



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107104163 B

(45)授权公告日 2019.09.27

(21)申请号 201710061482.5

H02S 40/22(2014.01)

(22)申请日 2017.01.26

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107104163 A

CN 102714251 A, 2012.10.03,

US 2015/0122328 A1, 2015.05.07,

US 2016/0336470 A1, 2016.11.17,

(43)申请公布日 2017.08.29

李涛.“碱金属和碱土金属氟化物对掺 Er<sup>3+</sup> 氟磷酸盐玻璃光谱性质的影响”.《物理学报》

(73)专利权人 北京师范大学

地址 100875 北京市海淀区新街口外大街 19号

.2005,

陈晓波.“氟氧化物纳米相玻璃陶瓷 Tb(0.7)Yb(5):F O V的合作下转换发光”.《光谱学与光谱分析》.2011,

(72)发明人 陈晓波 李崧 杨国建

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

审查员 郭学军

代理人 贺卫国

(51)Int.Cl.

H01L 31/055(2014.01)

H01L 31/18(2006.01)

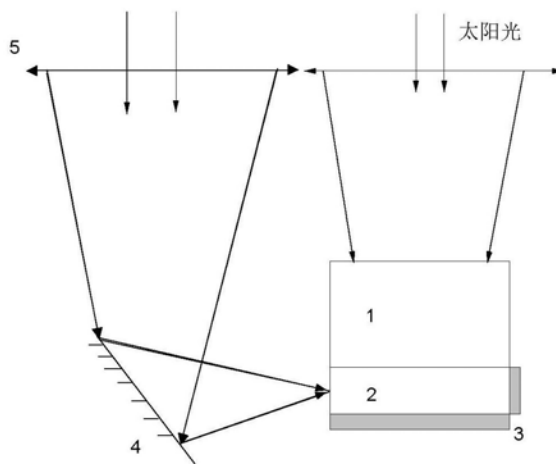
权利要求书1页 说明书12页 附图6页

## (54)发明名称

双重功能玻璃陶瓷材料和使用其的双面太阳能电池

## (57)摘要

本发明提供一种双重功能玻璃陶瓷材料和使用其的双面太阳能电池。本发明的双重功能玻璃陶瓷材料不仅具有量子剪裁和波长转化功能，而且对可见-近红外光具有散射功能，将这样的玻璃陶瓷材料设置在太阳能电池的背面，可以将侧面入射的太阳光散射成为各向均匀照射的太阳光，从而实现对太阳能电池底面(背面)的照射。这样的太阳能电池可以实现双面发电，从而极大地提高了太阳能电池的发电效率。



1. 一种双面太阳能电池,其包括位于太阳能电池底部的量子剪裁层,还包括用于将太阳光从量子剪裁层的侧面导引至量子剪裁层的侧面导引装置,

其中,

所述量子剪裁层具有2mm以上的厚度,除面对太阳能电池底部的表面和面对侧面导引装置的表面之外,其它的所有表面均具有反射膜,并且

所述量子剪裁层包含双重功能玻璃陶瓷材料,所述玻璃陶瓷材料不仅具有量子剪裁和波长转化功能,而且对可见-近红外光具有散射功能以将从量子剪裁层侧面入射的太阳光散射成为各向均匀照射的太阳光,所述玻璃陶瓷材料为 $M^{3+}$ - $Yb^{3+}$ 离子对氟氧化物或氟磷化物纳米相玻璃陶瓷材料,其中 $M^{3+}$ 表示 $Er^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$ 、 $Ho^{3+}$ 或 $Tb^{3+}$ ,或者所述玻璃陶瓷材料为 $Er^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 离子氟氧化物或氟磷化物纳米相玻璃陶瓷材料,并且所述玻璃陶瓷材料中微晶的晶粒大小为30-80nm,

其中,

$M^{3+}$ - $Yb^{3+}$ 离子对氟氧化物玻璃陶瓷材料包括以下通式表示的玻璃陶瓷材料: $M^{3+}$  (0.5%-1.0%)  $Yb^{3+}$  (3.0%-10%) :FOV;

$Er^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 离子氟氧化物玻璃陶瓷材料包括以下通式表示的玻璃陶瓷材料: $Er^{3+}$  (0.5%-10%) :FOV或 $Tm^{3+}$  (0.5%-10%) :FOV;

$M^{3+}$ - $Yb^{3+}$ 离子对氟磷化物玻璃陶瓷材料包括以下通式表示的玻璃陶瓷材料: $M^{3+}$  (0.5%-1.0%)  $Yb^{3+}$  (3.0%-10%) :FPV;

$Er^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 离子氟磷化物玻璃陶瓷材料包括以下通式表示的玻璃陶瓷材料: $Er^{3+}$  (0.5%-10%) :FPV或 $Tm^{3+}$  (0.5%-10%) :FPV,

其中FOV表示氟氧化物玻璃陶瓷基质,其组成为 $SiO_2$  (40-50%)、 $PbF_2$  (25-35%)、 $ZnF_2$  (12-22%)、 $LuF_3$  (1-8%)、 $ErF_3$  (0-10%)、 $TmF_3$  (0-10%)、 $YbF_3$  (0-8%);FPV表示氟磷化物玻璃陶瓷基质,其组成为 $Al(PO_3)_3$  (16-25%) -  $MgF_2$  (8-18%) -  $NaF$  (16-25%) -  $BaF_2$  (37-52%) -  $ErO_{1.5}$  (0.1-1%) -  $YbO_{1.5}$  (3-10%),各个组分的摩尔含量之和为100%。

2. 根据权利要求1所述的双面太阳能电池,其中在所述量子剪裁层的底部与所述反射膜之间镀有 $SiO_2$ 或 $TiO_2$ @纳米金膜或纳米银膜或纳米铝膜。

3. 根据权利要求1所述的双面太阳能电池,其中所述玻璃陶瓷材料还含有敏化剂,所述敏化剂包括 $Eu^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $Ce^{3+}$ 、 $Na^+$ 、 $Ag^+$ 、 $Au^+$ 、 $K^+$ 、 $Li^+$ 、和 $Yb^{2+}$ 中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的双面太阳能电池,其中所述侧面导引装置包括反射镜。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的双面太阳能电池,所述双面太阳能电池具有位于太阳能电池正面和/或侧面的聚光系统。

6. 根据权利要求5所述的双面太阳能电池,所述聚光系统是菲涅尔透镜或者八面体聚光漏斗。

## 双重功能玻璃陶瓷材料和使用其的双面太阳能电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能电池技术领域,尤其涉及用于太阳能电池的量子剪裁功能材料和使用其的太阳能电池。

### 背景技术

[0002] 太阳能新能源的研发与利用是目前国内外的重大热点研究课题。太阳能是丰富的,但由于太阳能电池的光电转换成本较高和效率较低,造成已经研发利用的太阳能与实际蕴藏量之间存在巨大的差异。太阳能电池光伏器件面对的一大主要问题就是能量转换需要跨越紫外、可见和近红外的太阳光谱区域,太阳能电池要在整个光谱区域具备较高的转换效率。对于 $E_g=1.12\text{eV}$ 的晶硅单结太阳能电池,它仅仅在能量略大于 $1.12\text{eV}$ 即波长略小于 $1100\text{nm}$ 的范围拥有较好的响应灵敏度,70%的能量损耗都是与透过损耗和热化损耗相关的,它就被称之为光谱失配;由此决定的单晶硅太阳能电池的最大发电效率约为30%。

[0003] 近红外量子剪裁自提出之后,在国际上掀起一段研究热潮,由于它能够把一个紫外或者可见光子剪裁成为多个红外光子,因此,发光的量子效率能够超过100%,双光子量子剪裁发光效率的上限值可接近200%,三光子量子剪裁发光效率的上限值可接近300%,四光子量子剪裁发光效率的上限值可接近400%,因此其优点是非常突出的,也是其它效应都不具有的。但是,由于半导体太阳能电池对大于带隙 $E_g$ 之上的能量都会吸收掉,因此以前实用的器件的布局都是把量子剪裁层放在更靠近入射太阳光的上层,即放在了太阳能电池的上面。但是,这样一来就出现了一个问题,原来只有照射太阳能电池的一个传光方向的太阳光,在经过了量子剪裁层转换出来的红外光却有背离与照射太阳能电池的二个传光方向,因此红外量子剪裁发光的能量的利用率只有50%,这也就是近红外量子剪裁到目前为止没有实现较显著的增强提高太阳能电池发电效率的主要原因。

### 发明内容

[0004] 本发明旨在解决现有技术中的上述技术问题,提供一种能够充分利用量子剪裁效应的双面发电的太阳能电池。

[0005] 具体而言,本发明涉及以下内容:

[0006] 1.一种双重功能玻璃陶瓷材料,其不仅具有量子剪裁和波长转化功能,而且对可见-近红外光具有散射功能,所述玻璃陶瓷材料为 $M^{3+}-Yb^{3+}$ 离子对氟氧化物或氟磷化物纳米相玻璃陶瓷材料,其中 $M^{3+}$ 表示 $Er^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$ 、 $Ho^{3+}$ 或 $Tb^{3+}$ ,或者所述玻璃陶瓷材料为 $Er^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 离子氟氧化物或氟磷化物纳米相玻璃陶瓷材料,并且所述玻璃陶瓷材料中微晶的晶粒大小为 $30-80\text{nm}$ 。

[0007] 2.根据1所述的双重功能玻璃陶瓷材料,其中

[0008]  $M^{3+}-Yb^{3+}$ 离子对氟氧化物玻璃陶瓷材料可以用以下通式表示: $M^{3+}(0.5\%-1.0\%)Yb^{3+}(3.0\%-10\%):FOV$ ;  $Er^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 离子氟氧化物玻璃陶瓷材料可以用以下通式表示: $Er^{3+}(0.5\%-10\%):FOV$ 或 $Tm^{3+}(0.5\%-10\%):FOV$ ;  $M^{3+}-Yb^{3+}$ 离子对氟磷化物玻璃陶瓷材料可以用

