presentado para fines de ilustración y descripción, pero no pretende ser exhaustiva o limitarse a la invención en la forma desvelada. La realización se escogió y describió con el fin de explicar mejor los principios de la invención y la aplicación práctica, y permitir a otros expertos en la materia entender la invención para diversas realizaciones con diversas modificaciones que son adecuadas para el uso particular contemplado.

25

## REIVINDICACIONES

1. Dispositivo de conversión de radiación solar que comprende:

5 un material inorgánico de  $Tm^{2+}$  luminiscente para la conversión de al menos parte de la radiación solar UV y/o visible y/o infrarroja en radiación infrarroja, preferentemente teniendo dicha radiación infrarroja una longitud de onda de aproximadamente 1.138 nm; y,  
un dispositivo fotovoltaico para la conversión de al menos parte de dicha radiación infrarroja en energía eléctrica.

10 2. Dispositivo de conversión de radiación solar según la reivindicación 1, en el que dicho material luminiscente comprende un material receptor cristalino inorgánico binario, ternario y/o cuaternario, en el que la luminiscencia (emisión) es de iones de  $Tm^{2+}$ , preferentemente estando dichos iones de  $Tm^{2+}$  presentes en una concentración de entre el 0,1 y el 100 %, o preferentemente entre el 1 % y el 50 %, o preferentemente entre el 1 % y el 30 %, o preferentemente entre el 0,2 % y el 11 %.

3. Dispositivo de conversión de radiación solar según las reivindicaciones 1 o 2, en el que:

15 dicho material receptor inorgánico binario está definido por la fórmula general ML, en la que M = Na, K, Rb, Cs y L = Cl, Br, I, F; o, por la fórmula general  $NL_2$ , en la que N = Mg, Ca, Sr, Ba y L = Cl, Br, I, F; preferentemente por la fórmula general  $Nl_2$ , en la que N = Mg, Ca, Sr, Ba o, por el material receptor inorgánico que está definido por la fórmula general  $MNL_3$ ; o,  
en el que dicho material receptor inorgánico es una aleación o una mezcla de los materiales M, N y/o L.

20 4. Dispositivo de conversión de radiación solar según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que dicho material inorgánico dopado con  $Tm^{2+}$  luminiscente comprende una capa de película fina (poli)cristalina o partículas cristalinas, preferentemente partículas a escala nanométrica, en el que dichas partículas están embebidas en un material de matriz.

5. Dispositivo de conversión de radiación solar según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que dicho material inorgánico basado en  $Tm^{2+}$  luminiscente es parte de o está asociado a una estructura de guía de ondas para guiar dicha radiación solar de una longitud de onda predeterminada a dicho dispositivo fotovoltaico.

25 6. Dispositivo de conversión de radiación solar según la reivindicación 5, en el que dicha estructura de guía de ondas comprende una primera superficie (superior) y una segunda superficie (inferior), en el que se proporciona una capa de  $Tm^{2+}$  luminiscente sobre al menos parte de dichas superficies primera y/o segunda, preferentemente comprendiendo dicha capa una capa de película fina (poli)cristalina o una capa de un material de matriz en el que están embebidas las partículas cristalinas (escala nanométrica).

30 7. Dispositivo de conversión de radiación solar según la reivindicación 5, en el que dicha estructura de guía de ondas comprende una primera superficie (superior) y una segunda superficie (inferior), en el que dicho material de  $Tm^{2+}$  luminiscente está embebido en dicha estructura de guía de ondas.

35 8. Dispositivo de conversión de radiación solar según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que dicho material de matriz es un polímero orgánico transparente, preferentemente un poli(metil metacrilato) (PMMA) o un policarbonato.

9. Dispositivo de conversión de radiación solar según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que se proporciona una capa de conversión de longitud de onda que comprende dicho material inorgánico de  $Tm^{2+}$  luminiscente sobre una cara receptora de luz de dicho dispositivo fotovoltaico.

40 10. Dispositivo de conversión de radiación solar según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el dispositivo fotovoltaico comprende dicho material inorgánico de  $Tm^{2+}$  luminiscente, preferentemente dicho dispositivo fotovoltaico comprende una capa de película fina que comprende dicho material inorgánico de  $Tm^{2+}$  luminiscente.

45 11. Dispositivo de conversión de radiación solar según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que dicho dispositivo fotovoltaico comprende una capa activa de absorción de infrarrojos, más preferentemente comprendiendo dicha capa de absorción de infrarrojos al menos uno de: un compuesto semiconductor de tipo IV, III-V o II-VI, (di)seleniuro de cobre, indio y galio (CIGS), (di)seleniuro de cobre e indio (CIS), puntos cuánticos de absorción de infrarrojos, un polímero de absorción de infrarrojos, grafeno o nanotubos (de carbono).

50 12. Dispositivo de conversión de radiación solar según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que la absorción de radiación solar del material luminiscente basado en  $Tm^{2+}$  se produce en las configuraciones 5d (estados 5d) de  $Tm^{2+}$ , mientras que la emisión (luminiscencia) es del estado  $Tm^{2+} 4f^{13}(2F^{5/2})$  al estado base  $Tm^{2+} 4f^{13}(2F^{7/2})$ .

13. Uso de un material cristalino inorgánico de  $Tm^{2+}$  luminiscente en un concentrador de energía solar luminiscente o una celda solar.

