



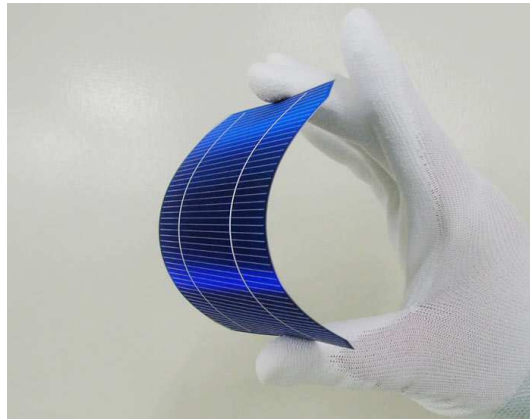
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«ΗΛΙΑΚΑ ΚΕΛΙΑ ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΒΑΝΤΙΚΕΣ ΤΕΛΕΙΕΣ
ΜΕΡΟΣ Α (ΜΕ ΕΜΦΑΣΗ ΣΤΗ ΔΟΜΗ, ΦΥΣΗ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ
ΚΒΑΝΤΙΚΩΝ ΤΕΛΕΙΩΝ)»



ΔΡΙΒΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗ ΧΑΪΔΩ – ΣΤΕΦΑΝΙΑ

ΑΘΗΝΑ 2014

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στον Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Οφείλω να αναγνωρίσω την προσφορά όλων όσων συνέβαλλαν στην εργασία αυτή και κυρίως την καθηγήτρια Ε.Μ.Π. κα Καραγιάννη Χάιδω-Στεφανία για την ανάθεση του θέματος αλλά και την καθοδήγηση και υποστήριξη της καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης, όπως και την Διδακτορικό Γκίβαλου Λήδα για την πολύτιμη συμβολή. Ευχαριστώ επίσης τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής, την καθηγήτρια Ε.Μ.Π κα Μαρία Κουή και τον επίκουρο καθηγητή Ε.Μ.Π. κο Καραντώνη Αντώνη για το ενδιαφέρον που έδειξαν για το θέμα που μας ανατέθηκε, καθώς και για την προσοχή τους. Τέλος, ευχαριστώ όλους τους ανθρώπους που με στήριξαν με την υπομονή τους και κυρίως την οικογένειά μου στην οποία αφιερώνω αυτή την εργασία.

“If quantum mechanics hasn't profoundly shocked you, you haven't understood it yet.”

Niels Bohr

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή
2. Οι κβαντικές τελείες ως ευαισθητοποιητές
 - 2.1 Ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες
 - 2.2 Ιδιότητες που εξαρτώνται από το μέγεθος και το σχήμα της κβαντικής τελείας.
 - 2.2.1 Παραγωγή πολλαπλών εξιτονίων
 - 2.2.2 Νόθευση των QDs
 - 2.2.3 Η επίδραση της δομής των κβαντικών τελειών στις φωτοφυσικές ιδιότητες και την απόδοση των QDSSCs
 - 2.3 Επικαλύψεις κβαντικών τελειών
 - 2.4 Ηλιακά κελιά πολλαπλών κόμβων
 - 2.4.1 Συν-ευαισθητοποίηση
 - 2.4.2 Διαδοχικά στρώματα QDs
 - 2.5 Εκ των υστέρων επεξεργασία
 - 2.5.1 Ανόπτηση
 - 2.5.2 Εκ των υστέρων επεξεργασία παθητικοποίησης
 - 2.6 Οι προοπτικές των QDs στα ηλιακά κελιά
3. Μέθοδοι εναπόθεσης κβαντικών τελειών
 - 3.1 Χημικό Λουτρό Απόθεσης
 - 3.2 Η μέθοδος SILAR (Successive Ionic Layer Absorption and Reaction / Διαδοχικής Ρόφησης και Αντίδρασης Ιοντικών Στρωμάτων)
 - 3.3 Μια κατάλληλη μέθοδος in-situ απόθεσης
 - 3.4 στην επιφάνεια ex-situ ή in-situ με συνδεδετικά μόρια
 - 3.5 Άλλες μέθοδοι
4. Επίλογος
- Βιβλιογραφία

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Για περιβαλλοντολογικούς και οικονομικούς λόγους, η ανεξάντλητη πηγή ενέργειας του ήλιου, τείνει χρόνο με το χρόνο να αντικαθιστά τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα στην παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Την τελευταία εικοσαετία, λόγω της υψηλής θεωρητικής τους απόδοσης τα ηλιακά κελιά ημιαγωγών έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και σε συνδυασμό με την ανάπτυξη της κβαντικής μηχανικής, η ευαισθητοποίηση τους με κβαντικές τελείες δείχνει ότι θα είναι το μέλλον στην μετατροπή ηλιακού φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια. Άλλωστε οι πειραματικές αποδόσεις που ξεκίνησαν περίπου το 2002 με τιμές μικρότερες του 1% έχουν πλέον ξεπεράσει το 8,5%. Η εργασία αυτή είναι μια ανασκόπηση της τελευταίας δεκαετίας στις τεχνικές βελτιστοποίησης απόδοσης μετατροπής των ηλιακών κελιών ημιαγωγών ευαισθητοποιημένων με κβαντικές τελείες, εστιάζοντας στις κβαντικές τελείες ημιαγωγών ως ευαισθητοποιητές και τους τρόπους εναπόθεσής τους στο πορώδες των ημιαγωγών ευρέους χάσματος.

ABSTRACT

For environmental and economical reasons, the endless solar energy, tends to gradually replace the conventional fossil fuels in electric power generation. The last 20 years, semiconductor solar cells, due to their high theoretical efficiency, have attracted the interest of the research community and with respect to quantum engineering progress, sensitizing them with quantum dots seems to be the future in sunlight to electric power conversion. Besides, their experimental efficiency, started below 1% at around 2002, has nowadays overcome 8.5%. This work is a review of the last decade's techniques of improvement on quantum dots semiconductor solar cell's efficiency, focusing on quantum dots as sensitizers and methods of deposition on wide bang gap semiconductors.

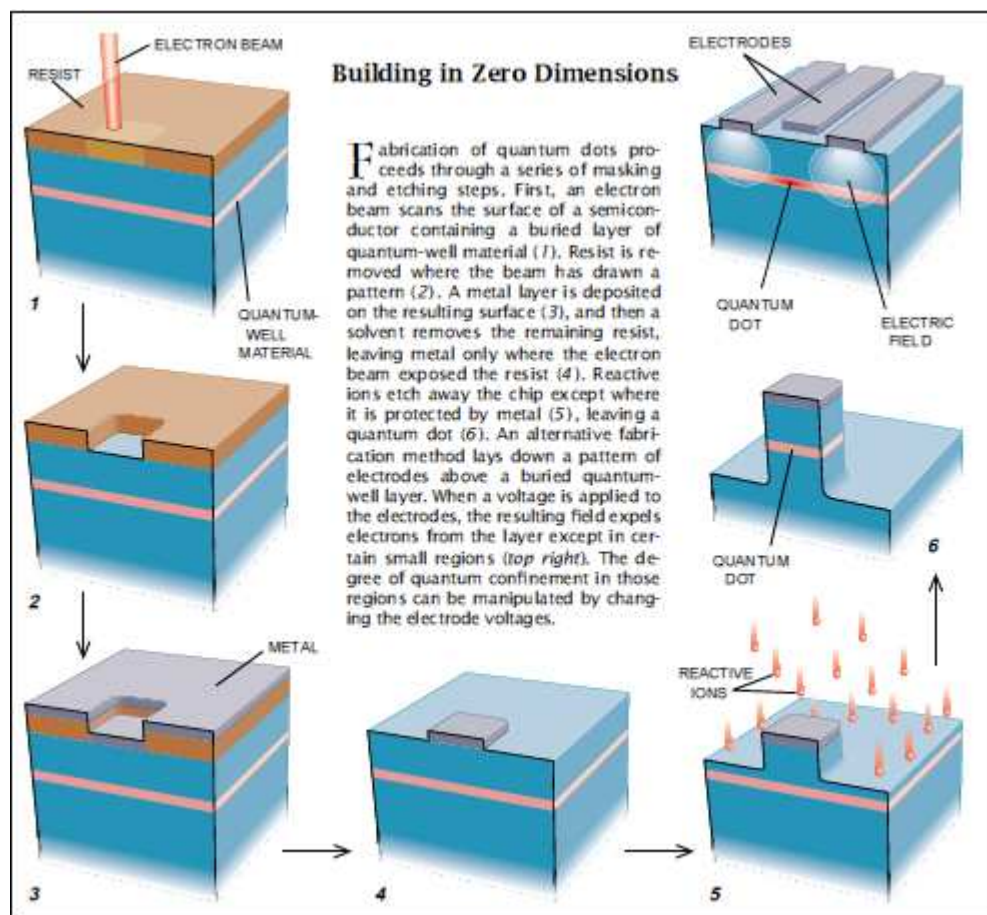
1. Εισαγωγή

Ενώ η ενέργεια του μέλλοντος θα προέρχεται από όλες τις προαναφερθείσες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, εντούτοις από αυτές μόνο ο ήλιος είναι σε θέση να παρέχει στον πλανήτη μας περίπου 10.000 φορές περισσότερη ποσότητα ενέργειας από την ημερησίως απαιτούμενη παγκοσμίως ενέργεια. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο οι επιστήμονες έστρεψαν την προσοχή τους στο να ερευνήσουν τρόπους συλλογής και μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε αξιοποιήσιμες μορφές ενέργειας. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι αν μόνο 1% της έκτασης της γης καλυφθεί με φωτοβολταϊκές επιφάνειες απόδοσης 10%, θα καλύπτονταν στο διπλάσιο οι παγκόσμιες ετήσιες ενεργειακές ανάγκες. Η ηλιακή ενέργεια μπορεί να μετατραπεί σε θερμότητα, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα για την παροχή ζεστού νερού. Οι μεγαλύτερες θερμοκρασίες μπορούν να επιτευχθούν από οπτικά στοιχεία σαν καθρέπτες και φακοί, κάτι το οποίο παρέχει την δυνατότητα λειτουργίας μιας ατμομηχανής και με αυτό τον τρόπο να μετατρέψει την θερμότητα σε κινητική ενέργεια και αποτελεσματικά σε ηλεκτρική ενέργεια. Ο πιο άμεσος τρόπος για την μετατροπή του ηλιακού φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια είναι μέσω της χρήσης του **Φωτοβολταϊκού Κελιού**. [1]

Η πρώτη κβαντική δομή που κατασκευάστηκε και μελετήθηκε ήταν το κβαντικό πηγάδι (Quantum well, QW), το οποίο συνιστά ένα πολύ λεπτό στρώμα (περίπου 10 nm πάχος) ενός ημιαγωγού, ανάμεσα σε ένα “σάντουιτς” από πολύ παχύτερες περιοχές μόνωσης. Όταν το στρώμα του ημιαγωγού απορροφά ένα φωτόνιο και προωθεί ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργείται ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής. Στην κάθετη στο στρώμα αυτό διεύθυνση (διεύθυνση z) οι φορείς (ηλεκτρόνια και οπές) διαμένουν σε ένα πηγάδι δυναμικού. Όταν το πάχος του στρώματος είναι συγκρίσιμο με τα χαρακτηριστικά μήκη των ηλεκτρονίων και των οπών, οι κυματοσυναρτήσεις φορέα κβαντώνονται στην διεύθυνση z. Στις δύο άλλες διευθύνσεις οι φορείς δεν περιορίζονται. Ως αποτέλεσμα, τα QW συχνά καλούνται και υλικά δύο διευθύνσεων. Οι κβαντικές τελείες (Quantum Dots, QDs) είναι το αδιάστατο ανάλογο του QW. Με άλλα λόγια, η QD είναι ένας κρυσταλλικός ημιαγωγός με μέγεθος μετρήσιμο στην νανοκλίμακα, ο οποίος περιορίζει το ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής και στις τρεις διαστάσεις. [2]

Η πρώτη ένδειξη πως μία μηδενικών διαστάσεων κβαντική παρεμπόδιση είναι δυνατή ήρθε στις αρχές της δεκαετίας του 1980, όταν ο Α. Ι. Ekimov και οι συνεργάτες του στο Ioffe Physical-Technical Institute στην Αγία Πετρούπολη παρατήρησαν ασυνήθιστα οπτικά φάσματα από δείγματα γυαλιού που περιείχαν ημιαγωγούς σουλφιδίου του καδμίου ή σεληνιδίου του καδμίου. Τα δείγματα είχαν εκτεθεί σε υψηλή θερμοκρασία.

Ο Ekimov πρότεινε με δισταγμό ότι η θέρμανση είχε προκαλέσει την καθίζηση νανοκρυστάλλων των ημιαγωγών στο γυαλί και πως η ύπαρξη κβαντωμένων ηλεκτρονίων στους κρυστάλλους αυτούς προκάλεσε την ασυνήθιστη αυτή οπτική συμπεριφορά. Η υπόθεση του Ekimov τελικά ήταν σωστή, όμως χρειάστηκαν αρκετά χρόνια μελέτης των ομάδων στις Corning Glass, IBM, City College of New York και άλλων, να καταλήξουν στην σωστή τεχνική προετοιμασίας του γυαλιού και στο να επιδείξουν πειστικά την κβαντική παρεμπόδιση. Εν τω μεταξύ ο Louis E. Brus και οι συνάδελφοί του στα εργαστήρια της Bell, κατασκεύασαν κolloειδή αιωρήματα νανοκρυστάλλων με καθίζηση διαλυμάτων που περιείχαν τα στοιχεία που αποτελούν τους ημιαγωγούς. Αργότερα, το 1987, ο Mark A. Reed και οι συνεργάτες του κατασκεύασαν τις πρώτες λιθογραφικές κβαντικές τελείες. Το Σχήμα 1 είναι το εικονόγραμμα του Mark A. Reed που απεικονίζει την πρόιμη αυτή δημιουργία.



Σχήμα 1. Κατασκευή QD από τον Mark A. Reed. [3]

Οι κβαντικές τελείες, ή αλλιώς νανοκρύσταλλοι ημιαγωγών, είναι μικροσκοπικά κρυσταλλικά σωματίδια που παρουσιάζουν οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες που εξαρτώνται από το μέγεθός τους. Με διαστάσεις μεταξύ 1 και 100 nm, οι νανοκρύσταλλοι αυτοί γεφυρώνουν το κενό μεταξύ μικρών μορίων και μεγάλων κρυστάλλων, εκδηλώνοντας διακριτές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις, που παραπέμπουν σε μεμονωμένα άτομα και μόρια, όπως επίσης επιτρέπουν την αξιοποίηση των χρήσιμων ιδιοτήτων των κρυσταλλικών υλικών. Όπως προαναφέρθηκε, για τις πρώτες μελέτες νανοκρυσταλλικών ημιαγωγών χρησιμοποιήθηκαν σωματίδια ενσωματωμένα σε γυάλινες μήτρες, παρόμοια με γυαλιά που περιέχουν χρωστικές-κρυσταλλικούς ημιαγωγούς. Σήμερα, οι χρωστικές αυτές παρασκευάζονται ως κολλοειδή αιωρήματα σε διαλύματα ή σαν επιταξιακές δομές που καλλιεργούνται πάνω σε στερεά κρυσταλλικά υποστρώματα. Οι επιταξιακοί νανοκρύσταλλοι μπορούν να παρασκευαστούν κατ' επανάληψη σε μια πλειάδα σχημάτων και μεγεθών, σε τακτικά πρότυπα και να ενσωματωθούν απευθείας σε οπτικοηλεκτρικές συσκευές. Βέβαια, οι τεχνικές φάσης διαλύματος παρέχουν άριστο έλεγχο του μεγέθους, της μονοδιασποράς και του σχήματος, τα οποία δίνουν στην QD μερικές μοναδικές ιδιότητες.[4] Μερικές από αυτές τις ιδιότητες είναι η μεταβλητότητα των ενεργειακών χασμέτων, η δυνατότητα παραγωγής πολλαπλών εξιτονίων, η φωτοσταθερότητα, η αδρανοποίηση του κελύφους, υψηλό συντελεστή απορρόφησης, ο οποίος είναι γνωστό ότι μειώνει το ρύμα σκότους και χαμηλό κόστος.[5]

Τα μοναδικά αυτά χαρακτηριστικά καθιστούν τις QD ιδιαίτερες σημαντικές σε διάφορες εξειδικευμένες εφαρμογές, όπως τα diode laser, ενισχυτές και βιολογικούς αισθητήρες. Όσο για τα ηλιακά κελιά οι ερευνητές έχουν πειραματιστεί κατακαιρούς με διάφορα υλικά, όπως τα InP, InGa, Ag₂S, Bi₂S₃, Sb₂S₃, CuInX₂, CuGaX₂, AgInX₂, AgGaX₂, (X = S, Se) και άλλα στοιχεία που περιέχουν ημιαγωγούς.[6]

2. Οι κβαντικές τελείες ως ευαισθητοποιητές

2.1 Ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες

Η χρήση κβαντικών δομών ως ευαισθητοποιητές σε ηλιακά κελιά πρωτοεμφανίστηκε το 1990, όταν οι Barnham και Duggan διατύπωσαν ότι, τα ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικά πηγάδια (quantum well solar cells, QWSCs) έκαναν εμφανές ότι ήταν ο τρόπος ενίσχυσης της απόδοσης των ηλιακών κελιών έναντι των συμβατικών κελιών. Ένα QWSC αποτελείται από έναν κόμβο $p-i-n$ κατασκευασμένο από έναν ημιαγωγό με υψηλή ζώνη αγωγιμότητας ανάμεσα σε λεπτά στρώματα ημιαγωγού με χαμηλότερη ζώνη αγωγιμότητας καλλιεργημένο επιταξιακά στην ενδογενή περιοχή. Η πρόθεση είναι η τάση ανοιχτού κυκλώματος να ελέγχεται από το κρυσταλλικό μέταλλο, καλούμενο και ως φράγμα (barriers), ενώ τα τμήματα υλικού χαμηλότερου ενεργειακού κενού, καλούμενα και ως 'πηγάδια', να απορροφούν τα φωτόνια, αυξάνοντας το ρεύμα βραχυκυκλώματος άρα και την απόδοση. Τα στρώματα του πηγαδιού είναι τόσο λεπτά που για να περιγραφούν χρειάζεται η κβαντική μηχανική, εξ' ου και ηλιακά κελιά 'κβαντικού πηγαδιού'. Την περίοδο αυτή, τα κβαντικά ηλιακά κελιά υπήρχαν μόνο σαν μια προοπτική προς εξερεύνηση αφού έναν χρόνο αργότερα, το 1991, οι O'Regan και Gratzel πρώτοι κατασκεύασαν ηλιακό κελί TiO_2 ευαισθητοποιημένο με χρωστική το οποίο ξεπερνούσε το 7% σε απόδοση και την ίδια στιγμή τα ηλιακά κελιά άμορφης σιλικόνης ήταν ήδη σε βιομηχανική παραγωγή. Αλλά υπάρχει καλός λόγος που η επιστημονική κοινότητα σπατάλησε χρόνο και χρήμα στην θεωρία ενός ηλιακού κελιού ευαισθητοποιημένου ημιαγωγού.[1][2]

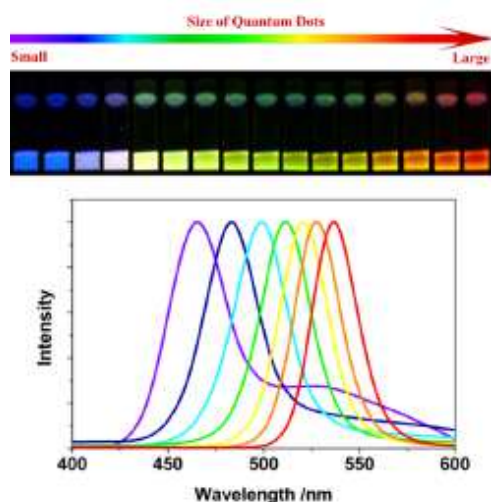
Η ευρύτερη ιδέα χρήσης ημιαγωγών κόμβου $p-n$ για την μετατροπή φωτός σε ηλεκτρικό ρεύμα ήρθε το 1941 από τον Russel Ohl των Bell Laboratories. Οι κόμβοι αυτοί σχηματίζονταν φυσικά στο πυρίτιο όταν υγροποιούνταν με αργή τήξη. Η εξερεύνηση των ιδιοτήτων τους οδήγησε στην κατανόηση του ρόλου των πρόσθετων τύπου p - και n - στον έλεγχο των ιδιοτήτων των ημιαγωγών και ως εκ τούτου σε μια 'μικροηλεκτρονική επανάσταση'.[3] Το άμορφο πυρίτιο σταδιακά αντικαταστάθηκε από διάφορες δομές πυριτίου καταλήγοντας στο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο, το οποίο χρησιμοποιείται στα περισσότερα φωτοβολταϊκά που κατασκευάζονται και πωλούνται το 2014.[4]

Μέχρι και το 1961, οι ερευνητές έδιναν μεγάλη προοπτική στα ηλιακά κελιά βασισμένα σε πυρίτιο κόμβου $p-n$, όταν οι Shockley και Queisser εξέδωσαν μία ανάλυση η οποία οριοθέτησε την απόδοση των κόμβων $p-n$, ασχέτως με την όποια βελτίωση μπορούσε να γίνει στην ποιότητα των υλικών ή την σχεδίαση των συσκευών. Η ανάλυση επισημαίνει πως κάθε συσκευή που απορροφά φως θα πρέπει και να εκπέμπει φως.

