

基于 Zn_2SnO_4 纳米线固态染料敏化太阳能电池光生电荷分离与光电性质研究

赵涛涛

(河南大学 物理与电子学院,河南 开封 475004)

摘 要:采用水热法在不锈钢滤网上制备出 Zn_2SnO_4 纳米线.首次通过制备 Zn_2SnO_4 纳米线/CBS 异质结构来提高复合体系的光生电荷分离效率;逐步改变 CBS 厚度系统研究了 Zn_2SnO_4 纳米线/CBS 染料敏化太阳能电池的光电转换效率.结果表明 $Cu_4Bi_4S_9$ 为 $1.0 \mu m$ 时, Zn_2SnO_4 纳米线/ $Cu_4Bi_4S_9$ 异质结具有最强稳态和电场诱导表面光伏效应,对应染料敏化电池最高光电转换效率为 4.12%.从光吸收、薄膜厚度、内建电场和能级匹配等几个方面,讨论了异质结和固态染料敏化电池中光生电荷分离的影响因素以及光生电荷传输机制.

关键词:表面光电电压谱;光伏响应;异质结;染料敏化太阳能电池

中图分类号: O469

文献标志码: A

近年来,具有反尖晶石结构的 n 型半导体 Zn_2SnO_4 (ZTO) 越来越受到研究者的关注,ZTO 作为光电材料具有很多优越特性,比如:高的电子迁移率和电荷传导性以及较弱的可见光吸收特性等^[1,2].因此,ZTO 在光伏器件、光电化学以及透明导电电极方面具有非常好的应用前景^[2].作为染料敏化太阳能电池光阳极,ZTO 相对于 TiO_2 具有更低的光生电荷复合率以及更长的电子寿命和扩散长度^[3,4].然而,单一的 ZTO 表面光伏性质并不是很理想,为了提高 ZTO 光电性质以及光催化活性,一些基于 ZTO 的复合体系被相继报道,比如: $\alpha-Fe_2O_3/ZTO$ 、 ZnO/ZTO 和 In_2O_3/ZTO ,研究结果表明这些复合体系在表面光伏或光催化方面都具有优于单一组分的特点^[5-13].同样,作为铜基多元硫化复合物中一个重要复合体系,包含有 S 和 Bi 两种元素组成的 Cu-Bi-S 化合物在其制备和性质方面也吸引了众多研究者关注,其中化学沉积、物理气相沉积和溅射涂膜等方法被相继用于制备 Cu-Bi-S 复合物薄膜^[14-16].Haber^[16]等报道了具有较窄光学带隙(1.4 eV)、高光吸收系数(10^5 cm^{-1})以及良好电子传输性质($84 \Omega \text{ cm}^{-2}$)的多晶 Cu_3BiS_3 薄膜,使得 Cu_3BiS_3 薄膜非常适合作为一种光吸收层制备染料敏化太阳能电池;而且,Nair^[17]等还发现 Cu_3BiS_3 薄膜具有非常优越的光伏响应特性.最近研究结果表明,基于单晶 $Cu_4Bi_4S_9$ 纳米线的光电子器件呈现出了非常好的光电导响应,其外量子效率已达 $2.9 \times 10^8 \%$ ^[18];还发现 $Cu_4Bi_4S_9$ 纳米线在 $10 \sim 140 \text{ K}$ 的温度下呈现出典型的半导体电荷传输性质,在 $150 \sim 300 \text{ K}$ 的温度下呈现出金属的电荷传输特性.此外,Li^[19]等还发现基于一维 Cu-Bi-S 纳米结构($Cu_4Bi_4S_9$),特别是 $Cu_4Bi_4S_9$ (CBS) 纳米带具有非常优越的表面光伏响应特性.Liu^[20]等发现以 $Cu_4Bi_4S_9$ 纳米带为光吸收层的固态染料敏化太阳能电池具有优越的光电性质,该结果进一步验证了 $Cu_4Bi_4S_9$ 纳米带在作为光吸收层和空穴传输层方面具有非常好的应用前景.本文作者首次通过制备 ZTO 纳米线/CBS 异质结构来提高复合体系的光生电荷分离效率;通过改变 CBS 厚度系统研究了 ZTO 纳米线/CBS 染料敏化太阳能电池的光电转换效率,并进一步分析了影响光生电荷分离的关键因素以及光生电荷传输机制.

收稿日期: 2015-03-14; **修回日期:** 2015-06-18.

基金项目: 国家自然科学基金(U1204211, 51372069); 河南省高校科技创新团队支持计划(13IRTSTHN017); 河南省自然科学基金(2011A140002).

作者简介: 赵涛涛(1982-),男,河南浉池人,河南大学实验师,研究方向为光学工程,E-mail:hdztt@henu.edu.cn.

1 实验制备与表征

1.1 样品制备

实验制备前不锈钢滤网用去离子水多次清洗干净,自然晾干后待用.采用水热法在不锈钢滤网上制备ZTO有序纳米线.首先,将0.21 g四氯化锡和0.263 g醋酸锌一并溶入到包含15 mL水和15 mL乙二胺的混合溶液中,用磁力搅拌器不停搅拌30 min,然后将0.29 g氢氧化钠缓慢添加到该溶液中;继续搅拌5~10 min,将得到的悬浊液转移至内衬容量为50 mL的聚四氟乙烯不锈钢反应釜中.其次,将清洗干净的不锈钢滤网放置到反应釜中,并让其斜靠在反应釜的内衬壁上;随后,将反应釜放置到真空干燥箱中,在200 °C下保持24 h,之后将反应釜缓慢冷却至室温.最后,用去离子水将不锈钢滤网清洗干净,自然晾干后就可以得到ZTO有序纳米线.