14. Procedimiento de fabricación de un dispositivo de radiación solar según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente la sintetización de un material cristalino inorgánico dopado con  $Tm^{2+}$  luminiscente que comprende:

5 fusionar una cantidad de al menos un primer compuesto iónico inorgánico con un segundo compuesto iónico inorgánico, comprendiendo dicho segundo compuesto iónico un catión de  $Tm^{2+}$  o  $Tm^{3+}$  con el fin de formar un primer compuesto iónico dopado con  $Tm^{2+}$ ; y,  
durante dicha fusión, mantener la presión por debajo de 51 kPa, preferentemente por debajo de 11 kPa.

15. Procedimiento de fabricación de un dispositivo de radiación solar según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente la formación de una película fina policristalina inorgánica dopada con  $Tm^{2+}$  luminiscente sobre un sustrato que se monta en una cámara de vacío, que comprende:

10 proporcionar una primera diana de pulverización catódica con un primer material de pulverización catódica que comprende un primer compuesto iónico inorgánico y una segunda diana de pulverización catódica con un segundo material de pulverización catódica, que es tulio;  
introducir un gas en la cámara de pulverización catódica;  
15 calentar dicho sustrato a una temperatura entre 10 y 700 °C, preferentemente entre 10 y 600 °C; y,  
aplicar un potencial eléctrico de RF a dicha primera diana de pulverización catódica y un potencial eléctrico de CC a dicha segunda diana de pulverización catódica, causando de este modo la pulverización catódica de dichos primer y segundo materiales a partir de dichas primera y segunda dianas sobre dicho sustrato con el fin de desarrollar una película fina (poli)cristalina de dicho primer compuesto iónico inorgánico que está dopado con cationes de  $Tm^{2+}$ .

