

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 31/04 (2006.01)

H01M 14/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480027755.5

[43] 公开日 2006 年 11 月 1 日

[11] 公开号 CN 1856883A

[22] 申请日 2004.8.3

[21] 申请号 200480027755.5

[30] 优先权

[32] 2003.8.26 [33] JP [31] 301712/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/011423 2004.8.3

[87] 国际公布 WO2005/020335 日 2005.3.3

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.24

[71] 申请人 新日本石油株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 中山庆祐 锦谷禎范

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 秦 晨

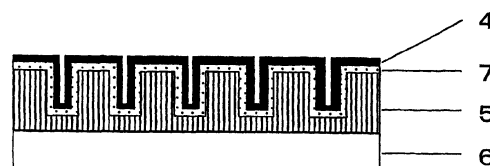
权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 1 页

[54] 发明名称

光电转换装置

[57] 摘要

本发明提供了一种全固态光电转换装置，该装置包含半导体，布置在一个半导体表面上并且与该半导体表面形成欧姆结的导电衬底，布置在另一个表面上并且与半导体形成肖特基结的导电薄膜，以及布置在导电薄膜上的增敏染料层，形成肖特基结的半导体表面的粗糙度等于或大于 5。该光电转换装置具有较大的有效表面积和很好的耐用性，并且生产成本很低。



1. 一种光电转换装置，该装置包含半导体、布置在一个半导体的一个表面上并且与其形成欧姆结的导电衬底、布置在另一个表面上并且与半导体形成肖特基结的导电薄膜、以及布置在导电薄膜上的增敏染料层，形成肖特基结的半导体表面的粗糙度系数等于或大于 5。

2. 根据权利要求 1 所述的光电转换装置，其中半导体和与其形成肖特基结的所述导电薄膜之间的肖特基势垒值为 0.2 eV -2.5 eV。

3. 根据权利要求 1 所述的光电转换装置，其中所述半导体是氧化物半导体。

4. 根据权利要求 3 所述的光电转换装置，其中所述氧化物半导体是从如下的氧化物的组中选出，该组氧化物是由氧化钛，氧化钽，氧化铌和氧化锆组成。

5. 根据权利要求 1 所述的光电转换装置，其中和所述半导体形成欧姆结的所述导电衬底是透明导电衬底，该衬底是由如下材料形成的：从钛、钽、铌、锆中选出的金属，主要包含任意上述金属的合金，或上述任意金属的氧化物。

6. 一种制造光电转换装置的工艺，其中该工艺包含以下步骤：在一导电衬底上形成半导体，该半导体与所述衬底形成欧姆结；将与一导电薄膜形成肖特基结的所述半导体的表面的粗糙度系数增加到 5 或大于 5；通过在粗糙度系数增加到 5 或大于 5 的所述半导体表面上结合一与所述半导体形成肖特基结的导电材料而形成一导电薄膜；以及在所述薄膜上形成增敏染料层。

7. 一种制造光电转换装置的工艺，其中该工艺包括下列步骤：使半导体一个表面的粗糙度系数增加至 5 或大于 5；在所述半导体的另一个表面上形成导电衬底，该导电衬底与所述半导体形成欧姆结；通过在粗糙度系数增加到 5 或大于 5 的所述半导体表面上结合一与所述半导体形成肖特基结的导电材料而形成一导电薄膜；以及在所述薄膜上形成增敏染料层。

8. 根据权利要求 1 所述的制造光电转换装置的工艺, 其中在导电衬底上形成与所述衬底形成欧姆结的半导体, 以及增加在其上形成肖特基结的半导体表面的粗糙度系数到 5 或大于 5 的所述步骤, 是通过在电解质溶液中阳极氧化导电衬底而形成阳极氧化膜来进行的。

光电转换装置

[技术领域]

本发明涉及到使用染料增敏半导体的新型光电转换装置。

[背景技术]

Gratzel 等人在 1991 年展示的染料增敏 (dye-sensitized) 太阳能电池是湿式太阳能电池, 这种电池的工作电极是经由钉配合物光谱增敏的多孔氧化钛薄膜形成的, 并且拥有和硅太阳能电池一样的性能 (参见下面的非专利文件 1)。Gratzel 等人所采用的方法的优势是光电转换装置的生产成本不高, 这是由于像氧化钛那样的廉价金属氧化物半导体在不用被提纯到一定的高纯度的情况下就能投入使用, 并且由于其较宽的染料吸收, 最后得到的装置基本上能把整个可见光波长区的光转换成电。然而, 另一方面, 这种类型的光电转换装置是湿式太阳能电池, 其中的一个电极通过电解质溶液与对电极实现电连接, 因此由于电解质的损耗, 光电转换效率将会被极大地降低, 并且在持续使用装置一段时间以后, 装置将会不再工作。为了避免电解质随时间损耗所引起的缺陷, 因此提出了全固态型光电转换装置, 这种装置是用正空穴传输材料, 例如 CuI 和 CuSCN 来制造的。但是这种全固态型光电转换装置有一个问题, 即该装置的光电转换特征, 例如短时间内的短路电流密度会大大恶化, 。

在这些情况下, Tang 等人展示了完全新型的染料增敏型光电转换装置, 该装置是通过把氧化钛层 2 插入到钛电极支撑衬底 1 和金电极 3 之间, 然后在其上面涂上一层图 1 所示的染料分子层 4 (参见下面的非专利文件 2) 来形成的。该装置的氧化钛层 2 在它的一个表面上形成肖特基结和金电极 2, 在另一个表面上则形成欧姆结和钛电极 1。吸附在金电极表面的染料层通过光激发而被氧化, 被光激发的电子穿

