



## Investigation of Semiconductor Quantum Dots for Quantum Sensitized Solar Cells (QDSSCs)

*Sabit HOROZ*

*Siirt University, Faculty of Arts and Science, Department of Physics, 56100, Siirt / TURKEY*

Received: 05.06.2017; Accepted: 01.11.2017

<http://dx.doi.org/10.17776/csj.363334>

**Abstract:** Semiconductor quantum dots (QDs) have recently attracted great interest as a material for solar energy conversion due to its versatile optical and electrical properties. QD-based solar cells (QDSSCs) are one of the evolving semiconductor QD solar cells that show promising developments for the new generation of solar cells. This work focuses on 1) quantum confinement effect in QDSSC, 2) multiple excitation production (MEG) of QDs, 3) production methods of QDs and 4) nanocrystalline photoelectrodes for solar cells. In addition, proposals are made for research on future QDSSCs. Although the QDSSC's effectiveness is still low, I believe there will be significant breakthroughs in the development of QDSSCs in the future.

**Keywords:** Multiple exciton generation (MEG) effect, quantum sensitized solar cells (QDSSCs), quantum dots (QDs), quantum confinement

## Kuantum Nokta Tabanlı Güneş Pilleri (QDSSCs) için Yarıiletken Kuantum Noktalarının İncelenmesi

**Özet:** Yarı iletken kuantum noktaları (QD'ler) son zamanlarda çok yönlü optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı güneş enerjisi dönüşümü için bir malzeme olarak büyük ilgi görmektedir. QD tabanlı güneş pilleri (QDSSCs), yeni nesil güneş pilleri için umut verici gelişmeler gösteren gelişen yarıiletken QD güneş pillerinden biridir. Bu çalışmada, 1) QDSSC'lerde kuantum sınırlandırma etkisi, 2) QD'lerin çoklu eksitasyon üretimi (MEG), 3) QD'lerin üretim yöntemleri ve 4) güneş pilleri için nanokristalli fotoelektrodlar gibi konular üzerinde durulmuştur. Ayrıca, gelecekteki QDSSC'ler üzerine yapılacak araştırmalar için önerilerde bulunmaktadır. QDSSC'lerin etkinliği halen düşük olmakla birlikte, ileride QDSSC'lerin geliştirilmesinde önemli atılımlar olacağı kanaatindeyim.

**AnahtarKelimeler:** Çoklu eksiton üretimi (MEG) etkisi, Kuantum nokta tabanlı güneş pilleri (QDSSCs), kuantum noktaları (QDs), kuantum sınırlandırma

### 1. GİRİŞ

Dünyanın dört yanındaki bilim insanları fosil yakıtların yerini alabilecek sürdürülebilir enerji kaynaklarından biri olan düşük maliyetli ve yüksek performanslı güneş pilleri üzerinde çalışmalar yapmaya başlamışlardır [1]. Geleneksel fotovoltaik cihazlardan biri olan p-n eklemli silikon kristalli güneş pilleri hem kurulum hem de üretim açısından yüksek maliyette oldukları için

bilim dünyası ekonomik olarak düşük maliyetlerle yüksek verimler veren yeni nesil güneş pilleri üzerine yoğunlaşmıştır. Son zamanlarda yarıiletken kuantum nokta tabanlı güneş pilleri (QDSSCs) maliyet açısından büyük ilgi görmüş ve yeni nesil güneş pilleri için umut verici gelişmeler göstermiştir [2,4].

QDSSCs'ler, ilk kez 1991 yılından O'Regan ve Gratzel tarafından yapılan deneyler sonucunda

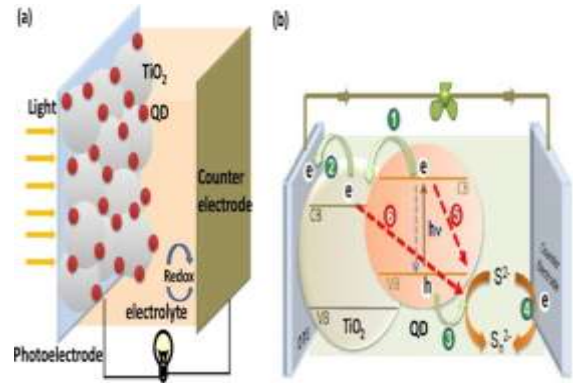
\* Corresponding author. Email address: [sabithoroz@siirt.edu.tr](mailto:sabithoroz@siirt.edu.tr)

