文章编号: 1008-1542(2006)02-0133-06

量子点在纳米 TiO_2 太阳电池中的应用研究

王　伟[1], 马建华[2], 郝彦忠[1*]

(1.河北科技大学理学院, 河北石家庄　050018; 2.承德石油高等专科学校化工系, 河北承德　067000)

摘　要: 为提高纳米光电化学电池的光电转换率, 研究者们致力于选择不同的敏化剂, 其中量子点以其在紫外和可见光区的强吸收性和易于制备等特殊的性质及其种种优点而备受研究者的青睐, 阐述了量子点作为纳米 TiO_2 光电化学太阳电池敏化剂的应用研究及敏化机理。

关键词: 量子点; 光电化学; 纳米结构太阳电池

中图分类号: O64　　文献标识码: A

Review on quantum dots application in TiO_2 nanostructured solar cell

WANG Wei[1], MA Jian-hua[2], HAO Yan-zhong[1]

(1. College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 2. Department of Chemical Engineering, Chengde Petroleum College, Chengde Hebei 067000, China)

Abstract: For enhancing the conversion efficiency of the nanocrystalline photoelectrochemical cells, researchers apply themselves to the choice of the sensitization. Quantum dots have been paid much attention to by researchers due to the special and excellent properties including powerful absorption in infrared and visible region and easy preparation. In this paper, we reviewed potential application of quantum dots as sensitizer of the photoelectrochemical cell in photoelectrochemical solar energy conversion, as well as the mechanism of the sensitization.

Key words: quantum dots; photoelectrochemistry; nanostructured solar cell

目前研究较多的量子点(quantum dots, QDs)是由Ⅱ－Ⅵ族或Ⅲ－Ⅴ族元素组成的、稳定的, 尺寸在 2~20 nm之间的纳米晶粒(见表 1)。据量子力学分析, 量子点中的载流子在 3个维度方向上的能量都是量子化的, 其态密度分布为一系列的分立函数, 类似于原子光谱性质, 因而人们往往也把量子点称之为“人工原子”。控制量子点的几何形状和尺寸可改变其电子态结构, 实现量子点的电学和光学性质的“剪裁”是目前“能带工程”设计的一个重要组成部分, 也是国际研究的前沿热点领域。

表 1　不同的量子点

Tab.1　Different quantum dots

族	量　子　点
Ⅱ－Ⅵ	MgS, MgSe, MgTe, CaS, CaSe, CaTe, SrS, SrSe, SrTe, BaS, BaSe, BaTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe
Ⅲ－Ⅴ	GaAs, InGaAs, InP, InAs

收稿日期: 2005-12-16; 修回日期: 2006-02-27; 责任编辑: 陈玉堂
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20203008, 20573031); 河北省自然科学基金资助项目(202351)
作者简介: 王　伟(1978-), 男, 河北秦皇岛人, 硕士研究生, 主要从事光电化学方面的研究。
联系人: 郝彦忠(1967-), 男, 教授, 博士, 硕士研究生导师, E-mail: yzhao@hebust.edu.cn

1 量子点敏化 TiO_2 纳米结构太阳电池的应用研究

目前,在纳米太阳电池的研究领域中,选择合适的敏化剂已成为纳米太阳电池的研究重点[1,2]。在染料敏化纳米晶 TiO_2 太阳电池(ne-DSCs)中,很多染料在近红外区的吸收很弱,其吸收光谱不能和太阳光谱很好地配合,且选择和制备比较困难,再加上现在公认使用效果最好的 $RuL_2(SCN)_2$(L代表 4,4-二羧基-2,2-联吡啶)的制备过程比较复杂,而钌本身又是稀有金属,因而价格比较昂贵,来源也比较困难。而窄禁带半导体纳米晶在作为敏化太阳电池的光敏剂方面有重要的意义[3~7],量子限制效应导致电子的不连续的能级结构和禁带宽度增加,而且极小的颗粒被称为量子点[8~11],然而量子点以其独特的物理化学特性被广泛地用于光电子的应用,包括太阳电池[12]。在太阳电池装置中,半导体量子点作为敏化剂有许多优点:一是通过控制量子点的尺寸可以调节它们的能级结构,以至于它们的吸收光谱能够被调节去匹配日光的光谱分布;二是半导体量子点由于量子限制效应而有大的消光系数,并且有可以导致电荷快速分离[13]的固有偶极矩;三是量子点敏化太阳电池有一个独特的潜在的能力,是能够产生比1大的量子产额,这是由于可逆的 AUGER(俄歇)效应所导致的[14]。此外,量子点能够集光吸收和电荷传输功能于一体,直接敏化宽禁带半导体。于是,人们开始尝试用量子点替代染料来敏化纳米晶 TiO_2 太阳电池,相继报道的用在纳米 TiO_2 太阳电池的半导体量子点有硫化镉(CdS)[3,7,15]、硒化镉(CdSe)[16]、硫化铅(PbS)[17,18]、三硫化二铋(Bi_2S_3)[19]等。

