



(21)申請案號：099132665

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl. : **H01L31/055 (2014.01)**

(30)優先權：2009/09/25 美國 61/246,005

(71)申請人：伊穆諾萊特公司(美國) IMMUNOLIGHT, LLC (US)

美國

公爵大學(美國) DUKE UNIVERSITY (US)

美國

(72)發明人：布克 弗端德瑞克 A 二世 BOURKE, FREDERIC A. JR. (US)；菲西 薩克 FATHI, ZAK (US)；史坦頓 艾恩 尼可拉斯 STANTON, IAN NICHOLAS (US)；西爾恩 麥可 J THERIEN, MICHAEL J. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

EP 2067838A1 US 7332344B2

US 2004/0014060A1

審查人員：黃鼎翰

申請專利範圍項數：38 項 圖式數：11 共 91 頁

(54)名稱

用以改良太陽能電池效能或其它能量轉換之上、下轉換系統

UP AND DOWN CONVERSION SYSTEMS FOR IMPROVED SOLAR CELL PERFORMANCE OR OTHER ENERGY CONVERSION

(57)摘要

本發明係關於一種用於能量轉換之系統及轉換元件。該能量轉換系統包括在照射時產生電能量之能量轉換器件，且包括光轉換器件，其將能量輻射源下轉換及上轉換成特定能量譜用於照射該能量轉換器件。該轉換元件包括第一複數個粒子，其在受到第一輻射源輻射時以高於該第一輻射源之能量輻射，且包括第二複數個粒子，其在受到第一輻射源輻射時以低於該第一輻射源之能量輻射。該第一複數個粒子與該第二複數個粒子中之至少一者可至少部分地經金屬塗覆。

A system and a conversion element for power conversion. The power conversion system includes a power conversion device which produces electric power upon illumination and includes a light conversion device which down-converts and up-converts a radiant source of energy into a specific energy spectrum for the illumination of the power conversion device. The conversion element includes a first plurality of particles which upon radiation from a first radiation source radiate at a higher energy than the first radiation source, and includes a second plurality of particles which upon radiation from the first radiation source radiate at a lower energy than the first radiation source. At least one of the first plurality of particles and the second plurality of particles can be at least partially metal coated.

指定代表圖：

符號簡單說明：
(無元件符號說明)

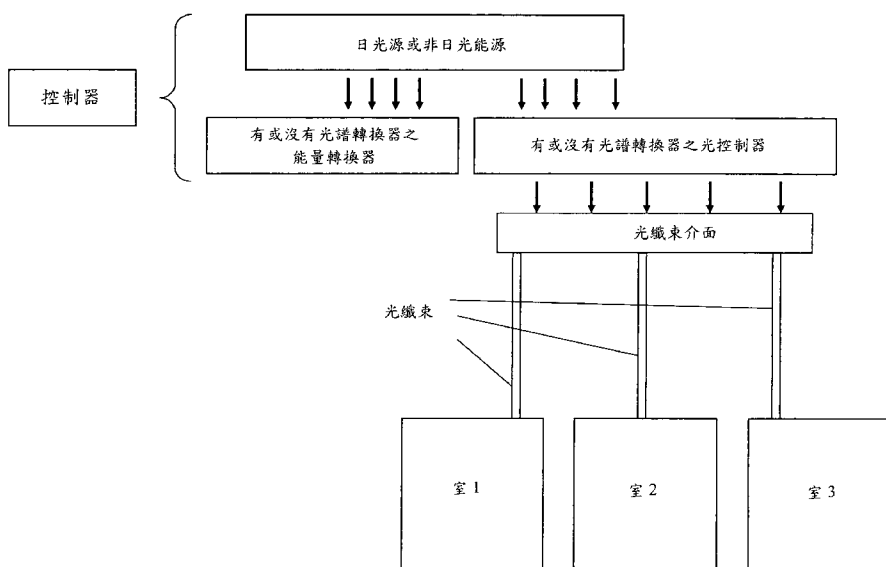
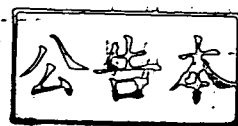


圖 10E

發明專利說明書



(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99132665

※申請日：99.9.27

※IPC 分類：H01L 31/055 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用以改良太陽能電池效能或其它能量轉換之上、下轉換系統

UP AND DOWN CONVERSION SYSTEMS FOR IMPROVED SOLAR CELL PERFORMANCE OR OTHER ENERGY CONVERSION

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於能量轉換之系統及轉換元件。該能量轉換系統包括在照射時產生電能量之能量轉換器件，且包括光轉換器件，其將能量輻射源下轉換及上轉換成特定能量譜用於照射該能量轉換器件。該轉換元件包括第一複數個粒子，其在受到第一輻射源輻射時以高於該第一輻射源之能量輻射，且包括第二複數個粒子，其在受到第一輻射源輻射時以低於該第一輻射源之能量輻射。該第一複數個粒子與該第二複數個粒子中之至少一者可至少部分地經金屬塗覆。

三、英文發明摘要：

A system and a conversion element for power conversion.

The power conversion system includes a power conversion device which produces electric power upon illumination and includes a light conversion device which down-converts and up-converts a radiant source of energy into a specific energy spectrum for the illumination of the power conversion device. The conversion element includes a first plurality of particles which upon radiation from a first radiation source radiate at a higher energy than the first radiation source, and includes a second plurality of particles which upon radiation from the first radiation source radiate at a lower energy than the first radiation source. At least one of the first plurality of particles and the second plurality of particles can be at least partially metal coated.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(10E)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於改良太陽能電池及自未經優化之源接收寬頻帶光或輻射能進行光電轉換之其他光電轉換器件之效率之方法及系統。

此申請案係關於2007年8月6日提出申請之臨時申請案第60/954,263號、及2008年2月21日提出申請之第61/030,437號、及2008年3月31日提出申請之第12/059,484號，其內容以引用的方式併入本文中。本申請案亦係關於2007年11月6日提出申請之美國申請案第11/935,655號；及2008年4月4日提出申請之臨時申請案第61/042,561號；2008年3月11日提出申請之第61/035,559號、及2008年7月11日提出申請之第61/080,140號，其內容以引用的方式併入本文中。本申請案係關於2009年3月18日提出申請之臨時申請案第61/161,328號，其內容以引用的方式併入本文中。本申請案係關於2010年8月6日提出申請之臨時申請案第61/371,549號，其內容以引用的方式併入本文中。

本申請案係關於2009年9月25日提出申請之臨時申請案第61/246,005號且根據35 U.S.C. § 119(e)主張優先於該臨時申請案，其內容以引用的方式併入本文中。

【先前技術】

習用太陽能電池使用單晶矽將太陽輻射轉換成可用能量。除矽以外，可使用其他半導體材料，且該等材料（包括矽）可以非晶或多晶形式存在於太陽能電池中。亦可使

用有機材料用於太陽能電池轉換。亦使用包括不同半導體材料之串聯式太陽能電池配置，其中串聯中之每一層由經設計以使太陽能電池更好的「匹配」日光光譜之特定帶隙材料構成。

覆蓋於單晶矽上之太陽能電池通常係p型半導體單晶矽晶圓，其係藉由將硼化合物摻雜於單晶矽中來實現。將銻或其他適宜n型摻雜劑納入矽中以形成p-n接面，其通常係一個在欲暴露於日光之矽表面上或靠近該矽表面之層。n型層之厚度通常為0.5-3 μm 。n型層連接至其前表面上之接觸電極(例如，金或其合金或透明金屬氧化物，例如銦錫氧化物)。矽晶圓之背面通常完全由金屬電極或銀沈積電極覆蓋。

當太陽能電池器件被太陽輻射或人造光激發時，半導體材料吸收光子導致不平衡的電洞-電子對產生。此時，接近p-n接面之p層中之電子漂移至p-n接面之邊界處，並由橫跨p-n接面存在之自加電場吸引至n型接面中。n型接面中之電洞(p型載流子)將部分地漂移至內部，即p型區域中。此漂移使得將額外負電荷加到n型材料中並將額外的正電荷加到p型材料中，由此產生用於外部電路之電壓。此類型之半導體能量源具有n型接面作為陰極及p型接面作為陽極。此類型太陽能電池總成之最簡單構造之有效工作效率為15至16%。

圖1展示習用太陽能電池之基本構造，其中1係P型單晶矽晶圓，2係n型導電層，3係電極系統，且4係外部抗反射

塗層。太陽能電池之矽晶圓通常覆蓋有乙酸乙烯酯或聚碳酸酯類化合物構成之防塵外殼。

根據在中等緯度地區(例如，在北緯 48° 處)所量測之太陽輻射光譜，當日光在地平線以上 45° 處時，到達地球表面的日光光譜之最高能量波長介於290-1060 nm之間。當太陽能電池在近太空環境中工作時，完整光譜還包含UV及VUV之短波長輻射及長於1065 nm之中等波長遠紅外輻射。

然而，太陽輻射光譜之能量分佈不均勻。太陽輻射之最高能量出現在藍光($\lambda=470$ nm)中。在介於波長500-600 nm之間之可見光的主要區段中，太陽輻射降低20%，且在 $\lambda=720$ nm處之相應輻射降低一半。此外，在 $\lambda=1000$ nm= $1\ \mu\text{m}$ 處之輻射僅為最高值的1/5。

圖2展示在對應於日光光譜之每一波長範圍處太陽能電池試樣之標準光譜曲線靈敏性。藉由檢查圖2中之數據，在 $\lambda=950\sim 980$ nm之間的波長範圍處，由於單晶矽之能帶結構具有1.21 eV之帶隙(其對應於波長 $\lambda=950$ nm)，因此矽太陽能電池總成最易於以最高靈敏性進行響應。另一方面，太陽能電池總成實際上對紫外($\lambda<400$ nm)無響應，即，矽不能有效地轉換此紫外光。

太陽能電池係作為量子能量轉換器件進行操作，且因此經受「熱力效率限制」。能量低於吸收材料之帶隙的光子不能產生電子-電洞對，且因此其能量不能轉換成有用輸出，且如果被吸收只能產生熱量。對於能量高於帶隙能量

之光子而言，僅高於帶隙之一部分能量可轉換成有用輸出。當具有較高能量之光子被吸收時，高於帶隙之過量能量轉換成載流子組合之動能。過量動能藉助聲子相互作用轉換成熱量，同時載流子之動能減至平衡速度。

可計算溫度對電池效率的總體效應。大多數結晶矽太陽能電池的效率以 $0.50\%/^{\circ}\text{C}$ 下降，且大多數非晶電池的效率以 $0.15\text{-}0.25\%/^{\circ}\text{C}$ 下降。

太陽能電池效率從非晶矽覆蓋之太陽能電池的6%變化至多個接面(或串聯式)電池的40.7%及組裝成混合封裝之多個晶粒的42.8%。市售多晶矽太陽能電池的太陽能電池能量轉換效率為約14-19%。具有最高效率之電池不一定最經濟，例如，覆蓋於諸如砷化鎵或硒化銻等材料上且少量生產之效率為30%之多接面電池的成本高達效率為8%的大量生產的非晶矽電池的100倍，而所輸送的電能量僅為約4倍。

然而，有一種方式可以「增強」太陽能量。藉由增加光強度，通常光生載流子增加，由此使得效率增加高達15%。由於高效率GaAs電池之開發，該等所謂的「集光器系統」之成本剛剛開始變得具有競爭力。強度之增加通常藉由使用集光型光學器件完成。典型集光器系統可使用6-400倍於日光照度的光強度，並使1日光照度GaAs電池在AM 1.5時的效率從31%增加至35%。大多數商業生產者正在開發收集400與1000日光照度間之光之系統。

長時間以來，研究者已努力克服上述缺陷及限制。圖3

展示一種先前方法，其中太陽能電池經包括 Cr^{+3} 之單晶紅寶石之層覆蓋，其可增強在2.3 eV~3.2 eV之波長範圍內之太陽輻射之吸收。此設計之物理意義在於，藉由用單晶紅寶石之層塗覆太陽能電池，由於 Cr^{+3} 將被激發而誘導d-d躍遷且因此使窄帶發射光，故將增強在2.3 eV~3.2 eV之範圍內之太陽輻射之吸收。圖3繪製光子能與吸收率之關係曲線。曲線2係經激發 Cr^{+3} 之吸收率，且曲線1係經激發單晶紅寶石之光發射。因此，紅寶石中 Cr^{+3} 之峰值波長對應於 $\lambda=695$ nm，且因此藉由吸收短波長範圍之輻射並在 $\lambda=700$ nm之波長範圍內重新發射而使初始太陽輻射「移動」至較長波長範圍。

圖3亦標示經可激發紅寶石塗覆之單晶矽電池之載流子總係數(曲線3)。載流子總係數隨著存在還是不存在紅寶石層而變。直接激發之短波長太陽輻射之載流子總係數比藉由紅寶石轉換器操作之發光器件之載流子總係數高10-20%。因此，利用紅寶石轉換器，單晶矽太陽能電池之效率可增加0.5-2%。儘管此已證實，但單晶紅寶石之高成本使得此方法難以實施。

Naum等人在美國專利申請公開案第2007/0267058號和第2009/0156785號(其整體內容以引用的方式併入本文中)闡述透明光轉換膜，其包括磷光體材料以增加轉換入射日光之總體效率。特定而言，Naum等人僅關注了當日光到達地球時約6~8%的能量為紫外線之問題。紫外線所攜載之能量不能被太陽能電池吸收以產生電能。而且，此能量可

使太陽能電池總成降格並使其變熱，由此損壞總成並降低其效率。Naum等人使用透明磷光體粉末，其吸收在波長 $\lambda < 400$ nm內之紫外線並重新輻射在波長範圍 $\lambda = 500 \sim 780$ nm內之紅光，由此產生額外的電並增強太陽能電池總成之轉換效率。

然而，在此項工作中，僅高於太陽能電池之帶隙能量之一部分日光光譜得以轉換。

【發明內容】

本發明克服了先前技術之問題及缺點，如下文在各實施例中所述。

在一個實施例中，提供用於能量轉換之系統。能量轉換系統包括能量轉換器件，其在受到照射時產生電能量；且包括光轉換器件，其將能量輻射源(i)下轉換、(ii)上轉換、或(iii)下轉換與上轉換成特定能量譜用於照射能量轉換器件。

在另一實施例中，提供轉換元件。轉換元件包括第一複數個粒子，其在受到第一輻射源輻射時以高於該第一輻射源之能量輻射；且包括第二複數個粒子，其受到該第一輻射源輻射時以低於該第一輻射源之能量輻射。該第一複數個粒子與該第二複數個粒子中之至少一者可至少部分地經金屬塗覆。

應瞭解，以上本發明的一般說明內容及下文實施方式僅具例示性，並非限制本發明。

【實施方式】

由於在考量時結合附圖來參考以下詳細說明使得本發明及其伴隨優點變得更好理解，因此將易於獲得對本發明及其伴隨優點的更完全瞭解。

現在將詳細談及本發明之較佳實施例，其係於隨附圖中圖解說明之實例，其中相同參考符號係指相應元件。圖4圖解說明根據本發明之能量轉換系統。參照圖4，能量轉換系統包含轉換元件10及轉換膜20。

在本發明之一個實施例中，能量轉換系統係暴露於陸地環境或陸地以外環境中之太陽輻射，且太陽能藉由轉換膜20轉換成轉換元件10經設計以進行操作之波長(例如，將太陽能轉換成接近轉換元件10中之半導體材料之帶隙能量之波長)。

在本發明之另一實施例中，能量轉換系統暴露於高能量或電離輻射，且該高能量或電離輻射藉由轉換膜20轉換成轉換元件10經設計以進行操作之波長。電離輻射具有從原子中剝離出電子並使化學鍵斷裂之能力。有三種類型之電離輻射： α 、 β 及 γ 。 α 輻射係由氦核(結合在一起的兩個質子與兩個中子)組成。 β 輻射係由高速電子或其帶正電之對等部分(正電子)組成。 γ 輻射(高能光)由於其沒有質量且不帶電荷而不同於 α 及 β 輻射。 γ 輻射通常伴隨特定放射性同位素之 α 或 β 輻射之發射。本發明中可使用之典型輻射源包括鈷60源、銫-137源、銥-192源、氬-85源、鐳-226源、及鋇-90源。可使用其他高能量或電離輻射源。實際上，本發明可用於核電發電機處的核堆芯之周邊區域中。

在本發明之另一實施例中，能量轉換系統暴露於來自廢熱源或燃燒源之紅外輻射，且該紅外輻射藉由轉換膜20轉換成轉換元件10經設計以操作之波長。

轉換元件10通常係光電元件且可為例如單晶矽晶圓，例如p型單晶矽晶圓、p型多晶矽晶圓、n型單晶矽晶圓、或n型多晶矽晶圓。在本文中選擇p型單晶矽晶圓作為實例用於解釋。然而，其他光電轉換元件在本發明中同樣適用。而且，轉換元件10可包括多個轉換元件，例如16-20個矽晶圓(例如，120 mm直徑晶圓)，其形成並聯電路並覆蓋轉換元件10之高百分比面積。

轉換膜20可製成聚合物薄層之形式，其中佈置有許多上及下轉換粒子21。經填充聚合物層可與轉換元件10之外表面接觸或經佈置緊密靠近其外表面。經不同或相同下轉換粒子21之混合物填充聚合物層可增強對第一特定波長範圍之太陽輻射(例如但不限於 $\lambda < 400$ nm)之吸收，並以第二特定波長範圍(例如但不限於500-780 nm)重新輻射，其中在此實例中結晶矽太陽能電池可能最有效。經不同或相同上轉換粒子21之混合物填充之聚合物層可增強對第一特定波長範圍之太陽輻射(例如但不限於 $\lambda > 1100$ nm)之吸收，並以第二特定波長範圍(例如但不限於500-780 nm)重新輻射，其中在此實例中結晶矽太陽能電池可能最有效。在本發明之一個實施例中，使用玻璃結構代替聚合物層。

為適用於太陽輻射，轉換膜20上之覆蓋材料可由聚碳酸酯、及/或聚矽氧烷、及/或丙烯酸酯聚合物製成。另一選

擇為，覆蓋材料可為包括(例如)二氧化矽、磷酸鹽或金屬氧化物之玻璃複合物。轉換膜20上之覆蓋材料在 $\lambda=400\sim 1200$ nm之寬波長範圍內可具有高透射率。為適用於高能量輻射源，覆蓋材料可為鉛氧化物玻璃，以確保未被下轉換粒子轉換之雜散輻射不會損害轉換元件10之任何組件。為適用於紅外輻射源，覆蓋材料可為紅外透明玻璃。對於約800 nm至2500 nm之近-IR (NIR)而言，可使用幾乎所有二氧化矽覆蓋之玻璃以及各種塑膠及聚碳酸酯。實際上，日光玻璃中所用典型聚碳酸酯實際上在NIR中比在可見中更具透射性。對於自3000至5000 nm之中等波長IR (MWIR)而言，可使用藍寶石、金剛石、矽、鍺、硒化鋅、硫化鋅、氟化鎂、及其他類似材料。對於自8000至14000 nm之長波長IR (LWIR)而言，可使用鍺、矽、硒化鋅、及一些塑膠。

下轉換器結構：

本發明在多個實施例中使用寬範圍的下轉換材料(或下轉換器之混合物)以產生特定波長或光譜的光，該光極適於自光學耦合至轉換膜20之光電轉換元件發電。

在本發明之一個實施例中，一種類型之下轉換材料可為例如彼等Naum等人中所闡述之材料。一種磷光體能量下轉換器之化合物組成表示為(例如但不限於) $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{BO}_2)_2\text{EuLiCl}$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$ ；從x之範圍可推導出Sr及Ba部分或全部取代之情況。

磷光體能量下轉換器可進一步包括Eu、Li、或Cl。Eu之

添加量為(例如但不限於)0.1~15%；Li, 0~15%；且Cl, 0.1~30%。形成該等磷光體能量下轉換器之一種方法可使用 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 H_3BO_3 、 Eu_2O_3 、 LiOH 、 NH_4Cl 作為原材料，並將該等材料以規定比率充分混合。然後將混合物利用不同的步驟燒製成模組，例如第一步驟在 $550\sim 650^\circ\text{C}$ 之溫度下並維持等溫1至2小時；且然後在第二步驟中，加熱至 $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ 並維持等溫1至3小時。冷卻後，該材料將為本發明包括其他轉換器材料中之一者之可用磷光體能量下轉換器。

此項技術中已知之其他下轉換器包括 TiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 CdTe 、 CdSe 、 ZnS 、 CaS 、 BaS 、 SrS 及 Y_2O_3 。此項技術中已知之其他適宜下轉換材料包括硫化鋅、 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ 、氧化鐵、氧化鈦、氧化鋅、含少量 Al_2O_3 之氧化鋅及封包於沸石中之 AgI 奈米簇。其他適宜下轉換材料包括經鈣激活之矽及釷鹵氧化物； Er^{3+} 摻雜之 BaTiO_3 奈米粒子、 Yb^{3+} 摻雜之 CsMnCl_3 及 RbMnCl_3 、 $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ 奈米粒子、碘化銫、鍺酸鈹、鎢酸鎘及摻雜有二價Eu之 CsBr 。

在本發明各個實施例中，此項技術中已知之以下發光聚合物亦適宜作為轉換材料：聚(伸苯基伸乙炔基)、聚(伸苯基伸乙烯基)、聚(對-伸苯基)、聚(噻吩)、聚(吡啶基伸乙烯基)、聚(吡咯)、聚(乙炔)、聚(乙烯基吡啶)、聚(萘)、及諸如此類、以及其共聚物及/或衍生物。

在本發明各個實施例中，可使用類似於美國專利第7,090,355號(其整體內容以引用的方式併入本文中)中所詳

細闡述之以下粒子。對於下轉換，可使用以下材料：無機或陶瓷磷光體或奈米粒子，其包括(但不限於)金屬氧化物、金屬鹵化物、金屬硫屬化物(例如，金屬硫化物)、或其雜合物，例如金屬氧鹵化物、金屬氧硫屬化物；雷射染料及小有機分子、及螢光有機聚合物；半導體奈米粒子，例如II-VI或III-V複合半導體，例如螢光量子點；有機金屬分子，其包括至少一個金屬中心，例如稀土元素(例如Eu、Tb、Ce、Er、Tm、Pr、Ho)及過渡金屬元素(例如Cr、Mn、Zn、Ir、Ru、V)、及主族元素(例如B、Al、Ga等)。可使用石榴石(石榴石)系列磷光體： $(Y_m A_{1-m})_3 (Al_n B_{1-n})_5 O_{12}$ ，其摻雜有Ce；其中 $0 \leq m, n \leq 1$ ，其中A包括其他稀土元素，B包括B、Ga。此外，可使用含有金屬矽酸鹽、金屬硼酸鹽、金屬磷酸鹽及金屬鋁酸鹽主體之磷光體。此外，可使用含有普通稀土元素(例如Eu、Tb、Ce、Dy、Er、Pr、Tm)及過渡或主族元素(例如Mn、Cr、Ti、Ag、Cu、Zn、Bi、Pb、Sn、Tl)作為螢光激活劑之磷光體。可使用諸如存於鎢酸鹽中之Ca、Zn、Cd、金屬釩酸鹽、ZnO等材料。

可使用可自若干雷射染料供應商(包括Lambda Physik及Exciton)獲得之市售雷射染料。雷射染料類型之不完全列表包括：吡咯甲川(Pyromethene)、香豆素(Coumarin)、若丹明(Rhodamine)、螢光素(Fluorescein)、其他芳香族碳氫化合物及其衍生物等。此外，有許多含有不飽和碳-碳鍵之聚合物亦可用作螢光材料且發現許多光學及螢光應用。