以下通式表示： $M^{3+}$  (0.5%–1.0%)  $Yb^{3+}$  (3.0%–10%) :FPV;  $Er^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$  离子氟氧化物玻璃陶瓷材料可以用以下通式表示： $Er^{3+}$  (0.5%–10%) :FPV 或  $Tm^{3+}$  (0.5%–10%) :FPV, 其中FOV表示氟氧化物玻璃陶瓷基质, 其组成可以为  $SiO_2$  (40–50%)、 $PbF_2$  (25–35%)、 $ZnF_2$  (12–22%)、 $LuF_3$  (1–8%)、 $ErF_3$  (0–10%)、 $TmF_3$  (0–10%)、 $YbF_3$  (0–8%) ; FPV表示氟磷化物玻璃陶瓷基质, 其组成可以为  $Al(PO_3)_3$  (16–25%)– $MgF_2$  (8–18%)– $NaF$  (16–25%)– $BaF_2$  (37–52%)– $ErO_{1.5}$  (0–1%)– $YbO_{1.5}$  (3–10%), 各个组分的摩尔含量之和为100%

[0009] 3. 根据1或2所述的双重功能玻璃陶瓷材料, 其还含有敏化剂, 所述敏化剂包括  $Eu^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $Ce^{3+}$ 、 $Na^+$ 、 $Ag^+$ 、 $Au^+$ 、 $K^+$ 、 $Li^+$ 、和  $Yb^{2+}$  中的至少一种。

[0010] 4. 一种双面太阳能电池, 其包括位于太阳能电池发光元件底部的包含1–3中任一项所述的双重功能玻璃陶瓷材料的量子剪裁层, 还包括用于将太阳光从侧面导引至量子剪裁层的侧面导引装置。

[0011] 5. 根据4所述的双面太阳能电池, 其中所述侧面导引装置包括反射镜。

[0012] 6. 根据4所述的双面太阳能电池, 其中量子剪裁层具有2mm以上的厚度, 并且除面对发光元件底部的表面和面对侧面导引装置的表面之外, 其它的所有表面均具有反射膜。

[0013] 7. 根据4–6中任一项所述的双面太阳能电池, 所述双面太阳能电池具有位于太阳能电池正面和/或侧面的聚光系统。

[0014] 8. 根据7所述的双面太阳能电池, 所述聚光系统是菲涅尔透镜或者八面体聚光漏斗。

[0015] 9. 制备1–3中任一项所述的双重功能玻璃陶瓷材料的方法, 包括在660°C至750°C的温度对  $M^{3+}$ – $Yb^{3+}$  离子对氟氧化物或氟磷化物玻璃陶瓷材料进行退火。

[0016] 本发明的发明人发现: 通过将稀土离子氟氧化物或氟磷化物玻璃陶瓷材料在比现有技术更高的温度下进行退火, 可以获得具有较大晶粒大小的微晶颗粒的玻璃陶瓷材料, 其不仅具有稀土离子玻璃陶瓷材料的量子剪裁和波长转化功能, 而且还具有对可见–近红外光的更好的散射功能。将这样的玻璃陶瓷材料设置在太阳能电池的背面, 可以将一个方向(侧面)入射的太阳光散射成为各向均匀照射的太阳光, 从而实现对太阳能电池底面(背面)的照射。这样的太阳能电池可以实现双面发电, 从而极大地提高了太阳能电池的发电效率。

## 附图说明

[0017] 图1显示了实施例1中522nm光激发 $^2H_{11/2}$ 导致的535nm–728nm的可见发光谱。

[0018] 图2显示了实施例1中522nm光激发 $^2H_{11/2}$ 导致的908nm–1680nm的红外发光谱。

[0019] 图3显示了实施例1中378nm光激发 $^4G_{11/2}$ 导致的395nm–728nm的可见发光谱。

[0020] 图4显示了实施例1中378nm光激发 $^4G_{11/2}$ 导致的908nm–1680nm的红外发光谱。

[0021] 图5为  $Er^{3+}$  离子与  $Yb^{3+}$  离子的能级结构原理图。

[0022] 图6显示了当 ( $^5D_3$ ,  $^5G_6$ ) 与  $D_4$  能级被378.0nm (实线) 和487.0nm (点线) 激发时的  $Tb(0.7)Yb(5.0):FOV$  (a) 与  $Tb(0.7):FOV$  (b) 的可见荧光发光光谱。

[0023] 图7(a)显示了当 ( $^5D_3$ ,  $^5G_6$ ) 能级被378.0nm激发时的  $Tb(0.7)Yb(5.0):FOV$  的红外荧光发光光谱, 图7(b)显示了当  $^5D_4$  能级被378.0nm激发时的  $Tb(0.7)Yb(5.0):FOV$  的红外荧光发光光谱。

[0024] 图8为Tb(0.7)Yb(5):FOV样品的Tb<sup>3+</sup>离子的543.8nm <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub>荧光的激发光谱与Yb<sup>3+</sup>离子的975.0nm <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>荧光的激发光谱。

[0025] 图9显示了378.0nm(a)与487.0nm(b)光激发的Tb(0.7):FOV(上面)和Tb(0.7)Yb(5.0):FOV(下面)的543.0nm发光的荧光寿命。

[0026] 图10为Tb<sup>3+</sup>离子与Yb<sup>3+</sup>离子的能级与量子剪裁过程示意图。

[0027] 图11为侧向导引太阳光的近红外量子剪裁与上转换复合双面太阳能电池示意图。

## 具体实施方式

[0028] 以下参考具体实施方式详细说明本发明,但是这些实施方式不以任何方式限制本发明的范围。

[0029] 1. 双重功能玻璃陶瓷材料及其制备方法

[0030] 本发明的双重功能玻璃陶瓷材料不仅具有量子剪裁和波长转化功能,而且对可见-近红外光具有散射功能。本发明中,量子剪裁是指将一个紫外或者可见光子剪裁成为多个红外光子,本发明的量子剪裁可以包括双光子量子剪裁、三光子量子剪裁和四光子量子剪裁。波长转化功能是指可以通过量子剪裁把紫外和蓝绿可见光下转换为红光可见光和近红外光,或者通过上转换把红外光(IR)上转化为近红外-可见光。散射功能是指具有对可见-近红外光的散射力,例如但不限于,对于具有5厘米的光程的可见光可以具有大约1.2至2.8的光密度。

[0031] 本发明的玻璃陶瓷材料包括M<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>离子对氟氧化物或氟磷化物玻璃陶瓷材料,其中M<sup>3+</sup>表示Er<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>、Ho<sup>3+</sup>或Tb<sup>3+</sup>,或者所述玻璃陶瓷材料为Er<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup>离子氟氧化物或氟磷化物玻璃陶瓷材料,并且所述玻璃陶瓷材料中微晶的晶粒大小为30-80nm,例如,大于30nm,或大于35nm,并且小于80nm,小于75nm,或小于70nm。含有较大的微晶颗粒(现有的玻璃陶瓷材料的微晶一般为20-30nm)是本发明的玻璃陶瓷材料的显著特征。不愿拘泥于任何理论,据认为较大微晶颗粒使得本发明的玻璃陶瓷材料对于可见-近红外光具有很好的散射功能,从而显著区别于不具有散射功能的现有透明玻璃等材料。

[0032] 可用于本发明的M<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>离子对氟氧化物玻璃陶瓷材料可以用以下通式表示:M<sup>3+</sup>(0.5%-1.0%)Yb<sup>3+</sup>(3.0%-10%):FOV;Er<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup>离子氟氧化物玻璃陶瓷材料可以用以下通式表示:Er<sup>3+</sup>(0.5%-10%):FOV或Tm<sup>3+</sup>(0.5%-10%):FOV;M<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>离子对氟磷化物玻璃陶瓷材料可以用以下通式表示:M<sup>3+</sup>(0.5%-1.0%)Yb<sup>3+</sup>(3.0%-10%):FPV;Er<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup>离子氟磷化物玻璃陶瓷材料可以用以下通式表示:Er<sup>3+</sup>(0.5%-10%):FPV或Tm<sup>3+</sup>(0.5%-10%):FPV,其中FOV表示氟氧化物玻璃陶瓷基质,其组成可以为SiO<sub>2</sub>(40-50%)、PbF<sub>2</sub>(25-35%)、ZnF<sub>2</sub>(12-22%)、LuF<sub>3</sub>(1-8%)、ErF<sub>3</sub>(0-10%)、TmF<sub>3</sub>(0-10%)、YbF<sub>3</sub>(0-8%);FPV表示氟磷化物玻璃陶瓷基质,其组成可以为Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(16-25%)、MgF<sub>2</sub>(8-18%)、NaF(16-25%)、BaF<sub>2</sub>(37-52%)、ErO<sub>1.5</sub>(0-1%)、YbO<sub>1.5</sub>(3-10%),各个组分的摩尔含量之和为100%。

[0033] 具体的双重功能玻璃陶瓷材料可以包括Tb(0.7)Yb(5.0):FOV、Er(1%)Yb(8.0%):FOV、Er(0.5%)Yb(3.0%):FOV、Er(0.5%):FOV等。

[0034] 此外,为了提高红外量子剪裁效率,本发明的双重功能玻璃陶瓷材料还可以含有敏化剂,所述敏化剂包括Eu<sup>2+</sup>、Bi<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Au<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、和Yb<sup>2+</sup>中的至少一种。

[0035] 本发明的双重功能玻璃陶瓷材料可以通过以下方法制备:

