

# 染料敏化太阳能电池中 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{ZnO}$ 薄膜光阳极制备方法述评

张林森<sup>1, 2</sup>, 白庆玲<sup>1</sup>, 宋铁峰<sup>3</sup>, 刘赟<sup>1</sup>, 王力臻<sup>1, 2</sup>, 李素珍<sup>1</sup>

(1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450001;

3. 灵宝华鑫铜箔有限责任公司, 河南 灵宝 472500)

**摘要:** 对染料敏化太阳能电池光阳极  $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZnO}$  薄膜制备的常用方法溶胶凝胶法、水热合成法、磁控溅射法、电化学沉积法以及脉冲激光沉积法、金属有机物化学气相沉积法、化学气相沉积法、喷雾热解法和化学沉淀法进行了述评, 指出: 半导体薄膜的制备和优化, 减少电子在其传输过程中的损失, 探索多种半导体材料的复合薄膜, 优化半导体薄膜的能级结构和与光敏染料能级的匹配性, 以及制备更为紧凑有序的纳米阵列光阳极材料和适合规模化生产的工艺是今后应强化的主要研究内容.

**关键词:** 染料敏化太阳能电池; 光阳极;  $\text{TiO}_2$  薄膜;  $\text{ZnO}$  薄膜; 制备方法

中图分类号: TM914.4<sup>+</sup>2 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.2095-476X.2013.06.012

## Review of $\text{TiO}_2$ and $\text{ZnO}$ thin films photo-anode preparation methods in dye-sensitized solar cells

ZHANG Lin-sen<sup>1, 2</sup>, BAI Qing-ling<sup>1</sup>, SONG Tie-feng<sup>3</sup>, LIU Yun<sup>1</sup>, WANG Li-zhen<sup>1, 2</sup>, LI Su-zhen<sup>1</sup>

(1. College of Material and Chemical Engineering Zhengzhou University of Light Industry Zhengzhou 450001, China;

2. He'nan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Zhengzhou 450001, China;

3. Lingbao Huaxin Copper Toil Co. Ltd. Lingbao 472500, China)

**Abstract:** This review presented the commonly used preparation methods for  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$  thin film of photo-anode of dye-densitized solar cells (DSSCs), such as sol-gel, hydrothermal synthesis, magnetron sputtering and electrochemical deposition, in addition with pulsed laser deposition method, metalorganic chemical vapor deposition, spray pyrolysis method and chemical precipitation process. The forecasts of the future developments of DSSCs will be preparation and optimization of semiconductor thin film, decreasing loss of electron conduction, composite of different semiconductor materials, optimizing energy structure and energy level matching of semiconductor and photosensitive dye, preparation of more compact and orderly nano-array optical anode materials and processes suitable for large-scale production.

**Key words:** dye-densitized solar cell; photo-anode;  $\text{TiO}_2$  thin film;  $\text{ZnO}$  thin film; preparation method

收稿日期: 2013 - 06 - 25

基金项目: 河南省科技计划项目(122300410297)

作者简介: 张林森(1979—), 男, 河南省信阳市人, 郑州轻工业学院副教授, 博士, 主要研究方向为电化学.

## 0 引言

随着能源危机和化石燃料的逐渐枯竭,发展新能源材料是人类进入 21 世纪必须解决的重大课题. 可再生能源日益成为研究的热点,相比于常见的风能、水能、地热能等可再生能源,太阳能不受季节和地域的限制. 太阳能利用主要有 2 种方式:直接利用和间接利用,其中太阳能电池是间接利用太阳能的主要方式之一.

太阳能电池的发展已有几十年的历史,目前技术较成熟的是硅系太阳能电池和化合物薄膜太阳能电池. 但传统硅太阳能电池制作工艺繁杂、生产成本低,薄膜太阳能电池含有重金属镉,从而限制了其大规模的推广应用. 染料敏化太阳能电池(DSSCs)具有成本低、制备工艺简单、对环境污染小等众多优点,是下一代太阳能电池的瞩目产品.