舉例而言，MEH-PPV、PPV等已經用於光電器件中，例如聚合物發光二極體(PLED)。

如上所提及，可使用量子點或半導體奈米粒子。術語「半導體奈米粒子」在此項技術中係指直徑介於1 nm與1000 nm之間、較佳介於2 nm至50 nm之間之無機微晶體。半導體奈米粒子在激發時能夠發射電磁輻射(即，半導體奈米粒子能發光)。奈米粒子可為均相奈米晶體，或包含多個殼。舉例而言，奈米粒子可包括一或多種第一半導體材料之「核心」，且可由第二半導體材料之「殼」圍繞。該核心及/或該殼可為半導體材料，其包括(但不限於)II-VI族(ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、MgS、MgSe、MgTe、CaS、CaSe、CaTe、SrS、SrSe、SrTe、BaS、BaSe、BaTe、及諸如此類)及III-V族(GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、及諸如此類)及IV族(Ge、Si、及諸如此類)材料、及其合金或混合物。

含有稀土或過渡元素陽離子之螢光有機金屬分子可用於下轉換。該等分子包括經有機螯合基團保護之稀土元素(包括Eu、Tb、Er、Tm、Ce)之金屬中心。金屬中心亦可包括過渡元素(例如Zn、Mn、Cr、Ir等)及主族元素(例如B、Al、Ga)。該等有機金屬分子可容易地溶於液體或透明固體主體介質中。該等螢光有機金屬分子之一些實例包括：1. 叁(二苯甲醯基甲烷)單(菲咯啉)鎊(III)；2. 叁(8-羥基喹啉)鉍；3. 叁(1-苯基-3-甲基-4-(2,2-二甲基丙-1-醯

基)吡啶啉-5-酮)銻(III)；4. 雙(2-甲基-8-羥基喹啉根基)鋅；5. 二苯基硼烷-8-羥基喹啉酸鹽。

用於紅色發射(例如，接近結晶矽太陽能電池之帶隙)之下轉換粒子之特定實例包括彼等上文所討論者及鎔錯合物，例如彼等闡述於日本特許公開專利公開案(Kokai)第2003-26969號中者，其經構造以便 β -二酮配體配位於鎔，形成能夠發射紅色螢光之鎔錯合物。稀土元素錯合物之其他特定實例包括含有鐳(Ln)、鎔(Eu)、銻(Tb)、及釷(Gd)及其組合之錯合物。鎔(Eu)錯合物當用波長範圍自365 nm至410 nm之紫外線輻照時能夠發射紅色螢光。銻(Tb)當用波長365 nm之紫外線輻照時能夠發射綠色或黃色螢光，且可用於(例如)更高帶隙太陽能電池中，例如非晶矽太陽能電池或基於GasAs或基於其他II-V之太陽能電池。

在其他下轉換實施例中，發射紅光之發光粒子可包括鎔，發射綠光之發光粒子可包括銻，且發射藍光或黃光之發光粒子可包括鈾(及/或鈹)。在許多實施例中，發光粒子可包括在純有機或有機金屬染料中。

除稀土錯合物之組合(例如鎔錯合物與銻錯合物之組合)以外，亦可能使用不為錯合物之鎔物質與發綠色螢光物質之組合、或不為錯合物之銻物質與發紅色螢光物質之組合。

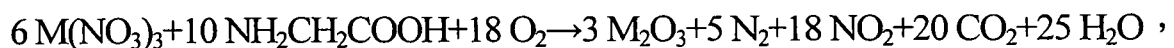
該等組合對於級聯型或串聯型太陽能電池可係有利的，其中一個電池經設計以將較高能量之光轉換成電，而另一電池經設計以將較低能量之光轉換成電。

其他下轉換器包括(例如)ZnS、PbS、SbS₃、MoS₂、PbTe、PbSe、BeO、MgO、Li₂CO₃、Ca(OH)₂、MoO₃、SiO₂、Al₂O₃、TeO₂、SnO₂、KBr、KCl、及NaCl。該等材料可包括摻雜劑以調整發射性質。適用於本發明之經摻雜(或合金化)玻璃系統之實例包括Y₂O₃:Gd、Y₂O₃:Dy、Y₂O₃:Tb、Y₂O₃:Ho、Y₂O₃:Er、Y₂O₃:Tm、Gd₂O₃:Eu、Y₂O₂S:Pr、Y₂O₂S:Sm、Y₂O₂S:Eu、Y₂O₂S:Tb、Y₂O₂S:Ho、Y₂O₂S:Er、Y₂O₂S:Dy、Y₂O₂S:Tm、ZnS:Ag:Cl(藍色)、ZnS:Cu:Al(綠色)、Y₂O₂S:Eu(紅色)、Y₂O₃:Eu(紅色)、YVO₄:Eu(紅色)、及Zn₂SiO₄:Mn(綠色)。

另一選擇為，可使用量子點(如上文所述)來調整下轉換過程。如美國專利第6,744,960號(其整體內容以引用的方式併入本文中)中所述，不同尺寸之量子點產生不同波長發射。就可適用於本發明而言，量子點可包含各種材料，其包括半導體，例如硒化鋅(ZnSe)、硒化鎘(CdSe)、硫化鎘(CdS)、砷化銻(InAs)、及磷化銻(InP)。可適宜使用之其他材料係二氧化鈦(TiO₂)。粒子(即，量子點)之尺寸可在約2至10 nm之範圍內。由於該等粒子之尺寸太小，因此量子物理學操控量子點之許多電及光學性質。將量子力學應用於量子點之一個結果在於，量子點吸收寬光學波長譜，並重新發射波長比所吸收光之波長長的輻射。所發射光之波長由量子點之尺寸操控。舉例而言，直徑為5.0 nm之CdSe量子點發射以約625 nm為中心之窄光譜分佈之輻射，而包括CdSe粒徑為2.2 nm之量子點18發射中心波長為約

500 nm之光。包含CdSe、InP、及InAs之半導體量子點可發射中心波長在介於400 nm至約1.5 μm之間之範圍內的輻射。二氧化鈦TiO₂亦在此範圍內發射。該等半導體材料之發射的線寬(即，半高全寬(FWHM))可在約20至30 nm之範圍內。為產生此窄帶發射，量子點僅需要吸收波長比該等點所發射光之波長短的光即可。舉例而言，對於5.0 nm直徑CdSe量子點而言，吸收波長短於約625之光以產生在約625 nm處之發射，而對於包含CdSe之2.2 nm量子點而言，吸收波長小於約500 nm之光並在約500 nm處重新發射。

在本發明之其他實施例中，下轉換器(或下轉換器之混合物)可包括Y₂O₃；Li (5%)。此材料可自Y(NO₃)₃·6H₂O (99.8%)、Li(NO₃) (99.99%)、及甘胺酸(≥99%)合成，其係自Sigma-Aldrich購得，且經進一步純化或未經進一步純化即使用。可使用HPLC級H₂O (Fisher Chemicals)。[Y₂O₃；Ln]。[Y₂O₃；Li (5%)]可藉由溶液燃燒合成法合成，其涉及甘胺酸作為燃料。該反應係如下：



其中M=Y、Yb、Er、或Li。

在典型合成中，使用25 ml HPLC級H₂O以溶解總共0.2 mol/L金屬硝酸鹽及0.3 mol/L甘胺酸。攪拌直至完全溶解之後，將反應置於設定為最大熱之熱板上直至出現燃燒為止。將粉末收集於氧化鋁坩堝中置於爐中於500°C下持續1小時以燃燒掉任何殘留硝酸鹽。

此材料係尤其適用於在光譜之紫外至紫色區域中用於x-

射線受激發射之材料，且可用於本發明自(例如)放射源產生能量之能量轉換系統中。

在一個實施例中，該等轉換器可包括下轉換器，其包括以下中之至少一者： Y_2O_3 ；ZnS；ZnSe；MgS；CaS；Mn, Er ZnSe；Mn, Er MgS；Mn, Er CaS；Mn, Er ZnS；Mn, Yb ZnSe；Mn, Yb MgS；Mn, Yb CaS；Mn, Yb ZnS:Tb³⁺, Er³⁺；ZnS:Tb³⁺； Y_2O_3 :Tb³⁺； Y_2O_3 :Tb³⁺, Er³⁺；ZnS:Mn²⁺；ZnS:Mn, Er³⁺、鹼金屬鉛矽酸鹽(其包括SiO₂、B₂O₃、Na₂O、K₂O、PbO、MgO、或Ag之組合物)、及其組合或合金或層。

上轉換器結構：

如上所提及，在本發明之一個實施例中，轉換膜20可製成聚合物薄層之形式，其中佈置有許多上及下轉換粒子。在各個實施例中，本發明使用寬範圍的上轉換材料(或上轉換器之混合物)以產生特定波長或光譜的光，該光極適於自光學耦合至轉換膜20之光電轉換元件發電。該等上轉換材料可包括上文針對下轉換所討論但通常以摻雜或雜質狀態包括在主體晶體中之類似材料，該等狀態提供上轉換抽運之機制。因此，上轉換材料可將來自近紅外、紅外、及微波輻照中之一者之能量轉換成更適用於光電轉換之光。在一個實施例中，上轉換材料可將來自較低能量可見光之能量轉換成更適用於光電轉換之較高能量可見光。在上轉換實施例中，發射紅光之稀土元素錯合物之發光粒子可包括鐳，發射綠光之發光粒子可包括鉬，且發射藍光之

發光粒子可包括鈹。

就更特定適用於本發明之上轉換器而言，美國專利第4,705,952號(其內容以引用的方式併入本文中)闡述紅外觸發之磷光體，其以第一波長之可見光之形式儲存能量且當藉由紅外光觸發時以第二波長之可見光之形式釋放能量。美國專利第4,705,952號中之磷光體係鹼土金屬硫化物、稀土摻雜劑及易熔鹽之組合物。更特定而言，美國專利第4,705,952號中之磷光體係由硫化鋇、硫化鋇及其混合物製得之磷光體；其包括來自稀土系列及鎔氧化物、及其混合物之摻雜劑；且包括鋰、鈉、鉀、銫、鎂、鈣、鋇及鋇之氟化物、氯化物、溴化物及碘化物、及其混合物之易熔鹽。美國專利第4,705,952號中所闡述之材料可用於本發明各實施例中。

氧化物奈米粒子(例如彼等覆蓋於鐳系元素上者)之合成已藉由許多製程達成，該等製程包括固體-凝膠(溶膠-凝膠)技術、氣相冷凝或膠體化學方法。儘管獲得高度均勻尺寸之發光奈米粒子之濃稠膠狀溶液之努力遇到一些技術困難，但已達成有用量的某些5奈米級鐳系元素摻雜之氧化物的合成，如在文獻中由Bazzi等人標題為*Synthesis and luminescent properties of sub 5-nm lanthanide oxide particles*，在發光雜誌(the Journal of Luminescence)中102 (2003)第445-450頁所展示，其整體內容以引用的方式併入本文中。諸如該等及下文所闡述之其他材料等材料均係用於上轉換之有用材料。Bazzi等人之工作著重於瞭解

鑷系元素氧化物奈米粒子之性質，其中重點在於微結構性質及光學發射性質(即，著重於該等材料之螢光及下轉換性質)。無論如何，**Bazzi**等人所闡述之材料可用於本發明之各實施例中。

本發明者已認識到，該等上轉換及下轉換材料可用於本發明之轉換膜20中。在下文欲闡述之其他材料之一個實例中，鑷系元素摻雜之氧化物的奈米粒子可用近紅外光(例如在日光光譜中波長範圍大於1000 nm之光)激發，並產生額外經微調用於轉換元件10之帶隙之可見光。該等奈米粒子將可應用於上文所討論之日光集光器中。

Suyver等人在 *Upconversion spectroscopy and properties of NaYF₄ doped with Er³⁺, Tm³⁺ and or Yb³⁺*，在發光期刊 (*Journal of Luminescence*) 117 (2006)第1-12頁(其整體內容以引用的方式併入本文中)中所報告之其他工作確認NaYF₄材料系統之上轉換性質。**Suyver**等人所闡述之材料可用於本發明之各實施例中。

圖5係自**Suyver**等人複製之示意圖，其展示Er³⁺、Tm³⁺及或Yb³⁺離子之上轉換激發及可見發射方案之示意性能階圖。全箭頭、點劃線箭頭、虛線箭頭、及彎曲箭頭分別指示輻射、非輻射能量轉移、交叉弛豫及其他弛豫過程。

鑷系元素摻雜之氧化物不同於更傳統之多光子上轉換過程，在多光子上轉換過程中需要同時吸收(例如)兩個光子，以促使電子從價態直接進入上能階導帶態，在此情況下跨越材料之帶隙弛豫產生螢光。在此情況下，共摻雜在

NaYF₄之帶隙中產生的能態使得Yb³⁺離子具有可由單光子事件抽運之²F_{5/2}能態且由此使得其他單光子吸收事件可處於甚至更高能態。一旦處於此激發態，則可能躍遷至較高能量輻射態，由此使光發射能量高於入射光抽運²F_{5/2}能態之能量。換言之，Yb³⁺離子之²F_{5/2}能態係吸收980 nm光之能態，以使得可建立一個作為躍遷至更高能態(例如⁴F_{7/2}能態)之基礎之粒子群體。在此情況下，自⁴F_{7/2}能態之躍遷產生可見發射。

Chen等人已在*Four-photon upconversion induced by infrared diode laser excitation in rare-earth-ion-doped Y₂O₃ nanocrystals*, *Chemical Physics Letters*, 448 (2007)第127-131頁中闡述四光子上轉換。在此文獻中，在390 nm及409 nm處之發射與Y₂O₃奈米晶體中之四光子上轉換過程相關聯。以下自Chen等人複製之圖6展示能態階梯，紅外光源可逐漸抽運直至達到⁴D_{7/2}能態為止。從此上能態開始，出現能量向下躍遷直至達到⁴G_{1/2}能態為止，在此情況下能量向下躍遷發射390 nm光子。Chen等人所闡述之材料可用於本發明之各實施例中。

美國專利第7,008,559號(其整體內容以引用的方式併入本文中)闡述ZnS之上轉換效能，其中在767 nm處之激發產生在可見範圍內之發射。美國專利第7,008,559號中所闡述之材料(包括ZnS以及Er³⁺摻雜之BaTiO₃奈米粒子及Yb³⁺摻雜之CsMnCl₃)適用於本發明之各實施例中。

在本發明中，特定用於上轉換之其他材料包括CdTe、

CdSe、ZnO、CdS、Y₂O₃、MgS、CaS、SrS及BaS。該等上轉換材料可包括任何半導體，且更特定而言包括(但不限於)硫化物、碲化物、硒化物、及氧化物半導體及其奈米粒子，例如 Zn_{1-x}Mn_xS_y、Zn_{1-x}Mn_xSe_y、Zn_{1-x}Mn_xTe_y、Cd_{1-x}Mn_xS_y、Cd_{1-x}Mn_xSe_y、Cd_{1-x}Mn_xTe_y、Pb_{1-x}Mn_xS_y、Pb_{1-x}Mn_xSe_y、Pb_{1-x}Mn_xTe_y、Mg_{1-x}Mn_xS_y、Ca_{1-x}Mn_xS_y、Ba_{1-x}Mn_xS_y及Sr_{1-x}等(其中 0<x≤1，且 0<y≤1)。亦預期上述半導體之複雜化合物可用於本發明，例如 (M_{1-z}N_z)_{1-x}Mn_xA_{1-y}B_y (M=Zn、Cd、Pb、Ca、Ba、Sr、Mg；N=Zn、Cd、Pb、Ca、Ba、Sr、Mg；A=S、Se、Te、O；B=S、Se、Te、O；0<x≤1、0<y≤1、0<z≤1)。該等複雜化合物之兩個實例係 Zn_{0.4}Cd_{0.4}Mn_{0.2}S及 Zn_{0.9}Mn_{0.1}S_{0.8}Se_{0.2}。額外轉換材料包括絕緣及非導電材料，例如 BaF₂、BaFBr及 BaTiO₃，僅列舉幾個實例性化合物。適用於本發明之過渡金屬及稀土金屬離子共摻雜之半導體包括硫化物、碲化物、硒化物及氧化物半導體及其奈米粒子(例如 ZnS；Mn；Er；ZnSe；Mn,Er；MgS；Mn、Er；CaS；Mn,Er；ZnS；Mn,Yb；ZnSe；Mn,Yb；MgS；Mn,Yb；CaS；Mn,Yb等)及其複雜化合物：(M_{1-z}N_z)_{1-x}(Mn_qR_{1-q})_xA_{1-y}B_y(M=Zn、Cd、Pb、Ca、Ba、Sr、Mg；N=Zn、Cd、Pb、Ca、Ba、Sr、Mg；A=S、Se、Te、O；B=S、... 0<z≤1、0<q≤1)。

亦可使用化學組成類似於上文所討論之下轉換螢光材料之組成的上轉換磷光體。上轉換磷光體可包括雷射染料，例如可藉由吸收至少兩個紅外光子來激發同時發射可見光

之有機小分子。上轉換磷光體可包括螢光聚合物，例如可藉由吸收至少兩個紅外光子來激發同時發射可見光之類型的聚合物。上轉換磷光體可包括無機或陶瓷粒子或奈米粒子，其包括可藉由吸收至少兩個紅外光子來激發同時發射可見光之習用上轉換磷光體(例如金屬氟化物、金屬氧化物)。上轉換磷光體可包括半導體粒子(包括奈米粒子)，例如II-VI或III-V化合物或IV族半導體，其詳細闡述於上文「下轉換」半導體中。

螢光上轉換無機磷光體可包括(但不限於)金屬氧化物、金屬鹵化物、金屬硫屬化物(例如硫化物)、或其混合物(hybrid)，例如金屬氧鹵化物、金屬氧硫屬化物。螢光上轉換無機磷光體通常摻雜有稀土元素(例如 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+})。一些主體實例包括(但不限於)： NaYF_4 、 YF_3 、 BaYF_5 、 LaF_3 、 La_2MoO_8 、 LaNbO_4 、 LnO_2S ；其中Ln係稀土元素，例如Y、La、Gd)。

一些奈米粒子(例如 ZnS:Tb^{3+} ， Er^{3+} ； ZnS:Tb^{3+} ； $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ ； $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ ， Er^{3+} ； ZnS:Mn^{2+} ； ZnS:Mn,Er^{3+})在此項技術中已知用於下轉換發光及上轉換發光兩種功能。

圖7A係描繪根據本發明一個實施例之轉換器材料(即，光活性材料)之示意圖。圖7A展示放置電介質核心上轉換器材料(其為奈米級規模)靠近金屬殼之許多結構組態。波長 λ_1 之入射光與上轉換電介質核心相互作用。光 λ_1 與電介質核心之相互作用產生在頻率 λ_2 下之二次發射，其具有比 λ_1 短之波長且因此具有比 λ_1 高之能量。儘管上轉換之準確

物理機制對本發明而言很關鍵，但出於討論及描述的目的，提供以下解釋。

在圖7A之情況中，當波長 λ_1 與介電材料核心相互作用時，有三個單獨的過程來充分理解涉及三價稀土離子之上轉換過程。該三個過程係：

1) 激發態吸收，藉此兩個光子相繼由同一離子吸收以激發並處於一或多個能態；

2) 能量傳遞上轉換，其係自一個離子至另一個已處於激發態之離子的激發傳遞；及

3) 多光子之協作過程，其中處於激發態之兩個相鄰離子共同地自虛態發射。

無論所選離子與主體晶格之間存在該等過程中的哪一者，最終的結果係光子能量大於自用於上轉換過程之主體晶格所發射之激發能量。

因此，經激活之特定離子(無論其係摻雜劑離子還是晶格之主體離子，例如在氧化釹中)將經選擇而覆蓋於所處理之主體材料上，以便電介質核心中之摻雜劑離子或主體離子提供可由NIR源抽運以產生所得發射 λ_2 之離子能態。

在本發明之一個實施例中，上轉換器電介質核心之材料可包括多種介電材料，如上文所述。在本發明各個實施例中，上轉換器電介質核心更特定而言包括鑷系元素摻雜之氧化物材料。鑷系元素包括鑷(La)、鈾(Ce)、鐮(Pr)、釹(Nd)、鉅(Pm)、釷(Sm)、鎔(Eu)、釷(Gd)、錒(Tb)、鐿(Dy)、釹(Ho)、鐶(Er)、錒(Tm)、鐿(Yb)及鑷(Lu)。其他

適宜電介質核心材料包括非鐳系元素，例如釔(Y，原子序號39)及釷(Sc)。因此，適宜電介質核心材料包括 Y_2O_3 、 Y_2O_2S 、 $NaYF_4$ 、 $NaYbF_4$ 、Na摻雜之 YbF_3 、YAG、YAP、 Nd_2O_3 、 LaF_3 、 $LaCl_3$ 、 La_2O_3 、 TiO_2 、 $LuPO_4$ 、 YVO_4 、 YbF_3 、 YF_3 、或 SiO_2 。該等電介質核心可摻雜有Er、Eu、Yb、Tm、Nd、Tb、Ce、Y、U、Pr、La、Gd及其他稀土物質或其組合。

鐳系元素通常以三價陽離子存在，在此情況下其電子組態為(Xe) $4f^n$ ，其中n在1 (Ce^{3+})至14 (Lu^{3+})之間變化。f-流形(f-manifold)內的躍遷決定了鐳系元素離子之許多光學-物理性質，例如長時間發光及窄吸收及發射線。f電子經充滿的5s及5p軌道屏蔽而免受外部干擾，由此獲得線狀光譜。f-f電子躍遷係LaPorte禁止的，此產生在微秒至毫秒範圍內之長激發態壽命。

因此，在本發明中經摻雜材料之實例包括氧化物(例如氧化釔及氧化釷及氧化鋁)以及鈉釔氟化物及奈米結晶鈣鈦礦及石榴石，例如釔鋁石榴石(YAG)及釔鋁鈣鈦礦(YAP)。在該等材料中，該等材料中的一些但非全部材料需要摻雜來提高上轉換效率。在本發明各個實施例中，主體奈米晶體摻雜有上文所給出之彼等鐳系元素之三價稀土鐳系元素離子。

更特定而言，在本發明各個實施例中，成對引入該等摻雜劑以使得在主體晶體中獲得更多能態。該等能態之激活及抽運嚴格遵守上文所討論之原理。在本發明中，摻雜濃

度可在大概每個進入主體晶格之離子0.2%至20%之範圍內或以重量或mol%變化表示。該等材料中特定頻帶之上、下轉換過程的效率可藉由所摻雜百分數來調變以誘導及增強目標發射。儘管並不限於鐳系元素摻雜之轉換器，但其可使用以下mol%摻雜劑組成：5% Er、10% Yb、0.2% Tm+ 3% Yb、及1% Er+10% Yb。

奈米晶體之尺寸亦將對上轉換過程之效率產生影響，此乃因較大的奈米晶體將具有更多的位點將摻雜劑離子納入主體晶格中，因此使得從相同經摻雜主體所獲得之發射多於在奈米晶體較小之情況下所獲得之發射。儘管以上所列出之摻雜劑百分數並非硬性地固定，但該等數量提供獲得本發明之特定電介質核心材料將使用的典型百分數之基本教示。

此外，在本發明之一個實施例中，該等主體晶體(例如，氧化釹)中的一些可不需要用以促使上轉換之特定摻雜，此在Nd₂O₃利用587 nm之激發波長在372 nm、402 nm及468 nm處產生發射之一個實例中可觀察到。參見Que, W等人 Journal of Applied Physics 2001, 第90卷, 第4865頁, 其整體內容以引用的方式併入本文中。在本發明之一個實施例中，氧化釹經Yb³⁺摻雜將藉助利用較低能量Yb³⁺激活劑使Nd³⁺離子敏感化來增強上轉換。