1.1 硫化镉

人们已经广泛研究了硫化镉量子局限效应[3,20,21],而且很好地掌握了控制 CdS 量子点的尺寸的方法。PETER 等人[7]研究了基于硫化镉量子点敏化纳米结构 TiO_2 太阳光电极,在高比表面积的纳米晶 TiO_2 电极上自组织生长 CdS 量子点,并分别用不同浓度的 3-MBA 作为稳定剂,组装了以 1 mol/L Na_2SO_3 水溶液为电解质的光电化学电池,通过光电流的测试,发现硫化镉在可见光区对 TiO_2 有明显的敏化作用,并且入射单色光电转换效率(IPCE)随着 CdS 量子点层数的增加而增大。研究发现,当纳米颗粒的导带边的电势为正时,光电流减小到零,这是由于逆反应即光照 CdS 量子点上产生空穴和 TiO_2 层上的聚集电子复合的结果使得光转换效率降低。此外,钱新明等人[22]研究了 CdS 敏化对 TiO_2 纳米薄膜电极光生电荷转移特性的影响。研究发现,和 ITO/TiO_2 电极相比,ITO/TiO_2/CdS 电极具有明显的优点:一是由于 CdS 带隙较窄,能够吸收可见光,从而将 TiO_2 纳米薄膜电极的光响应从紫外区扩展到可见区;二是由于 CdS 导带比 TiO_2 导带高约 0.5 eV,这使光激发到 CdS 导带上的电子很容易注入到 TiO_2 导带上,加上敏化后减少了 TiO_2 表面态密度,从而增加了向 ITO 电极传递的电子密度,阻止了 CdS 上光生载流子的复合;另外,TiO_2 及 CdS 之间形成的能垒可阻止光生电子向溶液中转移,减少了电极/电解质界面的法拉第电流,从而提高了阳极光电流的响应。但如何控制 CdS 纳米微粒粒径及其覆盖度是提高阳极光电流响应的又一重要环节。

1.2 硒化镉

SHEN 等人[16]用化学沉积技术使硒化镉量子点敏化纳米结构 TiO_2 太阳能电极,并在电极上添加平均分子质量不同的聚乙二醇作为黏合剂(PG),利用光声强度谱分别对表面沉积和没沉积硒化镉量子点的 TiO_2 电极进行了研究。研究表明,在沉积硒化镉量子点的电极上,光照的波长发生明显的红移,并且从光声光谱和光电流作用谱的结果可以观察到硒化镉量子点的光敏化,在可见光区被硒化镉量子点敏化的 TiO_2 的光电流明显地依靠电极中的微观结构和电子扩散系数。实验还发现 IPCE 不仅依赖于 TiO_2 纳米颗粒尺寸,而且还和 TiO_2 中 PG 的平均分子质量有关。