过金电极和氧化钛电极间的肖特基势垒，从染料层流到氧化钛层。通过金电极层中的电子给予作用使被氧化的染料自动再生。因此，该装置不需要任何电解质。另外，由于该光电转换装置包含高耐用材料，其实用性与常规染料增敏太阳能电池相比较得到了提高。然而，另一方面，由 Tang 等人提出的光电转换装置目前还存在一个问题，也就是该装置的短路电流密度很小。可以通过以下方式来增加该装置的光电转换效率，即扩大半导体薄膜层的单位表面积，使增敏染料的吸收量和装置的电流值得到增加。或者说，如果能在衬底上形成较厚的多孔氧化物半导体薄膜层，那么就能生产出具有高转换效率和极好的抗冲击性的高实用性染料增敏光电转换装置。

1) 非专利文件 1

《自然》（英国）p. 737-740, Michael Gratzel 等人, 1991 年 10 月 24 日

2) 非专利文件 2

《自然》（英国）p.616-618, Jing Tang 等人, 2003 年 2 月 6 日

[发明内容]

本发明是通过考虑到这些情况而实现的，并且旨在提供全固态型染料增敏光电转换装置，该装置所具有的半导体薄膜是在衬底表面以很低成本形成的，粗糙度系数大，因此该装置的短路电流密度大，并且有极好的耐用性。

也就是说，本发明涉及光电转换装置，该装置包含半导体，布置在一个半导体表面上并且与该半导体表面形成欧姆结的导电衬底，布置在另一个表面上并且与半导体形成肖特基结的导电薄膜，以及布置在导电薄膜上的增敏染料层，形成肖特基结的半导体表面的粗糙度系数等于或大于 5。

本发明还涉及到光电转换装置，其中半导体和形成肖特基结的导电薄膜之间的肖特基势垒值为 0.2 eV -2.5 eV。

本发明还涉及到光电转换装置，其中的半导体是氧化物半导体。

本发明还涉及到光电转换装置,其中的氧化物半导体是从一组氧化物中选出,该组氧化物是由氧化钛,氧化钽,氧化铌和氧化锆组成。

本发明还涉及到光电转换装置,其中和半导体形成欧姆结的导电衬底是透明导电衬底,该衬底是如下形成的:由从钛,钽,铌,锆中选出的一种金属,一种合金,其中合金主要包含这些金属中的任意一种,或这些金属中任何一种的氧化物。

此外,本发明涉及光电转换装置的生产过程,该过程包含以下几个步骤:形成导电衬底,半导体再和衬底一起形成欧姆结;将与导电薄膜形成肖特基结的半导体表面的粗糙度系数增加到5或大于5;通过将粗糙度系数增加到5或大于5的半导体表面上的导电材料结合起来形成导电薄膜,导电薄膜与半导体形成肖特基结;最后在薄膜上形成增敏染料层。

本发明还涉及到光电转换装置的生产过程,该过程包括下列步骤:使半导体一个表面的粗糙度系数增加至5或大于5;在另一个半导体表面上形成导电衬底,导电衬底再和半导体形成欧姆结;通过把粗糙度系数增加到5或大于5的半导体表面上的导电材料结合起来形成导电薄膜,导电薄膜与半导体形成肖特基结;最后在薄膜上形成增敏染料层。

本发明还涉及到光电转换装置的生产过程,其中这些步骤,即形成导电衬底,半导体再和衬底一起形成欧姆结,以及将形成肖特基结的半导体表面的粗糙度系数增加到5或大于5,是通过使电解质溶液中的导电衬底阳极氧化以形成阳极氧化膜来进行的。

下面更详细说明本发明。

图2是示出本发明一个实施例的横截面示意图,其中半导体5的一个表面和导电衬底6形成欧姆结,而另一个表面和导电薄膜7形成肖特基结,增敏染料4就在该导电薄膜7上形成。

本发明中,构成光电转换装置的半导体表示一种室温下的电导率在金属和绝缘体中间的物质,也就是其电导率在 10^3 和 10^{-10} S/cm之间,并且该半导体要么是载流子为电子的n型半导体,要么是载流子

为空穴的 p 型半导体，或者是本征半导体，其载流子可以是电子或空穴。半导体可以有多种形式，例如单晶体，多晶体或薄膜。本发明中可以使用的半导体实例包含无机半导体和有机半导体，其中无机半导体的例子有元素周期表第 IV 族元素中的元素半导体，例如硅和锗，第 III-第 V 族元素组成的化合物半导体，金属硫化物半导体（例如氧化物，硫化物和硒化物），以及有钙钛矿结构的化合物（例如铌钛酸盐，钙钛酸盐，钠钛酸盐，钡钛酸盐和钾铌酸盐）；而有机半导体的例子则有联苯衍生物和酞菁衍生物。

除了 n 型或 p 型无机半导体以外，还有一些可以是任一类型的无机半导体。为了从任何一种这类无机半导体中获得任一导电类型的半导体（p 型或 n 型），这类无机半导体中还要掺杂组成无机半导体的元素之外的一种元素。由于一部分组成半导体的元素被掺杂的杂质取代，半导体表现出（p 型或 n 型）的导电性。在形成 p 型半导体的情况下，杂质通常是从这些元素中选择，即最外层电子数比要替代的半导体组成元素最外层电子数少 1 个的元素，而在形成 n 型半导体的情况下，杂质通常是从这些元素中选择，即最外层电子数比要替代的半导体组成元素最外层电子数多 1 个的元素。

举个例子来说，对于 Ib-IIIb-VIb₂ 族的化合物半导体，例如 CuInS₂，加入 Vb 族的元素作为杂质，形成 p 型化合物半导体，而加入 VIIb 族的元素作为杂质，则形成 n 型化合物半导体。对于 IIIb-Vb 族的化合物半导体，例如 GaN，可以通过分别使用 IIa 族和 IVb 族的元素作为杂质，以得到 p 型或 n 型半导体。对于 IIb-VIb 族的化合物半导体，例如 ZnSe，可以通过分别使用 Vb 族和 VIIb 族的元素作为杂质，以得到 p 型或 n 型半导体。n 型无机半导体的特定实例包含但不限于镉，锌，铅，银，铟，硫化铋，像氧化钛这样的氧化物，硅，碳化硅和砷化镓。p 型无机半导体的特定实例包含但不限于碲的化合物，例如 CuI, GaP, NiO, CoO, FeO, Bi₂O₃, MoO₃, 和 Cr₂O₃。

n 型有机半导体的实例包含但不限于花颜料和其衍生物（已知有多种衍生物，这些衍生物中与氮原子连结的取代分子是不同的）；

萘衍生物（其中花颜料中的花结构被萘结构替代）和 C_{60} （也被称为富勒烯）。

p 型有机半导体的实例包含但不局限于酞花青颜料和其衍生物（中心包含各种金属 M 的金属酞花青，无金属酞花青和周围连结有各种取代分子的酞花青）；喹吖啶酮系颜料；卟啉；卟花青；以及它们的衍生物。