在本發明之一個實施例中，電介質核心經(例如)金屬殼塗覆以增強電子-聲子耦合並藉此增加上轉換效率，如上文所討論。在本發明之另一實施例中，該殼可包括SiO₂及/

或 TiO_2 塗層，且在一個實施例中，此塗層塗覆於經摻雜 Y_2O_3 上轉換奈米粒子上，以在一些情況中相對於未塗覆之奈米晶體藉此增加上轉換效率。此外，在本發明之一個實施例中，塗層可為聚合物。在一個實施例中，此塗層提供於 $\text{NaYF}_4:\text{Ln}/\text{NaYF}_4$ 電介質核心上。相對於未經塗覆之上轉換器，該等塗層可增加上轉換效率。類似地，相對於未經塗覆之下轉換器，此一塗層可增加下轉換效率。

在本發明之另一實施例中，未經摻雜之主體晶格(例如， Y_2O_3)奈米晶體之聲子模態係藉由(例如)4個不同厚度的 Au、Ag、Pt 及 Pd 殼來調變。在本發明各個實施例中，作為上轉換奈米晶體之上轉換器電介質核心及殼系統包括 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ln}$ 及 NaYF_4 殼、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ln}$ 以及 Au(Ag,Pt) 殼、 $\text{NaYF}_4:\text{Ln}$ 以及 Y_2O_3 殼、 $\text{NaYF}_4:\text{Ln}$ 以及 Au(Ag,Pt) 殼。在此系統中，核心直徑及金屬塗層之殼外徑/內徑可設定為預期可微調成電漿模態重疊之尺寸。

在下文所討論之其他實施例中，電介質內部可存在金屬塗層或金屬結構且金屬結構與介電結構之相對位置可增強電漿子共振。該等結構連同內部之金屬結構可稱為金屬核心上轉換器或金屬核心下轉換器。由於在核心電介質上利用與殼塗層相比具有經改良表面形態之金屬奈米粒子，因此金屬核心技術用於能量轉換係有用的。內部核心金屬能量轉換器中之金屬或金屬合金可經選擇以對其電漿活性進行微調。該等結構連同外部之金屬結構可稱為核心上轉換器或核心下轉換器。

圖 7C 係用於形成 Ln 摻雜之 Y_2O_3 核心以及 Au 殼之製程及所得 Ln 摻雜之 Y_2O_3 核心以及 Au 殼之示意性圖解。產生具有金屬殼之亞 10 nm Ln 摻雜之 Y_2O_3 奈米粒子之一個例示性方法可藉助多元醇方法來達成。參見 Bazzi, R. 等人 *Journal of Luminescence*, 2003, 102-103, 445-450, 其整體內容以引用的方式併入本文中。在此方法中, 將氯化釷六水合物及鑷系元素氯化物六水合物以適宜之陽離子濃度比例組合, 與二乙二醇形成懸浮液 (0.2 mol 氯化物/升 DEG)。向此懸浮液中添加 NaOH 溶液及水 (分別為 0.2 mol/L 及 2 mol/L)。將懸浮液在溶劑冷凝/回流裝置中加熱至 140°C 並持續 1 小時之時間。1 小時加熱結束後, 溶液變得透明且出現期望奈米粒子之晶核形成。然後使溫度升至 180°C 並使溶液沸騰/回流 4 小時, 獲得 Y_2O_3 :Ln 奈米粒子。然後將此溶液針對水進行透析以使奈米粒子沉澱, 或將溶劑蒸餾掉並將添加過量水以使奈米粒子沉澱。藉助離心收集奈米粒子並在真空中乾燥。

然後將經乾燥奈米粒子於 900°C 下煅燒 2 小時以獲得單相立方 Y_2O_3 奈米晶體, 其中鑷系元素摻雜劑均等地分佈於 Y_2O_3 奈米晶體中。此方法可經改變以允許在加壓環境中合成, 藉此允許立方相之完備表現, 允許較短煅燒時間及較低溫度, 由此產生較少的奈米粒子結塊及尺寸生長。

然後利用音波將奈米晶體重新懸浮於甲苯中並用存於甲苯中之硫代乙酸 2-三乙氧基甲矽烷基-1-乙基酯 (300 mM) 處理。在真空中去除反應混合物之揮發性組份並將剩餘殘餘

物重新懸浮於甲苯中並利用NaSMe處理。再次在真空中去除反應混合物之揮發性組份並將剩餘殘餘物藉助重新沉澱、離心來純化，並乾燥。然後將硫醇封端、表面經修飾之奈米晶體重新懸浮於存於甲苯中之0.1 M DDAB(二(十二烷基)溴化銨)中並添加存於十二烷基胺中之經塗覆膠狀金奈米粒子(直徑約1 nm)之溶液(根據Jana等人 J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 14280-14281製備，其整體內容以引用的方式併入本文中)。然後使金殼完備，並藉助添加AuCl₃及十二烷基胺在還原當量之四丁基硼氫化銨之存在下生長至適宜殼厚度。然後可添加硫醇封端之有機酸以增加水溶解性及使金金屬殼完備，在水之存在下藉助萃取或透析可分離出Ln摻雜之Y₂O₃奈米粒子。

圖7D係用於形成Ln摻雜之Y₂O₃核心以及NaYF₄殼之製程及所得Ln摻雜之Y₂O₃核心以及NaYF₄殼之示意性圖解。在本發明之此實施例中，Ln摻雜之Y₂O₃核心例如可用NaYF₄、Nd₂O₃、Ga₂O₃、LaF₃、未摻雜Y₂O₃、或其他低聲子模態介電材料使用二級多元醇方法隨後用甲矽烷基保護核心奈米晶體來形成殼。已展示，低聲子模態主體晶格(例如Y₂O₃、NaYF₄等)可用於幫助上轉換過程。此已歸因於電子-聲子耦合至低聲子模態之性質及消除主體晶格/離子晶體內之非輻射衰變過程。因此，在本發明之一個實施例中，電介質核心材料係由低模態聲子主體晶格(例如Y₂O₃、NaYF₄、Nd₂O₃、LaF₃、LaCl₃、La₂O₃、TiO₂、SiO₂等)構成。

利用音波將經乾燥之 Y_2O_3 奈米粒子重新懸浮於甲苯中並用存於甲苯中之2-三乙氧基甲矽烷基-1-丙酸苄基酯(300 mM)處理。在真空下去除反應混合物之揮發性組份並將剩餘殘餘物重新懸浮於甲苯中並在足夠的覆蓋物下進行處理。再次在真空中去除反應混合物之揮發性組份並將剩餘殘餘物藉助重新沉澱、離心來純化，並乾燥。然後將羧基封端、表面經修飾之奈米晶體重新懸浮於存於DEG中之氟化鈉溶液中，並與硝酸鈮六水合物一起於室溫下攪拌12小時來處理(針對 $NaYF_4$ 實例)。然後使反應混合物升至 $180^\circ C$ 並持續2小時以藉助奧斯特瓦爾德成熟(Ostwald ripening)生長 $NaYF_4$ 殼。藉助重新沉澱對奈米粒子進行純化，如先前所述。然後可添加有機酸封端之聚合物、聚乙二醇、聚伸乙炔基亞胺、或其他FDA批准的生物可利用聚合物以增加水溶解性及完備 $NaYF_4$ 殼，Ln摻雜之 Y_2O_3 奈米粒子可重新懸浮於水中用於醫藥用途。

在本發明各個實施例中，上轉換器電介質核心可經硫醇封端矽烷塗覆以圍繞核心提供反應性類似於 Y_2O_3 之 SiO_2 塗層。然後將該等硫醇化奈米粒子暴露於結合至奈米粒子表面之膠狀Au(1-2 nm)，並同時添加 $HAuCl_4$ 及還原劑，奧斯特瓦爾德成熟使Au表面融合成指定厚度之均勻殼。可藉由使用經偶合之三辛基膦-油酸胺、聚乙二醇及聚伸乙基亞胺表面活性劑增強 $NaYF_4$ 及另外 CaF_2 晶格溶解性。該等表面活性劑利用官能頭基結合至奈米粒子表面且可溶於有機溶劑或水性溶劑中以允許奈米粒子之膠狀懸浮液。

在本發明之一個實施例中，使用此方法來合成 $Y_2O_3:Ln$ 以及 $NaYF_4$ 殼、 $Y_2O_3:Ln$ 以及 $Au(Ag,Pt)$ 殼、 $NaYF_4:Ln$ 以及 Y_2O_3 殼、 $NaYF_4:Ln$ 以及 $Au(Ag,Pt)$ 殼之上轉換核心-殼奈米粒子，其中核心及殼直徑在2至20 nm之間變化。在該等材料系統中，核心-殼直徑之微調比率可允許電漿-聲子共振，此將放大NIR光之吸收及/或上轉換發射。在該等材料系統中，核心及殼直徑之控制係確定尺寸依賴性效應及隨後微調電漿-聲子共振之一個因素。

在本發明之一個實施例中，使用此方法來合成新穎混合核心-殼材料，該等材料可包括經各種Ln系元素金屬摻雜之半導體 Y_2O_3 及 $NaYF_4$ 核心，其已展示具有高上轉換效率。該等經摻雜之 Y_2O_3 及 $NaYF_4$ 核心將具有 $Au(Ag, Pt, Pd)$ 或未摻雜之 Y_2O_3 及 $NaYF_4$ 基質之殼，該等殼具有增強或微調在上轉換過程中能量傳遞所需的聲子模態之潛力。可藉由(例如)添加硫醇化有機物(Au 殼)、有機鏈三乙醇矽烷(Y_2O_3 殼)及三辛基膦-油酸胺($NaYF_4$ 殼)增強溶解性。所有核心-殼奈米粒子可利用添加三精胺酸肽、聚乙二醇及聚伸乙基亞胺表面活性劑進一步溶解成膠狀懸浮液。

在本發明之一個實施例中，使用稀土(RE)前體(例如氯化物、硝酸鹽、醇鹽)製備該等材料之小奈米晶體，該等前體與規定量之水在高沸點多元醇(例如，二乙二醇)溶劑中混合。醇之脫水性質及溶液之高溫促進用於形成氧化物粒子之非水環境，此與氫氧化物粒子之情況相反。可使用之其他溶劑包括：乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二

醇、三丙二醇等(藉此提供具有不同沸點之溶劑)。借助該等程序，期望經Au、Ag、Pt、Pd(或其組合)層塗覆之亞5 nm奈米晶體。圖8圖解說明一種該經塗覆之亞5 nm奈米晶體。

因此，該等奈米晶體及其他電介質核心元件之合成可按照以下所闡述之方法。

具體而言，形成氧化釷奈米晶體之一種方法係獲得呈鹽形式之釷及稀土離子之前體，較佳呈氯化物鹽之六水合物形式，其可比非六水合物形式更易溶。然後將該等鹽以下文所列出之準確莫耳比組合，以產生存於高沸點多元醇溶劑中之含氧化釷溶液，同時添加準確比例之覆蓋物。以0.2莫耳/升之初始陽離子濃度與氫氧化鈉水溶液混合(每升反應溶液0.2莫耳/升氫氧化鈉；2莫耳H₂O/升溶液)。將該等前體一起添加於多元醇溶劑中，於140°C下攪拌1小時。該等鹽完全溶解之後，使溶液在180°C下回流並加熱4小時。然後將反應冷卻至室溫，獲得稀土摻雜之氧化釷奈米晶體之透明膠狀懸浮液。然後可使用下文所闡述之方法製備金屬殼。

可使用類似方法來製備上文所闡述之其他上轉換材料，例如用於製備以下材料

- 1) 2%釷及8%鎳摻雜之氧化釷之奈米粒子，
- 2) 鎳及鎳摻雜之氧化釷，及
- 3) 稀土三價離子摻雜於氧化釷奈米晶體中之任一組合。

圖9A-9D展示本發明轉換器結構之各實施例中的一些實施例，其可設計成：(a)一種包括結合至金屬(金)奈米粒子之上轉換器(UC)分子的結構；(b)一種包括經金屬奈米粒子覆蓋之含UC奈米粒子的結構；(c)一種經含UC奈米帽覆蓋之金屬奈米粒子；(d)一種經金屬奈米帽覆蓋之含UC奈米粒子；(e)一種經UC奈米殼覆蓋之金屬奈米粒子；(f)一種經金屬奈米殼覆蓋之含UC奈米粒子；(g)一種經金屬奈米殼及保護性塗層覆蓋之含UC奈米粒子。

因此，圖9A代表電介質核心附加有殼之本發明實施例。殼可包括規定厚度之金屬層。金屬層可包括諸如鎳、金、鐵、銀、鈮、鉑及銅及其組合等材料。在電介質核心與外面的環境(作為外部電介質)間之金屬中可形成表面電漿之情況下，該殼起到電漿子殼之作用。該殼(如圖所示)並非完整的殼。本發明亦可接受部分金屬殼或各種厚度之金屬殼。

圖9B展示在金屬與UC材料之間具有介電層之轉換結構之再其他實施例。

圖9C展示具有上轉換(UC)材料之電漿活性奈米結構之仍其他實施例，其設計成：(a)金屬奈米粒子；(b)經金屬奈米帽覆蓋之UC奈米粒子核心；(c)覆蓋UC球形核心之球形金屬奈米殼；(d)覆蓋UC球形核心之扁圓形金屬奈米殼；(e)經UC奈米殼覆蓋之金屬奈米粒子核心；(f)具有保護性塗層之金屬奈米殼；(g)覆蓋UC球形核心之多層金屬奈米殼；(h)多奈米粒子結構；(i)金屬奈米立方體及奈米三角

體/奈米棱柱；及(j)金屬圓柱體。

圖9D展示電漿活性奈米結構之再其他實施例，其具有上轉換材料以及可經設計之鏈接光活性(PA)分子。舉例而言，PA分子與UC材料或金屬表面之間之鏈接體的長度可經調整，以便其足夠長以允許PA分子被活化，並足夠短以允許來自UC之光的有效激發以有效地激發PA分子。圖9D展示(a)結合至UC奈米粒子之PA分子；(b)經金屬奈米粒子覆蓋之含UC材料的奈米粒子；(c)經UC材料奈米帽覆蓋之金屬奈米粒子；(D)經金屬奈米帽覆蓋之含UC材料的奈米粒子；(e)經UC材料奈米殼覆蓋之金屬奈米粒子；(f)經金屬奈米殼覆蓋之含UC材料的奈米粒子；(g)經金屬奈米殼及保護性塗層覆蓋之含UC材料的奈米粒子。

金奈米殼可使用闡述於Hirsch LR、Stafford RJ、Bankson JA、Serksen SR、Price RE、Hazle JD、Halas NJ、West JL (2003) *Nanoshell-mediated near infrared thermal therapy of tumors under MR Guidance*. Proc Natl Acad Sci 100:13549-13554(其整體內容以引用的方式併入本文中)中所闡述之方法來製備。此方法所使用之機制涉及晶核形成且然後金奈米粒子繞電介質核心相繼生長。金奈米粒子及晶種可使用Frens方法製備以生長金殼。然後將用於奈米殼之核心的介電奈米粒子(100 nm或以下)單分散於存於EtOH中之1% APTES溶液中。然後可使用Frens方法合成金「晶種」膠體，以經由甲矽烷基封端之胺基之分子鍵結使金沈積於奈米粒子之表面上。該「晶種」覆蓋胺

化奈米粒子表面，最初如同不連續金金屬層一樣，逐漸生長形成連續金殼。

在本發明其他實施例中，本發明之上轉換器結構可納入可在金屬(金)奈米粒子上形成奈米帽之材料(例如，生物相容聚合物)中。適宜凝膠或生物相容聚合物包括(但不限於)覆蓋於聚交酯(PLA)上之聚(酯)、聚乙交酯(PGA)、聚己內酯(PCL)、及其共聚物、以及PHB-PHV類型之聚(羥基烷酸酯)、額外的聚(酯)、天然聚合物(尤其經修飾之聚(糖)，例如澱粉、纖維素及殼聚糖)、聚環氧乙烷、聚(醚)(酯)嵌段共聚物、及乙烯乙酸乙烯酯共聚物。

氧化釹係新穎介電奈米結構材料，其亦可藉由使用上文針對氧化釹奈米晶體製備所闡述之相同多元醇方法來合成。預期經摻雜之氧化釹亦展示上轉換過程。氧化釹作為主體結構具有比所有其他經氧化物覆蓋材料為低之光學聲子模態。聲子之較低頻率可最好的適於離子間之電子傳遞。通常，聲子模態在晶格中振動，其頻率取決於晶格結構及材料。由上轉換(有效地原子發射)所釋放之能量藉助光子進行傳輸。借助光子，能量可經由Forster、Dexter、或光子捕獲途徑進行傳遞。同時，對於電洞及電子而言，能量傳遞之一種機制係電荷隧穿。對於光子而言，較低聲子模態通常展示較少相消干涉，藉此更適用於上轉換發射。因此，在本發明之一個實施例中，預期氧化釹之較低能量聲子模態提供在氧化釹之內部摻雜劑之間出現之較強電子聲子耦合傳遞。氧化釹亦已展示與氧化釹同樣低之毒

性效應。

因此，本發明之上轉換發射體涉及將使其用於各種光電轉換應用之多種可組態結構及材料。此外，本文所產闡述用於上轉換之許多電介質核心亦展示下轉換性質。

通常，上轉換過程通常需要一或多種稀土摻雜劑(例如 Er、Eu、Yb、Tm、Nd、Tb、Ce、Y、U、Pr、La、Gd 及其他稀土物質或其組合)，其摻雜於包括以下中之至少一者之介電晶體(任一尺寸 >0.1 nm)中：Y₂O₃、Y₂O₂S、NaYF₄、NaYbF₄、YAG、YAP、Nd₂O₃、LaF₃、LaCl₃、La₂O₃、TiO₂、LuPO₄、YVO₄、YbF₃、YF₃、Na 摻雜之 YbF₃、或 SiO₂，其中入射輻射之波長長於來自晶體之發射輻射之波長。所發射波長完全取決於所選摻雜劑離子及其在主體晶體中之相關聯及相對濃度。對於 Y₂O₃ 主體晶體中之上轉換之實例而言，為達成藍色發射(約 450-480 nm)，可合成 [Y₂O₃；Yb (3%)，Tm (0.2%)]，其中 Yb 及 Tm 係就 Y 原子為 100% 而言摻雜於晶體中之百分數。同樣，典型綠色上轉換材料係 [Y₂O₃；Yb (5%)，Ho (1%)] 及 [Y₂O₃；Yb (2%)，Er (1%)]，典型紅色上轉換材料係 [Y₂O₃；Yb (10%)，Er (1%)] 及 [Y₂O₃；Yb (5%)，Eu (1%)]。

在本發明中可在 Tm³⁺ 摻雜之氟鋁酸鹽玻璃中對波長為約 650 nm 之紅光進行上轉換以用以產生藍光。在此系統中，藍光由兩個發射帶組成；一個在 450 nm 處，其歸因於 1D₂→3H₄ 躍遷，在 475 nm 處之另一發射帶歸因於 1G₄→3H₆ 躍遷。對於 Tm³⁺ 濃度為 0.2 mol% 或更高之玻璃而

言，可出現降低上轉換效率之交叉弛豫過程。藉由本發明之光電轉換元件仍可使用藍光之發射(儘管並非最佳的)來產生電，而在沒有上轉換之情況下，紅光或紅外光或者低帶隙光當吸收於光電轉換元件中後將僅產生廢熱。

當在近紅外(NIR)中激發時，已在存於氟仿中之 $\text{LuPO}_4:\text{Yb}^{3+}$ ， Tm^{3+} 及 $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$ 奈米晶體光學透明膠狀溶液中觀察到可見光之發射。藉由其他材料，在975 nm處之激發已展示產生在藍色、綠色或紅色光譜區域中之可見發光。

碲及鍍氧化物(亞碲酸鹽及鍍酸鹽)亦係適宜的上轉換器。該等玻璃可摻雜有(例如) Tm 、 Yb 、 Ho 、 Er 、 Pr 。 Yb^{3+} 摻雜之 BaZrO_3 亦適用於上轉換。 Er^{3+} 及/或 Tm^{3+} 摻雜亦適用於調整發射波長。

在另一實施例中，已報告藉由Morss方法製備之 $\text{Nd}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 及 Nd^{3+} ， $\text{Yb}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 多晶粉末試樣係上轉換器且適用於本發明。觀察該等在785 nm輻照下展示接近538 nm(綠色)、603 nm(橙色)及675 nm(紅色)之上轉換發射之材料且將其分別指定為 $4\text{G}7/2 \rightarrow 4\text{I}9/2$ 、 $(4\text{G}7/2 \rightarrow 4\text{I}11/2; 4\text{G}5/2 \rightarrow 4\text{I}9/2)$ 及 $(4\text{G}7/2 \rightarrow 4\text{I}13/2; 4\text{G}5/2 \rightarrow 4\text{I}11/2)$ 。

在另一實施例中，已報告 Nd^{3+} 及 Ho^{3+} 共摻雜之基於 ZrF_4 氟化物玻璃在800 nm激發下係上轉換器且適用於本發明。在 ZrF_4 氟化物玻璃之上轉換發光中，綠色發射看起來極為強，且藍色及紅色發射強度極弱。

在另一實施例中，已報告 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共摻雜之 TeO_2 -

$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{Li}$ 、 Na 、 K) 玻璃係上轉換器且適用於本發明。該等材料在 977 nm 激發下展示以 476 nm 為中心之強藍色上轉換發射以及在 650 nm 下之弱紅色發射。再一次，藉由本發明之光電轉換元件仍可使用藍光之發射(儘管並非最佳的)來產生電，而在沒有上轉換之情況下，紅光或紅外光或者低帶隙光當吸收於光電轉換元件中後將僅產生廢熱。

在另一實施例中報告，在蒽或 9,10-二苯基蒽之存在下 $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$ ($\text{dmb}=4,4'$ -二甲基-2,2'-聯吡啶)中之金屬-至-配體電荷傳遞 (MLCT) 躍遷係上轉換且適用於本發明。已報告在低激發能量下之三重態-三重態毀滅產生經上轉換之單重態螢光。具體而言，9,10-二苯基蒽 (DPA)(經取代蒽)展示較高上轉換效率。

轉換器結構：

本發明各實施例中使用各種上及/或下轉換材料(或上及下轉換器之混合物)以產生特定波長或光譜之光，該光極適於自光學耦合至轉換膜 20 之一或多個光電轉換元件產生電。在各個實施例中，上及下轉換器之混合物可包括第一複數個粒子，其受到輻射源之第一輻射能輻射時以高於該第一輻射能的能量輻射。在各個實施例中，上及下轉換器之混合物可包括第二複數個粒子，其受到輻射源之第二輻射能輻射時以低於該第二輻射能的能量輻射。

此外，該第一及第二輻射能不需要係(但可為)相同波長之能量。在第一及第二輻射能具有不同波長之情況下，能

量轉換器件可包括串聯式轉換器件，其中該等轉換器件中之相應者經設計以自不同波長產生電。

因此，在本發明之一個實施例中，提供用於產生更易於由轉換元件10轉換之能量之光的轉換系統。系統包括一或多個奈米粒子，其構造為當暴露於第一波長 λ_1 之輻射時產生能量高於或低於第一波長 λ_1 之第二波長 λ_2 的輻射。系統包括封包至少一部分奈米粒子之金屬殼。在本發明之一個實施例中，金屬殼之徑向尺寸設定值可使得金屬殼中之表面電漿子共振在與第一波長 λ_1 或第二波長 λ_2 具有譜重疊的頻率下發生。

