

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 30 日(30.01.2014)



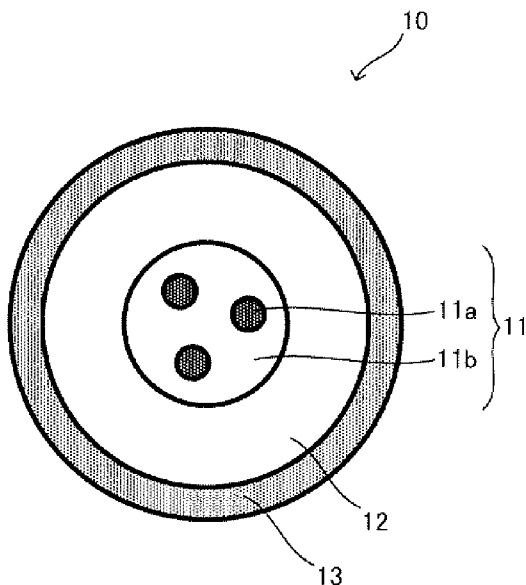
(10) 国際公開番号
WO 2014/016893 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/08 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
C09K 11/77 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/068630
- (22) 国際出願日: 2012 年 7 月 23 日(23.07.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須藤 裕之 (SUTO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 山本 典輝, 外(YAMAMOTO, Noriaki et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 10 号 オークビル京橋 3 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOSITE PARTICLE, COMPOSITE PARTICLE DISPERSION AND PHOTOVOLTAIC DEVICE

(54) 発明の名称: 複合粒子、複合粒子分散体、及び、光起電装置

[図1]



(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide composite particles which can improve upconversion efficiency, a composite particle dispersion using the composite particles and a photovoltaic device using the composite particle dispersion. The present invention is composite particles comprising a core part containing rare earth ions having an upconversion effect and a retaining agent which retains the rare earth ions, and a semiconductor part which covers the whole or a part of the core part, wherein for the retaining agent, a semiconductor or an insulator with a band gap that is wider than the energy difference required to generate a second stage excitation in the rare earth ions is used, and for the semiconductor part, a semiconductor with a band gap that is less than the energy difference between a first excitation state and a ground state of the rare earth ions is used. The present invention is also a composite particle dispersion in which the composite particles are disposed inside a supporting agent. The present invention is also a photovoltaic device in which a photoelectric conversion part, the composite particle dispersion and a light reflecting part are disposed in order from an upstream side of a direction of travel of light.

(57) 要約:

[続葉有]

本発明は、アップコンバージョン効率を高めることが可能な複合粒子、該複合粒子を用いる複合粒子分散体、及び、該複合粒子分散体を用いる光起電装置を提供することを主目的とする。本発明は、アップコンバージョン効果を有する希土類イオン及び該希土類イオンを保持する保持剤を有するコア部と、該コア部の一部又は全部を覆う半導体部とを有し、保持剤には、上記希土類イオンで二段階目の励起を生じさせるために必要なエネルギー差よりもバンドギャップが広い半導体又は絶縁体を用いられ、半導体部には、バンドギャップが、希土類イオンの第1励起状態と基底状態とのエネルギー差未満である半導体を用いられている複合粒子とし、該複合粒子を支持剤内に配置した複合粒子分散体とし、光の進行方向上流側から順に、光電変換部と該複合粒子分散体と光反射部とが配置されている光起電装置とする。

明 細 書

発明の名称：複合粒子、複合粒子分散体、及び、光起電装置

技術分野

[0001] 本発明は、低エネルギーの光を高エネルギーの光へと変換する複合粒子、該複合粒子を用いる複合粒子分散体、及び、該複合粒子分散体を用いる光起電装置に関する。

背景技術

[0002] 太陽電池は、発電量当たりの二酸化炭素排出量が少なく、発電用の燃料が不要であるため、地球温暖化防止等に寄与することが期待されている。現在、実用化されている太陽電池の中では、単結晶Si又は多結晶Siを用いた、一組のpn接合を有する単接合太陽電池が主流となっており、太陽電池の高性能化を図るために、様々な形態の太陽電池に関する研究開発が進められてきている。

[0003] 高性能化を図ることが可能な太陽電池の一つに、アップコンバージョン型太陽電池（以下において、「UC型太陽電池」ということがある。）がある。この太陽電池は、低エネルギーで光透過損失となる長波長光を、太陽電池材料によって利用可能なエネルギーを有する短波長光へと変換（アップコンバージョン）する波長変換部を備えている。波長変換部には、長波長光を短波長光へと変換する波長変換物質が用いられており、波長変換物質としては、希土類イオンを含む蛍光材料（以下において、「希土類蛍光体」ということがある。）等が知られている。

[0004] 希土類蛍光体では、アップコンバージョンが起こりやすいが、希土類蛍光体は吸収できる光の帯域が狭いため、太陽光の帯域の大部分を利用できない。この短所を補うために、希土類蛍光体と共に半導体量子ドット（以下において、単に「量子ドット」という。）を使用することも考えられる。量子ドットは、太陽光スペクトルの広い帯域の光を吸収することが可能であり、比較的高い効率で希土類蛍光体が吸収可能な光に変換することができる。

[0005] このような太陽電池に関する技術として、例えば非特許文献1には、長波長光をアップコンバージョンさせる層として、希土類イオンとPbS量子ドットとを含む層を用いる技術が開示されている。

先行技術文献

非特許文献

[0006] 非特許文献1: Solar Energy Materials and Solar Cells、2010、Vol.94、p. 1923-1926

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 非特許文献1に開示されている技術をUC型太陽電池に用いた場合、光吸収層を通過した長波長の光がPbS量子ドットに吸収され、このPbS量子ドットは、希土類イオンが吸収できる光を発する。希土類イオンはこの光を2回以上吸収し、希土類イオンから生じさせた短波長の光を光吸収層が吸収することによって発電効率を高める、という態様が想定される。しかしながら、希土類イオンは光の吸収確率が低いため、各々の希土類イオンは数秒に1回程度しか光子を吸収できない。希土類イオンでアップコンバージョンを生じさせるためには、エネルギーを吸収することにより電子が基底状態から遷移した状態にあるときに、次のエネルギーを吸収して電子をより高いエネルギー状態へと遷移させる必要がある。ここで、希土類イオンで励起状態へと遷移した電子が存在できる時間は、最大で20ms程度であると考えられる。これを踏まえると、非特許文献1に開示されている技術では、エネルギーを吸収することにより励起状態へと遷移した電子の大部分が、次のエネルギーを吸収する前にエネルギーを失う結果、アップコンバージョンはほとんど起こらないと考えられる。このように、量子ドットと希土類イオンとを単に同じ層に含有させるだけでは、アップコンバージョンを生じさせる効率（以下において、「アップコンバージョン効率」という。）を高め難く、UC型太陽電池の発電効率も高め難かった。

[0008] そこで本発明は、アップコンバージョン効率を高めることが可能な複合粒子、該複合粒子を用いる複合粒子分散体、及び、該複合粒子分散体を用いる光起電装置を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 希土類イオンのアップコンバージョン効率を高めるためには、希土類イオンがエネルギーを吸収することにより第1励起状態へと遷移した電子が存在している間に、希土類イオンがさらにエネルギーを吸収することにより、第1励起状態に存在する電子をより高エネルギーの第2励起状態へと遷移させることが必要である。本発明者は、鋭意検討の結果、これを実現するためには、希土類イオンよりも光の吸収確率が高い量子ドットを、希土類イオンの周囲に近接して配置し、光吸収により量子ドット内で励起された電子が有するエネルギーを、双極子双極子相互作用で希土類イオンへと移動させることが有効であることを知見した。さらに、光エネルギーを放出する量子ドットの数や体積に対して、光エネルギーを吸収する希土類イオンの数を制限することにより、光エネルギーを吸収する頻度を高めることで、希土類イオンのアップコンバージョン効率を高めやすくなることを知見した。本発明は、このような知見に基づいて完成させた。

[0010] 上記課題を解決するために、本発明は以下の手段をとる。すなわち、

本発明の第1の態様は、アップコンバージョン効果を有する希土類イオン及び該希土類イオンを保持する保持剤を有するコア部と、該コア部の一部又は全部を覆う半導体部と、を有し、上記保持剤は、上記希土類イオンで二段階目の励起を生じさせるために必要なエネルギー差よりもバンドギャップが広い半導体、又は、絶縁体によって構成され、上記半導体部は、バンドギャップが、上記希土類イオンの第1励起状態と基底状態とのエネルギー差未満である半導体を有している、複合粒子である。