[0036] 例如,氟氧化物玻璃样品可由高纯的氧化硅 $\text{SiO}_2$ 、氟化锌 $\text{ZnF}_2$ 、氟化铅 $\text{PbF}_2$ 、氟化镨 $\text{LuF}_3$ 、氟化铒 $\text{ErF}_3$ 、和氟化镱 $\text{YbF}_3$ 等粉末制备而成:将按比例充分混合好的原料置于坩埚(例如氧化铝坩埚)中,在氧气氛中(引入干燥氧气是为了排除羟基)融解(融解时间可以为约100分钟,融解温度可以为 $800\text{--}1200^\circ\text{C}$ )。把熔液倒入一个预热的无污染钢模中,在大约 $300^\circ\text{C}$ 退火(例如2小时),得到氟氧化物玻璃样品。把氟氧化物玻璃样品在玻璃相变温度 $T_g$ 附近热退火处理(例如约7小时),即可得到氟氧化物玻璃陶瓷样品。

[0037] 氟磷化物玻璃陶瓷材料可由高纯的等粉末制备而成:将按比例充分混合好的原料置于坩埚(例如氧化铝坩埚)中,在氧气氛中(引入干燥氧气是为了排除羟基)融解(时间大约100-120分钟:温度约 $1050^\circ\text{C}$ :)。把熔液倒入一个预热的无污染钢模中,在 $300^\circ\text{C}$ 的温度退火(例如2小时),得到氟磷化物玻璃样品。把氟磷化物玻璃样品在玻璃相变温度 $T_g$ 附近热退火处理(例如约7小时),即可得到氟磷化物玻璃陶瓷样品。

[0038] 本发明通过调整退火温度来控制玻璃陶瓷材料中微晶的大小。发现通过将稀土离子氟氧化物或氟磷化物玻璃陶瓷材料在比现有技术更高的温度下进行退火,可以获得具有较大晶粒大小的微晶颗粒的玻璃陶瓷材料,其不仅具有稀土离子玻璃陶瓷材料的量子剪裁和波长转化功能,而且还具有对可见-近红外光的散射功能。现有技术中制备陶瓷样品时的退火温度一般为 $620^\circ\text{C}$ 至 $650^\circ\text{C}$ ,而本发明发现在超过 $650^\circ\text{C}$ ,例如 $660^\circ\text{C}$ 以上的退火温度,可以获得具有所需性能的玻璃陶瓷材料。

[0039] 本发明中,退火温度的上限为大约 $750^\circ\text{C}$ ,超过该温度,则生成的晶粒尺度过大,会导致了对光的散射过强,从而导致样品失透。微晶颗粒的晶粒大小为 $30\text{--}80\text{nm}$ ,超过 $80\text{nm}$ 则会导致样品失透。

## [0040] 2. 双面太阳能电池

[0041] 本发明在维持了原有太阳光正面激发太阳能电池的结构不变的情况下,增加了从侧向导引太阳光进入位于太阳能电池底部的量子剪裁层的新颖构思。

[0042] 具体而言,本发明提供一种双面太阳能电池,其包括位于太阳能电池发光元件之下的含有双重功能玻璃陶瓷材料的量子剪裁层,还包括用于将太阳光从侧面导引至量子剪裁层的侧面导引装置。

[0043] 位于太阳能电池发光元件之下(或太阳能电池底部)的量子剪裁层具有一定的厚度,例如 $2\text{mm}$ 以上, $3\text{mm}$ 以上, $4\text{mm}$ 以上,或者大约 $5\text{mm}$ 。厚度上限一般不超过 $10\text{mm}$ ,因为从成本-效率的角度考虑,超过 $10\text{mm}$ 的厚度是不合适的。

[0044] 为了将双重功能玻璃陶瓷材料散射的光尽可能用于照射太阳能电池发光元件的底部,除面对发光元件底部的表面和面对侧面导引装置的表面之外,量子剪裁层的其它所有表面均具有反射膜,例如镀有铝膜的高反射层。另外,在量子剪裁层的底部与反射膜之间还可以镀有 $\text{SiO}_2$ 或 $\text{TiO}_2$ @纳米金膜或纳米银膜或纳米铝膜,利用金属表面等离子增强效应增强近红外量子剪裁发光与上转换发光。

[0045] 本发明的双面太阳能电池中,侧面导引装置包括反射镜或者任何具有反射功能的材料。优选地,侧面导引装置具有汇聚功能,以便将太阳光从侧面聚焦到量子剪裁层的例如中心部位。本发明的双面太阳能电池可以具有位于太阳能电池正面和/或侧面的聚光系统,其中侧面的聚光系统可用于将侧面太阳光聚焦在反射镜上。优选地,聚光系统可以是菲涅尔透镜或者八面体聚光漏斗。

[0046] 本发明的双面太阳能电池中,量子剪裁层之上的太阳能电池可以是本领域常规的太阳能电池,例如标准的晶硅太阳能电池,或者多结级连GaInP/GaAs/Ge(或InGaP/InGaAs/Ge)太阳能电池。如果是一个标准的晶硅太阳能电池,那么量子剪裁层可以是稀土离子对量子剪裁材料,例如Tb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>离子对、Tm<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>离子对或Pr<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>离子对的红外量子剪裁材料(优选被Eu<sup>2+</sup>、Bi<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Au<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Yb<sup>2+</sup>等敏化剂敏化),或者Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>离子对的量子剪裁材料(优选被Eu<sup>2+</sup>、Bi<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Au<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Yb<sup>2+</sup>等敏化剂敏化),此时,Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>离子对等的量子剪裁发光材料可以对1500nm附近周围的红外光同时实现上转换,从而构成了量子剪裁与上转换复合双面晶硅太阳能电池。如果太阳能电池是一个多结级连GaInP/GaAs/Ge(或InGaP/InGaAs/Ge)太阳能电池,那么量子剪裁层可以是Er<sup>3+</sup>离子或者Tm<sup>3+</sup>离子的红外量子剪裁材料(优选被Eu<sup>2+</sup>、Bi<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Au<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Yb<sup>2+</sup>等敏化剂敏化),此时不仅构成了正面的多结级连GaInP/GaAs/Ge(或InGaP/InGaAs/Ge)太阳能电池,同时也构成了底面(背面)的近红外多光子量子剪裁锗太阳能电池。

[0047] 本发明通过在太阳能电池背面设置含有双重功能玻璃陶瓷材料的量子剪裁层,在不影响太阳光正面辐照太阳能电池的情况下,将侧面太阳光导引至量子剪裁层,利用量子剪裁层的量子剪裁和/或上转化功能,将入射的太阳光的波长转化为能够被太阳能电池利用的波长,同时,还利用双重功能玻璃陶瓷材料的散射功能,将侧面入射的太阳光散射成各向均匀照射的太阳光,再借助侧面和底面反射层的作用,实现对太阳能电池底面(背面)的照射,从而实现太阳能电池的双面发电。本发明的双面太阳能电池大幅度地提高了太阳能电池的发电效率。

[0048] 实施例

[0049] 实施例1-含铒镱离子对的氟氧化物纳米相玻璃陶瓷

[0050] 实验所用的样品是(A) Er(1%) Yb(8.0%):FOV, (B) Er(0.5%) Yb(3.0%):FOV与(C) Er(0.5%):FOV。氟氧化物纳米相玻璃陶瓷由氧化硅SiO<sub>2</sub>、氟化锌ZnF<sub>2</sub>、氟化铅PbF<sub>2</sub>、氟化镱LuF<sub>3</sub>、氟化铒ErF<sub>3</sub>、和氟化镱YbF<sub>3</sub>制成。(B) Er(0.5%) Yb(3.0%):FOV样品的组分是SiO<sub>2</sub>(45%)、PbF<sub>2</sub>(30%)、ZnF<sub>2</sub>(17.2%)、LuF<sub>3</sub>(4.3%)、ErF<sub>3</sub>(0.5%)、和YbF<sub>3</sub>(3%)。

[0051] 具体制备步骤如下:氟氧化物玻璃样品由高纯的氧化硅SiO<sub>2</sub>、氟化锌ZnF<sub>2</sub>、氟化铅PbF<sub>2</sub>、氟化镱LuF<sub>3</sub>、氟化铒ErF<sub>3</sub>、和氟化镱YbF<sub>3</sub>等粉末制备而成,将充分混合好的原料置于氧化铝坩埚,在900℃下氧气气氛中融解100分钟,引入干燥氧气是为了排除羟基。把熔液倒入一个预热的无污染钢模中,在大约300℃退火2小时就制备成功氟氧化物玻璃样品。把氟氧化物玻璃样品放在玻璃相变温度T<sub>g</sub>附近(对于(A) Er(1%) Yb(8.0%):FOV,温度约为670℃;对于(B) Er(0.5%) Yb(3.0%):FOV,温度约为670℃,对于(C) Er(0.5%):FOV,温度约为670℃;)热退火处理约7小时就制备成功氟氧化物玻璃陶瓷样品。从X射线衍射谱实验测出(A) Er(1%) Yb(8.0%):FOV的微晶尺寸为30.9nm。

[0052] 将(A) Er(1%) Yb(8.0%):FOV玻璃陶瓷样品加工成50mm x 50mm x 3mm的样品,实验测出其在600nm处的吸收为0.16光密度,确定前后两个表面的每个表面的反射约为4%,前后两个表面的反射约为8%,(A) Er(1%) Yb(8.0%):FOV的600nm处的光散射净值为0.08,由于它的厚度为0.3厘米,因此(A) Er(1%) Yb(8.0%):FOV的600nm处的每厘米厚度的光散射光密度净值为0.267。据估算,5厘米厚度的(A) Er(1%) Yb(8.0%):FOV在600nm处的光散射光密度净值约为1.335,接近理想值,理想值大约为5厘米厚度的光散射光密度净值约为