在另一實施例中，本發明提供奈米粒子結構，其包括亞10 nm電介質核心及封包至少一部分奈米粒子之金屬殼。電介質核心包括 Y_2O_3 、 $NaYF_4$ 、YAG、YAP、或 Nd_2O_3 中之至少一者。在某些實施例中，該等奈米粒子結構可在金屬殼中展示表面電漿子共振以增強光自第一波長 λ_1 至第二波長 λ_2 之上轉換。

如上文所闡述，殼尤其經設計具有層厚度以藉助電漿增強來增強光子上轉換過程。將殼厚度「微調」至在吸收過程中可使殼中電漿子(即，電子振盪)在與目標入射光之吸收帶具有譜重疊之頻率下發生共振之尺寸。因此，若欲由NIR光(例如以約1000 nm為中心之NIR光)刺激上轉換，則殼厚度被「微調」至可使電漿子共振亦在1000 nm頻率下(或當電漿子共振通常在該等波長下之寬廣範圍時在其鄰域中)發生之厚度。

此一電漿子共振殼可由許多過渡金屬構成，其包括(但不限於)金、銀、鉑、鈮、鎳、鈦、銻、銅、及鈷。當形成金奈米殼時，所推薦以與980 nm光共振之厚度為約3.5 nm環繞80 nm上轉換核心，如由擴展之Mie理論計算所反映。(參見Jain等人，Nanolett. 2007, 7(9), 2854，其整體內容以引用的方式併入本文中。)圖7A-1係自Jain等人複製且圖解說明本發明「微調」金屬殼以與激發及/或發射輻射波長光譜重疊之能力。使頻率匹配或對其進行微調之能力提供僅電介質核心將不會呈現之吸收增強。

在本發明之一個實施例中，金屬殼之厚度係根據電介質核心中特定摻雜劑離子之吸收頻率(或在一些情況下發射頻率)來設定以增強經上轉換光之發射過程的總效率。因此，殼之厚度在一個實例中可視為增強 λ_1 之吸收之工具，且在另一情況下可視為增強 λ_2 之發射之工具，或在其他情況下可視為組合增強總體轉換過程之增強特徵。

此外，電漿-聲子耦合可藉助將頻帶微調至非共振之程度用於降低共振頻率。此可用於優化共振能量傳遞過程用於將核心-殼奈米粒子偶合至敏感發色團或藥物靶標之目的。因此，當接收者在殼外部時，該接收者將接收與沒有該結構之殼相比經上述電漿子效應增強之光 λ_2 。

因此，利用本發明之上轉換器或下轉換器結構，電漿子效應係有利的。只要使用適宜奈米結構、奈米級尺寸、金屬類型，電漿子效應可於整個電磁區域中發生。電漿子效應可能在電磁波譜之寬範圍內，從 γ 射線及X射線至紫外、

可見、紅外、微波及射頻能量。然而，出於實用的原因，對於金屬結構(例如銀及金奈米粒子)而言，使用可見及NIR光，此乃因銀及金之電漿子共振分別發生於可見及NIR區域中。

在各個實施例中，本發明之轉換器結構包括釹及鐿摻雜之氧化釷、鎔及鐿摻雜之氧化釷、及稀土三價離子摻雜於氧化釹奈米晶體中之任一組合之奈米粒子。組合物釹及鐿之雙重摻雜之氧化釷以及雙重摻雜之鎔及鐿對於氧化釷主體晶格而言係新穎的，儘管該等雙重摻雜系統已在其他主體晶格(例如YAG)中發揮作用。

該等雙重摻雜之鐳系元素玻璃已在主體材料上展示有效上轉換，且藉此可提供奈米級的新穎上轉換器結構。本發明之該等氧化釷奈米結構提供許多優點。產生奈米級氧化釷之小規模合成方法對於氧化釷而言比YAG更易於控制及生產。

在本發明之一個實施例中，雙重摻雜劑允許激發主體玻璃中之任一離子。舉例而言，藉由980 nm光之激發可激發鐿離子，在此情況下自鐿離子之一個激發態至另一摻雜劑之能量傳遞提供可見光譜區中之光的上轉換發射機制。

因此，本發明可使用多種上轉換及下轉換材料且另一選擇為使用不同上轉換材料之混合物及/或不同下轉換材料之混合物。該等轉換材料可包括量子點、半導體材料、閃爍及磷光體材料、展示X射線激發發光(XEOL)之材料、有機固體、金屬錯合物、無機固體、晶體、稀土材料(鐳系

元素)、聚合物、閃爍體、磷光體材料等、及展示激子性質之材料。

實際上，在一個實例中，對於能量轉換，能量源並不需要為太陽。能量源可為輻射源(例如鈷60源)，其 γ 輻射轉換成用於光電轉換之可見光。其他源包括銫-137源、銥-192源、氬-85源、鐳-226源、及鋇-90源。此外，如上所提及，高能量輻射源可來自在電廠中發電之反應堆核心。

實際上，在另一實例中，對於能量轉換，能量源可為來自燃燒過程之輻射源(例如廢熱源)，其紅外輻射轉換成用於光電轉換之可見光。目前，驅動發電機之許多習用蒸汽機組使用燃燒器來提供能量以將水轉換成蒸汽。該等源之紅外輻射通常排放至環境中，而在此環境中必須使用空氣調節或其他方式來調節溫度。借助本發明，一部分輻射熱將被捕獲，轉換成可見類型之光並轉換成電能量。

因此，太陽能電池轉換中所遇到的第一個問題係太陽係一個寬光譜源，而基本半導體p-n接面係一種存在產生電子-電洞對之最佳能量(即，半導體帶隙)之器件。此呈現能量匹配問題，在此情況下大部分日光光譜並不能轉換成電能量。高於帶隙之較高能量的光產生電子電洞對，但過剩的能量被轉換成熱。低於帶隙之較低能量的光不會被轉換且僅導致太陽能電池轉換材料被加熱。而且，所產生之熱降低太陽能電池之效率。特別地，在日光被聚集之方法中或若沒有現用途徑來冷卻太陽能電池總成，由於廢熱降低之效率將影響太陽能電池效能。

如上所展示，對於矽太陽能電池總成而言，由於單晶矽之能帶結構具有1.21 eV之帶隙(其對應於波長 $\lambda=950$ nm)，因此具有最高靈敏性。另一方面，矽太陽能電池總成實際上對紫外($\lambda<400$ nm)無響應，即，矽不能有效地轉換此紫外光。

如上所提及，Naum等人在美國專利申請公開案第2009/0156786號闡述透明光轉換膜，其包括添加磷光體材料以增加將入射日光轉換成電之總體效率。特定而言，Naum等人關注了當日光到達地球時約6~8%的能量為紫外線之問題。紫外線所攜載之能量不能被太陽能電池以產生電能。而且，此能量可使太陽能電池總成降格並使其變熱，由此損壞總成並降低其效率。Naum等人使用透明磷光體粉末，其吸收在波長 $\lambda<400$ nm內之紫外線並重新輻射在波長範圍 $\lambda=500\sim780$ nm內之紅光，由此產生額外的電並增強太陽能電池總成之轉換效率。因此，Naum等人在其方法中使用單一類型之下轉換磷光體以將較高能量光轉換成較低能量光，該光更接近結晶矽電池將優先轉換之光。

甚至，在本發明之一個實施例中，奈米技術工程設計可允許廣泛程度之工程設計，以允許將奈米結構製成複雜光學組件，其光學傳遞功能可經調整以更緊密地匹配下伏光電轉換元件所需之光學輸入。

在本發明之一個實施例中，轉換材料及/或該等轉換材料之混合物應用於太陽能電池，該等太陽能電池納入其中例如呈現1000日光照度強度之日光集光器設備中。在本發

明之一個實施例中，該等轉換材料及/或該等轉換材料之混合物包括不需要如此高的能量通量以展示上轉換之上轉換器。該等更有效之轉換材料亦可應用於太陽能電池，且可納入或可不納入日光集光器設備中。無論採用何種途徑，當將日光之IR及/或NIR部分及/或可見部分轉換成對於太陽能電池轉換器自身之基礎能量更佳之光(即，更緊密地匹配下伏光電轉換元件所需之光學輸入)時，預期太陽能電池效率可增加至另一位準。

在本發明之一個實施例中，光轉換器件(例如轉換膜20)具有第一轉換器，該第一轉換器構造為當暴露於能量源時響應於跨越第一波長帶之能量吸收發射第一波長之光，且具有第二轉換器，該第二轉換器構造為當暴露於能量源時響應於跨越第二波長帶之能量吸收發射第二波長之光。

在此實施例中，能量轉換器件(例如轉換元件10)係經設計具有最佳激發波長之轉換器件，且第一波長及第二波長(由第一及第二轉換器產生)與最佳激發波長匹配。藉由匹配，由第一及第二轉換器所產生之光在最佳激發波長之 $\pm 20\%$ 以內、且更佳 $\pm 10\%$ 以內、且更佳 $\pm 5\%$ 以內、且更佳 $\pm 2\%$ 以內、且更佳 $\pm 1\%$ 以內。

在本發明之另一實施例中，光轉換器件(例如轉換膜20)具有第一轉換器，該第一轉換器構造為當暴露於能量源時響應於跨越第一波長帶之能量吸收發射第一波長之光，且具有第二轉換器，該第二轉換器構造為當暴露於能量源時響應於跨越第二波長帶之能量吸收發射第二波長之光。

在此實施例中，能量轉換器件(例如轉換元件10)包含多個轉換器件，其經設計具有相應最佳激發波長；且第一波長及第二波長與相應最佳激發波長匹配。藉由匹配，由第一及第二轉換器所產生之光在最佳激發波長之相應一者的 $\pm 20\%$ 以內、且更佳 $\pm 10\%$ 以內、且更佳 $\pm 5\%$ 以內、且更佳 $\pm 2\%$ 以內、且更佳 $\pm 1\%$ 以內。

此外，形成不同元素摻雜之晶體之奈米結構的能力及在轉換材料上形成金屬、半導體性及絕緣材料之受控殼之能力提供本發明之其他太陽能轉換器設計。隨著奈米結構技術之發展，電漿子殼(例如，Au殼)已展示增強光學吸收且進一步調整光學性質。

半導體量子點中之電子傾向於在接近帶隙之邊緣處躍遷。借助量子點，僅藉由調節點之尺寸來控制帶隙之尺寸。由於點之發射頻率取決於帶隙，因此可極為精確的控制點之輸出波長。實際上，可對點之帶隙進行微調，且因此指定其「顏色」輸出。

因此，在本發明之一個實施例中，不同尺寸量子點發射體之組合物(或不同下轉換器材料之組合物，其包括比量子點更適於轉換紫外光以更緊密地匹配下伏光電轉換元件所需之光學輸入之材料)將提供另一種可能的途徑以進一步改變奈米結構光-學組件之光學傳遞功能，以允許達成與下伏光電轉換器件更佳之日光匹配。

因此，根據本發明，當前奈米技術之進步使得奈米結構覆蓋之光學組件具有光學傳遞功能，其不僅係奈米結構之

實數與虛數折射率分量特性，而且亦係奈米結構發光特性之產物，該等奈米結構之類型、尺寸、殼結構及組合係可使日光光譜更緊密地「匹配」光-電轉換器件之工程設計參數。此工程設計能力提供對太陽能轉換器板之光學傳遞功能進行工程設計之可能性，以更有選擇性地將寬日光光譜轉化成在光電元件之帶隙下或接近其之能量。無論該等奈米結構覆蓋之光學組件係在用於屋頂安裝之不銹鋼板上之非晶Si太陽能電池的前面、在暴露於1000日光照度之單晶GaAs集光器單元的前面、還是在遠離陸地或外太空太陽能電池的前面，該等改良均適用。

如上文所闡述，在本發明之一個實施例中，殼(或其他結構)可經設計具有層厚度以藉助電漿增強來增強光子上轉換過程。將殼厚度(或其他物理特性)「微調」至在吸收過程中可使殼中電漿(即，電子振盪)在與目標吸收帶具有譜重疊之頻率下發生共振之尺寸。因此，若藉由NIR或IR光刺激上轉換，則殼之厚度「微調」成使電漿子共振在該等NIR或IR波長下共振之厚度。

在本發明之一個實施例中，金屬結構可為合金，例如Au:Ag合金。合金含量可經設定以調節表面電漿子共振之頻率。在本發明之一個實施例中，金屬結構可為合金，例如Pt:Ag合金。合金含量可經設定以調節表面電漿子共振之頻率。在本發明之一個實施例中，金屬結構可為合金，例如Pt:Au合金。合金含量可經設定以調節表面電漿子共振之頻率。

在本發明之一個實施例中，奈米粒子可為兩種或兩種以上材料之合金。在此實施例中，合金可具有兩種或兩種以上材料之組成，該組成值設定為可使合金在第一波長 λ_1 下之激發在第二波長 λ_2 下產生發射。在本發明之一個實施例中，奈米粒子可為硫化鋅與硒化鋅合金。在本發明之一個實施例中，奈米粒子可為硫化鋅與硫化鎘合金。

在本發明之一個實施例中，硫化鋅與硒化鋅奈米粒子合金殼具有經設定以提供預定表面電漿子共振之合金含量。在本發明之一個實施例中，硫化鋅與硫化鎘奈米粒子合金殼具有經設定以提供預定表面電漿子共振之合金含量。

產生適用於本發明之奈米粒子及奈米粒子合金之一些技術闡述於以下文獻中，其所有均以其整體引用的方式併入本文中：美國專利第 7,645,318 號；第 7,615,169 號；第 7,468,146 號；第 7,501,092 號；美國專利申請公開案第 2009/0315446 號；第 2008/0277270 號；第 2008/0277267 號；第 2008/0277268 號；及 WO 2009/133138。

在本發明之一個實施例中，奈米粒子可為電介質或半導體，其構造為可產生上轉換或下轉換波長 λ_2 。在本發明之一個實施例中，奈米粒子可包括多種電介質或半導體，其分別構造為以不同於 λ_2 之波長發射，該等波長可能(例如)對應於級聯式或串聯式太陽能電池結構中之相應電池。在本發明之一個實施例中，納入分佈於介質中之奈米粒子混合物中可包括具有不同電介質或半導體之多個奈米粒子。

在本發明之一個實施例中，金屬殼之厚度係根據電介質

核心中特定摻雜劑離子之吸收頻率(或在一些情況下發射頻率)來設定以增強經下轉換或上轉換光之發射過程的總效率。因此，殼之厚度在一個實例中可視為增強 λ_1 之吸收之工具，且在另一情況下可視為增強 λ_2 之發射之工具，或在其他情況下可視為組合增強總體淨過程之增強特徵。

此外，電漿-聲子耦合可藉助將頻帶微調至非共振之程度用於降低共振頻率。

各種金屬結構之電漿性質(其在此項技術中已經研究且適用於本發明)包括球形之金屬奈米殼[S. J. Norton及T. Vo-Dinh, 「*Plasmonic Resonances of Nanoshells of Spheroidal Shape*」, *IEEE Trans. Nanotechnology*, 6, 627-638 (2007)]、扁圓形金屬奈米球[S. J. Norton, T. Vo-Dinh, 「*Spectral bounds on plasmon resonances for Ag and Au prolate and oblate nanospheroids*」, *J. Nanophotonics*, 2, 029501 (2008)]、金屬奈米球之線性鏈[S. J. Norton及T. Vo-Dinh, 「*Optical response of linear chains of metal nanospheres and nanospheroids*」, *J. Opt. Soc. Amer.*, 25, 2767 (2008)]、金奈米星[C.G. Khoury及T. Vo-Dinh, 「*Gold Nanostars for Surface-Enhanced Raman Scattering : Synthesis, Characterization and Applications*」, *J. Phys. Chem C*, 112, 18849-18859 (2008)]、奈米殼二聚體[C.G. Khoury, S.J. Norton, T. Vo-Dinh, 「*Plasmonics of 3-D Nanoshell Dimers Using Multipole Expansion and Finite Element Method*」, *ACS Nano*, 3, 2776-2788 (2009)]、及多

層金屬奈米殼 [S.J. Norton, T. Vo-Dinh, 「*Plasmonics enhancement of a luminescent or Raman-active layer in a multilayered metallic nanoshell*」, *Applied Optics*, 48, 5040-5049 (2009)]。此段落中以上所提及參考文獻中每一者之整體內容以引用的方式併入本文中。在本發明之各個實施例中，此申請案中所討論之多層金屬奈米殼具有以電磁方式增強兩個光譜區域之潛在能力。因此，本發明之金屬結構可用於上轉換模式中以增強在波長 λ_1 下之激發及在波長 λ_2 下之發射。此特徵亦可用於下轉換中以主要增強在波長 λ_2 下之發射並潛在地增強在波長 λ_1 下之激發。

在本發明之各個實施例中，該等金屬結構包括由(例如)金屬、或經摻雜玻璃或經摻雜半導體製成之導電材料。該等導電材料可呈純或幾乎純元素金屬、該等元素金屬之合金、或導電材料層等形式，而與組成成分無關。導電材料可(如上文所提及)包括非金屬材料作為次要組份，其納入量不會使複合材料絕緣。

類似地，在本發明各個實施例中，上或下轉換材料可包括電介質、玻璃或半導體中之至少一者。上或下轉換材料可包括兩種或兩種以上介電材料之合金、兩種或兩種以上玻璃之合金、或兩種或兩種以上半導體之合金。

在一個實施例中，轉換器之混合物可包括構造為可響應於紫外光之吸收發射第一波長之第一材料及響應於近紅外或紅外光之吸收發射第二波長之第二材料。第二波長可實質上與第一波長具有相同顏色。轉換器之混合物可包括第

三材料，其構造為可響應於紫外光之吸收發射第三波長。第三波長可不同於第一波長及第二波長或具有與第一波長及第二波長相同之顏色。另一選擇或此外，轉換器之混合物可包括第三材料，其構造為可響應於紅外光之吸收發射第三波長。第三波長可不同於第一波長及第二波長或具有與第一波長及第二波長相同之顏色。

轉換器可為介電上轉換器，其包括以下中之至少一者： Y_2O_3 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 NaYF_4 、 NaYbF_4 、YAG、YAP、 Nd_2O_3 、 LaF_3 、 LaCl_3 、 La_2O_3 、 TiO_2 、 LuPO_4 、 YVO_4 、 YbF_3 、 YF_3 、Na摻雜之 YbF_3 、或 SiO_2 或其合金或層。介電上轉換器之粒徑可在2-1000 nm、2- 100 nm、2-50 nm、2-20 nm、或2-10 nm中之至少一者之範圍內。介電上轉換器可包括以下摻雜劑中之至少一者：Er、Eu、Yb、Tm、Nd、Tb、Ce、Y、U、Pr、La、Gd及其他稀土物質，或其組合。摻雜劑之濃度可為0.01莫耳%-50莫耳%濃度。金屬結構可相對於介電上轉換器進行佈置，且金屬結構包括以下中之至少一者：Au、Ag、Cu、Ni、Pt、Pd、Co、Ru、Rh、Al、Ga，或其合金或層之組合。金屬結構可為包括以下中之至少一者之金屬殼：球形殼、扁球形殼、新月形殼、或多層殼。介電上轉換器可構造為當與NIR光相互作用時展示可見發射。

太陽能電池及能量轉換器：

在本發明中，使用上轉換器及下轉換器以捕獲更多太陽能利用以上所展示組態中之超奈米粒子執行轉換所達成

之強度及效力。

在本發明之一個實施例中，超奈米材料(例如，低於10 nm)可發磷光或螢光且能夠獲得日光光譜輸出之多個部分並使其與光電伏打PV電池輸入相匹配，而沒有散射及遮蔽效應。可達成自UV至綠光之高下轉換效率且超奈米材料可藉助適當摻雜微調成其他波長輸出。

此技術突破意義重大且可回溯相容並可適於不同技術之各種PV安裝面板，其包括結晶矽、多晶矽、非晶矽單界面(aSi (1x))、非晶矽雙界面(aSi (2x))、非晶矽三界面(aSi (3x))、CdTe及CIGS電池。

該等奈米轉換器可經表面處理以微調並進一步加強光輸出。經表面處理(或如上文所詳細討論經塗覆)之發磷光及螢光超奈米材料附加對顏色及強度之另一程度的控制。

包括本文所述之發磷光及螢光超奈米材料之本發明轉換模組可適用於跨越潛在最終用戶之光譜的多個入口點。特定而言，該等轉換模組可適用於住宅、商業及太陽能農場。

而且，該等轉換模組可用於混合照明應用用於住宅及商業用戶。自然日光連同習用電照明可轉換成用於室內空間之更亮的光或更適於人眼感知之光。在一個實施例中，在輸入處具有奈米粒子之光纖束可用於將日光光譜聚集成更適於白光照明之能量光譜，以藉此增強室內照明。圖10A係本發明光纖束之示意性圖解，其展示包括本發明轉換器之輸入轉換器區段。在一個實施例中，光纖路由至內部空

間(該空間可靠近或可不靠近窗)。在一個實施例中，該等光纖束可與棒或平面螢幕耦合以使光漫射用於內部空間之照明。

在本發明之一個態樣中，與將「純」日光引導至建築物中(在此情況中大量紅外光與可見光一起透射)相比，本發明之光纖束提供名義上無熱之光源。在此態樣中，本發明之光纖束相對於空氣調節成本提供較大能量節省。在本發明之一個實施例中，光源借助上文所討論之電漿子效應而具有提升之光強度輸出，且可供用於工作場所以及住宅區。此將有助於減輕電之淨成本。在一個實施例中，在內部空間內由本發明之光纖束所載運之光可使用簡單控制器進行調控及調變。圖10B係本發明光纖束之示意性圖解，其展示用以穩定光發射之控制器。在此實施例中，控制器可降低透射至內部空間之強度，以便組合之光源及光纖束在工作場所中具有穩定輸出或以便可視需要將照明位準調低。

在本發明之一個實施例中，太陽能面板(例如在屋頂上)可經製作以將發電及光纖光整束功能組合，以便在一個實施例中可製成完全整合之面板(包括能量轉換器及光轉換器)。圖10C係另一實施例之示意性圖解，其中光控制機構(包括例如旋轉匣)放置接近太陽能面板位準且包括多個孔口用於改變進入光纖束之光。圖10D係展示圖10C旋轉匣之側視圖的示意性圖解。在一個實施例中，控制器可控制下文所闡述旋轉匣之元件。

在一個實施例中，圖 10C 及 10D 之光控制機構放置處於能量轉換器或太陽能面板位準處。在一個實施例中，旋轉匣具有多個孔口，但可使用單一孔口及光學光區塊。每一孔口對光之顏色、強度或路徑進行改變，以引導經改變或未改變的紅光進入光纖束。在一個實施例中，在旋轉匣中留下一個未被佔用之孔口，以便在日光進入光纖束之前對其無影響。在一個實施例中，在一種情況下強度可使用透鏡且在另一情況下使用衰減濾波器向上及向下調變。在一個實施例中，可藉由彩色濾波器改變饋送至光纖束之顏色。在一個實施例中，可添加光致變色濾波器以改變及調變光。在一個實施例中，可添加電光濾波器以改變光之衰減及偏振。在一個實施例中，電光濾波器可藉由連接至電路之開關觸發，該電路電連接至電-光材料。

旋轉匣僅係改變光特性之一種機構。在一個實施例中，光特性之改變可藉助終端用戶可訪問之可程式化介面來控制。相應地，在一個實施例中，控制介面可與無線網路通信。因此使得遠程控制及光改變成為可能。