[0011] ここに、本発明の第1の態様及び以下に示す本発明の他の態様（以下において、これらをまとめて単に「本発明」ということがある。）において、「アップコンバージョン効果を有する希土類イオン」とは、複数回に亘ってエ

エネルギーを吸収することにより、各回で吸収したエネルギーよりも高エネルギーの光を放出できる希土類イオンをいう。より具体的には、例えば、エネルギーを吸収することにより希土類イオンの基底状態（4f軌道。以下において同じ。）にいる電子が第1励起状態へと遷移した後、第1励起状態へと遷移した電子がエネルギーを吸収することにより、第1励起状態の電子がよりエネルギーが高い第2励起状態へと遷移し、その後、第2励起状態へと遷移した電子が基底状態へ直接戻る際に、第2励起状態と基底状態とのエネルギー差に等しいエネルギーの光子を1つ放出できる希土類イオンをいう。このほか、3回以上に亘って励起された電子がエネルギーを失う際にその失うエネルギーの光子を1つ放出できる希土類イオンも、本発明における「アップコンバージョン効果を有する希土類イオン」に含めることができる。また、本発明において、「希土類イオンで二段階目の励起を生じさせる」とは、希土類イオンの第1励起状態へと遷移した電子にエネルギーを吸収させることにより、この第1励起状態の電子を、よりエネルギーが高い第2励起状態へと遷移させることをいう。また、本発明において、「希土類イオンで二段階目の励起を生じさせるために必要なエネルギー差」とは、第2励起状態と基底状態とのエネルギー差をいう。

[0012] アップコンバージョン効果を有する希土類イオン（以下において、「賦活剤」ということがある。）が吸収可能なエネルギーを放出する半導体部によって、賦活剤を含むコア部の表面を覆う形態とすることにより、アップコンバージョン効果を有する希土類イオンと半導体とを近接して存在させることができる。これにより、半導体部から希土類イオンへのエネルギー移動が促進される。また、半導体部がコア部の表面を覆う形態とすることにより、アップコンバージョン効果を有する希土類イオンのモル数を一定以下に制限しやすい。かかる形態とすることにより、アップコンバージョン効果を有する希土類イオンの第1励起状態に電子が存在している間に、半導体部からのアップコンバージョン効果を有する特定の希土類イオンへエネルギーを集中させやすくなるので、アップコンバージョン効率を高めることが可能になる。

[0013] また、上記本発明の第1の態様において、半導体部に含まれている半導体のバンドギャップよりもバンドギャップが広い半導体、又は、絶縁体によって、半導体部の一部又は全部が覆われていても良い。かかる形態とすることにより、光を吸収することにより半導体部で励起された電子のエネルギーが、半導体部の表面で失われることが抑制される。その結果、半導体部からアップコンバージョン効果を有する希土類イオンへエネルギーが高い効率で移動されるため、アップコンバージョン効率を高めやすくなる。

[0014] また、上記本発明の第1の態様において、コア部に含まれている上記希土類イオンのモル数をX、半導体部に含まれている半導体のモル数をY、とすると、 $X/Y \leq 1/100$ とすることが好ましい。かかる形態とすることにより、半導体部から移動させるエネルギーを、それぞれの賦活剤に集中させやすくなるので、それぞれの賦活剤でエネルギーを吸収する頻度が高まる。その結果、励起状態にあるイオンも、そのエネルギーを失う前に、次のエネルギーを吸収することが可能になり、アップコンバージョンが起こりやすくなる。アップコンバージョン効果を有する希土類イオンにエネルギーを吸収させやすくすることにより、アップコンバージョン効率を高めやすくなる。

[0015] また、上記本発明の第1の態様において、コア部に含まれているアップコンバージョン効果を有する希土類イオンはErイオンであっても良い。かかる形態であっても、アップコンバージョン効率を高めることが可能になる。

[0016] また、コア部にErイオンが含まれている上記本発明の第1の態様において、コア部、及び／又は、半導体部に、Ybイオンが含有されていることが好ましい。ErイオンとYbイオンとを組み合わせる用いることにより、半導体からYbイオンを経由してErイオンへエネルギーを移動させやすくなる。したがって、かかる形態とすることにより、アップコンバージョン効率を高めやすくなる。

[0017] 本発明の第2の態様は、支持剤と、該支持剤内に分散された複合粒子と、を有し、該複合粒子が、表面が配位子で修飾されている上記本発明の第1の

態様にかかる複合粒子である、複合粒子分散体である。

[0018] ここに、「支持剤」とは、複数の複合粒子をその内部に分散させることが可能な、光を透過させ得る物質をいう。本発明の第2の態様及び以下に示す本発明の他の態様において、支持剤としては、例えば、透明の樹脂や液体等を用いることができる。本発明の第1の態様にかかる複合粒子を支持剤内に分散させることにより、複数の複合粒子を有する複合粒子分散体を得ることができる。本発明の第1の態様にかかる複合粒子はアップコンバージョン効率を高めることが可能なので、かかる形態とすることにより、アップコンバージョン効率を高めることが可能な複合粒子分散体を得ることができる。

[0019] また、上記本発明の第2の態様において、支持剤に、さらに、アップコンバージョン効果を有する希土類イオンを含有していない量子ドットが分散されていても良い。アップコンバージョン効果を有する希土類イオンを含有していない量子ドットを、複合粒子の周囲に配置することにより、周囲の量子ドットが吸収したエネルギーを複合粒子に移動させることが可能になる。したがって、かかる形態とすることにより、アップコンバージョン効率を高めやすくなる。

[0020] また、上記本発明の第2の態様において、支持剤に、さらに、金属微粒子が分散されていても良い。ここに、「金属微粒子」とは、直径が数nm以上数十nm以下程度の金属製の粒子をいう。金属微粒子の周囲は、表面プラズモン共鳴の効果によって光の強度が高まる。そのため、複合粒子の周囲に、複合粒子に近接して金属微粒子を配置することにより、複合粒子の半導体部に光エネルギーが吸収されやすくなり、その結果、アップコンバージョン効率を高めやすくなる。

[0021] また、上記本発明の第2の態様において、支持剤の表面に金属が接触していても良い。金属に接触させることにより、この金属の近傍に存在している複合粒子のアップコンバージョン効率を高めることが可能になる。したがって、かかる形態とすることにより、複合粒子分散体のアップコンバージョン効率を高めやすくなる。

[0022] 本発明の第３の態様は、光の進行方向上流側から順に、光エネルギーを電力に変換する光電変換部と、波長変換部と、光反射部と、が配置され、該波長変換部に、上記本発明の第２の態様にかかる複合粒子分散体を用いられている、光起電装置である。

[0023] ここに、本発明の第３の態様及び以下に示す本発明の他の態様において、「光起電装置」とは、光を吸収して生じさせた電力を取り出す装置をいい、例えば、太陽電池等が光起電装置に含まれる。本発明の第２の態様にかかる複合粒子分散体は、アップコンバージョン効率を高めることが可能なので、これを光起電装置に用いることにより、発電効率を高めたＵＣ型太陽電池を得ることが可能になる。

[0024] 本発明の第４の態様は、光の進行方向上流側から順に、光エネルギーを電力に変換する光電変換部と、波長変換部と、が配置され、該波長変換部に、支持剤の表面に金属が接触している上記本発明の第２の態様にかかる複合粒子分散体を用いられ、且つ、上記金属と光電変換部との間に支持剤が配置されている、光起電装置である。

[0025] 本発明の第４の態様は、本発明の第３の態様における光反射部に金属を用いた形態に相当する。光反射部に金属を用いることにより、表面プラズモン共鳴の効果によって、金属の近傍に存在している複合粒子のアップコンバージョン効率を高めやすくなる。したがって、かかる形態とすることにより、発電効率を高めたＵＣ型太陽電池を得ることが可能になる。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、アップコンバージョン効率を高めることが可能な複合粒子及び該複合粒子を用いる複合粒子分散体、並びに、該複合粒子分散体を用いる光起電装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図１]複合粒子１０を説明する図である。

[図２]複合粒子１０におけるエネルギーの移動形態を説明する図である。

[図３]複合粒子分散体３０を説明する図である。

[図4]複合粒子分散体40を説明する図である。

[図5]複合粒子分散体50を説明する図である。

[図6]複合粒子分散体60を説明する図である。

[図7]光起電装置100を説明する図である。

[図8]光起電装置200を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0028] 希土類イオンは光の吸収確率が低いため、光の状態で賦活剤にエネルギーを与えても、そのエネルギーは賦活剤に吸収され難い。これに対し、エネルギーを双極子双極子相互作用で賦活剤へ与えることにより、賦活剤がエネルギーを吸収する確率を高めることが可能になる。ここで、量子ドットと賦活剤との距離が10nm以下である場合、双極子双極子相互作用によって量子ドットから賦活剤へエネルギーを直接移動させやすくなる。この双極子双極子相互作用は、距離の6乗に反比例するため、お互いが接近すると急激にエネルギー移動確率が増大する。したがって、賦活剤におけるアップコンバージョン効率を高めるためには、量子ドットと賦活剤との距離が10nm以下になるように、量子ドットと賦活剤とを配置することが有効である。