ortaya çıkan boya tabanlı güneş pilleri (DSSCs)'nin türevi olarak görülebilir [5]. DSSCs'de yaygın olarak rutenyum polipiridin kompleksinin organik boyaları duyarlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Görünür bölgedeki ışık hasatını arttırmak için yüksek performanslı duyarlaştırıcıların geliştirilmesine çaba gösterilmiştir [6,7]. Güneş ışığı spektrumlarındaki bütün fotonları emmek için bir duyarlaştırıcı olarak ideal bir organik boyanın elde edilmesi her zaman zor olmuştur. Bu nedenle CdS [8], CdSe [9], PbS [10] ve InAs [11] gibi dar bant aralıklı yarıiletken kuantum noktaları (QDs), mevcut olan organik boyalar yerine duyarlaştırıcı olarak kullanılmıştır [12,14]. Bu QD'lerin en temel özellikleri; 1-) boyuta bağlı olarak ayarlanabilir bant aralığı 2-) daha yüksek sönüm katsayısı 3-) su ve oksijene karşı daha yüksek kararlılık 4) bir foton emme ile çoklu eksiton üretimi (MEG) [15,17]. QD'lerin MEG etkisi açısından, teorik olarak QDSSCs'lerin fotovoltaik dönüşüm verimliliği % 42'ye ulaşmıştır. Bu verimlilik, Shockley-Queisser sınırına göre yarıiletkenler için elde edilmiş olan %31 oranından çok daha yüksektir [18].

Şekil 1 (a) geniş bant aralıklı bir mezo-gözenekli oksit film, QD'ler, bir elektrolit ve karşı elektrottan oluşan bir QDSSC'nin hücre yapısını göstermektedir. Çalışma sırasında, fotonlar QD'ler tarafından yakalanır ve bunlar nanokristalli oksit ve QD'ler arasındaki ara yüzeyde elektron-delik çiftleri oluşturur. Şekil 1 (b),  $S^{2-}/S^{2+}$ 'nin redoks çifti olarak kullanıldığı bir QDSSC'de foto kaynaklı yük transfer süreçlerini göstermektedir [4]. Bu süreçler;

1. Uyarılmış bir QD'den  $TiO_2$  üzerine yük enjeksiyonu,
2. Elektronların elektrot yüzeyine taşınması,
3. Redoks çiftine delik aktarımı,
4. Redoks çiftinin yenilenmesi,
5. QD'den elektronların ve redoks çiftinin oksitlenmiş formunun rekombinasyonu
6.  $TiO_2$ 'den elektronların ve oksitlenmiş redoks çiftinin ara yüzey rekombinasyonu

QD ve  $TiO_2$  arasındaki elektron transferinin,  $10^{10}$ - $10^{11} s^{-1}$  düzeyinde bir hız sabitine sahip olduğu ve bu değerlerin delik transferinden ( $10^7$ - $10^9 s^{-1}$ ) yüksek olduğu Kamat ve arkadaşları [19] tarafından rapor edilmiştir. Bununla birlikte, mezo gözenekli  $TiO_2$  filmindeki elektron taşınımı, elektron ve delik transferlerinden daha yavaştır. Bu nedenle, rekombinasyon kayıpları genel verimliliğin sınırlanmasında önemli bir rol oynamaktadır.



Şekil 1. (a) Bir kuantum nokta tabanlı güneş pilinin yapısının şematik gösterimi (b) Işığa dayalı yük transfer işlemlerinin şematik gösterimi [4].

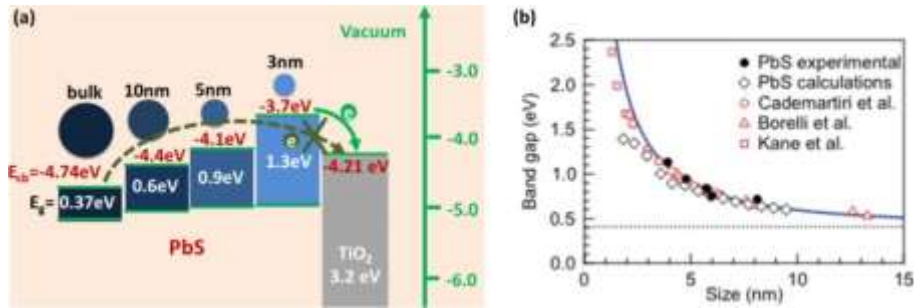
### QDSSCs'ler için Kuantum Sınırlama Etkisi

QD'ler, eksitonun Bohr yarıçapıyla karşılaştırılabilen boyutlara sahip olan son derece küçük yarı iletken nanokristallerdir [20]. Çoğu yarı iletken için, bir eksitonun Bohr yarıçapı 1-10 nm aralığındadır: örneğin, Si için 4.2 nm, CdS için 3.1 nm, CdSe için 6.1 nm ve ZnO için 2.2 nm'dir. Bununla birlikte, eksitonun Bohr yarıçapı bazı yarı iletkenler için çok büyük olabilmektedir. Örneğin; PbS için 20.4 nm, PbSe için 46 nm ve InSb için 67.5 nm'dir. Boyut etkisinden dolayı, QD'lerdeki elektronların davranışı, ilgili yığın materyalindeki davranıştan farklıdır ve bu durum kuantum sınırlama etkisi olarak adlandırılır. Eksitonik Bohr yarıçapı büyük olan yarıiletken QD'lerde bu etki şiddetli bir şekilde görülür. Kuantum sınırlama etkisi nedeniyle, QD'nin bant boşluğu enerjisi, ( $E_g$ ) parçacık boyutunun azalmasıyla birlikte artar [21].  $E_g$ 'nin artması, QD tarafından emilmek için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulacağı anlamına gelmektedir.