1991 年,瑞士洛桑高等工业学院的 B. O' Regan 等<sup>[1]</sup>报道了利用纳米晶 TiO<sub>2</sub> 多孔膜和联吡啶钌(II)配合物得到光电转换效率为 7.1% 的 DSSCs,这一突破性进展为世界所瞩目. 对 DSSCs 中光阳极半导体材料 TiO<sub>2</sub> 的研究目前已获得较好的光电性能,但是由于 TiO<sub>2</sub> 的光催化使敏化染料有一定的降解,影响到 DSSCs 的使用寿命,因此各国学者开始研究探索其他宽禁带纳米半导体薄膜以取代 TiO<sub>2</sub>. ZnO 为宽禁带半导体材料,具有良好的物理特性和化学特性,有望取代 TiO<sub>2</sub>. 同时,它们的导带电位接近,边带能级低于光敏染料的 LUMO 能级,光敏染料激发的光电子能够注入到半导体导带上去. 在 ZnO 半导体中,电子具有较大的迁移率,可以减小其在薄膜中的传输时间,且 ZnO 薄膜的制备方法要比 TiO<sub>2</sub> 简单得多,可以进一步降低染料敏化太阳能电池成本,有利于规模化生产. 因此本文拟对 DSSCs 中光阳极 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 薄膜研究进展进行综述.

## 1 DSSCs 的工作原理

DSSCs 主要由导电玻璃、光阳极、敏化染料、电解质和对电极等组成<sup>[2]</sup>. 导电玻璃起着收集和传导正、负极电子的作用. 光阳极是 DSSCs 的核心构件,多为半导体多孔氧化物薄膜,但由于大多数无机半导体只有单一的基态和激发态,因此太阳光的吸收主要依靠光敏染料. 光敏染料主要有酞菁系列染料、卟啉系列染料、天然色素和 Ru, Os 的多或联吡啶光敏染料等,其中 Ru, Os 的多或联吡啶光敏染料具

有较好的光敏性能. 太阳光被光敏染料吸收,染料由基态跃迁至激发态,产生光生电子,电子再被注入到半导体的导带中,被导电玻璃收集并传输到外电路. 电解质将处于氧化态的染料还原,将空穴传输到对电极与外电路的电子结合,完成一个循环,同时,对电极将没有被染料吸收的光反射回去,再次供染料吸收<sup>[3-5]</sup>.

## 2 光阳极的制备方法

### 2.1 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备

1) 溶胶凝胶法<sup>[6-7]</sup>. 制备 TiO<sub>2</sub> 多孔薄膜的方法很多,目前广泛使用的是由 M. Grätzel<sup>[2]</sup>报道的溶胶-凝胶手术刀涂膜技术. 利用此技术制备的 TiO<sub>2</sub> 多孔薄膜比表面积大,膜的平整度较好,得到的 DSSCs 的光电转换效率较高,缺点是操作较复杂、重现性差、难以扩大实现规模化生产.

2) 水热合成法<sup>[8-9]</sup>. 水热合成法制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜主要是通过水解氯化物前驱体或钛的醇盐生成无定形钛盐沉淀物,然后在酸性或碱性溶液中得到溶胶物质,再将溶胶在水热高压反应釜中进行反应并陈化,最后将其经高温煅烧后得到 TiO<sub>2</sub> 颗粒或薄膜<sup>[10]</sup>. 反应过程中为了防止颗粒之间团聚,通常采用表面改性的办法,在母液中添加如有机螯合剂、表面活性剂、乳化剂等以降低颗粒的表面能,增加胶粒间静电排斥或产生空间位阻而使胶体稳定. 添加的这些有机物在高温煅烧过程中会受热分解而除去. 水热合成法与溶胶-凝胶法相比,增加了水热的陈化过程,进而控制产物的结晶度和生长过程,进而控制半导体氧化物的颗粒尺寸和分布.