[0029] このように賦活剤及び量子ドットが近接した系において、賦活剤で励起されている電子の寿命を τ_{Ln} 、一個の量子ドットの近傍に存在する賦活剤の数を N_{Ln} 、量子ドットが光を吸収する平均時間間隔を Δt_{QD} とすると、賦活剤でアップコンバージョンが起こる条件は下記式(1)で表される。

$$\tau_{Ln} / N_{Ln} \gg \Delta t_{QD} \quad \cdots \text{式(1)}$$

なお、量子ドットにおけるアップコンバージョンで生成される光子数を量子ドットに入射した光子数で割ることによって得られる量子収率 Φ_{UC} で、 Δt_{QD} を割ると、ほぼ、量子ドットがエネルギーを放出する平均時間間隔になる。

[0030] また、量子ドットの体積を V_{QD} 、単位面積且つ単位時間当たりの太陽光からの光子流を N_{photon} 、量子ドットの光吸収係数を α_{QD} 、量子ドットのフォトルミネッセンス発光の量子収率を Φ_{PL} とすると、

$$\Delta t_{QD} \doteq 1 / (V_{QD} \cdot N_{\text{photon}} \cdot \alpha_{QD} \cdot \Phi_{PL}) \quad \cdots \text{式(2)}$$

が成り立つので、上記式（１）及び上記式（２）から、下記式（３）が導かれる。

$$\tau_{Ln} \gg N_{Ln} / (V_{QD} \cdot N_{photon} \cdot \alpha_{QD} \cdot \Phi_{PL}) \quad \dots \text{式（３）}$$

[0031] 上記式（３）から、賦活剤におけるアップコンバージョン効率を高めるためには、量子ドットの光吸収係数が大きいことや、量子ドットの体積（モル数）が大きいことが有利であり、賦活剤の数を増やしすぎないように制御・抑制することが必要といえる。

[0032] また、入射光強度に対する励起光強度の比で定義されるアップコンバージョン強度 I_{UC} は、大部分の希土類蛍光体において、入射光強度 I_{in} が弱い場合、入射光強度のべき乗（ n 乗： $n > 2$ ）に比例する。双極子双極子相互作用により量子ドットが吸収したエネルギーをほぼ強制的に賦活剤に与える場合、入射光強度 I_{in} に応じて量子ドットが吸収したエネルギーは、量子ドットの周辺に存在している各々の賦活剤へと分配されるように移動する。各々の賦活剤に対するエネルギー移動は、賦活剤の数に反比例することが考えられる。したがって、下記式（４）が成立する。

$$I_{UC} \propto N_{Ln} \times (I_{in})^n \propto N_{Ln} \times (1 / N_{Ln})^n = N_{Ln}^{(1-n)} \quad \dots \text{式（４）}$$

[0033] 上記式（４）から、 $n > 2$ であるので、量子ドットの数に比べて（又は、一個の量子ドットの近傍の）賦活剤の数を少なくすることによって、アップコンバージョン強度 I_{UC} を高めることが可能と考えられる。

[0034] アップコンバージョンにより生成した光（励起光）を光吸収層に吸収させることによって、発電効率を高めた UC 型太陽電池を得たい場合、アップコンバージョンの起こりやすさ（アップコンバージョン効率）を高めることのみならず、励起光の強度を高めることも重要である。これは、太陽光を集光することでも可能となる。

[0035] 本発明者は、以上の着想に基づいて本発明を完成させた。

以下、図面を参照しつつ、本発明の実施の形態について説明する。以下の図面では、繰り返される符号の一部を省略することがある。なお、以下に示す形態は本発明の例示であり、本発明は以下に示す形態に限定されない。

[0036] 1. 複合粒子

図1は、本発明の複合粒子10を説明する断面図である。図1に示した複合粒子10は、コア部11と、このコア部11の表面を覆う半導体部12と、この半導体部12の表面を覆うシェル部13と、を有し、コア部11、半導体部12、及び、シェル部13が同心円状に配置されている。

[0037] コア部11は、アップコンバージョン効果を有する希土類イオン（賦活剤11a、11a、…）と、賦活剤11a、11a、…を分散させた状態で保持する保持剤11bと、を有している。保持剤11bは半導体であり、そのバンドギャップ $E_g 11$ は、賦活剤11a、11a、…の第2励起状態と基底状態とのエネルギー差よりも広い。複合粒子10において、コア部11の直径は5nm以下程度とされている。

[0038] 半導体部12は、従来の量子ドットに相当する部位であり、半導体を含んでいる。半導体部12の半導体のバンドギャップ $E_g 12$ は、賦活剤11a、11a、…の第1励起状態と基底状態とのエネルギー差よりも狭く、この半導体の伝導帯側及び価電子帯側には、離散的な量子準位が形成されている。半導体部12は、バンドギャップ $E_g 12$ 以上のエネルギーを有する光を吸収することが可能であり、伝導帯側に形成された量子準位の中で最も伝導帯端側に位置している量子準位と、価電子帯側に形成された量子準位の中で最も価電子帯端側に位置している量子準位とのエネルギー差 $E_g q 12$ が、賦活剤11a、11a、…が吸収可能なエネルギーになるように、厚さや材料が調整されている。複合粒子10において、半導体部12の厚さは、10nm未満とされている。なお、以下において、伝導帯側に形成された量子準位の中で最も伝導帯端側に位置している量子準位を「伝導帯側の第1量子準位」ということがあり、価電子帯側に形成された量子準位の中で最も価電子帯端側に位置している量子準位を「価電子帯側の第1量子準位」ということがある。

[0039] シェル部13は半導体によって構成されており、この半導体のバンドギャップ $E_g 13$ は、 $E_g q 12$ よりも広い。複合粒子10において、シェル部

13の厚さは、数nm以下とされている。

[0040] 図2は、複合粒子10におけるエネルギーの移動形態を説明する図である。図2において、図1に示した構成と対応する箇所には、図1で使用した符号と同一の符号を付し、その説明を適宜省略する。図2において、「●」は電子を、「○」は正孔を、それぞれ表しており、直線の破線矢印は、半導体部12から賦活剤11aへのエネルギー移動を表している。

[0041] 複合粒子10に光が到達すると、エネルギーが E_{g13} 未満であるためにシェル部13によって吸収されなかった光が、半導体部12へと達する。半導体部12では、エネルギーが E_{gq12} 以上である光を吸収することが可能である。例えば、半導体部12でエネルギーが E_{gq12} である光が吸収されると、半導体部12に含まれる半導体の価電子帯から電子が励起され、伝導帯側の第1量子準位に電子が存在するようになり、価電子帯側の第1量子準位に正孔が存在するようになる。

[0042] 複合粒子10では、半導体部12の内側にコア部11が存在しており、このコア部11には賦活剤11a、11a、…が含有されている。半導体部12の厚さは10nm未満であり、且つ、コア部11の直径は5nm以下程度であるため、半導体部12で光を吸収することにより励起された電子が存在する部位と、賦活剤11aとの距離を10nm未満とすることができる。このような距離で半導体部12の半導体と賦活剤11aとを存在させることにより、半導体部12の半導体が有しているエネルギーを、双極子双極子相互作用によって、賦活剤11aへと移動させることが可能になる。上述のように、 E_{gq12} は、賦活剤11aが吸収可能なエネルギーになるように調整されている。そのため、半導体部12によって吸収されたエネルギーは、双極子双極子相互作用によって移動させることにより、賦活剤11aに吸収させることができる。このようにして、賦活剤11aがエネルギーを吸収すると、賦活剤11aの基底状態から第1励起状態へ、電子が遷移する。一方、賦活剤11aへエネルギーを渡した、半導体部12の半導体は、伝導帯側の第1量子準位に存在していた電子がエネルギーを失う。