功函数 Φ 被定义为将一个电子从导电材料的表面正好移动到导电材料外界的一点所需能量的最小值。费米能级 E 被定义为一种能级，在该能级中，一定温度下的每个能级中的电子存在几率都是一半，也就是说电子和空穴的密度彼此相等。对于 n 型半导体，当其费米能级 E_{Fn} 大致等于或小于导电材料的功函数 Φ 时，该半导体与导电材料形成欧姆结。这里所使用的欧姆结表示两种物质的结合状态，其中在欧姆结上施加一定的电势差，根据欧姆定律，会产生穿过该欧姆结的电流。当 n 型半导体的费米能级 E_{Fn} 大于导电材料的功函数 Φ 时，该半导体与导电材料形成肖特基结。这里所使用的肖特基结表示两种物质的结合，其中半导体电子的势垒是在导电材料和 n 型半导体之间的界面处形成，因此电子流入金属所需要施加的电势差高于势垒。对于 p 型半导体，当其费米能级 E_{Fp} 大致等于或大于导电材料的功函数 Φ 时，该半导体与导电材料形成欧姆结，并且当其费米能级 E_{Fp} 小于导电材料的功函数 Φ 时，该半导体与导电材料形成肖特基结。

光电转换装置的电动势是通过半导体与导电材料之间形成肖特基结之后所产生的肖特基势垒的高度 $\Delta\Phi$ 来确定的。过大的 $\Delta\Phi$ 会导致染料所要吸收的阳光百分率降低。过小的 $\Delta\Phi$ 不仅会导致不能得到足够的电动势，而且会导致染料吸收阳光时，发生电荷再结合的可能性增加。因此，在本发明中， $\Delta\Phi$ 优选为在 0.2 eV 和 2.5 eV 之间，更优选为在 0.4 eV 和 1.5 eV 之间，以获得充分的光电转换能力。

可以通过任何常规方法来确定导电材料的功函数。例如，可以通过下列方法来确定功函数，即测量导电材料的热电子发射所产生的电流的温度依赖性，测量照射固体的光的临界波长，其中该临界波长的

光是发射光电子以产生电流所必需的，或者测量导电材料和功函数已知的参考固体之间的接触电势差。

n型半导体的费米能级是大致位于导电带下端的能级。p型半导体的费米能级是大致位于价电子带顶端的能级，因此可以通过位于价电子带顶端的能量和能隙来估算。

肖特基势垒高度在理论上与半导体的费米能级和导电材料的功函数之间的差值 $\Delta\Phi$ 相等。但是，在实际的意义上，实际肖特基势垒高度的变化主要取决于结构和表面能级的数量。因此，肖特基势垒高度是通过下列方式确定的，即在半导体和金属连结到一起之后，在它们之间施加电动势，然后测量在它们之间流过的电流大小，而不是通过半导体的费米能级和导电材料的功函数之间的差值来估算。更具体地，肖特基势垒高度 $\Delta\Phi$ 在电流开始流动的时刻等于电势差。类似地，当在两个物质之间施加电势差，并且根据欧姆定律，如果有与电势差对应的电流流过时，就证实了欧姆结的形成。在本发明中，欧姆结，肖特基结和 $\Delta\Phi$ 都是通过测量在连结到一起的两个物质之间施加电势差所引起的电流，来得到证实或估算。

n型氧化物半导体的实例包括任何金属，例如钛，锡，锌，铁，钨，锆，钨，铟，铋，钇，镧，钒，铌和钽的氧化物。n型半导体优选为钛，钽，铌或锆的氧化物。当使用n型半导体时，功函数很低并且与半导体形成欧姆结的导电材料被用作导电衬底。例如，当氧化钛被用作氧化物半导体时，导电衬底可以是下列金属或金属化合物所形成的任意导电薄膜，例如锂，钠，镁，铝，钾，钙，钪，钛，钒，锰，锌，镓，砷，铷，铯，钕，钐，锆，铌，银，镉，铟，铯，钡，镧，铪，钽，铪，铪和铪等金属，这些金属中任意几种的合金，包含这些金属中任意几种的化合物，或掺杂了少量其它金属元素的锡或锌的金属氧化物，例如氧化铟锡(ITO($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$))，掺氟的氧化锡(FTO($\text{SnO}_2:\text{F}$))和掺铝的氧化锌(AZO($\text{ZnO}:\text{Al}$))。当使用氧化钛时，优选使用钛，或者主要包含钛的合金或透明导电薄膜作为导电衬底。当使用氧化钛，氧化铌或氧化锆中的任意一种时，则优选使用每一种氧

化物所对应的金属，或者主要包含该金属的合金或透明导电薄膜。

根据本发明的光电转换装置包含半导体，布置在一个半导体表面上并且与半导体形成欧姆结的导电衬底，布置在另一个表面上并且与半导体形成肖特基结的导电薄膜，以及布置在导电薄膜上的增敏染料层，形成肖特基结的半导体表面的粗糙度系数等于或大于 5。

光电转换装置可以通过一种工艺来制造，该工艺包含下列步骤：形成导电衬底，半导体与衬底形成欧姆结；将与导电薄膜形成肖特基结的半导体表面的粗糙度系数增加到 5 或大于 5；通过将粗糙度系数增加到 5 或大于 5 的半导体表面上的导电材料结合，形成导电薄膜，导电薄膜与半导体形成肖特基结；以及在薄膜上形成增敏染料层。