20

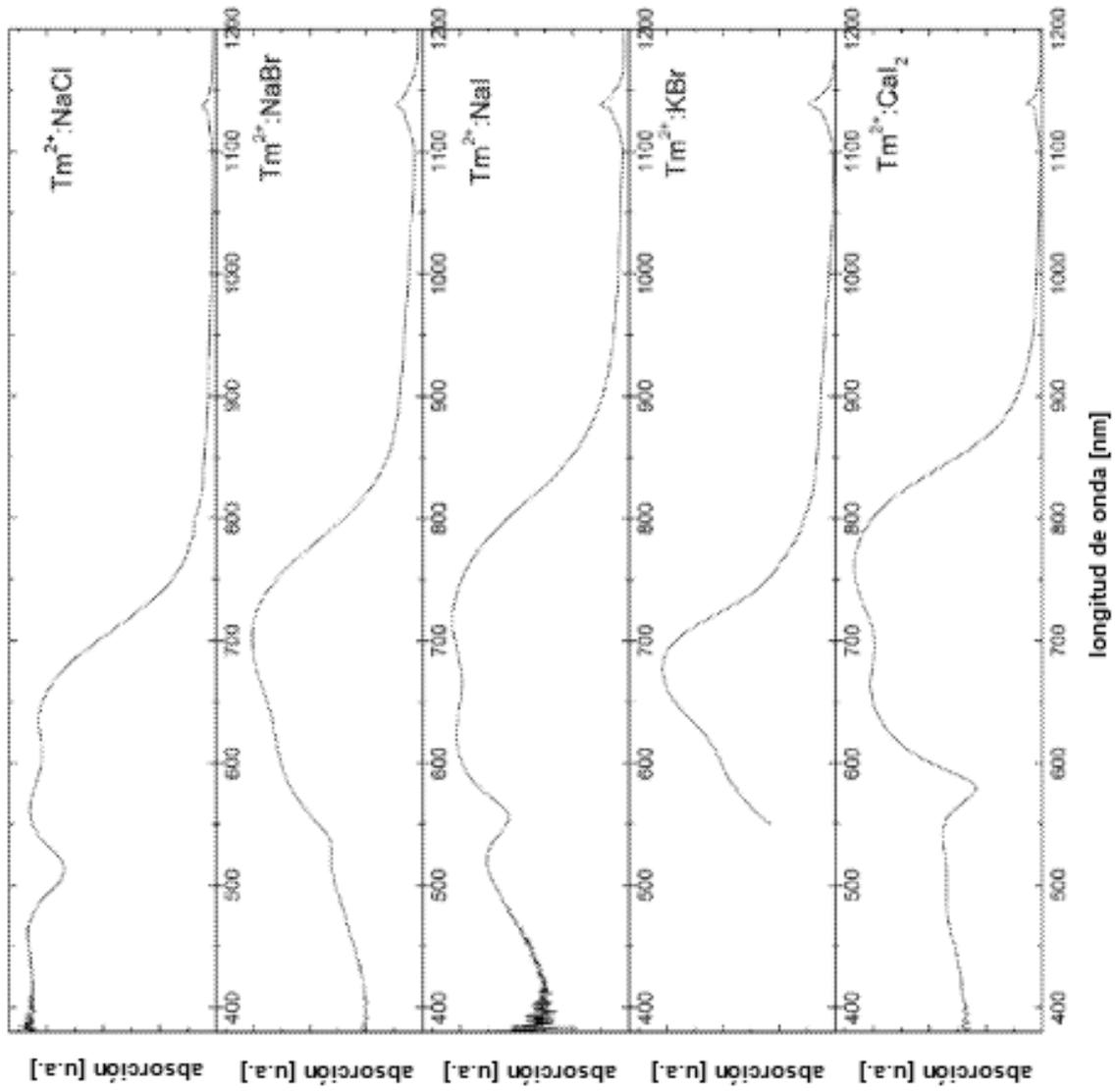


Fig. 1A

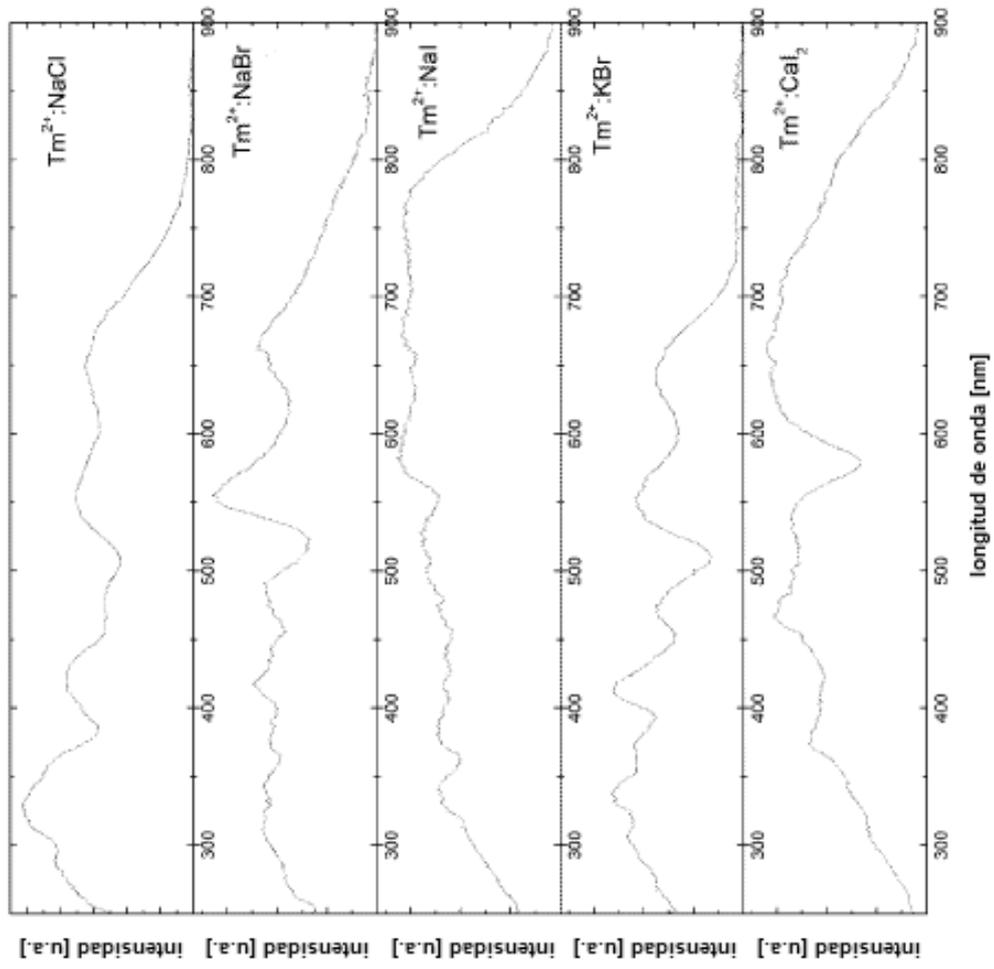


Fig. 1B

