

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 256**

51 Int. Cl.:

C09K 11/66 (2006.01)

H01L 33/00 (2010.01)

H01L 31/052 (2014.01)

H01L 31/055 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2010 PCT/US2010/058669**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2011 WO11071738**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2010 E 10836440 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017 EP 2510073**

54 Título: **Materiales luminiscentes que emiten luz en el rango visible o en un rango cercano al de infrarrojos y métodos de formación de los mismos**

30 Prioridad:

08.12.2009 US 267756 P

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

29.12.2017

73 Titular/es:

**OMNIPV, INC. (100.0%)
850 O'Neill Avenue
Belmonte, CA 94002, US**

72 Inventor/es:

**VOCKIC, NEMANJA;
KENNEY, JOHN;
WANG, JIAN JIM y
PFENNINGER, WILLIAM MATTHEW**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 648 256 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 que emiten luz en el rango visible o en un rango cercano al de infrarrojos y métodos de formación de los mismos

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere en general a materiales luminiscentes. Más especialmente, la invención se refiere a materiales luminiscentes que emiten luz en el rango visible o en un rango cercano al de infrarrojos y los métodos de formación de los mismos.

Antecedentes de la invención

- 10 Un módulo solar funciona convirtiendo la energía de la radiación solar en electricidad, que se suministra a una carga externa para que realice un trabajo útil. Un módulo solar típicamente incluye un conjunto de células fotovoltaicas («FV»), que se pueden conectar en paralelo, en serie, o en una combinación de las mismas. El tipo más habitual de célula FV es un dispositivo de unión p-n basado en silicio cristalino. Otros tipos de células FV pueden tener una base de silicio amorfo, silicio policristalino, germanio, materiales orgánicos, y materiales semiconductores del grupo III-V, como el arseniuro de galio.

- 15 Durante el funcionamiento de un módulo solar existente, la radiación incidente penetra por debajo de una superficie de la célula fotovoltaica y es absorbida dentro de la célula fotovoltaica. La profundidad a la que penetra la radiación solar por debajo de la superficie puede depender del coeficiente de absorción de la célula fotovoltaica. En el caso de una célula fotovoltaica con una base de silicio, el coeficiente de absorción de silicio varía en función de la longitud de onda de la radiación solar. Por ejemplo, para una radiación solar a 900 nm, el silicio tiene un coeficiente de absorción de aproximadamente 100 cm^{-1} , y la radiación solar puede penetrar hasta una profundidad de aproximadamente 100 μm . Por el contrario, para una radiación solar a 450 nm, el coeficiente de absorción es mayor a aproximadamente 10^4 cm^{-1} , y la radiación solar puede penetrar hasta una profundidad de aproximadamente 1 μm . A una profundidad determinada dentro de la célula fotovoltaica, la absorción de radiación solar produce portadores de carga en forma de pares electrón-hueco. Los electrones salen de la célula fotovoltaica a través de un electrodo, mientras que los huecos salen de la célula fotovoltaica a través de otro electrodo. El resultado final es el flujo de una corriente eléctrica a través de la célula fotovoltaica accionado por la radiación solar incidente. La imposibilidad de convertir la radiación solar incidente total en energía eléctrica útil representa una pérdida o ineficacia del módulo solar.

- 20 Los módulos solares actuales suelen sufrir una serie de limitaciones técnicas en la capacidad de convertir eficientemente la radiación solar incidente en energía eléctrica útil. Un importante mecanismo de pérdida normalmente se deriva de un desajuste entre un espectro solar incidente y un espectro de absorción de las células fotovoltaicas. En el caso de una célula fotovoltaica con una base de silicio, los fotones con una energía superior a la energía de banda prohibida de silicio pueden llevar a la producción de pares electrón-hueco foto-excitados con un exceso de energía. Este exceso de energía no se convierte normalmente en energía eléctrica sino que de forma típica se pierde como calor a través de la relajación del portador de carga caliente o la termalización. Este calor puede elevar la temperatura de la célula fotovoltaica y, como resultado, puede reducir la eficiencia de la celda fotovoltaica en términos de su capacidad para producir pares electrón-hueco. En algunos casos, la eficiencia de la celda fotovoltaica puede disminuir aproximadamente un 0,5 % por cada aumento de 1°C en la temperatura. Junto con estas pérdidas de termalización, los fotones con una energía inferior a la energía de banda prohibida del silicio normalmente no son absorbidos y, por lo tanto, de forma típica no contribuyen a su conversión en energía eléctrica. Por consiguiente, un pequeño rango del espectro solar incidente cerca de la energía de banda prohibida del silicio se puede convertir eficientemente en energía eléctrica útil.

- 35 Asimismo, de acuerdo con un diseño de cruce de una celda fotovoltaica, la separación de carga de los pares electrón-hueco normalmente se limita a una región de agotamiento, que puede estar limitada a un grosor de aproximadamente 1 μm . Los pares electrón-hueco que se producen más allá de la longitud de deriva o difusión de la región de agotamiento no se suelen cargar por separado y, por tanto, normalmente no contribuyen a la conversión en energía eléctrica. La región de agotamiento se coloca normalmente dentro de la célula fotovoltaica a una profundidad determinada por debajo de una superficie de una célula fotovoltaica. La variación del coeficiente de absorción de silicio a través de un espectro solar incidente puede significar un compromiso con respecto a la profundidad y otras características de la región de agotamiento que reduce la eficacia de la célula fotovoltaica. Por ejemplo, a pesar de que puede ser deseable una profundidad determinada de la región de agotamiento para la radiación solar a una longitud de onda, la misma profundidad puede que no sea deseable para la radiación solar a una longitud de onda más corta. En particular, ya que la radiación solar de la longitud de onda más corta puede penetrar por debajo de la superficie en un grado menor, los pares electrón-hueco que se producen pueden estar demasiado lejos de la región de agotamiento para contribuir a una corriente eléctrica.

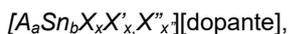
- 50 Es en este contexto que se plantea la necesidad de desarrollar los materiales luminiscentes que se describen En este documento.

60 Las Patentes WO 2007/109734, WO 2007/109690 y USA 2006/169998 describen fósforos.

Resumen de la invención

La presente invención se define en las reivindicaciones. Los materiales luminiscentes según varias realizaciones de la invención pueden presentar una serie de características deseables. En algunas realizaciones, los materiales luminiscentes pueden exhibir fotoluminiscencia con una alta eficiencia cuántica, con una anchura espectral estrecha, y con una longitud de onda de emisión máxima situada dentro de un rango deseable de longitudes de onda, como el rango visible o infrarrojo cercano. Asimismo, estas características fotoluminiscentes pueden ser relativamente insensibles en una amplia gama de longitudes de onda de excitación. Los materiales luminiscentes pueden tener otras características deseables, como estar relacionados con sus energías de banda prohibida y conductividades eléctricas. De forma ventajosa, los materiales luminiscentes pueden ser económicos y formarse fácilmente para su uso en módulos solares y otras aplicaciones.

En la invención, un material luminiscente tiene la siguiente fórmula:



15 donde

A está incluido en el material luminiscente como un catión monovalente;

X, X', y X'' se seleccionan a partir de flúor, cloro, bromo y yodo;

a es 2;

b es 1;

20 una suma de x, x', y x'' es $a + 2b$; y

al menos X' es yodo, de modo que $x'/(a + 2b) \geq 1/5$.

En otra divulgación, un método de formación de un material luminiscente incluye: (1) provisión de una fuente de A y X, donde A se selecciona de al menos uno de los elementos del Grupo I A, y X se selecciona de al menos uno de los elementos del Grupo VIIIB; (2) provisión de una fuente de B, donde B se selecciona de al menos uno de los elementos del grupo IVB; (3) someter a la fuente de A y X y la fuente de B a una deposición en vacío para formar un conjunto de películas adyacente a un sustrato; y (4) calentar el conjunto de películas a una temperatura T_{calor} para formar un material luminiscente adyacente al sustrato, donde el material luminiscente incluye A, B, y X, uno de la fuente de A y X y la fuente de B tiene un punto de fusión más bajo T_{m1} , otro de la fuente de A y X y la fuente de B tiene un punto de fusión más alto T_{m2} , y $T_{m1} < T_{\text{calor}} < T_{m2}$.

También se contemplan otros aspectos y realizaciones de la divulgación. El resumen anterior y la descripción detallada siguiente no pretenden restringir la divulgación de cualquier realización determinada sino que meramente describen diversas realizaciones de la divulgación.

Breve descripción de las ilustraciones

35 Para comprender mejor la naturaleza y los objetivos de algunas realizaciones de la invención, debe hacerse referencia a la siguiente descripción detallada tomada conjuntamente con las ilustraciones que la acompañan.

La FIG. 1 muestra los espectros de emisión normalizada de un conjunto de materiales luminiscentes, según una realización de la invención.

40 La FIG. 2 muestra una microestructura con una base de perovskita de determinados materiales luminiscentes, según una realización de la invención.

La FIG. 3 muestra los datos de difracción de rayos X para UD930, según una realización de la invención.

La FIG. 4 muestra una representación combinada de un espectro solar incidente y los espectros de absorción y emisión medidos de UD930 de acuerdo con una realización de la invención.

45 Las FIG. 5 a la FIG. 8 se muestran métodos de fabricación para formar materiales luminiscentes, según algunas realizaciones de la invención.

La FIG. 9 muestra un módulo solar implementado según una realización de la invención.

La FIG. 10 muestra la intensidad de la fotoluminiscencia medida representada gráficamente como una función de temperatura de hibridación para UD930, según una realización de la invención.

50 La FIG. 11(a) muestra los espectros de excitación para UD930 a temperaturas en el rango de 12K a 300K, según una realización de la invención.

La FIG. 11(b) muestra los espectros de emisión para UD930 a temperaturas en el rango de 12K a 300K, según una realización de la invención.

Descripción detallada

Definiciones

5 En este documento, los términos en singular «un», «una», «el» y «la» también incluyen el plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Así, por ejemplo, cuando se hace referencia a un material luminescente este puede incluir varios materiales luminescentes a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

10 En este documento, el término «conjunto» se refiere a una serie de uno o más elementos. Así, por ejemplo, un conjunto de capas puede incluir una sola capa o varias capas. También se puede hacer referencia a los elementos de un conjunto como miembros del conjunto. Los elementos de un conjunto pueden ser iguales o diferentes. En algunos casos, los elementos de un conjunto pueden compartir una o varias características en común.

15 En este documento, el término «adyacente» se refiere a que un elemento se encuentra cerca o es colindante. Los elementos adyacentes pueden estar separados entre sí o pueden estar en contacto real o directo unos con otros. En algunos casos, los elementos adyacentes pueden conectarse entre sí o pueden formarse integralmente unos con otros.

20 En este documento, los términos «prácticamente» y «sustancial» hacen referencia a un grado o extensión considerable. Cuando se utilizan junto con un evento o circunstancia, los términos pueden referirse a casos en los que el evento o circunstancia se produce de forma precisa, así como a casos en los cuales el evento o circunstancia se produce en una aproximación cercana, como cuando representan niveles de tolerancia típicos de las realizaciones descritas en este documento.

En este documento, los términos «opcional» y «opcionalmente» significan que el evento o circunstancia que se describe posteriormente puede producirse o no y que la descripción incluye los casos en los que el evento o circunstancia se produce y los casos en los que no lo hace.

25 En este documento, el término «tamaño» se refiere a una dimensión característica de un objeto. Por ejemplo, el tamaño de un objeto que es esférico, puede referirse al diámetro del objeto. En el caso de un objeto que no es esférico, el tamaño de un objeto no esférico puede referirse al diámetro del objeto esférico correspondiente, donde el objeto esférico correspondiente exhibe o tiene un conjunto determinado de características que se pueden derivar o medir que son prácticamente las mismas que las del objeto no esférico. De forma alternativa, o en combinación con la misma, un tamaño de un objeto no esférico puede referirse a un promedio de diversas dimensiones ortogonales del objeto. Por ejemplo, el tamaño de un objeto que es esferoidal puede referirse a un promedio de un eje mayor y un eje menor del objeto. Cuando se hace referencia a un conjunto de objetos con un tamaño determinado, está previsto que los objetos puedan tener una distribución de tamaños en torno al tamaño determinado. Por tanto, En este documento, un tamaño de un conjunto de objetos puede referirse a un tamaño típico de una distribución de tamaños como, por ejemplo, un tamaño promedio, un tamaño medio o un tamaño máximo.

40 En este documento, el término «rango de sub-micra» se refiere a un rango general de dimensiones inferior a aproximadamente 1 μm o inferior a aproximadamente 1000 nm, por ejemplo, inferior a aproximadamente 999 nm, inferior a aproximadamente 900 nm, inferior a aproximadamente 800 nm, inferior a aproximadamente 700 nm, inferior a aproximadamente 600 nm, inferior a aproximadamente 500 nm, inferior a aproximadamente 400 nm, inferior a aproximadamente 300 nm, o inferior a aproximadamente 200 nm, y hasta aproximadamente 1 nm o una cantidad inferior. En algunos casos, el término se puede referir a un sub-rango dentro del rango general como, por ejemplo, de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 100 nm, de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 200 nm, de aproximadamente 200 nm a aproximadamente 300 nm, de aproximadamente 300 nm a aproximadamente 400 nm, de aproximadamente 400 nm a aproximadamente 500 nm, de aproximadamente 500 nm a aproximadamente 600 nm, de aproximadamente 600 nm a aproximadamente 700 nm, de aproximadamente 700 nm a aproximadamente 800 nm, de aproximadamente 800 nm a aproximadamente 900 nm, o de aproximadamente 900 nm a aproximadamente 999 nm.

50 En este documento, el término «rango ultravioleta» se refiere a un rango de longitudes de onda de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 400 nm.

En este documento, el término «rango visible» se refiere a un rango de longitudes de onda de aproximadamente 400 nm a aproximadamente 700 nm.

55 En este documento, el término «rango infrarrojo» se refiere a un rango de longitudes de onda de aproximadamente 700 nm a aproximadamente 2 mm. El rango infrarrojo incluye el «rango infrarrojo cercano», que hace referencia a un rango de longitudes de onda de aproximadamente 700 nm a aproximadamente 5 μm , el «rango infrarrojo medio», que hace referencia a un rango de longitudes de onda de aproximadamente 5 μm a aproximadamente 30 μm , y el «rango infrarrojo lejano», que hace referencia a un rango de longitudes de onda de aproximadamente 30 μm a aproximadamente 2 mm.

60 En este documento, los términos «reflexión», «reflejar» y «reflectivo» se refieren a una flexión o una desviación de la luz, y el término «reflector» se refiere a un elemento que provoca, induce, o está de

alguna manera implicado en dicha flexión o desviación. La flexión o la desviación de la luz puede ser prácticamente en una única dirección, como en el caso de la reflexión especular, o puede ser en múltiples direcciones, como en el caso de la dispersión o reflexión difusa. En general, la incidencia de la luz sobre un material y la luz reflejada desde el material pueden tener longitudes de onda que son iguales o diferentes.