溶胶-凝胶法制备CBS纳米带,将0.5 mmol氯化铋、0.5 mmol氯化亚铜和0.7 g十二胺一并溶入到含30 mL甲苯、容量为50 mL的烧瓶中,70 °C下不断搅拌30 min就可以得到蓝色透明溶液.随后,将250 μ L的二硫化碳缓慢添加到该混合溶液中,蓝色溶液将逐渐转变成深棕色胶体.将该胶体迅速转移至聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜中,并立即密封;然后将反应釜放置到真空干燥箱中,180 °C下保持30 h,随后缓慢冷却至室温.最后,将得到的CBS纳米带用无水乙醇清洗干净,并在真空干燥箱中60 °C下干燥4 h就可以得到深棕色CBS纳米带.

ZTO纳米线/CBS异质结构及对应固态染料敏化电池的制备.首先,将ZTO纳米线不锈钢滤网浸入到CBS无水乙醇溶液中约0.5 h;然后用旋转涂覆的方法在ZTO纳米线衬底上沉积一层CBS无水乙醇溶液,该过程重复4次就可以得到厚度为0.4 μ m的CBS薄膜.同样,逐步增加CBS的沉积次数就可以得到厚度分别为0.6、0.8、1.0和1.2 μ m的CBS薄膜.所有异质结构在真空干燥箱中60 °C下干燥4 h就可以得到不同厚度配比ZTO纳米线/CBS复合体系.

1.2 样品测试与表征

X-射线衍射仪用于测量两组分的结晶状态,紫外-可见吸收光谱(Varian Cary 5000)用于检测各组分及复合薄膜的光吸收特性.场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-7001F)用于表征ZTO纳米线和CBS的表面形貌,高分辨透射电镜(HRTEM, JEM-2100UHR)用于分析CBS纳米带微结构特点.采用探针式表面轮廓仪(Dektak 3 profilometer, Veeco)测量两种组分以及复合薄膜的厚度,并用扫描开尔文探针测试系统(SKPF370)测量ZTO和CBS的电子功函数和表面势垒.稳态表面光电电压谱和瞬态表面光电电压谱用于测量两组分和异质结构的表面光伏以及在外电场诱导下的光伏响应特性,由于检测信号较弱和较强热噪声,采用锁相放大器(SR-830)对光伏响应信号进行处理,以提高信号检测精确度和灵敏度.其中,外电场直接加在样品两边的ITO导电玻璃电极上,当外电场的方向和入射光的方向一致时设定为外电场的负方向.表面光电电压谱测试系统不但可以直接测量样品的表面光伏响应特性,还可以反映出光生电荷在界面及内部的分离和传输情况,是一种灵敏、高效、对样品污染小的有效检测手段.

2 结果与讨论

2.1 X-射线衍射和SEM表面形貌

ZTO纳米线/CBS异质结构中两种组分CBS薄膜和ZTO纳米线的X-射线衍射检测结果如图1(a)和1(b)所示,其中图1(a)只给出了CBS厚度为1.0 μ m的X-射线衍射结果.从图1中可以看出异质结构中两种组分都达到了良好的结晶状态.其中,ZTO属于反尖晶石立方相结构,对应标准谱为JCPDS No. 74-2184;CBS薄膜中所有衍射峰表明CBS纳米带属于正交晶系,对应标准谱(JCPDS No. 77-1238; $a=31.528$ Å, $b=11.622$ (Å), $c=3.951$ (Å);空间群(62)).由于异质结复合体系中CBS薄膜的厚度在不断增加,但实验结果表明CBS厚度的改变并没有对其结晶程度产生影响.

图2(a)和2(b)为ZTO纳米线场发射扫描电镜形貌图,从图中可以看出不锈钢滤网上ZTO纳米线分布比较均匀,单根纳米线非常清晰,长度大约在0.4~2.0 μ m,直径在50~120 nm,但ZTO纳米线沿不锈钢滤

网生长有一定的倾斜. 图 3(a) 和 3(b)为厚度为 1.0 μm 的 CBS 纳米带扫描电子显微镜表面形貌,从图中可以看出 CBS 纳米带具有非常清晰的带状结构,其长度可以达到几百个微米甚至更长,宽度在 20~150 nm. 图 3(c)和图 3(d)分别为 CBS 纳米带高分辨透射电镜和选区高分辨透射电子显微镜衍射图,其中 0.65 nm 的晶格面间距对应于(410)面,垂直方向的 0.39 nm 晶格面间距对应于(620)面. 从图 3 中还可以看出 CBS 纳米带属于单晶结构,而且具有非常好的结晶质量.