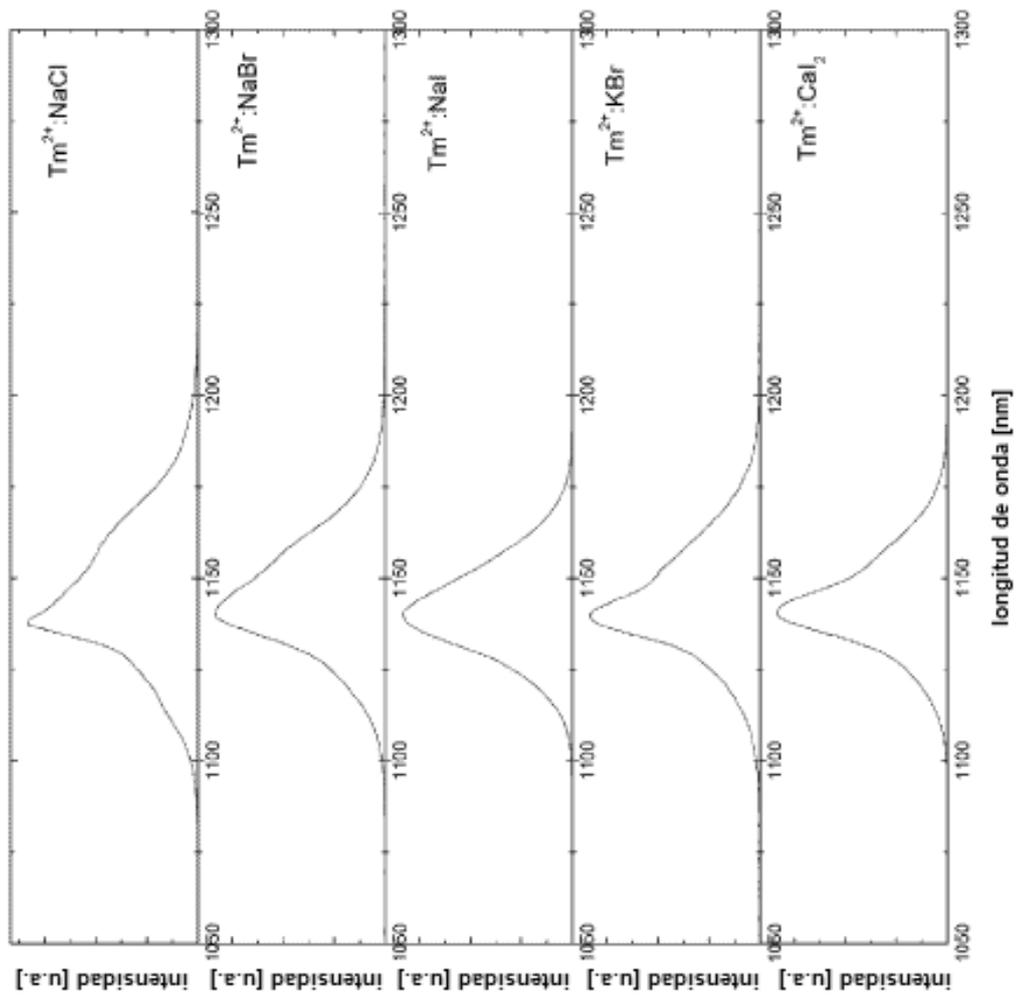


Fig. 1C

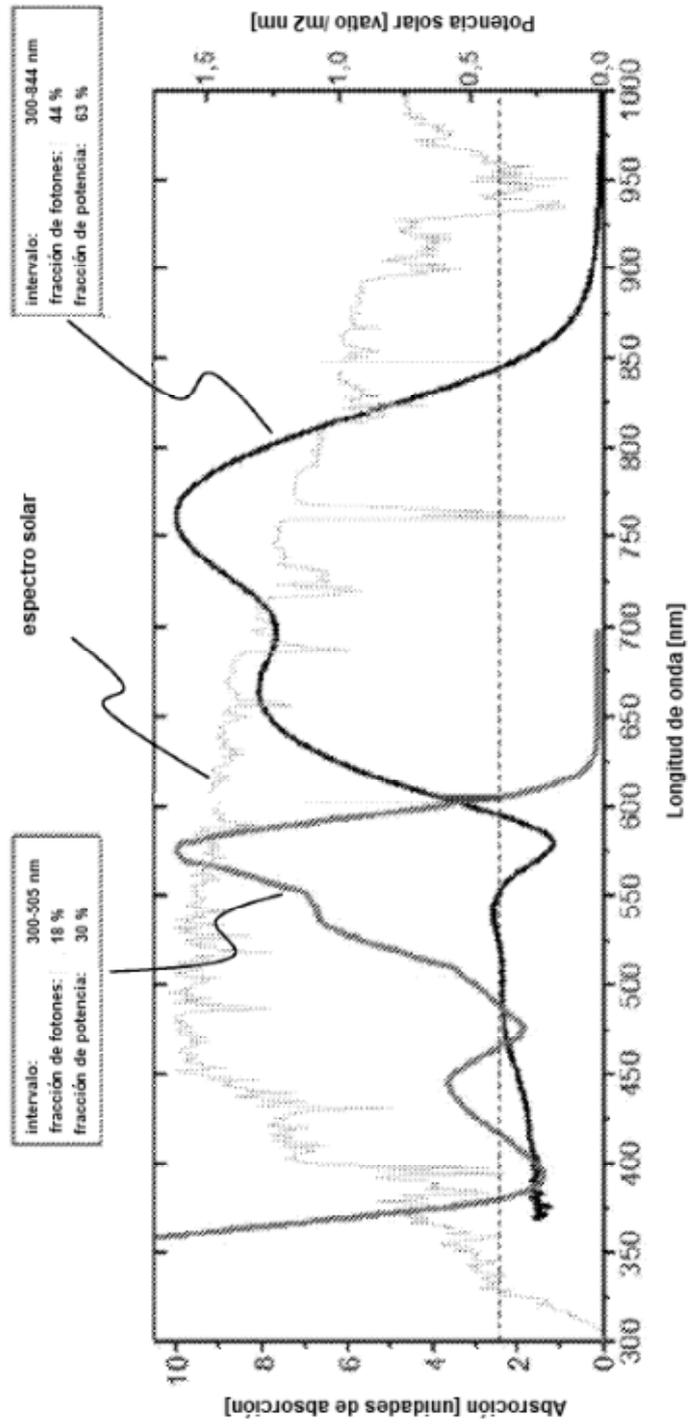


Fig.2

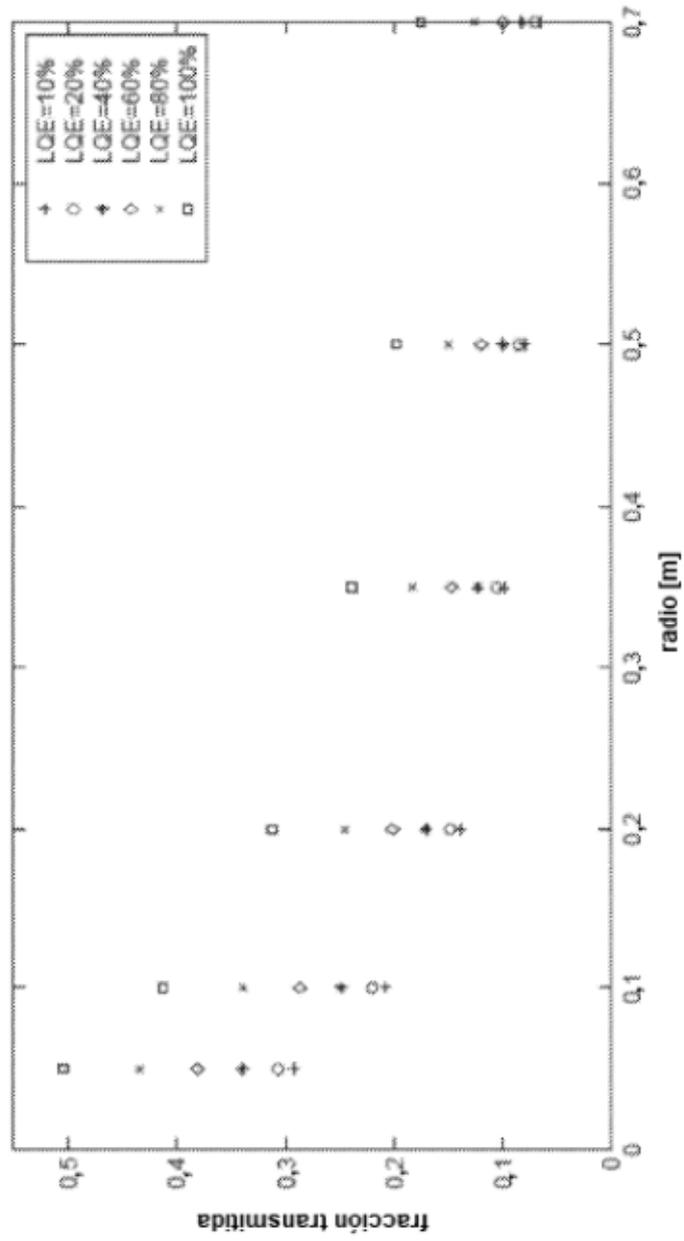