2。

[0053] 测量了522nm光激发 $^2H_{11/2}$ 导致的535nm-728nm的可见发光谱,结果如图1所示,发现它们主要有540.0nm与652.0nm的两组发光峰,容易指认出它们为 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 与 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光跃迁,从图1还可以看出(A) Er (1%) Yb (8.0%) :FOV样品的540.0nm与652.0nm的两组发光峰的强度为 $3.94 \times 10^1$ 与 $2.82 \times 10^{-1}$ , (B) Er (0.5%) Yb (3.0%) :FOV样品的540.0nm与652.0nm的两组发光峰的强度为 $2.11 \times 10^1$ 与 $2.37 \times 10^{-1}$ , (C) Er (0.5%) :FOV样品的540.0nm与652.0nm的两组发光峰的强度为 $2.44 \times 10^1$ 与 $2.52 \times 10^{-1}$ ,它们都是呈现出540.0nm绿光强与652.0nm红光弱的现象,可以看出(B) Er (0.5%) Yb (3.0%) :FOV与(C) Er (0.5%) :FOV的发光强度相近;即此时的 $Yb^{3+}$ 离子对它们的发光没有什么影响。

[0054] 接着,测量了522nm光激发 $^2H_{11/2}$ 导致的908nm-1680nm的红外发光谱,结果如图2所示,发现它们主要有(978.0nm、1012.0nm)与1542.0nm的两组发光峰,容易指认出(978.0nm、1012.0nm)发光为 $Er^{3+}$ 离子的 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 与 $Yb^{3+}$ 离子的 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 的荧光跃迁,容易指认出1542.0nm发光为 $Er^{3+}$ 离子的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光跃迁,从图2还可以看出(A) Er (1%) Yb (8.0%) :FOV样品的978.0nm、1012.0nm与1542.0nm的三个发光峰的强度为 $1.35 \times 10^2$ 、 $2.45 \times 10^2$ 与 $6.48 \times 10^2$ , (B) Er (0.5%) Yb (3.0%) :FOV样品的978.0nm、1012.0nm与1542.0nm的三个发光峰的强度为 $6.85 \times 10^1$ 、 $6.25 \times 10^1$ 与 $2.23 \times 10^2$ , (C) Er (0.5%) :FOV样品的978.0nm、1012.0nm与1542.0nm的三个发光峰的强度为 $5.86 \times 10^0$ 、 $1.81 \times 10^0$ 与 $1.74 \times 10^2$ ,可以看出(B) Er (0.5%) Yb (3.0%) :FOV样品的978.0nm、1012.0nm与1542.0nm的三个发光峰的强度比(C) Er (0.5%) :FOV大了11.69、34.53与1.28倍。即 $Yb^{3+}$ 离子的引入导致 $Er^{3+}$ 离子的 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 与 $Yb^{3+}$ 离子的 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 的发光增强很多,同时 $Er^{3+}$ 离子的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光强度基本不变。我们还能看出(A) Er (1%) Yb (8.0%) :FOV样品的978.0nm、1012.0nm与1542.0nm的三个发光峰比(B) Er (0.5%) Yb (3.0%) :FOV又提高了1.97、3.92与2.91倍。

[0055] 随后,测量了378nm光激发 $^4G_{11/2}$ 导致的395nm-728nm的可见发光谱,结果如图3所示,发现它们也主要有540.0nm与652.0nm的两组发光峰,容易指认出它们也为 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 与 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光跃迁,从图3还可以看出(A) Er (1%) Yb (8.0%) :FOV样品的540.0nm与652.0nm的两组发光峰的强度为 $6.43 \times 10^0$ 与 $1.92 \times 10^2$ , (B) Er (0.5%) Yb (3.0%) :FOV样品的540.0nm与652.0nm的两组发光峰的强度为 $9.04 \times 10^0$ 与 $7.20 \times 10^1$ , (C) Er (0.5%) :FOV样品的540.0nm与652.0nm的两组发光峰的强度为 $4.59 \times 10^1$ 与 $3.91 \times 10^{-1}$ 。可以看出378nm的光激发对(C) Er (0.5%) :FOV的影响不大仍然是红光强绿光弱,但用378nm的光激发替换522nm的光激发导致了(A) Er (1%) Yb (8.0%) :FOV与(B) Er (0.5%) Yb (3.0%) :FOV的540.0nm的发光强度减小了6.13倍与2.33倍、同时(A) Er (1%) Yb (8.0%) :FOV与(B) Er (0.5%) Yb (3.0%) :FOV样品的378nm激发的652.0nm的发光强度比522nm光激发时增大了680.85倍与303.80倍,(A) Er (1%) Yb (8.0%) :FOV与(B) Er (0.5%) Yb (3.0%) :FOV呈现出了很显著的540.0nm绿光弱与652.0nm红光强的现象;即此时的 $Yb^{3+}$ 离子对它们的发光的影响极大。

[0056] 最后,测量了378nm光激发 $^4G_{11/2}$ 导致的908nm-1680nm的红外发光谱,结果如图4所示,发现它们也主要有978.0nm、1012.0nm与1542.0nm的三个发光峰,容易指认出(978.0nm、1012.0nm)发光为 $Er^{3+}$ 离子的 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 与 $Yb^{3+}$ 离子的 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 的荧光跃迁,容易指认出1542.0nm发光为 $Er^{3+}$ 离子的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光跃迁,从图4还可以看出(A) Er (1%) Yb



(8.0%) :FOV样品的978.0nm、1012.0nm与1542.0nm的三个发光峰的强度为 $3.90 \times 10^2$ 、 $5.87 \times 10^2$ 与 $4.73 \times 10^2$ , (B) Er (0.5%) Yb (3.0%) :FOV样品的978.0nm、1012.0nm与1542.0nm的三个发光峰的强度为 $1.69 \times 10^2$ 、 $1.35 \times 10^2$ 与 $2.12 \times 10^2$ , (C) Er (0.5%) :FOV样品的978.0nm、1012.0nm与1542.0nm的三个发光峰的强度为 $6.73 \times 10^0$ 、 $2.00 \times 10^0$ 与 $2.12 \times 10^2$ ,可以看出(B) Er (0.5%) Yb (3.0%) :FOV样品的978.0nm、1012.0nm与1542.0nm的三个发光峰的强度比(C) Er (0.5%) :FOV大了25.11、67.50与1.00倍。即Yb<sup>3+</sup>离子的引入导致Er<sup>3+</sup>离子的 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 与Yb<sup>3+</sup>离子的 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 的发光增强很多,同时Er<sup>3+</sup>离子的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光强度基本不变。我们还能看出(A) Er (1%) Yb (8.0%) :FOV样品的978.0nm、1012.0nm与1542.0nm的三个发光峰比(B) Er (0.5%) Yb (3.0%) :FOV又提高了2.31、4.35与2.23倍。

[0057] 图5给出了Er<sup>3+</sup>离子与Yb<sup>3+</sup>离子的能级结构原理图,由于Yb<sup>3+</sup>离子的浓度较高,因此存在较有效的Er<sup>3+</sup>离子与Yb<sup>3+</sup>离子之间的交叉能量传递,其中,  $\{^4G_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})\}$ 的交叉能量传递尤其强,因为它的能量失配约为 $694\text{cm}^{-1}$ 比较小,  $\{^4G_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+})\}$ 的约化矩阵元 $U^{(\lambda)2}(0.4283, 0.0372, 0.0112)$ 较大,  $\{^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})\}$ 的约化矩阵元 $U^{(\lambda)2}(0.1225, 0.4082, 0.8571)$ 很大,它造成了 $\{^4G_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})\}$ 的交叉能量传递速率很大。因此,当Er<sup>3+</sup>离子的 $^4G_{11/2}$ 能级被378nm光激发的时候,由于 $\{^4G_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})\}$ 的交叉能量传递的作用,它导致了一个 $^4G_{11/2}$ 能级的粒子数量子剪裁地变成了一个 $^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+})$ 能级的粒子数加一个 $^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ 能级的粒子数,它构成了一种很有效的双光子量子剪裁,由于所涉及的过程都是高振子强度的一级过程,更加由于氟氧化物纳米相玻璃陶瓷材料的纳米尺寸效应,它导致了该双光子量子剪裁发光很强很强,由图3可以看出(A) Er (1%) Yb (8.0%) :FOV与(B) Er (0.5%) Yb (3.0%) :FOV的378nm光激发的652.0nm的发光强度比522nm光激发时增大了680.85倍与303.80倍,由图4可以看出(A) Er (1%) Yb (8.0%) :FOV和(B) Er (0.5%) Yb (3.0%) :FOV的978.0nm与1012.0nm的发光强度比(C) Er (0.5%) :FOV增大了58.00倍与293.62倍和25.11倍与67.50倍。

[0058] 表1列出了前述378nm光激发(A) Er (1%) Yb (8.0%) :FOV与(B) Er (0.5%) Yb (3.0%) :FOV的一级量子剪裁红外发光的强度,表1同时也给出了相同条件下378nm光激发Tb (0.7%) Yb (5.0%) :FOV的二级量子剪裁红外发光的强度,可以看出(A) Er (1%) Yb (8.0%) :FOV与(B) Er (0.5%) Yb (3.0%) :FOV的一级量子剪裁红外发光的强度比Tb (0.7%) Yb (5.0%) :FOV的二级量子剪裁红外发光的强度大了101.38倍与29.19倍。因此可以相信Er<sup>3+</sup>Yb<sup>3+</sup>双掺氟氧化物纳米相玻璃陶瓷有很强的一级量子剪裁红外发光,能够作为量子剪裁层有效提高晶硅太阳能电池的发电效率。