Στην ουσία, η εκπομπή φωτός πάνω από το χάσμα ζώνης στους υψηλής ποιότητας κόμβους p-n μπορεί να θεωρηθεί ως ακτινοβολία black-body Planckian, ενισχυμένη από έναν εκθετικό παράγοντα που εξαρτάται από την τάση της διόδου, όπως συμπεράναν από το παρακάτω επιχείρημα. Μια δίοδος με μηδενική τάση σε θερμική ισορροπία είναι σε ισορροπία με ακτινοβολία black-body στην θερμοκρασία της. Για κάθε μήκος κύματος πάνω από το χάσμα ζώνης, η δίοδος απορροφά ένα κλάσμα από την incident ακτινοβολία black-body που προέρχεται από την απορρόφηση του φάσματος και εκπέμπει το ίδιο κλάσμα, σύμφωνα με τον νόμο του Kirchhof. Η φυσική πηγή αυτής της ακτινοβολίας υπερχάσματος ζώνης εκπομπής είναι κυρίως του μεταξύ ζωνών ανασυνδιασμού ακτινοβολίας με την δίοδο. Το περισσότερο φως που εκπέμπεται λόγω αυτού του ανασυνδιασμού αναρροφάται, απορρίπτεται εσωτερικά της διόδου και ούτω καθεξής, με μόνο ένα κλάσμα του να φτάνει τελικά το εξωτερικό μέρος, ισορροπώντας το εισερχόμενο. Αν λοιπόν τώρα εφαρμοστεί τάση στην υψηλής ποιότητας δίοδο, η παραγόμενη συγκέντρωση ηλεκτρονίων και οπών θα αυξηθεί εκθετικά σε όλη την έκταση της διόδου. Αυτό αυξάνει εκθετικά τον ρυθμό ακτινοβολίας ανασυνδιασμού και εφ' όσον το ίδιο κλάσμα της ακτινοβολίας αναρροφάται εσωτερικά, απορρίπτεται κτλ, όπως προηγουμένως, το εκπέμπον φως αυξάνεται εκθετικά λόγω του ίδιου παράγοντα. Σε μία τέλει συσκευή, κάθε εκπέμπον φωτόνιο θα αντιστοιχεί στην ροή ενός ηλεκτρονίου στο εσωτερικό της διόδου, με αποτέλεσμα να μπορεί να υπολογιστεί το η τάση και το ρεύμα του καλύτερου δυνατού παραγώγου της συσκευής. Με αυτό τον τρόπο, η οριακή απόδοση μετατροπής για έναν κόμβο p-n υπολογίζεται στο 31%. Άλλωστε οι καλύτερες πειραματικές συσκευές πλησιάζουν σε αυτή την οριακή απόδοση. Για παράδειγμα, ακόμα και για την σιλικόνη που συχνά θεωρείται πως έχει χαμηλή απόδοση ακτινοβολίας, ο σχεδιασμός του κελιού έχει εξελιχθεί σε σημείο που η απόδοση πειραματικών κελιών φτάνει το 25%, πλησιάζοντας αρκετά το όριο Shockley–Queisser. Η προσέγγιση των Shockley–Queisser, τέθηκε σε πιο ολοκληρωμένη βάση το 1980 και προχώρησε στην θεωρία των πολυκομβικών(tandem) κελιών και των κελιών θερμού φορέα περίπου ταυτόχρονα. Στην συνέχεια επεκτάθηκε σε προσεγγίσεις κατά τις οποίες ένα φωτόνιο με υψηλή ενέργεια είναι ικανό να δημιουργήσει πάνω από ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής.[3] Τελευταία, ο Martin A. Green και οι συνεργάτες του, υπολόγισαν ότι η μέγιστη θεωρητική απόδοση ενός πολυκομβικού κελιού είναι 86.6%. [5] Η παραπάνω θεωρητική απόδοση, 86.6%, είναι λοιπόν το ισχυρό κίνητρο που έπεισε τις σύγχρονες ερευνητικές ομάδες να ενσωματώσουν μια ανερχόμενη επιστήμη, την κβαντική μηχανική, στις κλασικές θεωρίες των ημιαγωγών κόμβων p-n.

2.2 Ιδιότητες που εξαρτώνται από το μέγεθος και το σχήμα της κβαντικής τελείας.

Κατά τις δύο τελευταίες δεκαετίες, η προσοχή έχει εστιαστεί στις οπτικοηλεκτρονικές ιδιότητες των QD επειδή πολλές θεμελιώδεις ιδιότητες εξαρτώνται από το μέγεθος, σε κλίμακα νανομέτρων. Η εξάρτηση από το μέγεθος οφείλεται στις διαφοροποιήσεις της αναλογίας επιφάνειας/όγκου με το μέγεθος και από το φαινόμενο της κβαντικής παρεμπόδισης. Η ιδιότητα της κβαντικής παρεμπόδισης είναι μοναδική για τις QD. Το φαινόμενο κβαντικής παρεμπόδισης παρατηρείται όταν το μέγεθος είναι αρκετά μικρό ώστε το χάσμα ενεργειακών επιπέδων του νανοκρυστάλλου να υπερβαίνει το γινόμενο kT (όπου k η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία). Οι ενεργειακές διαφορές που υπερβαίνουν το kT περιορίζουν την κινητικότητα των ηλεκτρονίων και των οπών στον κρύσταλλο. Μεταξύ πολλών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν εξάρτηση από το μέγεθος στα QDs, δύο είναι εξαιρετικά σημαντικές. Η πρώτη είναι η blue shift (increase) of band-gap όταν η διάμετρος του νανοσωματιδίου είναι μικρότερη από μια συγκεκριμένη τιμή, η οποία εξαρτάται από τον τύπο του ημιαγωγού. Λόγω του φαινομένου αυτού, οι QDs παρουσιάζουν εκπομπή διαφορετικών χρωμάτων σε διαφορετικά μεγέθη, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.

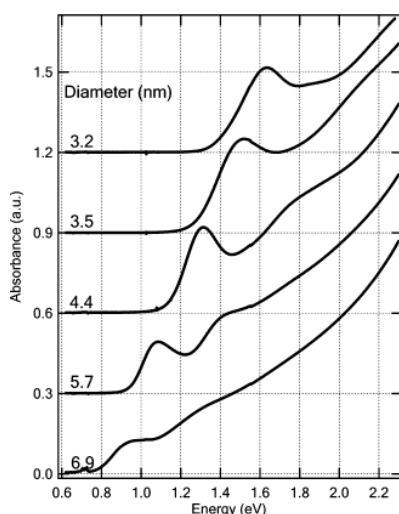


Σχήμα 2. Επάνω: δεκαέξι εκπομπές χρωμάτων από μικρές (μπλέ) σε μεγάλες (κόκκινο) CdSe QDs διεγερμένες από λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας. Το μέγεθος των QDs είναι μεταξύ ~ 1 nm έως ~ 10 . Κάτω: φάσμα φωτοφωταύγειας μερικών εκ των CdSe QDs.

Γενικά η κβαντική παρεμπόδιση έχει ως αποτέλεσμα το άνοιγμα του χάσματος ζώνης μέσω της μείωσης του μεγέθους των QDs. Το χάσμα ζώνης ενός υλικού είναι η ενέργεια που απαιτείται για να δημιουργηθεί ένα σύστημα ηλεκτρονίου και οπής σε ισορροπία με την απόσταση μεταξύ τους να είναι αρκετά μεγάλη ώστε η έλξη Coulomb να είναι αμελητέα. Όταν ο ένας φορέας πλησιάσει τον άλλον, μπορούν να σχηματίσουν ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής, το εξιτόνιο, η ενέργεια του οποίου θα είναι λίγα mV λιγότερα από το χάσμα ζώνης.

Σαν αποτέλεσμα, έχει μεγάλο ενδιαφέρον η ανάπτυξη των QDSSCs, αφού το φαινόμενο κβάντωσης μεγέθους επιτρέπει την ρύθμιση της οπτικής ανταπόκρισης και την ποικιλία ενεργειών ζώνης τους ώστε να ρυθμίζουν την διανυσματική μεταφορά φορτίου μεταξύ σωματιδίων διαφορετικού μεγέθους. Οι ερευνητικές ομάδες στα μέσα της δεκαετίας 2000-2010, σε μια προσπάθεια να βελτιώσουν την απόδοση των QDSSCs, άρχισαν να πειραματίζονται σε μεθόδους ελέγχου του μεγέθους των QDs, με στόχο την βελτίωση απορρόφησης του φωτός και ελέγχου των band gap ή band edge.[6][7]

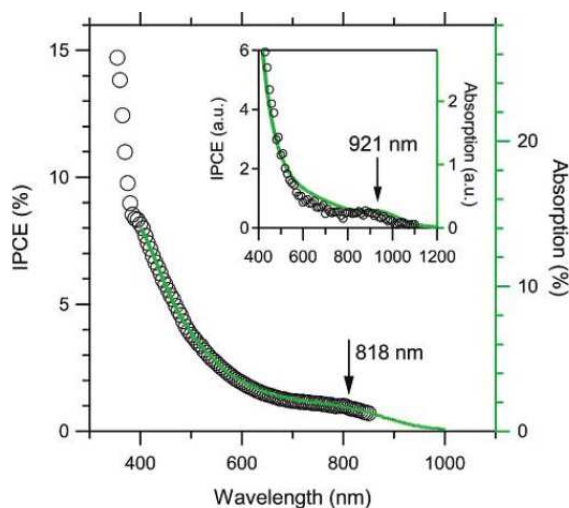
Το 2007 Pingrong Yu et al, πειραματίστηκαν στην ευαισθητοποίηση ηλιακών κελιών TiO_2 με InAs QDs διαφόρων μεγεθών. Συγκεκριμένα, παρασκεύασαν πέντε InAs QDs διαφορετικών διαμέτρων (3.2, 3.5, 4.4, 5.7 and 6.9 nm). Μάλιστα τα κατάφεραν χωρίς την εκούσια μεταβολή του στρώματος επικάλυψης των QDs. Στο σχήμα 3 βλέπουμε την σχέση μεταξύ του φάσματος απορρόφησης των InAs QDs με το μέγεθός τους, το οποίο περιγράφεται από την διάμετρό τους. Καθώς η διάμετρος των InAs QDs μειώνεται από τα 6,9 στα 3,2 nm η πρώτη κορυφή απορρόφησης εξιτονίου blue shifts μεταξύ 0,9 και 1,65 eV λόγω του φαινομένου του κβαντικής παρεμπόδισης.



Σχήμα 3. Φάσμα απορρόφησης διαφορετικών μεγεθών.

Για να είναι ολοκληρωμένο το ηλεκτρικό κύκλωμα σε ένα ηλιακό κελί, η ζώνη σθένους των InAs QDs πρέπει να είναι μικρότερη (πιο θετική) από το δυναμικό του οξειδοαναγωγικού (redox) ζεύγους στον ηλεκτρολύτη. Επειδή η ζώνη σθένους των InAs QDs είναι μικρότερη από του κρυσταλλικού InAs η αναγέννηση των InAs QDs από το ζεύγος redox του ηλεκτρολύτη ευνοείται ενεργειακά. Το σχήμα 4 είναι το διάγραμμα τυπικού φάσματος απόδοσης μετατροπής προσπίπτοντος φωτονίου σε ρεύμα (incident photon to current conversion efficiencies, IPCE) και φάσματος οπτικής απορρόφησης των InAs QDs.

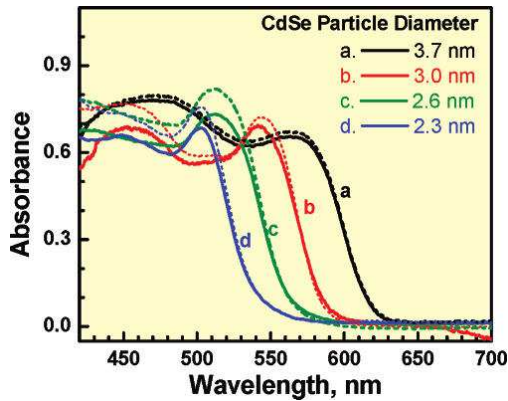
Η μέση διάμετρος των QD είναι 3,4 nm με την πρώτη κορυφή απορρόφησης εξιτονίου στα 818 nm. Παρότι το IPCE είναι ελαφρώς υποτιμημένο λόγω των μηχανικών περιορισμών (optical chopping), τα φάσματα IPCE και απορρόφησης ταιριάζουν σχηματικά, γεγονός που αποδεικνύει πως το φωτορεύμα είναι αποτέλεσμα της φωτοδιέγερσης των InAs QDs. Και στα δύο φάσματα παρατηρούμε καθαρά μια καμπή (σημαίνονται στο διάγραμμα από ένα βέλος), η οποία αντιστοιχεί στο χάσμα ζώνης InAs QDs διαμέτρου 3,4 nm. Το περιεχόμενο διάγραμμα είναι τα αντίστοιχα φάσματα για διάμετρο InAs QDs 4,5 nm, όπου η πρώτη εξιτονική απορρόφηση είναι στα 921 nm.



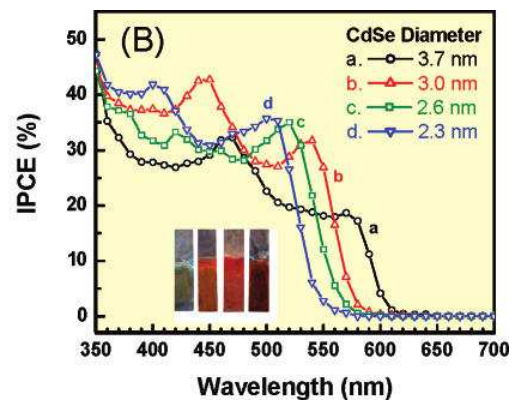
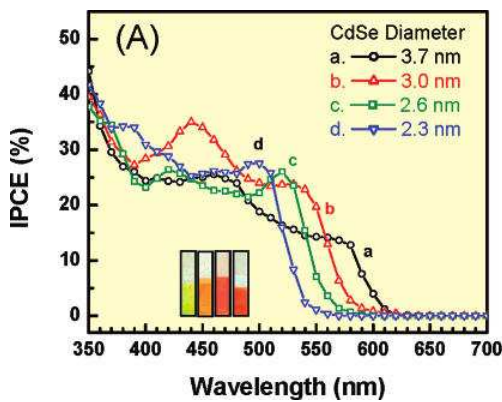
Σχήμα 4. Κύκλοι: IPCE για QDSSC που χρησιμοποιήθηκαν InAs QDs διαμέτρου 3,4 nm (και 4,5 nm στο εσωτερικό διάγραμμα). Πράσινη γραμμή: το αντίστοιχο φάσμα απορρόφησης.

Οι μετρήσεις QDSSCs με InAs QDs που παρουσιάζουν απορρόφηση του πρώτου εξιτονίου στα 1055 nm (1.18 eV) και 1365 nm (0.91 eV)

παρουσίασαν μη μετρήσιμο IPCE και πολύ χαμηλή απόδοση κελιού. Αυτό συμφωνεί με τον υπολογισμό του ελάχιστου χάσματος ζώνης που είναι απαραίτητο για έγχυση φορτίου, στα 1,2 eV. Η μέγιστη απόδοση που κατέγραψε η συγκεκριμένη ομάδα είναι 1,7% για διάμετρο QD 3,4 nm και σύστημα redox Co υπό τεχνητό ηλιακό φως AM1,55 mW/cm². Αν και η απόδοση αυτή είναι σχετικά χαμηλή, οι Pingrong Yu et al. Παρουσίασαν μια αποτελεσματική στρατηγική για τον καθορισμό του βέλτιστου μεγέθους QD, με σκοπό την ενίσχυση της απόδοσης του κελιού.[8] Χρησιμοποιώντας σχεδόν την ίδια στρατηγική, το 2007 οι Ansuron Kongkanand et al. εκτέλεσαν ένα παρόμοιο πείραμα χρησιμοποιώντας τέσσερα δείγματα CdSe QDs με διαμέτρους 3,7 , 3,0 , 2,6 , και 2,3 nm. Χρησιμοποίησαν επίσης δύο διαφορετικές δομές TiO₂, νανοσωματίδια (nanoparticles, NP) και νανοσωλήνες (nanotubes, NT) και για τα τέσσερα δείγματα. Στο σχήμα 5 απεικονίζεται το φάσμα απορρόφησης και στο Σχήμα 6 το IPCE των CdSe QDs πάνω στο TiO₂.



Σχήμα 5. Φάσμα απορρόφησης CdSe QDs διαμέτρου (a) 3.7, (b) 3.0, (c) 2.6, και (d) 2.3 πάνω σε φιλμ TiO₂ OTE/TiO₂ (NP)/CdSe (συνεχείς γραμμές) και (Ti/TiO₂ (NT)/CdSe (διακεκομμένες γραμμές).



Σχήμα 6. IPCE ηλεκτροδίων (A) OTE/TiO₂ (NP)/CdSe και (B) (Ti/TiO₂ (NT)/CdSe.

Η σύγκριση των εξιτονικών κορυφών στα IPCE δείχνουν την εξάρτηση του μεγέθους. Οι τιμές IPCE που μετρήθηκαν στα 580 nm (d) 3.7 nm, 540 nm (d) 3.0 nm, 520 nm (d) 2.6 nm, και 505 nm (d) 2.3 nm ήταν 14, 24, 26, and 28% για το OTE/TiO₂ (NP)/CdSe και 19, 32, 35, και 36% για το Ti/TiO₂ (NT)/CdSe αντίστοιχα. Η διαφορά στην απορρόφηση ($\leq 5\%$) μεταξύ των δομών TiO₂ είναι μικρότερη από τις διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ των τεσσάρων IPCE, επομένως το IPCE δεν εξαρτάται τόσο από την διαφορά απορρόφησης των δύο ηλεκτροδίων. Θεωρείται πως η βελτίωση του IPCE στα μικρότερα μεγέθη QDs προκύπτει λόγω καλύτερου ρυθμού μεταφοράς ηλεκτρονίων. Τα μικρότερα σε μέγεθος σωματίδια, όντας πιο ενεργητικά σε κατάσταση διέγερσης, είναι ικανά να προκαλούν έγχυση ηλεκτρονίων στο TiO₂ με μεγαλύτερο ρυθμό. Τα μικρότερα σε μέγεθος CdSe QDs εμφανίζουν μεγαλύτερο ρυθμό έγχυσης ηλεκτρονίων και υψηλότερο IPCE ενώ τα μεγαλύτερα σωματίδια απορροφούν καλύτερα το ορατό φως αλλά έχουν μικρότερο ρυθμό έγχυσης. Λόγω της αλληλεπίδρασης πολλών παραγόντων, η μέγιστη απόδοση ($\leq 1\%$) σημειώθηκε για διάμετρο QD 3 nm. Η δομή του TiO₂, διαφοροποίησε ελάχιστα τον ρυθμό έγχυσης ηλεκτρονίων από τα QD, αλλά επηρέασε σημαντικά την διέλευση των ηλεκτρονίων μέσω του φιλμ.[9]

Το έργο και των δύο παραπάνω ομάδων αποδεικνύει πως αλλάζοντας το μέγεθος των QDs, μεταβάλλονται οι ιδιότητες απορρόφησης και μεταφοράς φορτίου. Ο μονοπαραγοντικός αυτός έλεγχος είναι πολύ βολικός, αφού η απόδοση μετατροπής ενέργειας είναι παράγωγο τριών βασικών παραγόντων: α) την απόδοση απορρόφησης φωτός (που συνδέεται με τις φασματικές και φωτοφυσικές ιδιότητες των ευαισθητοποιητών), β) την απόδοση έγχυσης φορτίου (που συνδέεται με την εκκρόφιση των ευαισθητοποιητών ή το δυναμικό του διεγερμένου redox) και γ) την απόδοση συλλογής φορτίου (που εξαρτάται από την μορφολογία του φιλμ TiO₂). Ακόμα, βάλανε μια βάση για μελλοντικές μελέτες, όσο αφορά το βέλτιστο μέγεθος της QD. Αμφότερες οι QDs InAs και CdSe, είχαν μεγαλύτερες αποδόσεις σε εύρος διαμέτρου 3 με 4 nm. Σε παρόμοιο πείραμα των When Jun-Ho Yum et al. το 2007 με CdSe QDs διαμέτρου 5,5 nm, η απόδοση του κελιού δεν ξεπέρασε το 0,32%. Αυτό συνέβη γιατί η μειωμένη φόρτωση των CdSe QDs στο φάσμα του ορατού φωτός συνιστά ,έναν ακόμα λόγο μείωσης της απόδοσης, αφού το μέγεθος των τελειών είναι μεγαλύτερο των ευαισθητοποιητών. Παρόλα αυτά, τα CdSe QDs μπορούν να χρησιμοποιηθούν παράλληλα με χρωστικές ή άλλα QDs όπως το CdS, για να βελτιωθεί η απόδοση των φωτοβολταϊκών κελιών.[10] Για να διερευνήσουν την εξάρτηση της απόδοσης από το μέγεθος των QDs σε ένα κελί με συννευαισθητοποίηση από QDs και χρωστική, οι K Prabakar et al. το 2009 μέτρησαν έξι δείγματα CdSe QDs με διαμέτρους 2.2, 2.5, 3.3, 4.2, 4.9 και 6.3 nm αναμειγμένα με χρωστική N719 σε αναλογία 1:4. Τα αποτελέσματα τους παρουσιάζονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1. Φωτοβολταϊκές παράμετροι CdSe QDSSCs.