1.3 硫化铅

HOYER 等人[17]用硫化铅量子点敏化纳米结构 TiO_2 太阳能电极,分别对涂有 1层、2层、5层和没有涂 PbS 量子点的 TiO_2 电极进行了研究。研究发现,没有涂 PbS 量子点的 TiO_2 电极在 380 nm 处有光导,相应的锐钛矿型 TiO_2 的禁带宽度为 3.2 eV,而涂有 PbS 量子点的 TiO_2 电极,由于吸收了 PbS 量子点而使其在长波区的光导消失,代替的是 PbS 量子点的主要响应,在 500 nm 左右光响应最大,并随着 PbS 涂层的增加,光谱向长波方向转移。通过对吸收光谱和光电流作用谱的比较,可以发现仅仅当 PbS 簇的尺寸小于或等于 25 Å(1 Å= 10^{-10} m,下同)时,硫化铅量子点才能起到敏化作用,因为粒径大小的选择是能否使电子直接从 PbS 迁移到 TiO_2 上的关键,小粒径导致了禁带宽度加大、激子结合能增加和振动加强[23~25];尺寸太大,TiO_2/PbS 量子点界面的带宽调整不利于载体的转移。研究还发现 PbS 簇的禁带宽度由 0.41 eV 被调节到 2 eV,此时允许光激发电子从 PbS 量子点转移到 TiO_2 上,见图 1[17],从而证明了当 PbS 簇的尺寸小于或等于 25 Å时,

在可见光区内才可作为有效的敏化剂。研究还发现,进一步提高光电响应一定会涉及 TiO_2 纳米颗粒最佳优化的传输特性。

1.4 三硫化二铋

在半导体量子点敏化纳米结构 TiO_2 太阳能电极中, CdS的量子限制效应已经被广泛地研究。但 PETER 等人[19]认为 CdS不是理想的选择,他们认为量子点敏化剂需要在大约 1.4 eV 时开始有吸收,以便在太阳光照射下得到最佳的输出能量。而 Bi_2S_3 是一个理想的候补材料,因为它有基本的吸收边,接近 800 nm[26,27]。通过在 TiO_2 纳米颗粒上自组织生长 Bi_2S_3 量子点的光敏化研究,发现电解质中加入 Na_2S 溶液时,带边的位置可以进行调节,这是因为硫族半导体的平带电势在含有硫化氢离子的电解质溶液中移向更负的电势(这种效果是由于吸附硫化氢离子所导致的表面偶极子的变化)。这使得即使比较大的 Bi_2S_3 纳米颗粒也可以敏化纳米结构 TiO_2 太阳能电极,因为此时导带边已经向上调节,提高了从激发态的电子注入。研究表明在混合电解质中,当 Na_2SO_3 和 Na_2S 物质的量比小于或等于 3∶1时,在长波范围内随着电解液中二价硫离子的增多, IPCE也系统地增大,然而当 Na_2SO_3 和 Na_2S 物质的量比大于 3∶1时,情况变得相当复杂。研究还发现,实验中自组织生长的 Bi_2S_3 层稳定性极佳。这次研究,提供了用颗粒尺寸的分布和导带的有效调节完成对全色敏化的可能性。