[0043] 複合粒子 10 では、上述の形態で、半導体部 12 で吸収したエネルギーが賦活剤 11 a、11 a、…へと移動する。複合粒子 10 では、半導体部 12 の半導体の近傍に賦活剤 11 a、11 a、…が存在しているので、半導体部 12 から賦活剤 11 a、11 a、…へエネルギーを容易に移動させることができる。そのため、賦活剤 11 a、11 a、…は、基底状態から第 1 励起状態へと遷移した電子が存在している間に、次のエネルギーを吸収しやすい。第 1 励起状態へと遷移した電子を有する賦活剤 11 a、11 a、…がエネルギーを吸収すると、第 1 励起状態に存在している電子を、さらに高エネルギーの第 2 励起状態へと遷移させることが可能である。こうして第 2 励起状態へと遷移した電子は、基底状態へと直接戻る際に、第 2 励起状態と基底状態とのエネルギー差に相当する光（励起光）を放出することができる。複合粒子 10 では、以上の過程により、賦活剤 11 a、11 a、…でアップコンバージョンを生じさせる。

[0044] 複合粒子 10 は、賦活剤 11 a、11 a、…を有するコア部 11 と、半導体を有する半導体部 12 とを接触させているので、半導体部 12 の半導体と賦活剤 11 a、11 a、…とを近接して配置することができる。さらに、コア部 11 の直径及び半導体部 12 の厚さを調整することにより、半導体部 12 の半導体と賦活剤 11 a、11 a、…とを、双極子双極子相互作用でエネルギーを移動させ得る距離に配置することができる。従来のように、量子ドットで吸収した光を、他のエネルギーを有する光に変換して放出すると、希土類イオンは光の吸収確率が低いので、アップコンバージョン効率を向上させ難い。これに対し、双極子双極子相互作用でエネルギーを移動させる複合粒子 10 によれば、賦活剤 11 a、11 a、…にエネルギーを吸収させやすいので、賦活剤 11 a、11 a、…でアップコンバージョンを生じさせることが容易になる。

[0045] さらに、複合粒子 10 では、賦活剤 11 a、11 a、…を有するコア部 11 の表面を覆うように半導体部 12 を配置している。このような配置にすることにより、賦活剤 11 a、11 a、…の量を、半導体部 12 の半導体の量

よりも少なくすることが容易になる。賦活剤 11a、11a、…の量を抑制することにより、半導体部 12 からそれぞれの賦活剤 11a、11a、…に向かってエネルギーを移動させる頻度を高めることが可能になるので、第 1 励起状態に遷移した電子を有する賦活剤 11a、11a、…にエネルギーを吸収させやすくなり、その結果、アップコンバージョン効率を高めることが可能になる。これに対し、賦活剤を含む層で半導体の表面を覆う形態にすると、賦活剤の量を抑制するためには賦活剤を含む層の厚さを薄くする必要がある。賦活剤へ移動させる十分な量のエネルギーを吸収可能な大きさとされた半導体の表面に、アップコンバージョン効率を高められる程度に少量の賦活剤を含む層を形成すると、賦活剤を含む層の厚さを極めて薄くする必要がある。半導体の表面に、極めて薄い厚さの賦活剤を含む層を形成すると、表面近傍の賦活剤はエネルギーを失いやすいため、アップコンバージョンが起り難くなる虞がある。そのため、アップコンバージョン効率を高めやすい形態にする観点からは、複合粒子 10 のように、賦活剤 11a、11a、…を有するコア部 11 の表面を覆うように半導体部 12 を配置することが好ましい。

[0046] 加えて、賦活剤 11a、11a、…を有するコア部 11 の囲むように半導体部 12 を配置することにより、光を吸収する半導体によって、賦活剤 11a、11a、…を囲むことができる。複合粒子 10 では、半導体部 12 の半導体と賦活剤 11a、11a、…とが近接して配置されているので、賦活剤 11a、11a、…の周囲に存在している半導体から、双極子双極子相互作用で、賦活剤 11a、11a、…へエネルギーを移動させることができる。すなわち、複合粒子 10 では、周囲に配置されている半導体部 12 の半導体が吸収したエネルギーを、当該半導体の内側に配置されている賦活剤 11a、11a、…へ集めることが可能になる。このようにして、賦活剤 11a、11a、…にエネルギーを集めることにより、賦活剤 11a、11a、…におけるアップコンバージョン効率を高めることが可能になるほか、アップコンバージョンによって生成した励起光の強度を増大させることも可能になる。

。

[0047] また、半導体部 12 では、その内部の別々の箇所、電子及び正孔を存在させることができる。そのため、賦活剤 11a、11a、…を有するコア部 11 の表面を覆うように半導体部 12 を配置した複合粒子 10 では、コア部 11 に含まれている賦活剤 11a、11a、…を、半導体部 12 内の別々の箇所に存在している電子及び正孔によって挟むことができる。この状態では、賦活剤 11a、11a、…が感じる電場が強く、双極子双極子相互作用がより強くなるため、半導体部 12 から賦活剤 11a、11a、…へのエネルギー移動確率が増大する。半導体部 12 から賦活剤 11a、11a、…へのエネルギー移動確率を増大させると、賦活剤 11a、11a、…でアップコンバージョンが生じやすくなるので、複合粒子 10 によれば、アップコンバージョン効率を高めることが可能になる。

[0048] 複合粒子 10 において、賦活剤 11a には、アップコンバージョン効果を有する公知の希土類イオンを用いることができる。そのような希土類としては、Er、Tm、Dy、及び、Eu からなる群より選択された 1 以上を例示することができる。

[0049] また、賦活剤 11a、11a、…を分散させた状態で保持する保持剤 11b には、賦活剤 11a の第 2 励起状態と基底状態とのエネルギー差よりもバンドギャップが広い公知の半導体を適宜用いることができる。そのような半導体としては、 Y_2O_3 、 $YAlO_3$ 、YAG 等の酸化物、 $NaYF_4$ 等のフッ化物、AlN、GaN、SiAlON 等の窒化物、Yb を含まない場合には、ZnS、ZnMgS 等の硫化物等を例示することができる。このほか、本発明の複合粒子において、コア部の保持剤としては、絶縁材を用いることも可能である。

[0050] コア部 11 において、保持剤 11b に分散する賦活剤 11a のモル数は、特に限定されない。ただし、アップコンバージョン効率を高めやすい形態にする観点、及び、アップコンバージョン強度を高めやすい形態にする観点からは、賦活剤 11a のモル数を少なくすることが好ましい。より具体的には

、賦活剤 11a のモル数を X、半導体部 12 に用いる半導体のモル数を Y とするとき、 $X/Y \leq 1/100$ とすることが好ましい。

[0051] コア部 11 の作製方法は、特に限定されず、公知の量子ドットの作製方法を用いて、コア部 11 を作製することができる。コア部 11 を作製する際には、液体状の保持剤 11b の中に賦活剤 11a、11a、…を分散させた原料溶液を用いて、公知技術であるホットインジェクション法、共沈法、熱分解法、ソルボサーマル法、ゾルゲル法等によって、コア部 11 を作製することができる。

[0052] コア部 11 には、賦活剤 11a、11a、…、及び、保持剤 11b に加えて、さらに、半導体部 12 から賦活剤 11a、11a、…へのエネルギー移動を補助する希土類イオン（以下において、「増感剤」ということがある。）が含有されていても良い。増感剤として使用可能な希土類としては、Yb 等を例示することができる。

[0053] また、半導体部 12 の半導体は、バンドギャップが、賦活剤 11a の第 1 励起状態と基底状態とのエネルギー差未満である公知の半導体を適宜用いることができる。そのような半導体としては、CdSe、PbS、InNのほか、Cu₂SnS₃等に代表されるカルコパイライト系半導体などを例示することができる。

[0054] 半導体部 12 は、コア部 11 と同様の方法で作製することができる。上記方法でコア部 11 を作製したら、液体からコア部 11 を分離する。次いで、分離したコア部 11 を、流動状態にした半導体（半導体部 12 を構成すべき半導体）の中に入れる。こうして、流動状態の半導体の中にコア部 11 を入れたら、ホットインジェクション法、共沈法、熱分解法、ソルボサーマル法、ゾルゲル法等によって、コア部 11 の表面に半導体部 12 を作製することができる。

[0055] 半導体部 12 には、さらに、コア部 11 に含有させることが可能な増感剤と同様の増感剤を含有させることができる。コア部 11 及び半導体部 12 に同じ増感剤を分散させても、例えば Yb は結晶場の影響を受け難く、コア部

11のYbと半導体部12のYbとでエネルギー準位に大きな差は生じないため、半導体部12から賦活剤11a、11a、…へエネルギーを速やかに移動させることが可能になる。

[0056] また、シェル部13には、Egq12よりもバンドギャップが広い公知の半導体を適宜用いることができる。そのような半導体としては、ZnO、ZnS、Y₂O₃、NaYF₄等を例示することができる。このほか、本発明の複合粒子において、シェル部には、絶縁材を用いることも可能である。