Μέγεθος σωματιδίου (nm)	τάση κυκλώματος V _{OC} (V)	ρεύμα βραχυκυκλώματος J _{SC} (mA cm ²)	παράγοντας πλήρωσης FF	Απόδοση (%)
2.2	0.75	2.37	0.42	0.71
2.5	0.78	6.42	0.66	3.31
3.3	0.81	6.95	0.65	3.65
4.2	0.77	7.26	0.61	3.45
4.9	0.76	6.15	0.67	3.14
6.3	0.75	7.81	0.59	3.52
Ανάμειξη όλων	0.78	5.59	0.71	3.1
Σκέτη χρωστική	0.72	6.26	0.71	3.2

Η ζώνη σθένους των CdSe QDs είναι πολύ χαμηλότερη από το δυναμικό του redox του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται, γεγονός που προμηγνύει την καλή αναγέννηση των οξειδωμένων CdSe QDs. Επομένως είναι πολύ πιθανό οι αμηλές αποδόσεις που παρατηρούνται στα QDSSCs με τα μικρά σωματίδια να οφείλονται στην διέγερση ανασυνδιασμού Auger από την μεγαλύτερη συγκέντρωση δεκτών ηλεκτρονίων και αντίστοιχων ελεύθερων οπών, ο οποίος είναι πολύ πιο γρήγορος από τον ανασυνδιασμό ακτινοβολίας. Η υπόθεση αυτή ενισχύεται από την πειραματική παρατήρηση του μικρού παράγοντα πλήρωσης που συσχετίζεται με μεγάλο ρεύμα διαρροής. Κατά συνέπεια ο ανασυνδιασμός παίζει μεγαλύτερο ρόλο στα μικρά σωματίδια και η χρήση τους έχει αρνητική επίδραση στην απόδοση των στρώσεων CdSe QDs του κελιού. Από την άλλη, τα μεγαλύτερα σε μέγεθος QDs, έχουν υψηλότερη ρηχή πυκνότητα αποδέκτη, επομένως και μικρότερη απόδοση ακόμα και όταν απορροφούν φως με μεγαλύτερο μήκος κύματος. Οι υψηλότερες acceptor densities για τις QDs έχουν αρνητική επίπτωση στην απόδοση όταν χρησιμοποιούνται σε QDSSCs, λόγω του ανασυνδιασμού Auger. Η ανάμιξη όλων των μεγεθών CdSe QDs σε συνδυασμό με την χρωστική έδειξαν σχετικά μικρή απόδοση (3,1%) λόγω ελλιπούς απορρόφησης των διαφόρων μεγεθών QDs στην επιφάνεια του TiO₂. Συνοψίζοντας, η δουλειά των K Prabakar et al. ενισχύει τα αποτελέσματα των προηγούμενων ερευνητικών ομάδων, ότι δηλαδή η απόδοση εξαρτάται από το μέγεθος των QDs, ασχέτως αν χρησιμοποιούνται ως ευαισθητοποιητές ή συνευαισθητοποιητές. Τα αποτελέσματά τους δείχνουν ότι η βέλτιστη διάμετρος ήταν 3,3 nm, που βρίσκεται επίσης στο εύρος των 3 έως 4 nm.[11]

Οι Kamat et al. στην προσπάθειά τους να ανακαλύψουν την κινητική της εξάρτησης της απόδοσης από το μέγεθος των QDs, διερεύνησαν τον μηχανισμό μεταφοράς ενέργειας μεταξύ των CdSe QDs και της squaraine χρωστικής, που απορροφά στο φάσμα του ερυθρού- υπέρυθρου, τα οποία συνδέονται μέσω μιας μικρής θειολικής ομάδας (SQSH). Η μεταφορά ενέργειας είναι μια διαδικασία κατά την οποία ένας διεγερμένος δότης αλληλεπιδρά με ένα αποδεδεγμένο δέκτη, με αποτέλεσμα έναν αποδεδεγμένο δότη και έναν διεγερμένο δέκτη. Στις βιοχημικές εφαρμογές έχει χρησιμοποιηθεί πολύ ο μηχανισμός συντονισμού μεταφοράς ενέργειας Forster ζεύγους διπόλου – διπόλου (Forster resonance energy transfer, FRET). Πρόσφατα, η μεταφορά ενέργειας μέσω FRET έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές συσκευές με ζεύγη συνευαισθητοποιητών QD- χρωστικής, χρωστικής- χρωστικής και QD-QD, ενισχύοντας τον διαχωρισμό μεταξύ των ευαισθητοποιητών και κατευθύνοντας την ροή του φορέα φορτίου. Σε προηγούμενες μελέτες, οι διαδικασίες μεταφοράς φορτίου και ηλεκτρονίων δείχνουν ανταγωνιστικές της FRET σε συστήματα δέκτη QD. Για αποστάσεις μεταξύ δότη και δέκτη μικρότερες του ενός νανόμετρου, οι επιπτώσεις της κβαντικής μηχανικής όπως η υπερπήδηση τροχιάς, μπορεί να οδηγήσουν σε μεταφορά ενέργειας μέσω αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής ηλεκτρονίων, γνωστή και ως μεταφορά ενέργειας Dexter (Dexter energy transfer, DET).

Όμως, αν και η FRET είναι τεκμηριωμένο ότι λαμβάνει χώρα σε συσκευές μετατροπής φωτός σε ηλεκτρικό ρεύμα, η DET είναι ένας πιθανός τρόπος μεταφοράς ενέργειας μεταξύ συγκροτημάτων απορρόφησης φωτός χρωστικής και QD. Οι Kamat et al. διερεύνησαν την DET ως ανταγωνιστικό μηχανισμό μεταφοράς ενέργειας μεταξύ δοτών CdSe QDs και SQSH, ρυθμίζοντας το band gap του CdSe ώστε οι συνθήκες να είναι ευνοϊκές για την ανταλλαγή των ηλεκτρονίων. Χρησιμοποίησαν τις αποδόσεις, τους ρυθμούς και τις εξαρτώμενες από το μέγεθος οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες εγγενείς των QDs, ώστε να διακρίνουν τις διαφορές μεταξύ των δύο μηχανισμών σε συνάρτηση με το μέγεθος των QDs και τις απαραίτητες ιδιότητες του δέκτη που απαιτούνται ώστε ο κάθε μηχανισμός να είναι όσο πιο αποδοτικός γίνεται.

Η μεταβολή του μεγέθους του CdSe επιδρά έντονα στις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του νανοσωματιδίου, επηρεάζοντας το μέγεθος του band gap και τις απόλυτες ενεργειακές θέσεις των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους. Καθώς οι ιδιότητες αυτές αλλάζουν, επηρεάζεται η μεταφορά ενέργειας, αφού οι μηχανισμοί FRET και DET έχουν θεμελιώδεις διαφορές στην χρήση διαφορετικών ιδιοτήτων του δότη.

$$k_{\text{FRET}} = \frac{9(\ln 10)}{128\pi^5 N_a} \left(\frac{\phi_f \kappa^2}{n^4 \tau_D r^6} J(\epsilon_A) \right) \quad (1)$$

$$k_{\text{DET}} = K J e^{-2r/r_0} \quad (2)$$

Οι συναρτήσεις ρυθμού των FRET (εξίσωση 1) και DET (εξίσωση 2) εξαρτώνται αμφότερες από την φασματική επικάλυψη (J) και τον διαχωρισμό δότη – δέκτη (r). Όμως το J στην FRET είναι συνάρτηση της απόσβεσης του δέκτη (ϵ_A) και για κάθε μηχανισμό υπάρχει διαφορετική εξάρτηση διαχωρισμού δότη – δέκτη, ($1/r^6$) για την FRET και (e^{-r}) για την DET. Λόγω της φύσης δίπολου – δίπολου της FRET, το k_{FRET} εξαρτάται από τον δείκτη διάθλασης του διαλύτη (n^4), τον προσανατολισμό των δίπολων (κ^2), τον χρόνο ζωής των δοτών (τ_D), τον συντελεστή απόσβεσης του δέκτη (ϵ_A) και την εκπομπή QY του δότη (ϕ_f). Αντίστοιχα, η φύση ανταλλαγής ηλεκτρονίων της DET εξαρτάται από τις τροχιακές αλληλεπιδράσεις (K) και την απόσταση μεταξύ δότη και δέκτη όταν είναι σε επαφή van der Waals (r^0). Το SQSH, προσδένεται στην επιφάνεια των QDs με μια μικρή αλκανική αλυσίδα μήκους περίπου 0,7 nm. Λόγω του μικρού μήκους του δεσμού, Τα CdSe QDs είναι πιθανό να λειτουργούν ως δότες μεταφοράς ενέργειας με καθέναν από τους δύο μηχανισμούς.

Πειράματα σταθερούς φωτοεκπομπής χρησιμοποιήθηκαν για την σύγκριση ενεργειακής μεταφοράς από QD δότες διαμέτρων 2.7, 2.9, 3.4, 3.9, 4.3, και 5.2 nm. Για να καθοριστεί ποσοτικά η μεταφορά ενέργειας μέσα από τα δεδομένα σταθερής φωτοεκπομπής, καθορίστηκε η απόδοση μεταφοράς ενέργειας (ϕ_{ET}) ως συνάρτηση της φθίνουσας κατάστασης διέγερσης λόγω μεταφοράς ενέργειας (π.χ. QY της μεταφοράς ενέργειας).

$$\phi_{ET} = \frac{k_{ET}}{k_D + k_{ET}} \quad (3)$$

$$\phi_{ET} = 1 - \frac{F_{DA}}{F_D} \quad (4)$$

Βάσει ορισμού, η ϕ_{ET} μπορεί να εκφραστεί ως ανάλογο της ροής μεταφοράς ενέργειας με το άθροισμα όλων των ροών των διεργασιών στο σύστημα ($k_D + k_{ET}$) (εξίσωση 3). Η τιμή αυτή μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τα δεδομένα σταθερής φωτοεκπομπής (εξίσωση 4) όπου τα F_{DA} και F_D αντιστοιχούν στις κορυφές εκπομπής της έντασης του δότη με και χωρίς την παρουσία του δέκτη. Οι μεταβολές της ϕ_{ET} για τους μεγάλου μεγέθους δότες, αποδίδονται στις διαφορές της (ϕ_f) (πίνακας 2), μια τιμή που επιδρά μόνο στην FRET. Για να δείξουν ότι οι τιμές του ϕ_f δεν επηρεάζουν το υψηλό ϕ_{ET} που παρατηρείται στους δότες με διάμετρο 207 nm, οι τιμές του ϕ_{ET} κανονικοποιήθηκαν με τα ϕ_f και $J(e_A)$ χρησιμοποιώντας τις τιμές του πίνακα 2. Θα ήταν αναμενόμενο να εμφανιστούν παρόμοιες τιμές απόδοσης μεταφοράς ενέργειας εάν η FRET ήταν η μοναδική μεταφορά ενέργειας, εφ' όσον υπάρχει ανάλογη πλήρωση SQSH μεταξύ των δοτών. Οι κανονικοποιημένες τιμές του ϕ_{ET} όμως, παραμένουν υψηλές για διάμετρο QD 2,7 nm και μειώνεται σταδιακά όσο μεγαλώνει το μέγεθος των QDs έως των διαμέτρων 3,4 nm και πάνω που σταθεροποιείται. Αυτό το φαινόμενο Συνάδει με το γεγονός ότι στους δότες μεγάλου μεγέθους η FRET είναι η μοναδική διεργασία μεταφοράς ενέργειας. Οι υψηλές τιμές της ϕ_{ET} που παρατηρούνται για τις διαμέτρους 2,7 και 2,9 nm είναι κοντά στις προβλέψεις για εμφάνιση επαρκούς ζώνης αγωγιμότητας του CdSe και υπερπήδησης της χαμηλότερης μη κατειλημμένης μοριακής τροχιάς (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) του SQSH. Αυτό φανεώνει ότι η DET συμβάλει ως διεργασία στην ολική μεταφορά ενέργειας για QDs με διάμετρο 2,9 nm ή μικρότερη.

Πίνακας 2. Φάσμα εκπομπής υπερπήδησης άκρης ζώνης, ϕ_f , και ϕ_{ET} για κάθε μέγεθος QD

Μέγεθος (nm)	$J(e_A) (M^{-1}cm^3)$	ϕ_f	ϕ_{ET}
2.7	3.63×10^{-15}	0.055	0.37 ± 0.005
2.9	5.57×10^{-15}	0.023	0.16 ± 0.017
3.4	1.03×10^{-14}	0.012	0.12 ± 0.011
3.9	3.21×10^{-14}	0.008	0.21 ± 0.017
4.3	7.27×10^{-14}	0.003	0.22 ± 0.043
5.2	1.87×10^{-13}	0.001	0.09 ± 0.028

Το φάσμα υπερπήδησης υπολογίστηκε σύμφωνα με το θεώρημα Foster. Η κανονικοποιημένη εκπομπή του δότη, F_D , η απόσβεση του δέκτη, $e_A(\lambda)$ και το μήκος κύματος στην τετάρτη λ^4 , ολοκληρώνονται με βάση το μήκος κύματος. Το ϕ_f των CdSe QDs βρέθηκαν πειραματικά με σύγκριση των εκπομπών του CdSe και χρωστική αναφοράς με γνωστό ϕ_f σε συγκεντρώσεις που ταιριάζει η απορρόφηση διέγερσης (εξίσωση 5)

$$J(\varepsilon_A) = \int_{\infty}^0 F_D \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (5)$$

Εν κατακλείδι, τα πειράματα σταθερής φωτοεκπομπής αποκάλυψαν την ύπαρξη πολλαπλών μηχανισμών μεταφοράς ενέργειας εξαρτώμενους από το μέγεθος στο σύστημα CdSe-SQSH, ύστερα από μελέτη των ϕ_f του δότη. Η DET ήταν κυρίαρχη στα συστήματα με διαμέτρους QDs 2,7 και 2,9 nm, λόγω της αλληλεπίδρασης τροχιών στην κατάσταση αλληλεπίδρασης των CdSe και SQSH. Καθώς το μέγεθος του δότη μεγάλωνε, η DET γινόταν αμελητέα λόγω απώλειας της αλληλεπίδρασης μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας του CdSe και την LUMO του SQSH. Στα συστήματα QD-SQSH μεγαλύτερου μεγέθους, όπου δεν υπήρχε αλληλεπίδραση τροχιών και μέγιστο φάσμα υπερπήδησης, η FRET επικράτησε ως μηχανισμός μεταφοράς ενέργειας. Πειράματα παροδικής απορρόφησης φεμτοδευτέρων έδειξαν ότι η μεταφορά ενέργειας ήταν πολύ πιο γρήγορη στα συστήματα CdSe-SQSH όπου κυριαρχεί η DET, υποδεικνύοντας ότι η DET μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερα οφέλη από την συγκομιδή φωτός λόγω μεταφοράς ενέργειας.[12]

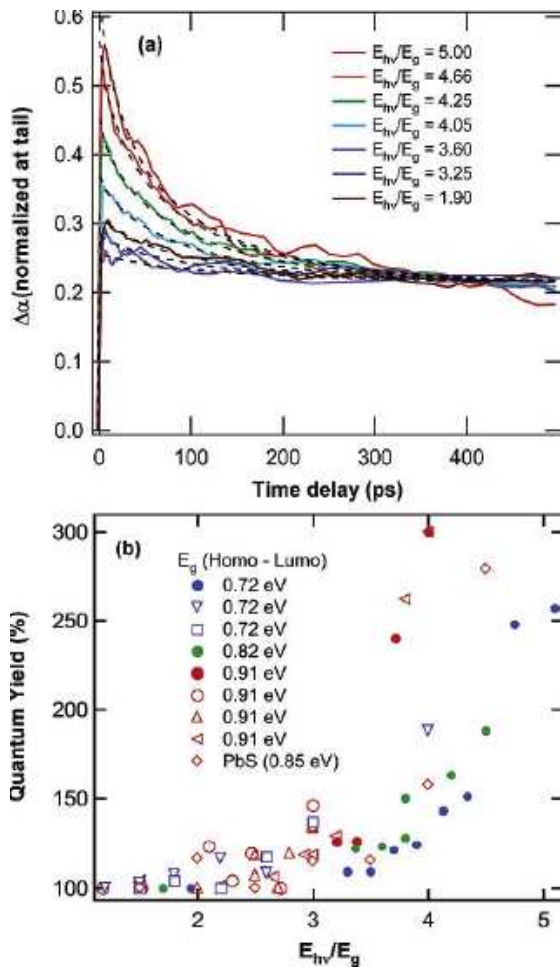
2.2.1 Παραγωγή πολλαπλών εξιτονίων

Η παραγωγή πολλαπλών εξιτονίων (multi-exciton generation, MEG), είναι ακόμα μια πολλά υποσχόμενη ιδιότητα των QDs. Η MEG, δηλαδή η παραγωγή περισσότερων του ενός ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής ανά φωτόνιο, είναι μια διεργασία που συμβαίνει σε όλους τους ημιαγωγούς, αν και στους κρυσταλλικούς η απόδοση της διεργασίας αυτής είναι εξαιρετικά χαμηλή. Ωστόσο, οι Nozik et al. το 2005 και οι Klimov et al. το 2006 έδειξαν ότι η απόδοση της MEG στις QDs ημιαγωγών μπορεί να είναι υψηλή, αν και η MEG δεν έχει εμφανιστεί σε συστήματα άλλων υλικών. Το γεγονός αυτό συσχετίζεται με την κβαντική παρεμπόδιση το οποίο οδηγεί σε αντίστροφο ανασυνδιασμό Auger (ιονισμό πρόσκρουσης, impact ionization, I.I.) και πιθανόν οφείλεται στην υπερθέρση διεγερμένων καταστάσεων. Και όντως έχει σημειωθεί παραγωγή έως και 7 εξιτονίων ανά φωτόνιο σε PbSe QDs. Η διεργασία αυτή αλλάζει θεμελιωδώς το όριο απόδοσης, σε σχέση με το όριο των Shockley–Queisser, με τέτοιο τρόπο που η απόδοση μπορεί να φτάσει το 65% για χάσμα ζώνης κατώτερο του 1 eV. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να παρατηρηθεί για φωτόνια με ενέργεια πάνω από την κατά περίπτωση ορισμένη και μπορεί να επιτευχθεί κατά κανόνα για φως κάτω του AM1,5. Η πρόκληση λοιπόν βρίσκεται στον διαχωρισμό του φορτίου στα στρώματα των QDs και στην μεταφορά του στις επαφές. [13]

Σύμφωνα με τους Nozik et al. ο σχηματισμός πολλαπλών ζευγών ηλεκτρονίου-οπής ανά απορροφόμενο φωτόνιο στους φωτοδιεγερμένους ημιαγωγούς είναι μια διαδικασία που μπορεί να εξηγηθεί μέσω του I.I. Κατά την διαδικασία αυτή, ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής με κινητική ενέργεια μεγαλύτερη του χάσματος ζώνης του ημιαγωγού παράγει ένα ή περισσότερα ακόμα ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής. Η κινητική ενέργεια μπορεί να δημιουργηθεί είτε με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, είτε με απορρόφηση φωτονίου με ενέργεια μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού. Ο σχηματισμός πολλαπλών ζευγών ηλεκτρονίου-οπής που συνεπάγεται απορρόφησης ενός ενεργειακού φωτονίου παρουσιάζει μια οδό για την βελτίωση της απόδοσης μετατροπής φωτοβολταϊκών, αφού παρουσιάζεται επιπλέον φωτορεύμα ενώ ταυτόχρονα αποφεύγεται η παραγωγή θερμότητας από την σκέδαση του φωτονίου. Ο I.I. ωστόσο, συνεισφέρει στο βελτιωμένο QY σε εν λειτουργία ηλιακά κελιά, πρωτίστως επειδή η απόδοση του I.I. έχει αμελητέα τιμή έως ότου οι ενέργειες των φωτονίων φτάσουν το υπεριώδες φάσμα. Στους κρυσταλλικούς ημιαγωγούς, η οριακή για τον I.I. ενέργεια φωτονίου ξεπερνά την απαιτούμενη ενέργεια μετατροπής, επειδή επιβάλλεται τόσο η διατήρηση ενέργειας, όσο και η διατήρηση του δυναμικού του κρυστάλλου. Επιπλέον, ο ρυθμός του I.I. πρέπει να είναι ανταγωνιστικός του ρυθμού της απώλειας ενέργειας λόγω της σκέδασης του φωτονίου. Η σκέδαση του φωτονίου στους κρυσταλλικούς ημιαγωγούς είναι μια εξαιρετικά γρήγορη διαδικασία (λιγότερο από 1 ps) και έχει αποδειχθεί ότι ο ρυθμός του I.I. είναι ανταγωνιστικός του ρυθμού σκέδασης μόνο όταν η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι πολλαπλάσια της ενέργειας ενεργειακού χάσματος (E_g).