儘管已對日光分佈之控制進行闡述，但在一個實施例中，圖 10C 及 10D 之光控制機構可用於分佈來自非日光源之光，例如，一組集中式鹵素燈、弧燈或 LED 光源。圖 10E 係用於自太陽或非太陽能源之照明分佈之系統的示意性圖解。圖 10E 展示來自太陽或非太陽能源之光或輻射亦可引導至能量轉換器(例如，太陽能電池或太陽能電池陣列)。

如圖 10E 中所示，將來自日光源或非日光能源之光或輻射在有或沒有轉換器之情況下引導至光控制器。在一個實施例中，光控制器/轉換器可包括上述光控制機構。在一個實施例中，光控制器/轉換器可包括光譜或顏色轉換器(例如，使用上文所闡述之本發明上及/或下轉換器)。來自光控制器/轉換器之光引導至光纖束介面且然後分佈至各個「室」，如所展示。此處，使用詞語「室」指示單獨照亮或在一個實施例中自光纖束中之照亮發光之一些照亮隔室或區域。所展示之控制器可用於控制(例如)非日光光源之能量及/或控制所包括之旋轉匣。

在另一實施例中，光纖束將在其輸入端與日光介接，並在其輸出端產生(例如)綠光(出於美學觀看目的)。然後可將多個光纖光學耦合至玻璃螢幕(覆蓋達壁之尺寸)以在整個壁內擴散綠光。類似地，可構建在其輸入端經螢光奈米材料摻雜之另一光纖束並引導至相同或不同的壁。

美學照明係用於住宅及商業性質二者之有吸引力、有價值的附加屬性。而且，利用上文所闡述之組合實施例，面板安裝之成本將由該兩種獨立用途分攤。

與標準能量源相比，引入可再生及環境友好能源之關鍵尤其在於其成本及可靠性。在未來 15 年內將與習用發電方式(即，煤炭、天然氣、核能)相競爭。此外，太陽能/PV 之成本與其他可再生能量形式(包括風、低熱、水力發電、及潮汐及洋流)相當。

最終，電的成本(即；\$/kWh)係用以度量太陽能 PV 技術

之競爭性之最終量度。

PV市場自身分裂成各種技術，該等技術在當前文獻中簡單介紹並進行了著重說明。所有該等領先的PV候選物有兩個改良之共同領域：光捕獲及將更多可用日光光譜轉換成有用電之潛力。

預期上文所討論之奈米粒子及材料將日光輸出之UVA(接近7%)在Si-接面位準處轉換成有用能量。

PV市場亦受到衝擊，但現有技術提供之競爭力主要在於：(1)模組之每瓦特成本、(2)系統之每瓦特成本分佈(其係現場維護需要考慮的因素)及(3)與上網電價相比之平准化電力成本(LCOE)。結晶矽係主流技術；然而，隨時間流逝，非晶矽顯示出更佳的可縮放性潛力。薄膜技術包括(1)玻璃上之單接面非晶矽(a-Si 1x)、(2)玻璃上之雙接面非晶矽(a-Si 2x)、(3)撓性不銹鋼基板上之三接面非晶矽(a-Si 3x)、(4)玻璃上之碲化鎘(CdTe)、(5)玻璃上之銅銦鎵硒(CIGS)、及(6)撓性不銹鋼基板上之CIGS。

圖11之表中提供了各種PV技術之每個模組隨時間之每瓦特成本匯總。

預期上文所討論之奈米粒子及材料使PV技術之效率提升5%至9%，此取決於是否使用上及下轉換二者。

為更好的理解上文所討論之奈米粒子及材料提升PV技術之效率的效力，應記住，太陽係一個寬光譜源，而基本半導體p-n接面係一種對於電子-電洞對之產生存在最佳能量(即，半導體帶隙)之器件。此呈現能量匹配問題，在此

情況下大部分日光光譜並不能轉換成電能量。高於帶隙之較高能量的光產生電子電洞對，但過剩的能量被轉換成熱。低於帶隙之較低能量的光不會被轉換且僅導致太陽能電池轉換材料被加熱。而且，所產生之熱降低太陽能電池之效率。特別地，在日光被聚集之方法中或若沒有現用途徑來冷卻太陽能電池總成，由於廢熱降低之效率將影響太陽能電池效能。

如上所討論，現在奈米技術中之進步允許將奈米結構製成複雜光學組件，其光學傳遞功能可經調整以更緊密地匹配下伏光電轉換元件所需之光學輸入。此外，形成不同元素摻雜之晶體之奈米結構的能力及在轉換材料上形成金屬、半導體性及絕緣材料之受控殼之能力(如上文所詳述)提供改良太陽能轉換器之機會，其包括(但不限於)上文所討論之電漿子殼及效應。電漿子效應提供匹配或微調特定粒子發射體之能力，以增強轉換材料之吸收(及/或發射)性質，而在無電漿子殼結構之情況下將不會呈現此增強作用。

因此，簡言之，當前奈米技術中之進步允許基於奈米結構之光學組件具有光學傳遞功能，其不僅係奈米結構之實數與虛數折射率分量之特性，而且亦係奈米結構發光特性之產物，該等奈米結構之類型、尺寸、殼結構及組合係可使日光光譜更緊密地「匹配」光-電轉換器件之工程設計參數。此工程設計能力提供改變太陽能轉換器板之光學傳遞功能之可能性，以更有選擇性地將寬日光光譜轉化成在

光電元件之帶隙下或接近其之能量(例如，能量光譜)。無論本發明之該等基於奈米結構之光學組件係在用於屋頂安裝之不銹鋼板上之非晶Si太陽能電池的前面、或在暴露於1000日光照度之單晶GaAs集光器單元的前面、還是在遠離陸地或外太空太陽能電池的前面，本發明之該等改良均適用。

根據以上教示，可對本發明做多種改變及變化。因此，應瞭解，可在隨附申請專利範圍之範圍內以不同於所闡述具體內容之方式實施本發明。

【圖式簡單說明】

圖1示意性圖解說明習用太陽能電池之基本構造；

圖2示意性圖解說明在對應於日光光譜之每一波長範圍處太陽能電池試樣之標準光譜曲線靈敏性；

圖3示意性圖解說明經一層單晶紅寶石覆蓋之太陽能電池，其可增強在2.3 eV~3.2 eV之波長範圍內之太陽輻射之吸收；

圖4示意性圖解說明本發明之一太陽能電池結構；

圖5係展示 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 及或 Yb^{3+} 離子之上轉換激發及可見發射方案之示意性能階圖；

圖6係展示在 Y_2O_3 奈米晶體中四光子上轉換過程之態的能量圖；

圖7A係本發明各種上轉換器結構之示意性圖解；

圖7A-1係「微調」金屬殼以與激發及/或發射輻射波長光譜重疊之能力的示意性圖解；

圖 7B 係電漿子共振隨殼厚度變化之示意性圖解；

圖 7C 係用於形成 Ln 摻雜之 Y_2O_3 核心以及 Au 殼之製程及所得 Ln 摻雜之 Y_2O_3 核心以及 Au 殼之示意性圖解；

圖 7D 係用於形成 Ln 摻雜之 Y_2O_3 核心以及 $NaYF_4$ 殼之製程及所得 Ln 摻雜之 Y_2O_3 核心以及 $NaYF_4$ 殼之示意性圖解；

圖 8 係本發明之特定奈米級上轉換器結構之示意性圖解；

圖 9A 係本發明之其他各種上轉換器結構之示意性圖解；

圖 9B 係本發明之其他各種上轉換器結構之另一示意性圖解；

圖 9C 係本發明之電漿活性上轉換器結構之示意性圖解；

圖 9D 係本發明之其他電漿活性上轉換器結構之示意性圖解；

圖 10A 係本發明光纖束之示意性圖解，其展示包括本發明轉換器之輸入轉換器區段；

圖 10B 係本發明光纖束之示意性圖解，其展示用以穩定光發射之控制器；

圖 10C 係展示放置接近太陽能面板位準之旋轉匣之示意性圖解，在其中將光傳遞至本發明之光纖束；

圖 10D 係展示圖 10C 旋轉匣之側視圖的示意性圖解；

圖 10E 係用於自日光源或非日光源之照明分佈之系統的示意性圖解；及

圖 11 係匯總各種 PV 技術之每模組隨時間之每瓦特成本的表。

【主要元件符號說明】

- 1 P型單晶矽晶圓
- 2 n型導電層
- 3 電極系統
- 4 外部抗反射塗層
- 10 轉換元件
- 20 轉換膜
- 21 上及下轉換粒子

七、申請專利範圍：

1. 一種能量轉換系統，其包含：

能量轉換器件，其在受到照射時產生電能；及

與該能量轉換器件分離之光轉換器件，其對該能量轉換器件之該照射將能量輻射源(i)下轉換、(ii)上轉換、或(iii)下轉換及上轉換成特定能量譜；

其中該光轉換器件包含至少一個下轉換元件及上轉換元件；且

其中該至少一個下轉換元件及上轉換元件具有電漿子結構，以增強藉由該至少一個下轉換元件及上轉換元件轉換的光強度。

2. 如請求項1之系統，其中該輻射源包含日光。

3. 如請求項1之系統，

其中該上轉換元件包含第一複數個粒子，其在受到該輻射源之第一輻射能輻射時以高於該第一輻射能之能量輻射；及

其中該下轉換元件包含第二複數個粒子，其在受到該輻射源之第二輻射能輻射時以低於該第二輻射能之能量輻射。

4. 如請求項3之系統，其中金屬殼係封包該至少一個下轉換元件及上轉換元件之表面之至少一部分。

5. 如請求項1之系統，其中該電漿子結構包含金屬殼，該金屬殼具有徑向尺寸設定值，使得該金屬殼中之表面電漿子共振在與該至少一個下轉換元件及上轉換元件之吸

收帶或發射帶具有譜重疊之頻率下共振。

6. 如請求項3之系統，其中該第一及第二複數個粒子中之至少一者包含介電材料，其包括具有吸收第一波長 λ_1 之態能及發射第二波長 λ_2 之重組態之元素。
7. 如請求項3之系統，其中該第一及第二複數個粒子中之至少一者包含具有電介質核心之粒子。
8. 如請求項7之系統，其中一金屬殼覆蓋該電介質核心且包含球形殼、扁球形殼、新月形殼、或多層殼中之至少一者。
9. 如請求項8之系統，其中該殼包含Au、Ag、Cu、Ni、Pt、Pd、Co、Ru、Rh中之至少一者、或其組合。
10. 如請求項3之系統，其中該下轉換元件包含下轉換粒子，其包括以下中之至少一者：Y₂O₃；ZnS；ZnSe；MgS；CaS；Mn, Er ZnSe；Mn, Er MgS；Mn, Er CaS；Mn, Er ZnS；Mn, Yb ZnSe；Mn, Yb MgS；Mn, Yb CaS；Mn, Yb ZnS:Tb³⁺, Er³⁺；ZnS:Tb³⁺；Y₂O₃:Tb³⁺；Y₂O₃:Tb³⁺, Er³⁺；ZnS:Mn²⁺；ZnS:Mn, Er³⁺。
11. 如請求項3之系統，其中該上轉換元件包含上轉換粒子，其包括Y₂O₃、Y₂O₂S、NaYF₄、YAG、YAP、或Nd₂O₃、LaF₃、LaCl₃、La₂O₃、TiO₂、SiO₂中之至少一者。
12. 如請求項3之系統，其中該第一及第二複數個粒子中之至少一者包含摻雜劑，其包括Er、Eu、Yb、Tm、Nd、Tb、Ce中之至少一者、或其組合。

13. 如請求項12之系統，其中該摻雜劑係以0.01莫耳%至50莫耳%濃度之濃度納入。
14. 如請求項3之系統，其中該第一複數個粒子係經構造為當與能量低於可見光之第一波長 λ_1 相互作用時展示可見發射。
15. 如請求項3之系統，其中該第二複數個粒子係經構造為當與能量高於可見光之第一波長 λ_1 相互作用時展示可見發射。
16. 如請求項3之系統，其中：
該第一複數個粒子係經構造為當與能量低於可見光之第一波長 λ_1 相互作用時展示可見發射；及
該第二複數個粒子係經構造為當與能量高於可見光之第一波長 λ_1 相互作用時展示可見發射。
17. 如請求項1之系統，其中該光轉換器件包含：
對太陽輻射透明之覆蓋材料；及
複數個粒子，其當受到自該特定能量譜移除之該太陽輻射之能量範圍輻射時在該特定能量譜中輻射。
18. 如請求項17之系統，其中該複數個粒子係分散於該覆蓋材料中。
19. 如請求項17之系統，其中該複數個粒子係佈置於該覆蓋材料之一側上。
20. 如請求項1之系統，
其中該下轉換元件包含第一轉換器，其係經構造為當暴露於一能量源時響應跨越第一波長帶之能量吸收發射

第一波長之光；及

其中該上轉換元件包含第二轉換器，其係經構造為當暴露於該能量源時響應跨越第二波長帶之能量吸收發射第二波長之光。

21. 如請求項20之系統，其中：

該能量轉換器件包含經設計具有激發波長之轉換器件；及

該第一波長與該第二波長與該激發波長相匹配。

22. 如請求項20之系統，其中：

該能量轉換器件包含經設計具有各別激發波長之多個轉換器件；及

該第一波長及該第二波長與各別的激發波長相匹配。

23. 如請求項20之系統，其中該第一及第二轉換器包含：

用於該第一轉換器之第一材料，其經構造為響應紫外光之吸收來發射；及

用於該第二轉換器之第二材料，其經構造為響應紅外光之吸收來發射。

24. 如請求項1之系統，其中該上轉換元件包括以下中之至少一者：

Tm^{3+} 摻雜之氟鋁酸鹽玻璃、 $\text{LuPO}_4:\text{Yb}^{3+}$ 、 Tm^{3+} 及 $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$ 奈米晶體、碲及鍺氧化物、經至少一個 Tm 、 Yb 、 Ho 、 Er 、或 Pr 摻雜之碲及鍺氧化物、 Yb^{3+} 摻雜之 BaZrO_3 、 $\text{Nd}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 、 Nd^{3+} 、 $\text{Yb}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 、 Nd^{3+} 及 Ho^{3+} 共摻雜之基於 ZrF_4 之氟化物玻璃、 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共摻雜之 $\text{TeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{Li}$ 、

Na、K)玻璃、及金屬-至-配體電荷傳遞(MLCT)躍遷材料、及包括 $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$ ($\text{dmb} = 4,4'$ -二甲基-2,2'-聯吡啶)之MLCT躍遷材料。

25. 如請求項1之系統，其中該下轉換元件包括以下中之至少一者： Y_2O_3 ； ZnS ； ZnSe ； MgS ； CaS ； Mn ， Er ZnSe ； Mn ， Er MgS ； Mn ， Er CaS ； Mn ， Er ZnS ； Mn ， Yb ZnSe ； Mn ， Yb MgS ； Mn ， Yb CaS ； Mn ， Yb ZnS:Tb^{3+} ， Er^{3+} ； ZnS:Tb^{3+} ； $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ ； $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ ， Er^{3+} ； ZnS:Mn^{2+} ； ZnS:Mn,Er^{3+} 。

26. 如請求項1之系統，其中該光轉換器件包含：

一包含以下組份之混合物，

1) 以下中之至少一者： Tm^{3+} 摻雜之氟鋯酸鹽玻璃、 $\text{LuPO}_4:\text{Yb}^{3+}$ ， Tm^{3+} 及 $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$ 奈米晶體、碲及鍺氧化物、經至少一個 Tm 、 Yb 、 Ho 、 Er 或 Pr 摻雜之碲及鍺氧化物、 Yb^{3+} 摻雜之 BaZrO_3 、 $\text{Nd}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 、 Nd^{3+} ， $\text{Yb}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 、 Nd^{3+} 及 Ho^{3+} 共摻雜之基於 ZrF_4 之氟化物玻璃、 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共摻雜之 $\text{TeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Li}$ 、 Na 、 K)玻璃、及金屬-至-配體電荷傳遞(MLCT)躍遷材料、及包括 $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$ ($\text{dmb} = 4,4'$ -二甲基-2,2'-聯吡啶)之MLCT躍遷材料，及

2) 以下中之至少一者： Y_2O_3 ； ZnS ； ZnSe ； MgS ； CaS ； Mn ， Er ZnSe ； Mn ， Er MgS ； Mn ， Er CaS ； Mn ， Er ZnS ； Mn ， Yb ZnSe ； Mn ， Yb MgS ； Mn ， Yb CaS ； Mn ， Yb ZnS:Tb^{3+} ， Er^{3+} ； ZnS:Tb^{3+} ； $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ ； $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ ， Er^{3+} ；

ZnS:Mn²⁺ ; ZnS:Mn,Er³⁺ 。

27. 如請求項 1 之系統，其中該光轉換器件將能量輻射源下轉換及上轉換成特定能量光譜，且包含：

一包括以下至少兩種或兩種以上之混合物：Tm³⁺ 摻雜之氟鋁酸鹽玻璃、LuPO₄:Yb³⁺，Tm³⁺ 及 YbPO₄:Er³⁺ 奈米晶體、碲及鍺氧化物、經至少一個 Tm、Yb、Ho、Er 或 Pr 摻雜之碲及鍺氧化物、Yb³⁺ 摻雜之 BaZrO₃、Nd³⁺:Cs₂NaGdCl₆、Nd³⁺，Yb³⁺:Cs₂NaGdCl₆、Nd³⁺ 及 Ho³⁺ 共摻雜之基於 ZrF₄ 之氟化物玻璃、Tm³⁺/Yb³⁺ 共摻雜之 TeO₂-Ga₂O₃-R₂O(R=Li、Na、K) 玻璃、及金屬-至-配體電荷傳遞 (MLCT) 躍遷材料、及包括 [Ru(dmb)₃]²⁺ (dmb=4,4'-二甲基-2,2'-聯吡啶) 之 MLCT 躍遷材料。

28. 如請求項 1 之系統，其中該光轉換器件將能量輻射源下轉換及上轉換成特定能量光譜，且包含：

一包括以下至少兩種或兩種以上之混合物：Y₂O₃；ZnS；ZnSe；MgS；CaS；Mn, Er ZnSe；Mn, Er MgS；Mn, Er CaS；Mn, Er ZnS；Mn,Yb ZnSe；Mn,Yb MgS；Mn, Yb CaS；Mn,Yb ZnS:Tb³⁺，Er³⁺；ZnS:Tb³⁺；Y₂O₃:Tb³⁺；Y₂O₃:Tb³⁺，Er³⁺；ZnS:Mn²⁺；ZnS:Mn,Er³⁺。

29. 如請求項 1 之系統，其中該能量轉換器件包含以下中之至少一者：

一轉換器件，其經設計具有一激發波長；或

多個轉換器件，其經設計具有各別的激發波長。

30. 一種轉換元件，其包含：

與能量轉換器件分離之光轉換器件，該光轉換器件包含1)第一複數個粒子，其在受到第一輻射源輻射時以第一能量輻射，及2)第二複數個粒子，其在受到該第一輻射源輻射時以第二能量輻射；且

其中該第一複數個粒子與該第二複數個粒子中之至少一者包含至少部分地經金屬材料塗覆之粒子。

31. 如請求項30之元件，其進一步包含：

一對太陽輻射透明之覆蓋材料；

該第一複數個粒子，其在受到低於日光光譜特定能量範圍之該太陽輻射波長輻射時以該特定能量範圍輻射；及

該第二複數個粒子，其在受到高於日光光譜之該特定能量範圍之該太陽輻射波長輻射時以該特定能量範圍輻射。

32. 如請求項31之元件，其中該複數個粒子係分散於該覆蓋材料中或於該覆蓋材料之一側上。

33. 如請求項30之元件，其中該第一複數個粒子與該第二複數個粒子中之至少一者包含以下中之至少一者：

金屬殼，其封包該等粒子之表面之至少一部分；

半導體殼，其封包該等粒子之表面之至少一部分；

絕緣體殼，其封包該等粒子之表面之至少一部分；

粒子，其粒度小於該第一輻射源之波長；及

一分佈尺寸之量子點。

34. 如請求項30之元件，其中該第一複數個粒子包含：

一包含以下組份之混合物，

1) 以下中之至少一者： Tm^{3+} 摻雜之氟鋁酸鹽玻璃、 $\text{LuPO}_4:\text{Yb}^{3+}$ 、 Tm^{3+} 及 $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$ 奈米晶體、碲及鍺氧化物、經至少一個 Tm 、 Yb 、 Ho 、 Er 或 Pr 摻雜之碲及鍺氧化物、 Yb^{3+} 摻雜之 BaZrO_3 、 $\text{Nd}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 、 Nd^{3+} 、 $\text{Yb}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 、 Nd^{3+} 及 Ho^{3+} 共摻雜之基於 ZrF_4 之氟化物玻璃、 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共摻雜之 $\text{TeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{Li}$ 、 Na 、 K) 玻璃、及金屬-至-配體電荷傳遞 (MLCT) 躍遷材料、及包括 $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$ ($\text{dmb}=4,4'$ -二甲基-2,2'-聯吡啶) 之 MLCT 躍遷材料，及

2) 以下中之至少一者： Y_2O_3 ； ZnS ； ZnSe ； MgS ； CaS ； Mn 、 Er ZnSe ； Mn 、 Er MgS ； Mn 、 Er CaS ； Mn 、 Er ZnS ； Mn 、 Yb ZnSe ； Mn 、 Yb MgS ； Mn 、 Yb CaS ； Mn 、 Yb $\text{ZnS}:\text{Tb}^{3+}$ 、 Er^{3+} ； $\text{ZnS}:\text{Tb}^{3+}$ ； $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ ； $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 、 Er^{3+} ； $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ ； $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 、 Er^{3+} 。

35. 如請求項 30 之元件，其中該第二複數個粒子包含：

包括以下至少兩種或兩種以上之混合物： Tm^{3+} 摻雜之氟鋁酸鹽玻璃、 $\text{LuPO}_4:\text{Yb}^{3+}$ 、 Tm^{3+} 及 $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$ 奈米晶體、碲及鍺氧化物、經至少一個 Tm 、 Yb 、 Ho 、 Er 或 Pr 摻雜之碲及鍺氧化物、 Yb^{3+} 摻雜之 BaZrO_3 、 $\text{Nd}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 、 Nd^{3+} 、 $\text{Yb}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 、 Nd^{3+} 及 Ho^{3+} 共摻雜之基於 ZrF_4 之氟化物玻璃、 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共摻雜之 $\text{TeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{Li}$ 、 Na 、 K) 玻璃、及金屬-至-配體電荷傳遞 (MLCT) 躍遷材料、及包括 $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$ ($\text{dmb}=\text{4,4'}$ -二甲基-2,2'-聯吡啶) 之 MLCT 躍遷材料，及

4,4'-二甲基-2,2'-聯吡啶)之MLCT躍遷材料。

36. 如請求項30之元件，其中該第一複數個粒子包含：

包括以下至少兩種或兩種以上之混合物： Y_2O_3 ；
 ZnS ； $ZnSe$ ； MgS ； CaS ； Mn ， Er $ZnSe$ ； Mn ， Er MgS ；
 Mn ， Er CaS ； Mn ， Er ZnS ； Mn ， Yb $ZnSe$ ； Mn ， Yb MgS ；
 Mn ， Yb CaS ； Mn ， Yb $ZnS:Tb^{3+}$ ， Er^{3+} ； $ZnS:Tb^{3+}$ ；
 $Y_2O_3:Tb^{3+}$ ； $Y_2O_3:Tb^{3+}$ ， Er^{3+} ； $ZnS:Mn^{2+}$ ； $ZnS:Mn,Er^{3+}$ 。

37. 一種用於太陽能電池之轉換元件，其包含：

與該太陽能電池分離之光轉換器件，該光轉換器件包含1)第一複數個能量轉換粒子，其在受到第一輻射源輻射時以第一能量輻射，及2)第二複數個能量轉換粒子，其與該第一複數個能量轉換粒子混合，且其在受到第一輻射源輻射時以第二能量輻射；且