Böylece, QD'nin optik absorpsiyon dalga boyları aralığı, QD'nin boyutunu kontrol ederek ayarlanabilir. Ayarlanabilir  $E_g$ 'ye sahip QD'lerin böyle bir özelliği, tam renkli görüntüler için ışık yayan diyotlarda (LED) ve istenen dalga boylarında optik absorpsiyon oluşturulması için QDSSCs'de kullanılmıştır [22, 23].

Lee ve arkadaşları [24] tarafından kuantum sınırlandırma etkisi ile parçacık boyutu azaltılarak QD'lerin iletim bandı enerji ( $E_{cb}$ ) seviyesini yukarı çekilebileceğini ve bu durumun güneş enerjisi hücreleri için çok önemli olduğu vurgulanmıştır. Şekil 2a'da görüldüğü gibi, yığın

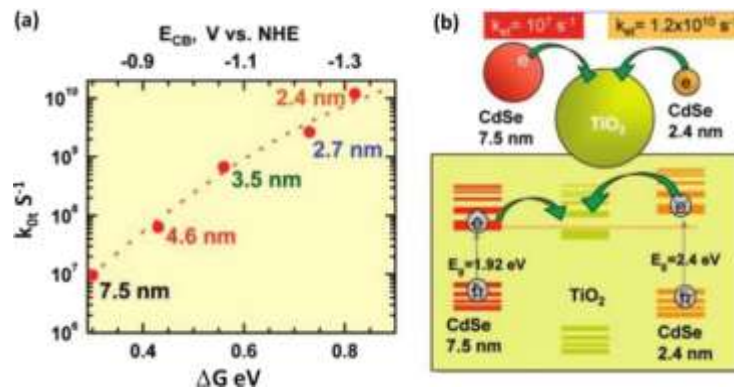
PbS yarıiletkenin  $E_{cb}$ 'si -4.74 eV olup  $TiO_2$  (-4.21 eV)'ninkinden daha düşüktür. Böylelikle PbS'nin iletim bandındaki elektronun  $TiO_2$ 'in iletim bandına transferi zorlaşacaktır. Şekil 2b'de gösterildiği gibi, PbS'nin bant aralığı enerjisi, parçacık boyutu azaltılarak artırılabilir. PbS'nin iletim bandı enerjisi  $TiO_2$ 'nin iletim bandı enerjisiyle eşleştiğinde, fotonlarla eksiton çiftlerinden bölünen elektronlar, PbS'deki iletim bandından  $TiO_2$ 'nin iletim bandına kolayca aktarılabilir. Böylece kuantum sınırlandırma etkisi QDSSCs'lerin oluşturulması için gerekli bir koşul haline gelmektedir.



Şekil 2. (a) Parçacık boyutuna göre PbS'nin enerji seviyelerinin modülasyonunun şematik gösterimi. (b) PbS'ye ait  $E_g$  ve partikül boyutu arasındaki ilişki [21,25].

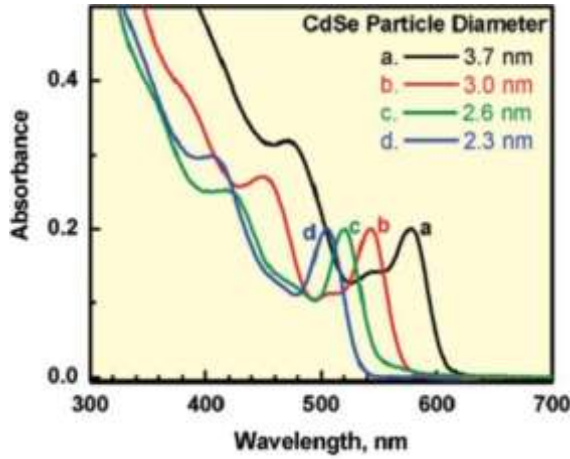
QDSSCs'ler için foto elektrotlu film üzerine adsorbe edilen daha fazla QD'ler elde etmek için daha küçük boyutlu QD'ler tercih edilir. Ayrıca, daha küçük boyutlu QD'ler daha büyük olanlara kıyasla daha yüksek bir elektron enjeksiyon hızına sahiptirler. Şekil 3, iletim bandları arasındaki enerji farkı üzerindeki elektron transfer hızı sabitinin bağımlılığını ve iki farklı boyutlu CdSe

QD'den bir  $TiO_2$  nanopartikülüne elektron transferi prensibini göstermektedir [18]. CdSe- $TiO_2$  sisteminde, QD boyutunun azalması ile elektron transfer oranının arttığı görülmektedir. QD'ler için, bant aralığının artırılmasının, bir foto elektrota elektron enjekte etmek için uygun iletim bant enerjilerine sahip olması beklenebilir.



Şekil 3. (a) İletim bantları arasındaki enerji farkı üzerine elektron transfer hızı sabitinin bağımlılığı. (b) iki farklı boyutlu CdSe kuantum noktasından  $TiO_2$  nanopartikülüne elektron transferi prensibinin şematik gösterimi [18].