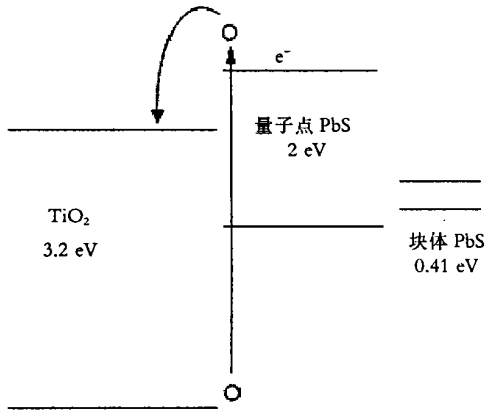

图 1　量子点 PbS和 TiO_2 能级示意图

Fig. 1　Schematic band diagram of the quantum dots PbS/TiO_2 interface

2 量子点和染料共修饰 TiO_2 纳米晶电极的应用研究

近 20年来,科学工作者从太阳能利用出发,对金属氧化物和硫化物半导体的光电化学性和应用进行了广泛深入的研究。一个具有实际应用价值的半导体光电化学体系必须具有光照稳定性、高效性和选择性,以及宽的光谱响应。而一般的半导体还不能全面满足以上要求,如金属硫化物 CdS有较窄的禁带宽度(E_g= 2.5 eV),对可见光敏感,但不稳定,易被光降解。金属氧化物 TiO_2相当稳定,但是有宽的禁带宽度(E_g = 3.2 eV),只能在紫外区($\lambda \leqslant 380$ nm)显示光化学活性,所以对太阳能的利用小于 10%。有色的有机和无机化合物经化学吸附或物理吸附在高比表面的半导体上使宽能隙的半导体表面敏化。这种敏化作用能增加光激发过程的效率,也能扩展激发波长范围到可见区。一些普通染料(如赤鲜红 B、曙红、酞花青类)、叶绿素、腐殖酸,以及钌的吡啶类络合物等常被用作敏化剂[28,29]。

目前,对电池光阳极光电转换机理的研究报道较多,研究结果表明, TiO_2 纳米晶纳米多孔膜电极中能带不弯曲,在导带中的电子易被氧化态的光敏剂和溶液中的受主得到,因此导致此种电池的光电转换效率的降低。如何防止电子从光阳极上的损失成为研究的重点。李卫华等人[30]用量子点硫化物(当时未叫作量子点)和 Ru(Ⅱ)络合物复合敏化 TiO_2 纳米多孔膜。研究发现,采用复合敏化,可防止 TiO_2 导带上由光注入产生电子的反向转移,避免了电子的损失,这是由于量子点 PbS和 CdS的导带比 TiO_2 纳米晶导带位置高,光激发量子点 PbS和 CdS注入到 TiO_2 纳米晶导带中的电子不能反向转移到溶液中,由此避免了电子损失。在太阳电池的研究中,纳米级的 ZnO 和 TiO_2 及 SnO_2 氧化物型半导体[31~33],由于有合适的禁带宽度及对光腐蚀的稳定性而被认为是最有吸引力的光电极材料。研究者尝试了用量子点和染料共修饰金属离子掺杂 TiO_2 纳米晶电极,金属离子掺杂 TiO_2 纳米晶是利用许多过渡金属离子的半径与 Ti^{4+} 的半径相差不大,掺杂时他们能部分替换 Ti^{4+} 的位置而置入 TiO_2 晶格中,产生缺陷、e_{cb}^-–h_{vb}^+陷阱或改变晶度,从而延长光生载流子寿命,阻止他们的复合。如何利用窄禁带半导体和有机染料共同修饰金属离子掺杂 TiO_2 纳米晶电极成为研究的新热点。李卫华等人[34]报道了用量子点 PbS/Ru(Ⅱ)配合物敏化 Cd(Ⅱ)掺杂 TiO_2 纳米晶电极的光电研究(当时未叫作量子点)。研究发现, PbS和 $RuL_2(NCS)_2$ 单独敏化与 PbS/$RuL_2(NCS)_2$ 复合敏化的 Cd掺杂电极比纯的 TiO_2 电极的光电流产生的起始波长都向长波方向移动;在 380~600 nm 范围内, PbS/$RuL_2(NCS)_2$

复合敏化 Cd掺杂电极的效果比 PbS和 $RuL_2(NCS)_2$单独敏化的效果更好。研究还发现, 挡光瞬间, 光电流降至基线, 无反向电流产生, 说明 PbS起到避免光生电子的反相转移作用, 见图 2[33]和图 3[34]。