或者，光电转换装置可以通过一种工艺来制造，该工艺包含下列步骤：使半导体一个表面的粗糙度系数增加至 5 或大于 5；在另一个半导体表面上形成导电衬底，导电衬底再和半导体形成欧姆结；通过把粗糙度系数增加到 5 或大于 5 的半导体表面上的导电材料结合起来形成导电薄膜，导电薄膜与半导体形成肖特基结；最后在薄膜上形成增敏染料层。

半导体表面 5 和导电衬底 6 之间的欧姆结可以通过下列方式形成，即在导电衬底上形成半导体薄膜，或者在半导体上形成薄膜形式的导电衬底。

只要导电衬底的表面电导率没有被削弱，对导电衬底的厚度就没有特别的限制。衬底的表面电阻优选为 $1000\Omega/\text{sq}$ 或低于 $1000\Omega/\text{sq}$ ，更优选为 $100\Omega/\text{sq}$ 或低于 $100\Omega/\text{sq}$ 。

在导电衬底上形成半导体薄膜从而在薄膜上形成欧姆结的方法实例包括气相法，例如真空沉积，化学沉积和喷涂；液相法，例如旋涂，浸渍涂层和液相增长；固相法，例如热喷涂和使用固相反应的方法；热处理法，其中导电衬底被加热从而在其金属表面上形成金属氧化物薄膜；一种其中将半导体微粒的胶体涂在导电衬底上的方法；以及阳极氧化处理。

阳极氧化处理是一种方法，其中将电压施加到用作阳极的导电衬

底的金属表面，以及用作位于水溶液中的阴极的任何导电材料上，以便使阳极电化学金属得到氧化，从而在衬底表面上形成几微米厚度的金属氧化膜。阳极氧化处理的有利之处在于其可以提供衬底和氧化物之间很强的粘附力，以及很好的电学结，该方法的薄膜形成速度要快于其它氧化物薄膜形成方法，并且能够在有很大面积的衬底上形成均匀薄膜。

当导电衬底的金属氧化物被用作半导体时，可以通过直接氧化衬底来获得这种氧化物半导体。在其它的情况中，通过下列方式在导电衬底上形成氧化物半导体，即通过真空蒸镀等，在衬底表面上形成半导体的金属还原剂，然后使金属还原剂氧化。

在半导体 5 的另一个表面上形成导电薄膜 7，导电薄膜 7 与半导体表面形成肖特基结。在本发明中，与导电薄膜形成肖特基结的半导体表面的粗糙度系数必需是 5 或大于 5。

粗糙度系数被定义为实际/有效表面积与表观表面积，也就是该半导体表面的投影面积之间的比率。粗糙度系数可以通过下列方式来确定，即测量氮气分子的吸收或着色分子的表面吸收量，或者使用 AFM（原子力显微镜）来观察半导体的表面轮廓。

粗糙度系数在很大程度上取决于光电转换装置的短路电流。在本发明中，粗糙度系数是 5 或大于 5，优选为 10 或大于 10，更优选为 20 或大于 20，进一步优选为 50 或大于 50。对粗糙度系数的上限没有特别的限制，但是粗糙度系数的上限通常为不超过 3000，优选为不超过 2000。

增加半导体表面粗糙度系数的方法实例包括但不限于，通过下列方法在具有较大粗糙度系数的多孔材料表面形成半导体层，即气相法，例如离子束蚀刻，光电化学蚀刻，真空沉积，化学沉积或喷涂，液相法，例如旋涂，浸渍涂层或液相增长，或者固相法，例如热喷涂和使用固相反应的方法；通过任一前述方法在具有较大粗糙度系数的多孔材料表面形成半导体层，然后将材料从那里去除；将半导体微粒的胶体溶液涂在半导体上；或者半导体被阳极氧化处理。

在通过涂上半导体微粒的胶体溶液来形成半导体薄膜的方法中，胶体溶液包含半导体微粒和微量的有机聚合物，将该溶液涂在导电衬底上，进行干燥，并且加热以便分解或蒸发有机聚合物。因此，在生成的半导体薄膜上形成细孔，从而增加了该薄膜的粗糙度系数。

在使用阳极氧化处理的方法中，形成半导体的步骤可以与使半导体表面的粗糙度系数增加到 5 或大于 5 同时进行，其中半导体与其上面的导电衬底形成欧姆结。也就是说，电压施加在用作阳极的导电衬底金属表面，以及用作水溶液中的阴极的任意导电材料上，以便于电气化学氧化阳极金属，从而获得衬底上几微米厚度的金属氧化物，以及数值是 5 或大于 5 的粗糙度系数。

用于阳极氧化处理的电解溶液的优选实例包括例如氢氧化钠的碱性水溶液，硫酸，氢氟酸，磷酸，过氧化氢或这些酸中的任意几种的混合酸的水溶液，以及同时溶解有甘油磷酸和金属醋酸盐的水溶液。甘油磷酸的实例包括甘油磷酸钠和甘油磷酸钙。优选使用甘油磷酸钠，这是因为甘油磷酸钠在水中的溶解度较大。可以使用任何金属醋酸盐。优选的金属醋酸盐包括碱金属的醋酸盐或碱土金属以及醋酸镧，这是因为它们在甘油磷酸的水溶液中有较好的溶解性，并且可以向某一高压提供稳定的阳极氧化处理。

众所周知，当使用这些电解溶液中任意一种，在一定的电压下阳极氧化处理钛时，其中该电压等于或高于产生火花放电的电压，由于放电轨迹的形成，粗糙度系数增加。此外，因为阳极氧化薄膜通过放电产生的热量进行局部结晶，所以能获得高度结晶的阳极氧化薄膜。可以通过下列方式来形成细孔，即通过阳极氧化处理中的火花放电所产生的热量，使阳极氧化薄膜从电解溶液中获得离子，然后对离子进行洗提。在离子逃脱以后，形成了数以千计的细孔，因此生成的阳极氧化薄膜的粗糙度系数增加，引起了阳极氧化薄膜表面积的增加。