其中該第一複數個能量轉換粒子與該第二複數個能量轉換粒子中之至少一者包含至少部分地經金屬材料塗覆之粒子。

38. 一種用於太陽能電池之轉換元件，其包含：

與該太陽能電池分離之光轉換器件，該光轉換器件包含1)第一複數個上轉換粒子，其在受到第一輻射源輻射時以第一能量輻射，及2)第二複數個下轉換粒子，其與該第一複數個上轉換粒子混合，且其在受到該第一輻射源輻射時以第二能量輻射。

八、圖式：

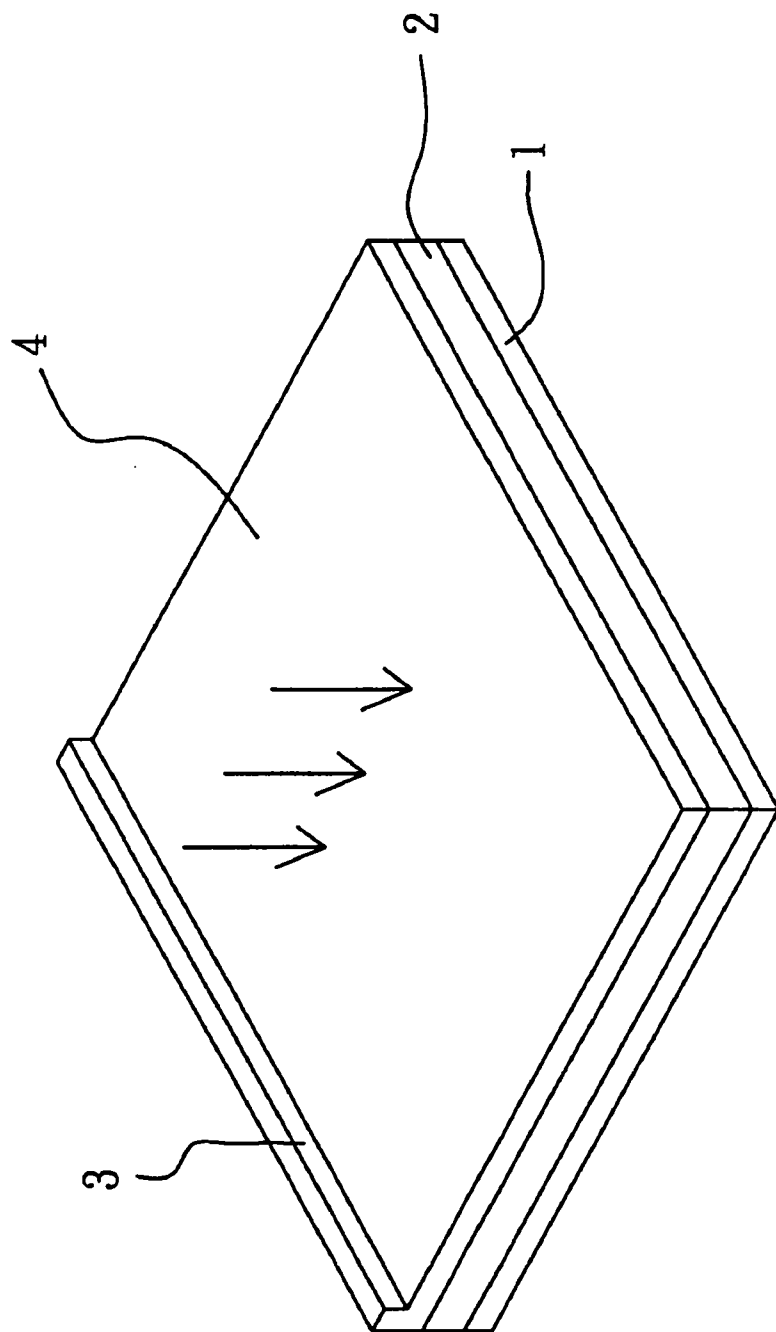


圖 1

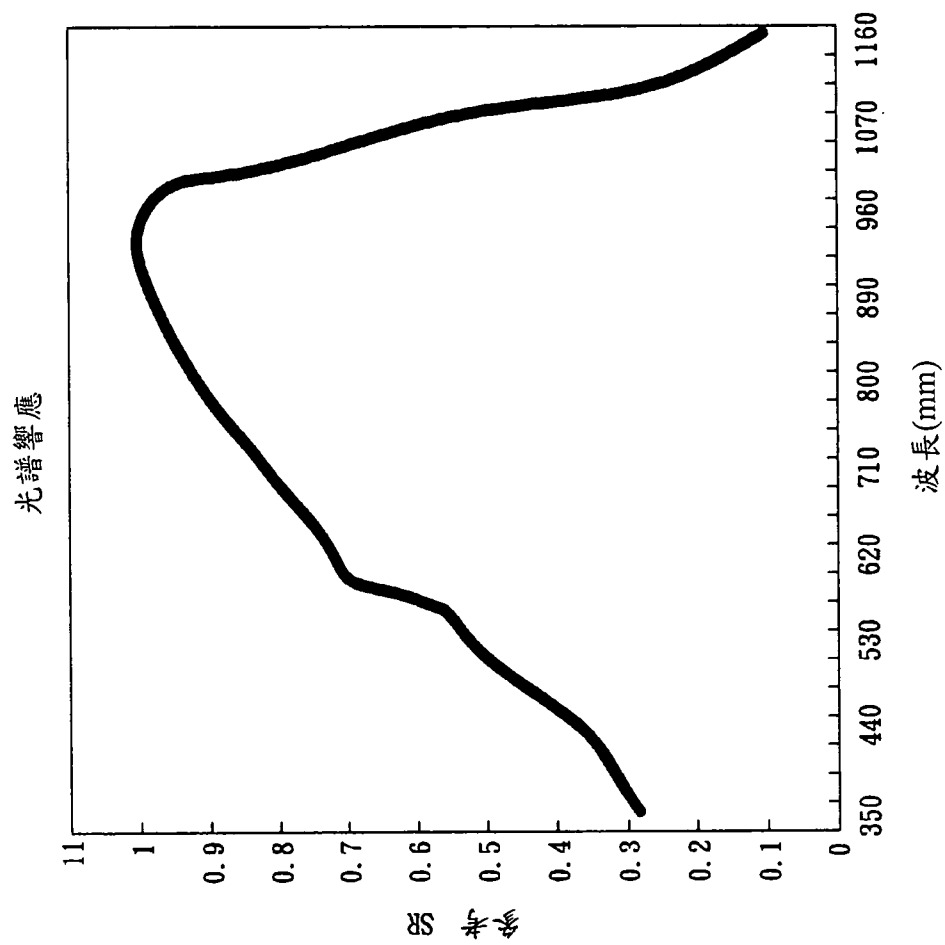


圖2

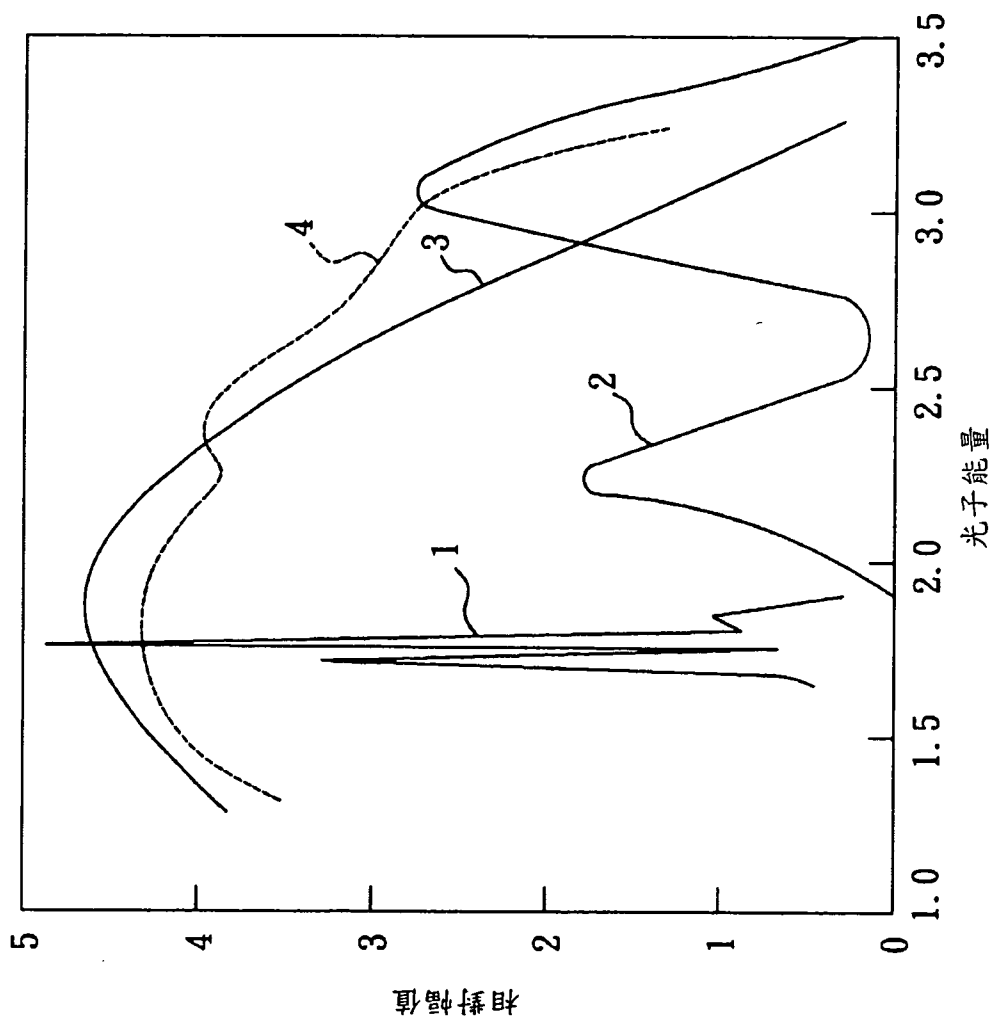


圖3

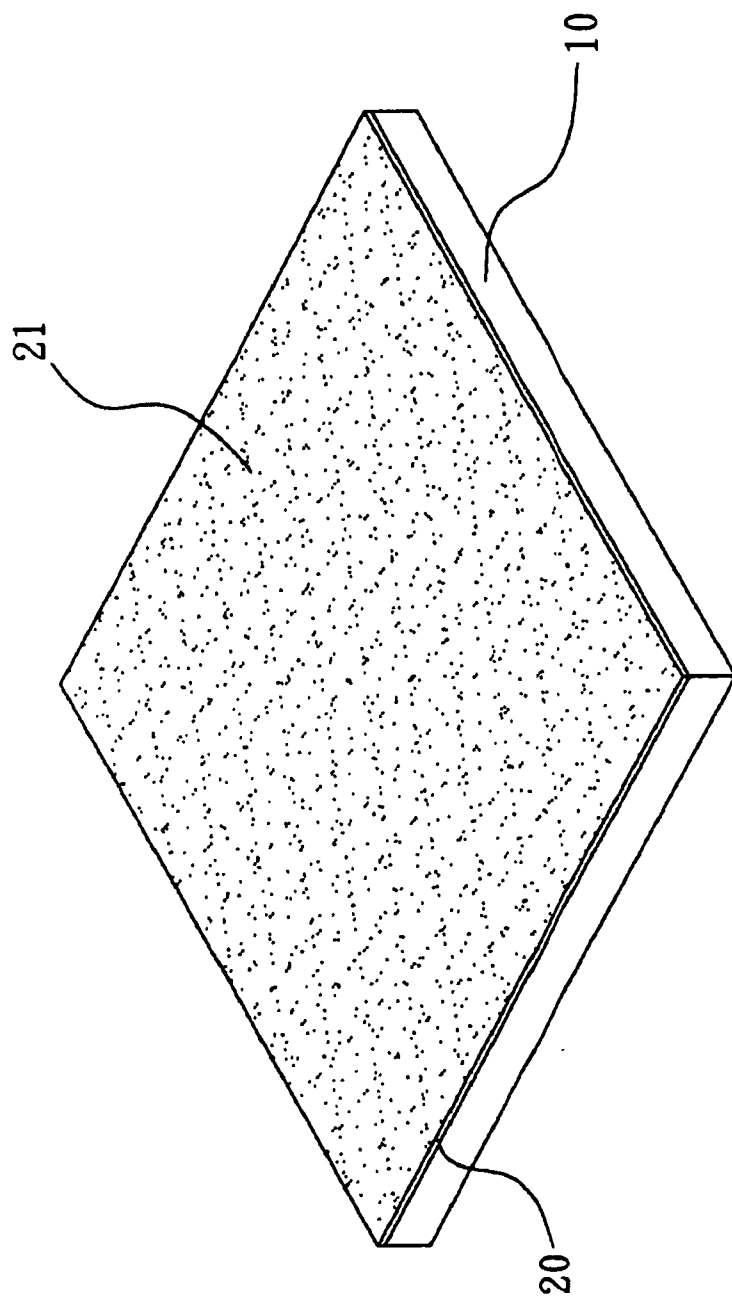


圖4

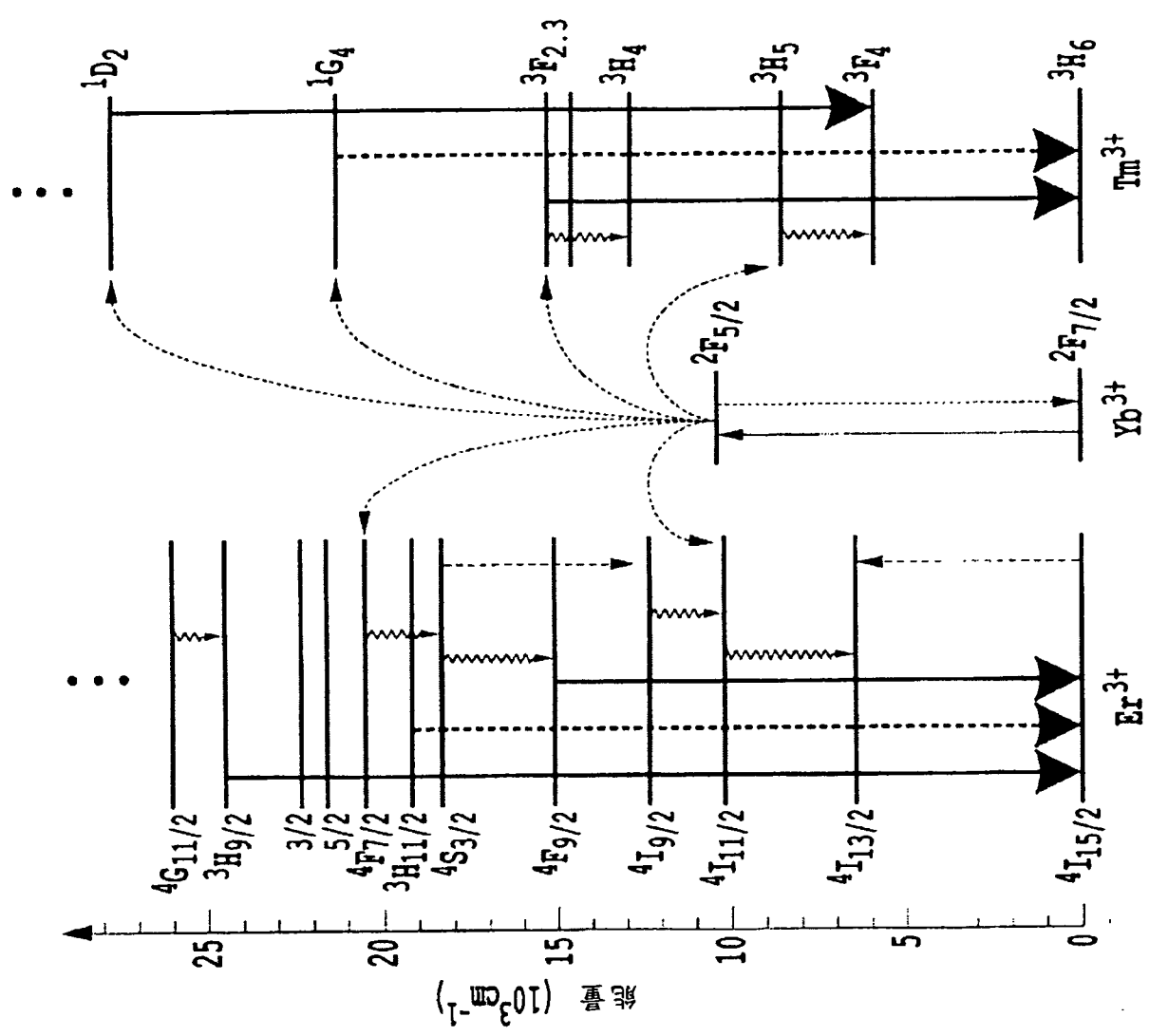


圖5