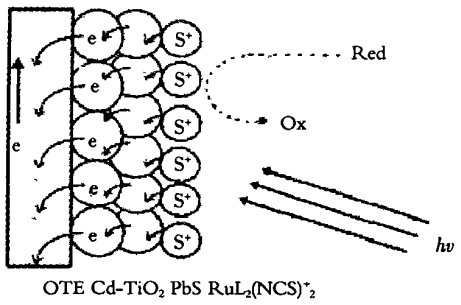

图 2 复合敏化电极光电流产生机制示意图

Fig. 2 Schematic photocurrent diagram of composite sensitized electrode

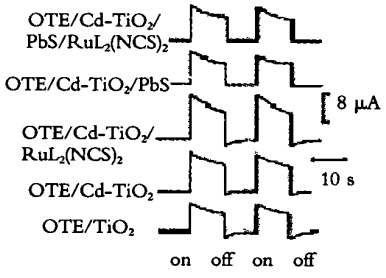

图 3 不同电极的瞬态光电流

Fig. 3 Photocurrent transients of different electrode

从图 2可以看出, OTE /Cd-TiO_2 /PbS/$RuL_2(NCS)_2$电极上的染料 $RuL_2(NCS)_2$分子, 在光激发下由激发态可迅速将电子注入到量子点 PbS的导带上, 电子可由量子点 PbS的导带迅速注入 Cd掺杂的 TiO_2导带上, Cd-TiO_2上的电子通过 OTE输送到对电极上, 而且自身被氧化的染料 S^+被溶液中的还原剂还原。研究者不断地尝试着各种量子点的应用, 张莉等人[35]报道了用量子点 CdS和 $Ru(bpy)_2(NCS)_2$共修饰 Zn^{2+}-TiO_2纳米多孔膜电极的研究 (当时未叫作量子点)。研究同样发现, $Ru(bpy)_2(NCS)_2$和 CdS共修饰 Zn^{2+}-TiO_2纳米多孔膜电极比单独敏化 Zn^{2+}-TiO_2电极的光电转换效率高, 且敏化 Zn^{2+}-TiO_2电极和敏化 CdS/ Zn^{2+}-TiO_2复合半导体纳米多孔膜电极比 Zn^{2+}-TiO_2电极的光电流产生的起始波长都向长波方向移动。在 360~600 nm 范围内, $Ru(bpy)_2(NCS)_2$和 CdS共修饰 Zn^{2+}-TiO_2纳米多孔膜电极光电转换效率最好, 测定了 OTE /Zn^{2+}-TiO_2 /CdS / $Ru(bpy)_2(NCS)_2$光阳极组成电池的特性, 测得该电池的单位短路电流 I_c为 0.524 mA / cm^2, 开路电压 V_{oc}为 0.704 V, 光电转换效率为 1.02%。从图 4[35]可以看出, CdS和 $Ru(bpy)_2(NCS)_2$基态 (E_g= 2.5 eV), 高于 Zn^{2+}-TiO_2的导带位置 (约为 - 0.34 V), 在较长波长的光激发下, CdS纳米粒子的光生电子在 Zn^{2+}-TiO_2 /CdS上以极快的速度 (< 2 ps)迁移到 Zn^{2+}-TiO_2导带上, 因而此电极的光电流比 Zn^{2+}-TiO_2电极的光电流所产生的起始波长向长波方向移动。对 OTE /Zn^{2+}-TiO_2 / CdS/ $Ru(bpy)_2(NCS)_2$电极而言, 染料 $Ru(bpy)_2(NCS)_2$分子受光激发后, 尽管染料激发态的能级 (- 0.7 V) 稍低于 CdS导带边 (- 0.8 V)的位置, 染料激发态的电子向 CdS导带的转移有一小的势垒, 但因电子云的交叠, 染料激发态的电子仍可注入到 CdS纳米粒子的导带上, 然后再由 CdS纳米粒子的导带迅速迁移到 Zn^{2+}掺杂的 TiO_2导带上, Zn^{2+}-TiO_2导带上的电子通过 OTE输送到对电极上, 而且自身被氧化的染料 S^+被溶液中的还原剂还原。

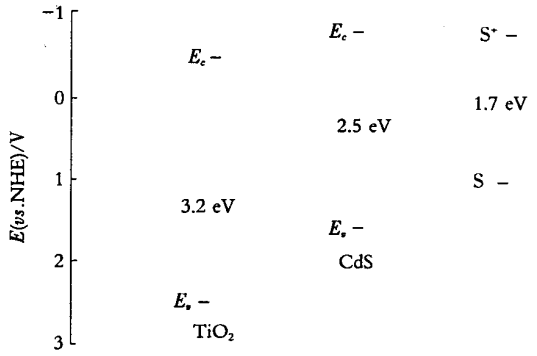

图 4 块体半导体和光敏剂基态、激发态能级图

Fig 4 Energy level position for the excited state, ground state of bulk

3 量子点和导电聚合物直接制备太阳电池的应用研究

GREENHAM等人[36]最先报道了半导体纳米晶 (量子点)和导电聚合物光伏电池装置。从那以后, 几个研究群体有效地展示了在模拟太阳光照射下能量转换效率达到 1.8%的光伏电池装置[37,38]。导电聚合物