众所周知，当通过使用例如氢氧化钠的碱性水溶液，或者硫酸或氢氟酸的酸性水溶液来进行阳极氧化处理时，即使施加较小的电压，由于氧化物的形成和分解，薄膜也将会具有几十纳米的细孔和较大的

粗糙度系数。在这种情况下，所生成的薄膜可能具有较低的结晶度，因此在阳极氧化处理之后可能要通过被加热来推动该薄膜的结晶。

通过将导电材料与具有数值为5或大于5的表面粗糙度系数的半导体结合来形成导电薄膜的方法实例包括电解电镀，化学电镀，金属沉积例如喷涂，离子电镀和CVD（化学气相沉积），一种方法，其中将金属胶体粘附在半导体表面，一种方法，其中涂上包含导电材料的糊状涂层，然后将其烧结，一种方法，其中涂上这种糊状涂层，然后将其还原和烧结，一种方法，其中通过气相沉积涂上包含导电材料的化合物，然后将其烧结，或者还原和烧结，以及一种方法，即前述方法的任意组合。胶体中所包含的金属微粒的直径为100纳米或小于100纳米，优选为10纳米或小于10纳米。带正电的金属微粒可能会很好地粘附到氧化物半导体上。这种胶体的使用使这种情况成为可能，即很容易使金属粘附到无机化合物上。

当半导体是n型氧化物半导体时，优选使用这样一种导电材料，即功函数较大，并且可能与作为导电薄膜的半导体形成肖特基结的导电材料。例如，当氧化钛被用作氧化物半导体时，这种导电材料的优选实例包括但不限于这些金属，例如，铍，硼，碳，硅，铬，铁，钴，镍，铜，锗，硒，钼，钨，铈，钪，钽，钨，铌，钽，铀，铂，金和汞，这些金属的合金以及包含这些金属中的任意几种的化合物。

只要增敏染料层4中的电子向半导体5的转移没有受到干扰，象这样形成的导电薄膜的厚度就没有特别的限制。但是，厚度优选为从1纳米到200纳米，更优选为从10纳米到50纳米。

如果导电薄膜的表面电阻较低就更好了。表面电阻优选为 $1000\Omega/\text{sq}$ 或低于 $1000\Omega/\text{sq}$ ，更优选为 $100\Omega/\text{sq}$ 或低于 $100\Omega/\text{sq}$ 。

在导电材料上面布置增敏染料层4。

半导体的染料增敏是这样定义的，即当染料被吸附到半导体表面上时，通过光来发生的染料物理和化学反应延伸到染料的吸收波长范围内。用于该染料增敏的染料被定义为增敏染料。多种半导体和染料

可以用作增敏染料。在这里对于增敏染料来说，重要的是氧化还原的产物要稳定。此外，光吸收层中所激发的电子电势，以及光吸收层中的光激发所产生的空穴电势，对于增敏染料来说同样重要。同样重要的是增敏染料的光吸收边缘能量要等于或大于半导体与导电薄膜形成的肖特基势垒的能量。更具体地，当半导体是 n 型半导体时，重要的是光激发染料的最低未填满分子轨道(LUMO)电势和半导体中的导电带电势要高于 n 型半导体的导电带电势，并且光吸收层中的光激发所产生的空穴电势同样要低于 n 型半导体与导电薄膜结合之后产生的费米能级。当半导体是 p 型半导体时，重要的是光吸收层中的光激发所产生的空穴电势要低于 p 型半导体的价电带能级，并且光激发染料的 LUMO 电势和半导体中的导电带电势同样要高于 p 型半导体与导电薄膜结合之后产生的费米能级。为了增强光电转换效率，同样重要的是要降低在光吸收层附近激发的电子-空穴的再结合概率。

可以用作增敏染料层的半导体实例包括具有较大吸收率系数的 i 型非晶半导体，直接跃迁型半导体，以及表现出量子尺寸效应并且有效地吸收可见光的粒子半导体。

可以用作增敏染料的染料实例包括金属络合染料，有机染料，和天然染料。染料优选为分子中包含官能团，例如羧基，羟基，磺酰基，膦酰基，羧甲基，羟烷基，磺酰烷基以及膦酰烷基的任意一种染料。金属络合染料的实例包括钌，铱，铁，钴，锌和汞（汞溴红）的络合物，金属酞化青和叶绿素。有机染料的实例包括但不限于，花青染料，半花青染料，部花青染料，氧杂蒽染料，三苯甲烷染料以及无金属酞菁颜料。多种半导体中的一个或多个，金属络合染料中的一个或多个，以及有机染料中的一个或多个可以混合起来，以尽可能地扩展光电转换波长区，并且增强光电转换效率。要混合的染料以及混合物中的比率的选择可以参照目标光源的波长和光强度分布。

可以通过在导电薄膜上喷涂或旋涂一种溶液，来将染料粘附到薄膜上，其中溶液是通过将染料溶解在溶剂中，然后将溶剂蒸干而获得的。在这种情况下，衬底，也就是薄膜可以被加热到适当的温度。或

者，薄膜可以被浸泡在这样一种溶液中，从而使染料被薄膜吸收。只要染料是被有效地吸收到薄膜上，对浸泡时间就没有特别的限制。但是，浸泡时间优选为 1 到 30 个小时，更优选为 5 到 20 个小时。如果有必要，可以在浸泡时加热薄膜或溶剂。溶液中染料的浓度是从 1 mmol/l 到 1000 mmol/l，优选为从 10 mmol/l 到 500 mmol/l。