[0059] 已知晶硅太阳能电池在1000nm附近有很高的光电响应效率,在650nm周围也有高的光电响应效率,但它却在小于400nm范围只有很小的光电响应效率。因此,利用上述的Er<sup>3+</sup>离子与Yb<sup>3+</sup>离子双掺氟氧化物纳米相玻璃陶瓷构成量子剪裁层,就能够把小于410nm范围的光子转换成为大约1000nm与650nm的光子,就能充分提高能被晶硅太阳能电池高效利用的小能量光子的数量,进而大大提高晶硅太阳能电池的发电效率。同时它也能够把410nm到528nm范围的光下漂移成光电响应效率有提高的540nm的光子,也能够较好的提高晶硅太阳能电池的发电效率。

[0060] 表1: (A) Er (1%) Yb (8.0%) :FOV、(B) Er (0.5%) Yb (3.0%) :FOV与Tb (0.7%) Yb

(5.0%) :FOV的量子剪裁红外发光的强度的比较。

[0061]

378nm 光激发 (A) Er(1%)Yb(8.0%):FOV 的 1012nm 红外发光的 强度	378nm 光激发 (B) Er(0.5%)Yb(3.0%):FOV 的 978nm 发光的强度	378nm 光激发 Tb(0.7%)Yb(5.0%):FOV 的 976nm 发光的强度
$5.87 \times 10^2$	$1.69 \times 10^2$	$5.79 \times 10^0$

[0062] 实施例2-氟氧化物纳米相玻璃陶瓷Tb (0.7) Yb (5) :FOV的合作下转换发光

[0063] 实验所用的样品是Tb (0.7) Yb (5.0) :FOV。该氟氧化物纳米相玻璃陶瓷由氧化硅SiO<sub>2</sub>、氟化锌ZnF<sub>2</sub>、氟化铅PbF<sub>2</sub>、氟化镧LuF<sub>3</sub>、氟化铽TbF<sub>3</sub>、和氟化镱YbF<sub>3</sub>制成。Tb (0.7) Yb (5.0) :FOV样品的组分是SiO<sub>2</sub> (45%)、PbF<sub>2</sub> (30%)、ZnF<sub>2</sub> (17.1%)、LuF<sub>3</sub> (2.2%)、TbF<sub>3</sub> (0.7%)和YbF<sub>3</sub> (5%)。

[0064] 具体制备步骤如下:氟氧化物玻璃样品是由高纯的氧化硅SiO<sub>2</sub>、氟化锌ZnF<sub>2</sub>、氟化铅PbF<sub>2</sub>、氟化镧LuF<sub>3</sub>、氟化铽TbF<sub>3</sub>、和氟化镱YbF<sub>3</sub>等粉末制备而成,将充分混合好的原料置于氧化铝坩埚,在900℃下氧气气氛中融解100分钟,引入干燥氧气是为了排除羟基。把熔液倒入一个预热的无污染钢模中,在大约300℃退火2小时就制备成功氟氧化物玻璃样品。把氟氧化物玻璃样品放在玻璃相变温度T<sub>g</sub>附近(约660℃)热退火处理约7小时就制备成功氟氧化物玻璃陶瓷样品。经X射线衍射谱实验测出Tb (0.7) Yb (5.0) :FOV的微晶尺寸为18nm。

[0065] 将上述氟氧化物玻璃陶瓷样品加工成50mm x 50mm x 3mm的样品,测得的光散射值与实施例1中的类似。

[0066] 红外荧光的实验测量仪器设备为Edinburgh公司的F900型荧光光谱仪,可见荧光的实验测量仪器设备为JY-ISA公司的Fluorolog-Tau-3型荧光光谱仪,仪器自备Xe灯作为泵浦光源。实验所用单色仪为高精度单色仪分辨率可达0.05nm,红外探测器为Ge光电管,在800-1700nm范围内有很好的灵敏度。激发光的方向与接收荧光的方向垂直,实验的所有实验信号曲线为校准后的实验信号曲线,该实验的信号有很好信噪比。

[0067] 测量了氟氧化物纳米相玻璃陶瓷Tb (0.7) Yb (5) :FOV和Tb (0.7) :FOV的可见荧光发光光谱,测量结果如图6 (a) 和6 (b) 所示。Tb (0.7) Yb (5) :FOV和Tb (0.7) :FOV的378.0nm和487.0nm的吸收峰被选来用作激发波长,测量发现了一系列可见荧光,它们位于413.3nm, 434.8nm, 488.0nm, 543.8nm, 585.0nm, 620.7nm, 647.8nm, 667.5nm和679.8nm,容易指出上述荧光为Tb<sup>3+</sup>离子的(<sup>5</sup>D<sub>3</sub>, <sup>5</sup>G<sub>6</sub>) → <sup>7</sup>F<sub>5</sub>, (<sup>5</sup>D<sub>3</sub>, <sup>5</sup>G<sub>6</sub>) → <sup>7</sup>F<sub>4</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub>, 和<sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub>的荧光跃迁。所有测量的荧光光谱都已校准,从实验曲线计算得到的积分荧光强度值列于表2。

[0068] 表2. Tb (0.7) Yb (5) :FOV的主要的发光线的积分的校准的发光强度。

[0069]

	488.2nm	543.8nm	585.0nm	620.7nm	975.0nm
378.0nm	448830 =32.642×I	1206737 =34.859×I	285102 =31.901×I	161250 =33.735×I	935870 =31.997×I
487.0nm		267108 =10.875×i	62059 =9.033×i	42720 =11.602×i	141173 =11.142×i
378.0nm +AB50	138226 =10.053×I	371041 =10.718×I	88465 =9.899×I	50231 =10.508×I	300025 =10.257×I
487.0nm +AB50		127008 =5.171×i	32487 =4.729×i	19310 =5.244×i	63588 =5.018×i
378.0nm +AB10	13750 =I(488.2)	34617 =I(543.8)	8937 =I(585.0)	4780 =I(620.7)	29250 =I(975.0)
487.0nm +AB10		24562 =i(543.8)	6870 =i(585.0)	3682 =i(620.7)	12670 =i(975.0)

[0070] 第一列是激发光波长,+AB50与+AB10代表激发光被透过率为50%和10%的滤光片所衰减。第一行是荧光发光波长。表中上面一行的数据是积分的校准的发光强度,下面一行是比例值。

[0071] 随后,测量了Tb(0.7)Yb(5):FOV材料在750nm到1700nm波长范围的红外荧光光谱。同样,Tb(0.7)Yb(5):FOV的378.0nm和487.0nm的吸收峰被选来用作激发波长,实验结果发现在红外区有唯一的一个红外荧光位于975.0nm,容易指出它是Yb<sup>3+</sup>离子的<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>红外荧光跃迁。表2也给出了该Yb<sup>3+</sup>离子的975.0nm的<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>红外荧光的积分荧光强度。同时,图7给出了测量得到的红外荧光光谱,图7底部的第一条线给出了487.0nm光激发<sup>5</sup>D<sub>4</sub>能级时的750-1700nm波长范围的红外荧光光谱,在上方的第二条曲线给出了378.0nm光激发(<sup>5</sup>D<sub>3</sub>,<sup>5</sup>G<sub>6</sub>)能级时的红外荧光光谱。图7和表2的所有测量曲线和数据都已经校准,它们的相对强度已直接可以比较。

[0072] 接着,测量了Tb<sup>3+</sup>离子的543.8nm <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub>可见荧光的激发光谱和Yb<sup>3+</sup>离子的975.0nm <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>红外荧光的激发光谱,实验结果如图8所示。可以看出它们有相接近的位于487.0nm、378.0nm、369.0nm、358.5nm、352.5nm、和341.8nm的几个激发谱峰,容易指出上述激发谱峰对应于Tb<sup>3+</sup>离子的<sup>5</sup>D<sub>4</sub>、(<sup>5</sup>D<sub>3</sub>,<sup>5</sup>G<sub>6</sub>)、<sup>5</sup>L<sub>10</sub>、<sup>5</sup>G<sub>5</sub>、(<sup>5</sup>G<sub>4</sub>,<sup>5</sup>L<sub>9</sub>)、和(<sup>5</sup>L<sub>8</sub>,<sup>5</sup>L<sub>7</sub>)能级的吸收。可见荧光和红外荧光的相接近的激发谱和激发谱峰证实了Yb<sup>3+</sup>离子的荧光能量来源于Tb<sup>3+</sup>离子的激发。因此,本实验所观察到的975.0nm红外荧光是个典型的Tb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>系统的量子剪裁下转换发光。

[0073] 最后,测量了Tb(0.7)Yb(5):FOV和Tb(0.7):FOV的可见543.8nm荧光的荧光寿命。同样选取Tb<sup>3+</sup>离子378.0nm和487.0nm的吸收峰用来作为激发波长,测量所得到的可见543.8nm荧光的荧光寿命实验曲线列于图9(a)和图9(b),表3给出了从实验寿命曲线拟合计算得出的543.8nm荧光寿命值,图10给出了Tb<sup>3+</sup>离子和Yb<sup>3+</sup>离子的能级结构和量子剪裁过程示意图。表3(能量传递效率,η<sub>x%Yb</sub>为理论量子剪裁效率)

[0074]

激发波长 / nm	寿命 Tb(0.7):FOV / ms	寿命 Tb(0.7)Yb(3.0):FOV / ms	$\eta_{tr,x\%Yb}$ / %	$\eta_{x\%Yb}$ / %
487.0nm	2.541	2.002	21.35	121.35
378.0nm	2.748	2.043	36.27	136.27

[0075]