Bununla birlikte  $E_g$ 'nin artışı, sadece yüksek enerjili fotonların, QD tarafından absorbe edilebileceğini ve Şekil 4'te gösterildiği gibi bu durumun QD'nin dalga boylarında kaymaya (kısa dalga boylarına doğru) yol açacağını göstermektedir. Çok küçük QD'ler, fotoelektrotlar için optik absorpsiyonun çok düşük olmasına yol açacağından dolayı bu durumun güneş pilleri üzerinde olumsuz etkileri vardır. Bu nedenle, QD'lerin bant enerji yapısını oksit film ile eşleştirmek ve geniş bir optik absorpsiyon dalga boyu elde etmek suretiyle en iyi güneş-elektrik dönüşüm verimliliği elde etmek mümkündür.



Şekil 4. 3.7, 3.0, 2.6 ve 2.3 nm çaplı CdSe kuantum noktalarına ait emilim spektrumları [26].

Tablo 1 QD'lerin ve oksitlerin genellikle QDSSC'ler üretmek üzere seçilen enerji bandı parametrelerini göstermektedir. Güneş pilleri oluşturmak için malzeme seçiminde esaslar şunlardır:

1) Optik absorpsiyon öncelikle aktif malzemeler band aralığı ile belirlenir ve bu nedenle dar ve doğrudan bant boşluklarına sahip malzemeler tercih edilir.

2) Aygıt yapısı, yüklerin güneş hücresi içinde son derece verimli bir şekilde taşınmasına izin verecek şekilde, uygun bir enerji gradyanını oluşturabilecek iyi eşleşen enerji düzeyleri seçerek tasarlanmalıdır [20].

Tablo 1. QDSSC'ler için en yaygın kullanılan materyallerin enerji bandı parametreleri [27-28].

| Yarıiletken malzemeler | Bant aralığı (eV) | İletim bandı (eV) | Valans bandı (eV) |
|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| CdS                    | 2.4               | -3.98             | -6.38             |
| CdSe                   | 1.74              | -4.10             | -5.84             |
| PbS                    | 0.37              | -4.74             | -5.11             |
| PbSe                   | 0.27              | -4.93             | -5.20             |
| ZnS                    | 3.60              | -3.46             | -7.06             |
| ZnSe                   | 2.70              | -3.40             | -6.10             |
| CuInS <sub>2</sub>     | 1.50              | -4.06             | -5.56             |
| TiO <sub>2</sub>       | 3.20              | -4.21             | -7.41             |
| ZnO                    | 3.20              | -4.19             | -7.39             |
| SnO <sub>2</sub>       | 3.50              | -4.50             | -8.00             |

### QDSSC'lerde MEG Etkisi

QD'lerdeki MEG, absorbe edilen fotonlardaki aşırı enerjisi kullanarak QDSSC'lerin güç dönüştürme

verimliliğini arttırmanın başka bir yolu olarak düşünülmüştür. MEG etkisi, bir foton uyarımının sadece bir exciton üretebileceği klasik durumun aksine, bir foton uyarımı ile iki veya daha fazla

elektron-delik çiftinin (eksitons) üretilmesidir. Teorik olarak, MEG etkisi, QD'lerin bant aralığının en az iki katı enerjili bir foton gerektirir. MEG etkisi göz önüne alındığında, bir QDSSC'nin teorik güç dönüştürme verimliliği % 42 olarak tahmin edilmektedir ve bu değer geleneksel tek eklemlili güneş pillerinin sahip olduğu değerden (%31) yüksektir [29]. Semonin ve arkadaşlarının [30] yaptıkları deneysel çalışmada, ZnO ince film üzerine çökelmiş bir PbSe QD tabakasına dayanan bir p-n bağlantılı güneş pilinde, 400 nm'nin altındaki dalga boylarında %100'den daha yüksek bir dış kuantum verimliliğinin elde edilebileceğini göstermişlerdir. Böylece, çoklu eksitons üretmek için yüksek enerjili fotonların kullanılması bir QDSSC'nin operasyonel verimliliğini artırabilir [4].

MEG etkisi, bir yığın (bulk) yarı iletken içinde de görülebilen bir olgudur. Bununla birlikte, fotonların enerjisi için gerekli eşik, QD'lerinkinden çok daha yüksektir. Yarı iletken PbSe için bulk malzemenin eşik enerjisi 1.75eV kadar yüksek iken, PbSe QD için bu değer 0.91eV'dir. QD'lerde kolayca elde edilebilen MEG etkisinin olası sebepleri;

- 1) Elektron-delik ( $e^-h^+$ ) çiftleri korelasyona girer ve bu nedenle serbest taşıyıcılar yerine eksitonlar olarak var olurlar.
- 2) Ayrı elektron durumlarının oluşması nedeniyle sıcak elektron ve delik soğutma hızı yavaşlatılabilir.
- 3) Momentum iyi bir kuantum numarası değildir ve bu nedenle kristal momentumunu muhafaza etme ihtiyacı rahattır.
- 4) Auger süreçleri artan  $e^-h^+$  Coulomb etkileşimi nedeniyle büyük oranda arttırılmıştır. Dolayısıyla, QD'lerde çok sayıda eksiton çiftinin üretimi, bulk yarı iletkenlerle karşılaştırıldığında artırılabilir [29].