对可用于本发明的溶剂没有特别的限制。但是，优选使用水和有机溶剂。有机溶剂的实例包括醇，例如甲醇，乙醇，1-丙醇，2-丙醇，1-丁醇，2-丁醇和 t-丁醇，腈基溶剂，例如乙腈，丙腈，甲氧基丙腈和谷氨腈，酮，例如苯，甲苯，邻二甲苯，间二甲苯，对二甲苯，戊烷，庚烷，己烷，环己烷，丙酮，甲基乙基酮，二乙基甲酮和 2-丁酮，二乙醚，四氢呋喃，碳酸乙烯酯，碳酸丙烯酯，硝基甲烷，二甲基甲酰胺，二甲亚砜，六甲基磷酰胺，二甲氧基乙烷， γ -丁内酯， γ -戊内酯，环丁砜，己二腈，甲氧基乙腈，二甲替乙酰胺，甲基吡咯烷酮，二甲亚砜，二氧戊环，磷酸三甲酯，磷酸三乙酯，磷酸三丙酯，磷酸乙基二甲酯，磷酸三丁酯，磷酸三戊酯，磷酸三己酯，磷酸三庚酯，磷酸三辛酯，磷酸三壬酯，磷酸十三烷酯，三（三氟甲基）磷酸酯，三（五氟甲基）磷酸酯，三苯基聚乙烯乙二磷酸酯，以及聚乙二醇。

为了使光能到达染料层，光可以从染料层的侧面照射，或者当衬底是透明衬底时，光可以同时从染料层和导电衬底 6 的侧面照射。在增强光电转换效率为目标的情况下，优选使光从染料层侧面入射，并且由具有平整表面的导电衬底反射，其中氧化物半导体 5 在该表面上形成。

为了增强光电转换装置的耐气候性，优选对全部该装置或该装置除导电衬底之外的一部分进行涂层。涂层材料可以是树脂，当对该装置的光入射侧面进行涂层时，涂层材料优选为透光材料。

[工业中的适用范围]

如上所述，本发明可以提供一种短路电流增加的光电转换装置，这是因为该装置的染料吸收量得到增加。此外，本发明提供了一种固

态型光电转换装置，该装置可以通过简单的过程来制作，并且具有优良的特征，例如机械强度。

[实现本发明的最佳方式]

将要参照下列实例对本发明进行更详细的说明，但是本发明并不局限于这些实例。

(实例 1)

根据本发明的染料增敏光电转换装置是通过下列步骤来制作的。首先，准备尺寸为 $5 \times 5 \text{ cm}$ ，厚度为 1 mm 的钛衬底，并且在该衬底的一个表面上涂上环氧树脂掩膜。通过使用甲醇和硫酸混合溶液来对钛衬底进行电解抛光，从而抛光其它表面。在电解抛光以后，通过 AFM（原子力显微镜）来观察衬底的表面轮廓，并且确定衬底具有非常平滑的表面结构。衬底表面的粗糙度系数是 1.04。

随后通过在包含 0.5 质量%的氢氟酸的电解水溶液中施加 30 分钟的 10 V 电压，来对钛衬底进行阳极氧化处理，从而在衬底上形成氧化钛薄膜。电解溶液被设定为在 16°C 的温度。

具有生成的氧化钛薄膜的衬底随后在 500°C 的大气温度下加热 30 分钟，从而将薄膜变成结晶氧化钛薄膜。像这样得到的薄膜是脱钛型晶体，并且具有 200 纳米的厚度。薄膜同样被确定是多孔的。当将电势施加在钛衬底和氧化钛薄膜之间时，要观测出电势差所对应的电流值。因此衬底和薄膜之间的连接被确认是欧姆连接。

具有氧化钛薄膜的衬底被浸泡在包含 $4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 的有机染料若丹明 B 的乙醇溶液中，并且允许衬底在一整天内保持这种状态，从而使若丹明 B 被薄膜吸收。在吸收以后，具有氧化钛薄膜的衬底被浸泡在包含 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 的氢氧化钠的水溶液中，从而将所吸收的若丹明 B 释放出来。薄膜所吸收的若丹明 B 数量是通过测量溶液的吸收率来确定的。通过该数量来计算薄膜的粗糙度系数，并且粗糙度系数被确定为是 50。

随后通过化学电镀将 40 纳米厚的金沉积在氧化钛薄膜上。当相对于金层的负电势施加到氧化钛上时，在 0.8V 的电势差中观测电流。因此， $\Delta\Phi$ 被估算为 0.8V。在 100℃ 的温度下加热衬底，然后将衬底浸泡在包含 $4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 的汞溴红染料的水溶液中，并且允许衬底在室温下的 15 小时内保持这种状态。结果衬底吸附了汞溴红增敏染料层，并且该汞溴红增敏染料层被涂到氧化钛薄膜上形成的金层上。

用光强度为 100 mW/cm^2 的假阳光照射制成的光电转换装置，以便于测量该装置的电动势。因此，短路电流和开路电压分别为 0.7 mA/cm^2 和 0.63 V。

(实例 2)

根据本发明的染料增敏光电转换装置是通过下列步骤来制作的。首先，准备尺寸为 $5 \times 5 \text{ cm}$ ，厚度为 1mm 的钛衬底，并且在该衬底的一个表面上涂上环氧树脂掩膜。通过使用甲醇和硫酸混合溶液来对钛衬底进行电解抛光，从而平面化其它表面。在电解抛光以后，通过 AFM (原子力显微镜) 来观察衬底的表面轮廓，并且确定衬底具有非常平滑的表面结构。衬底表面的粗糙度系数是 1.04。

随后通过在包含 0.5 质量% 的氢氟酸的电解水溶液中施加 20 分钟的 20V 电压，来对钛衬底进行阳极氧化处理，从而在衬底上形成氧化钛薄膜。电解溶液被设定为在 16℃ 的温度。

具有生成的氧化钛薄膜的衬底随后在 500℃ 的大气温度下加热 30 分钟，从而将薄膜变成结晶氧化钛薄膜。像这样得到的薄膜是脱钛型晶体，并且具有 200 纳米的厚度。薄膜同样被确定是多孔的。当将电势施加在钛衬底和氧化钛薄膜之间时，要观测出电势差所对应的电流值。因此衬底和薄膜之间的连接被确认是欧姆连接。