(如 MEH-PPV), 有高空穴迁移速率和低电子迁移速率[39]。光伏电池装置被少数载体移动所限制。因此, 在 MEH-PPV 中, 固有的载体迁移不平衡严重限制了基于光伏的纯聚合物的性能。为了克服这种不平衡, 可以找另一种材料和导电聚合物合成一体, 这种材料可作为电子受体和电子传输路径。然而量子点是最佳的选择。因为光激发量子点时, 光生空穴聚集到聚合物相, 而光生电子聚集到量子点中, 有利于电子空穴迁移, 而且还可以减少电子和空穴的重新结合。目前, 硒化镉半导体纳米晶[40]和 MEH-PPV 已经取得很好的效果[41]。

4 结　语

综上所述, 量子点在光利用方面具有十分重要的用途。实际上, 作为一种新兴的功能材料, 还有许多奇异特性没有被发现, 还需要进一步探索和充分利用, 所以本课题组将对量子点半导体展开进一步的研究, 将应用其和导电聚合物[42, 43]共同修饰纳米 TiO_2 太阳电池, 这将对于提高光电转换效率具有重要的意义。

参考文献:

[1] 孙　宝, 郝彦忠, 李　伟, 等. 纳米太阳能电池研究进展[J]. 河北科技大学学报, 2002, 23(2): 22-30.

[2] 武文俊, 郝彦忠. 纳米光电化学电池的敏化剂及其敏化机理研究[J]. 河北科技大学学报, 2004, 25(2): 4-9.

[3] VOGEL R, POHL K, WELLER H, et al. Sensitization of highly porous, polycrystalline TiO_2 electrodes by quantum sizes CdS[J]. J Chemical Physics Letters, 1990, 174(3): 241-246.

[4] VOGEL R, HOYER P, WELLER H. Quantum-sized PbS, CdS, Ag_2S, Sb_2S_3, and Bi_2S_3 particles as sensitizers for various nanoporous wide-bandgap semiconductors[J]. J Phys Chem, 1994, 98(12): 3 183-3 188.

[5] WANG Cong-jun, MOONSUB S, PHILIPPE G. Electrochromic nanocrystal quantum dots[J]. Nature, 2001, 291: 2 390-2 392.

[6] TOYODA T, SATO J, SHEN Q. Effect of sensitization by quantum-sized CdS on photoacoustic and photoelectrochemical current spectua of porous TiO_2 electrodes[J]. Rev Sci Instrum, 2003, 74(1): 297-299.

[7] PETER L M, RILEY D J, TULL E J. Photosensitization of nanocrystalline TiO_2 by self-assembled layers of CdS quantum dots[J]. Chem Commun, 2002, 10: 1 030-1 031.

[8] ZHANG J. Interfacial charge carrier dynamics of colloidal semiconductor nanoparticles[J]. J Phys Chem B, 2000, 104(31): 7 239-7 244.

[9] MURPHY C J, COFFER J L. Quantum dots Primer[J]. Appl Spectrosc, 2002, 56(1): 16-27.

[10] JOVIN T M. Quantum dots finally come of age[J]. Nat Biotechnol, 2003, 21(1): 32-33.

[11] YOFFE A D. Semiconductor quantum dots and related systems: Electronic optical luminescence and properties of low dimensional systems[J]. Adv Phys, 2001, 50(1): 1-208.

[12] NOZIK A J. Quantum dot solar cells[J]. Physica E, 2002, 14(1-2): 115-120.

[13] GINGER D S, GREENHAM N C. Charge transport in semiconductor nanocrystals[J]. Synthetic Metals, 2001, 124(1): 117-120.