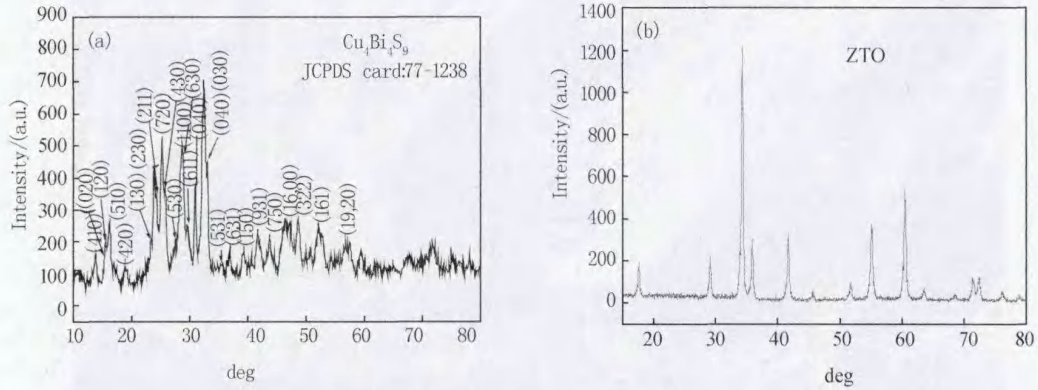


图 1 ZTO/CBS 异质结构中 ZTO 纳米线、CBS 纳米带的 X-射线衍射图

2.2 紫外-可见光吸收

图 4 为不同厚度配比 ZTO 纳米线/CBS 异质结及两组分 ZTO 纳米线和 CBS 纳米带的光吸收光谱. 从图中可以看出,各种厚度配比的复合薄膜都具有优越于单一组分的光吸收特性,随着 CBS 厚度的逐步增加,复合结构的光吸收性质也在不断增强,但对于所有复合结构而言,CBS 厚度的增加并没有明显改善复合体系的光吸收特性. 此外,我们还发现各异质结构都具有和 CBS 相似的光吸收光谱,但所有的复合体系都呈现出复合薄膜结构的吸收特点,该结果表明异质结构利用了两组分不同的能带结构差异性,使得复合体系具有更为优越的紫外-可见光吸收特性.

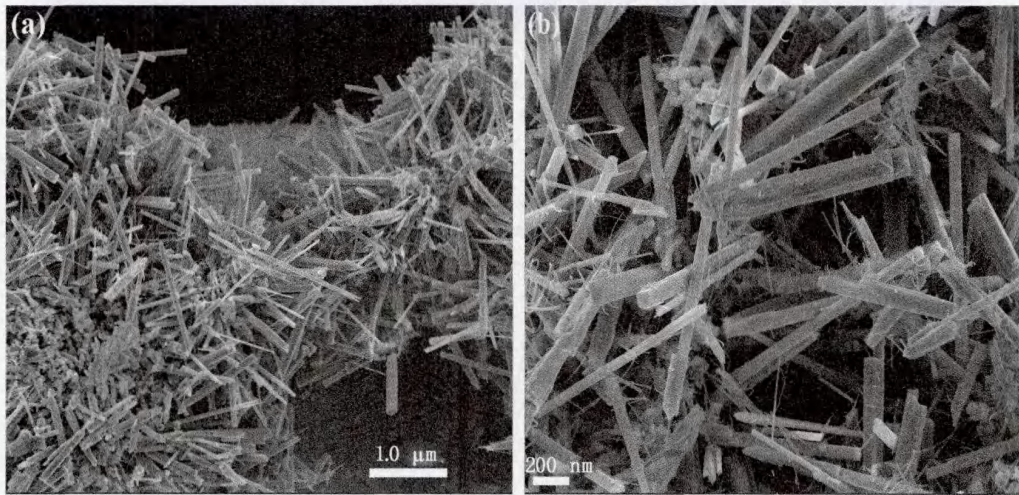


图 2 ZTO/CBS 异质结构中 ZTO 纳米线的扫描电镜形貌图

2.3 稳态表面光伏响应

图 5 为不同厚度配比 ZTO 纳米线/CBS 异质结及两组分 ZTO 纳米线和 CBS 纳米带的稳态表面光伏响应情况. 从图中可以看出,两种单一组分 ZTO 纳米线和 CBS 纳米带都具有良好的表面光伏响应特性,表明在 ZTO 纳米线和 CBS 纳米带两种组分中都具有较高的光生电荷分离效率以及良好的光电性质,但相对于其他无机半导体氧化物(WO₃, α-Fe₂O₃, α-Bi₂O₃, BiFeO₃)而言^[21-25],两者的光伏性质并不是很理想. 此

外,ZTO 纳米线/CBS 不同厚度配比异质结构表面光伏响应情况表明,各复合薄膜都具有优越于单一组分的表面光伏响应特性,说明复合结构更有利于光生电荷的分离和传输.由表 1 中所测 CBS 和 ZTO 电子功函数(Φ)和表面电势(Φ_0)结果,采用如下关系式可计算得出:

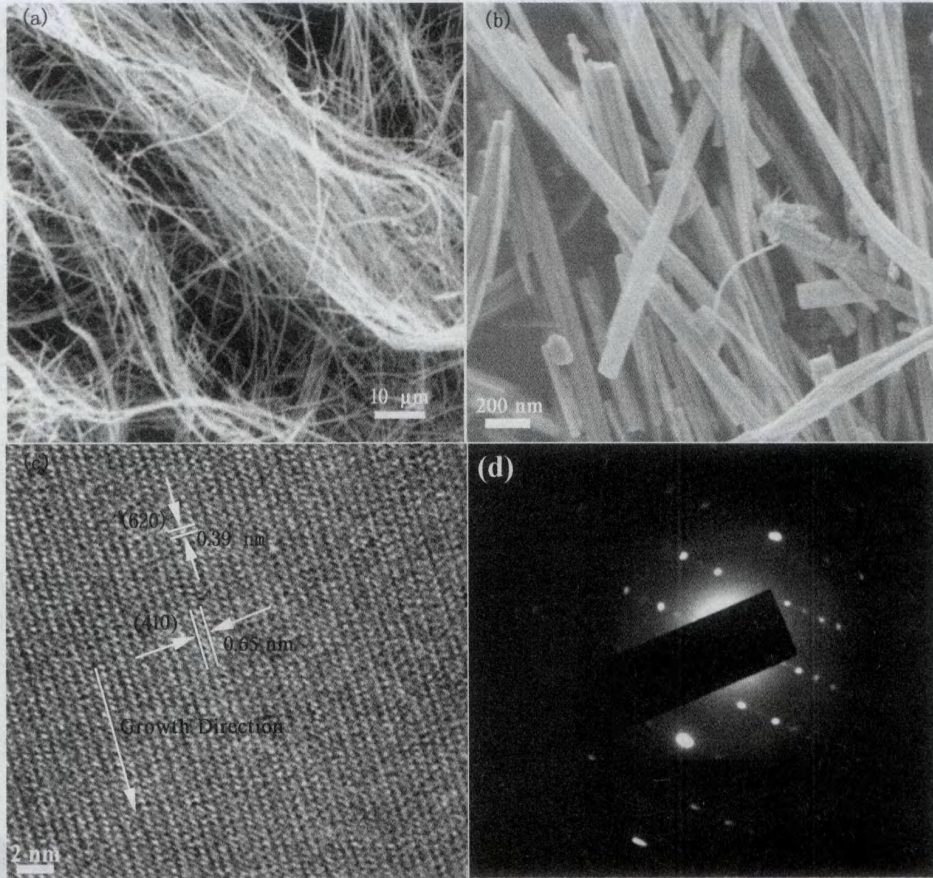


图 3 CBS 纳米带低分辨、高分辨扫描电镜形貌以及高分辨透射电镜和选区衍射图

$$\chi = \Phi - \Phi_0 \quad (1)$$

ZTO 和 CBS 导带底分别在 +0.44 eV 和 -0.60 eV,表明 ZTO 和 CBS 在能级结构上满足能级匹配的条件.一方面,ZTO 中产生的光生电子-空穴对可以分别传输至两个 ITO 电极,形成表面电势差.同时,CBS 中产生的光生电子可以迅速地转移至 ZTO 的导带,并转移至 ITO 电极,空穴转移至另一 ITO 电极,大大提高了在 CBS 纳米带中光生电子-空穴对的分离效率,引起更好的表面光伏响应.从图 5 中还可以发现,ZTO 纳米线/CBS 异质结随着 CBS

厚度的不断增加,光伏响应性质也在不断增强,当 CBS 的厚度达到 1.0 μm 时,复合体系光伏响应达到最强;随着 CBS 厚度的进一步增加,复合异质结构的光电性质反而减弱.同时,实验中还检测了 ZTO 有序纳米线