具有氧化钛薄膜的衬底被浸泡在包含 $4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 的有机染料若丹明 B 的乙醇溶液中，并且允许衬底在一整天内保持这种状态，从而使若丹明 B 被薄膜吸收。在吸收以后，具有氧化钛薄膜的衬底被浸泡在包含 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 的氢氧化钠的水溶液中，从而将所吸收的若丹明 B

释放出来。薄膜所吸收的若丹明 B 数量是通过测量溶液的吸收率来确定的。通过该数量来计算薄膜的粗糙度系数，并且粗糙度系数被确定为是 32。

随后通过化学电镀将 40 纳米厚的金沉积在氧化钛薄膜上。当相对于金层的负电势施加到氧化钛上时，在 0.8V 的电势差中观测电流。因此， $\Delta\Phi$ 被估算为 0.8V。在 100℃ 的温度下加热衬底，然后将衬底浸泡在包含 $4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 的汞溴红染料的水溶液中，并且允许衬底在室温下的 15 小时内保持这种状态。结果衬底吸附了汞溴红增敏染料层，并且该汞溴红增敏染料层被涂到氧化钛薄膜上形成的金层上。

用光强度为 100 mW/cm^2 的假阳光照射制成的光电转换装置，以便于测量该装置的电动势。因此，短路电流和开路电压分别为 0.6 mA/cm^2 和 0.62 V。

(实例 3)

根据本发明的染料增敏光电转换装置是通过下列步骤来制作的。首先，准备尺寸为 $5 \times 5 \text{ cm}$ ，厚度为 3mm 的 ITO 玻璃衬底，并且通过真空沉积将厚度为 1000 纳米的钛叠加到 ITO 玻璃衬底上。通过 AFM（原子力显微镜）来观察钛的表面轮廓，并且确定钛具有非常平滑的表面结构。钛表面的粗糙度系数是 1.02。

随后在包含 1.5 mol/l 的硫酸和 0.3 mol/l 的过氧化氢的水溶液中，通过恒流电解来对沉积钛进行阳极氧化处理，直到所产生的电压达到 150V，从而在衬底上形成氧化钛薄膜。电流密度和电解溶液的温度分别被设定为 30 mA/cm^2 和 16℃。像这样得到的薄膜是脱钛型晶体，并且具有 4000 纳米的厚度。薄膜同样被确定是多孔的。当将电势施加在 ITO 和氧化钛薄膜之间时，要观测出电势差所对应的电流值。因此衬底和薄膜之间的连接被确认是欧姆连接。

具有氧化钛薄膜的 ITO 玻璃衬底被浸泡在包含 $4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 的有机染料若丹明 B 的乙醇溶液中，并且允许衬底在一整天内保持这种状态，从而使若丹明 B 被薄膜吸收。在吸收以后，具有氧化钛薄膜的衬

底被浸泡在包含 1×10^{-2} mol/l 的氢氧化钠的水溶液中，从而将所吸收的若丹明 B 释放出来。薄膜所吸收的若丹明 B 数量是通过测量溶液的吸收率来确定的。通过该数量来计算薄膜的粗糙度系数，并且粗糙度系数被确定为是 120。

随后通过化学电镀将 30 纳米厚的金沉积在氧化钛薄膜上。当相对于金层的负电势施加到氧化钛上时，在 0.8 V 的电势差中观测电流。因此， $\Delta\Phi$ 被估算为 0.8V。在 100°C 的温度下加热衬底，然后将衬底浸泡在包含 4×10^{-4} mol/l 的汞溴红染料的水溶液中，并且允许衬底在室温下的 15 小时内保持这种状态。结果衬底吸附了汞溴红增敏染料层，并且该汞溴红增敏染料层被涂到氧化钛薄膜上形成的金层上。

用光强度为 100 mW/cm^2 的假阳光照射制成的光电转换装置，以便于测量该装置的电动势。因此，短路电流和开路电压分别为 0.4 mA/cm^2 和 0.70 V。

(实例 4)

根据本发明的染料增敏光电转换装置是通过下列步骤来制作的。首先，准备尺寸为 $1 \times 1 \text{ cm}$ ，厚度为 0.2 mm，具有扩展(001)表面的金红石型氧化钛单晶体。通过 AFM (原子力显微镜) 来观察单晶体的表面轮廓，并且确定单晶体具有非常平滑的表面结构。单晶体表面的粗糙度系数是 1.01。

在包含 1 mol/l 的硫酸的水溶液中，通过在 1.0V 的恒定电势中使用银-氯化银参考电极，来对单晶体进行阳极氧化处理，同时通过高压水银弧光灯照射强度为 200 mW/cm^2 的光，以便于使单晶体成为多孔单晶体。生成的氧化钛被浸泡在包含 4×10^{-4} mol/l 的有机染料若丹明 B 的乙醇溶液中，并且允许氧化钛在一整天内保持这种状态，从而使若丹明 B 被氧化钛吸收。在吸收以后，氧化钛被浸泡在包含 1×10^{-2} mol/l 的氢氧化钠的水溶液中，从而将所吸收的若丹明 B 释放出来。薄膜所吸收的若丹明 B 数量是通过测量溶液的吸收率来确定的。通过该数量来计算薄膜的粗糙度系数，并且粗糙度系数被确定为是 200。

通过喷涂在氧化钛的一个表面上形成厚度为 800 纳米的 ITO 薄膜。当在 ITO 和氧化钛之间施加一定的电势时，要观测出电势差所对应的电流值。因此衬底和薄膜之间的连接被确认是欧姆连接。

随后通过化学电镀将 30 纳米厚的金沉积在氧化钛薄膜的另一个表面上。当相对于金层的负电势施加到氧化钛上时，在 0.8 V 的电势差中观测电流。因此， $\Delta\Phi$ 被估算为 0.8 V。在 100℃ 的温度下加热衬底，然后将衬底浸泡在包含 4×10^{-4} mol/l 的汞溴红染料的水溶液中，并且允许衬底在室温下的 15 小时内保持这种状态。结果衬底吸附了汞溴红增敏染料层，并且该汞溴红增敏染料层被涂到氧化钛薄膜上形成的金层上。