MEG etkisi ile QD güneş pillerinin verimliliğinin arttırılması, kısmen büyük bir sorunla karşı karşıya kalabilir. Çünkü MEG etkisinin uyarılması, nispeten yüksek enerjili fotonlara ve yüksek güç yoğunluğuna sahip bir pompa ışığına gereksinim duyar. Güneş enerjisi teknolojileri üzerinde en büyük etkiyi yapmak için, MEG

başlangıcının olabildiğince  $2E_g$ 'ye yakın olmasını sağlayarak MEG verimliliği daha da geliştirilmelidir [31].

### Güneş Pilleri için QD'lerin Üretim Yöntemleri

QD duyarlaştırıcılar iki temelde farklı tekniklerle sentezlenebilir; Yerinde imalat ve önceden sentezlenmiş koloidal QD'lerin eklenmesi [32]. Bu teknikler büyük ölçekli üretimlerde de uygulanabilir. Fakat bunlar, QD'lerin parçacık büyüklüğü dağılımını hassas bir şekilde kontrolünü sağlayamazlar. Kimyasal Banyo Depolama (CBD) ve Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyonu (SILAR) yöntemleri QD hazırlığı için yaygın olarak kullanılır [33].

CBD, bir banyoda QD büyümesi gerçekleştiğinde, QD'leri ve nanopartikül filmleri biriktirmek için nispeten basit bir yöntemdir. Katyonik ve anyonik çözeltiler ayrı olarak hazırlanır ve yavaş reaksiyon için bir banyo çözeltisi oluşturmak üzere bir kap içine yerleştirilir. QD'ler, geniş bant aralıklı yarı iletken yüzeyine belirli bir süre banyo solüsyonuna daldırılarak büyütülür. Böylece, QD birikimi daldırma süresinin değiştirilmesiyle kontrol edilebilir. Bu yöntem, aynı zamanda, istikrarlı verim, sağlam yapılaşma ve iyi tekrarlanabilirlik gibi birçok avantaja sahiptir. Bununla birlikte, QD'lerin büyümesi; biriktirme süresi, çözelti bileşimi, sıcaklık ve mezo gözenekli film özellikleri gibi büyüme koşullarına bağlıdır [34].

SILAR yönteminde katyonik ve anyonik çözeltiler ayrı olarak iki behere yerleştirilir.  $TiO_2$  kaplı elektrot önce katyonik solüsyona batırılır ve daha sonra anodik çözelti içine daldırılır. Her bir daldırma adımı, durulama ve kurutma ile takip edilir. İki aşamalı daldırma prosedürü, tek bir SILAR döngüsü olarak kabul edilir. Büyütülen QD'lerin boyutu daldırma döngü sayısı ile kontrol edilebilir [35]. Senthamselvi ve arkadaşları [36] yaptıkları çalışmada SILAR yönteminin, daha kısa bir işlem süresine ve stokiometri oluşumuna bağlı olarak CBD'den daha iyi bir yaklaşım olduğunu bildirmiştir.

CBD ve SILAR yöntemlerinin yanı sıra QD'ler, çeşitli fonksiyonel gruplara sahip moleküler bağlayıcıları kullanarak da hazırlanabilir. Bu teknikte, QD'ler, merkaptopropiyonik asit,



trioctilfosfin ve trioctilfosfin oksit gibi bağlayıcılar kullanılarak önceden sentezlenir. QD'ler, doğrudan yüzeyde absorpsiyon yoluyla bağlanma molekülleri kullanılmadan büyütülebilir, bu da yüksek düzeyde bir QD toplanmasına neden olabilir. Bu teknik aynı zamanda boyut ve dolayısıyla QD'lerin spektral emilim özelliklerinin hassas bir şekilde kontrol edilmesini sağlar [37, 38]. Bununla birlikte, bu teknikler, sadece QDSSC'lerin imalatında duyarlaştırıcı olarak QD'lerin performansını geliştirmektedir. QD'lerin enerji dönüşüm verimliliğini artırmak için optimizasyon çalışmaları yapılmalıdır.

### Güneş Pilleri için Nanokristal Foto Elektrotlar

Geniş yüzey alanı nedeniyle, geleneksel  $TiO_2$  ve ZnO (geniş band aralıklı yarı iletkenler) gibi gözenekli nanokristalli filmler QD'lerin adsorpsiyonu için QDSSC'lerde kullanılmaktadır. %5'lik gibi yüksek güç dönüştürme verimliliğine sahip  $TiO_2$ , yaygın olarak QDSSC'lerde foto elektrot olarak kullanılmaktadır. Örneğin, Hossain ve arkadaşları [39] yaptıkları deneyde, ışık saçılım katmanlarını içeren CdSe'ye duyarlı  $TiO_2$  güneş pillerinin % 5.21'lik bir güç dönüştürme verimliliğine sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Kamat ve arkadaşları [2]  $TiO_2$  film üzerine büyütülen Mn katkılı CdS-CdSe tabanlı QDSSC'lerin % 5.4'lük bir güç dönüştürme verimliliği elde ettiğini bildirmiştir. Lee ve arkadaşları [40], benzeri görülmemiş derecede yüksek bir % 5.6 güç dönüştürme verimliliğine sahip bir PbS-Hg QD duyarlı  $TiO_2$  güneş pili geliştirmişlerdir.