Fig. 3



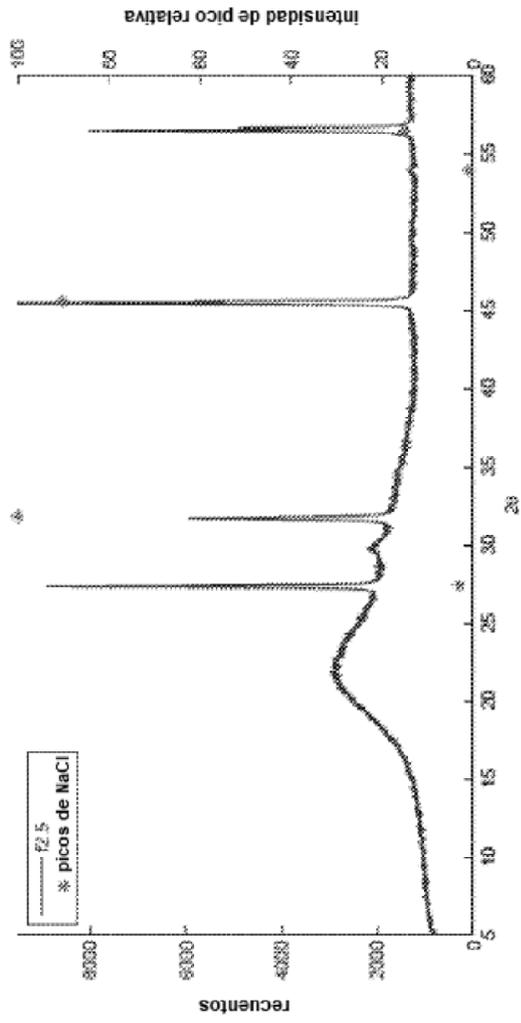


Fig. 5

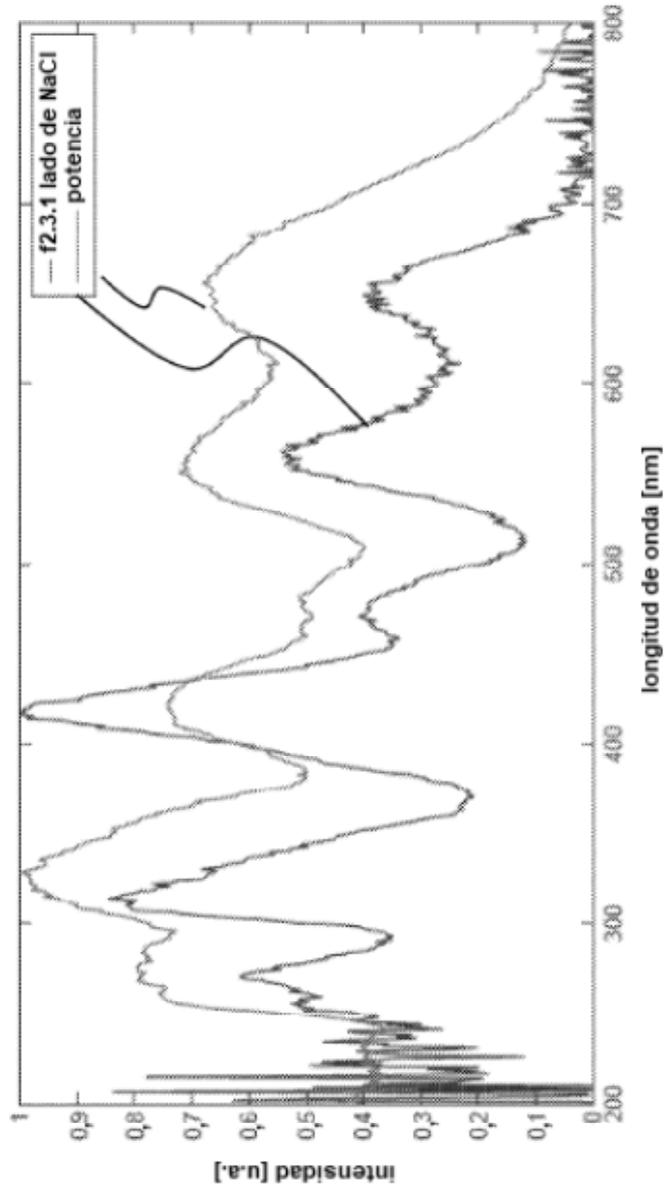


Fig. 6