Προτάθηκε λοιπόν πρόσφατα, ότι ο I.I. μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά στις QDs ημιαγωγών, αφού οι παραπάνω περιορισμοί στους κρυσταλλικούς ημιαγωγούς μετριάζονται σημαντικά στις QDs. Ο ρυθμός απώλειας ηλεκτρονίων μέσω των αλληλεπιδράσεων ηλεκτρονίου-φωτονίου μπορεί να μειωθεί σημαντικά λόγω του διακριτού χαρακτήρα του φάσματος ηλεκτρονίων-οπών και ο ρυθμός της διεργασίας Auger, συμπεριλαμβανομένου και του I.I. ενισχύεται σημαντικά λόγω του carrier confinement και ταυτόχρονα της αυξημένης αλληλεπίδρασης Coulomb ηλεκτρονίων-οπών. Επιπλέον, δεν υπάρχει ανάγκη διατήρησης του δυναμικού του κρυστάλλου, αφού το δυναμικό δεν είναι καλός κβαντικός αριθμός για τρισδιάστατα παρεμποδισμένους φορείς. Όντως, οι Schaller και Klimov παρατήρησαν πρόσφατα, μια εξαιρετικά αποδοτική παραγωγή πολυεξιτονίων (πολλαπλών ζευγών ηλεκτρονίου-οπής) από ένα φωτόνιο σε νανοκρυστάλλους PbSe. Ανέφεραν μια οριακή ενέργεια διέγερσης για τον σχηματισμό δύο εξιτονίων ανά φωτόνιο στα $3 E_g$, όπου E_g καλείται το ενεργειακό χάσμα απορρόφησης του νανοκρυστάλλου (ενέργεια μεταφοράς HOMO-LUMO). Το QY του σχηματισμού του εξιτονίου ορίζεται ως ο μέσος αριθμός παραγομένων εξιτονίων ανά φωτόνιο, και εκφράζεται ως ποσοστό. Οι Schaller και Klimov ανέφεραν QY με τιμή 218% (118% απόδοση I.I.) στα $3,8 E_g$. Το QY υπερβαίνοντας το 200% μαρτυρά τον σχηματισμό κατά μέσο όρο περισσότερων των δύο εξιτονίων ανά απορροφώμενο φωτόνιο. Οι συντάκτες εξήγησαν αυτό το αποτέλεσμα με βάση τον πολύ αποδοτικό, μη συνεκτικό, I.I. στους νανοκρυστάλλους λόγω οπτικής διέγερσης ενεργητικών ζευγών ηλεκτρονίου-οπής. Οι Nozik et al. για να ταυτοποιήσουν τα MEG, υπολόγισαν το MEG QY σε τρία δείγματα PbSe QDs με διάμετρο 5.7, 4.7 and 3.9 nm αντίστοιχα και ένα PbS QD με διάμετρο 5,5 nm. Αρχικά μετρήθηκε η E_g για κάθε δείγμα με τη χρήση φασματοσκοπία παροδικής απορρόφησης (transient absorption, TA). Για την ανάλυση του QY της MEG απαιτείται η γνώση των αρχικών επιπέδων διέγερσης των δειγμάτων και των δυναμικών ανασυνδιασμού Auger για πολλαπλά εξιτόνια. Ο μέσος όρος απορρόφησης φωτονίων ανά QD ακολουθεί την στατιστική Poisson έτσι ώστε να ισχύει η εξίσωση $N_{eh} = J_p \sigma_a$, όπου το J_p είναι η πυκνότητα ενέργειας του φωτονίου και σ_a η διατομή απορρόφησης στην ενέργεια φωτονίου κατά τη διέγερση. Για την διερεύνηση της MEG ως αποτέλεσμα απορρόφησης ενός φωτονίου, Διατηρείται σταθερή η τιμή του N_{eh} , φροντίζοντας η πλειοψηφία των φωτοδιεγερμένων QDs να απορροφήσουν ένα μόνο φωτόνιο. (π.χ. για $N_{eh} = 0.25$, < 14% των φωτοδιεγερμένων QDs απορροφούν πάνω από ένα φωτόνιο). Στο σχήμα 7α απεικονίζεται η δυναμική του πλυθισμού των εξιτονίων για δείγμα διαμέτρου 5.7 nm (E_g 0.72 eV και $N_{eh} = 0.25$) ενώ διαφοροποιείται η αναλογία της ενέργειας αντλούμενου φωτονίου με το χάσμα ζώνης (E_{hv}/E_g) από 1.9 έως 5. Η εξάρτηση του QY της MEG από την αναλογία αυτή για δείγματα PbSe QD με $E_g = 0.72$ eV (διάμετρου 5.7 nm), $E_g = 0.82$ eV (διάμετρου 4.7 nm), και $E_g = 0.91$ eV (διάμετρου 3.9 nm) απεικονίζονται στο σχήμα 7β. Και στα τρία δείγματα η απότομη αύξηση του QY ξεκινά περίπου στο τριπλάσιο του ενεργειακού χάσματος, ένα αποτέλεσμα που συμφωνεί με τα ανάλογα αποτελέσματα των Schaller και Klimov.

Σύμφωνα με τα δεδομένα, για τα QDs με διάμετρο 3.9 nm (E_g 0.91 eV) το QY αγγίζει το εξαιρετικό 300% για $E_{hv}/E_g = 4.0$, υποδεικνύοντας πως κατά μέσο όρο τα QDs παράγουν τρία εξιτόνια για κάθε απορροφημένο φωτόνιο. Για τα δύο άλλα δείγματα PbSe ($E_g = 0.82$ eV (διάμετρου 4.7 nm) και 0.72 eV (διάμετρου 5.7 nm)) εκτιμάται ότι το QY φτάνει το 300% για $E_{hv}/E_g = 5.5$. Από τα δεδομένα βλέπουμε ακόμη ότι το QY ξεπερνά το 100% για E_{hv}/E_g μεγαλύτερα του 2 (βλ. σχήμα 7β). Μετρήθηκαν 16 τιμές QY μεταξύ 2.1 και 2.9 E_g με μέση τιμή 109.8% και 11 τιμές από 1.2 έως 2 E_g με μέση τιμή 101.3%. Ένα φωτόνιο με ενέργεια μεγαλύτερη των 2 E_g δημιουργεί στον νανοκρύσταλλο μια συνεκτική επαλληλία μίας και διαφόρων πολυεξιτονικών καταστάσεων, σε συνδυασμό με την πολυηλεκτρονική αλληλεπίδραση Coulomb. Αυτό είναι αποτέλεσμα του εκφυλισμού ενός ηλεκτρονίου (ή οπής) με κινητική ενέργεια μεγαλύτερη του E_g σε μια πολυσωματιδιακή κατάσταση που αποτελείται από δύο ηλεκτρόνια και μια οπή (ή δύο οπές και ένα ηλεκτρόνιο) που καταλαμβάνουν τα χαμηλότερα δυνατά επίπεδα των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους. Ο ίδιος τύπος συνδυασμού Coulomb οδηγεί σε μη ακτινοβολών ανασυνδιασμό Auger ενός φωτοδιεγερμένου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής σε έναν νανοκρύσταλλο με επιπλέον φορέα, μια διεργασία αντίθετη της άμεσης επίδρασης. Ως αποτέλεσμα, ένα φωτόνιο με ενέργεια μεγαλύτερη των 3 E_g δημιουργεί άμεσα πολυεξιτονική κατάσταση. Στην περίπτωση διέγερσης μεταξύ ενέργειας 2 και 3 E_g , η άμεση αλληλεπίδραση Coulomb συνδυάζει τα συμμετρικά ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής παράγωγο του φωτός με αποτέλεσμα ένα ασύμμετρο ζεύγος όπου η συνολική κινητική ενέργεια συγκεντρώνεται στον ένα φορέα και είναι αρκετή για να διαμορφωθεί ένα πολυσωματίδιο ηλεκτρονίου-οπής.



Σχήμα 7. (a) Δυναμική φθίνοντος πληθυσμού εξιτονίων (b) Το QY για σχηματισμό διέγερσης από ένα φωτόνιο και ενέργεια φωτονίου εκφρασμένη ως αναλογία της ενέργειας του φωτονίου προς το ενεργειακό χάσμα των QDs για διαμέτρους PbSe 3.9, 4.7 και 5.4, nm και διάμετρο PbS 5.5 nm και $E_g = 0.91, 0.82, 0.73$ eV, και 0.85 eV αντίστοιχα.

Οι θεμελιώδεις ηλεκτρονικές ιδιότητες των PbSe και PbS QDs παρουσιάζουν ένα ενδιαφέρον σενάριο για MEG. Η σκέδαση των φωνονίων λειτουργεί ως ο κύριος μηχανισμός χαλάρωσης φορτίου προς την κατάσταση άκρης ζώνης σε κρυσταλλικούς και νανοκρυσταλλικούς ημιαγωγούς. Οι QDs σε καθεστώς ισχυρής παρεμπόδισης ($d \ll a_{e,Bohr}$, $d \ll a_{h,Bohr}$) παρουσιάζουν αραιές ηλεκτρονικές καταστάσεις, στις οποίες το διάκενο της ενδιάμεσης ζώνης αυξάνεται με την μείωση της επιδρώσας μάζας. Το διάκενο ενδιάμεσου επιπέδου των ηλεκτρονίων και των οπών μπορεί εύκολα να φτάσει πολλαπλάσιο της ενέργειας των οπτικών φωνονίων, μειώνοντας την απόδοση των εκπομπών φωνονίων βάσει του μηχανισμού χαλάρωσης. Ωστόσο, συχνά οι ημιαγώγιμες QDs παρουσιάζουν διάκενο επιπέδου ενέργειας ζώνης αγωγιμότητας πολύ μεγαλύτερη από το διάκενο επιπέδου ενέργειας ζώνης σθένους, λόγω της μικρότερης επιδρώσας μάζας ($m_e \ll m_h$), το παραπάνω φαινόμενο προσπερνάται μέσω διαδρόμων χαλάρωσης τύπου Auger. Η αναστολή της χαλάρωσης Auger με απομάκρυνση ή εξάλειψη ενός από τους φορείς που απαιτούνται για την διαδικασία Auger, έχει ως αποτέλεσμα σε περίπου δεκαπλάσια μείωση στον ρυθμό χαλάρωσης στις QDs των CdSe και InP.

Ωστόσο, για τα PbSe και PbS, αμφότερες οι επιδράσεις μάζες των ηλεκτρονίων και των οπών είναι σχετικά μικρές και στην ουσία ίδιες. Τα χαρακτηριστικά των δύο αυτών υλικών συνδιάζονται ώστε να παρέχουν μια κατάσταση όπου τα διάκενα ενδιάμεσης ζώνης ηλεκτρονίων και οπών είναι δεκαπλάσια ή παραπάνω της ενέργειας των φωνονών (17 meV) έτσι ώστε η χαλάρωση Auger να μην μπορεί να εφαρμοστεί με αυξημένο ρυθμό. Το σενάριο των μεγάλων διάκενων και της απουσίας χαλάρωσης Auger ευνοεί την αποδοτικότητα της MEG, όπως παρατηρήθηκε για ενέργειες φωτονίων $\geq 3E_g$. Ανακεφαλαιώνοντας, οι Nozik et al. παρατήρησαν ένα QY 300%, για διέγερση των PbSe QDs στα $4 E_g$, που σημαίνει πως παράχθηκαν κατά μέσο όρο τρία εξιτόνια για κάθε απορροφώμενο φωτόνιο. Αυτό υποδεικνύει ότι η MEG στα κολλοειδή QDs μπορεί να αποτελέσει έναν σημαντικό μηχανισμό για την αύξηση της απόδοσης μετατροπής στα ηλιακά κελιά.[14]

Στους κρυσταλλικούς ημιαγωγούς, ο πολλαπλασιασμός των ζευγών ηλεκτρονίου-οπής καλείται ιονισμός πρόσκρουσης (impact ionization, I.I.), ενώ στους νανοκρυσταλλικούς ημιαγωγούς (QDs), αναφέρεται ως MEG, πολλαπλασιασμός φορέα ή άμεσος πολλαπλασιασμός φορέα, ώστε να διαχωριστεί το φαινόμενο από τον ιονισμό και να επισημανθούν οι νεότερες προτάσεις φυσικής επιστήμης στα συστήματα κβαντικής παρεμπόδισης. Το 2009 οι Delerue et al. μεέτρησαν τον πολλαπλασιασμό των ζευγών ηλεκτρονίου-οπής σε κρυσταλλικά φιλμ PbSe και PbS χρησιμοποιώντας σπεκτροσκοπία χρονικής επίλυσης tetrahertz, και το QY, ή αριθμό ηλεκτρονίων-οπών παραγόμενων ανά προσροφημένο φωτόνιο, και συνέκριναν τα αποτελέσματα με αντίστοιχες μελέτες για QDs σε συγκεκριμένες ενέργειες φωτονίων. Από την σύγκριση, συμπέραναν ότι η διαδικασία πολλαπλασιασμού των ζευγών ηλεκτρονίου-οπής δεν ευνοούνται στις QDs και ότι είναι απίθανο οι διεργασίες αυτές να οδηγήσουν σε ενίσχυση του φωτορεύματος.[15][16] Έναν χρόνο αργότερα, το 2010, οι Nozik et al. δήλωσαν ότι η σύγκριση των Delerue et al. είναι παραπλανητική και λανθασμένη, αφού για να γίνει σωστά η σύγκριση θα πρέπει να υπολογιστεί η η_{EHPM} . Η απόδοση η_{EHPM} , ορίζεται ως η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να παραχθεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής (π.χ. η ζώνη χάσματος), διαιρεμένη με την πραγματική ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή επιπλέον ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής μόλις ξεπεραστεί το όριο της MEG. Το όριο αυτό αναφέρεται στην βιβλιογραφία ως ενέργεια δημιουργίας ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής e_{EHPM} . Επομένως ισχύει η εξίσωση $\eta_{EHPM} = E_g/e_{EHPM}$. Το γεγονός ότι οι μετρήσεις QY της MEG για PbSe και PbS QDs είναι στην καλύτερη περίπτωση ίδιες με τις μετρήσεις I.I. όταν συγκρίνονται χρησιμοποιώντας εύρος $h\nu$, δεν συνεπάγεται απουσία επιπτώσεων κβαντικής παρεμπόδισης ή ότι ο πολλαπλασιασμός ζευγών ηλεκτρονίων-οπών είναι ίδιος για κρυστάλλους και νανοκρυστάλλους. Επιπλέον, τα δεδομένα του QY σε αντιπαράθεση με το $h\nu$ δεν παρέχουν καμία πληροφορία για την η_{EHPM} . Όταν χρησιμοποιείται εύρος $h\nu$, μόνο το e_{EHPM} μπορεί να υπολογιστεί από τα δεδομένα.

Η η_{EHPM} ισούται με το αντίστροφο της κλίσης του QY σε αντιπαράθεση με το $h\nu$, [$\eta_{\text{EHPM}} = (\Delta QY/\Delta h\nu)^{-1}$]. Αντίθετα η κλίση του QY σε αντιπαράθεση με το $h\nu/E_g$, ισούται με την απόδοση πολλαπλασιασμού ζευγών ηλεκτρονίου-οπής, $\eta_{\text{EHPM}} = [\Delta QY/\Delta(h\nu/E_g)]$. Επομένως η η_{EHPM} είναι το μέτρο του κατά πόσο ανταγωνίζεται ο πολλαπλασιασμός ζευγών ηλεκτρονίου-οπής τα υπόλοιπα κανάλια χαλάρωσης και προσφέρει μια ορθή σύγκριση με γνώμονα τις φωτοφυσικές ιδιότητες του πολλαπλασιασμού ζευγών ηλεκτρονίου-οπής. Αυτό που έδειξαν τελικά οι Nozik και η ομάδα του ότι ο μόνος τρόπος σύγκρισης του πολλαπλασιασμού ηλεκτρονίων-οπών μεταξύ κρυσταλλικών και νανοκρυσταλλικών ημιαγωγών, είναι με το διάγραμμα $QY - h\nu/E_g$, εφόσον το διάγραμμα αυτό παρέχει άμεσο προσδιορισμό της απόδοσης πολλαπλασιασμού ηλεκτρονίου-οπής, η_{EHPM} . Τα αποτελέσματα αυτής της έκθεσης δείχνουν θεωρητικά αυξημένη απόδοση θερμοδυναμικής φωτοβολταϊκής μετατροπής στα κελιά βασισμένα στις QD από τα κελιά με μόνο κρυσταλλικούς ημιαγωγούς. Το μεγαλύτερο όφελος στην μετατροπή ηλιακής ενέργειας θα ήταν η μείωση εμφάνισης της ενέργειας των φωτονίων για την MEG, δίνοντας χαρακτήρα κλιμάκωσης του διαγράμματος $QY - h\nu/E_g$. Για τις μη ιδανικές περιπτώσεις, η εμφάνιση ενέργειας σχετική με το χάσμα ζώνης πρέπει να είναι μεταξύ 2 και 2,5 E_g ώστε να έχει μεγαλύτερο αντίκτυπο.[17]

2.2.2 Νόθευση των QDs

Η νόθευση των QDs αποτελεί σημαντική παράμετρο, όταν οι τελείες χρησιμοποιούνται σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές, ειδικά σε οπτικοηλεκτρονικές, μαγνητικές, βιολογικές και σπιντρονικές εφαρμογές. Οι προσμίξεις αυτές, που καλούνται ενεργοποιητές, διαταράσσουν τις δομές ζώνης δημιουργώντας τοπικές κβαντικές καταστάσεις, ανάμεσα στα χάσματα ζώνης. Στις QDs, οι νοθευτές αυτό-ιονίζονται χωρίς θερμική ενεργοποίηση λόγω της κβαντικής παρεμπόδισης. Όταν η ενέργεια της κβαντικής παρεμπόδισης ξεπερνά τις αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ φορέων και κρυσταλλικών προσμίξεων (n-type ή p-type), επιτυγχάνεται αυτό-ιονισμός. Πολλά μεταπτωσηκά στοιχεία όπως τα Cr, Mn, Mg, Fe, Co, Hg και Ag καθώς και τα Cu, P, B, Na και Li, έχουν χρησιμοποιηθεί ως νοθευτές QDs σε διάφορες εφαρμογές. Οι οπτικές ιδιότητες των QDs μπορούν να αλλάξουν με διαφοροποίηση της θέσης ή ποσότητας των νοθευτών στις QDs. Η αγωγιμότητα στις νοθευμένες QDs εξαρτάται από την ομοιομορφία μεγέθους των τελειών και την απόσταση των γειτονικών QDs, έτσι ώστε η υπερπήδηση των τροχιών μεταξύ των QDs να μεγιστοποιείται.[18] Οι κολλοειδείς νοθευμένες με Mn^{2+} QDs είναι συνδυασμός των πιο μελετημένων τεχνικών, τις κολλοειδείς QDs και τον νοθευτή Mn^{2+} . Το 2008 οι Remi Beaulac et al. κατασκεύασαν κολλοειδείς νοθευμένες με Mn^{2+} QDs μέσω σύνθεσης ανόργανης συμπλεγματικής θερμόλυσης, που παρουσίασε μεγάλο εύρος ελκυστικών φυσικών ιδιοτήτων.

Σε μικρά μεγέθη (διαμέτρου ≤ 3 nm), συμπεριφέρονται περίπου όπως οι νοθευμένα με Mn^{2+} ZnS, ZnSe, ή CdS νανοκρύσταλλοι, παρουσιάζοντας μεγάλης διάρκειας φωτοεκπομπή (photoluminescence, PL) Mn^{2+} , που ευαισθητοποιείται αποδοτικά από την διέγερση του ημιαγωγού. Σε ενδιάμεσα μεγέθη, η θερμική ισορροπία μεταξύ διέγερσης και διεγερμένων καταστάσεων Mn^{2+} οδηγεί σε εξιτονικό PL αυξημένου χρόνου σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε μεγάλα μεγέθη (διαμέτρου ≥ 3 nm), όλες οι καταστάσεις Mn^{2+} βρίσκονται εκτός οπτικού χάσματος και οι νανοκρύσταλλοι παρουσιάζουν εξιτονική PL που συνυπάρχει με την ισχυρή μαγνητική ανταλλαγή ζεύγους εξιτονίου-νοθεύματος, το οποίο οδηγεί στην παρουσία περιστροφικής-πολώσιμης εξιτονικής PL σε κολλοειδή νοθευμένη QD.[19] Αργότερα, το 2008, οι Wonjo Lee et al. παρουσίασαν την επίδραση των CdSe QDs νοθευμένων με Mn^{2+} ως ευαισθητοποιήτες σε CdSe TiO_2 QDSSC. Τον πίνακα 2 περιέχονται τα αποτελέσματα απόδοσης του κελιού, τα οποία δείχνουν πως οι νοθευμένες τελείες δεν έχουν διαφορά στην απόδοση με τις μη νοθευμένες, αλλά απορροφούν σε διαφορετικό εύρος. Αυτό συμπεραίνεται από το γεγονός ότι η χρήση συνδυασμού νοθευμένων και μη νοθευμένων ενίσχυσε την ολική απόδοση.