[0057] シェル部13は、コア部11や半導体部12と同様の方法で作製することができる。上記方法で半導体部12を作製したら、流体から、コア部11を内包する半導体部12（以下において、単に「半導体部12」という。）を分離する。次いで、分離した半導体部12を、流動状態にした半導体（シェル部13を構成すべき半導体）又は絶縁材の中に入れる。こうして、流動状態の半導体又は絶縁材の中に半導体部12を入れたら、ホットインジェクション法、共沈法、熱分解法、ソルボサーマル法、ゾルゲル法等によって、半導体部12の表面にシェル部13を作製することができる。

[0058] このように構成される複合粒子10では、半導体部12の作製途中に、励起光の強度を確認することができる。これによって、励起光の強度が強くなる半導体部12の厚さを特定することが可能になる。励起光の強度を確認しながら半導体部12の厚さを決定することにより、半導体部12のエネルギーEgq12を賦活剤11a、11a、…の吸収エネルギーに合わせることが可能になり、その結果、アップコンバージョン効率やアップコンバージョン強度を高めやすくなる。

[0059] 本発明に関する上記説明では、半導体部12の外側にシェル部13が配置されている形態の複合粒子10を例示したが、本発明の複合粒子は当該形態に限定されない。本発明の複合粒子は、半導体部12を構成する半導体材料に応じて、シェル部を有しない形態とすることも可能である。これは、半導体部12を構成する半導体材料によっては、周囲の媒質（例えば、本発明の複合粒子が支持剤の中に分散される場合には、その支持剤。）が、シェル部

の役割、すなわち、電子を外側に移動させない役割、及び、電子－正孔の無放射再結合中心となる表面の欠陥を低減させる役割を果たし得るためである。

[0060] 2. 複合粒子分散体

図3は、本発明の複合粒子分散体30を説明する図である。図3において、図1に示した複合粒子10と同様の構成には、図1で使用した符号と同一の符号を付し、その説明を適宜省略する。図3では、複合粒子10、10、…を簡略化して示している。

[0061] 図3に示した複合粒子分散体30は、複合粒子10、10、…と、これらの複合粒子10、10、…を分散させる支持剤31と、を有しており、複合粒子10の表面には、配位子20、20、…が修飾されている。支持剤31は、光を透過させることが可能な透明樹脂であり、配位子20はアミノ基を有するアミン系有機物が望ましい。配位子20、20、…が表面に修飾されている複合粒子10、10、…は、流動状態の透明樹脂内に分散させることができる。すなわち、複合粒子分散体30は、表面を配位子20、20、…で修飾した複合粒子10、10、…を流動状態の透明樹脂内に分散させた後、これを固化させる過程を経て作製されている。

[0062] 上述のように、複合粒子10、10、…は、従来の希土類蛍光体を用いた物質よりもアップコンバージョン効率を高めることが可能であり、且つ、アップコンバージョン強度を高めることが可能である。したがって、図3に示した形態とすることにより、アップコンバージョン効率を高めることが可能であり、且つ、アップコンバージョン強度を高めることが可能な、複合粒子分散体30を提供することができる。

[0063] 複合粒子分散体30において、複合粒子10、10、…の表面を修飾する配位子20に用いるアミノ基を有するアミン系有機物としては、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクチルアミン等を例示することができる。このほか、本発明の複合粒子分散体において、透明樹脂内に分散される複合粒子の表面を修飾する配位子としては、ドデカンチオール、ヘキサデカンチオ

ール、ベンゼンチオール等のチオール系有機物を用いることができる。

[0064] また、複合粒子 10、10、…を内部に分散した状態で保持する支持剤 31 としては、複合粒子 10、10、…へ光を到達させることが可能な公知の透明樹脂を適宜用いることができる。そのような透明樹脂としては、ポリスチレンやアクリル樹脂等を例示することができる。

[0065] 第 1 実施形態にかかる本発明の複合粒子分散体 30 に関する上記説明では、複合粒子 10、10、…を分散させる支持剤 31 として透明樹脂が用いられる形態を例示したが、本発明の複合粒子分散体は当該形態に限定されない。複合粒子を分散させる支持剤は、水等の極性溶媒であっても良く、トルエンやクロロホルム等の非極性溶媒であっても良い。水等の極性溶媒に本発明の複合粒子を分散させる場合、本発明の複合粒子の表面を修飾する配位子としては、例えば、粒子表面に配位するチオール基やアミン基を有し、かつその反対側に、極性溶媒と親和性の高い酢酸基や水酸基を有するチオグリコール酸やエタノールアミン等を用いることができる。また、トルエンやクロロホルム等の非極性溶媒に本発明の複合粒子を分散させる場合、本発明の複合粒子の表面を修飾する配位子としては、例えば、粒子表面に配位するチオール基やアミン基、酢酸基を有し、かつその反対側に、非極性溶媒と親和性の高い炭化水素基を有するドデカンチオール、ヘキサデカンチオール、ベンゼンチオール等を用いることができる。

[0066] 図 4 は、本発明の複合粒子分散体 40 を説明する図である。図 4 において、図 3 に示した複合粒子分散体 30 と同様の構成には、図 3 で使用した符号と同一の符号を付し、その説明を適宜省略する。

[0067] 図 4 に示した複合粒子分散体 40 は、支持剤 31 の内部に、表面に配位子 20、20、…が修飾された複合粒子 10、10、…、及び、表面に配位子 20、20、…が修飾された量子ドット 41、41、…が分散されている。量子ドット 41 は、コア部 11 を有しないほかは、複合粒子 10 と同様に構成されている。図 4 に示したように、複合粒子分散体 40 では、複合粒子 10 の周囲に量子ドット 41、41、…が分散されている。複合粒子 10 の近

傍（例えば、10 nm以下程度の距離。）に量子ドット41、41、…を配置することにより、量子ドット41、41、…が吸収したエネルギーを、双極子双極子相互作用によって、複合粒子10へ移動させることが可能になる。また、複合粒子10と量子ドット41、41、…との距離が10 nmよりも遠くなるように量子ドット41、41、…を配置すると、量子ドット41、41、…から放出された励起光を複合粒子10に吸収させることが可能になる。何れの形態であっても、量子ドット41、41、…が吸収したエネルギーを複合粒子10の半導体部12に集中させることが可能になり、半導体部12が吸収可能なエネルギーを増大させることが可能になる。半導体部12により多くのエネルギーを吸収させることにより、コア部11へと移動させるエネルギーの強度を高めることが可能になるので、賦活剤11a、11a、…によるアップコンバージョン強度を高めることが可能になる。したがって、複合粒子10、10、…と共に量子ドット41、41、…が分散されている複合粒子分散体40によれば、それぞれの複合粒子10、10、…におけるアップコンバージョン強度を高めることが可能になる。

[0068] 液体中であっても、量子ドット41、41、…を高濃度に分散させることが可能であれば、支持剤として液体を用いる場合においても、複合粒子分散体40と同様の効果が期待できる。ただし、液体に分散させることが可能な量子ドット41、41、…の上限濃度は、透明樹脂中に分散させることが可能な量子ドット41、41、…の上限濃度よりも低い傾向がある。それゆえ、本発明の複合粒子と共に、コア部を有しないほかは本発明の複合粒子と同様に構成される量子ドットを支持剤に分散させた複合粒子分散体とする場合には、支持剤に透明樹脂を用いることが好ましい。

[0069] なお、量子ドット41、41、…には、複合粒子10、10、…と同様に、増感剤を添加することができる。例えば、量子ドット41、41、…、及び、複合粒子10、10、…に増感剤を添加しておくことにより、量子ドット41の内部、量子ドット41と複合粒子10との間、及び、複合粒子10の内部において、エネルギーが移動しやすくなるので、アップコンバージョ

ン強度を高めやすくなる。

[0070] 図5は、本発明の複合粒子分散体50を説明する図である。図5において、図4に示した複合粒子分散体40と同様の構成には、図4で使用した符号と同一の符号を付し、その説明を適宜省略する。

[0071] 図5に示した複合粒子分散体50は、複合粒子分散体40における量子ドット41、41、…に代えて、金属微粒子51、51、…を支持剤31の内部に分散させたほかは、複合粒子分散体40と同様に構成されている。すなわち、複合粒子分散体50では、複合粒子10の周囲に金属微粒子51、51、…が分散されている。直径が数nm以上数十nm以下である、金や銀によって構成される金属微粒子51の周囲（例えば、金属微粒子51からの距離が100nm以下程度の領域）では、表面プラズモン共鳴の効果によって、光強度が増大する。したがって、複合粒子10、10、…と金属微粒子51、51、…との距離が100nm以下となるように、複合粒子10、10、…及び金属微粒子51、51、…を支持剤31内に分散することにより、複合粒子10、10、…によって吸収される光の強度を高めることが可能になる。このようにして、複合粒子10、10、…によって吸収される光の強度を高めることにより、コア部11、11、…へと移動させるエネルギーの強度を高めることが可能になるので、賦活剤11a、11a、…によるアップコンバージョン強度を高めることが可能になる。したがって、複合粒子10、10、…と共に金属微粒子51、51、…が分散されている複合粒子分散体50によれば、それぞれの複合粒子10、10、…におけるアップコンバージョン強度を高めることが可能になる。