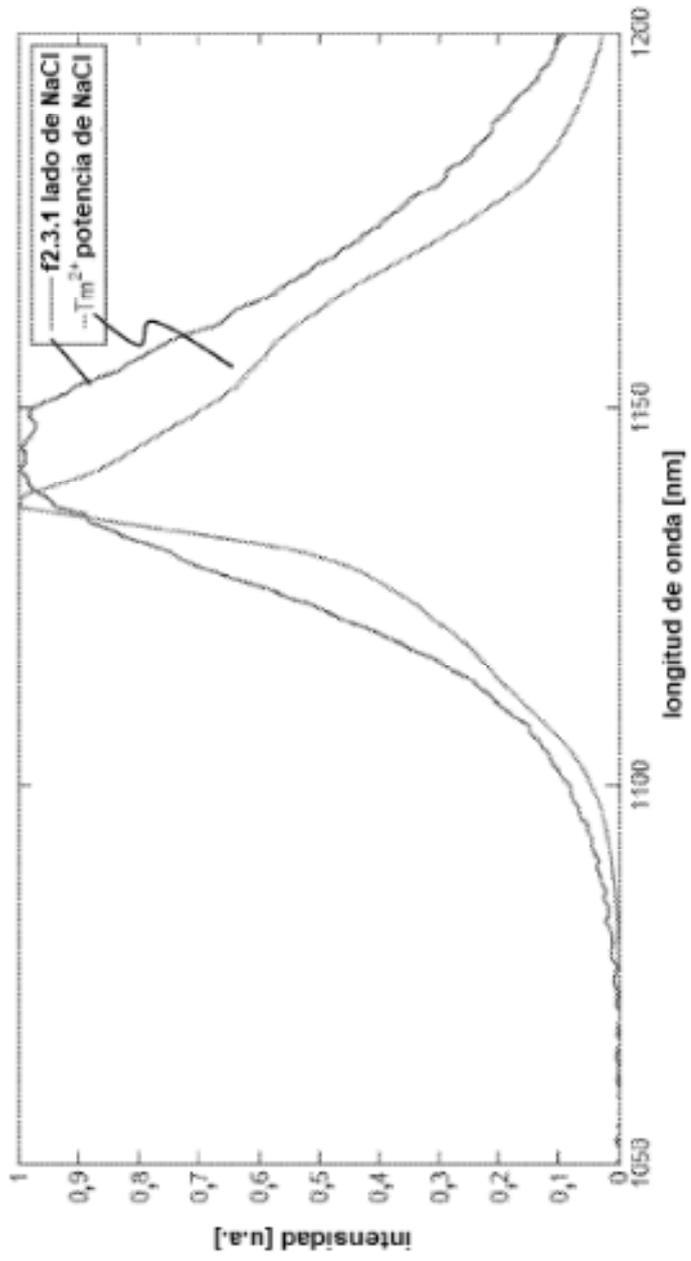


Fig. 7

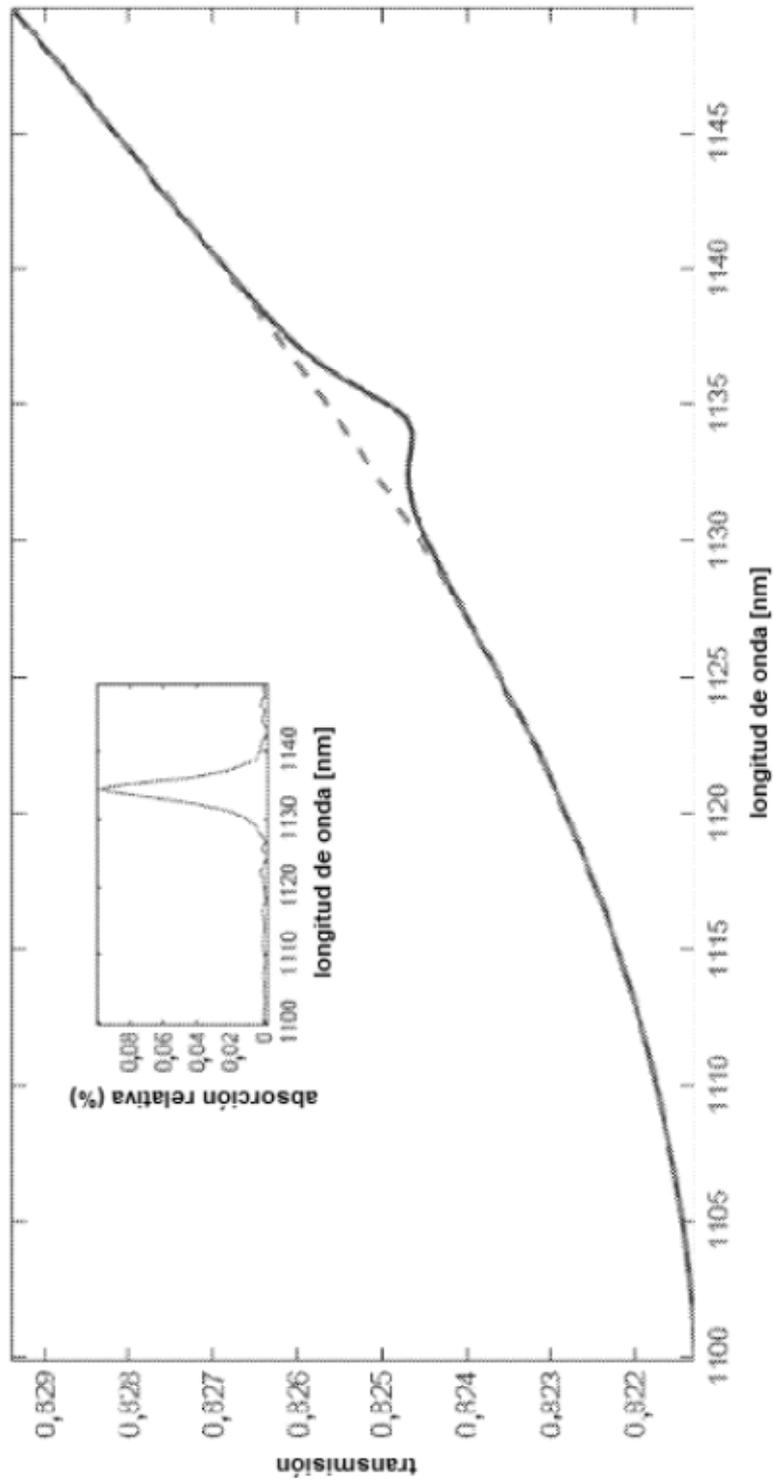


Fig. 8