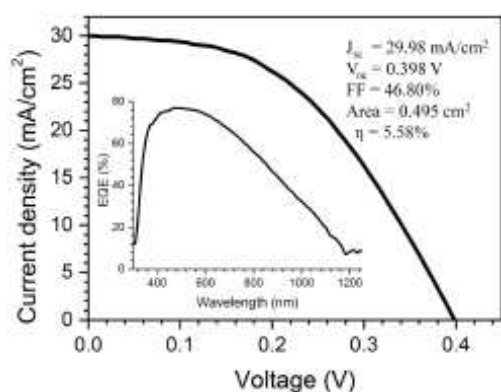
Πίνακας 3 Αποδόσεις με $I = 100$ mW/cm²

	V _{oc} (V)	J _{sc} (mW/cm ²)	ff	η (%)
CdSe	0.63	1.89	0.58	0.70
Mg-CdSe	0.63	1.83	0.58	0.67
Συνδυασμός	0.63	2.78	0.59	1.03

Το IPCE των συνευαίσθητοποιημένων κελιών παρουσίασε κορύφωση απορρόφησης στα 541 και 578 nm αντίστοιχα με τις δύο QDs και ευρεία φασματική απόκριση σε όλο το ορατό φάσμα για πεδία μήκους κύματος 500-600 nm.[20] οι νοθευμένες QDs έχουν χρησιμοποιηθεί και ως καταλύτες στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Ειδικότερα, οι Byung-Man Kim et al. το 2013 κατασκεύασαν 2 διαφορετικά QDSSCs, χρησιμοποιώντας TiO_2 ευαίσθητοποιημένο με CdS/CdSe QDs και αντίθετο ηλεκτρόδιο PbS. Το αντίθετο ηλεκτρόδιο του δεύτερου κελιού, ήταν PbS νοθευμένο με Mn μέσω SILAR. Μετρώντας τις αποδόσεις, παρατήρησαν 40% αύξηση απόδοσης μετατροπής στο δεύτερο κελί. Επιβεβαίωσαν δε, ότι το νοθευμένο με Mn PbS, δεν δρούσε μόνο ως καταλύτης αλλά και ως δότης παράγοντας επιπλέον ηλεκτρόνια όταν φωτιζόταν.[21]

Αρκετή μελέτη έχει γίνει επίσης και για τα QDs PbS. Πρόσφατα, το 2013, δύο διαφορετικές ομάδες εστίασαν στην συμπεριφορά των νοθευμένων QDs PbS ως ευαίσθητοποιητές της τιτανίας. Οι Zongbo Huang et al. νόθευσαν τις PbS QDs με Cu^{2+} μέσω SILAR για την κατασκευή QDSSC φιλμ TiO_2 με αντίθετο ηλεκτρόδιο Pt και ηλεκτρολύτη με σουλφιδικό/πολυσουλφιδικό redox ηλεκτρολύτη. Μέτρησαν απόδοση στο 2,02%, σχετικά χαμηλή για τα επίπεδα του 2013 αλλά η πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης ήταν πολύ υψηλή, στα 21 mA/cm² στο οποίο συνέβαλαν κυρίως η βελτίωση του διαχωρισμού ηλεκτροίων-οπών και της μεταφοράς φορτίου.[22]

Οι Jin-Wook Lee et al. είχαν την μεγαλύτερη συνεισφορά στην προοπτική των νοθευμένων QDs PbS ως ευαισθητοποιητές των QDSSCs. Παρουσίασαν κελί με νοθευμένα με υδράργυρο QDs PbS με εξαιρετικά υψηλό J_{SC} στα 30 mA/cm^2 . Αυτό εξηγείται από την ενίσχυση του δεσμού Pb-S μέσω ανάμειξης των ιόντων Hg μέσα στο πλέγμα του PbS. Η βελτιωμένη ομοιοπολικότητα και στοίχιση γύρω από το ιόν Pb οδηγεί σε πιο γρήγορη έγχυση ηλεκτρονίων και μειωμένο ανασυνδιασμό φορτίου. Στο σχήμα 8 παρουσιάζεται η απόδοση του κελιού με νοθευμένες με Hg QDs PbS, φανερώνοντας μια πολλά υποσχόμενη απόδοση 5,58%.



Σχήμα 8. Φωτοβολταϊκή απόδοση των PbS:Hg QDs ευαισθητοποιημένων ηλιακών κελιών. Περιεχόμενο διάγραμμα: καμπύλη J-V και φάσμα EQE των PbS:Hg QDs ευαισθητοποιημένων ηλιακών κελιών.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, οι οπτικοηλεκτρονικές και φωτοβολταϊκές ιδιότητες των υλικών QDs μπορούν να βελτιωθούν σημαντικά με προσεκτική έρευνα στην φύση των χημικών τους δεσμών. Επιπλέον, μια τόσο σημαντική ενίσχυση στα υλικά των QDs ίσως προσφέρει ανάλογη θεωρητική απόδοση όπως τα φωτοβολταϊκά MEG τρίτης γενιάς.[23]

2.2.3 Η επίδραση της δομής των κβαντικών τελειών στις φωτοφυσικές ιδιότητες και την απόδοση των QDSSCs

Όπως αναφέρθηκε και αναλύθηκε παραπάνω το κβαντικές τελείες ευαισθητοποιημένων ηλιακών κελιών (QDSSCs) είναι από τις πιο υποσχόμενες υποψηφίους για την τρίτη γενιά ηλιακών κελιών, λόγω των διαφόρων πλεονεκτημάτων της, όπως ρύθμιση του ενεργειακού χάσματος και υψηλό συντελεστή απορρόφησης καθώς και πολυεξιτονιακή διέγερση (MEG) και την εξόρυξη των θερμών ηλεκτρονίων, η οποία θα μπορούσε να ενισχύσει τη θεωρητική απόδοση μετατροπής ισχύος (PCE) πέρα από το όριο Shockley-Queisser του 32%. Ωστόσο, η δυνατότητα των QDSSCs δεν έχει αποδειχθεί πλήρως, και οι αναφερόμενες καλύτερες PCES βρίσκονται μόνο στο επίπεδο του 5-6% για τα υγρής μορφής και 10% για τα στερεάς κατάστασης ηλιακά κελιά κβαντικών τελειών, αντίστοιχα.

Η δομή και η φύση των ευαισθητοποιητών των QDs και η μέθοδος αποθέσεως για την πρόσδεση των QDs επί ενός μεσοπορώδους υποστρώματος οξειδίου, το οποίο προκαλεί ένα στενό εύρος συγκομιδής φωτός, η αναποτελεσματική διαχωρισμού φορτίων, ο ανεπιθύμητος ανασυνδυασμός, και η χαμηλή κάλυψη των κβαντικών τελειών είναι κάποιοι από τους λόγους στους οποίους οφείλεται η χαμηλή αυτή απόδοση. [24]

Για το λόγο αυτό, πολλές ερευνητικές ομάδες, από την αρχή του πειραματισμού στις κβαντικές τελείες, έχουν πειραματιστεί με τη δομή και τη φύση των ευαισθητοποιητών. Μερικές από τις πιο κοινές προσεγγίσεις της εναλλακτικής δομής και φύσης της ευαισθητοποίησης των QDs αποτελούν η δομή πυρήνα-φλοιού, οι επικαλυμμένες των QDs, η δομή κβαντικοί μάντες και υπέρπλεγμα κβαντικών τελειών. Όσον αφορά στη φύση της ευαισθητοποίησης, η πλειοψηφία των ερευνητικών ομάδων έχει πειραματιστεί σχετικά με την συν-ευαισθητοποίηση δύο διαφορετικών στοιχείων από QDs.

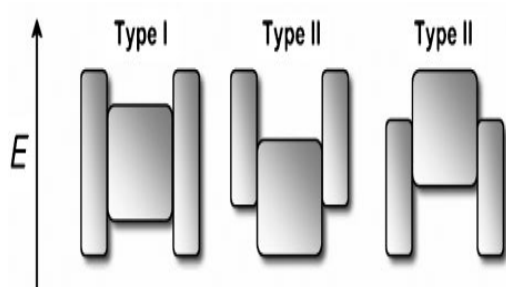
Δομή πυρήνα-φλοιού

Παρά τις μοναδικές ιδιότητες φωτοφυσικές των ημιαγωγών κβαντικών τελειών, οι «γυμνές» κβαντικές τελείες είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στην οξείδωση. Για παράδειγμα, τα εκτεθειμένα σελήνια των κβαντικών τελειών CdSe αντιδρούν με το μοριακό οξυγόνο, με αποτέλεσμα το σχηματισμό του SeO_2 και έτσι την αποδόμησή τους. [25]. Κατά συνέπεια, οι επιστημονικές ομάδες βρίσκονται σε μια διαδικασία αναζήτησης κατάλληλων πανχρωματικών ευαισθητοποιητών QDs για την επέκταση της απορρόφησης του ηλιακού φωτός, την ενίσχυση του διαχωρισμού φορτίου, και την επιβράδυνση του ανασυνδυασμού με στόχο τη βελτίωση του PCE ενός QDSSC. Για να είναι ένα αποτελεσματικοί οι ευαισθητοποιητές που χρησιμοποιούνται σε QDSSCs, θα πρέπει να έχουν δύο σημαντικά χαρακτηριστικά: (i) το ενεργειακό χάσμα της QD, το οποίο καθορίζει το εύρος της συγκομιδής του φωτός, και (ii) η άκρη της ζώνης αγωγιμότητας, η οποία επηρεάζει την απόδοση της αποβολής ηλεκτρονίων και τον ανασυνδυασμό φορτίου στη διεπιφάνεια QD/ηλεκτρολύτη. [29] Μια από τις πιο επιτυχημένες στρατηγικές που υιοθετούνται για την μετάδοση της φωτοσταθερότητας και τη βελτίωση της απόδοσης της φωτοφωταύγειας (PL) είναι η επικάλυψη CdSe κβαντικών τελειών με ένα ανόργανο υλικό ευρέως ενεργειακού χάσματος, όπως ZnS, ZnSe και CdS που οδηγεί σε μια δομή πυρήνα-κελύφους.[30] Οι κβαντικές τελείες πυρήνα-κελύφους χωρίζονται σε τύπου-1 και τύπου-2, όπως οι ημιαγωγούς, ανάλογα με τη δομή τους χάσματός τους.

Στον τύπο I-CS NCs, το κέλυφος χρησιμοποιείται για την παθητικοποίηση της επιφάνειας του πυρήνα με στόχο να βελτιώσει τις οπτικές ιδιότητές του. Το κέλυφος του NC διαχωρίζει φυσικά την επιφάνεια του οπτικώς ενεργού πυρήνα από το περιβάλλον μέσο.

Κατά συνέπεια, μειώνεται η ευαισθησία των οπτικών ιδιοτήτων με τις αλλαγές στο τοπικό περιβάλλον της επιφάνειας των κβαντικών τελειών, που προκαλείται, για παράδειγμα, από την παρουσία των μορίων του οξυγόνου ή νερού. Τα συστήματα πυρήνα-κελύφους παρουσιάζουν γενικά βελτιωμένη σταθερότητα κατά της φωτοαποσύνθεσης. Ταυτόχρονα, η αύξηση του κελύφους μειώνει τον αριθμό των μη σταθερών δεσμών της επιφάνειας, οι οποίοι μπορούν να δράσουν ως καταστάσεις παγίδευσης φορτίου και ως εκ τούτου να μειώσουν το QY φθορισμού. Το πρώτο δημοσιευμένο πρωτότυπο σύστημα ήταν το CdSe / ZnS. Το κέλυφος ZnS βελτιώνει σημαντικά την QY φθορισμού και τη σταθερότητα έναντι στη φωτολεύκανση. Η ανάπτυξη κελύφους συνοδεύεται από μια μικρή μετατόπιση προς το ερυθρό (5-10 nm) της εξιτονικής κορυφής στο φάσμα απορρόφησης UV/Vis και στο μήκος κύματος της φωτοφωταύγειας (PL). Η παρατήρηση αυτή αποδίδεται σε μια μερική διαρροή του εξιτονίου μέσα στο υλικό του κελύφους.

Στα συστήματα τύπου II, η ανάπτυξη του κελύφους στοχεύει σε μια σημαντική μετατόπιση προς το ερυθρό του μήκους κύματος εκπομπής των NCs. Η κλιμακωτή ευθυγράμμιση ζώνης οδηγεί σε ένα μικρότερο αποτελεσματικό ενεργειακό χάσμα από ότι κάθε ένα από τα υλικά που συνιστούν τον πυρήνα και το περίβλημα. Το ενδιαφέρον αυτών των συστημάτων είναι η δυνατότητα χειρισμού του πάχους κελύφους και με αυτόν τον τρόπο συντονισμού του χρώματος εκπομπής προς φασματικά εύρη, τα οποία είναι δύσκολο να επιτευχθούν με άλλα υλικά. Οι κβαντικές τελείες τύπου-II έχουν αναπτυχθεί κυρίως για την εκπομπή κοντά στο υπέρυθρο, χρησιμοποιώντας για παράδειγμα CdTe/CdSe και CdSe/ZnTe. Σε αντίθεση με τα συστήματα τύπου-I, οι χρόνοι αποσύνθεσης PL είναι έντονα παρατεταμένοι στα τύπου-II συστήματα κβαντικών τελειών λόγω της χαμηλότερης επικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων ηλεκτρονίων και των οπών. Επειδή ένας από τους φορείς φορτίου (ηλεκτρόνιο ή οπή) βρίσκεται στο κέλυφος, μια υπερανάπτυξη του τύπου II κβαντικών τελειών πυρήνα-κελύφους με ένα εξωτερικό κέλυφος από ένα κατάλληλο υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τον ίδιο τρόπο όπως στα συστήματα τύπου I για βελτίωση της QY φθορισμού και της φωτοσταθερότητας. Στο Σχήμα 9 παρουσιάζεται μία σχηματική αναπαράσταση του τύπου-I και τύπου-II κβαντικών τελειών.



Σχήμα 9 Σχηματική αναπαράσταση της εναρμόνισης του επιπέδου ενέργειας σε διαφορετικά συστήματα πυρήνα/κελύφους ημιαγωγών NCs που έχουν υλοποιηθεί μέχρι σήμερα. Τα άνω και κάτω άκρα των ορθογώνιων αντιστοιχούν στις θέσεις της ζώνης αγωγιμότητας και σθένους του πυρήνα (κέντρο) και των υλικών κελύφους, αντίστοιχα

Μια γενική απαίτηση για τη σύνθεση της CS κβαντικών τελειών με ικανοποιητικές οπτικές ιδιότητες είναι η ανάπτυξη κελύφους επιταξιακού τύπου. Ως εκ τούτου, η κατάλληλη εναρμόνιση ζώνης δεν είναι το μοναδικό κριτήριο για την επιλογή των υλικών, αλλά μάλλον τα υλικά του πυρήνα και του κελύφους θα πρέπει να κρυσταλλώνονται στην ίδια δομή και να παρουσιάζουν μια μικρή αναντιστοιχία πλέγματος. Στην αντίθετη περίπτωση, μπορεί να καταπονηθεί το κέλυφος και να σχηματιστούν ελαττώματα στη διεπιφάνεια πυρήνα/κελύφους ή εντός του κελύφους. Οι πιο γνωστοί ημιαγωγοί με τις παραμέτρους τους, οι οποίες είναι σημαντικό να ληφθούν υπόψη, προκειμένου να επιλεγεί το σωστό υλικό για το κέλυφος παρατίθενται στον Πίνακα 4.

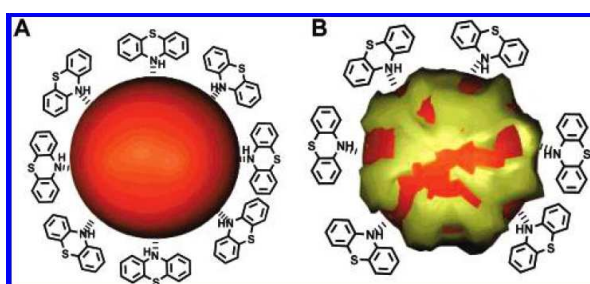
Πίνακας 4. Παράμετροι υλικών των επιλεγμένων ημιαγωγών.

Material	Structure [300K]	Type	E_{gap} [eV]	Lattice Parameter[Å]	Density [kg m ⁻³]
ZnS	Zinc blende	II-VI	3.61	5.41	4090
ZnSe	Zinc blende	II-VI	2.69	5.668	5266
ZnTe	Zinc blende	II-VI	2.39	6.104	5636
CdS	Wurtzite	II-VI	2.49	4.136/6.714	4820
CdSe	Wurtzite	II-VI	1.74	4.3/7.01	5810
CdTe	Zinc blende	II-VI	1.43	6.482	5870
GaN	Wurtzite	III-V	3.44	3.188/5.185	6095
GaP	Zinc blende	III-V	2.27	5.45	4138
GaAs	Zinc blende	III-V	1.42	5.653	5318
GaSb	Zinc blende	III-V	0.75	6.096	5614
InN	Wurtzite	III-V	0.8	3.545/5.703	6810
InP	Zinc blende	III-V	1.35	5.869	4787
InAs	Zinc blende	III-V	0.35	6.058	5667
InSb	Zinc blende	III-V	0.23	6.479	5774
PbS	Rocksalt	IV-VI	0.41	5.936	7597
PbSe	Rocksalt	IV-VI	0.28	6.117	8260
PbTe	Rocksalt	IV-VI	0.31	6.462	8219

Μια άλλη παράμετρος που παίζει σημαντικό ρόλο στη δομή πυρήνα-κελύφους είναι το πάχος του κελύφους και αξίζει ιδιαίτερης προσοχής. Πιο συγκεκριμένα, αν το κέλυφος είναι πολύ λεπτό η παθητικοποίηση των κβαντικών τελειών του πυρήνα είναι αναποτελεσματική, με αποτέλεσμα να μειώνεται φωτοσταθερότητα. Στην αντίθετη περίπτωση, οι οπτικές ιδιότητες των προκυπτόντων κβαντικών τελειών πυρήνα-κελύφους γενικά επιδεινώνεται ως συνέπεια της πίεσης που προκαλείται από αναντιστοιχία των υλικών πλέγματος πυρήνα και κελύφους, που συνοδεύεται από παραγωγή ελαττωματικών καταστάσεων.

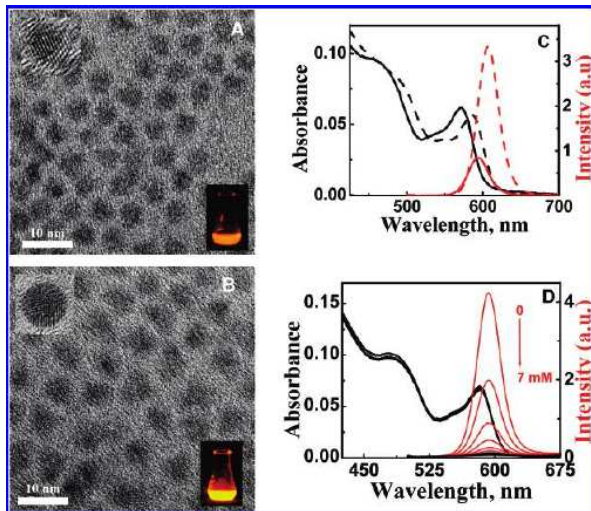
Τα συστήματα πυρήνα-κελύφους είναι ως επί το πλείστον κατασκευασμένα από μία διαδικασία δύο σταδίων: την αρχική σύνθεση των κβαντικών τελειών του πυρήνα, που ακολουθείται από ένα στάδιο καθαρισμού, και την επακόλουθη αντίδραση της ανάπτυξης του κελύφους. Κατά την διάρκεια αυτού του τελικού σταδίου, ένας μικρός αριθμός μονοστοιβάδων (τυπικά 1-5) του υλικού του κελύφους εναποτίθενται επί των πυρήνων. Προκειμένου να αποτραπεί η δημιουργία πυρήνων του υλικού κελύφους και η ανεξέλεγκτη ωρίμανση του πυρήνα των κβαντικών τελειών, η θερμοκρασία T2 για την ανάπτυξη του κελύφους είναι γενικά χαμηλότερη από τη θερμοκρασία T1 που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση των QD του πυρήνα. Επιπλέον, οι πρόδρομοι του κελύφους προστίθενται αργά, για παράδειγμα, με τη βοήθεια μιας σύριγγας. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα σε σχέση με τη λεγόμενη προσέγγιση ενός δοχείου χωρίς ενδιάμεσο στάδιο καθαρισμού, είναι το γεγονός ότι οι πρόδρομες ουσίες που δεν αντέδρασαν ή τα παραπροϊόντα μπορούν να εξαλειφθούν πριν από την ανάπτυξη του κελύφους. Οι κβαντικές τελείες του πυρήνα καθαρίζονται με κύκλους καθίζησης και επαναδιασποράς, και τελικά διαλύονται στον διαλύτη που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη του κελύφους. [26]

Μία από τις πρώτες προσεγγίσεις για τη βελτιστοποίηση του πάχους του κελύφους των QD πυρήνα-κελύφους πραγματοποιήθηκε από R.Vinayakan και συνεργάτες, ο οποίος διερεύνησε τη δυναμική της φωτοεπαγώμενης μεταφοράς φορτίου μεταξύ των κβαντικών τελειών CdSe, που έχουν ποικίλες μονοστοιβάδες ZnS και σαρωτές οπών όπως φαινοθειαζίνη (PT) και N-μεθυλο φαινοθειαζίνη (NMPT). Συγκεκριμένα, κβαντικές τελείες CdSe (διαμέτρου 4.2 nm) καλυμμένες με οξείδιο τριοκτυλοφωσφίνης και ένα μικρό ποσοστό τριοκτυλοφωσφίνης συνετέθησαν (αναφέρονται ως «γυμνές κβαντικές τελείες») και επικαλύφθηκαν με ZnS ποικίλου πάχους (μονοστιβάδες 0.65 έως 3.9) οι οποίες είναι κβαντικές τελείες πυρήνα-κελύφους τύπου Ι όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.



Σχήμα 10 συμπλοκοποίηση της PT με (A) γυμνά και (B) κβαντικές τελείες CdSe υπερκαλυμμένες με ZnS.