3) 磁控溅射沉积法<sup>[11-13]</sup>. 磁控溅射沉积法制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜是以金属钛靶作为阴极,导电玻璃基体作为阳极,在氩气和氧气氛围下金属钛溅射沉积到导电玻璃基体上,得到 TiO<sub>2</sub> 薄膜. 该方法通过调节气体的压力来控制 TiO<sub>2</sub> 薄膜的厚度和结构,因此可方便地控制 TiO<sub>2</sub> 薄膜的厚度和均匀性,且制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜与导电玻璃基体的结合力较强,不易脱落. 由磁控溅射法制备的光阳极组装的 DSSCs 通常可获得较高的开路电压,但是短路电流相对较低. 这是因为得到的 TiO<sub>2</sub> 薄膜致密、颗粒小、比表面积小,导致染料吸附量少,吸收利用的太阳光少,使得其短路电流小;而致密的 TiO<sub>2</sub> 薄膜内颗粒与颗粒之间接触良好,有利于光生电子的传输,因而能够获得高的开路电压.

4) 电化学沉积法<sup>[14-15]</sup>.  $\text{TiO}_2$  薄膜的电化学沉积法可分为阳极沉积法和阴极沉积法. 韦世良等<sup>[14]</sup> 用导电玻璃为工作电极、铂电极为对电极和饱和甘汞为参比电极组成三电极体系, 电解液选用  $\text{TiCl}_3$  溶液并通以氩气作为保护气体, 通过恒电压、恒电流和电解 3 种阳极水解法分别获得致密、高纯、均匀性和透光性能等都较好的  $\text{TiO}_2$  薄膜. 阳极氧化法是以钛作阳极<sup>[16]</sup>, 以铂等金属做阴极, 采用两电极体系制备二氧化钛, 这种方法的优点是能够制备出有序的二氧化钛纳米管, 与  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜相比, 纳米管具有更大的比表面积和更强的吸附能力, 有利于光敏染料分子的吸附; 同时有序的结构有利于电子传导, 可以提高 DSSCs 的开路电压.

## 2.2 ZnO 薄膜的制备

ZnO 是一种宽禁带直接带隙化合物半导体材料, 室温下禁带宽度  $3.35 \text{ eV}$ <sup>[17]</sup>, 激子结合能高达  $60 \text{ meV}$ <sup>[18]</sup>. 它具有较高的导电性, 耐高温, 且来源丰富, 价格低廉. 目前常采用的 ZnO 薄膜的制备技术如下.

1) 脉冲激光沉积法<sup>[19-23]</sup>. 激光脉冲沉积(PLD) 是一种真空物理沉积方法, 可以通过控制激光的入射能量、沉积压力、基体温度、基体与靶之间的距离等工艺参数实现对 ZnO 形貌和性能的调控. 该方法设备较简单, 可低温操作, 工艺参数可独立控制, 能得到理想的化学计量比且较平整的薄膜, 多层膜结构的生长过程易于控制, 同时还避免了不必要的污染, 保证生长出高质量的薄膜. 但由于熔蒸具有很强的定向性, 因此 PLD 方法不适于制备大面积厚度均匀的薄膜.

2) 金属有机物化学气相沉积法<sup>[24-25]</sup>. 金属有机物化学气相沉积(MOCVD) 是气相条件下把反应物引入到基体表面发生反应, 生成薄膜的一种工艺. 该法的突出特点是反应(掺杂) 气体流量可控, 气体改变迅速灵活, 可以实现大面积、均匀外延生长, 生长温度低. ZnO 薄膜的制备常采用二乙基锌(DEZn) 作 Zn 源, 氧气、水或  $\text{N}_2\text{O}$  等作 O 源, 且容易实现多种元素的掺杂.