[0072] 金属微粒子51、51、…を用いた本発明の複合粒子分散体に関する説明では、量子ドット41、41、…に代えて金属微粒子51、51、…を用いる形態について言及したが、本発明の複合粒子分散体は当該形態に限定されない。本発明の複合粒子分散体は、本発明の複合粒子と、コア部を有しないほかは本発明の複合粒子と同様に構成される量子ドットと、金属微粒子とを、支持剤の中に分散させた形態とすることも可能である。かかる形態であっ

ても、アップコンバージョン強度を高めた複合粒子分散体を提供することが可能になる。

[0073] 図6は、本発明の複合粒子分散体60を説明する図である。図6において、図3に示した複合粒子分散体30と同様の構成には、図3で使用した符号と同一の符号を付し、その説明を適宜省略する。

[0074] 図6に示した複合粒子分散体60は、複合粒子分散体30と、支持剤31に接触するように配置された金属材61と、を有している。このように構成される複合粒子分散体60によれば、金属材61の近傍（例えば、金属材61からの距離が100nm以下程度の距離。以下において同じ。）に存在する複合粒子10、10、…の半導体部12、12、…によって吸収される光の強度を高めることが可能になる。このようにして、半導体部12によって吸収される光の強度を高めることにより、コア部11へと移動させるエネルギーの強度を高めることが可能になるので、賦活剤11a、11a、…によるアップコンバージョン強度を高めることが可能になる。したがって、支持剤31に接触するように配置された金属材61を有する複合粒子分散体60によれば、金属材61の近傍に存在している複合粒子10、10、…におけるアップコンバージョン強度を高めることが可能になる。

[0075] 金属材61を用いた本発明の複合粒子分散体に関する上記説明では、金属材61と共に複合粒子分散体30が用いられる形態を例示したが、支持剤に接触するように配置された金属材を有する本発明の複合粒子分散体は、当該形態に限定されない。金属材と共に用いられる複合粒子分散体は、上記複合粒子分散体40であっても良く、上記複合粒子分散体50であっても良く、本発明の複合粒子と、コア部を有しないほかは本発明の複合粒子と同様に構成される量子ドットと、金属微粒子とを、支持剤の中に分散させた形態の複合粒子分散体であっても良い。これらの形態の複合粒子分散体を金属材と共に用いても、金属材の近傍に存在している複合粒子におけるアップコンバージョン強度を高めることが可能になる。

[0076] 3. 光起電装置

図7は、本発明の光起電装置100を説明する図である。図7において、図3に示した複合粒子分散体30と同様の構成には、図3で使用した符号と同一の符号を付し、その説明を適宜省略する。図7では、紙面上側が入射光の進行方向上流側である。

[0077] 図7に示した光起電装置100は、光の進行方向上流側から順に、第1電極101、光電変換部102、第2電極103、透明樹脂層104、透明ガラス層105、複合粒子分散体30、及び、光反射部106を有している。光電変換部102に接触している第1電極101及び第2電極103は、光電変換部102や複合粒子分散体30へ光が入射可能なようにする目的で楕円形に形成された電極であり、公知の導電性材料によって構成されている。光電変換部102は、上側から順に、n層102a、i層102b、及び、p層102cを備えており、これらの層で光を吸収することにより生成された電力は第1電極101や第2電極103を介して外部へ取り出される。透明樹脂層104は、第2電極103が配置されることで、p層102cの複合粒子分散体30側の表面に形成される凹凸を低減するために設けられる層であり、複合粒子分散体30の上面側に配置された透明ガラス層105と、p層102c及び第2電極103とが、透明樹脂層104を介して接続されている。透明ガラス層105は、(1)力学的強度を上げるため、(2)上面側に配置される電池を製造する際の基板として、又は、(3)複合粒子分散体30を形成する際の基板として設けられている層であり、この透明ガラス層105の下側に、複合粒子分散体30、及び、紙面上側から紙面下側へ向かって進む光を紙面上側へと反射する反射部106が備えられている。

[0078] 光起電装置100に光が入射すると、光電変換部102を構成する半導体のバンドギャップ以上のエネルギーを有する光が光電変換部102に吸収されて電力へと変換される。光電変換部102を構成する半導体のバンドギャップに満たない光は、光電変換部102で光電変換に利用されず、光電変換部102、透明樹脂層104、透明ガラス層105を通過して複合粒子分散体30へと入射する。上述のように、複合粒子分散体30は、アップコンバ

ージョン効率が高められており、入射した低エネルギーの光から、光電変換部102における光電変換へと利用可能なエネルギーの光を生じさせることができる。複合粒子分散体30で生成された光は、四方八方へ進む。複合粒子分散体30で生成された光のうち、紙面上側へと進む光は、透明ガラス層105及び透明樹脂層104を通過して光電変換部102へと入射することにより、光電変換部102における光電変換に利用される。これに対し、紙面下側へと進む光は、光反射部106によって紙面上側へ向けて反射され、複合粒子分散体30、透明ガラス層105、及び、透明樹脂層104を通過して光電変換部102へと入射することにより、光電変換部102における光電変換に利用される。

[0079] 複合粒子分散体30を備える光起電装置100によれば、本来であれば光電変換部102で光電変換に利用されない帯域の光を、複合粒子分散体30を用いて光電変換部102で光電変換に利用可能な帯域の光に変換し、変換した光を光電変換部102へと入射させることにより、電力へと変換する。このように、複合粒子分散体30によって、光電変換に利用可能な帯域の光を増大させることができるので、光起電装置100によれば、発電効率を高めることが可能になる。

[0080] 光起電装置100において、光電変換部102は、紙面上側から入射する光のみならず、複合粒子分散体30側から入射する光も吸収可能な形態とするために、両面受光型であることが必要である。このような光電変換部102は、複合粒子分散体30で生成された光を吸収することによって電力へと変換することが可能な公知の物質によって構成することができる。光電変換部102には、例えば、単結晶Si、アモルファスSi、CIGS、有機太陽電池、色素増感太陽電池、化合物太陽電池等、光を当てて生じさせた電力を取り出す公知の両面受光型の光起電装置を適宜用いることができる。より具体的には、単結晶Si、HIT太陽電池、及び、化合物太陽電池等で公知の形態から基板を剥離した後、基板を剥離した面に電極を形成したもの等を用いることができる（剥離型）。また、透明ガラス上に公知技術により太陽

電池を形成した物を用いることもできる（ガラス上に形成）。前者の剥離型の場合には、透明ガラス層 105 の上に複合粒子分散体 30 を形成し、その反対側に電池を貼り付ければ良く、後者のガラス上に形成する場合には、透明ガラス層 105 の反対側に複合粒子分散体 30 を形成すれば良い。光起電装置 100 において、発電効率を高めやすい形態にする等の観点からは、バンドギャップエネルギーが 1.5 eV 以上 2.4 eV 以下程度である半導体材料を、光電変換部 102 に用いることが好ましい。このように構成される光電変換部 102 は、公知の方法によって作製することができる。

[0081] また、透明樹脂層 104 としては、p 層 102c 及び第 2 電極 103 と透明ガラス層 105 とを接着し得る、太陽電池に使用可能な公知の透明樹脂を適宜用いることができる。そのような透明樹脂としては、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリスチレン、アクリル樹脂等を例示することができる。

[0082] また、透明ガラス層 105 としては、太陽電池に使用可能な公知の透明ガラスを適宜用いることができる。

[0083] また、光反射部 106 としては、複合粒子分散体 30 側から入射した光を、複合粒子分散体 30 側へと反射し得る、公知の反射材を適宜用いることができる。光反射部 106 は、公知の材料によって構成することができ、形状も特に限定されない。

[0084] 図 8 は、本発明の光起電装置 200 を説明する図である。図 8 において、図 7 に示した光起電装置 100 と同様の構成には、図 7 で使用した符号を同一の符号を付し、その説明を適宜省略する。図 8 では、紙面上側が入射光の進行方向上流側である。