Οι κβαντικές τελείες που ελήφθησαν ήταν σχεδόν μονοδιασκορπισμένες και παρατηρήθηκε αύξηση στο συνολικό μέγεθος κατά την επικάλυψη. Τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής παρουσιάζουν μια βαθochρωμική μετατόπιση με την αύξηση του αριθμού των μονοστοιβάδων ZnS, που συνοδεύεται από μια δραματική αύξηση στην κβαντική απόδοση PL. Οι δομές και τα φάσματα απορρόφησης για τις γυμνές κβαντικές τελείες και τις κβαντικές τελείες πυρήνα-κελύφους, παρουσιάζονται στο Σχήμα 11.

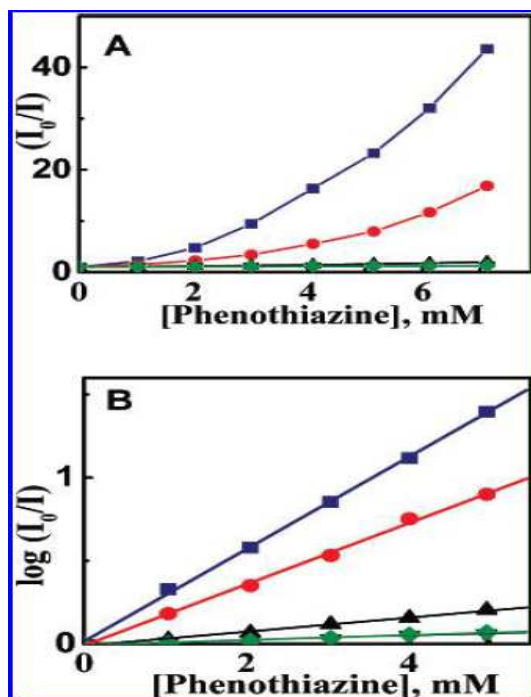


Σχήμα 11 HRTEM εικόνες (A) κβαντικών τελειών CdSe και (B) κβαντικών τελειών CdSe που έχουν επικαλυφθεί με 3.9 μονοστοιβάδες ZnS μαζί με τις φωτογραφίες τους. (C) φάσματα απορρόφησης και PL για γυμνές κβαντικές τελείες CdSe (συνεχής γραμμή) και επικαλύμμένες με 3.9 μονοστοιβάδες ZnS (διακεκομμένη γραμμή). (D) PL των γυμνών κβαντικών τελειών CdSe σε τολουόλιο, κατά τις διαδοχικές προσθήκες 1 mM PT διεγερμένων στα 490 nm (OD 0.09)

Με την προσθήκη διαφόρων συγκεντρώσεων της PT (0-7 mM) σε γυμνές κβαντικές τελείες CdSe, το φασματικό προφίλ της απορρόφησης παρέμεινε ανεπηρέαστο, αποκλείοντας το ενδεχόμενο οποιασδήποτε χημικής υποβάθμισης των κβαντικών τελειών. Είναι ενδιαφέρον, ότι η PL των γυμνών κβαντικών τελειών υπέστη δραματική απόσβεση κατά την προσθήκη της PT (Σχήμα 11 D). Τα γραφήματα Stern-Volmer για την απόσβεση της PL, μετά την προσθήκη PT, ακολουθούν μια μη γραμμική συμπεριφορά (Σχήμα 12A) και αποδίδεται στην ύπαρξη των περισσότερων της μιας ηλεκτρονικών καταστάσεων ή ενός συνδυασμού των στατικών και δυναμικών μηχανισμών απόσβεσης. Τέτοια μη γραμμικά αποτελέσματα παρατηρήθηκαν στην απόσβεση των κβαντικών τελειών CdSe από διάφορους καταστολείς και βασίζεται σε διάφορα μοντέλα. Οι σχετικές εντάσεις PL των μη αποσβεσθέντων σε κβαντικές τελείες που έχουν αποσβεστεί (I_0/I) έδειξαν μια εκθετική σχέση με τη συγκέντρωση της PT, όπως φαίνεται την εξίσωση 1

$$I_0/I = e^{a[PT]} \quad (1)$$

όπου το α αντιπροσωπεύει τη σταθερά στατικής απόσβεσης. Η γραφική παράσταση του $\log(I_0/I)$ συναρτήσει της συγκέντρωσης της PT παρουσιάζει μία γραμμική σχέση (Σχήμα 12B), και η τιμή του α υπολογίζεται 277 M^{-1} .



Σχήμα 12 (A) Σχετική μεταβολές στην ένταση PL των υπερκαλυφθέντων κβαντικών τελειών, ως συνάρτηση του ZnS MLS, με την προσθήκη διαφόρων συγκεντρώσεων της PT, (9) 0 (β) 0.65, (2) 1.30, (1) 2.60 μονοστοιβάδων ZnS. (B) Γραφική παράσταση του $\log(I_0/I)$ συναρτήσει της συγκέντρωσης της PT.

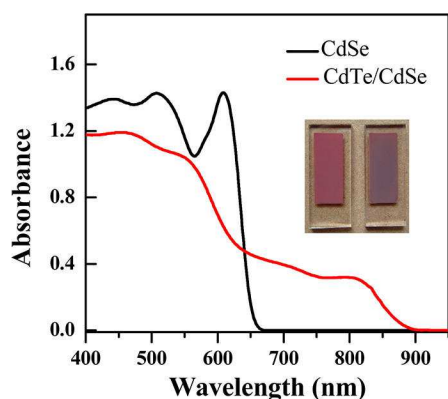
Οι R.Vinayakan et al. προσπαθούν να βελτιστοποιήσουν το πάχος του του κελύφους των QD πυρήνα-κελύφους και συμπεράναν ότι υπάρχει έρευνα που πρέπει να γίνουν σε αυτόν τον τομέα αφού η υπερκάλυψη των QD φαίνεται να επηρεάζει ακόμη περισσότερες παραμέτρους εκτός από την απορρόφηση, την απόσβεση των QD και το ενεργειακό χάσμα, που σημαίνει ότι θα μπορούσε να επηρεάσει τελικά το σύνολο της απόδοσης. [25]

Όσον αφορά στις κβαντικές τελείες πυρήνα-κελύφους τύπου II, οι Pi-Tai Chou et al. Αποδεικνύουν πειραματικά ότι το μέγεθος του πυρήνα είναι εξίσου σημαντικό για το PL των QD πυρήνα-κελύφους. Το 2006 διεξήχθη ένα πείραμα για τη σύνθεση κβαντικών τελειών πυρήνα/κελύφους CdTe/CdSe τύπου II με τρεις διαφορετικού μεγέθους πυρήνες, 5.3, 6.1, και 6.9 nm, αντίστοιχα, διατηρώντας το πάχος του περιβλήματος σταθερό σε ≈ 1 nm. Τα αποτελέσματά έδειξαν ότι όσο αυξάνεται το μέγεθος του πυρήνα από 5.3 σε 6.1-6.9 nm, τα PL και QY αυξάνονται, αλλά ο ρυθμός φωτοεπαγόμενου διαχωρισμού ηλεκτρονίων μειώνεται από 1.96, 1.44 στα $1.07 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Επιπλέον, με την αύξηση του μεγέθους του πυρήνα μειώνεται ο ρυθμός διαχωρισμού των ηλεκτρονίων.

Είναι πιθανό ότι ο πεπερασμένος ρυθμός διαχωρισμού φορτίων οφείλεται στη μικρή σύζευξη ηλεκτρονίων-φωνονίων, προκαλώντας ασθενή σύζευξη μεταξύ των αρχικών και κατάσταση επιβάρυνσης διαχωρισμού. [27]

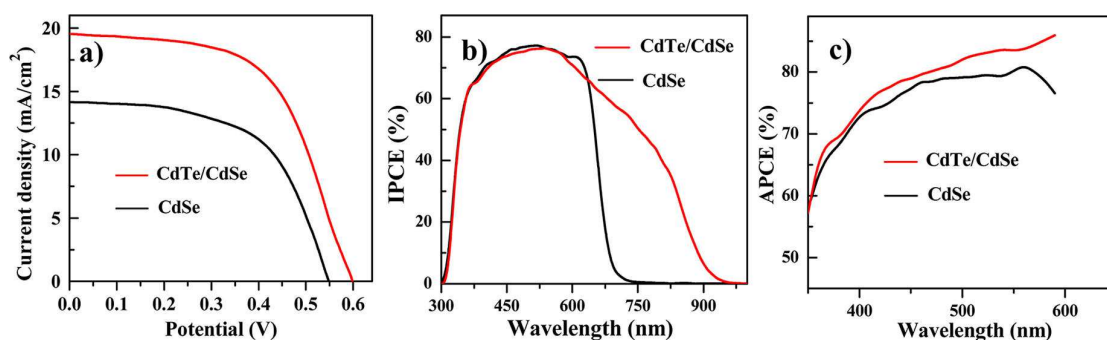
Η πιο αποτελεσματική χρήση των κβαντικών τελειών πυρήνα-κελύφους σε ηλιακά κελιά που παρουσιάστηκε πρόσφατα από τους Jin Wang et al. όταν χρησιμοποίησαν QD CdTe/CdSe πυρήνα-κελύφους τύπου II που συνδέεται με MPA σε μεσοπορώδες φιλμ TiO_2 , ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο Cu_2S και ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίου. Μετά από εξέταση διαφόρων διαστάσεων, οι κβαντικές τελείες που σημείωσαν την καλύτερη επίδοση ήταν οι κβαντικές τελείες CdTe/CdSe πυρήνα/κελύφους με διάμετρο πυρήνα 2.7 nm και διάμετρο πυρήνα/κελύφους 4.9 nm. Ο πυρήνας QD CdTe παρουσιάζει χαρακτηριστικές λειτουργίες απορρόφησης και εκπομπής, με μια διακριτή πρώτη εξιτονική κορυφή απορρόφησης στα ~ 540 nm και την άκρη της κορυφής της ζώνης εκπομπής στα ~ 558 nm. Η χαρακτηριστική κορυφή στα φάσματα των πυρήνων CdTe έχει αντικατασταθεί από μια ουρά απορρόφησης στο ερυθρό και υπέρυθρο στις δομές πυρήνα/κελύφους CdTe/CdSe, και η αντίστοιχη κορυφή εκπομπής PL έχει μετατοπιστεί στα 558 - 795 nm. Σημειώνεται ότι η παρατηρούμενη τεράστια φασματική μετατόπιση (237 nm) όταν χρησιμοποιείται κέλυφος με λεπτό στρώμα στο σύστημα CdTe/CdSe, επωφελείται από τη χρήση ενός μικρού μεγέθους πυρήνα. Έχει αποδειχθεί ότι μεγάλου μεγέθους πυρήνες δεν μπορούν να συμπίεστον μέσω επιταξία, και ως αποτέλεσμα τα φάσματα εκπομπής PL είναι πολύ λιγότερο ρυθμιζόμενα με πίεση πλέγματος. Τέτοια φασματικά χαρακτηριστικά απορρόφησης και εκπομπής στις QD CdTe/CdSe πυρήνα/κελύφους υποδηλώνουν την ύπαρξη μιας διάταξης ζώνης τύπου II. Αυτό συμβαίνει επειδή οι κβαντικές τελείες πυρήνα/κελύφους τύπου II ενεργούν αποτελεσματικά ως έμμεσοι ημιαγωγοί κοντά στα άκρα της ζώνης. Το ενεργειακό χάσμα της δομής πυρήνα/κελύφους τύπου II εξαρτάται συνεπώς από τη ζώνη του συνόλου των δύο υλικών που αποτελούν τον πυρήνα και το κέλυφος, σχηματίζοντας ένα αποτελεσματικό ενεργειακό χάσμα από τη ζώνη σθένους του CdTe και τη ζώνη αγωγιμότητας του CdSe. Τούτο καθιστά το ενεργειακό χάσμα των κβαντικών τελειών τύπου II πυρήνα/κελύφους μικρότερο από εκείνη του κάθε υλικού.

Οι κβαντικές τελείες επισυνάπτονται στην επιφάνεια TiO_2 αφού μετατραπούν σε κolloειδείς MPA- κβαντικές τελείες, με τη μέθοδο που ονομάζεται πολυσυνθετική διάταξη ανταλλαγής συνθετών *ex situ*. Η ίδια διαδικασία έγινε χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδιο αναφοράς γυμνά CdSe με διάμετρο 4.9 nm ως ευαισθητοποιητή και στη συνέχεια ως κελί αναφοράς. Τα φάσματα απορρόφησης και αντίστοιχες φωτογραφίες του CdTe/CdSe και των QD-CdSe αναφοράς παρουσιάζονται στο Σχήμα 13.



Σχήμα 13 φάσματα απορρόφησης του πανομοιότυπου μεγέθους CdTe / CdSe και ευαισθητοποιημένων TiO₂ ηλεκτροδίων με CdSe QD. Ένθετα: φωτογραφίες του CdTe/CdSe (δεξιά) και CdSe (αριστερά) TiO₂ ηλεκτρόδια ευαισθητοποιημένα με QDs..

Το μαύρο χρώμα των ευαισθητοποιημένων φιλμ με CdTe/CdSe δείχνει μία σχεδόν πλήρη απορρόφηση του ορατού φωτός. Επιπλέον, το εύρος συγκομιδής φωτός αυξάνεται σε μήκος κύματος κοντά στο 900 nm, όπως φαίνεται στα φάσματα απορρόφησης (Σχήμα 13). Μετά την απόθεση των QD, ένα λεπτό στρώμα ZnS εναποτίθεται επί των ευαισθητοποιημένων φιλμ TiO₂ με την εμβάπτιση τους σε υδατικά διαλύματα Zn²⁺ και S²⁻ σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Ο ρόλος της εναπόθεσης ενός στρώματος ZnS μεγάλου ενεργειακού χάσματος είναι να μειωθεί ο εσωτερικός ανασυνδυασμός των κβαντικών τελειών πριν από την έγχυση φορτίου, καθώς και ο ανασυνδυασμός φορτίου στις διεπιφάνειες TiO₂/ηλεκτρολύτη και QD/ηλεκτρολύτη πριν από την έγχυση φορτίου και έτσι να βελτιώσει την απόδοση (η). Ακόμα κι αν η χρήση μεθανόλης σε διαλύματα ηλεκτρολυτών παρέχει υψηλότερο φωτορεύμα, η μεθανόλη δεν αναγεννά τις οπές, γεγονός το οποίο είναι θανατηφόρο για τη μακροπρόθεσμη κίνηση των κυψελίδων. Οι καμπύλες JV, IPCE και APCE, των κελιών CdTe/CdSe και CdSe αναφοράς μετρήθηκαν κάτω από το φωτισμό ενός ηλιακού προσομοιωτή AM 1.5G με ένταση 100 mWcm⁻² (1 πλήρη ήλιο) με την παρουσία των μασκών που φαίνονται στο Σχήμα 14 και ο Πίνακας 5 περιέχει το φωτοβολταϊκή απόδοση και των δύο κυψελίδων.



Σχήμα 14 Φωτοβολταϊκές απόδοσεις των CdSe και CdTe / CdSe QDSSCs. Καμπύλες (α) J-V, (β) IPCE, και (γ) APCE.

Πίνακας 5 Φωτοβολταϊκές παράμετροι των QDSSCs με διαφορετικούς ευαισθητοποιητές που έχουν όμοια μεγέθη σωματιδίων

QDs	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
CdTe/CdSe	19.59	0.606	0.569	6.76
CdSe	14.12	0.548	0.580	4.49

Συγκριτικά, οι τιμές FF δεν δείχνουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των κελιών CdTe/CdSe και CdSe. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη το υψηλότερο φωτορεύμα του CdTe/CdSe και κατά συνέπεια την υψηλότερη πτώση τάσης στην αντίσταση σειράς, οι κβαντικές τελείες πυρήνα/κελύφους παρέχουν μια καλύτερη συμπεριφορά από την άποψη του FF. Η V_{oc} για το κελί CdTe/CdSe (0.606 V) είναι ελαφρώς υψηλότερη από εκείνη του CdSe (0.548 V), ενώ η J_{sc} για το κελί CdTe/CdSe (19.59 mA cm⁻²) είναι αισθητά μεγαλύτερη από ότι για το CdSe (14.12 mA cm⁻²). Η υψηλότερη τιμή J_{sc} του κελιού CdTe/CdSe σε σύγκριση με την κυψελίδα CdSe αποδίδεται κυρίως στη διεύρυνση του φάσματος απορρόφησης του φωτός και στην υψηλότερη απόδοση της έγχυσης του φωτός. Η αυξημένη V_{oc} στο κελί CdTe/CdSe μπορεί να αποδοθεί στην υψηλότερη J_{sc} . Η απόκριση του φωτορεύματος στο φως αξιολογήθηκε από την IPCE. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 14b, η απόκριση του φωτορεύματος ταιριάζει καλά στο προφίλ απορρόφησης, με έναρξη φωτορεύματος σε μήκος κύματος των 700 nm για το CdSe και των 930 nm για το CdTe/CdSe, αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι το εύρος φωτοαπόκρισης στο φάσματα IPCE είναι λίγο μεγαλύτερο από το αντίστοιχο φάσμα απορρόφησης στα φάσματα απορρόφησης. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο φαινόμενο της σκέδασης φωτός με μεγάλου μεγέθους σωματίδια TiO₂ στη στιβάδα σκέδασης φωτός για μέτρηση IPCE. Οι IPCE των ~ 80% στο εύρος των 350-600 nm παρατηρήθηκε και για τους δυο ευαισθητοποιητές, αλλά και ένα πολύ ευρύτερο φάσμα απόκρισης (350-930nm) βρέθηκε για τον ευαισθητοποιητή CdTe/CdSe σε σύγκριση με εκείνο για το CdSe (350-650 nm). Είναι σαφές ότι η τιμή IPCE για το κελί CdSe που βασίζονται στο εύρος μικρού μήκους κύματος (400-600 nm) είναι λίγο υψηλότερη από εκείνη του CdTe/CdSe. Ωστόσο, αυτό δεν αποτελεί απόδειξη ότι η συλλογή ηλεκτρονίων των CdSe είναι υψηλότερη από εκείνη των CdTe/CdSe σε αυτή την περιοχή, επειδή η τιμή IPCE εξαρτάται από μια σειρά παραμέτρων της συσκευής: Η IPCE ισούται με τον πολλαπλασιασμό της απόδοσης της συγκομιδής του φωτός με την απόδοσης της έγχυσης ηλεκτρονίων και την απόδοση συλλογής φορτίου. Για να εξετάσει με μεγαλύτερη ακρίβεια της συλλογής ηλεκτρονίων ή/και ένεση την απόδοση έγχυσης, το APCE υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση:

$$APCE(\lambda) = IPCE(\lambda) / [1 - 10^{-Abs(\lambda)}] \quad (6)$$

όπου Abs (λ) είναι η απορρόφηση της φωτοανόδου σε μήκος κύματος λ . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 12c. Αυτό αναδεικνύει το φαινόμενο των ποικίλων οπτικών πυκνοτήτων των διαφορετικών ηλεκτροδίων. Παρατηρείται ότι οι τιμές APCE που αντιστοιχούν σε κελια CdTe / CdSe είναι υψηλότερες από εκείνες των κελιών CdSe που βασίζονται στο εύρος των 350-600 nm. Αυτό αποδεικνύει σαφώς ότι η συλλογή ηλεκτρονίων ή/και η απόδοση έγχυσης των ηλιακών κελιών CdTe/CdSe είναι υψηλότερη από εκείνη των CdSe ηλιακά.

Κλείνοντας πολλή έρευνα έχει γίνει για τις κβαντικές τελείες πυρήνα / κελύφους τύπου I και τύπου II, δίνοντας ελπιδοφόρα αποτελέσματα για μελλοντική χρήση, με την απόδοση του 6,76% των Jin Wang et al. να σπάει ένα ακόμα ρεκόρ. [24]

2.3 Επικαλύψεις κβαντικών τελειών

Όπως προαναφέρθηκε, οι ανωμαλίες της επιφάνειας των QDs λειτουργούν ως προσωρινές παγίδες ηλεκτρονίων, οπών ή εξιτονίων, αποσβένοντας τον ανασυνδιασμό ακτινοβολίας και μειώνοντας τα QYs. Οπότε, η κάλυψη ή η παθητικοποίηση της επιφάνεια είναι σημαντική για την ανάπτυξη φωτοσταθερών QDs. Κατά κύριο λόγο, σε μια τέλεια παθητικοποιημένη επιφάνεια QD, όλοι οι δεσμοί είναι κορεσμένοι και επομένως δεν εμφανίζει επιφανειακές καταστάσεις και όλες οι κοντινές καταστάσεις ακρών ζώνης είναι κβαντικά παρεμποδισμένες στο εσωτερικό. Για μια ένωση ημιαγωγού, αν οι δεσμοί των ανιόντων στην επιφάνεια δεν παθητικοποιηθούν, αναμένεται μια ζώνη επιφανειακών καταστάσεων στο χάσμα λίγο πάνω από την άκρη της ζώνης σθένους. Επομένως, η μετατροπή της επιφάνειας των QDs είναι απαιτούμενη και εφαρμόζεται γενικά με την εναπόθεση οργανικού ή ανόργανου στρώματος καλυπτών πάνω στην QD.[18] Για την περίπτωση των ανόργανων καλυπτών, οι Qing Shen et al. το 2008, παρουσίασαν πειραματικά την επίδραση της επικάλυψης ZnS στην απόδοση των QDSSCs, επικαλύπτοντας CdSe QDs με ZnS. Χρησιμοποιώντας ένα μη επικαλυμμένο δείγμα για σύγκριση, σημείωσαν αύξηση της απόδοσης από το 1.16% σε 2.02%. Η αύξηση αυτή μπορεί να εξηγηθεί αναλύοντας τα αποτελέσματα ένα προς ένα. Μια από τις επιδράσεις της επικάλυψης ZnS είναι να παθητικοποιεί τις επιφανειακές καταστάσεις του CdSe, που οδηγεί σε κατευνασμό της επιφανειακής παγίδευσης των φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων και οπών των CdSe QDs. Έτσι, τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια μεταφέρονται αποδοτικά στην ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂, και λαμβάνεται υψηλότερη J_{sc}. Αυτό παρατηρείται και από τις υψηλότερες τιμές IPCE του επικαλυμμένου με ZnS QDSSC από του μη επικαλυμμένου. Ανάλογα, το ενισχύεται και το V_{oc} λόγω αύξησης του επιπέδου quasi-Fermi στο TiO₂ με την αύξηση της πυκνότητας των ηλεκτρονίων που εγχέονται από τις CdSe QDs στην ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂.