[14] SHEN Q, KATAYAMA K, YAMAGUCHI M, et al. Study of ultrafast carrier dynamics of nanostructures TiO_2 films with and without CdSe quantum dot deposition using lens-free heterodyne detection transieng grating technique[J]. Thin Solid Films, 2005, 486: 15-19.

[15] WIJAYANTHA K G, PETER L M, OTLEY L C. Fabrication of CdS quantum dot sensitized solar cells via a pressing route[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2004, 83(4): 363-369.

[16] SHEN Q, ARAE D, TOYODA T. Photosensitization of nanostructures TiO_2 with CdSe quantum dots: Effects of microstructure and electron transport in TiO_2 substuates[J]. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 164: 75-80.

[17] HOYER P, KÖNENKAMP R. Photoconduction in porous TiO_2 sensitized by PbS quantum dots[J]. Appl Phys Lett, 1995, 66(3): 349-351.

[18] CAPOEN B, MARTUCCI A, BOUAZAOUI M. Effects of the sol-gel solution host on the chemical and optical properties of PbS quantum dots[J]. Molecular Structure, 2003, 651: 467-473.

[19] PETER L M, WIJAYANTHA K G U, RILEY D J, et al. Band-edge tuning in self-assembled layers of Bi_2S_3 nanoparticles used to photosensitize nanocrystalline TiO_2[J]. J Phys Chem B, 2003, 107(33): 8 378-8 381.

[20] HICKEY S G, RILEY D J. Photoelectuochemical studies of CdS nanoparticle-modifided electrodes[J]. J Phys Chem B, 1999, 103(22): 4 599-4 602.

[21] DEPALO N, COMPARELLI R, CURRI M L, et al. Cyclodextrin mediated phase transfer in water of organic capped CdS nanocrystals[J]. Synthetic Metals, 2005, 148(1): 43-46.

[22] 钱新明, 宋　庆, 白玉白, 等. CdS 敏化对 TiO_2 纳米薄膜电极光生电荷转移特性的影响[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(2): 295-297.

[23] MCDONALD S A, CYR P W, LEVINA L, et al. Photoconductivity from PbS-nanocrystal/semiconducting polymer composites for solution-processible quantum-size tunable infrared photodetectors[J]. J Applied Physics Letters, 2004, 85(11): 2 089-2 091.

[24] BAWENDI M G, STEIGERWALD M L, BRUS L E. The quantum mechanic of large semiconductor clusters (quantum dots)[J]. Annu Rev Phys, 1990, 41: 477-496.