En este documento, los términos «luminiscencia», «luminescer» y «luminiscente» se refieren a la emisión de la luz en respuesta a una energía de excitación. La luminiscencia puede producirse en función de la relajación de los estados electrónicos excitados de los átomos o moléculas y puede incluir, por ejemplo, quimioluminiscencia, electroluminiscencia, fotoluminiscencia, termoluminiscencia, triboluminiscencia y combinaciones de las mismas. La luminiscencia también puede producirse en función de la relajación de estados excitados de cuasi-partículas como, por ejemplo, los excitones, bi-excitones, y excitones-polaritones. Por ejemplo, en el caso de la fotoluminiscencia, que puede incluir fluorescencia y fosforescencia, un estado excitado puede producirse en función de una excitación de la luz, como la absorción de la luz. En general, la incidencia de la luz sobre un material y la luz emitida por el material pueden tener longitudes de onda que son iguales o diferentes.

En este documento, el término «eficiencia cuántica óptica» o «ECO» se refiere a una relación entre el número de fotones emitidos por un material fotoluminiscente con respecto al número de fotones absorbidos por el material fotoluminiscente. En algunos casos, una eficiencia cuántica óptica se puede representar como: $ECO = \eta_1 \eta_2$, donde n_1 corresponde a una fracción de los fotones absorbidos que conducen a la formación de estados excitados, como estados excitados de excitones y n_2 corresponde a una «eficiencia cuántica interna», especialmente una fracción de estados excitados que experimentan una desintegración radiactiva que produce fotones emitidos.

En este documento, el término «espectro de absorción» se refiere a una representación de la absorción de la luz en un rango de longitudes de onda. En algunos casos, un espectro de absorción se puede referir a un gráfico de absorbancia (o transmisión) de un material como una función de la longitud de onda de la luz incidente sobre el material.

En este documento, el término «espectro de emisión» se refiere a una representación de la emisión de luz a través de un rango de longitudes de onda. En algunos casos, un espectro de emisión puede referirse a un gráfico de la intensidad de la luz emitida por un material como una función de la longitud de onda de la luz emitida.

En este documento, el término «espectro de excitación» se refiere a otra representación de la emisión de luz a través de un rango de longitudes de onda. En algunos casos, un espectro de excitación puede referirse a un gráfico de la intensidad de la luz emitida por un material como una función de la longitud de onda de la luz incidente sobre el material.

En este documento, el término «Ancho total en la media máxima» o «AAM» se refiere a una medida de ancho espectral. En algunos casos, una AAM se puede referir a la anchura de un espectro a la mitad del valor de intensidad máximo.

En este documento, en lo que respecta a una característica fotoluminiscente, el término «sustancialmente plana» se refiere a ser sustancialmente invariable con respecto a un cambio en la longitud de onda. En algunos casos, se puede hacer referencia a una característica fotoluminiscente como sustancialmente plana con respecto a un rango de longitudes de onda si los valores de esa característica dentro de ese rango de longitudes de onda muestran una desviación estándar inferior a un 20 % con respecto a un valor medio como, por ejemplo, inferior al 10 % o inferior al 5 %.

En este documento, en lo que respecta a un espectro de emisión, el término «sustancialmente monocromático» se refiere a la emisión de luz a través de un rango limitado de longitudes de onda. En algunos casos, se puede hacer referencia a un espectro de emisión como que es prácticamente monocromático si el ancho espectral no es superior a 120 nm con una AAM, por ejemplo, no es superior a 100 nm con una AAM, no es superior a 80 nm con una AAM, o no es superior a 50 nm con una AAM.

En este documento, el término «dopante» hace referencia a una entidad química que está presente en un material como un aditivo o una impureza. En algunos casos, la presencia de un dopante en un material puede alterar un conjunto de características del material como, por ejemplo, sus características químicas, magnéticas, electrónicas u ópticas.

En este documento, el término «aceptador de electrones» se refiere a una entidad química que tiene tendencia a atraer un electrón de otra entidad química, mientras que el término «dador de electrones» se refiere a una entidad química que tiene tendencia a proporcionar un electrón a otra entidad química. En algunos casos, un aceptador de electrones puede tener tendencia a atraer un electrón de un dador de electrones. Debe reconocerse que las características de atracción de electrones y de provisión de electrones de una entidad química son relativas. En particular, una entidad química que sirve como aceptador de electrones en un caso puede servir como un dador de electrones en otro caso. Los ejemplos de aceptadores de electrones incluyen entidades químicas cargadas positivamente y entidades químicas que incluyen átomos con electronegatividades relativamente altas. Entre los ejemplos de dadores de

electrones se incluyen entidades químicas de carga negativa y entidades químicas que incluyen átomos con electronegatividades relativamente bajas.

Un conjunto de características de un material a veces puede variar con la temperatura. A menos que se especifique lo contrario En este documento, se puede especificar una característica de un material a temperatura ambiente, tal como 300K o 27 °C.

Materiales luminiscentes

Las realizaciones de la invención tal como se definen en las reivindicaciones se refieren a materiales luminiscentes que tienen un número de características deseables. En especial, los materiales luminiscentes según algunas realizaciones de la invención pueden mostrar fotoluminiscencia con alta eficiencia cuántica, con ancho espectral limitado, y con longitud de onda de emisión máxima situada dentro de un rango de longitudes de onda deseable.

Asimismo, estas características fotoluminiscentes pueden ser relativamente insensibles en una amplia gama de longitudes de onda de excitación. Sin pretender imponer ninguna teoría, estas características inusuales y deseables al menos pueden derivar de una microestructura determinada de los materiales luminiscentes. De forma ventajosa, los materiales luminiscentes pueden ser económicos y fáciles de procesar para formar una variedad de productos, que, a su vez, se pueden utilizar en módulos solares y otras aplicaciones.

os materiales luminiscentes deseables de la divulgación incluyen una clase de materiales semiconductores que se pueden representar con referencia a la fórmula:

$[A_a B_b X_x]$ [dopantes] (1)

En la fórmula (1), A está seleccionado de elementos del grupo IA, como el sodio (por ejemplo, como Na(I) o Na^{+1}), potasio (por ejemplo, como K(I) o K^{+1}), rubidio (por ejemplo, como Rb(I) o Rb^{+1}), y cesio (por ejemplo, como Cs(I) o Cs^{+1}); B está seleccionado de elementos del grupo VA, como vanadio (por ejemplo, como V(III) o V^{+3}), elementos del grupo IB, como el cobre (por ejemplo, como Cu(I) o Cu^{+1}), plata (por ejemplo, como Ag(I) o Ag^{+1}), y oro (por ejemplo, como Au(I) o Au^{+1}), elementos del grupo IIB, como cinc (por ejemplo, como Zn(II) o Zn^{+2}), cadmio (por ejemplo, como Cd(II) o Cd^{+2}), y mercurio (por ejemplo, como Hg(II) o Hg^{+2}), elementos del grupo IIIB, como galio (por ejemplo, como Ga(I) o Ga^{+1}), indio (por ejemplo, como In(I) o In^{+1}), y talio (por ejemplo, como Tl(I) o Tl^{+1}), elementos del grupo IVB, como germanio (por ejemplo, como Ge(II) o Ge^{+2} o como Ge(IV) o Ge^{+4}), estaño (por ejemplo, como Sn(II) o Sn^{+2} o como Sn(IV) o Sn^{+4}), y plomo (por ejemplo, como Pb(II) o Pb^{+2} o como Pb(IV) o Pb^{+4}), y elementos del grupo VIB, como bismuto (por ejemplo, como Bi(III) o Bi^{+3}); y X se selecciona de elementos del grupo VIIB, como flúor (por ejemplo, como F^{-1}), cloro (por ejemplo como Cl^{-1}), bromo (por ejemplo como Br^{-1}), y yodo (por ejemplo, como I^{-1}). Con referencia todavía a la fórmula (1), α es un número entero que puede estar en el rango de 1 a 12 como, por ejemplo, de 1 a 9 o de 1 a 5; b es un número entero que puede estar en el rango de 1 a 8 como, por ejemplo, de 1 a 5 o de 1 a 3; y x es un número entero que puede estar en el rango de 1 a 12 como, por ejemplo, de 1 a 9 o de 1 a 5. En algunos casos, x puede ser igual a $+2b$, como, por ejemplo, con el fin de equilibrar la carga cuando los estados de oxidación de A, B, y X son +1, +2 y -1, respectivamente. Por ejemplo, a puede ser igual a 1, y x puede ser igual a $1 + 2b$. También se contempla la posibilidad de que uno o más de a , b , y x pueda tener valores fraccionados dentro de sus rangos respectivos. También se contempla la posibilidad de que X_x en la fórmula (1) se pueda representar de un modo más general como $X_x X'_x$ (o $X_x X'_x X''_x$), donde X y X' (o X, X', y X'') se puedan seleccionar de forma independiente de los elementos del grupo VIIB, y la suma de x y x' (o la suma de x , x' , y x'') pueda estar en el rango de 1 a 12 como, por ejemplo, de 1 a 9 o de 1 a 5. Con referencia a la versión generalizada de la fórmula (1), la suma de x y x' (o la suma de x , x' y x'') puede ser igual $\alpha + 2b$. Por ejemplo, α puede ser igual a 1, y la suma de x y x' (o la suma de x , x' y x'') puede ser igual a $1 + 2b$. Además también se contempla la posibilidad de que se pueda utilizar una combinación o una mezcla de diferentes materiales luminiscentes representada por la fórmula (1). Los dopantes se pueden incluir opcionalmente en un material luminiscente representado por la fórmula (1), y pueden estar presentes en cantidades inferiores al 5 %, por ejemplo, inferiores a aproximadamente un 1 % o de aproximadamente un 0,1 % a aproximadamente un 1 %, en términos de porcentaje atómico o composición elemental. Los dopantes pueden derivar de reactivos que se usan para formar el material luminiscente, o pueden derivar de la humedad, los gases atmosféricos, u otras entidades químicas presentes durante la formación del material luminiscente. En particular, los dopantes pueden incluir cationes, aniones, o ambos, que pueden formar pares de aceptador de electrones/dador de electrones que están dispersos dentro de una microestructura del material luminiscente.

Entre los ejemplos de materiales luminiscentes representados por la fórmula (1) se incluyen aquellos representados con referencia a la fórmula:

$[A_a Sn_b X_x]$ [dopantes] (2)

En la fórmula (2), A se selecciona a partir de potasio, rubidio y cesio; Y X se selecciona a partir de cloro, bromo y yodo. Con referencia todavía a la fórmula (2), x puede ser igual $\alpha + 2b$. En algunos casos, a puede ser igual α 1, y x puede ser igual a $1 + 2b$. Se pueden representar varios materiales luminiscentes

con características deseables como CsSnX_3 [dopantes] e incluir materiales designados como UD700 y UD930. En el caso de UD700, X es bromo, y, en el caso de UD930, X es yodo. UD700 muestra una longitud de onda de emisión máxima a aproximadamente 695 nm, mientras que UD930 muestra una longitud de onda de emisión máxima a aproximadamente 950 nm. El ancho espectral de UD700 y UD930 es limitado (por ejemplo, aproximadamente 50 meV o inferior a la AAM), y el espectro de absorción es prácticamente plano desde el borde de absorción en el ultravioleta lejano. La emisión fotoluminiscente de UD700 y UD930 está estimulada por una amplia gama de longitudes de onda de radiación solar hasta el borde de absorción de estos materiales a aproximadamente 695 nm para UD700 y aproximadamente 950 nm para UD930. El análogo de cloruro, es decir, CsSnCl_3 [dopantes], presenta una longitud de onda de emisión máxima a aproximadamente 450 nm y puede ser deseable para determinadas implementaciones. Espectros de emisión normalizados de UD700, UD930, y el análogo de cloruro, medido utilizando una fuente de luz de xenón a aproximadamente 300K, se muestran en la FIG. 1 según una realización de la invención. Otros materiales luminiscentes con características deseables incluyen CsSn_2X_5 [dopantes], Cs_2SnX_4 [dopantes], y CsSn_3X_7 [dopantes], mezclas de los mismos con o sin, CsSnX_3 [dopantes], como una mezcla de CsSnX_3 [dopantes], CsSnX_5 [dopantes], y Cs_2SnX_4 [dopantes], y materiales luminiscentes en los que se sustituye al menos una fracción de cesio por otra de iones monovalentes de tamaño comparable, como CH_3NH_3^+ u otros iones monovalentes, poli-elementales. Otros materiales luminiscentes con características deseables incluyen RbSnX_3 [dopantes], como RbSnI_3 [dopantes] que muestra una longitud de onda de emisión máxima a aproximadamente 705 nm, y RbSnBr_3 [dopantes] que muestra una longitud de onda de emisión máxima a aproximadamente 540 nm. Materiales luminiscentes adicionales con características deseables incluyen KSnX_3 [dopantes], como KSnBr_3 [dopantes] que muestra una longitud de onda de emisión máxima a aproximadamente 465 nm. Cada uno de estos materiales luminiscentes se puede depositar como una película en una sola capa o en múltiples capas intercaladas con otras capas formadas a partir del mismo material luminiscente o de materiales luminiscentes diferentes.