Η επικάλυψη ZnS είναι επίσης πιθανό εμπόδιο μεταξύ της διεπαφής CdSe – ηλεκτρολύτη, αφού το χάσμα ζώνης του ZnS είναι 3.8 eV, πολύ μεγαλύτερο του CdSe. Συνεπώς, η διαρροή ηλεκτρονίων από το CdSe στον ηλεκτρολύτη μπορεί να μειωθεί. Αυτό βοηθά επιπλέον στην ενίσχυση των J_{sc} και V_{oc} . Βάσει της παραπάνω εξήγησης, Η αύξηση του FF λόγω επικάλυψης με ZnS θα ήταν αναμενόμενη. Όμως η επάλυψη ZnS οδήγησε τελικά σε μικρή μείωση του FF. Ένας πιθανός λόγος για αυτό το φαινόμενο, είναι το κλείσιμο των μεσοπόρων του ηλεκτροδίου τιτανίας από το ZnS. Επομένως η παρουσία του ηλεκτρολύτη στους πόρους μειώνεται, και ως εκ τούτου μειώνεται και ο FF.[28]

Οι συνδέτες επικάλυψης (Capping ligands) προσδίδουν τις ιδιότητες της διαλυτότητας και της σταθερότητας στα σωματίδια αλλά και για την μείωση της συσσωμάτωσης. Οι επιπτώσεις των συνδετών κάλυψης στις δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες είναι εξίσου σημαντικές. Η επικάλυψη της επιφάνειας των QDs με συνδέτες αυξάνει τον αριθμό συντονισμού σε αυτόν των εσωτερικών ατόμων, και επομένως μειώνει τις ενεργειακές καταστάσεις των δεσμών στο επίπεδο του χάσματος ζώνης, οι οποίοι δρουν και ως κέντρα μη ακτινοβολούσας εκπομπής. Η χημική υπόσταση των συνδετών επικάλυψης, αν και δεν συμμετέχει άμεσα στην δομή των ζωνών του ημιαγωγού, μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στην ανάπτυξη χαρακτηριστικών και οπτικών ιδιοτήτων του υλικού. Οι πιο κοινοί συνδέτες επικάλυψης που έχουν ερευνηθεί σε οργανικά μέσα, είναι το trioctylphosphine oxide (TOPO), φωσφονικά οξέα, αμίνες, θιόλες και καρβοξυλικά οξέα. Πολλές τεχνικές οργανικής σύνθεσης υψηλής θερμοκρασίας χρησιμοποιούν alkylcarboxylates μετάλλων και παράγεται συχνά συνδέτης επικάλυψης alkylcarboxylic οξέος.[34]

Το 2011 οι Jiang Wu et al. παρατήρησαν ενίσχυση της φωτοεκπομπής σε επικαλυμμένες με QDs InAs με GaAs, λόγω διπολικού πεδίου των νανοσωματιδίων χρυσού στους 77 K. Τα νανοσωματίδια χρυσού συνδέθηκαν στην επιφάνεια του στρώματος επικάλυψης μέσω συνδετών διθιόλης. Η ενίσχυση διερευνήθηκε ως συνάρτηση του πάχους του στρώματος GaAs. Σημειώθηκε σημαντικό μέγεθος ενίσχυσης σε δείγματα με πάχος επικάλυψης 12 nm. Η ενίσχυση αυτή όμως μειώνεται σημαντικά για πάχος επικάλυψης 200 nm, γεγονός που υποδεικνύει πιο αποδοτική σκέδαση φωτός από την διπολική ακτινοβολία, όταν η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων χρυσού και των QDs InAs είναι πολύ μικρή.[30]

2.4 Ηλιακά κελιά πολλαπλών κόμβων (Multijunction cells, MJCs)

Τα MJCs έχουν μεγαλύτερη θεωρητική απόδοση μετατροπής σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες φωτοβολταϊκών. Στην πράξη, η απόδοση ρεκόρ που έχει σημειωθεί ως και σήμερα είναι 40,7% σε MJCs της Boeing Spectrolab Inc., το 2006. Βέβαια, τα συγκεκριμένα κελιά χρησιμοποιούνται μόνο σε εφαρμογές όπως οι διαστημικοί σταθμοί, αφού δεν είναι οικονομικά βιώσιμα για χρήση συμβατικής παραγωγής ενέργειας. Είναι όμως ένας καλός λόγος που οι ερευνητές πειραματίζονται στην ανάπτυξη των πολυκομβικών QDSSCs.

Τα MJCs αποτελούνται από κόμβους p-n στοιβαγμένους τον έναν πάνω στον άλλον, με τέτοιο τρόπο ώστε από την κορυφή προς την βάση οι κόμβοι να έχουν όλο και μικρότερο χάσμα ζώνης και έτσι να απορροφούν φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη του χάσματος ζώνης όσο κατεβαίνουν τα επίπεδα προς τη βάση και μικρότερης από ανώτερα επίπεδα. Τα MJCs έχουν όμως όρια, αφού είναι συγκεκριμένα τα υλικά με βέλτιστο χάσμα ζώνης που ταυτόχρονα επιτρέπουν υψηλή απόδοση μέσω χαμηλής πυκνότητας ανωμαλιών. Τα κράματα των ομάδων III και V του περιοδικού πίνακα είναι καλοί υποψήφιοι για την κατασκευή MJCs. Τα χάσματα ζώνης τους έχουν μεγάλο εύρος και τα περισσότερα έχουν άμεση ηλεκτρονική δομή, που προσδίδει μεγάλο συντελεστή απόδοσης απορρόφησης και οι περίπλοκες δομές τους φτάνουν σε πολύ υψηλή κρυσταλλικότητα και οπτικοηλεκτρονική ποιότητα μέσω τεχνικών ανάπτυξης μεγάλου όγκου.[33]

Υπάρχουν δύο δυνατότητες να δημιουργηθούν χαρακτηριστικά απορρόφησης φωτός σε ευρύ φάσμα και να χρησιμοποιηθούν τα φωτόνια αποδοτικά: (i) με συνδιασμό των ημιαγωγικών QDs έτσι ώστε να προκαλούν ευαισθητοποίηση συνεργατικά (συν-ευαισθητοποίηση CdS/CdSe) και (ii) δημιουργώντας μια διαδοχική (tandem) δομή ημιαγωγικών QDs στην οποία η απορρόφηση των φωτονίων στο υμένιο γίνεται με συστηματικό και βαθμιδωτό τρόπο(διαδοχικές στρώσεις QDs CdSeS).

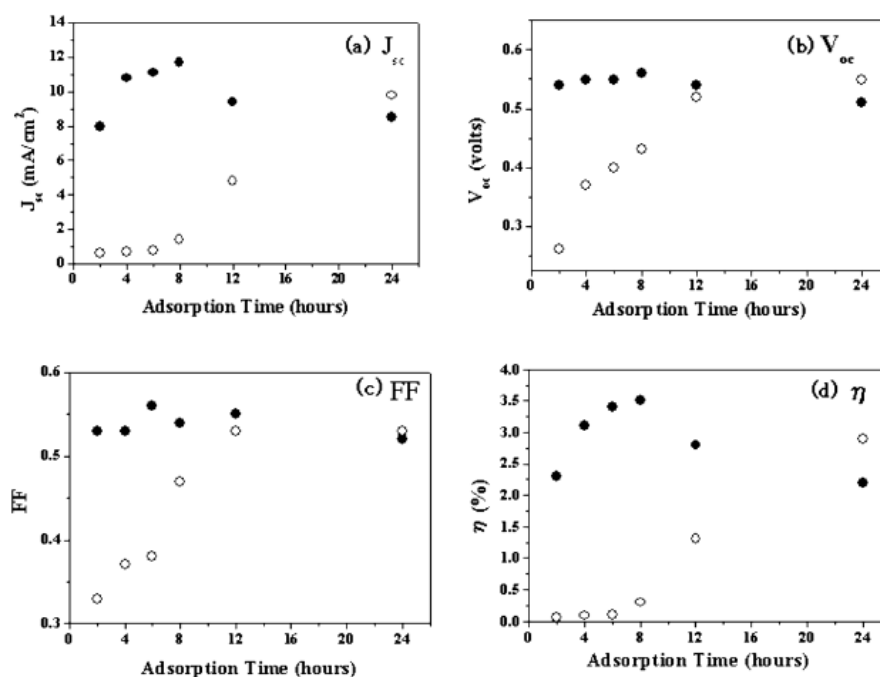
2.4.1 Συν-ευαισθητοποίηση

Οι QDs ημιαγωγών έχουν ιδιαίτερες ιδιότητες οι οποίες εξαρτώνται κυρίως από το μέγεθος και τη φύση τους, όπως αναλύσαμε σε προηγούμενα κεφάλαια. Με σκοπό τον συνδυασμό των διαφορετικών πλεονεκτημάτων της κάθε QD, οι ερευνητικές ομάδες πειραματίστηκαν με τη χρήση παραπάνω της μίας QD ως συν-ευαισθητοποιητές σε μια προσπάθεια να βελτιώσουν τις ιδιότητες απορρόφησης φωτός και μεταφοράς φορτίου στην φωτοάνοδο. Περί του 2009, Τα πιο μελετημένα υλικά QD για τα QDSSCs ήταν τα CdS, CdSe, PbS, PbSe και InP. Μεταξύ αυτών, τα CdS και CdSe ήταν μέχρι τότε τα πιο υποσχόμενα έχοντας σημειώσει τις καλύτερες αποδόσεις. Οι Peng et al. ανέφεραν απόδοση 4,15% για ηλεκτροχημικό κελί αποτελούμενο από νανοσωλήνες τιτανίας ευαισθητοποιημένους με QDs CdSe. Ως αποτέλεσμα, σχεδόν όλη η έρευνα στην συν-ευαισθητοποίηση έγινε με βάση τα CdS και CdSe. Την ίδια περίοδο οι Taro Toyoda et al. και οι P. Sudhagar et al. δούλεψαν πάνω στα συν-ευαισθητοποιημένα QDSSCs με CdS και CdSe. Οι P. Sudhagar et al. κατασκεύασαν έξι QDSSCs, ένα με QDs CdS, ένα με QDs CdSe και τέσσερα με συνδυασμό των δύο QDs με διαφορά τους κύκλους εναπόθεσής τους σε 2, 3, 4 και 5 αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα του πίνακα 5 φανερώνουν αυξημένη απόδοση για το κελί με τους 4 κύκλους εναπόθεσης.

Πίνακας 6. Φωτοβολταϊκοί παράμετροι

Ευαισθητοποιητές	V_{oc} (V)	J_{sc} ($mA\ cm^{-2}$)	FF (%)	η (%)
CdS	0.69	4.20	31.3	0.92
CdSe	0.33	1.93	48	0.31
CdS/CdSe (2)	0.62	6.43	41.4	1.68
CdS/CdSe (3)	0.64	7.34	38.5	1.84
CdS/CdSe (4)	0.64	9.74	42.3	2.69
CdS/CdSe (5)	0.63	8.19	36.7	1.92

Οι Toyoda et al. συνέκριναν τις φωτοβολταϊκές παραμέτρους κελιών με με μόνο CdSe και συνδυασμό CdS και CdSe σε χρόνους εναπόθεσης του CdSe από 2 έως 24 ώρες. Τα αποτελέσματά τους απεικονίζονται στο Σχήμα 15.



Σχήμα 15. Εξάρτηση των φωτοβολταϊκών παραμέτρων από τον χρόνο εναπόθεσης. a) J_{sc} b) V_{oc} c) FF and d) η











Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το μέγιστο IPCE δίνεται για το συν-ευαισθητοποιημένο ηλεκτρόδιο και είναι 30% μεγαλύτερο από του ηλεκτροδίου με μόνο CdS. Αυτό υποδεικνύει μείωση των κέντρων ανασυνδιασμού, καταστάσεων διεπαφής και του ρυθμού αντίστροφης μεταφοράς, τα οποία εξηγούνται από τον χαρακτηρισμό του δυναμικού διεγερμένου φορέα ως πρώιμο και εξαιρετικά γρήγορο, λόγω του επιπλέον Cd που παραμένει στις QDs CdS μετά από την απορρόφηση και παθητικοποίηση ως δράση των QDs CdS στη νανοδομημένη επιφάνεια του TiO_2 .

Το ρεύμα βραχυκύκλωσης στο συνευαισθητοποιημένο κελί αυξάνεται με την αύξηση απορρόφησης των QDs CdSe, δείχνοντας επίσης μείωση των κέντρων ανασυνδιασμού, καταστάσεων διεπαφής και αύξηση του επιπέδου quasi-Fermi. Η τάση ανοιχτού κυκλώματος και ο παράγοντας πλήρωσης είναι σχεδόν ανεξάρτητοι του χρόνου απορρόφησης. Η απόδοση φωτοβολταϊκής μετατροπής του συνευαισθητοποιημένου QDSSC παρουσιάζει μια μέση αύξηση στο τριπλάσιο σε όλους τους χρόνους εναπόθεσης.[31][32]

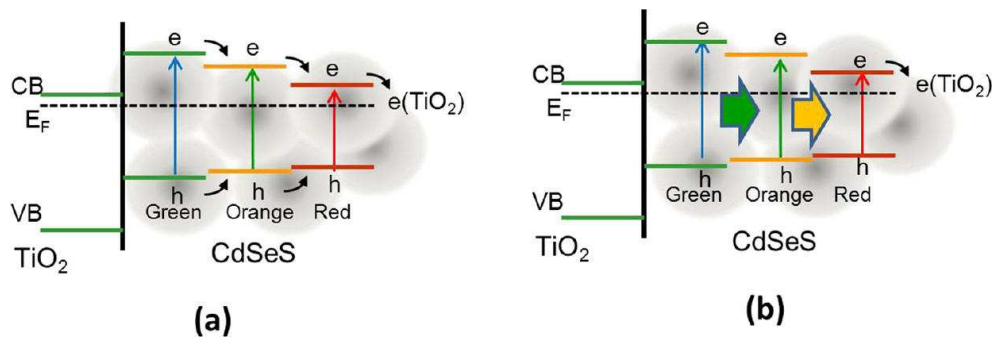
2.4.2 Διαδοχικά στρώματα QDs

Όσο αφορά την διαδοχική δομή των QDs ημιαγωγών, μια από τις πιο αποδοτικές προσεγγίσεις έγινε από τους Kamat et al. το 2012. Συγκεκριμένα, συνέθεσαν υψηλής ακτινοβολίας QDs CdSeS με κλιμακωτή δομή κραμάτων ώστε να διαμορφώσουν δομή QDSSC διαδοχικών στρωμάτων που θα προσλάμβαναν συνεργατικά τα φωτόνια. Η ευκολία της εναπόθεσης επιλεγμένων βάσει σύνθεσης τριμερών χαλκογενιδίων μέσα στο πορώδες υμενίου TiO_2 , τους επέτρεψε να κατασκευάσουν διαδοχικά στρώματα ευαισθητοποίησης και να μεγιστοποιήσουν την πρόσληψη των φωτονίων ορατού φάσματος. Η μεταβλητότητα των χαρακτηριστικών απορρόφησης, τους επέτρεψε να δοκιμάσουν το πρότυπο ενός πανχρωματικού ηλιακού κελιού. Η σύσταση των S και Se στην QD CdSeS υποδεικνύει το αποτελεσματικό χάσμα ζώνης της τελείας για συγκεκριμένο μέγεθος. Τρεις QDs CdSeS παρασκευάστηκαν με αναλογίες S:Se των 1:50 (πράσινο), 1:25 (πορτοκαλί) και 1:5 (κόκκινο). Οι τιμές των J_{SC} , V_{OC} , FF και η των τριών QDSSCs περιέχονται στον πίνακα 7.

Πίνακας 7. Φωτοηλεκτροχημικοί παράμετροι των QDSSCs

Configuration ^a	Sample-EPD time in min	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)	Expected η (%)	Increase (%)
	Green-30	6.1	0.541	0.50	1.65	-	-
	Orange-30	7.5	0.549	0.51	2.10	-	-
	Red-30	10.2	0.566	0.51	2.94	-	-
	Green-15/Red-15	8.9	0.547	0.51	2.49	1.91	30.4
	Orange-15/Red-15	11.2	0.557	0.51	3.20	2.27	40.9
	Green-10/Orange-10/Red-10	10.9	0.548	0.50	3.00	1.87	60.4
	[Green+Orange+Red] mixed-30	8.5	0.552	0.50	2.34	2.21	5.9
	Red-15/Green-15	9.5	0.548	0.49	2.54	2.68	-5.2
	Red-15/Orange-15	10.7	0.567	0.49	2.92	2.77	5.4
	Red-10/Orange-10/Green-10	10.6	0.544	0.46	2.66	2.64	0.8

Η απόδοση 3,20% που παρατηρήθηκε για τα στρώματα πορτοκαλί/κόκκινο, είναι μεγαλύτερη της απόδοσης που υπολογίστηκε αρχικά στο 2,27%. Η περίπου 41% αύξηση της απόδοσης δείχνει ότι η χρήση διαδοχικών στρώσεων με διαφορετική περιοχή απορρόφησης είναι ευεργετική για απόδοση του κελιού. Αντίστοιχα τα στρώματα πράσινο/κόκκινο είχαν αύξηση 30% της υπολογισμένης. Για να εξετάσουν περαιτέρω το φαινόμενο, συνέκριναν τις αποδόσεις κελιού με τρεις στρώσεις QDs, 70% πράσινο, 20% πορτοκαλί και 10% κόκκινο με ένα κελί που οι αναλογίες αυτές αναμείχθηκαν πριν την εναπόθεση και σχημάτισαν ένα στρώμα. Το κελί τριών στρώσεων απέδωσε καλύτερα, στο 3,0%, έναντι του κελιού με το μείγμα, στο 2,34%. Η διαφορά της απόδοσης του τριστρωματικού κελιού είναι 60% σε σύγκριση με την υπολογισμένη(1.87%). Τα αποτελέσματα αυτά ενισχύουν την θεωρία κατά την οποία η συνεργατική πρόσληψη και μετατροπή φωτονίων στο εύρος του ορατού φάσματος μπορεί να επιτευχθεί με συστηματικές στρώσεις QDs.



Σχέδιο 2. Παρουσίαση (a) μεταφοράς ηλεκτρονίων και (b) διεργασίες μεταφοράς ενέργειας μεταξύ πράσινων, κόκκινων και πορτοκαλί QDs.

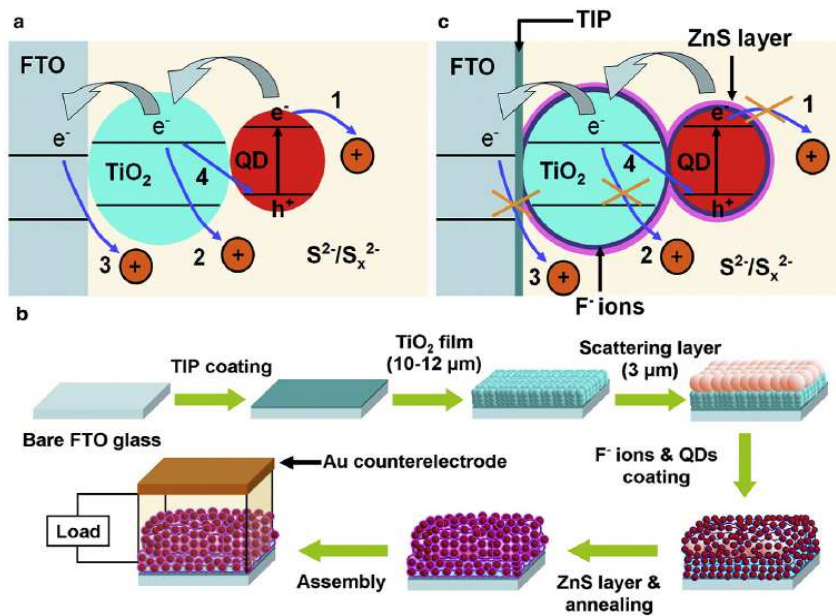
Στο Σχέδιο 2 παρουσιάζονται δύο πιθανά σενάρια παρατήρησης της συνέργειας των στρώσεων QDs. Στην πρώτη περίπτωση, η ευθυγράμμιση των ενεργειών ζώνης επιτρέπει την αλληλουχία μεταφορών του ηλεκτρονίου από τα μεγαλύτερου προς τα μικρότερου χάσματος ζώνης QDs, με αποτέλεσμα την συσσώρευση των ηλεκτρονίων στα δεύτερα. Τα ηλεκτρόνια τότε, εγχύονται στα νανοσωματίδια τιτανίας. Στο δεύτερο σενάριο, γίνεται μεταφορά ενέργειας από τα προς τα μικρότερου χάσματος ζώνης QDs, επομένως η διέγερση συγκεντρώνεται στα κόκκινα QDs. Αυτό καθιστά τα κόκκινα QDs ως την κύρια οδό μεταφοράς ηλεκτρονίων. Επομένως, η διαδοχική επίστρωση από μεγάλο σε μικρού χάσματος ζώνης QDs προσδίδει καλύτερη συνεργασία στην απορρόφηση ορατού φωτός. Οι αποδόσεις μετατροπής ενέργειας των 3,2% και 3,0% που παρατηρήθηκαν για τα QDSSCs δύο και τριών στρωμάτων αντίστοιχα, αντιπροσωπεύουν την επίδραση συναπορρόφησης των

MJCs.