MOCVD 法生长的 ZnO 薄膜可用于太阳能电池、紫外探测器和传感器等器件. 用该法制备薄膜时往往由于 Zn 源与 O 源过早接触, 从而导致反应物未到基体以前气相反应已经发生, 形成的小颗粒进入 ZnO 薄膜, 这必然会降低 ZnO 薄膜的质量. 因此气体输入的位置非常重要, 要尽可能地限制其副

反应.

3) 化学气相沉积法<sup>[26-27]</sup>. 化学气相沉积法是气相法合成纳米 ZnO 常见的一种方法. 应用加热蒸发高纯锌粉或采用 C 还原 ZnO 或 Zn 盐. 实验前进行抽真空, 当真空度达到要求值时以惰性气体 Ar 等作载气, 形成 Zn 的蒸气, 然后在高温下通入氧气, 进行氧化反应制得 ZnO. 此方法有利于进行定量掺杂.

4) 喷雾热解法<sup>[28-30]</sup>. 喷雾热解法是把 Zn 盐等组成的前驱体溶液(一般是用醋酸锌溶于醇类或蒸馏水中得到的溶液) 经超声波雾化后, 以气溶胶(雾) 的形式喷入高温区或由载气送入薄膜生长室, 在高温下分解制备 ZnO 薄膜, 温度一般控制在  $400 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$  之间. 该方法的优点是容易对薄膜掺杂与共掺杂, 可以获得较好性能的薄膜. 此法在 p 型掺杂 ZnO 薄膜的制备方面具有独特的优势: 首先掺杂在溶液中进行, 易于达到分子水平的混和, 利于薄膜掺杂的均匀性; 其次, ZnO 薄膜在常压气氛下生长, 可以尽可能地降低氧空位等本征施主缺陷, 达到抑制自补偿作用的效果, 有利于 p 型掺杂的实现. 低成本和易掺杂的优点也促进了喷雾热解法制膜的规模化生产, 有望实现产业化.

5) 化学沉淀法. 化学沉淀法分为直接沉淀和均匀沉淀 2 种, 直接沉淀常用的沉淀剂有氨水、碳酸铵、碳酸氢铵、草酸铵、碳酸钠等. A. Ennaoui 等<sup>[31]</sup> 使用氨水作为沉淀剂,  $\text{ZnSO}_4$  作为 Zn 盐采用直接沉淀法得到 ZnO. 均匀沉淀法是利用化学反应使溶液中的构晶离子由溶液中缓慢均匀地释放出来, 常用的沉淀剂有尿素、六亚甲基四胺等. 陈建刚等<sup>[32]</sup> 分别用  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Zn}(\text{AC})_2$  2 种 Zn 盐, 六亚甲基四胺作为沉淀剂, 得到了 ZnO 亚微米棒. A. M. Peiro 等<sup>[33]</sup> 采用连续微波, 分别以  $\text{Zn}(\text{AC})_2$  和  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  为 Zn 源, 尿素和六亚甲基四胺 2 种沉淀剂在导电玻璃基体上制备出了 ZnO 纳米线. 均匀沉淀法制备的 ZnO 颗粒均匀且致密, 分散性好, 反应条件温和易于控制, 容易洗涤, 工业前景好, 但是因  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  的两性, 必须将 pH 值维持在较窄的范围内.

6) 溶胶-凝胶法<sup>[34-36]</sup>. 溶胶-凝胶法的原理是在较低的温度下, 从溶胶-凝胶溶液中提拉得到所需要的涂层, 然后经过干燥和煅烧形成晶体薄膜. 一般选用的前驱体为二水合醋酸锌等 Zn 的有机盐, 乙二醇甲醚或无水乙醇作为溶剂, 乙醇胺作为稳定剂. 该方法具有成膜均匀性好、易于原子级

掺杂、可精确控制掺杂水平等优点,而且无需真空设备,工艺简单,适合大面积批量生产透明 ZnO 导电薄膜。其缺点在于制备的 ZnO 薄膜的结晶质量欠佳,限制了其进一步发展。