Ejemplos adicionales de materiales luminiscentes representados por la fórmula (1) incluyen aquellos representados con referencia a la fórmula:



En la fórmula (3), A se selecciona a partir de potasio, rubidio, y cesio; y X se selecciona a partir de cloro, bromo y yodo. Con referencia todavía a la fórmula (3), x puede ser igual a $\alpha + 2b$. En algunos casos, a puede ser igual a 1, y x puede ser igual a $1 + 2b$. En el caso de que A sea cesio, y X sea yodo, por ejemplo, un material luminiscente se puede representar a veces con referencia a la fórmula:



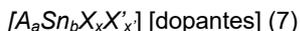
Ejemplos adicionales de materiales luminiscentes representados por la fórmula (1) incluyen aquellos representados con referencia a la fórmula:



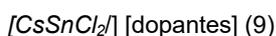
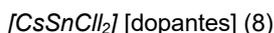
En la fórmula (5), A se selecciona a partir de potasio, rubidio, y cesio; y X se selecciona a partir de cloro, bromo y yodo. Con referencia todavía a la fórmula (5), x puede ser igual a $\alpha + 2b$. En algunos casos, a puede ser igual a 1, y x puede ser igual a $1 + 2b$. En el caso de que A sea cesio, y X sea yodo, por ejemplo, un material luminiscente se puede representar a veces con referencia a la fórmula:



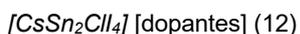
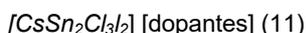
Ejemplos adicionales de materiales luminiscentes representados por la fórmula (1) incluyen aquellos representados con referencia a la fórmula:



En la fórmula (7), A se selecciona a partir de potasio, rubidio y cesio; y X y X' son diferentes y se seleccionan a partir de flúor, cloro, bromo y yodo. Con referencia todavía a la fórmula (7), la suma de x y x' puede ser igual a $\alpha + 2b$. Para conseguir características fotoluminiscentes deseables, al menos una X y una X' pueden ser yodo, que puede constituir al menos 1/5, al menos 1/4, al menos 1/3, al menos 1/2, o al menos 2/3 del número total de iones de haluro. Por ejemplo, en el caso de que X' sea yodo, $x' / (\alpha + 2b) \geq 1/5, \geq 1/4, \geq 1/3, \geq 1/2$ o $\geq 2/3$. En algunos casos, a puede ser igual a 1 y la suma de x y x' puede ser igual a $1 + 2b$. Y, en el caso de que A sea cesio, X sea cloro y X' sea yodo, por ejemplo, un material luminiscente se puede representar a veces con referencia a una de estas fórmulas:



55 $[\text{CsSn}_2\text{Cl}_3][\text{dopantes}] \quad (10)$



$[CsSn_2Cl_4]$ [dopantes] (13)

$[Cs_2SnCl_3]$ [dopantes] (14)

$[Cs_2SnCl_2]$ [dopantes] (15)

$[Cs_2SnCl_3]$ [dopantes] (16)

- 5 Y, en el caso de que A sea cesio, X sea bromo, y X' sea yodo, por ejemplo, un material luminiscente se puede representar a veces con referencia a una de estas fórmulas:

$[CsSnBr_2]$ [dopantes] (17)

$[CsSnBr_2]$ [dopantes] (18)

$[CsSn_2Br_3]$ [dopantes] (19)

- 10 $[CsSn_2Br_3]$ [dopantes] (20)

$[CsSn_2Br_4]$ [dopantes] (21)

$[CsSn_2Br_4]$ [dopantes] (22)

$[Cs_2SnBr_3]$ [dopantes] (23)

$[Cs_2SnBr_2]$ [dopantes] (24)

- 15 $[Cs_2SnBr_3]$ [dopantes] (25)

Y, en el caso de que A sea cesio, X sea flúor, y X' sea yodo, por ejemplo, un material luminiscente se puede representar a veces con referencia a una de estas fórmulas:

$[CsSnF_2]$ [dopantes] (26)

$[CsSnF_2]$ [dopantes] (27)

- 20 $[CsSn_2F_3]$ [dopantes] (28)

$[CsSn_2F_3]$ [dopantes] (29)

$[CsSn_2F_4]$ [dopantes] (30)

$[CsSn_2F_4]$ [dopantes] (31)

$[Cs_2SnF_3]$ [dopantes] (32)

- 25 $[Cs_2SnF_2]$ [dopantes] (33)

$[Cs_2SnF_3]$ [dopantes] (34)

Otros ejemplos de materiales luminiscentes representados por la fórmula (1) incluyen aquellos representados con referencia a la fórmula:

$[A_aSn_bX_xX'_xX''_x]$ [dopantes] (35)

- 30 En la fórmula (35), A se selecciona a partir de potasio, rubidio y cesio; y X, X', y X'' son diferentes y se seleccionan a partir de flúor, cloro, bromo y yodo. Con referencia todavía a la fórmula (35), la suma de x, x', y x'' puede ser igual a $a + 2b$. Para conseguir características fotoluminiscentes deseables, al menos una X, X', y X'' pueden ser yodo, que puede constituir al menos 1/5, al menos 1/3, al menos 1/2, o al menos 2/3 del número total de iones de haluro. Por ejemplo, en el caso de que X' sea yodo, $x'(a + 2b) \geq 1/5, \geq 1/4, \geq 1/3, \geq 1/2, o \geq 2/3$. En algunos casos, a puede ser igual a 1, y la suma de x, x', y x'' puede ser igual a $1 + 2b$. En el caso de que A sea cesio, X sea cloro, X' sea yodo, y X'' sea bromo, por ejemplo, un material luminiscente se puede representar a veces con referencia a una de estas fórmulas:

$[CsSnClBr]$ [dopantes] (36)

$[CsSn_2Cl_xBr_{4-x}]$ [dopantes], $x' = 1, 2 o 3$ (37)

- 40 $[CsSn_2Cl_2X'Br_{3-x}]$ [dopantes], $x' = 1 o 2$ (38)

$[Cs_2Sn_2Cl_3Br]$ [dopantes] (39)

$[Cs_2SnCl_xBr_{3-x}]$ [dopantes], $x' = 1 o 2$ (40)

$[Cs_2SnCl_2Br]$ [dopantes] (41)

- 45 Y, en el caso de que A sea cesio, X sea cloro, X' sea yodo, y X'' sea flúor, por ejemplo, un material luminiscente puede a veces estar representado con referencia a una de estas fórmulas:

$[CsSnClF]$ [dopantes] (42)

$[CsSn_2Cl_xF_{4-x}]$ [dopantes], $x' = 1, 2 o 3$ (43)

$[\text{CsSn}_2\text{Cl}_{2x}\text{F}_{3-x}][\text{dopantes}]$, $x' = 1$ o 2 (44)

$[\text{CsSn}_2\text{Cl}_3/\text{F}][\text{dopantes}]$ (45)

$[\text{Cs}_2\text{SnCl}_x\text{F}_{3-x}][\text{dopantes}]$, $x' = 1$ o 2 (46)

$[\text{Cs}_2\text{SnCl}_2\text{IF}][\text{dopantes}]$ (47)

5 Determinados materiales luminiscentes representados por la fórmula (1) pueden tener una microestructura con una base de perovskita. Esta microestructura con una base de perovskita se puede disponer en capas con una adhesión química relativamente más fuerte dentro de una capa determinada y una adhesión química relativamente más débil entre capas diferentes. En especial, determinados materiales luminiscentes representados por la fórmula (1) pueden tener una estructura cristalina con una base de perovskita. Esta estructura se puede disponer en forma de una red de BX_6 , unidades octaédricas a lo largo de planos diferentes, con B en el centro de cada unidad octaédrica y rodeada por X , y con A en una posición intersticial entre los planos, como se muestra en la FIG. 2 de acuerdo con una realización de la invención, donde B es un catión, X es un anión monovalente, y A es un catión que sirve para equilibrar la carga total y estabilizar la estructura cristalina. Se pueden observar determinados aspectos de una microestructura con una base de perovskita en los datos de la difracción de rayos X ("DRX"), como se muestra en la FIG. 3 para UD930 según una realización de la invención.

Con referencia de nuevo a la FIG. 2, los dopantes se pueden incorporar a una estructura cristalina con una base de perovskita, como se manifiesta, por ejemplo, mediante la sustitución de un conjunto de átomos incluido en la estructura con un conjunto de dopantes. En el caso de UD930, por ejemplo, se pueden sustituir tanto uno como ambos, Cs^{+1} y Sn^{+2} por un catión como, por ejemplo, $\text{Sn}(\text{IV})$ o Sn^{+4} , y I^{-1} se puede sustituir por un anión como, por ejemplo, F^{-1} , Cl^{-1} , Br^{-1} , O^{-2} , OH^{-1} , u otros aniones con radios más pequeños en relación a I^{-1} . La incorporación de dopantes puede alterar una estructura cristalina con una base de perovskita con respecto a la ausencia de los dopantes, tal como se manifiesta, por ejemplo, mediante longitudes de unión más cortas a lo largo de un plano determinado y entre planos diferentes como, por ejemplo, longitudes de unión $B\text{-X-B}$ más cortas a lo largo de un plano determinado y longitudes de unión $B\text{-X-B}$ más cortas entre planos diferentes. En algunos casos, la sustitución de I^{-1} por uno o ambos F^{-1} y Cl^{-1} puede producir uniones más cortas y más fuertes con respecto a Sn^{+2} a lo largo de un plano determinado y entre planos diferentes.

Sin pretender imponer ninguna teoría particular, la incorporación de dopantes puede proporcionar una mayor estabilidad a una estructura cristalina con una base de perovskita y las características fotoluminiscentes deseables al menos pueden en parte derivar de la presencia de estos dopantes. En algunos casos, la sustitución de I^{-1} por otros halógenos puede ser a niveles superiores a los niveles de dopaje típicos como, por ejemplo, hasta aproximadamente el 50% de I^{-1} para formar una aleación de halógenos mezclados.

35 Determinados materiales luminiscentes representados por la fórmula (1) pueden ser policristalinos con cristalitas constituyentes o granos con tamaños en el rango de las sub-micras. La configuración de granos puede variar de una que sea casi isotrópica, especialmente una en que los granos tengan una forma y un tamaño relativamente uniforme y muestren una orientación de los límites del grano relativamente uniforme, a una que sea anisotrópica, especialmente una en la que los granos muestran desviaciones relativamente grandes en términos de forma, tamaño, orientación de los límites del grano, textura, o una combinación de los mismos. En el caso de UD930, por ejemplo, los granos pueden estar formados de un modo anisotrópico y con un tamaño promedio en el rango de aproximadamente 200 nm a aproximadamente 400 nm como, por ejemplo, de aproximadamente 250 nm a aproximadamente 350 nm.

Varios materiales luminiscentes representados por la fórmula (1) tienen características que son deseables para los módulos solares. En particular, el material luminiscente puede mostrar fotoluminiscencia con una alta eficiencia cuántica óptica que es superior a aproximadamente un 6 % como, por ejemplo, al menos aproximadamente un 10 %, al menos aproximadamente un 20 %, al menos aproximadamente un 25 %, al menos aproximadamente un 30 %, o al menos aproximadamente un 35 %, y puede ser de hasta aproximadamente un 40 %, aproximadamente un 50 %, o más, y con una alta eficiencia cuántica interna que sea superior a aproximadamente un 50 % como, por ejemplo, al menos aproximadamente un 60 %, al menos aproximadamente un 70 %, al menos aproximadamente un 75 %, al menos aproximadamente un 80 %, o al menos aproximadamente un 85 %, y que puede ser de hasta aproximadamente un 95 %, aproximadamente un 99 %, o más. Además, los materiales luminiscentes pueden mostrar fotoluminiscencia con una anchura espectral limitada que no sea superior a aproximadamente 120 nm con una AAM como, por ejemplo, que no sea superior a aproximadamente 100 nm o que no sea superior a aproximadamente 80 nm con una AAM. Por ejemplo, la anchura espectral puede estar en el rango de aproximadamente 20 nm a aproximadamente 120 nm con una AAM como, por ejemplo, de aproximadamente 50 nm a aproximadamente 120 nm, de aproximadamente 50 nm a aproximadamente 100 nm, o de aproximadamente 50 nm a aproximadamente 80 nm con una AAM. La incorporación de los materiales luminiscentes dentro de una guía de ondas de cavidad resonante puede limitar todavía más la anchura espectral.

Además, los materiales luminiscentes pueden tener energías de banda prohibida y resistencias que se

pueden ajustar a niveles deseables ajustando los reactivos y las condiciones de procesamiento que se utilizan. Por ejemplo, una energía de banda prohibida se puede correlacionar con A , con la orden de aumentar la energía de banda prohibida que, por ejemplo, corresponde a cesio, rubidio, potasio, y sodio. En otro ejemplo, la energía de banda prohibida se puede correlacionar con X , con la orden de aumentar la energía de banda prohibida que, por ejemplo, corresponde a yodo, bromo, cloro y flúor. Esta orden de aumentar la energía de banda prohibida se puede convertir en una orden de disminuir la longitud de onda de emisión máxima. Así que, por ejemplo, un material luminiscente que incluya yodo puede a veces mostrar una longitud de onda de emisión máxima en el rango de aproximadamente 900 nm a aproximadamente 1 μm , mientras que un material luminiscente que incluya bromo o cloro puede a veces mostrar una longitud de onda de emisión máxima en el rango de aproximadamente 700 nm a aproximadamente 800 nm. Mediante el ajuste de energías de banda prohibida, la fotoluminiscencia resultante puede tener una longitud de onda de emisión máxima situada dentro de un rango de longitudes de onda deseable como, por ejemplo, el rango visible o el rango infrarrojo. En algunos casos, la longitud de onda de emisión máxima puede estar situada en el rango del infrarrojo cercano como, por ejemplo, de aproximadamente 900 nm a aproximadamente 1 μm , de aproximadamente 910 nm a aproximadamente 1 μm , de aproximadamente 910 nm a aproximadamente 980 nm, o de aproximadamente 930 nm a aproximadamente 980 nm.

Además, las características de fotoluminiscencia descritas anteriormente pueden ser relativamente insensibles a lo largo de una amplia gama de longitudes de onda de excitación. De hecho, esta característica inusual puede ser apreciada con referencia a los espectros de excitación de los materiales luminiscentes, dichos espectros de excitación pueden ser prácticamente planos a través de un rango de longitudes de onda de excitación que engloban partes del rango ultravioleta, el rango visible y el rango infrarrojo. En algunos casos, los espectros de excitación pueden ser prácticamente planos a través de un rango de longitudes de onda de excitación de aproximadamente 200 nm a aproximadamente 1 μm como, por ejemplo, de aproximadamente 200 nm a aproximadamente 980 nm o de aproximadamente 200 nm a aproximadamente 950 nm. De forma similar, los espectros de absorción de los materiales luminiscentes pueden ser prácticamente planos a través de un rango de longitudes de onda de excitación que engloba partes del rango ultravioleta, el rango visible y el rango infrarrojo. En algunos casos, los espectros de absorción pueden ser prácticamente planos a través de un rango de longitudes de onda de excitación de aproximadamente 200 nm a aproximadamente 1 μm como, por ejemplo, de aproximadamente 200 nm a aproximadamente 980 nm o de aproximadamente 200 nm a aproximadamente 950 nm. De forma similar, las eficiencias cuánticas ópticas de los materiales luminiscentes pueden ser prácticamente planas a través de un rango de longitudes de onda de excitación como, por ejemplo, de aproximadamente 200 nm a aproximadamente 1 μm , de aproximadamente 200 nm a aproximadamente 980 nm o de aproximadamente 450 nm a aproximadamente 900 nm.

Por ejemplo, UD930 tiene una banda prohibida directa con un valor de aproximadamente 1,32 eV a 300K. Esta banda prohibida puede disminuir a medida que la temperatura disminuye, al menos en parte, lo que resulta en la anarmonicidad en el potencial de una estructura reticular.

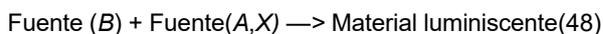
Sin pretender imponer ninguna teoría particular, la fotoluminiscencia para UD930 (y otros materiales luminiscentes determinados representados por la fórmula (1) se puede producir mediante la emisión de excitones. Un excitón corresponde a un par electrón-hueco, que se puede formar como resultado de la absorción de luz. La mayoría de materiales semiconductores tienen energías de enlace de los excitones relativamente pequeñas, de modo que los excitones normalmente no están presentes a temperatura ambiente. Algunos materiales luminiscentes representados por la fórmula (1) pueden tener energías de enlace de los excitones relativamente grandes, y se pueden incorporar a una guía de ondas de cavidad resonante para producir la supresión de la emisión en dirección vertical y la emisión estimulada a lo largo de un plano de la guía de ondas de la cavidad. Cuanto mayor es un cambio de Stokes, o una energía de enlace de excitones, más tolerante puede ser la guía de onda de la cavidad con respecto a las imperfecciones. Por tanto, la guía de ondas de la cavidad se puede formar fácilmente de una manera económica, sin recurrir a técnicas como la Epitaxia de Haz Molecular («EHM»).