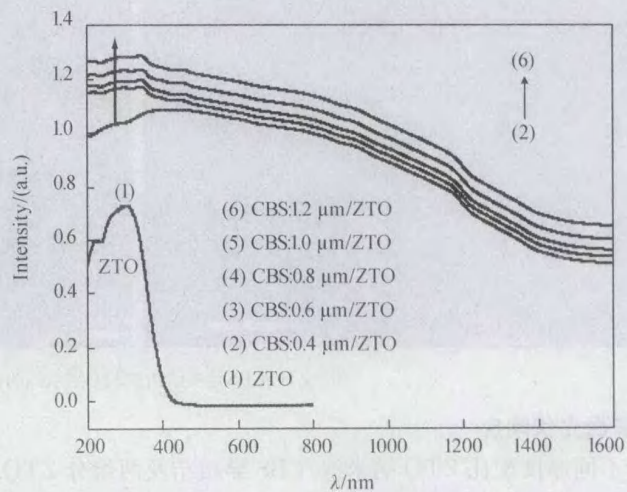


图 4 ZTO 纳米线、CBS 纳米带以及不同厚度配比 ZTO 纳米线/CBS 异质结构光吸收

和 CBS 薄膜中载流子相关参数. 由水热法制备的 ZTO 有序纳米线和溶胶法制备的 CBS 薄膜中包含有高浓度的晶粒间界, 载流子在传输过程中非常容易被陷阱或缺陷态捕获, 无法用霍尔效应测试系统来精确测量两组分中的载流子浓度和迁移率. 本文中采用电化学和电容测量系统对 ZTO 有序纳米线和 CBS 薄膜进行了检测, 结果表明 ZTO 有序纳米线和 CBS 薄膜中的载流子浓度分别为 $3.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 和 $8.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 对应载流子迁移率分别为 $165 \text{ cm}^2 \cdot \text{Vs}^{-1}$ 和 $103 \text{ cm}^2 \cdot \text{Vs}^{-1}$. CBS 薄膜中虽有较高的载流子浓度, 但其载流子迁移率相对于 ZTO 纳米线较低. 增加 CBS 厚度可以提高异质结构的光吸收强度, 进而改善异质结构光电性质, 但光生电荷在各组分中的扩散长度以及异质结构界面处的空间电荷区厚度也将影响光生载流子的分离和传输. CBS 厚度为 $1.0 \mu\text{m}$ 的 ZTO 纳米线/CBS 异质结达到最佳光伏响应, 表明该特性是异质结构中光生载流子在各组分中的扩散长度、载流子浓度、载流子迁移率、组分厚度、异质结空间电荷区厚度、组分间能级匹配以及各组分光吸收等因素共同作用的结果^[21-25], 同样的实验现象也曾其他研究结果中被报道^[26].

表 1 CBS、ZTO 和 ITO 导电玻璃

对应函数和电子亲和势			
Material	CBS	ZTO	ITO
Work function/(eV)	4.20	5.24	4.36
Electron affinity/(eV)	4.04	5.12	4.36

2.4 场诱导表面光伏响应

图 6(a) - (c) 为 ZTO 纳米线/CBS 异质结 (CBS: $1.0 \mu\text{m}$) 及两组分 ZTO 纳米线和 CBS 纳米带在正的外电场诱导下表面光伏响应情况. 从图中可以看出, ZTO、CBS 两种组分随着外电场场强的逐步提高, 表面光伏响应强度在不断增强, 说明外电场的作用可以有效提高光生电荷的分离效率. 对于 ZTO 纳米线/CBS 异质结, 在外电场诱导下具有更加优越的光伏响应, 表明正电场可以促进 ZTO 纳米线/

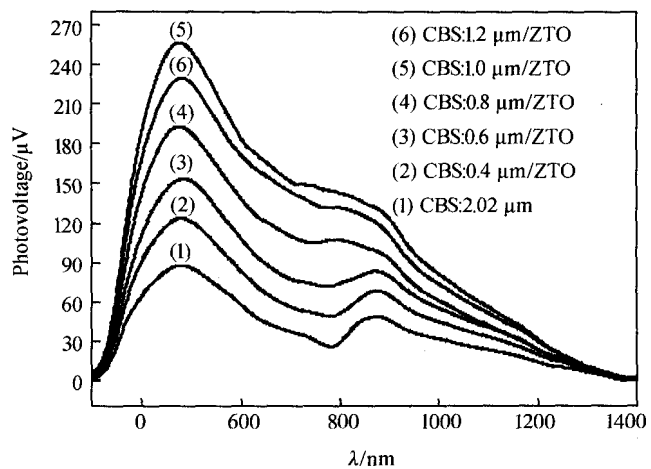


图5 CBS纳米带以及不同厚度配比下ZTO纳米线/CBS异质结构表面光伏响应特性

CBS 界面处的光生电荷分离和传输, 大大提高光生电荷传输动力学以及光生电荷分离效率. 此外, 在外电场作用下, CBS 中产生的光生电子可以迅速地转移至 ZTO 的导带, 并转移至 ITO 电极, 大大降低了在两组分内部以及界面处的光生电荷复合概率, 提高了光生电荷分离效率^[21-26]. 当外电场强度增加到 $+2 \text{ V}$ 时, ZTO 纳米线/CBS 复合薄膜最高光伏响应强度已达 $772 \mu\text{V}$, 表明在较弱外电场诱导下, 可以有效提高异质结构中光生电荷的分离效率, 产生非常好的光伏响应. 在负的外电场诱导下, ZTO、CBS 两组分以及 ZTO 纳米线/CBS 异质结构的光电性质都在减弱, 表明两组分和复合结构都具有 n 型半导体的性质, 负的外电场不利于光生电荷的分离和传输.

2.5 染料敏化电池光电性质

图 7 为 ZTO 纳米线/CBS 对应固态染料敏化电池在 CBS 厚度分别为 $0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 \mu\text{m}$ 时的光电转换效率关系图. 从图中可以看出, 随着 CBS 厚度的逐步增加, 对应染料敏化太阳能电池的光电转换效率也在不断提高, 当 CBS 的厚度增加到 $1.0 \mu\text{m}$ 时, 对应染料敏化电池的最高光电转换效率为 4.12% . 随着 CBS 厚度的进一步增加, 其对应染料敏化电池的光电转换效率反而减弱. 此现象与 ZTO 纳米线/CBS 异质结稳态、电场诱导下的表面光伏性质对比表明, ZTO 纳米线/CBS 染料敏化电池的光电转换效率和 ZTO 纳米线/CBS 异质结光伏性质具有相同的变化规律, 进一步表明在 CBS 的厚度为 $1.0 \mu\text{m}$ 时, 两组分的光吸收、光生电荷扩散长度以及 ZTO/CBS 界面处的空间电荷区厚度等因素实现了最佳的匹配, 不但可以获得高的光量子产率, 也更有利于光生电荷的分离和传输, 可有效提高光生电荷的分离效率^[21-26]. 此外, 该固态电池在 500 次重复测试后, 其光电转换效率仍然保持不变, 表明所制备电池具有良好的循环稳定性. 较低的光电转换效率需要进一步提高材料制备质量、改进制备工艺, 实现更高光电转换效率. 虽然实验中制备的染料敏化电池最高光电转换效率只有 4.12% , 但该电池为柔性、全固态染料敏化电池, 可折叠、稳定性好; 而且, 染料敏化