7) 水热合成法。水热合成法是在密闭容器中,利用高温和水在该温度下的自生压强,将 Zn 盐和表面活性剂及沉淀剂(常用 NaOH)混合进行反应的一种合成法。王艳香等<sup>[37]</sup>用 ZnSO<sub>4</sub> 为 Zn 源,以三聚磷酸钠为表面活性剂,制备了二维 ZnO 纳米片。A. E. Suliman 等<sup>[38]</sup>以 ZnCl<sub>2</sub>、NaOH 为反应物在水溶液生成 Zn(OH)<sub>2</sub> 沉淀,再与聚乙烯基吡咯烷酮溶液混合、加压、洗涤、干燥得平均粒径为 30 nm 的 ZnO 粉体。C. M. Shin 等<sup>[39]</sup>以 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、六亚甲基四胺为反应物,在 95 °C 下反应 10 h 成功制备出 ZnO 纳米棒。该法可直接制得结晶度好、粒度小、分布均匀、团聚少的纳米 ZnO 粉体,工艺相对简单,无需煅烧处理。

8) 磁控溅射法<sup>[40-43]</sup>。磁控溅射法是采用荷能粒子轰击装有高纯 Zn 或 ZnO 粉的反应腔,通过通入气体维持一定的压力,使 ZnO 被溅射出来并沉积到衬底表面形成薄膜的一种工艺。其优点是溅射频率强度可控、基片薄膜结合力好、操作简单、薄膜质量高,并且可根据要求进行不同成分薄膜的逐层沉积,可得到低电阻率、高取向性的薄膜。

9) 电化学沉积法。电化学沉积法是近年来被广泛应用的一种合成方法,可以通过调节电流密度、前驱体浓度等工艺参数制备出不同性质的薄膜。该法具有环保、设备简单、过程易于控制等优点。甘小燕等<sup>[44]</sup>采用电化学沉积法制备出了 ZnO/曙红多孔膜。王春梅等<sup>[45]</sup>使用质量分数为 5% 的 SDS 和浓度 0.02 mol/L 的 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液为电解液,利用电化学沉积制备了 ZnO 多孔膜。此法的合成温度低,操作简单,合成时间短,能量消耗低,但膜的质量欠佳。

### 3 展望

光阳极作为 DSSCs 的核心部分对提高 DSSCs 的转换效率具有重要作用,因此优化光阳极的性能成为现今的研究重点。尽管染料敏化纳米太阳能电池总的光电转换效率已超过 10%,发展潜力巨大,但工业化生产还有许多难题需要解决。半导体薄膜的制备和优化以减少电子在其传输过程中的损失,探索多种半导体材料的复合薄膜,优化半导体薄膜的能级结构和与光敏染料能级的匹配性,制备更为

紧凑有序的纳米阵列光阳极材料和适合规模化生产的工艺是今后应加强的主要研究内容。虽然目前还存在一些问题,但是随着技术的进一步发展,DSSCs 必将走向产业化应用,成为下一代太阳能电池的有利竞争者。