Las características deseables de UD930 se pueden apreciar más en la FIG. 4, que muestra una representación combinada de un espectro solar y los espectros de absorción y emisión medidos de UD930 según una realización de la invención. En especial, la FIG. 4 muestra el espectro solar AM1.5G (que se indica como (A)), que es un espectro solar estándar que representa la radiación solar incidente sobre la superficie de la tierra. El espectro solar AM1.5G tiene un espacio en la región de 930 nm debido a la absorción atmosférica. En vista del espectro solar AM1.5G y las características de las células fotovoltaicas basadas en silicio, el espectro de absorción (referenciado como (B) y el espectro de emisión (referenciado como (C) de UD930 hacen que este material sea especialmente efectivo para la concentración espectral cuando se incorpora dentro de una capa de emisión. En especial, la fotoluminiscencia de UD930 está sustancialmente situada en la separación del espectro solar AM1.5G, y la longitud de onda de emisión máxima de aproximadamente 950 nm se encuentra dentro del espacio. Esto, a su vez, permite el uso de capas reflectoras (por ejemplo, por encima y por debajo de la capa de emisión) que están sintonizadas para reflejar la radiación emitida hacia la capa de emisión, sin una reducción significativa de la radiación solar incidente que puede pasar a través de las capas reflectoras y llegar a UD930. También, el espectro de absorción de UD930 es sustancialmente plano y se extiende

desde el borde de absorción a aproximadamente 950 nm a través de una amplia fracción del espectro solar AM1,5G en ultravioleta. Además, la longitud de onda de emisión máxima de aproximadamente 950 nm (o aproximadamente 1,32 eV) se corresponde con el borde de absorción de las células fotovoltaicas basadas en silicio y el ancho espectral es de aproximadamente 50 meV a un ATMM (o de aproximadamente 37 nm a un ATMM). El coeficiente de absorción del silicio es de aproximadamente 10^2 cm^{-1} en este rango de longitudes de onda de emisión, y las uniones dentro de las células fotovoltaicas pueden estar diseñadas para absorber eficientemente la radiación emitida y convertir la radiación en pares electrón-hueco. Como resultado, UD930 puede absorber ampliamente una amplia gama de longitudes de onda de la radiación solar incidente, a la vez que emite un rango limitado de longitudes de onda que se corresponden con el silicio para permitir una alta eficiencia de conversión de la radiación solar incidente en electricidad. Además, el espectro de absorción y el espectro de emisión de UD930 se superponen a un bajo nivel, reduciendo así los casos de auto-absorción que podrían llevar a una reducción de la eficiencia de conversión.

Métodos de formación de materiales luminiscentes

Los materiales luminiscentes representados por la fórmula (1) se pueden formar por reacción de un conjunto de reactivos o precursores a altos rendimientos y a presiones y temperaturas moderadas. La reacción se puede representar con referencia a la fórmula:



En la fórmula (48), la fuente (B) sirve como una fuente de B, y, en algunos casos, la fuente (B) también puede servir como una fuente de dopantes o iones de haluro. En el caso de que B sea germanio, estaño o plomo, por ejemplo, la fuente (B) puede incluir uno o más tipos de compuestos que contienen B seleccionados de compuestos B (2) de la forma BY, BY₂, B₃Y₂, y B₂Y y compuestos B (IV) de la forma BY₄, donde Y se puede seleccionar a partir de elementos del grupo VIB, como oxígeno (por ejemplo, O²⁻); elementos del grupo VIIIB, como flúor (por ejemplo, F⁻¹), cloro (por ejemplo, Cl⁻¹), bromo (por ejemplo, Br⁻¹), y yodo (por ejemplo, I⁻¹); y entidades químicas poli-elementales como, por ejemplo, nitrato (es decir, NO₃⁻¹), tiocianato (es decir, SCN⁻¹), hipoclorito (es decir, OC1⁻¹), sulfato (es decir, SO₄⁻²), ortofosfato (es decir, PO₄⁻³), metafosfato (es decir, PO₃⁻¹), oxalato (es decir, C₂O₄⁻²), metanosulfonato (es decir, CH₃SO₃⁻¹), trifluorometanosulfonato (es decir, CF₃SO₃⁻¹), y pirofosfato (es decir, P₂O₇⁻⁴). Entre los ejemplos de compuestos de estaño (II) se incluyen fluoruro de estaño (II) (es decir, SnF₂), cloruro de estaño (II) (es decir, SnCl₂), cloruro de estaño (II) dihidratado (es decir, SnCl₂·2H₂O), bromuro de estaño (II) (es decir, SnBr₂), yoduro de estaño (II) (es decir, SnI₂), óxido de estaño (II) (es decir, SnO), sulfato de estaño (II) (es decir, SnSO₄), ortofosfato de estaño (II) (es decir, Sn₃(PO₄)₂), metafosfato de estaño (II) (es decir, Sn(PO₃)₂), oxalato de estaño (II) (es decir, Sn₃(C₂O₄)), metanosulfonato de estaño (II) (es decir, Sn(CH₃SO₃)₂), pirofosfato de estaño (II) (es decir, Sn₂P₂O₇), y trifluorometanosulfonato de estaño (II) (es decir, Sn(CF₃SO₃)₂). Entre los ejemplos de compuestos de estaño (IV) se incluye el cloruro de estaño (IV) (es decir, SnC1₄) y el cloruro de estaño (IV) pentahidratado (es decir, SnC1₄·5H₂O). Se contempla la posibilidad de que se puedan utilizar distintos tipos de fuente (B), por ejemplo, la fuente (B) y la fuente (B'), con B y B' seleccionadas independientemente de elementos del grupo IVB, o, por ejemplo, la fuente (B), y la fuente (B'), y fuente(B''), con B, B', y B'' seleccionadas independientemente de los elementos del grupo IVB.

En referencia todavía a la fórmula (48), la fuente (A,X) sirve como una fuente de A y X, y, en algunos casos, la fuente (A,X) también puede servir como una fuente de dopantes. Entre los ejemplos de la fuente (A, X) se incluyen halogenuros alcalinos de la forma AX. En el caso de que A sea cesio, potasio o rubidio, por ejemplo, la fuente (A X) puede incluir uno o más tipos de hálidos A(I), por ejemplo, fluoruro de cesio (I) (es decir, CsF), cloruro de cesio (I) (es decir, CsCl) bromuro de cesio (I) (es decir, CsBr), yoduro de cesio (I) (es decir, CsI), fluoruro de potasio (I) (es decir, KF), cloruro de potasio (I) (es decir, KC1), bromuro de potasio (I) (es decir, KBr), yoduro de potasio (I) (es decir, KI), fluoruro de rubidio (I) (es decir, RbF), cloruro de rubidio (I) (es decir, RbCl), bromuro de rubidio (I) (es decir, RbBr) y yoduro de rubidio (I) (es decir, RbI). Se contempla la posibilidad de que se puedan utilizar distintos tipos de fuente (A, X), por ejemplo, la fuente (A, X) y la fuente (A', X'), con A y A' seleccionadas independientemente de los elementos del grupo IA, y X y X' seleccionadas independientemente de los elementos del grupo VIIIB, o, por ejemplo, la fuente (A, X), la fuente (A', X'), y la fuente (A'', X''), con A, A', y A'' seleccionadas independientemente de elementos del grupo IA, y X, X', y X'' seleccionadas independientemente de elementos del grupo VIIIB.

La reacción representada por la fórmula (48) se puede llevar a cabo combinando, mezclando, o poniendo en contacto la fuente (B) con la fuente (A, X), y, a continuación, aplicando una forma de energía. Para algunas realizaciones, la fuente (B) y la fuente (A, X) se pueden depositar en un sustrato para formar un conjunto de películas o capas. Por ejemplo, la fuente (B) y la fuente (A,X) se pueden depositar conjuntamente en un sustrato para formar una película, o se pueden depositar una tras otra para formar películas adyacentes. Entre los ejemplos de técnicas de deposición adecuadas se incluyen la deposición en vacío (por ejemplo, evaporación térmica o evaporación por haz de electrones), deposición química de vapor («PVD»), deposición química de vapor («CVD»), deposición de capa atómica («ALD»), pulverización iónica, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por banda, recubrimiento húmedo y recubrimiento por rotación. Para otras realizaciones, la fuente (B) y la fuente (A, X) se pueden mezclar en una forma seca, en la solución, o de conformidad con cualquier otra

técnica de mezcla adecuada. Por ejemplo, la fuente (B) y la fuente (A,X) se pueden proporcionar en polvo y se pueden mezclar utilizando cualquier técnica de mezcla en seco adecuada. En otro ejemplo, la fuente (B) y la fuente (A, X) se pueden dispersar en un medio de reacción para formar una mezcla de reacción, y el medio de reacción puede incluir un disolvente o una mezcla de solventes. Una vez que se han combinado adecuadamente la fuente (B) y la fuente (A, X), se aplica una forma de energía para estimular la formación de un material luminiscente, por ejemplo, en forma de energía acústica o vibratoria, energía eléctrica, energía magnética, energía mecánica, energía óptica, o energía térmica. Por ejemplo, la fuente (B) y la fuente (A, X) se pueden depositar sobre un sustrato y el conjunto resultante de películas se puede calentar a una temperatura adecuada para dar forma al material luminiscente. El calentamiento se puede realizar en el aire, en una atmósfera inerte (por ejemplo, una atmósfera de nitrógeno), o en una atmósfera de reducción durante un período de tiempo adecuado. También se contempla la posibilidad de que se puedan aplicar múltiples formas de energía simultáneamente o secuencialmente.

El material luminiscente resultante puede incluir A, B y X como principales componentes elementales así como componentes elementales derivados de Y. Además, el material luminiscente puede incluir otros componentes elementales, como carbono, cloro, hidrógeno y oxígeno, que pueden estar presentes en cantidades inferiores a aproximadamente el 5 % o inferiores a aproximadamente el 1 % en términos de composición elemental y, otros componentes elementales, como sodio, azufre, fósforo, y potasio, que pueden estar presentes en cantidades que sean inferiores a aproximadamente un 0,1 % en términos de composición elemental.

Entre los ejemplos de la reacción representada por la fórmula (48) se incluyen los representados con referencia a la fórmula:



En la fórmula (49), B se selecciona a partir de germanio, estaño y plomo; Y se selecciona a partir de flúor, cloro, bromo y yodo; A se selecciona a partir de potasio, rubidio y cesio; y X se selecciona a partir de flúor, cloro, bromo y yodo.

En referencia todavía a la fórmula (26), se considera que BY_2 se puede representar de un modo más general como BY_2 y $B'Y'_2$ (o BY_2 , $B'Y'_2$, y $B''Y''_2$), donde B y B' (o B, B', y B'') se seleccionan independientemente a partir de germanio, estaño y plomo, e Y e Y' (o Y, Y', e Y'') se seleccionan independientemente a partir de flúor, cloro, bromo y yodo.

En el caso de que B sea estaño, por ejemplo, BY_2 se puede representar como SnY_2 , o se puede representar de un modo más general como SnY_2 y SnY'_2 (o SnY_2 , SnY'_2 , y SnY''_2), donde Y y Y' (o Y, Y', y Y'') se seleccionan independientemente a partir de flúor, cloro, bromo y yodo.

Por ejemplo, SnI_2 (o $SnCl_2$) se pueden hacer reaccionar con CsI para formar un material luminiscente que tenga una longitud de onda de emisión máxima a aproximadamente 950 nm, por ejemplo, UD930. En otro ejemplo, $SnBr_2$ se puede hacer reaccionar con CsBr para formar un material luminiscente que tenga una longitud de onda de emisión máxima a aproximadamente 695 nm, como UD700. En otro ejemplo, $SnBr_2$ se puede hacer reaccionar con KBr para formar un material luminiscente que tenga una longitud de onda de emisión máxima a aproximadamente 465 nm. En otro ejemplo, SnI_2 se puede hacer reaccionar con RbI para formar un material luminiscente que tenga una longitud de onda de emisión máxima a aproximadamente 705 nm. En otro ejemplo adicional, $SnBr_2$ se puede hacer reaccionar con RbBr para formar un material luminiscente que tenga una longitud de onda de emisión máxima a aproximadamente 540 nm.

Ahora debemos centrar nuestra atención en las FIG. 5 a 8, que muestran métodos de fabricar materiales luminiscentes, según algunas realizaciones de la invención.

Por lo que respecta a la FIG. 5, se proporciona un sustrato 500. El sustrato 500 sirve como estructura de soporte durante las operaciones de fabricación, y sirve para proteger el material luminiscente resultante de las condiciones ambientales. El sustrato 500 puede ser rígido o flexible, puede ser poroso o no poroso, puede ser ópticamente transparente, translúcido u opaco, y puede estar formado por vidrio, metal, cerámica, un polímero, u otro material apropiado. En algunas implementaciones, el sustrato 500 puede incluir un sustrato base y un conjunto de recubrimientos o películas que se forman junto al sustrato base para proporcionar una superficie de deposición para las operaciones de fabricación posteriores. Entre los ejemplos de materiales de revestimiento adecuados se incluyen óxidos, como sílice (es decir, SiO_2 o $\alpha-SiO_2$), alúmina (es decir, Al_2O_3), TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , HfO_2 , SnO_2 , ZnO_2 , La_2O_3 , Y_2O_3 , $CeCO_2$, SC_2O_3 , Er_2O_3 , V_2O_5 , e In_2O_3 ; y otros materiales dieléctricos de película delgada que sean adecuados.

Algunas veces se pueden producir efectos del sustrato con respecto a las características de fotoluminiscencia resultantes. Por ejemplo, se pueden producir mejoras de aproximadamente tres veces o más en la intensidad de la fotoluminiscencia, por ejemplo, de aproximadamente 5 veces a aproximadamente 10 veces, para los sustratos cerámicos con base de alúmina con respecto a los sustratos formados a partir de otros materiales. Sin pretender imponer ninguna teoría, dichas mejoras al menos pueden derivar en parte de una de las siguientes causas o de una combinación de estas: un proceso de emisión R1 R2; rugosidad de la superficie del sustrato cerámico con base de alúmina; y alta

reflectividad del sustrato cerámico basado en alúmina, que puede promover la reflexión de la radiación incidente de vuelta hacia un material luminiscente.

A continuación, como se ilustra en la FIG. 5, un conjunto de reactivos (que son precursores de un material luminiscente) se depositan junto al sustrato 500. En la realización que se muestra, la fuente (B) y la fuente (A, X) se someten a una deposición en vacío, formando así una capa precursora 502 adyacente al sustrato 500. La deposición se puede llevar a cabo utilizando un sistema de deposición en vacío que se evacúa a una presión no superior a aproximadamente 1×10^{-4} torr, por ejemplo, no superior a aproximadamente 1×10^{-5} torr, y hasta aproximadamente 1×10^{-6} torr o menos. Se contempla la posibilidad de que se pueda utilizar otra técnica de deposición adecuada en lugar de la deposición en vacío o conjuntamente con esta.