487.0nm	2.541	2.002	21.35	121.35
378.0nm	2.748	2.043	36.27	136.27

[0076] 本实施例的 $Tb^{3+}$ - $Yb^{3+}$ 共掺材料是一种典型的二级下转换量子剪裁系统,从图10的 $Tb^{3+}$ 和 $Yb^{3+}$ 离子的能级结构示意图可以看出,一个施主 $Tb^{3+}$ 离子同时激发出两个受主 $Yb^{3+}$ 离子,共振条件得到满足因为两个受主 $Yb^{3+}$ 离子的能量的和等于一个施主 $Tb^{3+}$ 离子的能量。另外很显然的有: $Tb(0.7)Yb(5):FOV$ 和 $Tb(0.7):FOV$ 的 $Tb^{3+}$ 离子的 $^5D_4$ 能级的寿命2.002ms和2.541ms很长因为 $^5D_4$ 能级与紧邻的下能级的能隙很大。因此,施主 $Tb^{3+}$ 离子能在 $^5D_4$ 能级上积累起很多的粒子数以实现有效的二级下转换能量传递量子剪裁 $\{1 \times [^5D_4 \rightarrow ^7F_6] (Tb^{3+}), 2 \times [^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}] (Yb^{3+})\}$ 。它导致了 $Tb(0.7)Yb(5):FOV$ 在 $^5D_4$ 能级受激时的理论量子剪裁效率 $\eta_{x\%Yb}$ 为121.35%。从图6能够看出在487.0nm光激发 $^5D_4$ 能级的时候, $Tb(0.7):FOV$ 的543.8nm  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 荧光峰值强度 $9.971 \times 10^5$ 要比 $Tb(0.7)Yb(5):FOV$ 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 荧光峰值强度 $8.562 \times 10^5$ 稍微略大一点。它证实了在掺入 $Yb^{3+}$ 离子后, $Tb^{3+}$ 离子的 $^5D_4$ 能级的能量由二级下转换能量传递给传走了并传给了 $Yb^{3+}$ 离子的 $^2F_{5/2}$ 能级。该二级下转换能量传递渠道就是量子剪裁 $\{1 \times [^5D_4 \rightarrow ^7F_6] (Tb^{3+}), 2 \times [^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}] (Yb^{3+})\}$ 。

[0077] 更有趣的现象出现在378.0nm光激发( $^5D_3, ^5G_6$ )能级的时候,从图6可以看出此时 $Tb(0.7):FOV$ 的413.3nm ( $^5D_3, ^5G_6$ )  $\rightarrow ^7F_5$ 荧光峰值强度 $4.607 \times 10^5$ 显然比 $Tb(0.7)Yb(5):FOV$ 的荧光峰值强度 $1.232 \times 10^5$ 要大很多,它证实了在掺入 $Yb^{3+}$ 离子后 $Tb^{3+}$ 离子的( $^5D_3, ^5G_6$ )能级的能量显著的被传走了。然而,此时 $Tb(0.7):FOV$ 的543.8nm  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 荧光峰值强度 $3.576 \times 10^6$ 却要比 $Tb(0.7)Yb(5):FOV$ 的荧光峰值强度 $4.826 \times 10^6$ 要略小一点,即:掺入 $Yb^{3+}$ 离子后在378.0nm光激发( $^5D_3, ^5G_6$ )能级时, $^5D_4$ 能级的能量也即它的发光不仅没变小反而还变大了;由于两块样品的 $Tb^{3+}$ 离子浓度和基质都是一样的,所以它们的自发辐射和多声子无辐射弛豫应该是一样的;从前面的研究和众多的文献知道,掺入 $Yb^{3+}$ 离子后存在造成 $^5D_4$ 能级的能量减少的量子剪裁渠道 $\{1 \times [^5D_4 \rightarrow ^7F_6] (Tb^{3+}), 2 \times [^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}] (Yb^{3+})\}$ ;因此378.0nm光激发( $^5D_3, ^5G_6$ )能级时一定存在更强的能造成 $^5D_4$ 能级的能量增加的渠道,唯一的可能就是存在合作(共协)下转换过程 $\{2 \times [ (^5D_3, ^5G_6) \rightarrow ^5D_4] (Tb^{3+}), 1 \times [^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}] (Yb^{3+})\}$ ,由它导致了 $^5D_4$ 能级的能量增加和发光的增强。显然在该过程共振条件得到满足因为两个施主 $Tb^{3+}$ 离子释放的能量的和 $2 \times \{ (^5D_3, ^5G_6) \rightarrow ^5D_4 \}$ 等于一个受主 $Yb^{3+}$ 离子吸收的能量 $1 \times [^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}]$ ,即:两个施主 $Tb^{3+}$ 离子同时激发一个受主 $Yb^{3+}$ 离子。

[0078] 为检验上述分析,详细测量了 $Tb(0.7)Yb(5):FOV$ 材料的 $Tb^{3+}$ 离子的488.0nm  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ,543.8nm  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ,585.0nm  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ,620.7nm  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 荧光和 $Yb^{3+}$ 离子的975.0nm  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 荧光的下转换发光强度 $F$ 随378.0nm和487.0nm泵浦光强 $P$ 的改变,结果如表2所示。容

易看出Tb(0.7)Yb(5):FOV的下转换发光强度F是随487.0nm泵浦光强P成线性变化,但是不随378.0nm泵浦光强P成线性变化。如果假设 $F=P^x$ ,容易计算得出在378.0nm泵浦光激发Tb(0.7)Yb(5):FOV时对于每一条荧光都有 $x=1.44$ 和 $F=P^{1.44}$ 基本成立,它证实了上述荧光不仅是被无辐射弛豫和自发辐射等线性过程所导致,而且还被合作(共协)下转换过程 $\{2 \times [({}^5D_3, {}^5G_6) \rightarrow {}^5D_4] (Tb^{3+}), 1 \times [{}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}] (Yb^{3+})\}$ 所导致因为合作(共协)下转换过程是个双光子过程。

[0079] 上述有趣的合作(共协)下转换现象 $\{2 \times [({}^5D_3, {}^5G_6) \rightarrow {}^5D_4] (Tb^{3+}), 1 \times [{}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}] (Yb^{3+})\}$ 是首次报道。

[0080] 实施例3-双面太阳能电池

[0081] 如图11所示构建本实施例的双面太阳能电池,其中,太阳能电池1是一个标准的晶硅太阳能电池或者多结级连GaInP/GaAs/Ge(或InGaP/InGaAs/Ge)太阳能电池,从上方所照射的太阳光可让它发电。位于太阳能电池1下方的是一个近红外量子剪裁与上转换的转换层2,为一个六面抛光的玻璃陶瓷样品,例如实施例1的Er(1%)Yb(8%):FOV,尺寸大约为50\*50\*5mm,厚度大约为5mm。转换层2在靠近了侧向导引太阳光的一侧与太阳能电池的一侧为两个高透光面,在其余的几面都镀膜有铝膜的高反射层3。

[0082] 图中左侧示出的是侧面导引装置,包括反射镜或反射层4和透镜即菲涅尔透镜或者八面体聚光漏斗5。

[0083] 图中所示的菲涅尔透镜或者八面体聚光漏斗有两个,它们两个的大小尺寸基本相同但聚焦倍数略有不同,第一个的菲涅尔透镜或者八面体聚光漏斗把太阳光聚焦几倍到几十倍的聚焦在太阳能电池的正面,它构成了一个一般的普通的聚焦太阳能电池;第二个的菲涅尔透镜或者八面体聚光漏斗也把太阳光聚焦几倍到几十倍的聚焦在太阳能电池的侧面的一个反射镜上,其聚焦的倍数略有不同,以确保了太阳光能够从侧面聚焦到位于太阳能电池底面(背面)的氟氧化物玻璃陶瓷或氟磷化物玻璃陶瓷等玻璃陶瓷材料的中心附近。

[0084] 如图11所示,左侧的太阳光经过透镜5聚焦在反射镜4上,再由反射镜4从侧向聚焦照射在转换层2上,并且继续照射进入到转换层2内部。太阳光在进入到转换层2内部之后,它拥有的紫外光与可见光就会由于近红外量子剪裁效应导致多个太阳能电池能灵敏吸收的长波长的小能量光子,从而导致太阳能电池的发电量增加。同时,太阳光的红外光部分还可以由上转换效应转换成晶硅太阳能电池能灵敏吸收的600-1000nm的光线,例如利用铪离子的位于约1500nm的 ${}^4I_{13/2}$ 能级的上转换把红外光转换成晶硅太阳能电池能灵敏吸收的600-1000nm的光线,从而导致太阳能电池的发电量增加。

[0085] 此外,所采用的氟氧化物玻璃陶瓷或氟磷化物玻璃陶瓷材料还具有散射效应,它能够把侧向入射的太阳光周到的散射成为各向均匀照射的太阳光,然后实现对太阳能电池底面(背面)的照射,从而实现太阳能电池的双面发电,从而能够大幅提高太阳能电池的发电效率。

[0086] 由于该氟氧化物玻璃陶瓷或氟磷化物玻璃陶瓷材料在靠近了侧向导引太阳光的一侧与太阳能电池的一侧为两个高透光面,在其余的几面都镀膜有铝膜的高反射膜,能够把散射出来的各向均匀的太阳光基本都反射到太阳能电池的底面(背面)上,从而能够解决光线的逃逸问题。况且,在转换层2的底部,即其与铝膜高反射层3之间还可以镀有SiO<sub>2</sub>或TiO<sub>2</sub>@纳米金膜或纳米银膜或纳米铝膜,利用金属表面等离子增强效应增强近红外量子剪

裁发光与上转换发光。

[0087] 如果太阳能电池1是一个标准的晶硅太阳能电池,那么转换层2就可以是( $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Au}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Yb}^{2+}$ )等敏化剂敏化的 $\text{Tb}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ 离子对( $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ 离子对, $\text{Pr}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ 离子对)的红外量子剪裁材料,或者可以是( $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Au}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Yb}^{2+}$ )等敏化剂敏化的 $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ 离子对的量子剪裁材料。

[0088] 如果太阳能电池1是一个多结级连GaInP/GaAs/Ge(或InGaP/InGaAs/Ge)太阳能电池,那么转换层2就可以是( $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Au}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Yb}^{2+}$ )等敏化剂敏化的 $\text{Er}^{3+}$ 离子或者 $\text{Tm}^{3+}$ 离子的红外量子剪裁材料。