#### 参考文献:

- [1] O'Regan B, Grätzel M. A low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films [J]. *Nature* 1991, 353: 737.
- [2] Grätzel M. Photovoltaic performance and long-term stability of dye-sensitized mesoscopic solar cells [J]. *Comptes Rendus Chimie* 2006, 9: 578.
- [3] Kay A, Gretel M. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder [J]. *Solar Energy Mater&Solar Cells*, 2006, 99(44): 99.
- [4] He J, Benk G, Korodi F, et al. Modified photo canines for efficient near-sensitization of nanostructured TiO<sub>2</sub> electrode [J]. *Am Chem Soc* 2002, 124(17): 4922.
- [5] Yanagisawa M, Korodi F, He J J, et al. Synthesis and function in solar cells based on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> [J]. *J Porphyrins Phthalocyanines* 2002(6): 217.
- [6] Teng X G, Zhao Y T, Xi J Y, et al. Nafion/organic silica modified TiO<sub>2</sub> composite membrane for vanadium redox flow battery via in situ sol-gel reactions [J]. *Journal of Membrane Science* 2009, 341(1-2): 149.
- [7] Chen L J, Tian J T, Qiu H, et al. Preparation of TiO<sub>2</sub> nanofilm via sol-gel process and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange [J]. *Ceramics International* 2009, 35(8): 3275.
- [8] Yu J G, Yue L, Liu S W, et al. Hydrothermal preparation and photocatalytic activity of mesoporous Au-TiO<sub>2</sub> nanocomposite microspheres [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* 2009, 334(1): 58.
- [9] Tian H, Ma J F, Li K, et al. Hydrothermal synthesis of S-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange [J]. *J Ceramics International* 2009, 35(3): 1289.
- [10] Wang X Y, Li H B, Liu Y, et al. Hydrothermal synthesis of well-aligned hierarchical TiO<sub>2</sub> tubular macrochannel arrays with large surface area for high performance dye-sensitized solar cells [J]. *Applied Energy* 2012, 99: 198.
- [11] Zhang C, Ding W Y, Wang H L, et al. Influences of working pressure on properties for TiO<sub>2</sub> films deposited by DC pulse magnetron sputtering [J]. *Journal of Environmental Sciences* 2009, 21(6): 741.