[0085] 図 8 に示した光起電装置 200 は、複合粒子分散体 30 及び光反射部 106 に代えて複合粒子分散体 60 を用いるほかは、光起電装置 100 と同様に構成されている。複合粒子分散体 60 の金属材 61 は、光起電装置 100 における光反射部 106 のように、紙面上側から下側へ向かって進む光を、紙面上側へと反射する機能を有している。したがって、複合粒子分散体 60 で生成された光のうち、紙面下側へと進む光は金属材 61 によって反射される

ことによって光電変換部 102 へと入射することができるので、光電変換部 102 で電力へ変換することができる。

[0086] 上述のように、複合粒子分散体 60 には金属材 61 が備えられているので、表面プラズモン共鳴の効果によって、複合粒子 10、10、…におけるアップコンバージョン強度を高めることが可能である。すなわち、光起電装置 200 によれば、強度を高めた光を複合粒子分散体 60 から発生させることが可能であり、この光を光電変換部 102 へ入射させることができる。入射光の強度を高めることにより、変換効率を高めることが可能になるので、光起電装置 200 によれば、変換効率を高めやすくなる。

符号の説明

- [0087] 10…複合粒子
11…コア部
11a…賦活剤（アップコンバージョン効果を有する希土類イオン）
11b…保持剤
12…半導体部
13…シェル部
20…配位子
30、40、50、60…複合粒子分散体（波長変換部）
31…支持剤
41…量子ドット
51…金属微粒子
61…金属材
100、200…光起電装置
101…第1電極
102…光電変換部
102a…n層
102b…i層
102c…p層

103…第2電極

104…透明樹脂層

105…透明ガラス層

106…光反射部

請求の範囲

- [請求項1] アップコンバージョン効果を有する希土類イオン及び該希土類イオンを保持する保持剤を有するコア部と、該コア部の一部又は全部を覆う半導体部と、を有し、
- 前記保持剤は、前記希土類イオンで二段階目の励起を生じさせるために必要なエネルギー差よりもバンドギャップが広い半導体、又は、絶縁体によって構成され、
- 前記半導体部は、バンドギャップが、前記希土類イオンの第1励起状態と基底状態とのエネルギー差未満である半導体を有している、複合粒子。
- [請求項2] 前記半導体部に含まれている前記半導体のバンドギャップよりもバンドギャップが広い半導体、又は、絶縁体によって、前記半導体部の一部又は全部が覆われている、請求項1に記載の複合粒子。
- [請求項3] 前記コア部に含まれている前記希土類イオンのモル数を X 、前記半導体部に含まれている前記半導体のモル数を Y 、とすると、 $X/Y \leq 1/100$ である、請求項1又は2に記載の複合粒子。
- [請求項4] 前記コア部に含まれている前記希土類イオンが E_r イオンである、請求項1～3のいずれか1項に記載の複合粒子。
- [請求項5] 前記コア部、及び／又は、前記半導体部に、 Yb イオンが含有されている、請求項4に記載の複合粒子。
- [請求項6] 支持剤と、該支持剤内に分散されて支持される複合粒子と、を有し、
- 前記複合粒子が、表面が配位子で修飾されている請求項1～5のいずれか1項に記載の複合粒子である、複合粒子分散体。
- [請求項7] 前記支持剤に、さらに、アップコンバージョン効果を有する前記希土類イオンを含有していない量子ドットが分散されている、請求項6に記載の複合粒子分散体。
- [請求項8] 前記支持剤に、さらに、金属微粒子が分散されている、請求項6又は7に記載の複合粒子分散体。

- [請求項9] 前記支持剤の表面に、金属が接触している、請求項6～8のいずれか1項に記載の複合粒子分散体。
- [請求項10] 光の進行方向上流側から順に、光エネルギーを電力に変換する光電変換部と、波長変換部と、光反射部と、が配置され、
前記波長変換部に、請求項6～8のいずれか1項に記載の複合粒子分散体を用いられている、光起電装置。
- [請求項11] 光の進行方向上流側から順に、光エネルギーを電力に変換する光電変換部と、波長変換部と、が配置され、
前記波長変換部に、請求項9に記載の複合粒子分散体を用いられ、
且つ、前記金属と前記光電変換部との間に前記支持剤が配置されている、光起電装置。

10

11a

11b

11

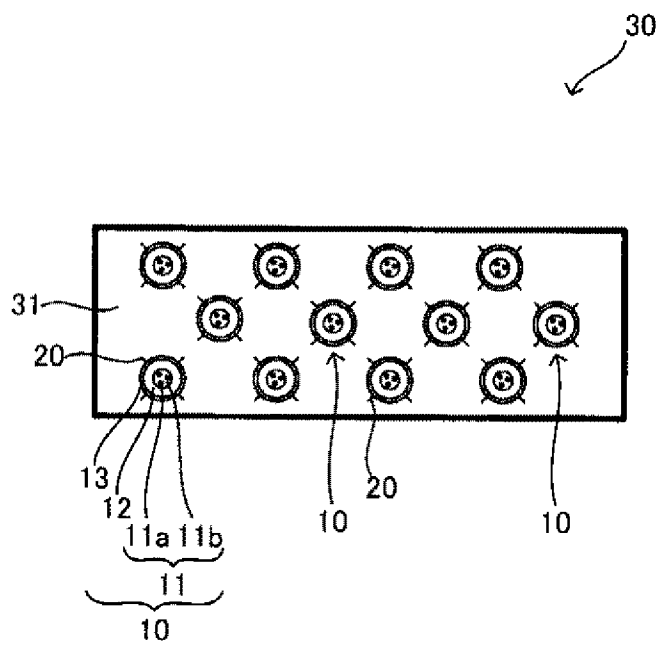
12

13

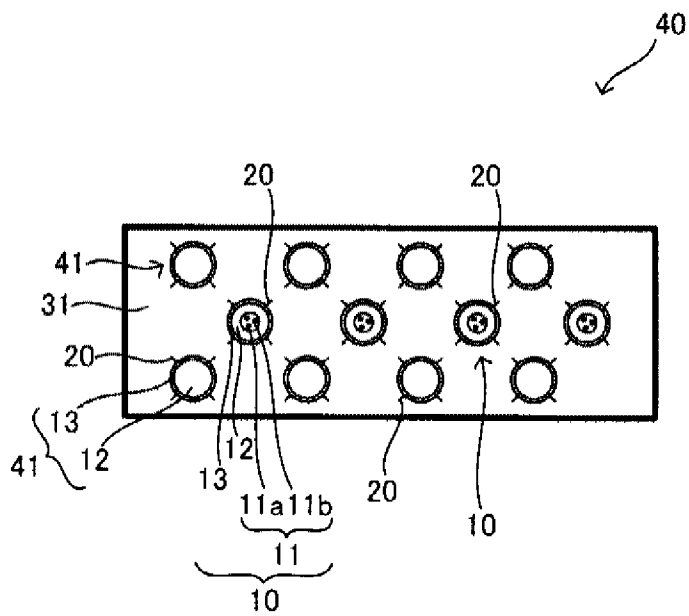
Energy level diagram showing the energy states of a quantum dot system. The vertical axis represents energy (エネルギー). The diagram illustrates the following components and transitions:

- 伝導帯 (Conduction Band):** The upper shaded region.
- 価電子帯 (Valence Band):** The lower shaded region.
- 基底状態 (Ground State):** The lowest energy level, represented by a white circle in the valence band.
- 第1励起状態 (First Excited State):** The first excited state, represented by a black circle in the valence band.
- 第2励起状態 (Second Excited State):** The second excited state, represented by a black circle in the conduction band.
- Energy Gaps:**
 - E_{g12} : Energy gap between the ground state and the first excited state.
 - E_{g13} : Energy gap between the ground state and the second excited state.
 - E_{gq12} : Energy gap between the ground state and the first excited state, including the quantum confinement energy.
 - E_{g11} : Energy gap between the ground state and the second excited state, including the quantum confinement energy.
- Transitions:**
 - Transition 11: Ground state to first excited state (solid arrow).
 - Transition 12: Ground state to second excited state (solid arrow).
 - Transition 13: First excited state to second excited state (dashed arrow).