ZnO,  $TiO_2$ 'ye iyi bir alternatif malzeme olarak kullanılmaktadır. çünkü enerji bandı yapısı ve fiziksel özellikleri  $TiO_2$ 'ye benzemektedir. Ancak,  $TiO_2$ 'ninkinden yaklaşık 4 kat daha fazla bir elektronik hareket kabiliyeti vardır [41, 42]. Buna ek olarak, benzersiz elektronik ve optik özellikler sunan ZnO kullanılarak anizotropik yapılar (nanoteller, nanorodlar ve nanotüpler gibi) oluşturmak kolaydır [43-44]. Dahası, bu nano yapılarla oluşturulmuş bir fotoelektrolit film, QD'lerin dağılımı için yararlıdır [17]. QDSSC'ler için ZnO-nano yapılı fotoelektrotlar son birkaç

yıldır araştırılmaktadır [45, 47]. Bununla birlikte, muhtemelen ZnO'da yüksek yüzey yük rekombinasyonundan dolayı, ZnO tabanlı QDSSC'lerin etkinliği,  $TiO_2$  tabanlı cihazların verimliliğinden daha düşüktür [48, 49]. Yüksek yüzey yük rekombinasyonu, ZnO yüzeyinin birçok kusuruna bağlanabilir. Buna ek olarak, ZnO'nun kimyasal kararlılığı,  $TiO_2$ 'den daha düşüktür [50].

## 2. SONUÇLAR

Son zamanlarda, yarı iletken QD'ler, yüksek absorpsiyon katsayısı, kuantum sınırlaması (ayarlanabilir bant aralığı) ve MEG etkileri nedeniyle güneş enerjisi dönüşümü için ilgi gören malzemeler arasında yer almaktadır. QDSSC'ler, yeni nesil güneş pilleri için umut verici gelişmeler gösteren yarı iletken QD güneş pilleri üretmektedir. Gelecekteki çalışmalar güneş pillerinin performansını aşağıdaki gibi geliştirmeye odaklanmalıdır: 1) kuantum sınırlaması açısından optik absorpsiyon geniş bir dalga boyu aralığına sahip yeni yarı iletken QD'ler tasarlamak; 2) eşik enerjisini azaltarak QD'lerin MEG etkisini arttırmak; 3) daha fazla QD yüklemek ve yük rekombinasyonunu azaltmak için foto elektrot için uygun porozite oluşturmak. Yarı iletken QD'lerin son gelişmeleriyle gelecekteki QDSSC'leri geliştirme konusunda büyük ilerlemeler beklenilmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1]. Tada H., Fujishima M., Kobayashi H. Photodeposition of metal sulfide quantum dots on titanium(IV) dioxide and the applications to solar energy conversion. Chem. Soc. Rev. 2011; 40 (7): 4232-4243.
- [2]. Santra P.K., Kamat P.V. Mn-Doped Quantum Dot Sensitized Solar Cells: A Strategy to Boost Efficiency over 5%. J. Am. Chem. Soc. 2002; 134(5): 2508-2511.
- [3]. Ryu J., Lee S.H., Nam D.H., Park C.B. Rational design and engineering of quantum-dot-sensitized  $TiO_2$  nanotube arrays for artificial photosynthesis. Adv. Mater. 2011; 23(16): 1883-1888.