- [12] Song S M ,Yang T L ,Li Y H ,et al. Structural ,electrical and optical properties of ITO films with a thin TiO<sub>2</sub> seed layer prepared by RF magnetron sputtering[J]. Vacuum , 2009 83(8) :1091.
- [13] Zhang W J ,Wang K L ,Zhu S L ,et al. Yttrium-doped TiO<sub>2</sub> films prepared by means of DC reactive magnetron sputtering[J]. Chemical Engineering Journal ,2009 ,155 ( 1 - 2) :83.
- [14] 韦世良 ,何翔 ,孙奉娄 ,等. 阳极氧化法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管及特性研究[J]. 化工新型材料 ,2008 36(11) :91.
- [15] Karuppachamy S ,Nonomura K ,yoshida T ,et al. Cathodic electrodeposition of oxide Semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells [J]. Solid State Ionics 2002 151:19.
- [16] Andrea L ,Adriano S ,Stefano B ,et al. An easy approach for the fabrication of TiO<sub>2</sub> nanotube based transparent photoanodes for dye-sensitized solar cells[J]. Solar Energy 2013 95:90.
- [17] Norton D P. Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials [J]. Materials Science and Engineering( Reports) 2004 43(5-6) :139.
- [18] Look D C ,Reynolds D C ,Fang Z Q ,et al. Point defect characterization of GaN of ZnO [J]. Materials Science and Engineering( B) ,1999 66(1-3) :30.
- [19] Daniel H ,Jaroslav B. AFM surface analysis of ZnO layers prepared by pulsed laser deposition at different oxygen pressures [J]. Vacuum 2010 84:166.
- [20] Daniel H ,Jaroslav B ,Andrej V ,et al. Comparative study of ZnO layers prepared by PLD from different targets at various oxygen pressure levels [J]. Cent Eur J Phys , 2009 7(2) :345.
- [21] Liu Y D ,Li Q ,Shao H L. Optical and photo-luminescent properties of Al-doped zinc oxide thin films by pulsed laser deposition [J]. Journal of Alloys and Compounds , 2009 485(1-2) :529.
- [22] Ayouchi R ,Bentes L ,Casteleiro C. Particulate assisted growth of ZnO nanorods and microrods by pulsed laser deposition [J]. Applied Surface Science ,2009 ,255 (11) :5917.
- [23] Venkatachalam S ,Kanno Y. Preparation and characterization of nano and microcrystalline ZnO thin films by PLD [J]. Current Applied Physics 2009 9(6) :1232.
- [24] Ye Z Z ,Wang J R ,Wu Y Z. Growth of phosphorus-doped p-type ZnO thin films by MOCVD [J]. Front Optoelectron China 2008 1(1-2) :147.
- [25] 李香萍 ,张宝林 ,申人升. MOCVD 法制备 ZnO 薄膜的正交试验设计 [J]. 半导体光电 2008 29(5) :700.
- [26] Ye Z Z ,Huang J Y ,Xu W Z ,et al. Catalyst-free MOCVD growth of aligned ZnO nanotip arrays on silicon substrate with controlled tip shape [J]. Solid State Commun 2007 , 141(8) :464.
- [27] Chen Y J ,Lo Y S ,Huang C H ,et al. Anode growth of DSSCs by flat-flame chemical vapor deposition method [J]. Materials Chemistry and Physics 2010 ,120:181.
- [28] Goyal Rajendra N ,Kaur Davinder ,Pandey Ashish K. Growth and characterization of iron oxide nanocrystalline thin films via low-cost ultrasonic spray pyrolysis [J]. Materials Chemistry and Physics 2009 ,116 (2-3) :638.
- [29] 周佳 ,韩高荣. 超声喷雾热解法制备 ZnO 薄膜及性能研究 [J]. 功能材料 2006 37(4) :576.
- [30] 边继明 ,刘维峰 ,胡礼中 ,等. 超声喷雾热解法生长氧化锌同质 p-n 结及其电致发光性能研究 [J]. 无机材料学报 2007 22(1) :173.
- [31] Ennaoui A ,Weber M ,Scheer R ,et al. Chemical-bath ZnO buffer layer for CuInS<sub>2</sub> thin-film solarcells [J]. Solar Energy Material &Solar Cells ,1998 54 (1-4) :277.
- [32] 陈建刚 ,郭常新 ,张琳丽 ,等. 一步溶液法制备 ZnO 亚微米晶体棒及其发光性能 [J]. 发光学报 ,2006 27 (1) :59.
- [33] Peiro A M ,Ayllon J A ,Peral J ,et al. Nanostructured zinc oxide films grown from microwave activated aqueous solutions [J]. Journal of Crystal Growth 2005 285(1-2) :6.
- [34] Wang D Y ,Zhou J ,Liu G Z. Effect of Li-doped concentration on the structure ,optical and electrical properties of p-type ZnO thin films prepared by sol-gel method [J]. Journal of Alloys and Compounds 2009 481(1-2) :802.
- [35] Wang D Y ,Zhou J ,Liu G Z. The microstructure and photoluminescence of Cu-doped ZnO nano-crystal thin films prepared by sol-gel method [J]. Journal of Alloys and Compounds 2009 487(1-2) :545.
- [36] 肖宗湖 ,张萌. 溶胶 - 凝胶法制备 c 轴取向生长 ZnO 薄膜 [J]. 功能材料 2007 38(12) :2015.
- [37] 王艳香 ,范学运 ,余熙 ,等. 三聚磷酸钠辅助水热合成制备氧化锌纳米片 [J]. 无机化学学报 ,2008 ,124 (3) :434.
- [38] Suliman A E ,Tang Y W ,Liang X. Preparation of ZnO nanoparticles and nanosheets and their application to dye-sensitized solar cells [J]. Solar Energy Material &Solar Cells 2007 91:1658.