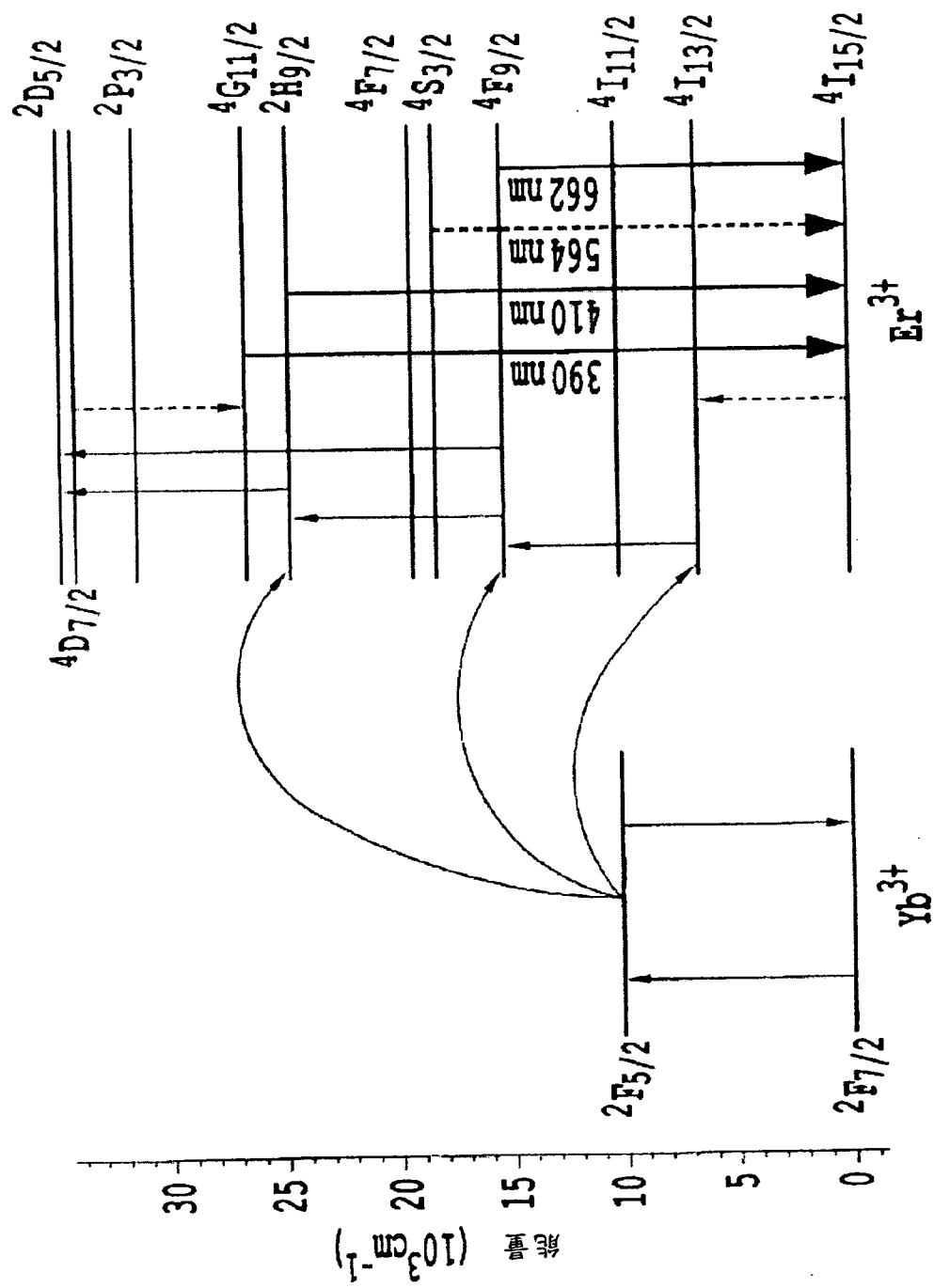


圖6

電漿子光活性探針

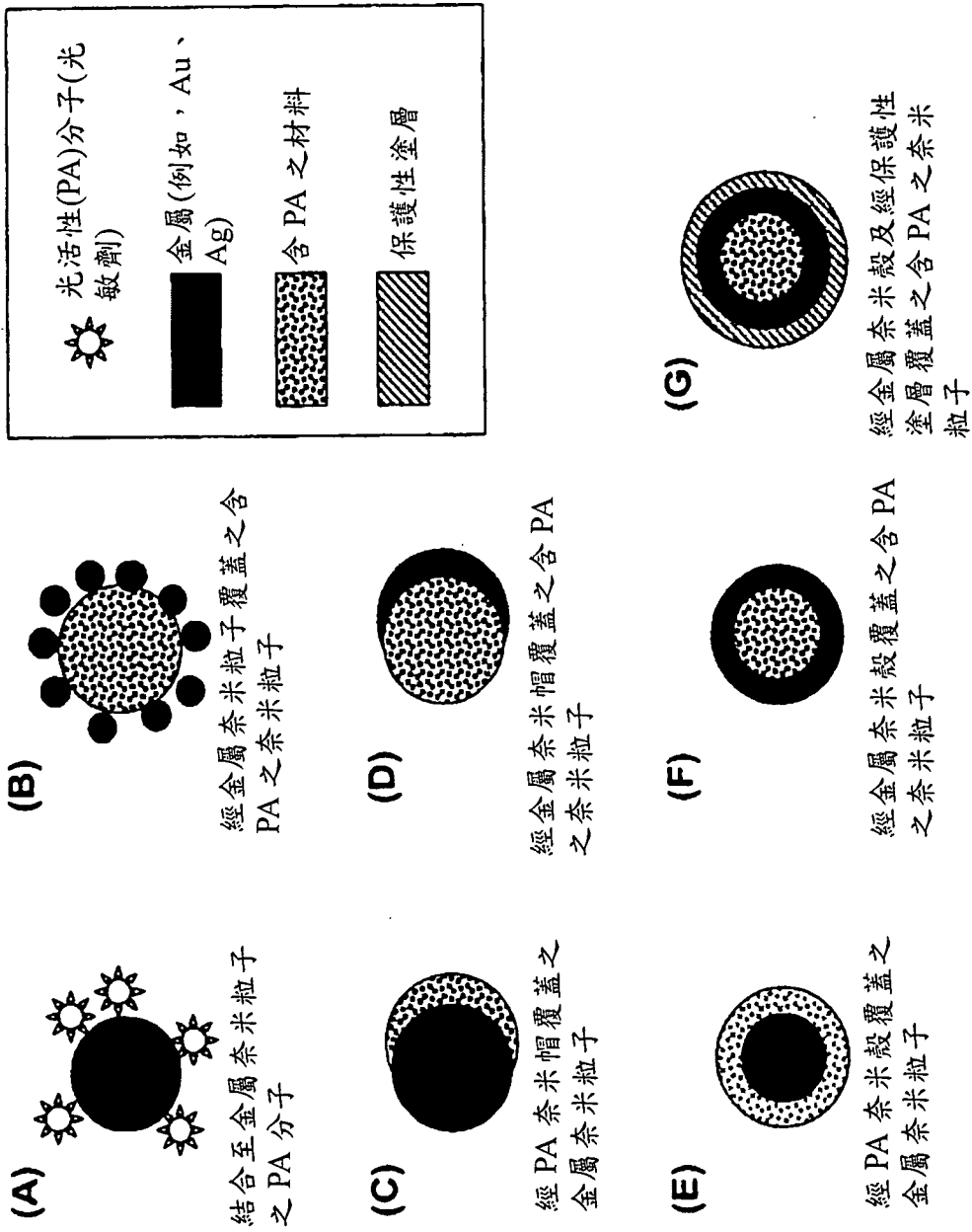


圖7A

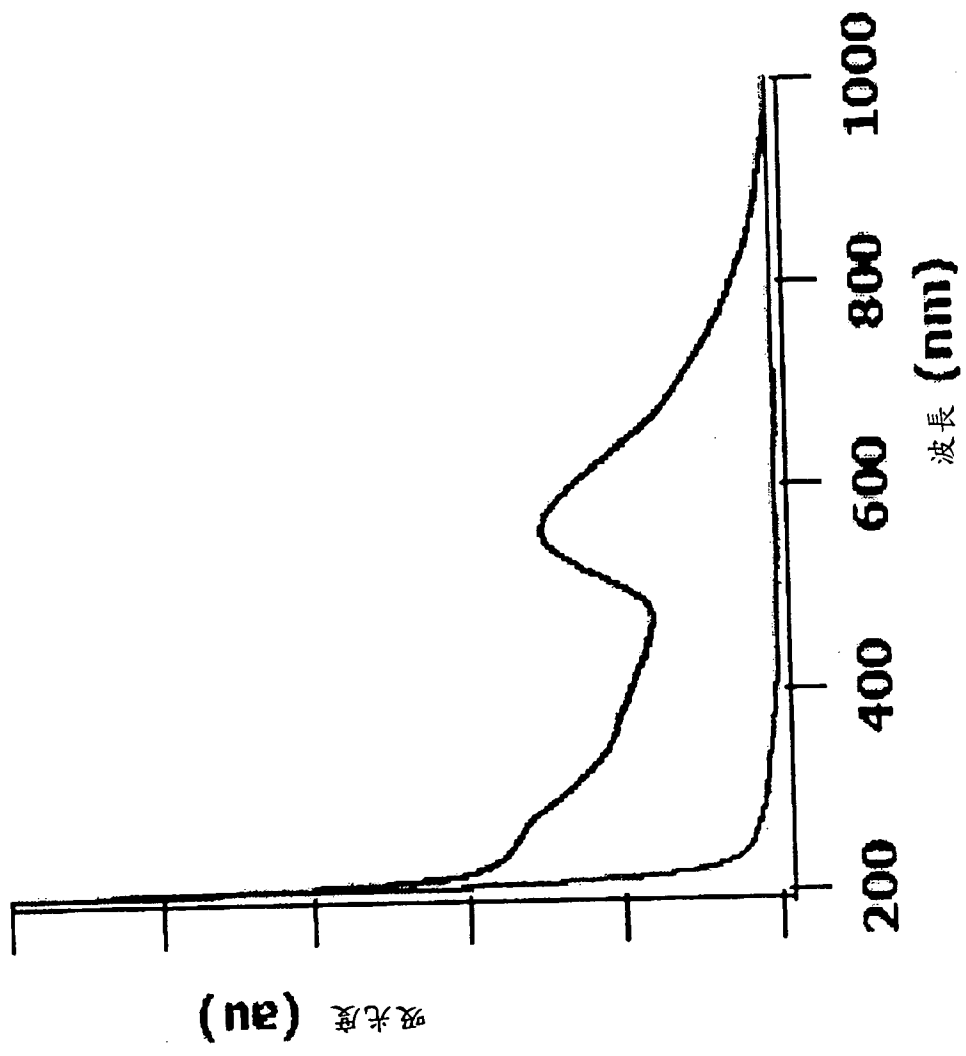


圖7A-1

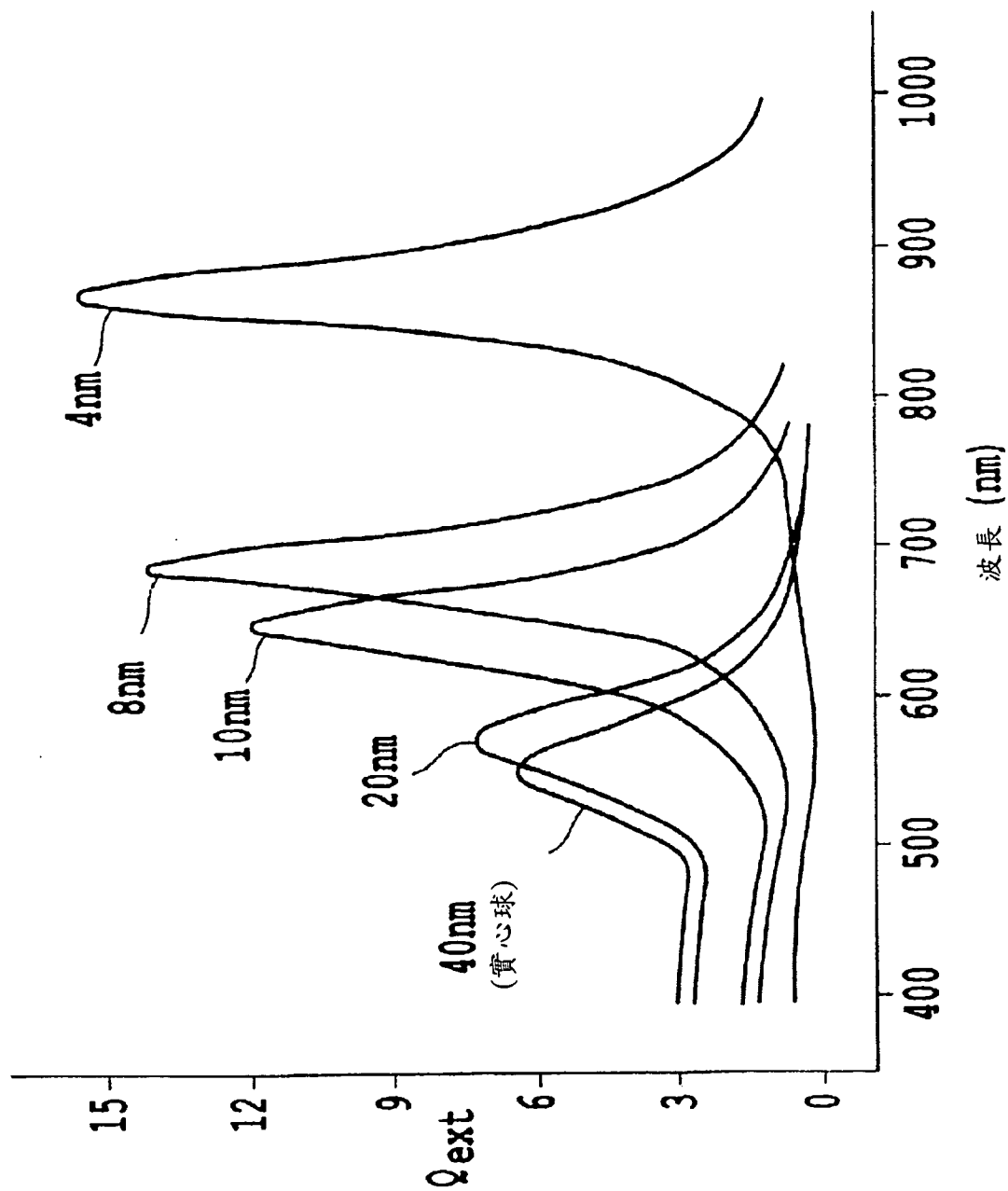


圖7B

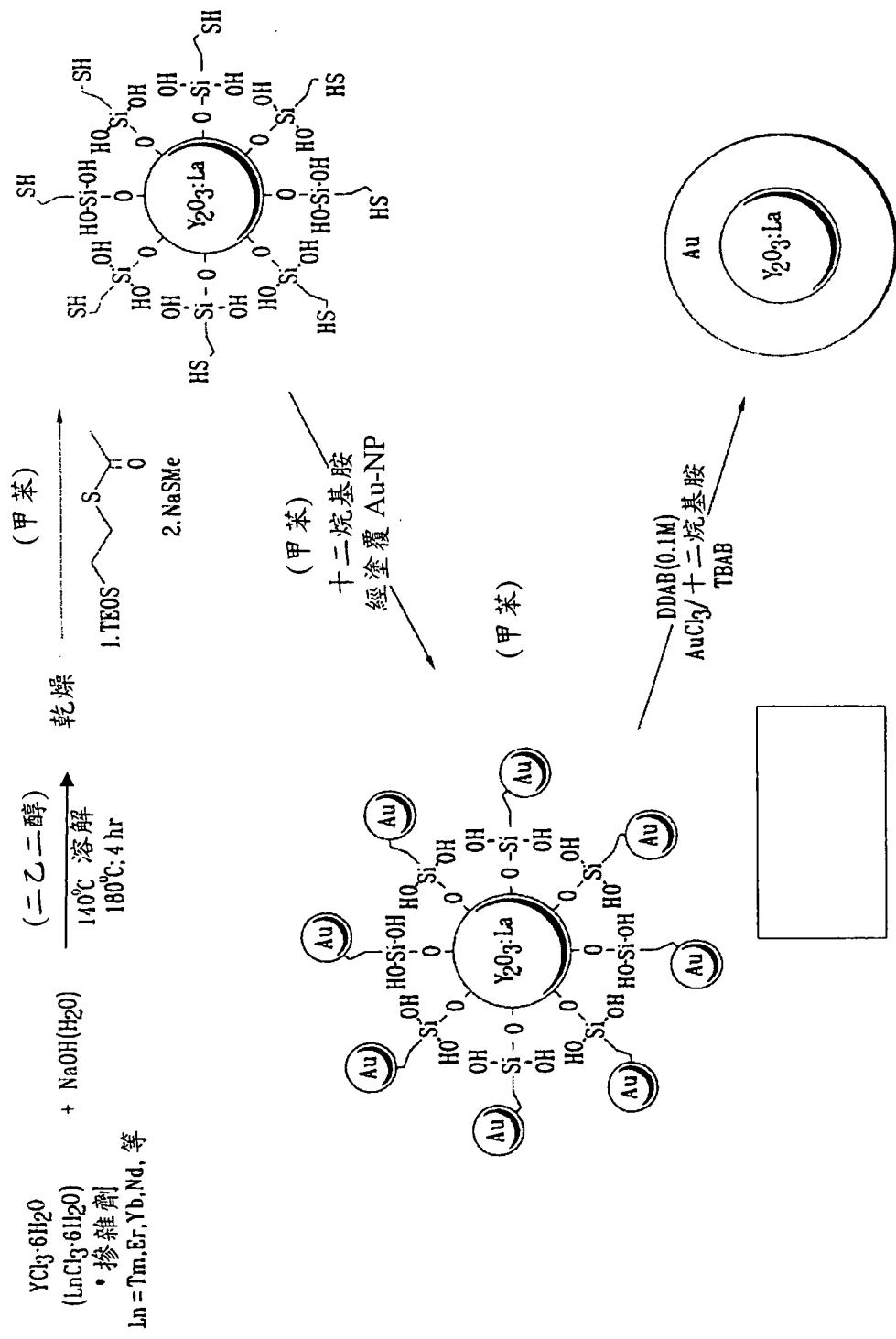


圖7C

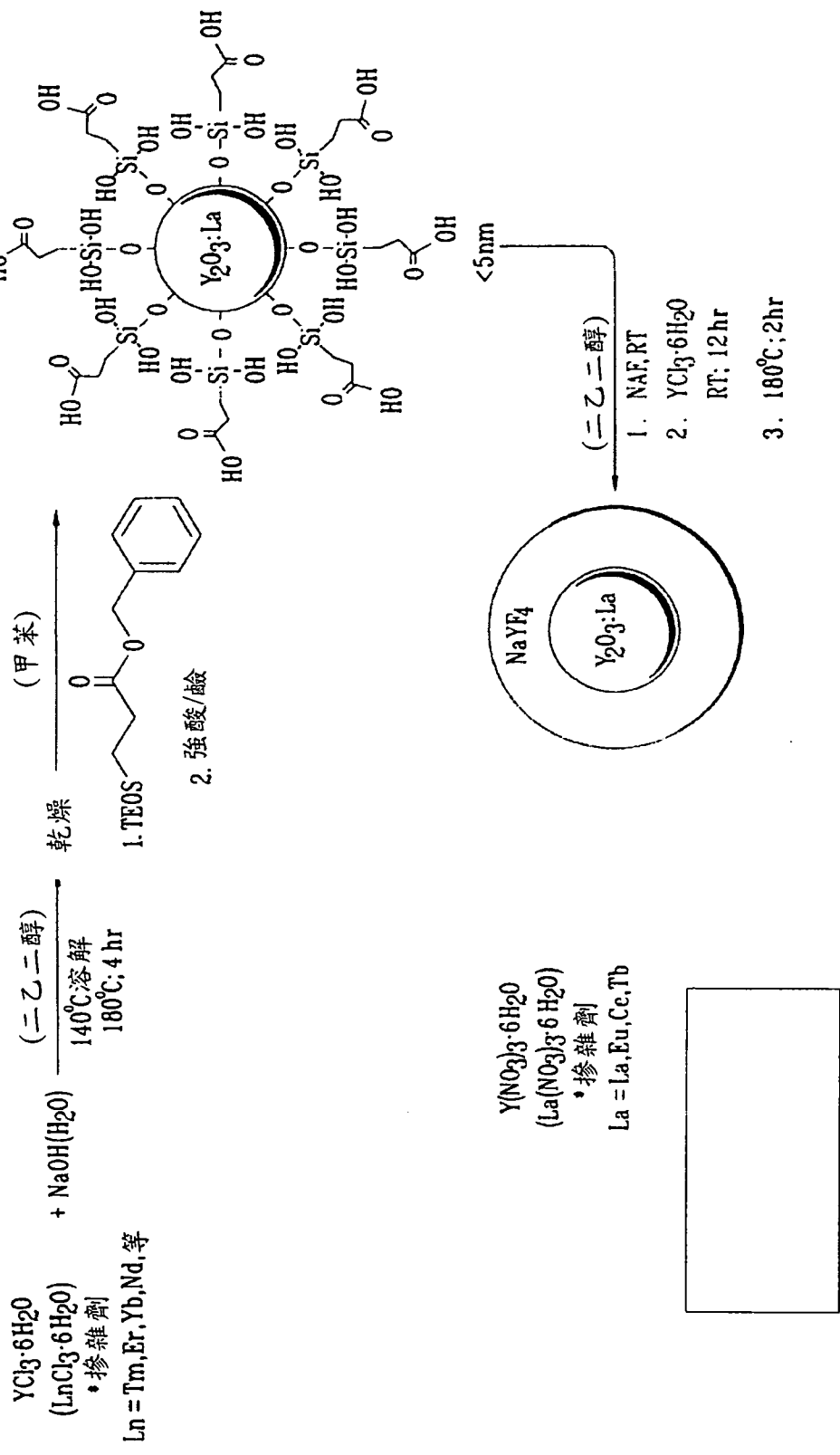
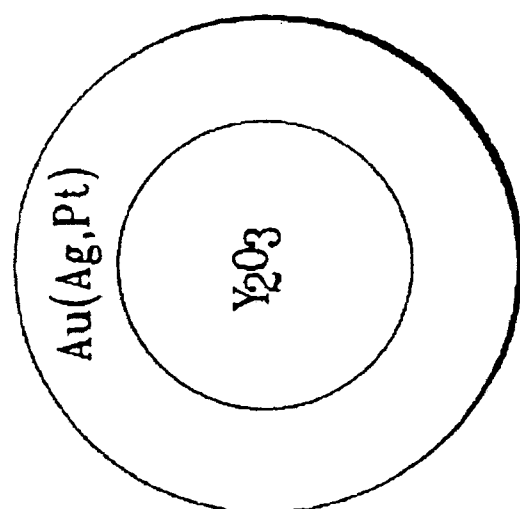


圖 7D



• $Y_2O_3 = Y_2O_3, Y_2O_3: Ln; 小於 5\text{ nm}$
 $Au(Ag,Pt)Au(Ag,Pt)$ 殼 = 達 $x\text{ nm}$ 之單層