La deposición de la fuente (B) y la fuente (A, X) se puede llevar a cabo una después de otra según la misma técnica de deposición en vacío o mediante técnicas de deposición en vacío diferentes. Por ejemplo, BY_2 y AX se pueden evaporar en capas secuenciales, de dos capas a 30 o más capas en total, por ejemplo, de dos capas a 16 capas en total, o de dos capas a seis capas en total, y con un peso o fracción molar de BY_2 a AX de aproximadamente 99:1 a aproximadamente 1:99, por ejemplo, de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5 o de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2. En un caso específico, BY_2 y AX con un punto de fusión inferior T_{m1} se pueden colocar en una cubeta de evaporación y depositarse por evaporación térmica, mientras que otra BY_2 y AX con un punto de fusión superior T_{m2} se pueden colocar en otra cubeta de evaporación y depositarse por evaporación térmica o evaporación por haz de electrones. En el caso de SnI_2 con un punto de fusión de aproximadamente 318°C (o $SnCl_2$ con un punto de fusión de aproximadamente 246°C) y CsI con un punto de fusión de aproximadamente 620°C , SnI_2 (o $SnCl_2$) se puede depositar por evaporación térmica, mientras que CsI se puede depositar por evaporación térmica o evaporación por haz de electrones. Un espesor de cada capa individual que contiene BY_2 o de cada capa individual que contiene AX puede estar en el rango de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 1,5 μm , por ejemplo, de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 1 μm o de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 300 μm , con un espesor total para todas las capas en el rango de aproximadamente 20 nm a aproximadamente 45 μm , por ejemplo, de aproximadamente 40 nm a aproximadamente 20 μm o de aproximadamente 50 nm a aproximadamente 5 μm .

La fuente (B) y la fuente (A, X) también se pueden depositar conjuntamente según una técnica de deposición en vacío determinada. Por ejemplo, BY_2 y AX se pueden evaporar conjuntamente para formar una sola capa o múltiples capas, con un peso o fracción molar de BY_2 a AX de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10, por ejemplo, de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5 o de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2, y con un espesor total en el rango de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 1,5 μm , por ejemplo, de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 1 μm o de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 300 nm. En especial, BY_2 y AX se pueden mezclar en una cubeta de evaporación y, a continuación, depositarse por evaporación térmica. La mezcla de BY_2 y AX se puede llevar a cabo en forma de polvo, o formando una fusión previa de BY_2 y AX . En el caso de SnI_2 (o $SnCl_2$) y CsI , SnI_2 (o $SnCl_2$) se puede evaporar a temperaturas inferiores que CsI , y, por tanto, la temperatura de la cubeta de evaporación se puede subir gradualmente a medida que aumenta una cantidad relativa de CsI en una mezcla.

Se pueden utilizar diferentes tipos de fuente (B), y se pueden depositar conjuntamente con la fuente (A, X) o se pueden depositar una tras otra con la fuente (A, X). Por ejemplo, BY_2 y $B'Y'_2$ se pueden mezclar en una cubeta de evaporación y depositarse por evaporación térmica, seguida de una deposición de AX , y así sucesivamente. La mezcla de BY_2 y $B'Y'_2$ se puede llevar a cabo en forma de polvo, o formando una fusión previa de BY_2 y $B'Y'_2$, con un peso o fracción molar de BY_2 a $B'Y'_2$ de aproximadamente 99:1 a aproximadamente 1:99, por ejemplo, de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5 o de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2. En otro ejemplo, BY_2 , $B'Y'_2$, y $B''Y''_2$ se pueden mezclar en una cubeta de evaporación y depositarse por evaporación térmica, seguida de una deposición de AX , y así sucesivamente. Asimismo, se pueden utilizar diferentes tipos de fuente (A, X), y se pueden depositar conjuntamente con la fuente (B) o se pueden depositar una tras otra con la fuente (B).

En referencia todavía a la FIG. 5, a continuación, se deposita un material de encapsulación, formando así una capa de encapsulación 504 junto a la capa precursora 502. La capa de encapsulación 504 sirve para proporcionar protección y sellado del material luminiscente resultante y para reducir su exposición al oxígeno, la humedad y otros contaminantes, mejorando así la estabilidad de las características de fotoluminiscencia resultantes. Entre los ejemplos de materiales de encapsulación adecuados se incluyen óxidos, como sílice, alúmina, TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , HfO_2 , SnO_2 , ZnO_2 , La_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , V_2O_5 , e In_2O_3 ; nitruros, como SiO_xN_{2-x} ; fluoruros, como CaF_2 , SrF_2 , ZnF_2 , MgF_2 , LaF_3 , y GdF_2 ; nanolaminados, como HfO_2/Ta_2O_5 , TiO_2/Ta_2O_5 , TiO_2/Al_2O_3 , ZnS/Al_2O_3 , y $AlTiO$; y otros materiales dieléctricos de película delgada pertinentes. Entre los ejemplos adicionales de materiales de encapsulación adecuados se incluyen vidrios, como los vidrios de borosilicato (por ejemplo, vidrio boro float® y vidrio D 263™), vidrios fosfatados y otros vidrios con bajo punto de fusión. El espesor de la capa de encapsulación 504 puede estar en el rango de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 1,5 μm , por ejemplo, de aproximadamente 50 nm a aproximadamente 500 nm o de aproximadamente 50 nm a

aproximadamente 300 nm. En el caso de una capa depositada de vidrio, se puede depositar un metal adecuado junto a la capa de vidrio para proporcionar un sello hermético, por ejemplo, plata, aluminio, oro, cobre, hierro, cobalto, níquel, paladio, platino, rutenio, o iridio. La deposición en vacío, como la evaporación por haz de electrones, se puede utilizar para formar la capa de encapsulación 504, junto con las otras capas del conjunto de capas. De forma alternativa, se puede utilizar otra técnica de deposición adecuada, por ejemplo, la pulverización iónica.

A continuación, el conjunto de capas se somete a hibridación para promover la adhesión entre las capas, así como también para promover la reacción según la fórmula (48), convirtiendo así a la capa precursora 502 en una capa de emisión que incluye un material luminiscente según la fórmula (1). La hibridación se puede realizar utilizando cualquier técnica de calentamiento adecuada para aplicar energía térmica mediante calentamiento por conducción, convección o radiación, por ejemplo, calentando el conjunto de capas utilizando una plancha caliente, un horno, calentamiento por resistencia o calentamiento por lámpara. También se contempla la posibilidad de que se pueda aplicar energía térmica mediante ciclos de calentamiento rápido para producir una hibridación térmica rápida.

Las características de fotoluminiscencia resultantes pueden depender de la temperatura de hibridación y un período de tiempo de hibridación. De este modo, se puede optimizar la temperatura de hibridación y el período de tiempo de hibridación para producir intensidades de fotoluminiscencia más altas. Por ejemplo, una en especial de BY_2 y AX puede tener un punto de fusión inferior T_{m1} , otra de BY_2 y AX puede tener un punto de fusión más alto T_{m2} , y una temperatura de hibridación óptima T_{calor} puede ser superior a T_{m1} e inferior a T_{m2} , por ejemplo, superior a T_{m1} y hasta las tres cuartas partes del punto (es decir, $(T_{m1} + 3T_{m2})/4$) o un punto intermedio (es decir $(T_{m1} + T_{m2})/2$) entre el punto de fusión inferior y el punto de fusión superior, aunque la hibridación también se puede llevar a cabo a temperaturas superiores o inferiores. En el caso de Snh con un punto de fusión de aproximadamente 318°C y CsI con un punto de fusión de aproximadamente 620 °C, una temperatura de hibridación óptima T_{calor} puede ser superior a 318 °C e inferior a 620 °C, por ejemplo, de aproximadamente 340 °C a aproximadamente 420 °C o de aproximadamente 350 °C a aproximadamente 410 °C. En el caso de $SnCl_2$ con un punto de fusión de aproximadamente 246 °C y CsI con un punto de fusión de aproximadamente 620 °C, una temperatura de hibridación óptima T_{calor} puede ser superior a aproximadamente 246 °C e inferior a aproximadamente 620 °C. En algunos casos, una fusión inicial puede surgir de la formación de un eutéctico entre $SnCl_2$ y un producto de la reacción de $SnCl_2$ y CsI . Un período de tiempo de hibridación óptimo puede estar en el rango de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 1 hora, por ejemplo, de aproximadamente 5 segundos a 10 minutos, o de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 1 minuto, aunque la hibridación también se puede llevar a cabo durante períodos de tiempo más largos o más cortos. Los valores óptimos de una temperatura de hibridación y un período de tiempo de hibridación también pueden ajustarse adecuadamente en función, por ejemplo, de los reactivos específicos utilizados, del grosor de las capas individuales dentro de la capa precursora 502, o del grosor total de la capa precursora 502. En algunos casos, se puede producir una reacción entre capas de reactivos a temperaturas significativamente por debajo de las temperaturas de fusión de los reactivos mediante reacciones en estado sólido. En especial, las capas pueden ser suficientemente finas, de modo que se pueda producir la difusión, por ejemplo, en unos pocos cientos de nanómetros o menos y un período de tiempo que puede ir de unos pocos segundos a minutos, permitiendo así que los reactivos reaccionen y formen un material luminiscente.

En referencia, a continuación, a la FIG. 6, se proporciona un sustrato 600, y se forma una capa precursora 604 junto al sustrato 600. Determinados aspectos del método de fabricación de la FIG. 6 pueden aplicarse de un modo similar al descrito anteriormente para la FIG. 5 y, por lo tanto, no se describen en este documento.

Como se ilustra en la FIG. 6, se forma inicialmente una capa reflectora 602 junto al sustrato, 600, seguida de la formación de la capa precursora 604 junto a la capa reflectora 602, y seguida de la formación de otra capa reflectora 606 junto a la capa precursora 604. El par de capas reflectoras 602 y 606 sirven para proporcionar protección y sellado del material luminiscente resultante y para reducir su exposición al oxígeno, la humedad y otros contaminantes. Además, el par de capas reflectoras 602 y 606 sirven para reducir la pérdida de radiación emitida y promover la orientación de la radiación emitida a lo largo de una dirección lateral.

En la divulgación presentada, la formación de las capas reflectoras 602 y 606 se lleva a cabo mediante la deposición de un conjunto de materiales dieléctricos utilizando la deposición de capa atómica (DCA) u otra técnica de deposición adecuada. En especial, cada una de las capas reflectoras 602 y 606 se implementa como una pila dieléctrica, incluyendo múltiples capas dieléctricas y con el número de capas dieléctricas en el rango de 2 a 1000, por ejemplo, en el rango de 2 a 100, en el rango de 30 a 90, o en el rango de 30 a 80. Cada capa dieléctrica puede tener un espesor en el rango de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 200 nm, por ejemplo, de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 150 nm o de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 100 μ m. Dependiendo del número de capas dieléctricas que forman las capas reflectoras 602 y 606, un espesor total de cada una de las capas reflectoras 602 y 606 puede estar en el rango de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 20 μ m, por ejemplo, de aproximadamente 1 μ m a aproximadamente 15 μ m o de aproximadamente 1 μ m hasta aproximadamente

10 μm . Para algunas implementaciones, una pila dieléctrica puede incluir múltiples capas formadas a partir de diferentes materiales dieléctricos. Las capas formadas a partir de diferentes materiales se pueden organizar de manera periódica, como de manera alternada o de una manera que no sea periódica. Entre los ejemplos de materiales dieléctricos que pueden utilizarse para formar las capas reflectoras 602 y 606 se incluyen óxidos como, por ejemplo, sílice, alúmina, TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , HfO_2 , SnO_2 , ZnO_2 , La_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , SC_2O_3 , Er_2O_3 , V_2O_5 , e In_2O_3 ; nitruros, como $\text{SiO}_x\text{N}_{2-x}$; fluoruros, como CaF_2 , SrF_2 , ZnF_2 , MgF_2 , LaF_3 , y GdF_2 ; nanolaminados, como $\text{HfO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnS}/\text{Al}_2\text{O}_3$, y AlTiO ; y otros materiales dieléctricos de película delgada que sean adecuados. Sería deseable que los distintos materiales que forman una pila dieléctrica tengan índices de refracción diferentes, de manera que formen un conjunto de capas de alto índice y un conjunto de capas de bajo índice que se intercalen dentro de la pila dieléctrica. Para algunas implementaciones, un índice de contraste en el rango de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1 o en el rango de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 2 puede ser deseable. Por ejemplo, TiO_2 y SiO_2 pueden incluirse en capas alternantes de una pila dieléctrica para proporcionar un contraste de índice relativamente alto entre las capas. Un contraste de índice mayor puede producir una banda atenuante más grande con respecto a la radiación emitida, acercándose así al rendimiento de un omnireflector ideal. Además, un contraste de índice mayor puede producir una mayor tolerancia angular para la reflectividad con respecto a la radiación solar incidente, y puede reducir las fugas de radiación emitida en los ángulos más grandes desde una dirección normal.

20 El conjunto de capas que se muestra en la FIG. 6 se somete luego a hibridación para promover la adhesión entre las capas, así como para promover la reacción según la fórmula (48), convirtiendo así la capa precursora 604 en una capa de emisión que está intercalada entre las capas reflectoras 602 y 606.

25 En referencia, a continuación, a la FIG. 7, se forma una capa reflectora 702 junto a un sustrato 700, y se forma una capa precursora 704 junto a la capa reflectora 702. Determinados aspectos del método de fabricación de la FIG. 7 pueden aplicarse de un modo similar al descrito anteriormente para la FIG. 5 y la FIG. 6 y, por lo tanto, no se describen en este documento.

30 Como se muestra en la FIG. 7, a continuación, se forma una capa espaciadora 706 junto a la capa precursora 704, seguida de la formación de otra capa reflectora 708 junto a la capa espaciadora 706. La capa espaciadora 706 y la capa reflectora 708 sirven para proporcionar protección y sellado del material luminiscente resultante y para reducir su exposición al oxígeno, la humedad y otros contaminantes. Además, la capa reflectora 708 sirve para reducir la pérdida de la radiación emitida y promover la guía de la radiación emitida a lo largo de una dirección lateral, mientras que la capa espaciadora 706 proporciona la adaptación del índice para la guía de baja pérdida de la radiación emitida. Se contempla la posibilidad de que las posiciones relativas de la capa reflectora 702 y la capa reflectora 708, con respecto a la capa precursora 704, se puedan intercalar para otras implementaciones, y que la capa espaciadora 706 (u otra capa espaciadora similar) y la capa reflectora 708 (u otra capa reflectora similar) se puedan formar junto al sustrato 700, con la capa espaciadora 706 (u otra capa espaciadora similar) proporcionando una superficie de deposición para la formación de la capa precursora 704.

40 En la realización presentada, la formación de la capa espaciadora 706 y la capa reflectora 708 se lleva a cabo depositando un conjunto de materiales utilizando la deposición en vacío u otra técnica de deposición adecuada. En especial, la capa reflectora 708 se implementa de manera omnireflectiva en una gama relativamente amplia de longitudes de onda, y se puede formar depositando un metal, como plata, aluminio, oro, cobre, hierro, cobalto, níquel, paladio, platino, rutenio, o iridio; una aleación metálica; u otro material apropiado que tenga reflectividad de banda ancha. El espesor de la capa reflectora 708 puede estar en el rango de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ a aproximadamente $200 \mu\text{m}$, por ejemplo, de aproximadamente $10 \mu\text{m}$ a aproximadamente $150 \mu\text{m}$ o de aproximadamente $10 \mu\text{m}$ a aproximadamente $100 \mu\text{m}$. Como se muestra en la FIG. 7, la capa espaciadora 706 se puede formar depositando un material con un índice bajo adecuado, por ejemplo, uno que tenga un índice de refracción que no sea superior a aproximadamente 2, que no sea superior a aproximadamente 1,5, o que no sea superior a aproximadamente 1,4. Entre los ejemplos de materiales con un índice bajo adecuados se incluye MgF_2 (índice de refracción de aproximadamente 1,37), CaF_2 , sílice, alúmina y otros materiales dieléctricos de película delgada con un índice bajo apropiado. El espesor de la capa espaciadora 706 puede estar en el rango de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 500 nm , por ejemplo, de aproximadamente 50 nm a aproximadamente 300 nm o de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 100 nm .