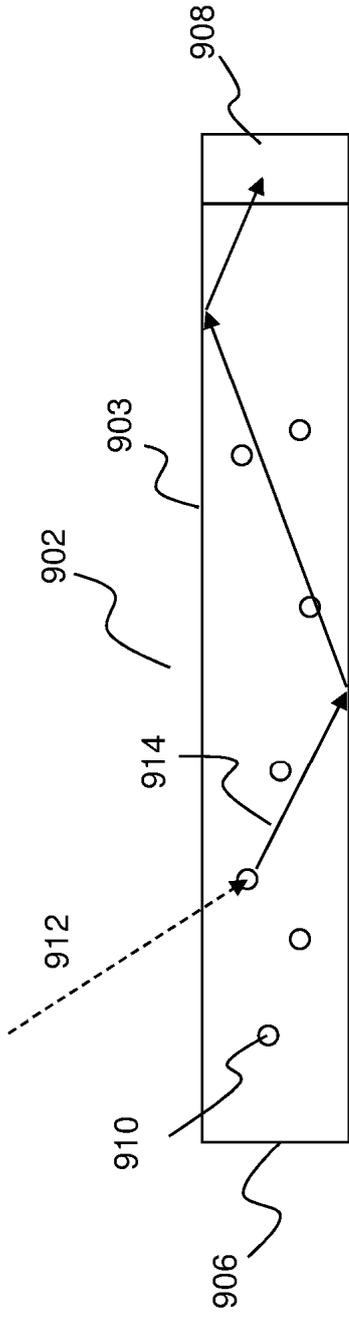


Fig. 9A

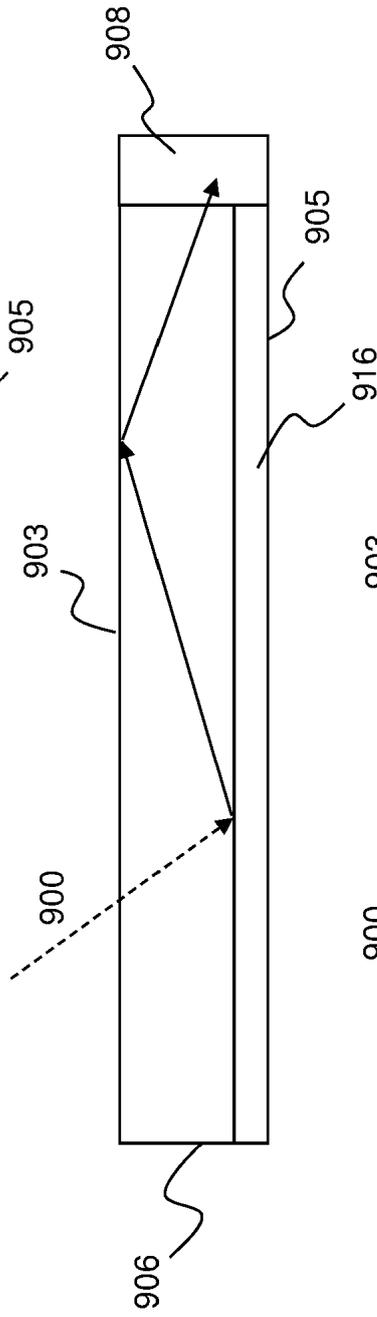


Fig. 9B

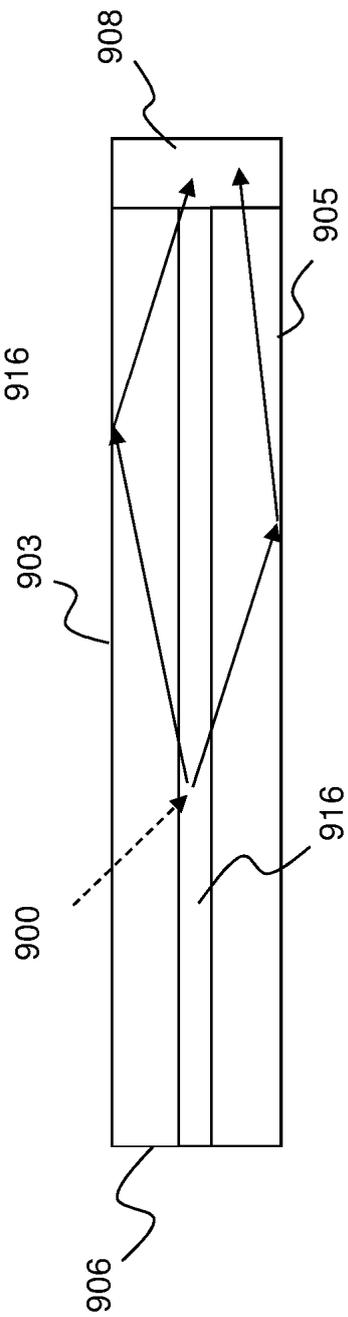