[0089] 本实施例中,由于玻璃陶瓷中的微晶的散射作用,会把侧向激发的太阳光散射成各向均匀的激发太阳光,量子剪裁发光与上转换发光更是各向均匀的,因此它的太阳光利用效率就为 $(50+5+50)/(50+5+50+5)=105/110=95.5\%$ 。

[0090] 如果照射激发太阳能电池正面的太阳光的接收面积为 $\Sigma$ ,那么照射激发太阳能电池侧向的太阳光的接收面积为 $\Pi$ ,一般情况下为简单计可以有 $\Sigma \approx \Pi$ ,那么照射激发太阳能电池正面的发电量就等于普通太阳能电池的发电量为A,假定造价为a。照射激发太阳能电池侧向的发电量为B,假定造价为b。那么普通太阳能电池的性能价格比就为 $A/a$ ,双面太阳能电池的性能价格比 $(A+B)/(a+b)$ 。双面太阳能电池的性能价格比与普通太阳能电池的性能价格比的比例 $\beta = (A+B)a/(a+b)A$ ;虽然侧向导引光会有一些的光能损失,但它又有近红外量子剪裁效应与上转换效应的增强作用,因此一般情况下有 $A \approx B$ ;但聚焦用的菲涅尔透镜或者八面体聚光漏斗与反射镜等侧向导引光路的造价b肯定要远小于普通太阳能电池的造价为a;即有 $a \gg b$ ,因此有 $\beta = (A+B)a/(a+b)A = (1+B/A)/(1+b/a) \approx 2/(1+b/a) \gg 1$ ,有 $2 > \beta \gg 1$ 。从而能够在很少增加太阳能电池造价成本的情况下,大幅度的增加太阳能电池的发电量。如果B能够大于A,那么 $\beta$ 就还能进一步提高增强。实际上,由于硅太阳能电池的表面有很强的反射,太阳能的损失是很大的,但对于底部太阳能电池,从晶硅太阳能电池表面反射出来的太阳光还会被高反膜反射回晶硅太阳能电池,因此,底部太阳能电池的反射损失是很小的。

[0091] 本发明利用微晶的散射作用,把侧向导引来的太阳光散射成为各向均匀照射的光,从而实现对太阳能电池底面发电进而实现双面发电。本发明不仅适用于标准的晶硅太阳能电池,或者多结级连GaInP/GaAs/Ge(或InGaP/InGaAs/Ge)太阳能电池;而且适用于任何一种底面能够同时发电的太阳能电池,从而实现任何一种底面能够同时发电的太阳能电池的双面发电。这极大地提高了太阳能电池的发电效率,具有广泛的应用前景。