55 El conjunto de capas que se muestra en la FIG. 7 se somete luego a hibridación para promover la adhesión entre las capas, así como también para promover la reacción según la fórmula (48), convirtiendo así a la capa precursora 704 en una capa de emisión que está intercalada entre las capas reflectoras 702 y 708.

60 En referencia, a continuación, a la FIG. 8, se proporciona un sustrato inferior 800, y se forma una capa precursora 802 junto al sustrato inferior 800. Aunque no se muestra en la FIG. 8, se contempla la posibilidad de que se pueda formar una capa espaciadora y una capa reflectora, o ambas, junto al sustrato inferior 800 y puedan proporcionar una superficie de deposición para la formación de la capa precursora 802. Determinados aspectos del método de fabricación de la FIG. 8 se pueden implementar de un modo similar al que se describe anteriormente de la FIG. 5 a la FIG. 7 y, por lo tanto, no se describen

en este documento.

Como se muestra en la FIG. 8, a continuación, se forma una capa de adhesión 804 junto a la capa precursora 802, seguida de la colocación de un sustrato superior 806 junto a la capa de adhesión 804, y seguida por la adhesión e hibridación del conjunto de capas. La capa de adhesión 804 y el sustrato superior 806 sirven para proporcionar protección y el escalado de un material luminiscente resultante y reducir su exposición al oxígeno, la humedad y otros contaminantes. Se contempla la posibilidad de que se pueda formar la capa de adhesión 804 (u otra capa de adhesión similar) junto al sustrato superior 806 y, a continuación, se coloque junto a la capa precursora 802 para lograr la adhesión.

En la realización presentada, la formación de la capa de adhesión 804 se lleva a cabo depositando un material de adhesión o adhesivo utilizando cualquier técnica de deposición adecuada. En especial, la capa de adhesión 804 se puede formar depositando un adhesivo térmico-curable o un material de adhesión, como vidrio (por ejemplo, vidrio de espín o un vidrio para sellado) o un polímero (por ejemplo, un perfluoropolímero o un polímero con base de epoxy). El espesor de la capa de adhesión 804 puede estar en el rango de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 200 nm, por ejemplo, de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 150 nm o de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 100 μm .

La adhesión se puede conseguir utilizando la presión del líquido, una prensa mecánica, u otra técnica de adhesión adecuada, junto con la aplicación de energía térmica para promover la adhesión, así como también promover la reacción según la fórmula (48). También se contempla la posibilidad de que la adhesión se pueda conseguir utilizando un material de adhesión o adhesivo curable mediante luz ultravioleta, en lugar de un material de adhesión o adhesivo curable térmico. Por ejemplo, se puede aplicar un recubrimiento fino de un pre-polímero (o un conjunto de monómeros) a un conjunto de superficies, y, después de que se presionen conjuntamente ambas superficies, se puede aplicar una exposición a la luz ultravioleta a través de cualquiera, o ambas, de las superficies para curar el pre-polímero (o los monómeros).

Módulos solares

La FIG. 9 muestra un módulo solar 900 implementado según una realización de la divulgación. El módulo solar 900 incluye una célula fotovoltaica 902, que es un dispositivo de unión p-n formado a partir de silicio cristalino. Sin embargo, la célula fotovoltaica 902 también se puede formar a partir de otro material fotoactivo adecuado. Como se muestra en la FIG. 9, la célula fotovoltaica 902 se implementa como un corte o una banda fina de silicio cristalino. El uso de cortes delgados de silicio permite una reducción en el consumo de silicio, que, a su vez, permite una reducción en los costes de fabricación. Las operaciones de micromecanización se pueden realizar en una oblea de silicio para formar numerosos cortes de silicio, y cada uno de los cortes de silicio se puede procesar todavía más para formar células fotovoltaicas, como la célula fotovoltaica 902. Como se muestra en la FIG. 9, la célula fotovoltaica está configurada para aceptar y absorber la radiación incidente sobre una superficie lateral 904 de la célula fotovoltaica 902, aunque otras superficies de la célula fotovoltaica 902 también pueden estar implicadas.

En la divulgación presentada, el módulo solar 900 también incluye un concentrador espectral 906, que se forma como un bloque y tiene una superficie lateral 908 que está junto a la superficie lateral 904 de la célula fotovoltaica 902. El concentrador espectral 906 incluye un conjunto de materiales luminiscentes como se describe en este documento, que pueden estar incluidos dentro de una capa de emisión para convertir una gama relativamente amplia de energías de radiación solar en una banda de energía sustancialmente monocromática relativamente estrecha, que se corresponde con un espectro de absorción de la célula fotovoltaica 902. Durante el funcionamiento del módulo solar 900, la radiación solar incidente repercute en una superficie superior 910 del concentrador espectral 906, y una determinada fracción de esta radiación solar incidente penetra por debajo de la superficie superior 910 y es absorbida y convertida en radiación emitida sustancialmente monocromática. Esta radiación emitida se guía lateralmente dentro del concentrador espectral 906, y una determinada fracción de esta radiación emitida alcanza la superficie lateral 904 de la célula fotovoltaica 902, que absorbe y convierte esta radiación emitida en electricidad.

De hecho, el concentrador espectral 906 realiza una serie de operaciones, que incluyen: (1) recoger la radiación solar incidente; (2) convertir la radiación solar incidente en radiación emitida sustancialmente monocromática cerca de una energía de banda prohibida de la célula fotovoltaica 902; y (3) transmitir la radiación emitida a la célula fotovoltaica 902, donde la radiación emitida pueda ser convertida en energía eléctrica útil. El concentrador espectral 906 puede incluir distintas estructuras optimizadas o adaptadas a las operaciones de recogida, conversión y transmisión respectivas. De forma alternativa, algunas de estas operaciones se pueden implementar dentro de una estructura común. Estas operaciones que realiza el concentrador espectral 906 se describen con más detalle a continuación.

La recogida hace referencia a la captura o la interceptación de la radiación solar incidente para su conversión a radiación emitida. La eficacia de recogida del concentrador espectral 906 puede depender de la cantidad y la distribución de un material luminiscente dentro del concentrador espectral 906. En algunos casos, el material luminiscente puede verse como un conjunto de centros luminiscentes que pueden interceptar la radiación solar incidente, y un mayor número de centros luminiscentes normalmente aumenta la eficacia de recogida. Dependiendo de la distribución de los centros de luminiscencia, la

recogida de la radiación solar incidente se puede producir de forma distribuida en todo el concentrador espectral 906, o se puede producir en una o más regiones del concentrador espectral 906. La eficacia de recogida también puede depender de otros aspectos del concentrador espectral 906, entre los que se incluye la capacidad de la radiación solar incidente de alcanzar el material luminiscente. En especial, la eficacia de recogida se mejora normalmente mediante un acoplamiento óptico adecuado de la radiación solar incidente al material luminiscente, por ejemplo, a través de un recubrimiento antirreflejos para reducir el reflejo de la radiación solar incidente.

La conversión hace referencia a la radiación que emite en respuesta a la radiación solar incidente, y la eficiencia de esta conversión hace referencia a la probabilidad de que un fotón solar absorbido se convierta en un fotón emitido. La eficiencia de conversión del concentrador espectral 906 puede depender de las características de fotoluminiscencia de un material luminiscente, entre las que se incluye su eficiencia cuántica óptica o su eficiencia cuántica interna, aunque también puede depender de la interacción de los centros luminiscentes con su entorno óptico local, incluso a través de los efectos de la cavidad resonante. Dependiendo de la distribución de los centros de luminiscencia, la conversión de la radiación solar incidente se puede producir de forma distribuida en todo el concentrador espectral 906, o se puede producir en una o más regiones del concentrador espectral 906. También, dependiendo del material luminiscente específico utilizado, la eficiencia de conversión puede depender de las longitudes de onda de la radiación solar incidente que son absorbidas por el material luminiscente.

La transmisión hace referencia a la orientación o la propagación de la radiación emitida hacia la célula fotovoltaica 902, y la eficiencia de esa transmisión hace referencia a la probabilidad de que un fotón emitido llegue a la célula fotovoltaica 902. La eficiencia de transmisión del concentrador espectral 906 puede depender de las características de fotoluminiscencia de un material luminiscente, incluyendo un cierto grado de superposición entre los espectros de emisión y absorción, aunque también puede depender de la interacción de los centros luminiscentes con su entorno de óptica local, incluso a través de los efectos de la cavidad resonante.

Al realizar estas operaciones, el concentrador espectral 906 proporciona una serie de ventajas. En especial, mediante la realización de la operación de recogida, en lugar de la célula fotovoltaica 902, el concentrador espectral 906 permite una reducción significativa en el consumo de silicio, que, a su vez, permite una reducción significativa de los costes de fabricación. En algunos casos, la cantidad de consumo de silicio puede reducirse de aproximadamente un 10 % a aproximadamente un 1000 %. Además, el concentrador espectral 906 mejora la eficiencia de la conversión de la energía solar en base al menos a dos efectos: (1) el efecto de concentración; y (2) el efecto monocromático.

En términos del efecto de concentración, el concentrador espectral 906 realiza la concentración espectral mediante la conversión de una gama relativamente amplia de energías de radiación solar incidente en una banda limitada de energías cercana a la energía de banda prohibida de la célula fotovoltaica 902. La radiación solar incidente se recoge a través de la superficie superior 910 del concentrador espectral 906, y la radiación emitida se guía hacia la superficie lateral 904 de la célula fotovoltaica 902. Una zona de recogida de la radiación solar, representada, por ejemplo, por una zona de la superficie superior 910 del concentrador espectral 906, puede ser significativamente mayor que una zona de la célula fotovoltaica 902, representada, por ejemplo, por una zona de la superficie lateral 904 de la célula fotovoltaica 902. Un factor de concentración resultante en la célula fotovoltaica 902 puede estar en el rango de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 y hasta aproximadamente 1000 o más. Por ejemplo, el factor de concentración puede ser de aproximadamente más de 10 000 y puede ser de hasta unos 60 000 o más. A su vez, el factor de concentración puede aumentar el voltaje en circuito abierto o V_{ca} del módulo solar 900, y puede producir un aumento en la eficiencia de conversión de la energía solar de aproximadamente el 2 % (absoluta), o el 10 % (relativa), para cada factor de concentración de 10 en la radiación emitida que llega a la célula fotovoltaica 902. Por ejemplo, el V_{ca} puede aumentarse de un valor típico de aproximadamente 0,55 V, que es aproximadamente la mitad de la energía de banda prohibida de silicio, a aproximadamente 1,6 V, que es aproximadamente 1,5 veces la energía de banda prohibida de silicio. Una intensidad o flujo típico de energía de radiación solar es de unos 100 mW cm² y, en algunos casos, se puede lograr un factor de concentración de hasta 10⁶ (o más) mediante la optimización del concentrador espectral 906 con respecto a las operaciones de recogida, conversión y transmisión.

Por lo que respecta al efecto de monocromía, la radiación de banda limitada emitida desde el concentrador espectral 906 puede ser absorbida eficazmente por la célula fotovoltaica 902, que se puede optimizar en términos de su diseño de cruce para funcionar en esta radiación emitida de banda limitada. Además, al combinar la energía de la radiación emitida con la energía de banda prohibida de la célula fotovoltaica 902, la termalización se puede producir principalmente dentro del concentrador espectral 906, en lugar de dentro de la célula fotovoltaica 902.

Se pueden utilizar aspectos de la electrodinámica cuántica en cavidades para implementar el concentrador espectral 906 como una micro-cavidad o una guía de ondas de cavidad resonante. Los efectos de la cavidad resonante resultante pueden proporcionar una serie de beneficios. Por ejemplo, los efectos de la cavidad resonante se pueden explotar para controlar una dirección de radiación emitida hacia la célula fotovoltaica 902 y, por lo tanto, aumentar la fracción de la radiación emitida que llega a la célula fotovoltaica 902. Este control direccional puede suponer la supresión de la emisión de los modos

5 ópticos en direcciones no guiadas, a la vez que permite mejorar la emisión para los modos ópticos en las direcciones guiadas hacia la célula fotovoltaica 902. De esa forma, puede haber una reducción significativa de la pérdida de radiación emitida a través de la pérdida de un cono. Además, los efectos de la cavidad resonante se pueden explotar para modificar las características de la emisión, por ejemplo, para mejorar la emisión de un conjunto de longitudes de onda que están asociados con determinados modos ópticos y suprimir la emisión de otro conjunto de longitudes de onda que están asociados con otros modos ópticos. Esta modificación de las características de la emisión puede reducir la superposición entre un espectro de emisión y un espectro de absorción a través del arrastre espectral, y puede reducir las pérdidas derivadas de la auto-absorción. Esta modificación de las características de la emisión puede también producir una mayor energía de enlace del excitón, y puede promover la luminiscencia a través de la emisión del excitón. Además, los efectos de la cavidad resonante pueden mejorar las características de absorción y emisión de un conjunto de materiales luminiscentes, y pueden permitir el uso de materiales semiconductores con transiciones ópticas indirectas o transiciones ópticas prohibidas. Esta mejora de las características de emisión y absorción puede implicar la ganancia óptica así como también la emisión espontánea amplificada, por ejemplo, mediante el efecto Purcell. En algunos casos, la elevada intensidad de la radiación emitida en el concentrador espectral 906 puede llevar a la emisión estimulada y al *lasing* (activación del láser), que pueden reducir aún más las pérdidas a medida que la radiación emitida es guiada hacia la célula fotovoltaica 902.

20 En la divulgación presentada, una densidad local de los estados ópticos dentro del concentrador espectral 906 puede incluir tanto los modos ópticos guiados como los modos ópticos de radiación. Los modos ópticos guiados pueden implicar la propagación de la radiación emitida a lo largo del concentrador espectral 906, mientras que los modos ópticos de radiación pueden implicar la propagación de la radiación emitida fuera del concentrador espectral 906. Para un nivel relativamente bajo de confinamiento vertical, la densidad local de los estados ópticos y las características de emisión se modifican hasta un nivel relativamente bajo. El aumento del confinamiento vertical, por ejemplo, mediante el aumento de un contraste de índice entre las capas dieléctricas de una pila dieléctrica, puede introducir mayores distorsiones en la densidad local de los estados ópticos, produciendo la modificación de las características de emisión incluyendo el control direccional. Además, ajustando el espesor de una capa de emisión dentro del concentrador espectral 906 con respecto a la resonancia vertical, se pueden suprimir los modos ópticos radiativos. Esta supresión puede reducir las pérdidas de emisión fuera del concentrador espectral 906, a la vez que mejora la probabilidad de emisión lateral a lo largo del concentrador espectral 906 en dirección hacia la célula fotovoltaica 902. Para algunas implementaciones, la capa de emisión se puede disponer entre un par de capas reflectoras para estar sustancialmente centrada en un posición anti-nodo de una onda electromagnética resonante, y el par de capas reflectoras pueden espaciarse para producir una longitud de la cavidad en el rango de una fracción de una longitud de onda de aproximadamente diez longitudes de onda o más. El confinamiento lateral también se puede lograr, por ejemplo, formando capas reflectoras adyacentes a los bordes laterales y superficies del concentrador espectral 906, que no están implicadas en la transmisión de la radiación.