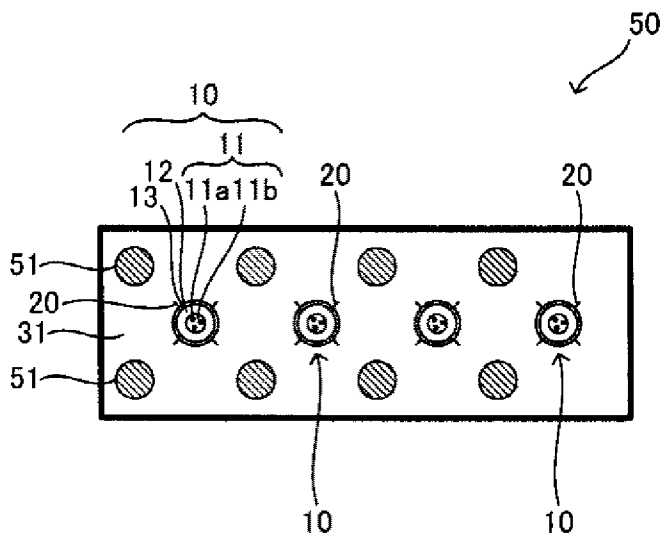
[図3]



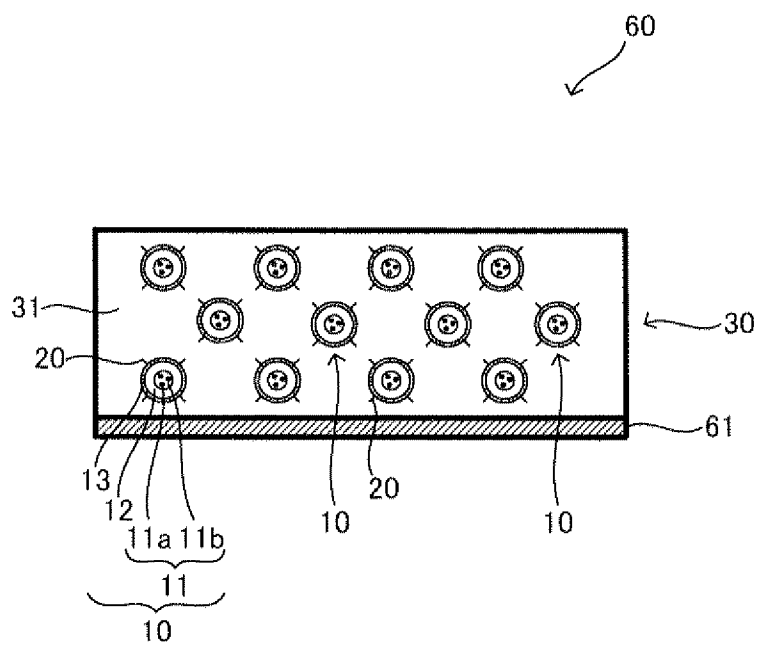
[図4]



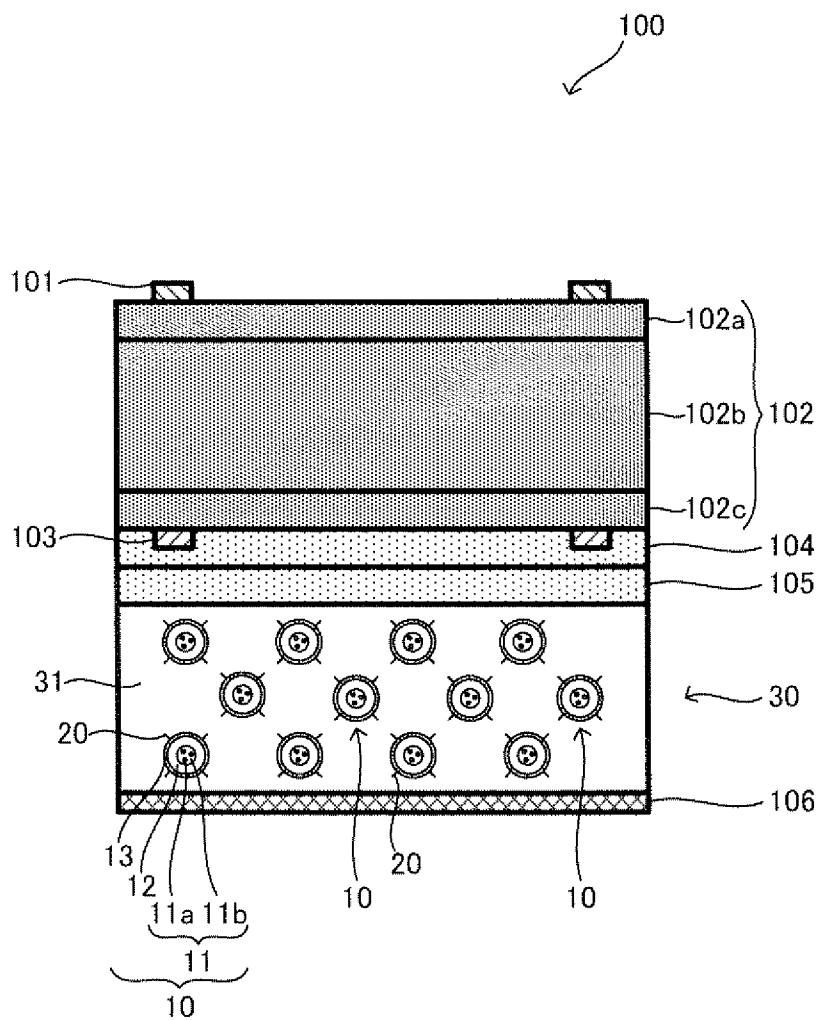
[図5]



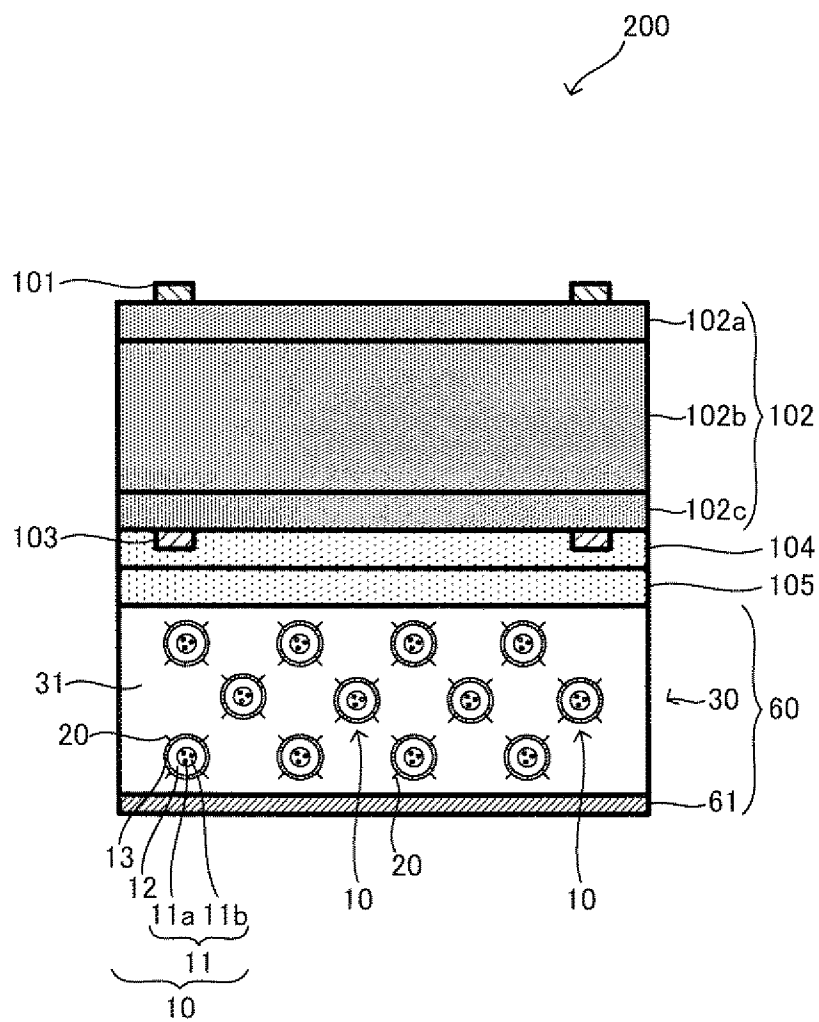
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/068630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/08(2006.01)i, C09K11/77(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/08, C09K11/77, H01L31/04, C01F17/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-001585 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 05 January 2012 (05.01.2012), claims; example 3 (Family: none)	1-11
A	JP 2012-023123 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 02 February 2012 (02.02.2012), claims; examples (Family: none)	1-11
A	JP 2011-049207 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 10 March 2011 (10.03.2011), claims; examples (Family: none)	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 August, 2012 (21.08.12)

Date of mailing of the international search report
28 August, 2012 (28.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K11/08 (2006.01)i, C09K11/77 (2006.01)i, H01L31/04 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K11/08, C09K11/77, H01L31/04, C01F17/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-001585 A (住友ベークライト株式会社) 2012.01.05, 特許請求の範囲、実施例 3 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2012-023123 A (住友ベークライト株式会社) 2012.02.02, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-11

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松元 麻紀子

4 V

4 6 7 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-049207 A (住友ベークライト株式会社) 2011.03.10, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-11