的原料储量丰富、制备简单、消耗费用低,具有很高的经济价值和开发前景。

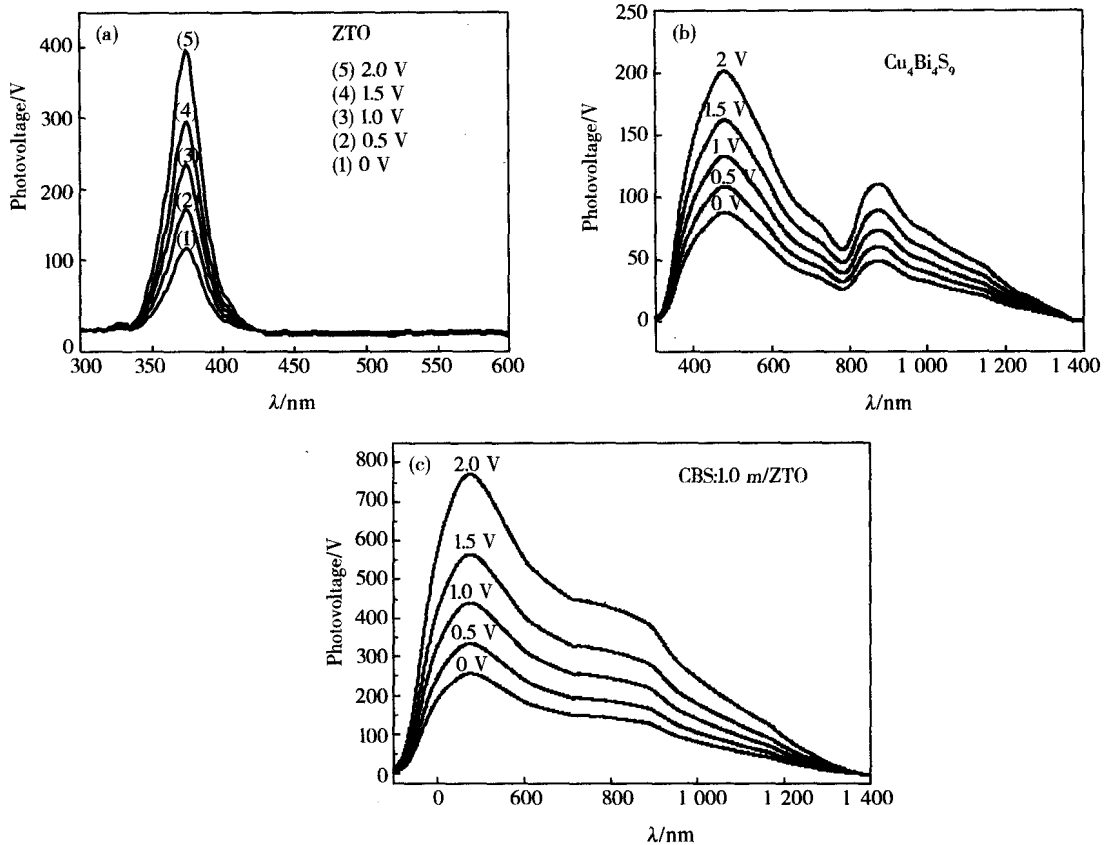


图 6 ZTO纳米线、CBS纳米带以及ZTO纳米线/CBS异质结构(CBS: 1.0 μm) 在正外电场诱导下表面光伏响应特性

4 结 论

采用水热法在不锈钢滤网上制备出 ZTO 纳米线,以 ZTO 纳米线为光阳极、 $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ 为无极染料制备成 ZTO 纳米线/ $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ 异质结和固态染料敏化太阳能电池. 检测结果表明,对于不同厚度配比的复合薄膜都呈现出优于单一组分的表面光伏特性,但当 $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ 的厚度达到 $1.0 \mu\text{m}$ 时,复合体系具有最佳稳态光伏和场诱导光伏响应特性,其对应染料敏化太阳能电池具有最高的光电转换效率 (4.12%). 本实验首次通过制备 Zn_2SnO_4 纳米线/CBS 异质结来提高复合体系的光生电荷分离效率;逐步改变 CBS 厚度系统研究了 ZTO 纳米线/CBS 染料敏化太阳能电池的光电转换效率,并进一步分析了影响光生电荷分离的关键因素以及光生电荷传输机制. 该研究成果为提高固态染料敏化电池的光电转换效率奠定了实验基础,并为促进固态染料敏化电池的市场开发提供了理论支持.