40 Cuando se implementa como una guía de ondas de cavidad resonante, el rendimiento del concentrador espectral 906 puede estar caracterizado con referencia a su calidad o valor Q , que puede variar de bajo a alto. Un valor Q relativamente bajo puede ser suficiente para producir mejoras en la eficiencia, mientras que un valor Q mayor produce mejoras adicionales en la eficiencia. Para algunas implementaciones, el concentrador espectral 906 puede tener un valor Q que es al menos de aproximadamente 5, por ejemplo, al menos de aproximadamente 10 o al menos de aproximadamente 100, y hasta de aproximadamente 10^5 o más, por ejemplo, hasta aproximadamente 10 000 o hasta aproximadamente 1000. En el caso de una guía de ondas de cavidad resonante con un valor Q alto, el concentrador espectral 906 puede presentar una emisión de excitones en la que los excitones interactúan con los fotones de la cavidad para formar cuasi-partículas excitón-fotón acopladas a las que se hace referencia como excitones-polaritones. El concentrador espectral 906 puede funcionar en un régimen de acoplamiento débil o un régimen de acoplamiento fuerte, dependiendo del grado de acoplamiento entre los excitones y los fotones de la cavidad o entre los excitones en el caso de bi-excitones.

55 En el régimen de acoplamiento fuerte, el concentrador espectral 906 puede ser implementado como un láser polariton, lo que puede producir emisiones altamente eficaces e intensas y umbrales de *lasing* extremadamente bajos. Un láser polariton puede no tener prácticamente ninguna pérdida y una eficacia de hasta aproximadamente el 100 %. A veces también se hace referencia a un láser polariton como un láser de umbral cero, en el que umbral de *lasing* es mínimo o inexistente y el *lasing* deriva, al menos en parte, de los excitones o las cuasi-partículas relacionadas como bi-excitones o excitones-polaritones. La formación de cuasi-partículas y la modificación consiguiente de los estados o los niveles de energía puede reducir las pérdidas derivadas de la auto-absorción. A diferencia de los láseres convencionales, un láser polariton puede emitir radiación sustancialmente monocromática y uniforme sin inversión de la población. Sin pretender imponer ninguna teoría particular, las características de emisión de un láser polariton se pueden producir cuando los excitones-polaritones sufren una condensación de Bose dentro de una guía de ondas de cavidad resonante. El *lasing* también se puede producir en el régimen de acoplamiento débil, aunque un umbral de *lasing* puede ser mayor que para el régimen de acoplamiento fuerte. En el régimen de acoplamiento débil, el *lasing* puede derivarse principalmente de excitones, en lugar de excitones-

polaritones.

Mediante la implementación de una guía de ondas de cavidad resonante con un valor C alto en forma de un láser polariton, el concentrador espectral 906 puede mostrar una serie de características deseables. En particular, se puede conseguir el *lasing* con un umbral muy bajo, por ejemplo, con una intensidad de excitación no superior a aproximadamente 200 mW cm^{-2} , no superior a aproximadamente 100 mW cm^{-2} , no superior a aproximadamente 50 mW cm^{-2} , o no superior a aproximadamente 10 mW cm^{-2} , y hasta aproximadamente 1 mW cm^{-2} o inferior, que es varios órdenes de magnitud menor que para un láser convencional. Puesto que la intensidad de la radiación solar típica es de aproximadamente 100 mW cm^{-2} , se puede conseguir el *lasing* con luz solar normal con poca o ninguna concentración. Asimismo, el *lasing* se puede producir con una vida radiactiva breve, por ejemplo, que no sea superior a aproximadamente 500 psec, que no sea superior a aproximadamente 200 psec, que no sea superior a aproximadamente 100 psec, o que no sea superior a aproximadamente 50 psec, y hasta aproximadamente 1 psec o menos, lo que puede evitar o reducir la relajación a través de mecanismos de no radiación. Además, el *lasing* puede implicar el estrechamiento de un ancho espectral de un espectro de emisión para formar una línea de emisión limitada, por ejemplo, de al menos un 1,5 %, al menos aproximadamente un 2 % o, al menos, aproximadamente un 5 %, y hasta aproximadamente un 10 % o más, en relación con el caso en el que hay una ausencia sustancial de efectos de la cavidad resonante. Por ejemplo, en el caso de UD930, se puede restringir un ancho espectral a un valor en el rango de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 10 nm, por ejemplo, de aproximadamente 3 nm a 10 nm, cuando UD930 se incorpora a una guía de ondas de cavidad resonante con un valor C alto. Una línea de emisión limitada del *lasing* puede mejorar la eficacia de la conversión solar, como consecuencia del efecto monocromático. De este modo, el *lasing* y la pérdida baja con la distancia pueden permitir que lleguen mayores intensidades de emisiones a la célula fotovoltaica 902 y mayores eficacias de conversión solar. Puede que las emisiones que se guían hacia la célula fotovoltaica 902 tengan una pérdida mínima o no tengan ninguna pérdida que se pueda medir. Con el *lasing*, una eficiencia de conversión de la energía solar puede ser de hasta aproximadamente un 30 % o más, por ejemplo, en el rango de aproximadamente un 20 % a aproximadamente un 30 %, o en el rango de aproximadamente un 28 % a aproximadamente un 30 %.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes describen aspectos específicos de algunas realizaciones de la invención para ilustrar y proporcionar una descripción para el experto en la técnica. Los ejemplos no deben interpretarse como una limitación de la invención, ya que los ejemplos solo proporcionan una metodología específica útil para comprender y practicar algunas realizaciones de la invención.

Ejemplo 1

Formación de material luminiscente - UD930

Las muestras de UD930 se formaron de un modo que se puede reproducir por deposición en vacío, conforme a dos planteamientos. De acuerdo con un planteamiento, el yoduro de estaño (II) y el yoduro de cesio (I) se evaporaron en capas secuenciales, normalmente de hasta 6 capas en total. De acuerdo con otro planteamiento, el cloruro de estaño (II) y el yoduro de cesio (I) se evaporaron en capas secuenciales, normalmente de hasta 6 capas en total. Para algunas muestras, el espesor de la capa que contenía cloruro de estaño (II) fue de aproximadamente 90 nm y el espesor de la capa que contenía yoduro de cesio (I) fue de aproximadamente 170 nm. Se depositó yoduro de estaño (II) (o cloruro de estaño (II)) por evaporación térmica, mientras que se depositó yoduro de cesio (I) por evaporación por haz de electrones. La deposición se llevó a cabo a una presión de aproximadamente 10^{-5} torr (o menos) en una amplia variedad de sustratos, incluyendo aquellos formados a partir de vidrio, cerámica y silicio.

Tras la deposición, las muestras resultantes se hibridaron en una caja seca en una atmósfera de nitrógeno seco para permitir la reacción química auto-limitante entre el yoduro de estaño (II) (o el cloruro de estaño (II)) y el yoduro de cesio (I). En el caso de las muestras formadas con cloruro de estaño (II), la hibridación también se llevó a cabo algunas veces al aire. Se observó que la temperatura de hibridación óptima varió un poco dependiendo de una muestra determinada, pero normalmente fue superior al punto de fusión del yoduro de estaño (II) a aproximadamente $318 \text{ }^\circ\text{C}$ (o un punto de fusión del cloruro de estaño (II) a aproximadamente $246 \text{ }^\circ\text{C}$). La FIG. 10 muestra la intensidad de fotoluminiscencia medida en aproximadamente 943 nm representada gráficamente como una función de la temperatura de hibridación para el yoduro de estaño (II)/yoduro de cesio (I) depositados sobre un sustrato de silicio (con SiO_2 nativo), según una realización de la invención. Se observó que la hibridación a temperaturas en el punto de fusión del yoduro de estaño (II), o por debajo del mismo, produjo una intensidad débil de la fotoluminiscencia, mientras que se observaron intensidades fuertes de la banda de fotoluminiscencia después de la hibridación a temperaturas de aproximadamente $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por encima del punto de fusión del yoduro de estaño (II). Se observó que un período de tiempo de hibridación óptimo varió un poco dependiendo de la muestra determinada y el sustrato determinado utilizados. En el caso de las muestras formadas sobre sustratos de vidrio, el período de tiempo de hibridación óptimo normalmente fue de aproximadamente 15 segundos. La estabilidad de fotoluminiscencia mejoró si las muestras se almacenaban en una atmósfera de nitrógeno seco, o se encapsulaban, por ejemplo, por adhesión a un sustrato de vidrio con una capa de epoxi.

Ejemplo 2

Caracterización del material luminiscente - UD930

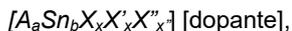
5 La FIG. 11(a) muestra los espectros de excitación obtenidos para UD930 a temperaturas en el rango de 12K a 300K, y la FIG. 11(b) muestra los espectros de emisión obtenidos para UD930 en el mismo rango de temperatura, según una realización de la invención. Como se puede apreciar, una variación de las posiciones máximas con la temperatura es similar para los espectros de excitación y de emisión.

10 Un experto en la técnica no requiere ninguna explicación adicional en el desarrollo de los materiales luminiscentes aquí descritos. Sin embargo, puede encontrar algunas orientaciones útiles examinando la solicitud de Patente USA (pendiente de aprobación y de propiedad conjunta) con N° serie 11/689,381 (actualmente Patente USA con N° serie 7.641.815), presentada el 21 de marzo de 2007.

15 Aunque la invención ha sido descrita en referencia a las realizaciones específicas de la misma, el experto en la técnica debe entender que se pueden realizar varios cambios y se pueden sustituir equivalentes sin alejarse del alcance de la invención según se define en las reivindicaciones que se adjuntan. Además, se pueden realizar muchas modificaciones para adaptar una situación, material, composición de la materia, método o proceso determinados al alcance de la invención. Todas estas modificaciones están destinadas a incluirse dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas a este documento. En especial, aunque los métodos divulgados En este documento se han descrito en referencia a operaciones específicas realizadas en un orden determinado, se entiende que estas operaciones se pueden combinar, subdividir o reordenar para formar un método equivalente sin alejarse de lo que presentado en la invención. En
20 consecuencia, a menos que se indique específicamente en este documento, el orden y la categorización de las operaciones no son limitaciones de la invención.

REIVINDICACIONES

1.Un material luminiscente con la fórmula:



5 donde

el material luminiscente es policristalino e incluye cristalitos que tienen tamaños en el rango de las sub-micras.

A está incluido en el material luminiscente como un catión monovalente;

X, X', y X'' se seleccionan a partir de flúor, cloro, bromo y yodo;

10 α es 2;

b es 1;

una suma de x, x' y x'' es $\alpha + 2b$; y

al menos X' es yodo, de modo que $x'/(a + 2b) \geq 1/5$.

15 2.El material luminiscente de la reivindicación 1, donde A se selecciona a partir de potasio, rubidio y cesio.

3.El material luminiscente de la reivindicación 1 o 2, donde A es cesio.

4.El material luminiscente de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde al menos uno de X y X'' es cloro; o, donde al menos uno de X y X'' es bromo.

20 5.El material luminiscente de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde al menos uno de X y X'' es flúor.

6.El material luminiscente de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde $x'/(a + 2b) \geq 1/2$; o, donde $x'/(a + 2b) \geq 2/3$.

25 7.El material luminiscente de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el dopante está incluido en el material luminiscente en una cantidad inferior al 5 % en términos de composición elemental; preferiblemente, donde el dopante está incluido en el material luminiscente en una cantidad en el rango de 0,1 % a 1 % en términos de composición elemental.

8.El material luminiscente de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el dopante incluye aniones que incluyen oxígeno.

30 9.El material luminiscente de la reivindicación 8, donde los aniones incluyen al menos uno de O^{2-} y OH^{-1} .

10.El material luminiscente de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde los cristalitos tienen un tamaño inferior a 900 nm.

11.El material luminiscente de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde los cristalitos tienen un tamaño inferior a 700 nm.

35 12.El material luminiscente de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde los cristalitos tienen un tamaño inferior a 500 nm

13.El material luminiscente de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde X, X', y X'' son diferentes.

40 14.El material luminiscente de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde X es cloro, X' es yodo y X'' es bromo.

15.El material luminiscente de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde X es cloro, X' es yodo y X'' es flúor.