圖 8

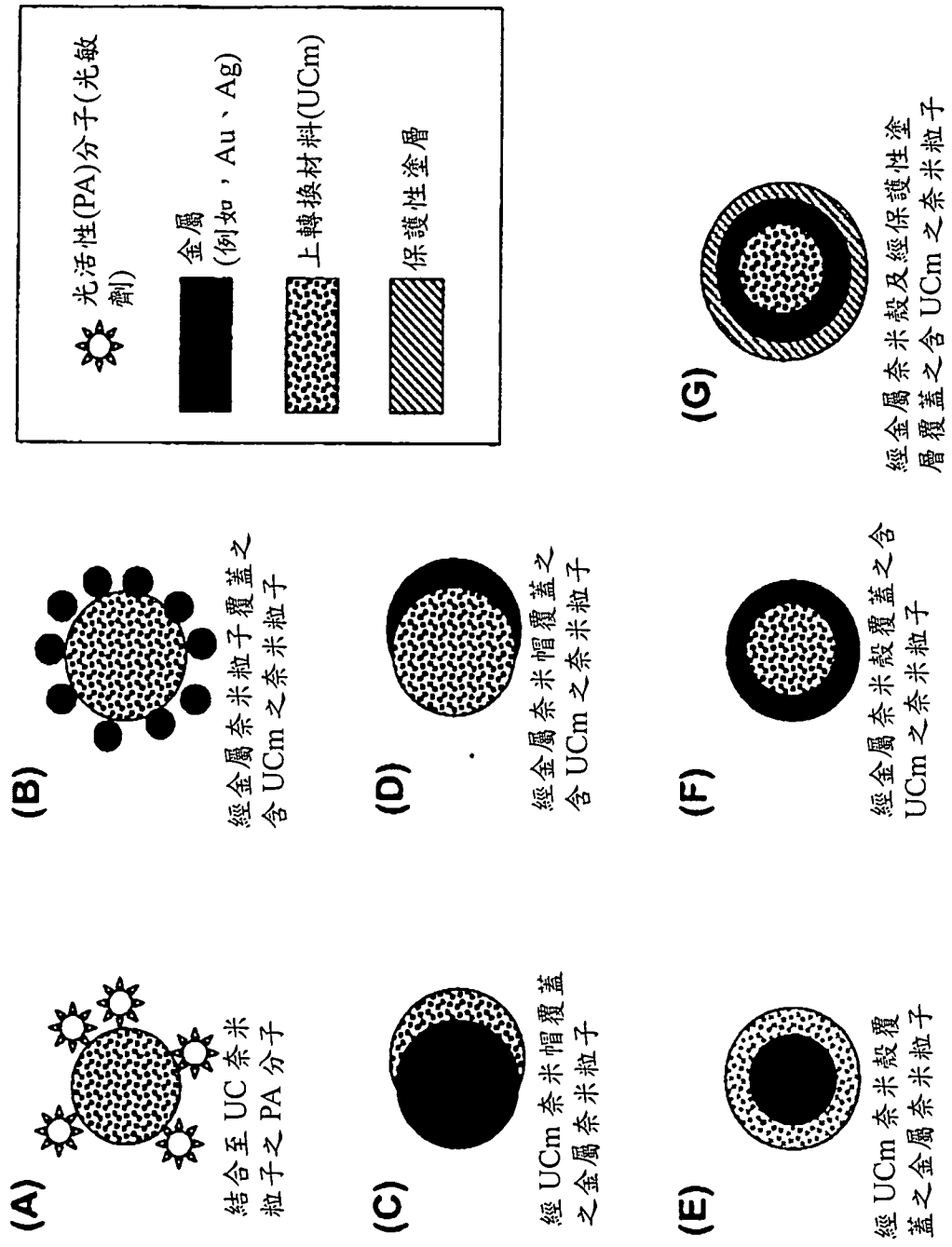


圖9A

具有介電層之 UC 電漿子光活性探針

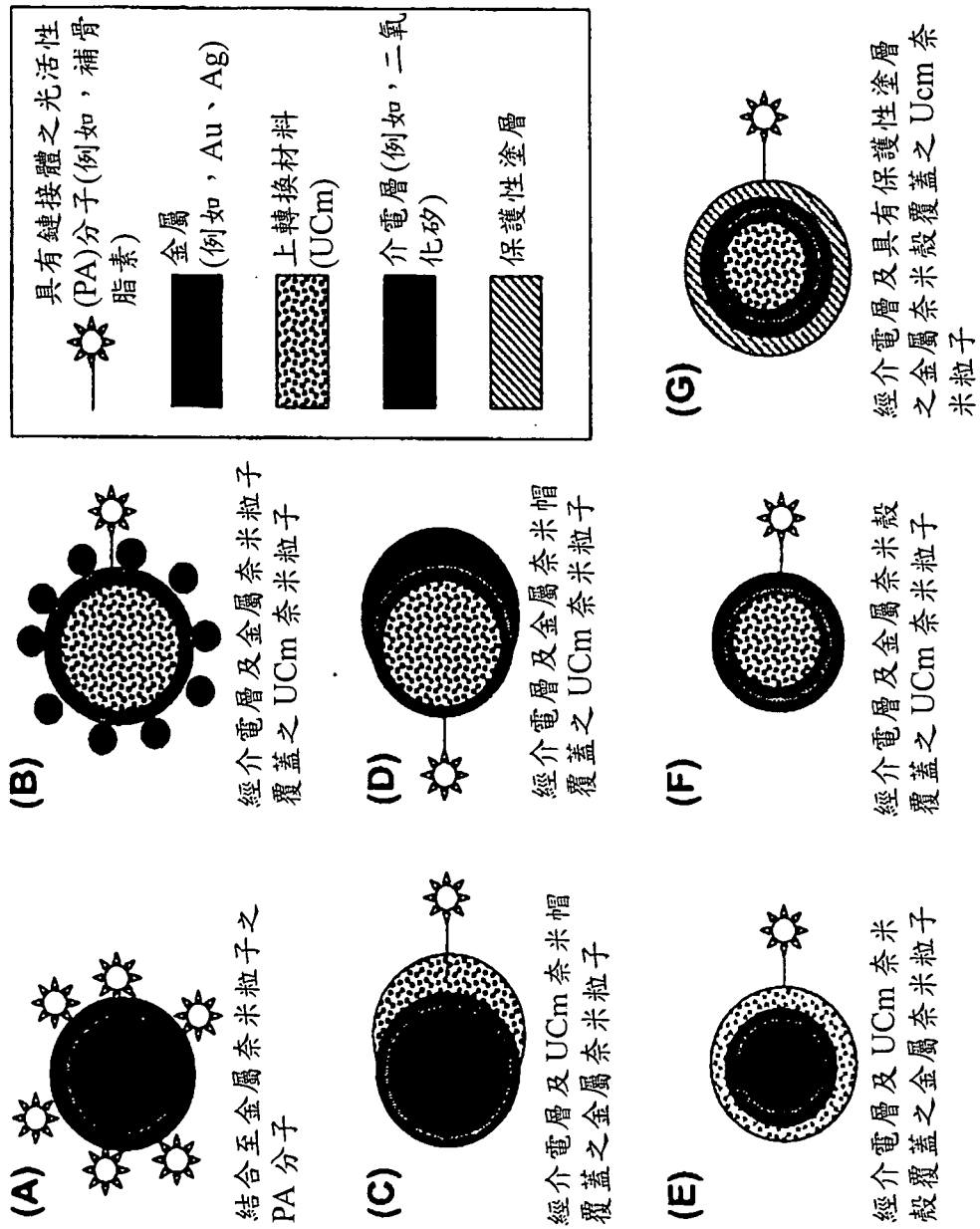


圖9B

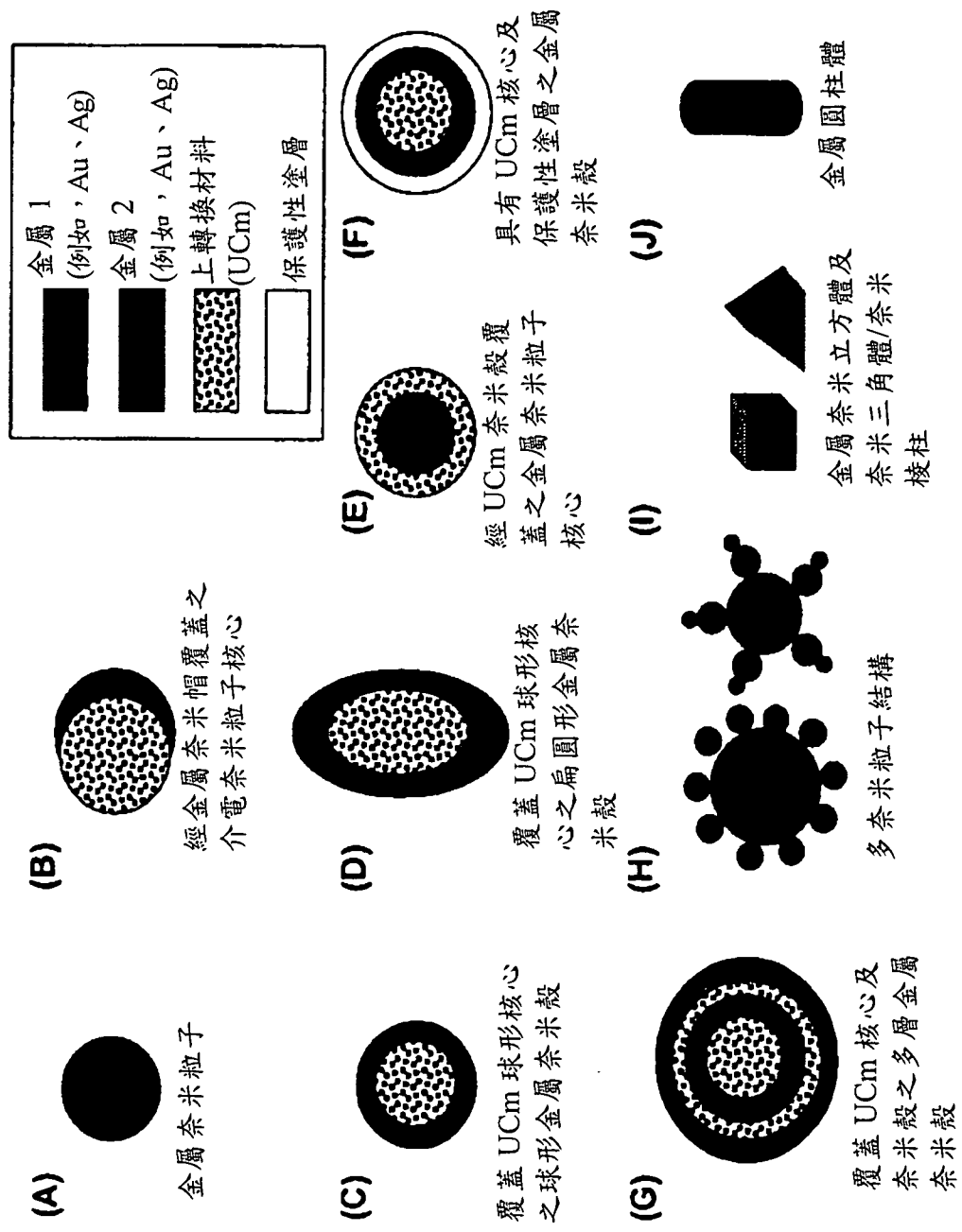


圖9C

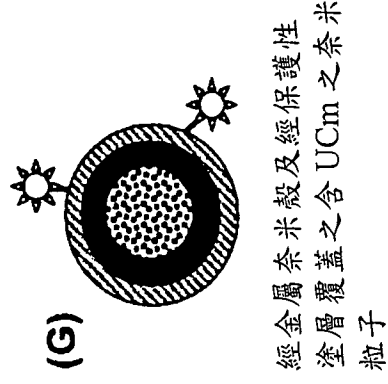
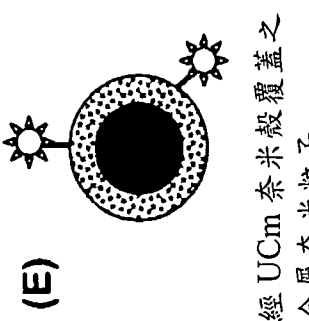
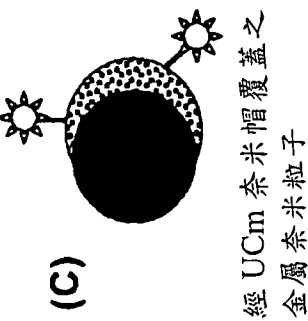
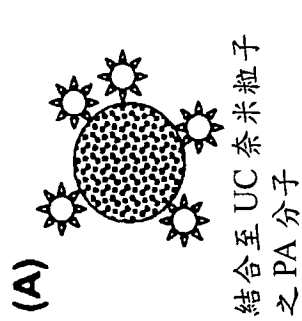
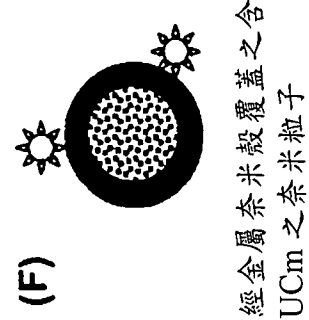
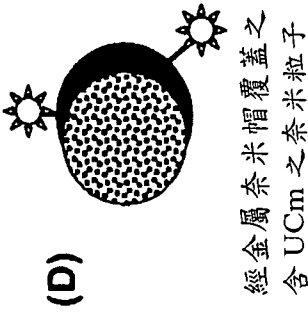
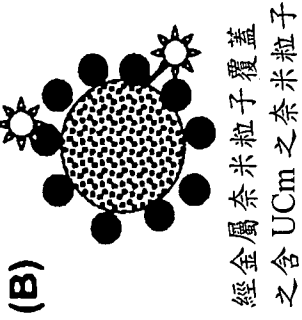
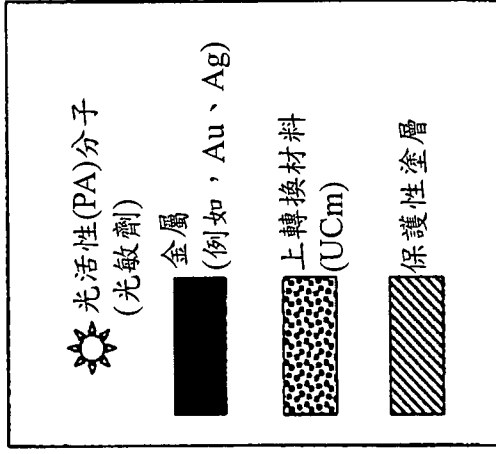


圖9D.

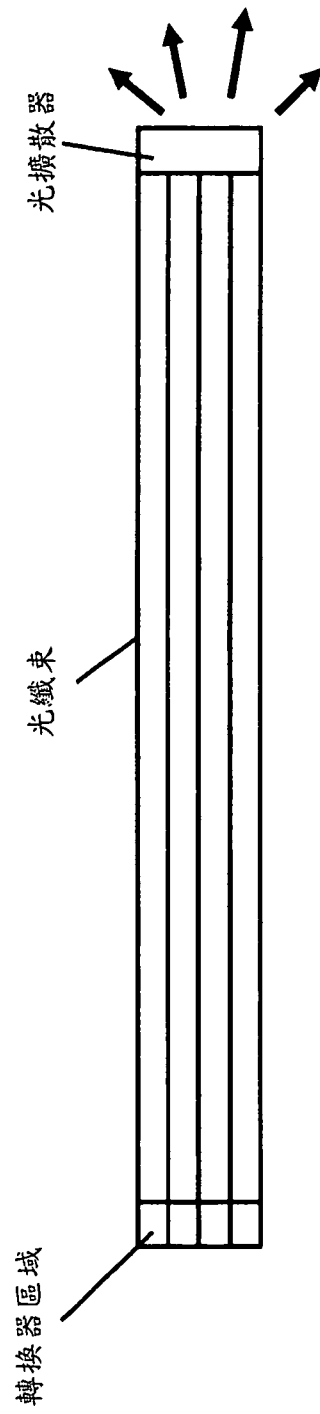


圖10A

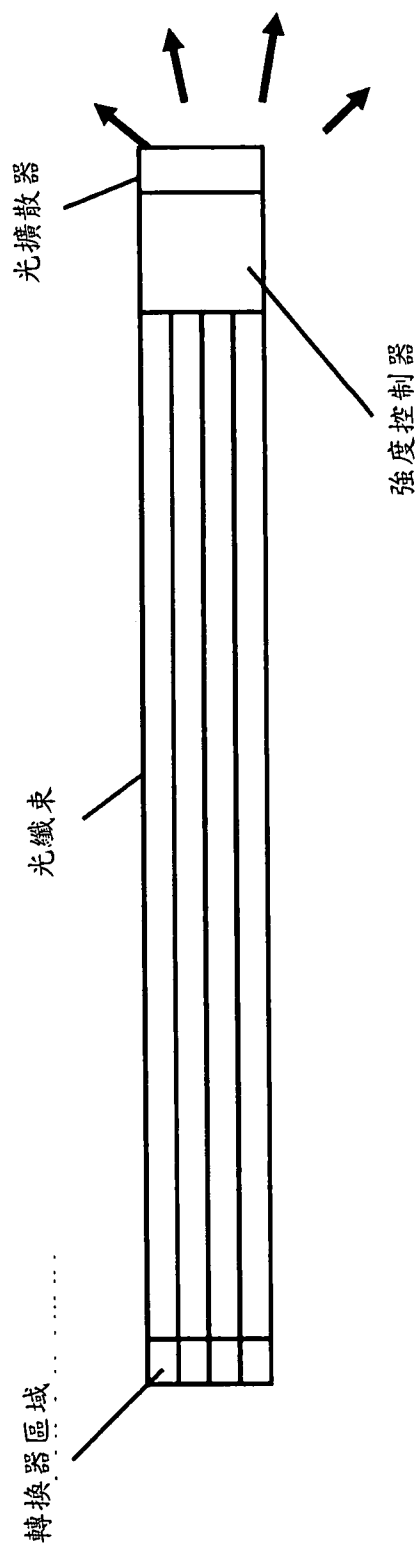


圖10B

旋轉匣

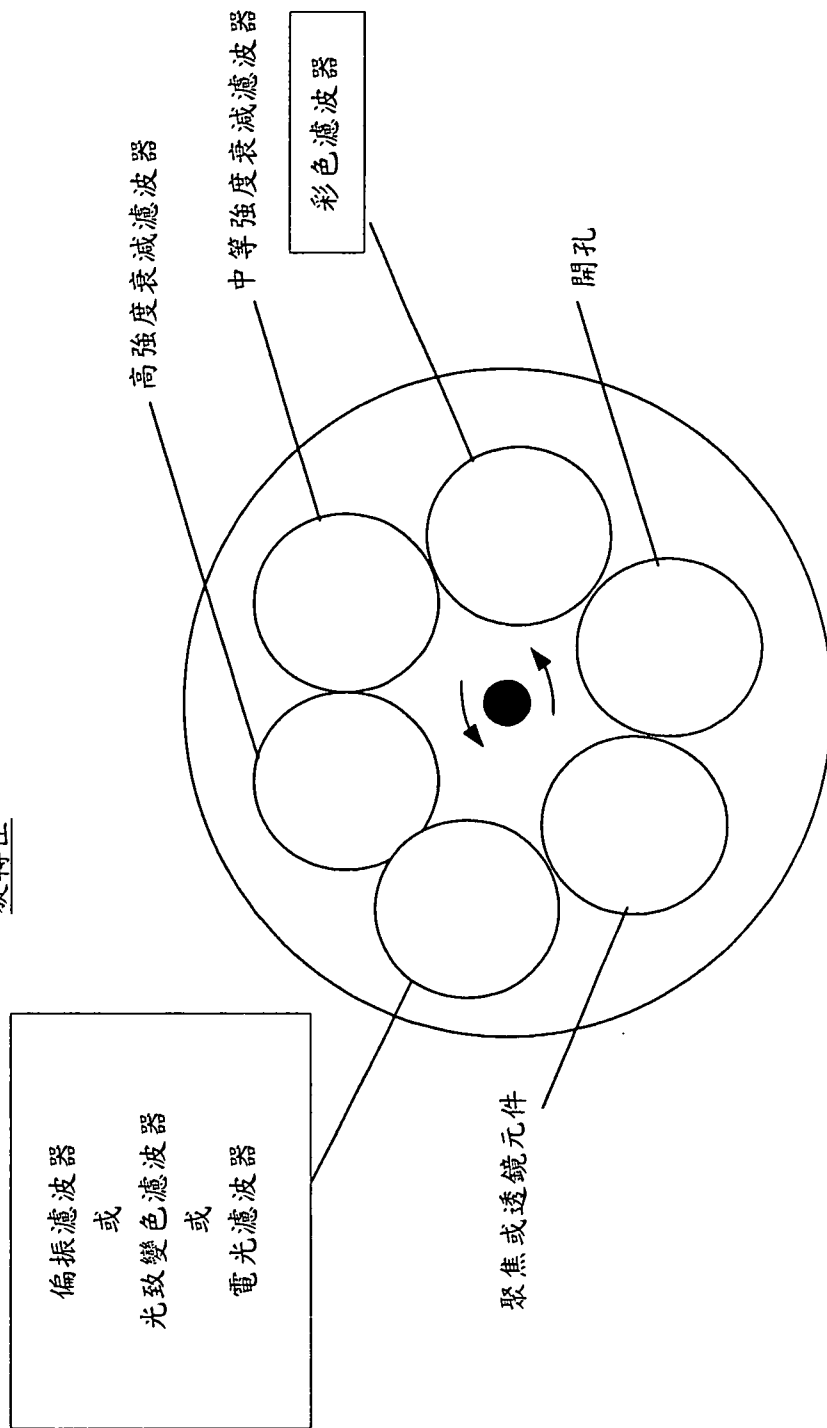


圖10C

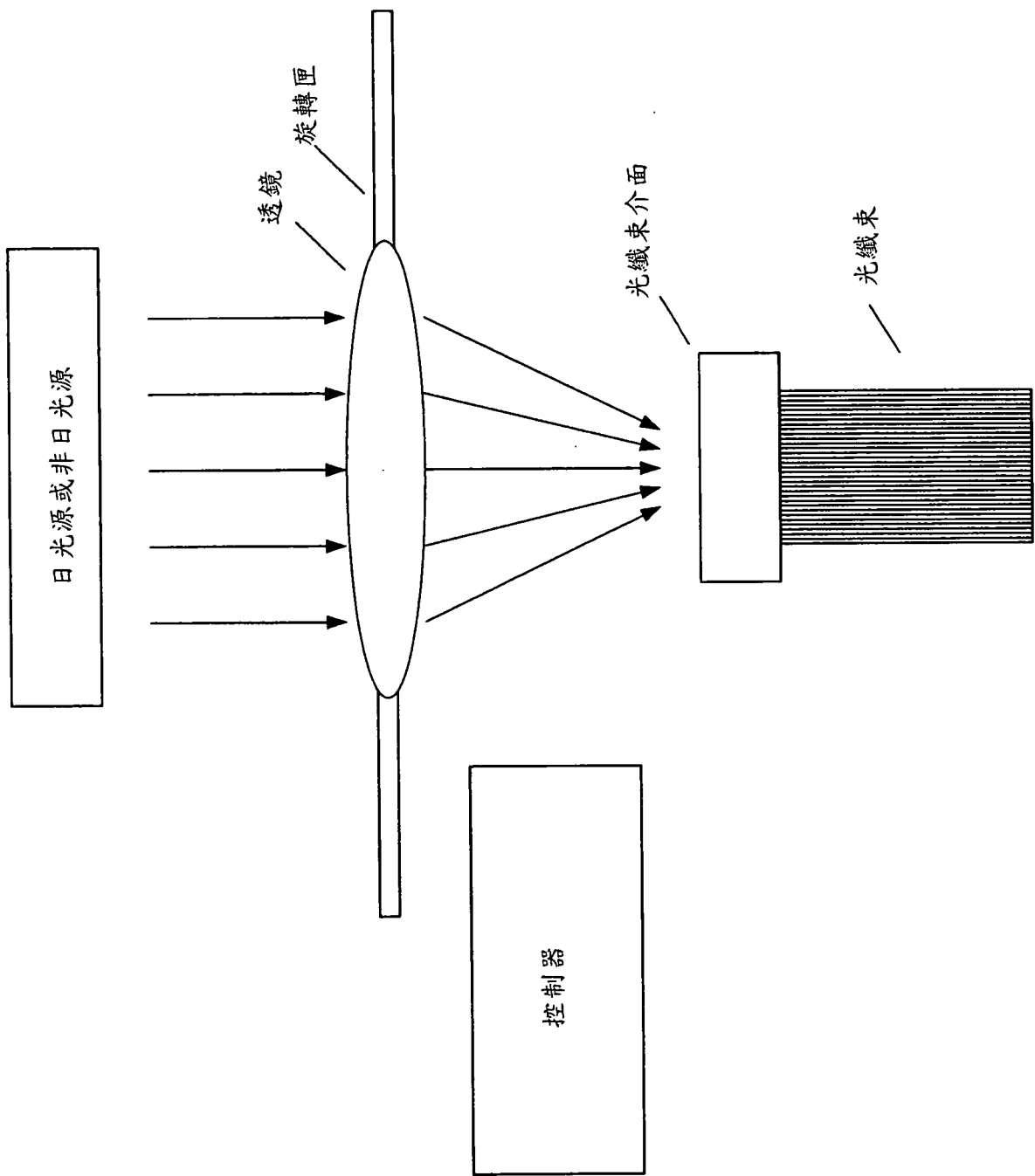


圖10D

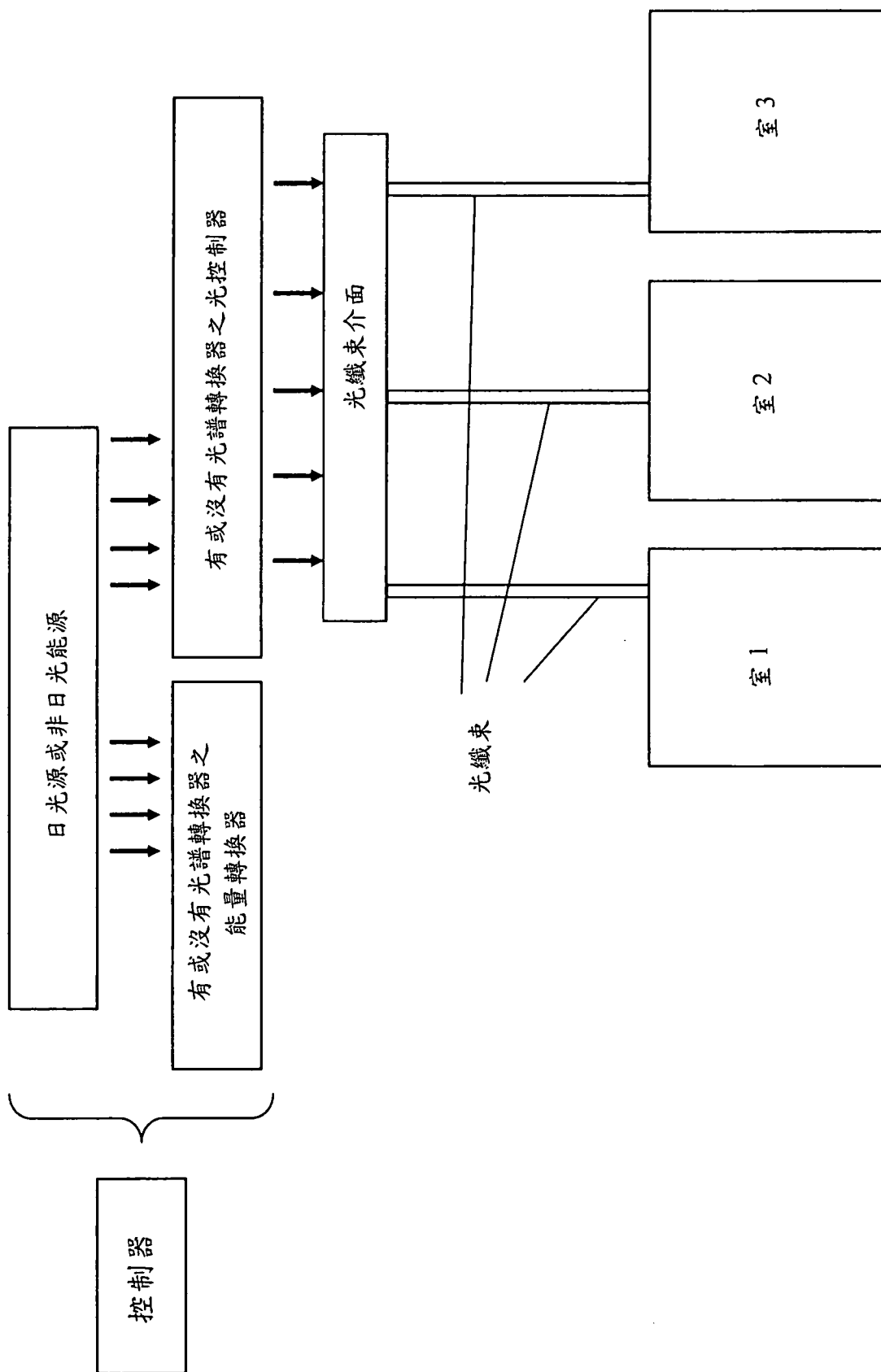


圖10E

模組之每瓦特成本		每瓦特					生產
技術	基板	效率	成本2010	成本2016	成本2021	成本2021	生產
		每瓦特	每瓦特	每瓦特	每瓦特	每瓦特	每瓦特
		效率	成本	成本	成本	成本	每瓦特
a-Si (1x)	剛性玻璃	單	\$ 0.06	\$ 1.41	\$ 1.07	\$ 0.83	高容量
a-Si (3x)	撓性鋼	三	0.078	\$ 1.42	\$ 1.08	\$ 0.85	高容量
aSi/mcSi (2x)	剛性玻璃	雙	0.085	\$ 1.08	\$ 0.79	\$ 0.63	高容量
CdTe	剛性玻璃	單	0.095	\$ 0.98	\$ 0.71	\$ 0.54	有限的
CIGS	剛性玻璃	單	0.1	\$ 1.19	\$ 0.81	\$ 0.62	高容量
CIGS	撓性鋼	單	0.095	\$ 1.25	\$ 0.83	\$ 0.62	N/A
有機染料	剛性撓性	單	0.05	-	-	-	N/A
c-Si	剛性 Si 晶圓	單	0.131	\$ 1.20	\$ 1.38	\$ 1.10	高容量

圖11