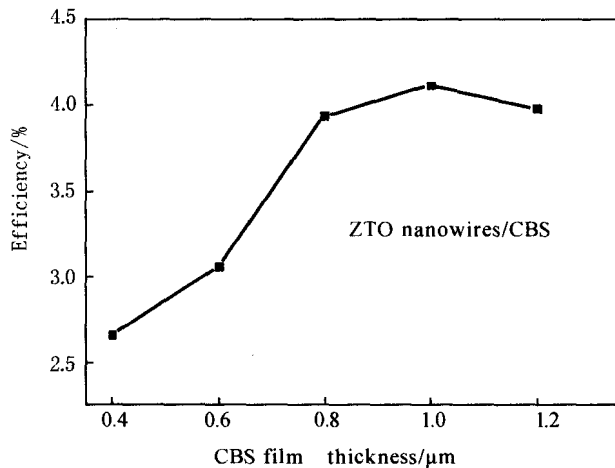


图 7 不同 CBS 薄膜厚度对应 ZTO 纳米线/CBS 染料敏化太阳能电池光电转换效率变化曲线

参 考 文 献

- [1] Young D L, Williamson D L, Coutts T J. Structural characterization of zinc stannate thin films[J]. J Appl Phys, 2002, 91(2): 310-319.

- [2] Cheng Bao-Chang, Xu Jian, Ouyang Zhi-Yong et al. Individual ohmic contacted ZnO/Zn_2SnO_4 radial heterostructured nanowires as photodetectors with a broad-spectral-response; injection of electrons into/from interface states[J]. *J Mater Chem C*, 2014, 2(9):1808-1814.
- [3] Lana-Villarreal T, Boschloo G, Hagfeldt A. Nanostructured zinc stannate as semiconductor working electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(14):5549-5556.
- [4] Zhao Yun-Long, Duan Lian, Dong Gui-Fang et al. High-performance transistors based on zinc tin oxides by single spin-coating process [J]. *Langmuir*, 2013, 29(1):11149-11154.
- [5] Choi S H, Hwang D, Kim D Y, et al. Amorphous zinc stannate (Zn_2SnO_4) nanofibers networks as photoelectrodes for organic dye-sensitized solar cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2013, 23(19):3146-3155.
- [6] Wang Jian-Xiong, Sun Xiao-Wei, Xie Shi-Shen, et al. Single-crystal and twinned Zn_2SnO_4 nanowires with axial periodical structures [J]. *Crystal Growth & Design*, 2008, 8(2):707-710.
- [7] Chen Jia-Jun, Lu Li-You, Wang Wen-Yong. Zn_2SnO_4 nanowires as photoanode for dye-sensitized solar cells and the improvement on open-circuit voltage[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116:10841-10847.
- [8] Wang Zheng-Jun, Liu Jie, Wang Fei-Jiu, et al. Size-controlled synthesis of $ZnSnO_3$ cubic crystallites at low temperatures and their HCHO-sensing properties[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114:13577-13582.
- [9] Ma Guan-Xiang, Zou Ru-Jia, Jiang Lin, et al. Phase-controlled synthesis and gas-sensing properties of zinc stannate ($ZnSnO_3$ and Zn_2SnO_4) faceted solid and hollow microcrystals[J]. *Crst Eng Comm*, 2012, 14:2172-2179.
- [10] Cheng Bao-Chang, Xu Jian, Ouyang Zhi-Yong, et al. Individual ohmic contacted ZnO/Zn_2SnO_4 radial heterostructured nanowires as photodetectors with a broad-spectral-response; injection of electrons into/from interface states[J]. *J Mater Chem C*, 2014, 2(10):1808-1814.
- [11] Danwittayakul S, Jaisai M, Koottatep T, et al. Enhancement of photocatalytic degradation of methyl orange by supported zinc oxide nanorods/zinc stannate (ZnO/ZTO) on porous substrates[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52:13629-13636.
- [12] Jeong S, Jeong Y M, Moon J H. Solution-processed zinc tin oxide semiconductor for thin-film transistors[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(30):11082-11085.
- [13] Kurz A, Brakecha K, Puetz J, et al. Strategies for novel transparent conducting sol-gel oxide coatings[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 502:212-218.
- [14] Nair P K, Huang M T, Nair L S, et al. Formation of p-type Cu_3BiS_3 absorber thin films by annealing chemically deposited Bi_2S_3 - CuS thin films[J]. *J Mater Res*, 1997, 12(3):651-656.
- [15] Gerein N J, Haber J A. Synthesis of Cu_3BiS_3 thin films by heating metal and metal sulfide precursor films under hydrogen sulfide[J]. *Chem Mater*, 2006, 18(26):6289-6296.
- [16] Gerein N J, Haber J A. One-step synthesis and optical and electrical properties of thin film Cu_3BiS_3 for use as a solar absorber in photovoltaic devices[J]. *Chem Mater*, 2006, 18(26):6297-6302.
- [17] Zhang Yan-Jun, Wang Jian-Jun, Zhu Hong-Fei, et al. High performance ultraviolet photodetectors based on an individual Zn_2SnO_4 single crystalline nanowire[J]. *J Mater Chem*, 2010, 20:9858-9860.
- [18] Li Jing, Zhong Hai-Zheng, Liu Hui-Juan et al. One dimensional ternary Cu-Bi-S based semiconductor nanowires; synthesis, optical and electrical properties[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22:17813-17819.
- [19] Li Hong-Xing, Zhang Qian-Liang, Pan An-Lian et al. Single-crystalline $Cu_4Bi_4S_9$ nanoribbons; facile synthesis, growth mechanism, and surface photovoltaic properties[J]. *Chem Mater*, 2011, 23:1299-1235.
- [20] Liu Xiang-Yang, Zheng Hai-Wu, Zhang Ji-Wei, et al. Photoelectric properties and charge dynamics for a set of solid state solar cells with $Cu_4Bi_4S_9$ as the absorber layer [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1:10703-10712.
- [21] Liu Xian-Sheng, Liu Xiang-Yang, Li Guo-Qiang, et al. Enhancement of photogenerated charges separation in α - Fe_2O_3 modified by Zn_2SnO_4 [J]. *J phys D: Appl Phys*, 2009, 42:245405.
- [22] Liu Xiang-Yang, Zheng Hai-Wu, Zhang Zhen-Long, et al. Effect of energy level matching on the enhancement of photovoltaic response about oxide/ Zn_2SnO_4 composites [J]. *J Mater Chem*, 2011, 21:4108-4116.
- [23] Liu Xiang-Yang, Liu Jin, Zheng Hai-Wu, et al. Separation mechanism of photogenerated charges for p-type α - Bi_2O_3 nanoparticles with surface states [J]. *Appl Surf Sci*, 2012, 10:4240-4245.
- [24] Zheng Hai-Wu, Liu Xiang-Yang, Diao Cun-Li, et al. A separation mechanism of photogenerated charges and magnetic properties for $BiFeO_3$ microspheres synthesized by a facile hydrothermal method [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14:8376-8381.
- [25] Liu Xiang-Yang, Zheng Hai-Wu, Li Yong, et al. Factors on the separation of photogenerated charges and the charge dynamics in oxide/ $ZnFe_2O_4$ composites[J]. *J Mater Chem C*, 2013(1):329-337
- [26] Zhao Jing, F. E. Osterloh. Photochemical charge separation in nanocrystal photocatalyst film; insights from surface photovoltage spectroscopy[J]. *J Phys Chem Lett*, 2014(5):782-786.