用光强度为 100 mW/cm^2 的假阳光照射制成的光电转换装置，以便于测量该装置的电动势。因此，短路电流和开路电压分别为 0.8 mA/cm^2 和 0.65 V。

（比较实例 1）

准备尺寸为 $5 \times 5 \text{ cm}$ ，厚度为 1 mm 的钛衬底，并且在该衬底的一个表面上涂上环氧树脂掩膜。通过使用甲醇和硫酸混合溶液来对钛衬底进行电解抛光，从而平面化其它表面。在电解抛光以后，通过 AFM（原子力显微镜）来观察衬底的表面轮廓，并且确定衬底具有非常平滑的表面结构。衬底表面的粗糙度系数是 1.04。

对钛衬底进行 3 个小时的烧结，从而在衬底上形成氧化钛薄膜。薄膜是脱钛型和金红石型氧化钛的混合，并且保持平滑的表面轮廓。

当在钛衬底和氧化钛薄膜之间施加一定的电势时，要观测出电势差所对应的电流值。因此衬底和薄膜之间的连接被确认是欧姆连接。

氧化钛薄膜被浸泡在包含 4×10^{-4} mol/l 的有机染料若丹明 B 的乙醇溶液中，并且允许氧化钛薄膜在一整天内保持这种状态，从而使若丹明 B 被薄膜吸收。在吸收以后，具有氧化钛薄膜的衬底被浸泡在包含 1×10^{-2} mol/l 的氢氧化钠的水溶液中，从而将所吸收的若丹明 B 释放出来。薄膜所吸收的若丹明 B 数量是通过测量溶液的吸收率来确定

的。通过该数量来计算薄膜的粗糙度系数，并且粗糙度系数被确定为是 2.8。

随后通过化学电镀将 40 纳米厚的金沉积在氧化钛薄膜上。当相对于金层的负电势施加到氧化钛上时，在 0.8 V 的电势差中观测电流。因此， $\Delta\Phi$ 被估算为 0.8 V。在 100°C 的温度下加热衬底，然后将衬底浸泡在包含 4×10^{-4} mol/l 的汞溴红染料的水溶液中，并且允许衬底在室温下的 15 小时内保持这种状态。结果衬底吸附了汞溴红增敏染料层，并且该汞溴红增敏染料层被涂到氧化钛薄膜上形成的金层上。

用假阳光照射制成的光电转换装置，以便于测量该装置的电动势。因此，短路电流和开路电压分别为大约 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 0.63 V。

[附图说明]

图 1 是常规光电转换装置的横截面视图。

图 2 是根据本发明的光电转换装置的一个实例的横截面示意图。

图 3 是根据本发明的光电转换装置的另一个实例的横截面示意图。

(数字说明)

1. 钛电极
2. 氧化钛
3. 金电极
4. 染料分子层 (增敏染料层)
5. 半导体
6. 导电衬底
7. 导电薄膜

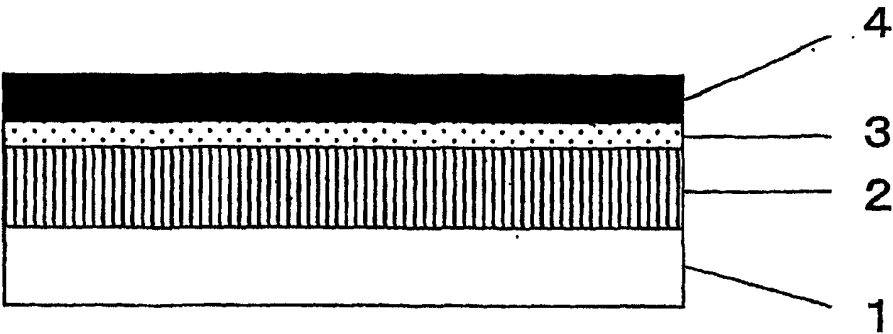


图 1

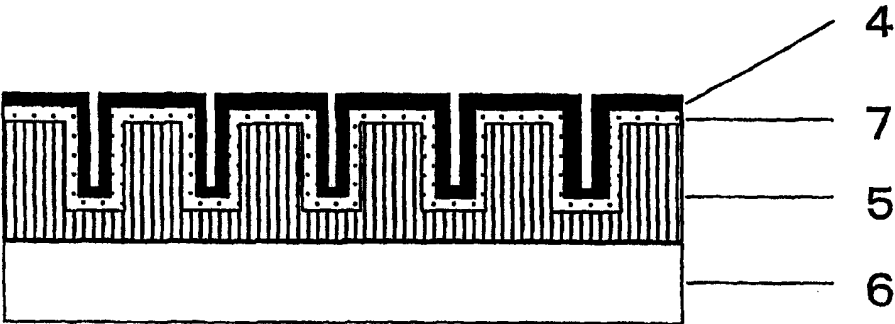


图 2

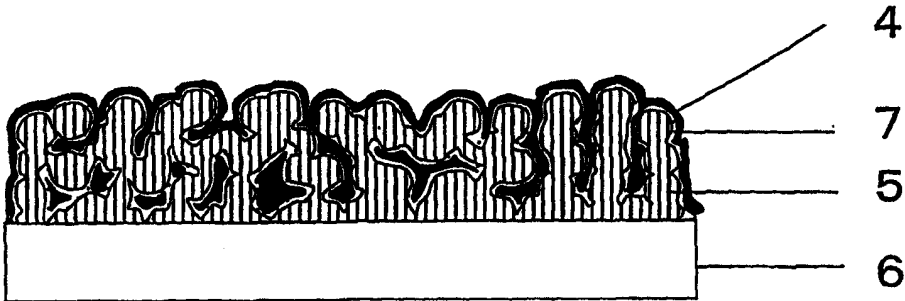


图 3