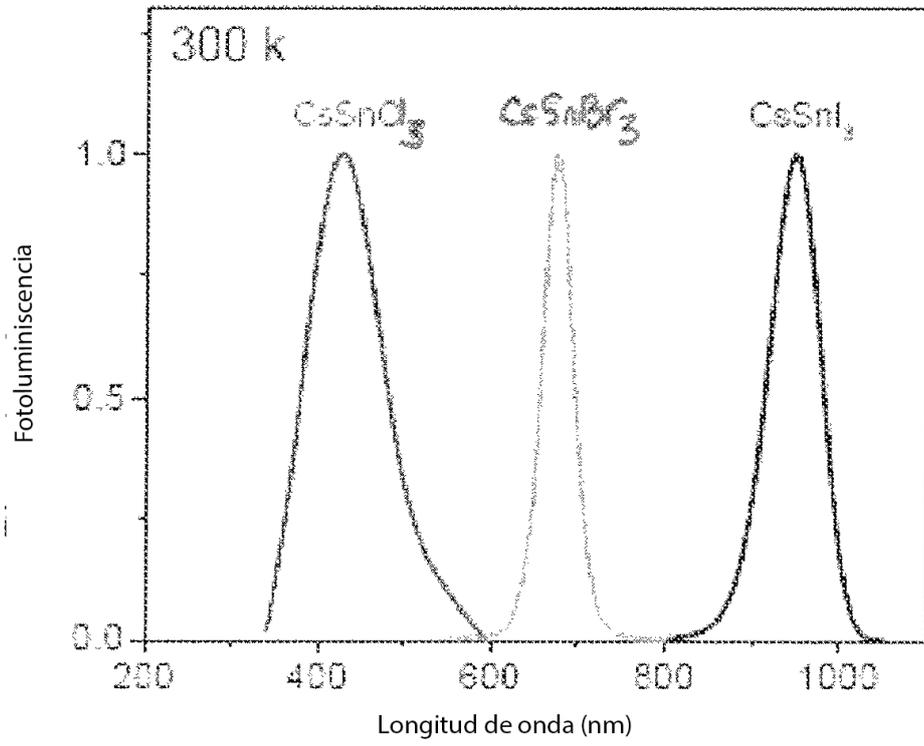


FIG. 1

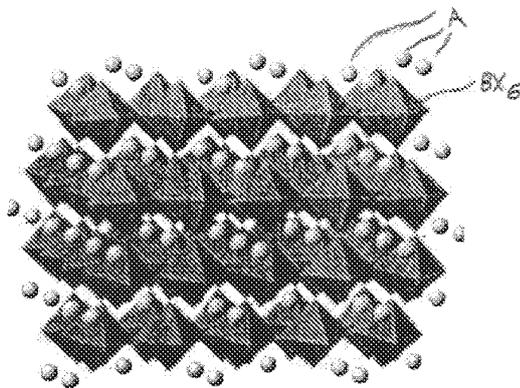


FIG. 2

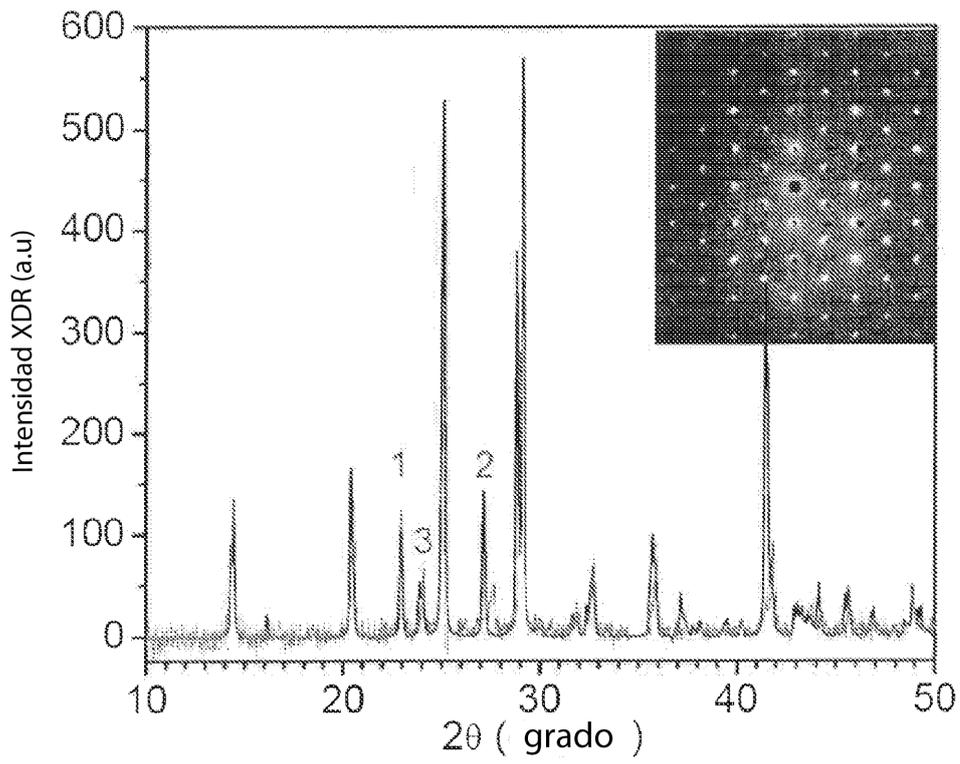


FIG. 3

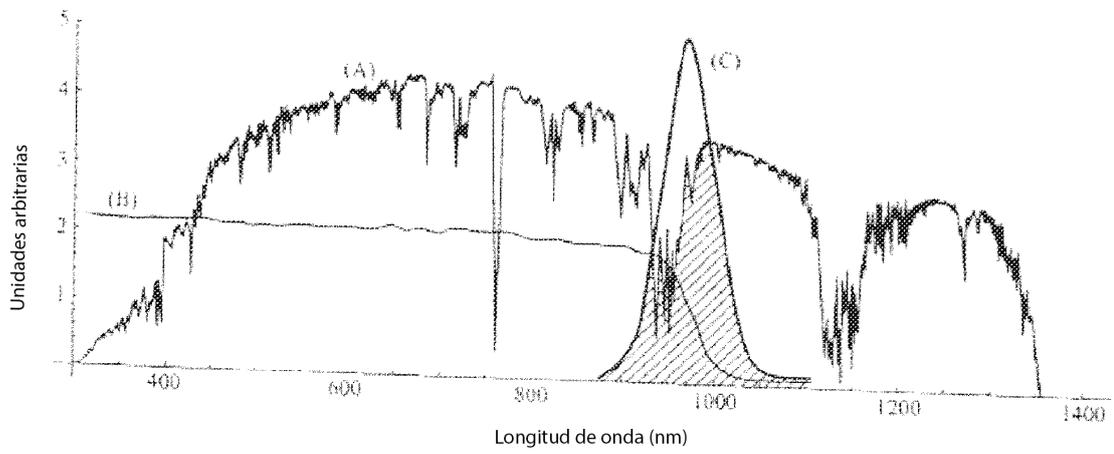


FIG. 4

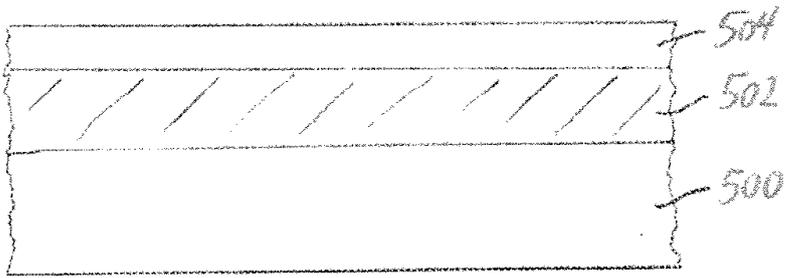


FIG. 5

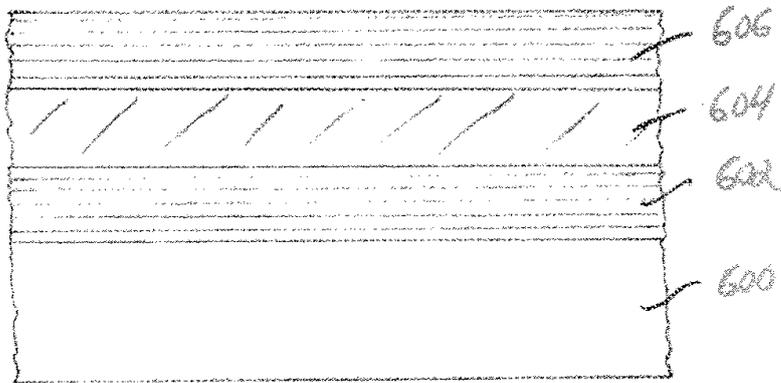


FIG. 6

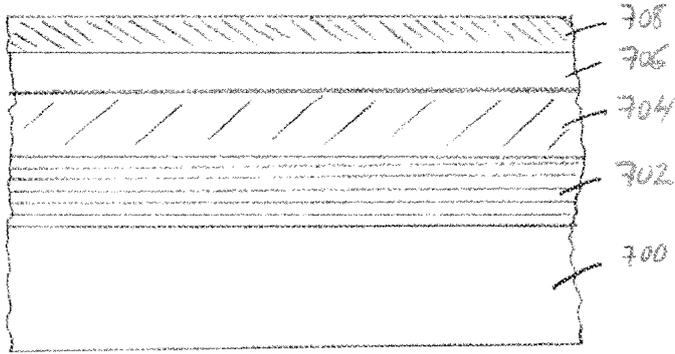


FIG. 7

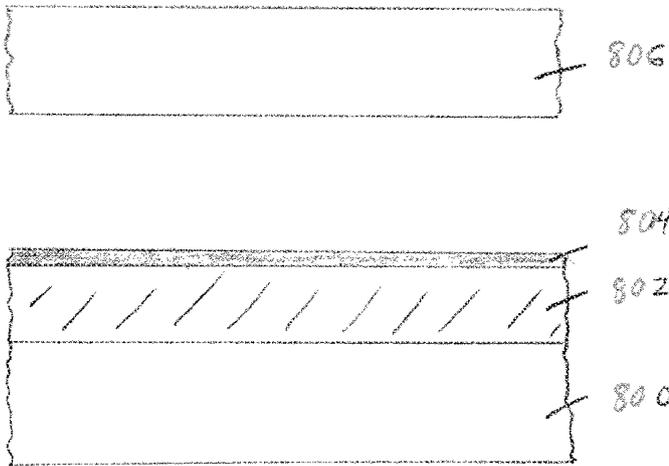
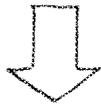


FIG. 8

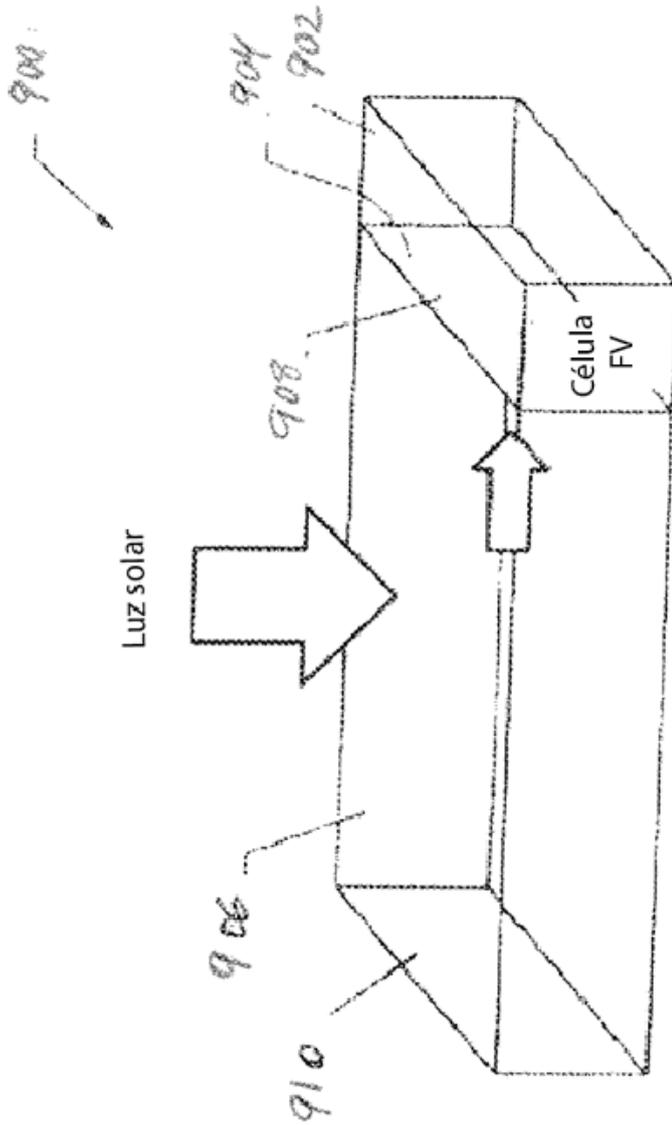


FIG. 9

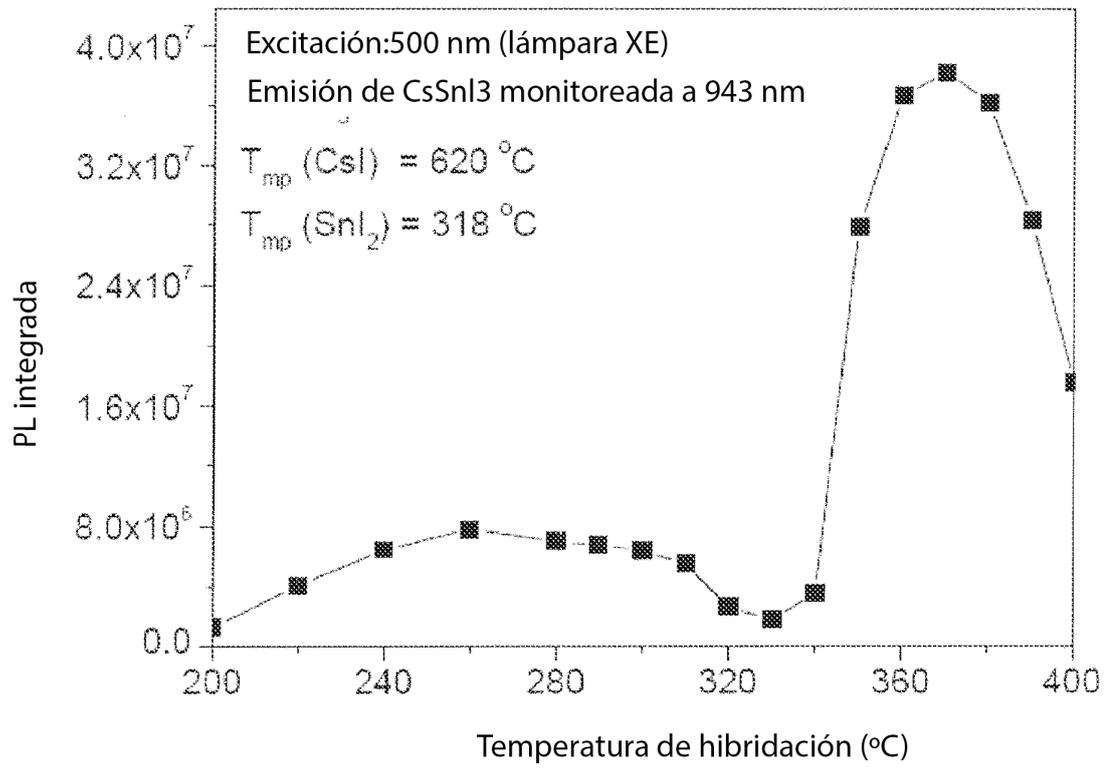


FIG. 10

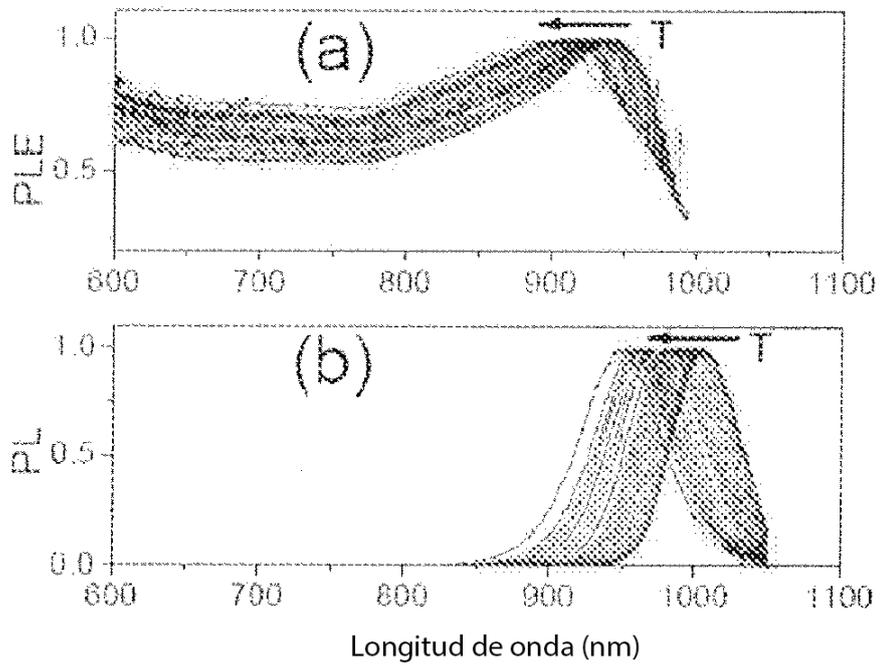


FIG. 1