(下转第85页)

表 1 不同识别算法对不同特征值及对应维数的识别率比较

算法	$r = 10(10 \times 1)$	$r = 15(15 \times 1)$	$r = 18(18 \times 1)$	$r = 20(20 \times 1)$	$r = 22(22 \times 1)$
L2DPCA + PCA	0.820 0	0.865 0	0.895 0	0.890 0	0.890 0
R2DPCA + PCA	0.855 0	0.865 0	0.865 0	0.870 0	0.860 0
LR2DPCA + PCA	0.845 0	0.870 0	0.875 0	0.885 0	0.895 0
	$4 \times 1$	0.950 0	0.950 0	0.955 0	0.960 0
M2DPCA + PCA	$4 \times 2$	0.955 0	0.955 0	0.955 0	0.945 0
	$4 \times 4$	0.945 0	0.940 0	0.950 0	0.950 0

消除了特征参数间的相关性,达到了很好的降维效果,同时保证了较高的识别率.在 ORL 人脸库进行实验,结果表明该方法十分有效,优于模块 2DPCA 和双向压缩 2DPCA 与 PCA 结合的 2 种方法.

#### 参考文献:

- [1] Gao C B, Zhou J L, Pu Q. Theory of fractional covariance matrix and its applications in PCA and 2DPCA [J]. Expert Systems with Applications 2013, 40: 5395.
- [2] 焦斌亮, 陈爽. 基于 PCA 算法的人脸识别 [J]. 计算机工程与应用 2011, 47(18): 201.
- [3] 龚劬, 卢力, 廖武忠. 基于主成分分析的人脸个体差异识别算法 [J]. 计算机工程 2012, 38(1): 45.
- [4] 陈伏兵, 陈秀红, 张生亮, 等. 基于模块 2DPCA 的人脸识别 [J]. 中国图象图形学报 2006, 11(4): 580.
- [5] 李娟, 何伟, 张玲, 等. 双向压缩的 2DPCA 与 PCA 相结合的人脸识别算法 [J]. 计算机应用, 2009, 29(6): 245.
- [6] 张生亮, 杨静宇. 二维投影与 PCA 相结合的人脸识别算法 [J]. 计算机工程 2006, 32(16): 165.
- [7] 张龙翔. 改进的模块 2DPCA 人脸识别 [J]. 计算机工程与应用 2010, 46(13): 147.
- [8] Ali Mashhoori, Mansoor Zolghadri Jahromi. Block-wise two-directional 2DPCA with ensemble learning for face recognition [J]. Neurocomputing 2013, 108: 111.
- [9] 陈伏兵, 谢永华. 分块 PCA 鉴别特征抽取能力的分析研究 [J]. 计算机科学 2006, 33(3): 155.
- [39] Shin C M, Lee J Y, Heo J H, et al. Effects of the annealing duration of the ZnO buffer layer on structural and optical properties of ZnO rods grown by a hydrothermal process [J]. Applied Surface Science 2009, 255: 8501.
- [40] You J B, Zhang X W, Fan Y M, et al. Effects of crystalline quality on the ultraviolet emission and electrical properties of the ZnO films deposited by magnetron sputtering [J]. Applied Surface Science 2009, 255: 5876.
- [41] Huang J H, Wang C Y, Liu C P, et al. Large-area growth of vertically aligned ZnO pillars by radio-frequency magnetron sputtering [J]. Appl Phys (A) 2007, 87(3): 749.
- [42] Peng L P, Fang L, Yang X F, et al. Characteristics of ZnO in thin films prepared by RF magnetron sputtering [J]. Physica E 2009, 41(10): 1819.
- [43] Sutthana S, Hongsith N, Choopun S. AZO/Ag/AZO multi-layer films prepared by DC magnetron sputtering for dye-sensitized solar cell application [J]. Current Applied Physics 2010, 10: 813.
- [44] 甘小燕, 李效民, 高相东, 等. 电化学沉积法制备纳米多孔 ZnO/曙红复合薄膜 [J]. 无机材料学报 2009, 24(1): 73.
- [45] 王春梅, 杨立荣, 段满珍, 等. 沉积电压对电化学合成纳米 ZnO 多孔薄膜的影响 [J]. 兵器材料科学与工程, 2008, 31(1): 63.

(上接第 52 页)