- [2] Zadeh L A. Towards a theory of fuzzy information granulation and its centrality I. human reasoning and fuzzy logic[J]. *Fuzzy Sets and Systems*, 1997, 90: 111-121.
- [3] Zadeh L A. Announcement of GrC[EB/OL]. [2015-01-10]. <http://www.cs.uregina.ca/~yyao/GrC/>.
- [4] 刘清, 孙辉, 王洪发. 粒计算研究现状及基于 Rough 逻辑语义的粒计算研究[J]. *计算机学报*, 2008, 31(4): 543-555.
- [5] 闫林, 闫硕. 粒计算下的决策系统分解与决策转换[J]. *计算机工程与应用*, 2012, 48(4): 13-39.
- [6] 陈光, 钟宁, 姚一豫, 等. 粒计算中粒度转换的运算符[J]. *计算机科学*, 2012, 33(11A): 114-115.
- [7] 汪培庄. 模糊集合论及其应用[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1983.
- [8] 李鸿, 马小平. 粒的特征及形式化表示研究[J]. *计算机工程与应用*, 2011, 47(11): 3-6.
- [9] 李鸿. 粒计算的基本原理研究[J]. *宿州学院学报*, 2012, 38(12): 209-212.
- [10] 马媛媛, 徐久成, 孙林. 基于粒计算贴近度的理论研究[J]. *计算机科学*, 2006, 33(11A): 114-115.
- [11] 马媛媛, 徐久成, 孙林. 基于粒计算格贴近度的理论研究[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2007, 35(01): 48-50.

Fusion Closeness Degree Method Based on Granular Computing

LYU Kang¹, WEI Peiwen², ZHANG Hui³

(1. Department of Information Technology, Henan Institute of Education, Zhengzhou 450002, China;

2. Xinlian College, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China; 3. Xinlian College, Henan

Normal University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: In this paper, the formalize express of grains that based on the granular computing. It discusses how to measure grain so that the similar between grains is expounded. How to measure the similar both the different thing the same standard and the same thing the different standard is discussed. A new method of fusion closeness degree based on granular computing is proposed to unify the different similarity measurement methods, the pilot process is reduce. So the problem that the different standard can't to be compared is avoided.

Keywords: granular computing; formula; measure; close-degree

(上接第 81 页)

Separation of Photogenerated Charges and Photoelectric Properties in Solid State Dye-Sensitized Solar Cells with Zn₂SnO₄ Nanowires

ZHAO Taotao

(School of Physics & Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, China)

Abstract: Zn₂SnO₄ nanowires were synthesized on stainless steel filter with hydrothermal method. Zn₂SnO₄ nanowires/Cu₄Bi₄S₉ heterojunction was first prepared to increase the separation efficiency of photogenerated charges in composite system. Here, the overall light-to-electricity efficiencies of several Zn₂SnO₄ nanowires/Cu₄Bi₄S₉ dye-sensitized solar cells were studied systematically with changing Cu₄Bi₄S₉ thickness gradually. With Cu₄Bi₄S₉ of 1.0 μm thickness, there are the highest steady state and electric field induced surface photovoltage, and the corresponding Zn₂SnO₄ nanowires/Cu₄Bi₄S₉ solar cells exhibits the highest photoelectric conversion efficiency of 4.12%. From the absorption, thickness of film, build-in electric field and energy level matching, etc., the separation process and transport mechanism of photogenerated charges in Zn₂SnO₄ nanowires/Zn-Fe₂O₄ heterojunctions and solid state dye-sensitized solar cells were analysed in detail.

Keywords: surface photovoltage spectroscopy; photovoltaic response; heterojunction; dye-sensitized solar cells.