[25] WANG Y, HERRON N. Nanometer-sized semiconductor clusters: Materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties[J]. J Phys Chem, 1991, 95(2): 525-532.
[26] HOTCHANDANI S, KAMAT P V. Photoelectrochemistry of semiconductor ZnO partriculate films[J]. Electrochem Soc, 1992, 139(6): 1 630-1 640.
[27] HOTCHANDANI S, KAMAT P V. Modification of electrode surface with semiconductor colloids and its sensitization with chlorophylla[J]. J Chem Phys Lett, 1992, 191: 320-326.
[28] RENSMO K, KEIS K, LINDSTROM H, et al. High light-to-engergy conversion efficiencies for solar cells based on nanostructured ZnO electrodes [J]. J Phys Chem B, 1997, 101(14): 2 598-2 601.
[29] NASR C, HOTCHANDANI S, KAMAT P V, et al. Photoelectrochemistry of composite semiconductor thin film s photosensitization of SnO_2 / CdS coupled nanocrystallites with a ruthenium polypyridyl complex[J]. J Phys Chem B, 1997, 101(14): 7 480-7 484.
[30] 李卫华, 郝彦忠, 乔学斌, 等. 硫化物/Ru(Ⅱ)络合物复合敏化 TiO_2 纳米多孔膜[J]. 物理化学学报, 1998, 14(9): 841-845.
[31] REGAN B O, GRATZEL M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 [J]. Nature, 1991, 353: 737-739.
[32] NAZEERUDDIN M K, KAY A, GRAETZEL M. Conversion of light to electricity by *cis*-X_2 *bis* (2, 2′-bipyridyl-4, 4′-dicarboxylate) ruthnium (Ⅱ) charge transfer sensitizers (X = Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, and SCN^-) on nanocrystalline TiO_2 electrodes[J]. Am Chem Soc, 1993, 115(14): 6 382-6 390.
[33] 李卫华, 郝彦忠, 王艳芹, 等. 硫化镉/Ru(Ⅱ)配合物复合敏化 ZnO 纳米晶多孔膜电极的光电化学[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1999, 35(4): 446-452.
[34] 李卫华, 郝彦忠, 王艳芹, 等. PbS/Ru(Ⅱ)配合物敏化 Cd(Ⅱ)掺杂 TiO_2 纳米晶电极的光电化学[J]. 应用化学, 1999, 16(1): 6-10.
[35] 张 莉, 王艳芹, 杨迈之, 等. $Ru(bpy)_2(NCS)_2$ 染料敏化 CdS/Zn^{2+}-TiO_2 复合半导体纳米多孔膜的光电化学[J]. 高等学校化学学报. 2000, 21(7): 1 075-1 079.
[36] GREENHAM N C, PENG X, ALIVISATOS A P. Charge separation and transport in conjugates-polymer /semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity[J]. Phys Rev B, 1996, 54(24): 17 628-17 632.
[37] LIU J, TANNKA T, SIVULA K, et al. Employing end-functional polythiphene to control the morphology of nanocrystal-polymer composities in hybrid solar cells [J]. Am Chem Soc, 2004, 126(21): 6 551-6 554.
[38] ARICI A, SARICIFTCI N S, MEISSNER D. Hybrid solar cells based on inorganic nanoclusters and conjugated polymers[J]. J Adv Phys Lett, 2003, 13(2): 165-171.
[39] GINGER D S, GREENHAM N C. Charge separation in conjugated-polymer/nanocrystal blends[J]. Synthetic Metals, 1999, 101(1-3): 425-428.
[40] GINGER D S, GREENHAM N C. Photoinduced electron transfer from conjugated polymers to CdSe nanocrystals[J]. Phys Rev B, 1999, 59(16): 10 622-10 629.
[41] HUYNH W U, DITTMER J J, ALIVISATOS A P. Hybrid nanorod-polymer solar cells[J]. Science, 2002, 295(5564): 2 425-2 427.
[42] 武文俊, 郝彦忠. 聚 3-甲基噻吩的光电化学研究[J]. 感光科学与光化学, 2004, 22(5): 372-376.
[43] 郝彦忠, 蔡春立. 聚 3-甲基噻吩的光电性能研究[J]. 功能材料, 2006, 3(1): 22-24.

(上接第 **128**页)

第 1种方法和第 2种方法的差异在于, 前者需进行多次真整除运算, 而后者只需计算式(28)的 S_i 后面的计算, 无论式(17)还是式(27), 与处理 S_i 中常系数方法相同, 从 $S_1(e_{10})$ 到 $S_{2n}(e_{n,n-1})$ 依次进行计算, 每次 $S_i(e_{j,j-1})$ 整除以 $m_i(M_j)$, 得到整商和余数 $\eta_i(\lambda_j)$, 整商与 $S_{i+1}(e_{i+1,j})$ 相加, 再进行同样计算。如果 ξ 被 m_2 $(j-1)+1$分为整商和余数, 得到与 η_i 相同的结果, 则 N 的数值为

$$N = \sum_{i=1}^{2n-1}\left(\prod_{j=1}^{i} m_j\right)\eta_{i+1} + \eta_1。 \qquad (29)$$

余数代码和整数变换计算的简化还需进一步探讨, 这将涉及 e_i 性质的研究。而余数代码代替整数进行运算, 由于它具有无权循环码等性质, 还有许多难题(如除法的实现, 加法溢出和减法符号判别等)尚无人问津。

参考文献:

[1] 王彦池. 自动实现代码转换的一种新方法[J]. 机械工业自动化, 1987, (3): 51.
[2] 王彦池, 王爱武. 整数和对称模余数代码的相互转换[J]. 河北科技大学学报, 2002, 23(3): 9-12.