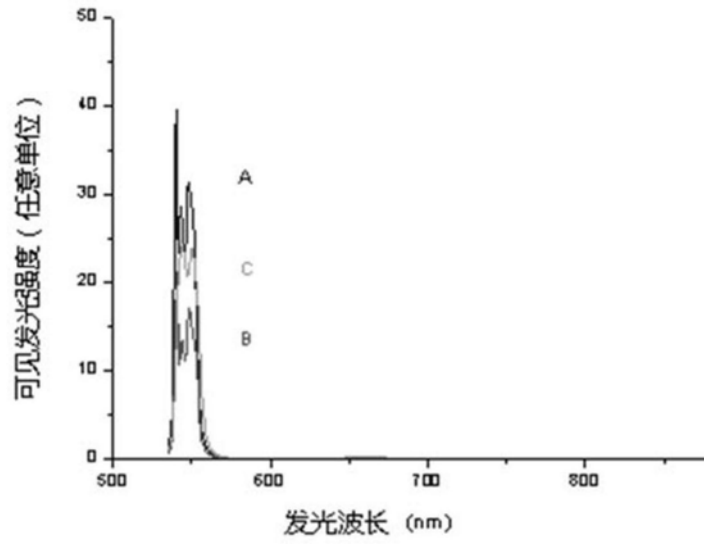


图1

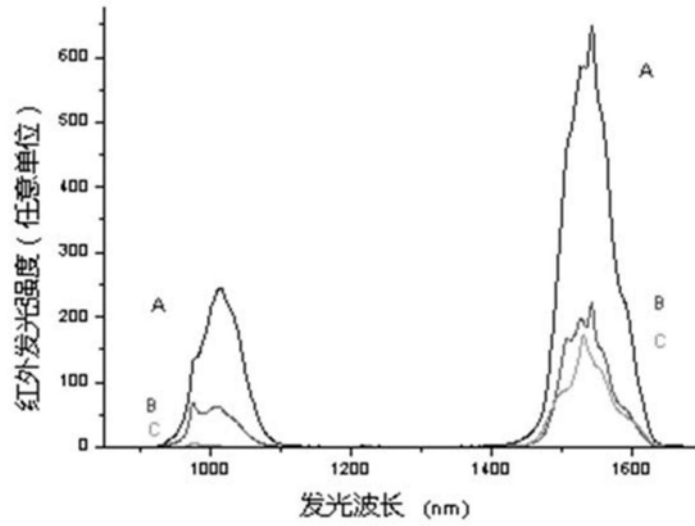


图2

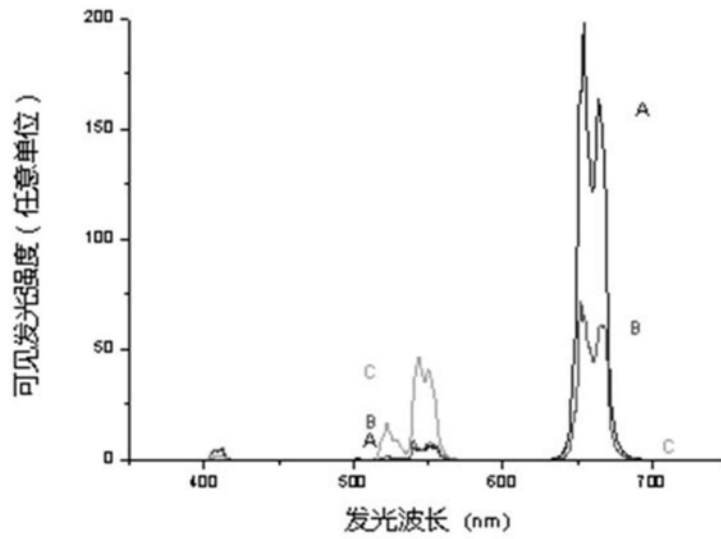


图3

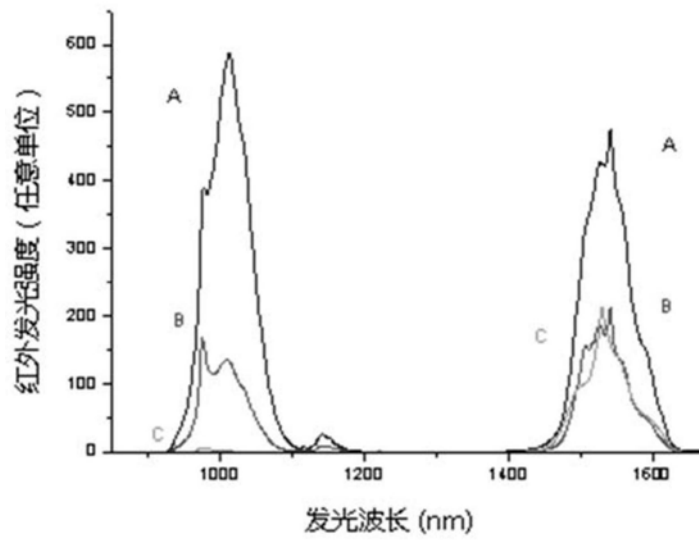


图4



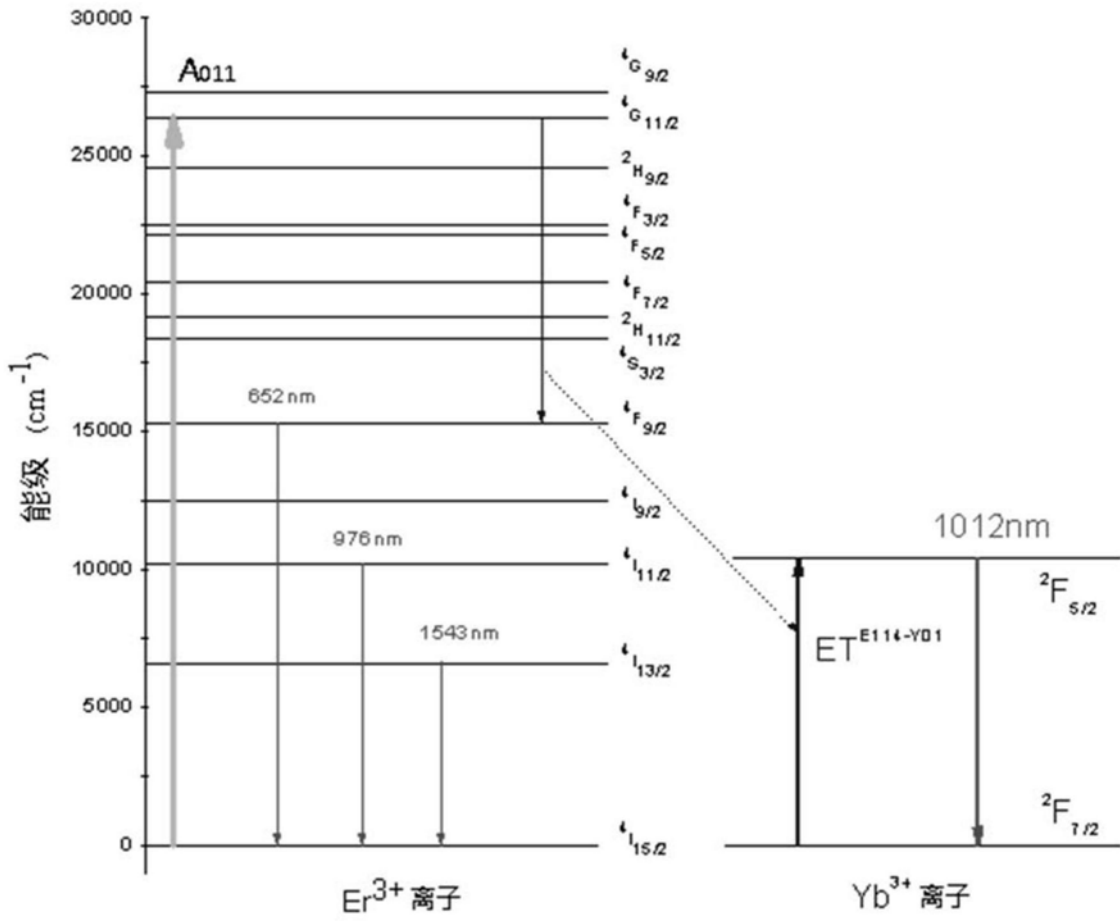


图5

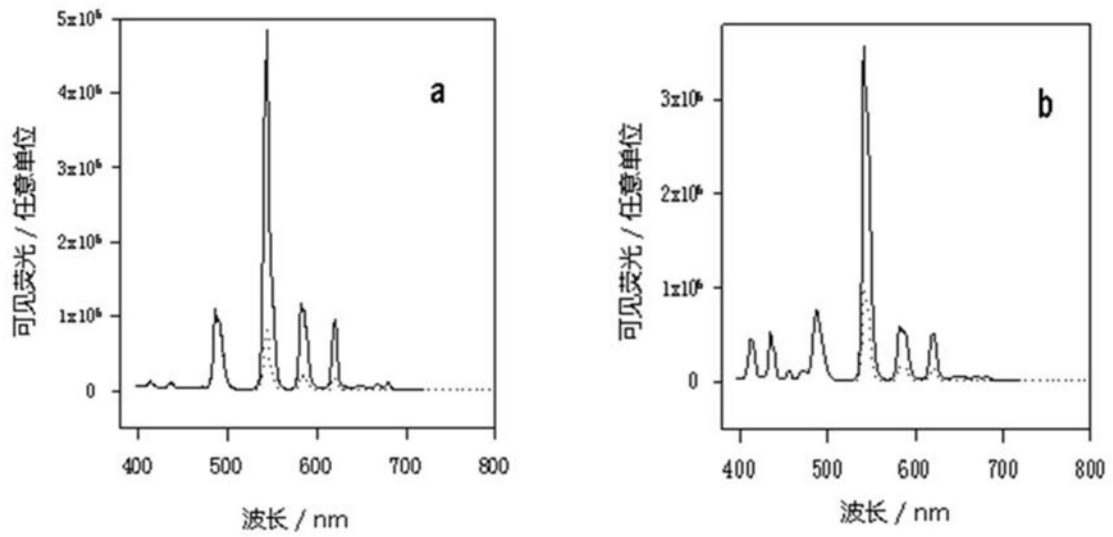


图6

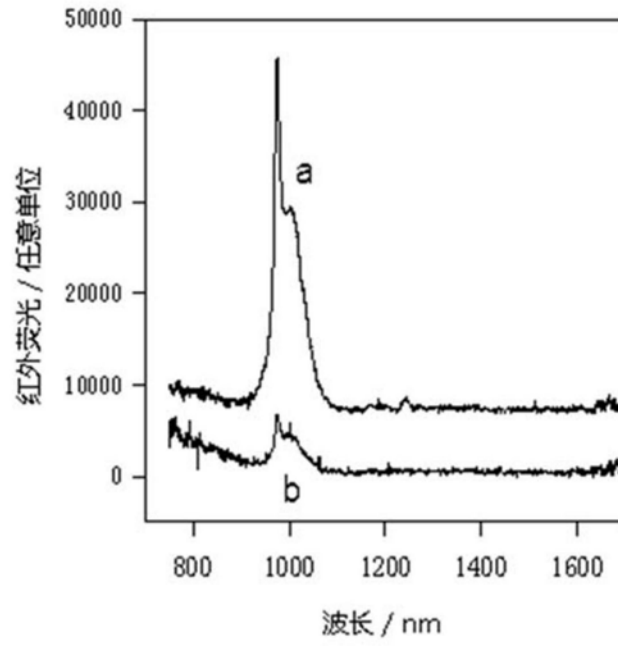


图7

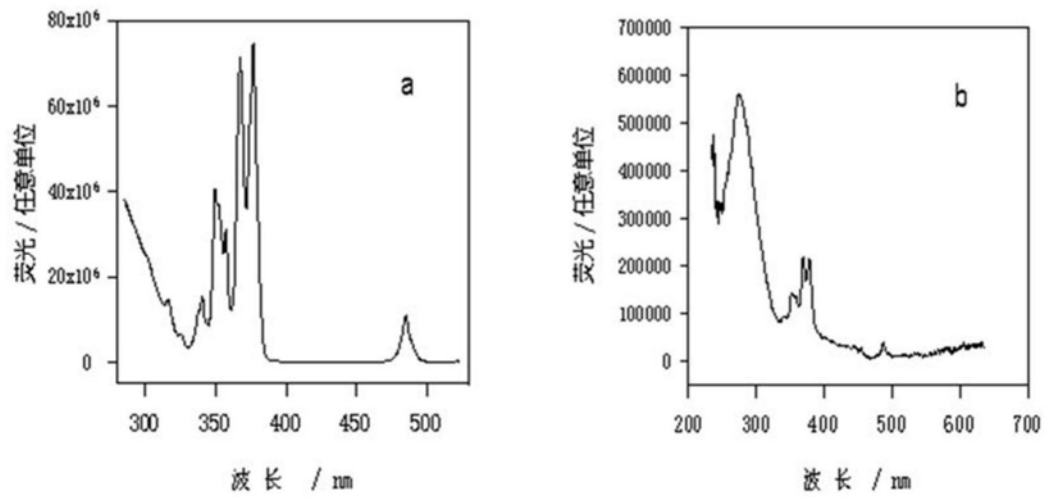


图8

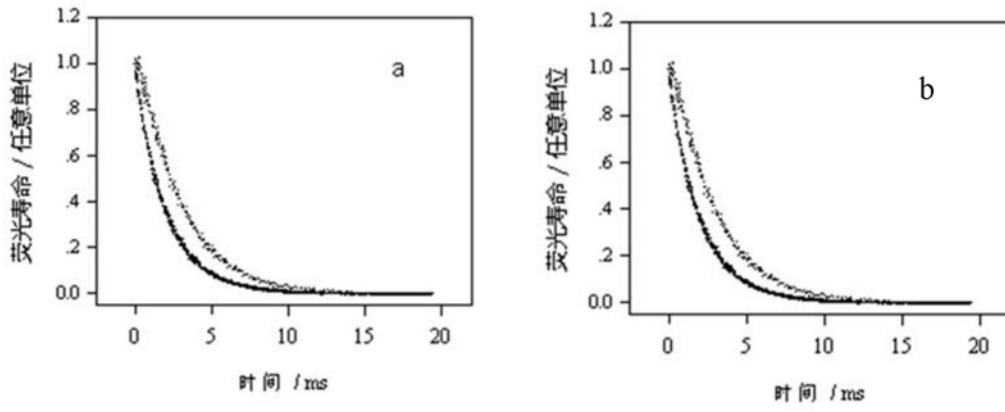


图9

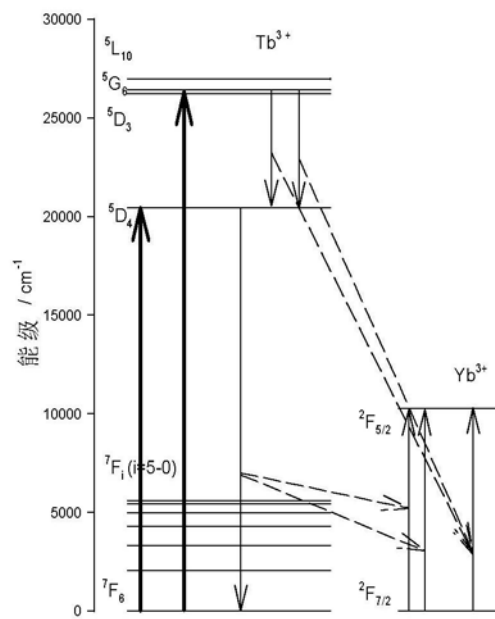


图10

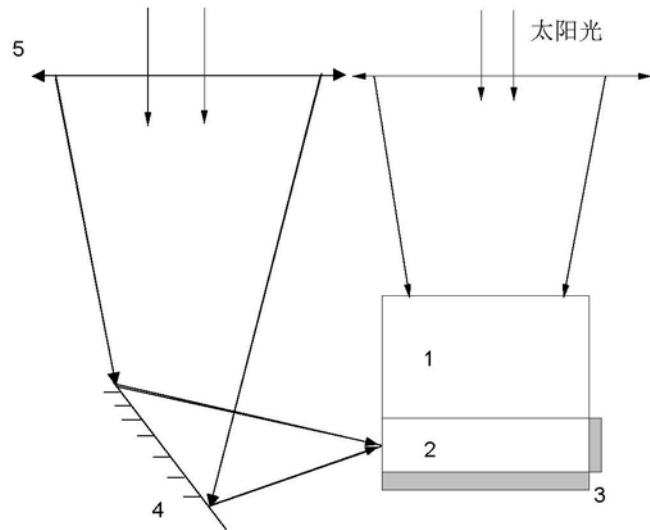


图11