- [4]. Kamat P.V. Quantum Dot Solar Cells.- *The Next Big Thing* in Photovoltaics. J. Phys. Chem. Lett. 2013; 4 (6): 908-918.
- [5]. Oregan B., Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. Nature. 1991; 353: 737-740.
- [6]. Bomben P.G., Robson K.C.D., Sedach P.A., Berlinguette C.P. On the Viability of Cyclometalated Ru(II) Complexes for Light-Harvesting Applications. Inorg. Chem. 2009; 48 (20): 9631-9643.
- [7]. Zhao H.C., Harney J.P., Huang Y.T., Yum J.H., Nazeeruddin M.K., Gratzel M., et al., Evaluation of a ruthenium oxyquinolate architecture for dye-sensitized solar cells. Inorg. Chem. 2012; 51(1): 1-3.
- [8]. Panigrahi S, Basak D. J Colloid Interface Sci. 2011;364: 10-17.
- [9]. Shen Q., Kobayashi J., Diguna L.J., Toyoda T., Effect of ZnS coating on the photovoltaic properties of CdSe quantum dot-sensitized solar cells. J. Appl. Phys. 2008; 103: 084304.
- [10]. Plass R., Pelet, S., Krueger J., Gratzel M., Bach U. Quantum Dot Sensitization of Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells. J. Phys. Chem. B. 2002; 106 (31): 7578-7580.
- [11]. Yu P., Zhu K., Norman A.G., Ferrere S., Frank A.J., Nozik A.J. Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells Sensitized with InAs Quantum Dots. J. Phys. Chem. B. 2006; 110 (50): 25451-25454.
- [12]. Gonzalez-Pedro V., Xu X., Mora-Sero I., Bisquert J. Modeling high-efficiency quantum dot sensitized solar cells. *ACS Nano*. 2010; 4(10): 5783-5790.
- [13]. Yu X.Y., Liao J.Y., Qiu K.Q., Kuang D.B., Su C.Y. Dynamic study of highly efficient CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cells fabricated by electrodeposition. *ACS Nano*. 2011; 5 (12): 9494-9500.
- [14]. Cheng C.W., Karuturi S.K., Liu L.J., Liu J.P., Li H.X., Su L.T., et al., Quantum-Dot-Sensitized TiO<sub>2</sub> Inverse Opals for Photoelectrochemical Hydrogen Generation. *Small*. 2012; 8 (1): 37-42.
- [15]. Zhu G., Pan L., Xu T., Sun Z.. CdS/CdSe-cosensitized TiO<sub>2</sub> photoanode for quantum-dot-sensitized solar cells by a microwave-assisted chemical bath deposition method. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2011; 3(8): 3146-3151.
- [16]. Lee Y.L., Lo Y.S.. Highly Efficient Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell Based on Co-Sensitization of CdS/CdSe. *Adv. Funct. Mater.* 2009; 19 (4): 604-609.
- [17]. Tian J.J., Gao R., Zhang Q.F., Zhang S.G., Li Y.W., Lan J.L., et al., Enhanced Performance of CdS/CdSe Quantum Dot Cosensitized Solar Cells via Homogeneous Distribution of Quantum Dots in TiO<sub>2</sub> Film. *J. Phys. Chem. C*. 2012; 116 (35): 18655-18662.
- [18]. Kamat P.V. Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters. *J. Phys. Chem. C*. 2008; 112 (48): 18737-18753.
- [19]. Chakrapani V., Baker D., Kamat P.V., Understanding the Role of the Sulfide Redox Couple (S<sup>2-</sup>/S<sub>n</sub><sup>2-</sup>) in Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2001; 123(24): 9607-9615.
- [20]. Zhang Q., Uchaker E., Candelaria S.L., Cao G. Nanomaterials for energy conversion and storage. *Chem. Soc. Rev.* 2013; 42 (7): 3127-3171.
- [21]. Segets D., Lucas J.M., Taylor R.N.K., Scheele M., Zheng H., Alivisatos A.P., et al., Determination of the quantum dot band gap dependence on particle size from optical absorbance and transmission electron microscopy measurements. *ACS Nano*. 2012; 6(10): 9021-9032.
- [22]. Wood V., Bulović V. Colloidal quantum dot light-emitting devices. *Nano Rev.* 2010; 1: 5202.
- [23]. Shibu E., Sonoda A., Tao Z., Feng Q., Furube A., Masuo S., et al. Energy materials: supramolecular nanoparticles for solar energy harvesting. *Nano Rev.* 2013; 4: 2107.
- [24]. Lee J.R.I., Meulenberg R.W., Hanif K.M., Mattoussi H., Klepeis J.E., Terminello L.J., et al., Experimental Observation of