Fig. 9C

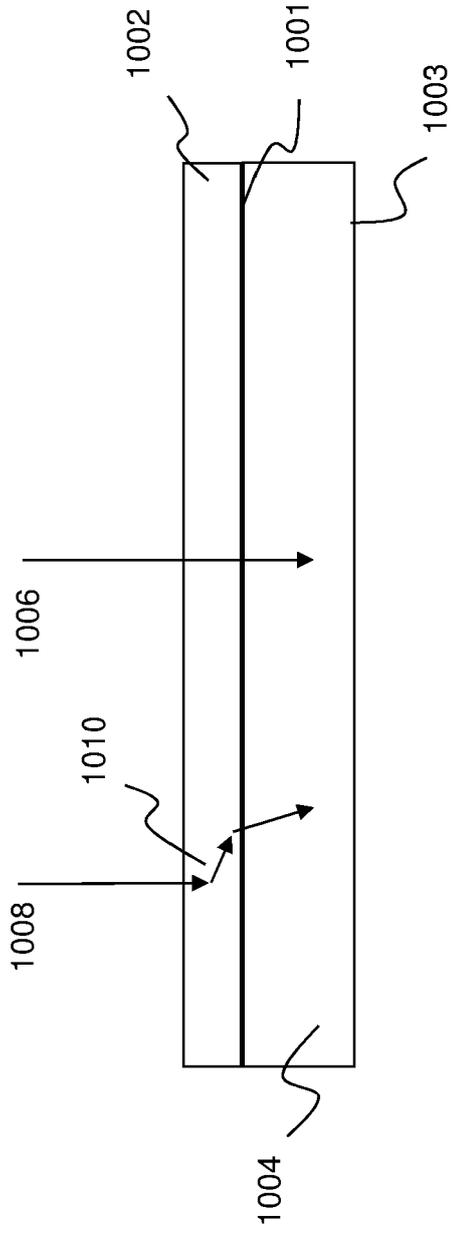


Fig. 10A

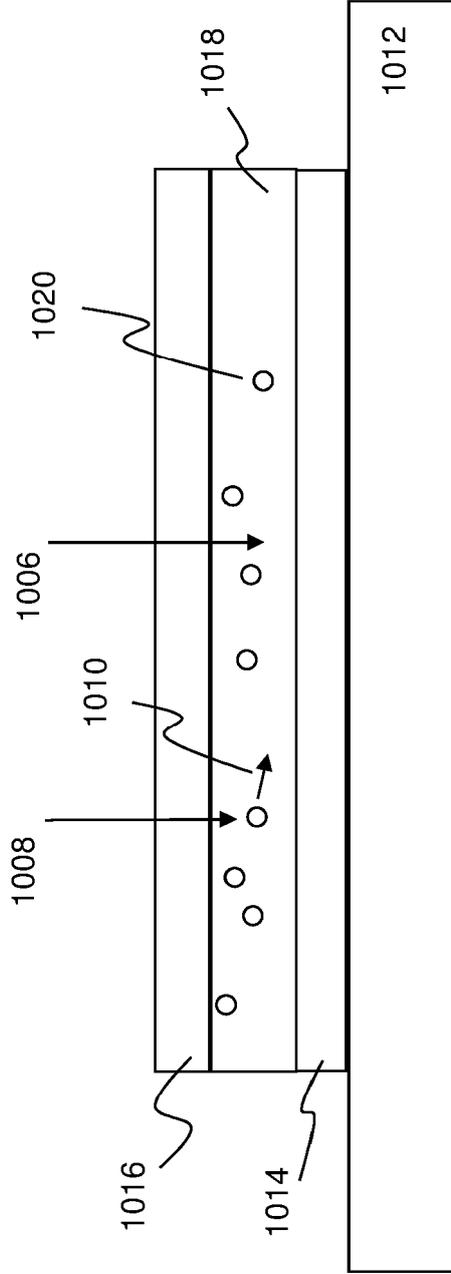


Fig. 10B