- Quantum Confinement in the Conduction Band of CdSe Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* 2007; 98: 146803.
- [25]. Moreels I., Lambert K., Smeets D., De Muynck D., Nollet T., Martins J.C., et al., Size-dependent optical properties of colloidal PbS quantum dots. *Acs Nano.* 2009; 3, 3023-3030.
- [26]. Kongkanand A., Tvrđy K., Takechi K., Kuno M., Kamat P.V. Quantum Dot Solar Cells. Tuning Photoresponse through Size and Shape Control of CdSe-TiO<sub>2</sub> Architecture. *J. Am. Chem Soc.* 2008; 130: 4007-4015.
- [27]. Xu Y., Schoonen M.A.A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *Am. Mineral.* 2000; 85: 543-556.
- [28]. Kim .S.H., Markovich G., Rezvani S., Choi S.H., Wang K.L., Heath J.R. Tunnel diodes fabricated from CdSe nanocrystal monolayers. *Appl. Phys. Lett.* 1999; 74: 317-319.
- [29]. Nozik, A.J. Nanoscience and nanostructures for photovoltaics and solar fuels. *Nano Lett.* 2010; 10 (8): 2735-2741.
- [30]. Semonin O.E., Luther J.M., Choi S., Chen H.Y., Gao J., Nozik A.J., et al. Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100% via MEG in a quantum dot solar cell. *Science* 2011; 334 (6062): 1530-1533.
- [31]. Beard M.C. Multiple Exciton Generation in Semiconductor Quantum Dots. *J. Phys. Chem. Lett.* 2011; 2 (11): 1282-1288.
- [32]. Emin S., Singh S.P., Han L., Satoh N., Islam A. Colloidal quantum dot solar cells. *Sol. Energy* 2011; 85 (6): 1264-1282.
- [33]. Halim M.A. Harnessing Sun's Energy with Quantum Dots Based Next Generation Solar Cell. *Nanomaterials* 2013; 3 (1): 22-47.
- [34]. Choi Y., Seol M., Kim W., Yong K., Chemical Bath Deposition of Stoichiometric CdSe Quantum Dots for Efficient Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell Application. *J. Phys. Chem. C* 2014; 118 (11): 5664-5670.
- [35]. Hu Y., Wang B., Zhang J., Wang T., Liu R., Zhang J., et al. Synthesis and photoelectrochemical response of CdS quantum dot-sensitized TiO<sub>2</sub> nanorod array photoelectrodes. *Nanoscale Res. Lett.* 2013; 8 (1): 222.
- [36]. Senthamilselvi V., Saravanakumar K., Begum N.J., Anandhi R., Ravichandran A.T., Sakthivel B., et al. Photovoltaic properties of nanocrystalline CdS films deposited by SILAR and CBD techniques-a comparative study. *J. Mater. Sci: Mater. Electron* 2012; 23(1): 302-308.
- [37]. Gimenez S., Mora-Sero I., Macor L., Guijarro N., Lana-Villarreal T., Go'mez R., et al. Improving the performance of colloidal quantum-dot-sensitized solar cells. *Nanotechnol.* 2009; 20: 295204.
- [38]. Guijarro N., Lana-Villarreal T., Mora-Sero I., Bisquert J., Go'mez R. CdSe Quantum Dot-Sensitized TiO<sub>2</sub> Electrodes: Effect of Quantum Dot Coverage and Mode of Attachment. *J. Phys. Chem. C* 2009; 113 (10): 4208-4214.
- [39]. Hossain M.A., James R.J., Shen C., Jia P.H., Koh Z.Y., Mathews N., et al., 2012. CdSe-sensitized mesoscopic TiO<sub>2</sub> solar cells exhibiting >5% efficiency: redundancy of CdS buffer layer. *J. Mater. Chem.* 2012; 22 (32): 16235-16242.
- [40]. Lee J.W., Son D.Y., Ahn T.K., Shin H.W., Kim I.Y., Hwang S.J., et al. Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell with Unprecedentedly High Photocurrent. *Sci. Rep.* 2013; 3: 1050.
- [41]. Zhang Q.F., Cao G.Z. Hierarchically structured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.* 2011; 21 (19): 6769-6774.
- [42]. Zhang Q.F., Chou T.R., Russo B., Jenekhe S.A., Cao G.Z. Aggregation of ZnO nanocrystallites for high conversion efficiency in dye-sensitized solar cells. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 2008; 47(13): 2402-2406.
- [43]. Zhang Q.F., Dandeneau C.S., Zhou X.Y., Cao G.Z. ZnO nanostructures for dye-



- sensitized solar cells. *Adv. Mater.* 2009; 21: 4087-108.
- [44]. Zhang Q.F., Yodyingyong S., Xi J.T., Myers D., Cao G.Z. Oxide nanowires for solar cell applications. *Nanoscale* 2012; 4 (5): 1436-1445.
- [45]. Seol M., Ramasamy E., Lee J., Yong K. Highly Efficient and Durable Quantum Dot Sensitized ZnO Nanowire Solar Cell Using Noble-Metal-Free Counter Electrode. *J. Phys. Chem. C.* 2011; 115: (44), 22018-22024.
- [46]. Yao C.Z., Wei B.H., Meng L.X., Li H., Gong Q.J., Sun H., et al. Controllable electrochemical synthesis and photovoltaic performance of ZnO/CdS core-shell nanorod arrays on fluorine-doped tin oxide. *J. Power Sources* 2012; 207: 222-228.
- [47]. Bora T., Kyaw H.H., Dutta J. Zinc oxide-zinc stannate core-shell nanorod arrays for CdS quantum dot sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* 2012; 68: 141-145.
- [48]. Tian J.J., Zhang Q.F., Zhang L.L., Gao R., Shen L.F., Zhang S.G., et al. ZnO/TiO<sub>2</sub> nanocable structured photoelectrodes for CdS/CdSe quantum dot co-sensitized solar cells. *Nanoscale* 2013; 5 (3): 936-943.
- [49]. Tian J.J., Zhang Q.F., Zhang L.L., Gao R., Shen L.F., Zhang S.G., et al. Energy materials: core/shell structural photoelectrodes assembled with quantum dots for solar cells. *Nano Rev.* 2013; 4: 21080.
- [50]. Irannejad A., Janghorban K., Tan O.K., Huang H., Lim C.K., Tan P.Y., et al. Effect of the TiO<sub>2</sub> shell thickness on the dye-sensitized solar cells with ZnO-TiO<sub>2</sub> core-shell nanorod electrodes. *Electrochim. Acta* 2011; 58: 19-24.