Κατά συνέπεια, τα MJCs δείχνουν μεγάλη προοπτική στην επίτευξη υψηλών αποδόσεων, λόγω της ικανότητας τους να προσλαμβάνουν σε ευρύ φάσμα της ορατής ακτινοβολίας.

2.5 Εκ των υστέρων επεξεργασία

Εκτός από τις ιδιότητες των QDs που τα αναδεικνύουν σε σχέση με τις οργανικές χρωστικές, όπως οι μεταβλητές ζώνες απορρόφησης λόγω του φαινομένου της κβαντικής παρεμπόδισης, μεγαλύτερους συντελεστές απορρόφησης από τις οργανικές χρωστικές και την MEG, οι αποδόσεις των QDSSCs είναι ακόμη χαμηλότερες από αυτές των οργανικών DSSCs. Ένα σημαντικό πρόβλημα που περιορίζει την απόδοση των QDSSCs είναι ότι δεν φτάνουν όλα τα ηλεκτρόνια στο ηλεκτρόδιο συλλογής. Πολλές αντιδράσεις αντίθετης φοράς μπορούν να οδηγήσουν σε ανασυνδιασμό ενός φωτοηλεκτρονίου με μία οπή στον ηλεκτρολύτη. Το σχήμα 3a παρουσιάζει τέσσερις οδούς ανασυνδιασμού ηλεκτρονίου οπής.



Σχέδιο 3. (a) Διαγράμματα τεσσάρων οδών ανασυνδιασμού φωτοηλεκτρονίων, (b) διαδικασία προετοιμασίας ποικίλων διεργασιών παθητικοποίησης και κατασκευή QDSSCs. (c) διαγράμματα ποικίλων επικαλύψεων παθητικοποίησης και μείωσης των οδών ανασυνδιασμού.

(1) Τα ηλεκτρόνια στην CB του QD ανασυνδιάζονται με τα οξειδωμένα οξειδοαναγωγικά ζεύγη. (2) Τα ηλεκτρόνια που εισέρχονται στην CB του TiO₂ μπορούν να μεταφερθούν ταχύτατα στον ηλεκτρολύτη, διαδικασία παρόμοια με τον ανασυνδιασμό. (3) Τα ηλεκτρόνια που εισέρχονται στο γυαλί FTO ανασυνδιάζονται με τα οξειδωμένα οξειδοαναγωγικά ζεύγη. (4) Τα ηλεκτρόνια στην CB του TiO₂ ανασυνδιάζονται με οπές στην VB του QD. Ο ανασυνδιασμός του φορτίου μειώνει το φωτορεύμα, την διαφορά δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος και του παράγοντα πλήρωσης, που οδηγεί σε χαμηλότερες αποδόσεις μετατροπής ενέργειας.[35] Για να περιορίσουν τον ανασυνδιασμό, οι ερευνητές ανακάλυψαν ότι οι εφαρμογές διαφόρων εκτων υστέρων επεξεργασιών για να παθητικοποιήσουν την επιφάνεια του QD, να περιορίσουν την διαδικασία ανασυνδιασμού και επιπλέον για να βελτιώσουν την αγωγιμότητα και των QDs και της φωτοανόδου. Οι πιο αποδοτικές διαδικασίες εκ των υστέρων επεξεργασίας στην φωτοάνοδο είναι η ανόπτηση, η επικάλυψη με ιόντα φθορίου και η επικάλυψη με ZnS (οι δύο τελευταίες διαδικασίες αποτελούν τη διεργασία παθητικοποίησης).

2.5.1 Ανόπτηση

Ανόπτηση είναι η διαδικασία θέρμανσης των QDs, σκοπός της οποίας είναι η μείωση της συγκέντρωσης των ανωμαλιών και η βελτίωση της αγωγιμότητας τόσο των QDs όσο και της φωτοανόδου. Αρχικά, οι Xin Song et al. το 2010, διεξήγαγαν πείραμα στο οποίο εφήρμοσαν ανόπτηση μετά την σύνθεση νανοδομημένων QDs CdS που επικάλυπταν συστοιχίες ZnO. Η μέθοδος εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκε για την επικάλυψη των συστοιχιών ZnO με QDs ήταν η CBD. Παρασκεύασαν οκτώ δείγματα (πίνακας 7) που διέφεραν στους κύκλους CBD και την ύπαρξη ή μη θερμοκρασίας ανόπτησης.

Πίνακας 8. Ο αριθμός των κύκλων CBD και η θερμοκρασία ανόπτησης

δείγμα	Κύκλοι CBD	Θερμοκρασία ανόπτησης (°C)	δείγμα	Κύκλοι CBD	Θερμοκρασία ανόπτησης
3N	3	OXI	3A400	3	400
5N	5	OXI	5A300	5	300
5A400	5	400	5A500	5	500
7N	7	OXI	7A400	7	400

Το πιο σημαντικό στην ανόπτηση, είναι η επιλογή της σωστής θερμοκρασίας θέρμανσης των νανοδομημένων QDs για το λόγο ότι τα QDs μπορούν εύκολα να καταστραφούν από υπερθέρμανση. Επιπλέον η θερμοκρασία είναι καθοριστικής σημασίας για μεγαλύτερες αποδόσεις μετατροπής. Στην έκθεση των Xin Song et al. η πιο αποτελεσματική θερμοκρασία ανόπτησης φάνηκε να είναι οι 400 °C. Τα αποτελέσματα του πειράματός τους συνοψίζονται στον πίνακα 8.

Πίνακας 9. Χαρακτηριστικά I-V των δειγμάτων.

δείγματα	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mAcm ⁻²)	η%
3N	316	0,46	0,07
3A400	527	0,51	0,13
5N	413	0,5	0,09
5A400	556	1	0,27
7N	425	0,3	0,05
7A400	560	3	0,73

Σε όλα τα ζεύγη δειγμάτων φαίνεται πως η ανόπτηση όντως βελτίωσε το η% αλλά οι αποδόσεις ήταν και πάλι χαμηλές παρά την αύξηση τους, που σημαίνει ότι χρειαζόταν περεταίρω έρευνα πάνω στις τεχνικές εκ των υστέρων επεξεργασίας.[36]

Βάσει αυτής της προοπτικής οι Auttasit Tubtimtae et al. το 2012, προκειμένου να αναδείξουν τις επιπτώσεις μιας σειράς διαδικασιών παθητικοποίησης στα ηλιακά κελιά συν-ευαισθητοποιημένα με QDs CdS/CdSe, διεξήγαγαν πείραμα στο οποίο νανοπορώδες ηλεκτρόδιο τιτανίας ευαισθητοποιήθηκε από κοινού με QDs CdS/CdSe.

Χρησιμοποίησαν τρεις διαφορετικές διεργασίες εκ των υστέρων διεργασιών. Α) επικάλυψη με ιόντα φθορίου, β) επικάλυψη με ZnS και γ) ανόπτηση στο ίδιο πειραματικό φωτοηλεκτρόδιο.

2.5.2 Εκ των υστέρων επεξεργασία παθητικοποίησης

Α) Επικάλυψη με ιόντα φθορίου. Είναι η διαδικασία παθητικοποίησης η οποία περιορίζει τον ανασυνδιασμό μεταξύ QDs CdS και CdSe. Οι Tubtimtae et al. επικάλυψαν με ανιόντα φθορίου εμβαπτίζοντας το φωτοηλεκτρόδιο σε ένα TiO_2 σε υδατικό διάλυμα NH_4F 1 M για 2 λεπτά και ξέπλυναν με απιονισμένο νερό. Κατέληξαν σε 2 στρώσεις επικάλυψης ανιόντων φθορίου, η πρώτη πριν την εναπόθεση των QDs CdS και η δεύτερη μετά την εναπόθεση διπλής στρώσης QDs.

Β) Επικάλυψη ZnS. Είναι η διαδικασία παθητικοποίησης η οποία σχηματίζει ένα φράγμα δυναμικού μεταξύ των QDs και του ηλεκτρολύτη, εμποδίζοντας έτσι τα ηλεκτρόνια από την CB στο να ανασυνδιαστούν με τις οπές του ηλεκτρολύτη. Στην συγκεκριμένη αναφορά προκειμένου να επιτύχουν επικάλυψη ZnS το ευαίσθητοποιημένο φωτοηλεκτρόδιο εμβαπτίστηκε σε διάλυμα αιθανόλης με $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0.1 M για ένα λεπτό, ξεπλύθηκε με αιθανόλη και στη συνέχεια εμβαπτίστηκε σε διάλυμα μεθανόλης/νερού σε αναλογία 7:3 κ.ο. με Na_2S 0,1 M για ακόμα ένα λεπτό, ξεπλύθηκε με μεθανόλη και εν τέλει θερμάνθηκε στους 300 °C για 2 λεπτά.

Συγκεκριμένα οι Auttasit Tubtimtae et al. εφάρμοσαν ποικίλες επικαλύψεις παθητικοποίησης πέρα από την επικάλυψη ιόντων φθορίου και ZnS όπως φαίνεται στο σχέδιο 3. Οι διεργασίες παθητικοποίησης του στρώματος περιορισμού Titanium isopropoxide (TIP) και του στρώματος σκέδασης του TiO_2 εφαρμόστηκαν στο γυαλί FTO και στο TiO_2 αντίστοιχα. Ο στόχος αυτού του πειράματος ήταν να υπολογίσει την ενίσχυση της κάθε εκ των υστέρων επεξεργασίας στην απόδοση του κελιού. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 10.

Πίνακας 10. Φωτοβολταϊκά δεδομένα των δειγμάτων CdS(3)/CdSe(4) με ποικίλες διεργασίες. SL: στρώμα σκέδασης, A: ανόπτηση. Θερμοκρασία ανόπτησης για τα δείγματα 4-7: CdS:300 °C, CdSe:150 °C, ZnS:300 °C.

διεργασίες		Δείγμα	Ηλεκτρόδιο	J_{sc} (mAc m^{-2})	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Καμία παθητικοποίηση		1	CdS(3)/CdSe(4)	6.16	0.38	46.4	1.09
TIP		2	TIP/CdS(3)/CdSe(4)	7.19	0.42	51.4	1.55
TIP και SL		3	TIP/SL/CdS(3)/CdSe(4)	9.51	0.45	50.6	2.16
Ανόπτηση		4	TIP/SL/F/CdS(3)/CdSe(4)	11.2	0.43	47.8	2.3
Πολυστρωματική παθητικοποίηση	Ιόντα F	5	TIP/SL/F/CdS(3)/CdSe(4)/A/F	13.3	0.44	41.6	2.44
	ZnS	6	TIP/SL/F/CdS(3)/CdSe(4)/A/F/ZnS	14	0.4	46.7	2.62
Au CE		7	TIP/SL/F/CdS(3)/CdSe(4)/A/F/ZnS/Au	14.6	0.41	51.9	3.11

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η απόδοση αυξήθηκε από το 1,09 στο 3,11% μετά το σύνολο των διεργασιών, περίπου στο τριπλάσιο της αρχικής. Όσο για τις επικαλύψεις ιόντων φθορίου και ZnS, ενίσχυσαν συνολικά την απόδοση περίπου 14%.

$\eta = 1:09\% \rightarrow (\text{TIP})1:55\% \rightarrow (\text{SL})2:16\% \rightarrow (\text{ανόπτηση})2:30\% \rightarrow (\text{ιόντα φθορίου/ZnS})2:62\% \rightarrow (\text{Au CE})3:11\%.$ [35]

Επομένως, οι εκ των υστέρων διεργασίες εμφανίζουν σημαντικές προοπτικές στην βελτίωση της απόδοσης των QDSSCs, μέσω της παρεμπόδισης των ανεπιθύμητων ανασυνδιασμών. Ωστόσο, χρειάζεται αρκετή μελέτη, μιας και οι αποδόσεις δεν ενισχύονται ακόμα σε σημαντικό βαθμό.

2.6 Οι προοπτικές των QDs στα ηλιακά κελιά

Από όταν τα ανόργανα νανοϋλικά εμφανίστηκαν ως υποκατάστατα των οργανικών χρωστικών μορίων σαν ευαισθητοποιητές για ηλιακά κελιά, οι ερευνητικές ομάδες είχαν υπολογίσει την θεωρητική απόδοση μετατροπής της ενέργειας ίση με 66-86%. Από τις παραπάνω έρευνες φαίνεται ότι οι πειραματικές αποδόσεις κυμαίνονται από 0,5% έως 6,76% που επετεύχθη από τον Jin Wang και την ομάδα του. Αυτό μας δείχνει ότι παρά τις μοναδικές ιδιότητες των QDs όπως αναλύθηκαν στο κεφάλαιο 1.2 υπάρχει ακόμα μεγάλο περιθώριο έρευνας, καθώς φαίνεται ότι υπάρχουν παράγοντες που επηρεάζουν άμεσα την αποτελεσματικότητα των QDs στην εφαρμογή τους στα ηλιακά κελιά.

Επιπλέον, από το Κεφάλαιο 1.2.4 από τον ανασυνδυασμό των QDs μπορούμε να συμπεράνουμε ότι όταν τα QDs χρησιμοποιούνται σαν ευαισθητοποιητές για τα φωτοβολταϊκά κελιά, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ανόργανων νανοϋλικών και των υπολοίπων μερών του ηλιακού κελιού πρέπει να εξεταστούν και να μελετηθούν εκτενώς. Πιο συγκεκριμένα, είναι υψηλής σημαντικότητας να αναλυθεί η αλληλεπίδραση μεταξύ των QDs και των ημιαγωγών ευρέως χάσματος ζώνης (TiO_2 , ZnO δομές) καθώς και την μέθοδο εναπόθεσης των QDs πάνω στον ημιαγωγό αναλόγως με την εκάστοτε περίπτωση. Επιπροσθέτως, ο ρόλος του ηλεκτρολύτη και του αντίθετου ηλεκτροδίου είναι πολύ σημαντικός καθώς και τα δύο αυτά μέρη του κελιού επηρεάζουν την μετάβαση του εξιτόνιου καθώς και τον χρόνο ζωής του κελιού.

Η έρευνα στο πεδίο των QDs είναι ακόμα στην αρχή εάν λάβει κανείς υπόψη του τις χαμηλές αποδόσεις. Παρ' όλα αυτά τα QDs φαίνεται να είναι πολλά υποσχόμενοι εναλλακτικοί των οργανικών χρωστικών ευαισθητοποιητές εξαιτίας των μοναδικών και εξεζητημένων ιδιοτήτων τους.

3. Μέθοδοι εναπόθεσης κβαντικών τελειών

Οι QDSSCs θεωρητικά είναι πιο αποτελεσματικές από τα συμβατικά ηλιακά κελιά, αλλά οι τρέχουσες εφαρμογές τους χρήζουν περαιτέρω βελτίωσης. Ένας από τους λόγους οι οποίοι ευθύνονται για τις μικρές αποδόσεις είναι η δυσκολία ενσωμάτωσης των κβαντικών τελειών στη μεσοπορώδη μήτρα του ημιαγωγού μεταλλικού οξειδίου, έτσι ώστε να προκύψει μία στιβάδα κβαντικών τελειών που καλύπτει πλήρως την κρυσταλλική επιφάνεια. Άλλο ένα πρόβλημα είναι η απόθεση κβαντικών τελειών σε ακατάλληλες συνθήκες, έτσι ώστε να μην υπάρχει φραγή της εισόδου των πόρων, γεγονός που δυσκολεύει την επαφή του ηλεκτρολύτη και των κβαντικών τελειών στο εσωτερικό των πόρων. Υπάρχουν ποικίλες μέθοδοι παρασκευής κβαντικών τελειών και σύνδεσής τους στα ημιαγωγικά υλικά. Γενικά αυτές οι μέθοδοι μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο μεγάλες ομάδες: τις in-situ και ex-situ παρασκευή και σύνδεση κολλοειδών προπαρασκευασμένων κβαντικών τελειών. Η μέθοδος in-situ παρασκευής είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη για την παρασκευή των κβαντικών τελειών γιατί είναι εύκολη και χαμηλού κόστους. Οι τεχνικές που εφαρμόζονται στην in-situ μέθοδο είναι αυτές του χημικού λουτρού απόθεσης (Chemical Bath Deposition / CBD) και της διαδοχικής ρόφησης και αντίδρασης ιοντικών στρωμάτων (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction / SILAR). Οι τεχνικές αυτές δεν είναι μόνο απλές, αλλά χρησιμοποιούνται και σε μεγάλης κλίμακας παραγωγή. Το μειονέκτημα των τεχνικών αυτών είναι ότι δεν επιτρέπουν τον ακριβή έλεγχο της κατανομής του σωματιδιακού μεγέθους των κβαντικών τελειών. Η ex-situ μέθοδος χρησιμοποιεί προπαρασκευασμένες ex-situ κβαντικές τελείες που ροφώνται στο ευρύ κενό της ημιαγωγικής επιφάνειας με τη βοήθεια μοριακών συνδετήρων “linkers” που έχουν ποικίλες χαρακτηριστικές/δραστικές ομάδες. Η σύνδεση/απόθεση όμως των κβαντικών τελειών μπορεί να γίνει και απευθείας χωρίς τη χρήση συνδετικών μορίων. Αντίθετα με τις προηγούμενες τεχνικές, η τεχνική αυτή καθιστά εφικτό τον ακριβή έλεγχο του μεγέθους των σωματιδίων και επομένως, και των ιδιοτήτων φασματικής απορρόφησης των κβαντικών τελειών.

3.1 Χημικό Λουτρό Απόθεσης (CBD)

Στη μέθοδο CBD η πυρηνογένεση και η ανάπτυξη των κβαντικών τελειών γίνεται στο λουτρό. Κατιονικά και ανιονικά διαλύματα που παρασκευάζονται χωριστά τοποθετούνται μαζί σε ένα δοχείο σχηματίζοντας το διάλυμα του λουτρού που θα αντιδράσει σε αργό ρυθμό. Στο λουτρό αυτό βυθίζεται ηλεκτρόδιο ημιαγωγού για προκαθορισμένο χρονικό διάστημα και έτσι οι κβαντικές τελείες αναπτύσσονται στην επιφάνεια της ευρείας ζώνης χάσματος του ημιαγωγού πάνω στο ηλεκτρόδιο. Έτσι η απόθεση και η ανάπτυξη των κβαντικών τελειών ελέγχεται από τον χρόνο εμφάνισης.[1]

Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη και σύνδεση κβαντικών τελειών CdS και CdSe σε διάφορους ημιαγωγούς. Πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν χρησιμοποιήσει CdS ευαισθητοποιημένο με ZnO πάνω σε TiO₂ ως ημιαγωγό. Για τα πειράματά τους χρησιμοποιούσαν τη μέθοδο του χημικού λουτρού (CBD) προκειμένου να αποθέσουν CdS πάνω σε νανοηλεκτρόδια ZnO. Παρατηρήθηκε ότι για την απόθεση CdS με CBD χρειάζονται (α) αλκαλοποίηση διαλύματος από το οποίο γίνεται η απόθεση και (β) υψηλές θερμοκρασίες απόθεσης (60°C έως 80°C). Οι συνθήκες αυτές προκαλούν διάλυση των νανοηλεκτροδίων του ZnO στο διάλυμα απόθεσης και μικρής απόδοσης σχηματισμό νανοηλεκτροδίων ZnO/CdS. Πρόσφατα οι ερευνητές εισηγήθηκαν μια νέα προσέγγιση της μεθόδου CBD που αναφέρεται ως επόμενη CBD (S-CBD). Η μέθοδος αυτή μοιάζει πολύ με τη SILAR, που περιγράφεται παρακάτω, ίσως είναι μια πιθανή λύση στα προβλήματα που αναφέρθηκαν παραπάνω. Η S-CBD χρησιμοποιήθηκε κυρίως για την απόθεση CdS σε νανοηλεκτρόδια TiO₂ και η διαδικασία της απόθεσης περιλαμβάνει εμβάπτιση των ηλεκτροδίων σε διάλυμα ιόντων Cd²⁺ και S²⁻. Το ροφημένο νανοηλεκτρόδιο Cd²⁺ αντιδρά με τα ιόντα S²⁻ με στόχο την απόθεση CdS. Η απόθεση CdS με S-CBD γίνεται σε θερμοκρασία δωματίου και έτσι η θερμοκρασία του διαλύματος απόθεσης είναι πιο χαμηλή απ' ό,τι προηγουμένως (60°C έως 80°C). Έτσι το διάλυμα απόθεσης δεν επηρεάζει τα ηλεκτρόδια κατά τη διεργασία απόθεσης και μπορούν να παραχθούν υψηλής απόδοσης ZnO/CdS νανοηλεκτρόδια. Οι ερευνητές Haining Chen και συνεργάτες χρησιμοποίησαν και συνέκριναν και τις δύο μεθόδους με την απόθεση CdS σε μεσοπορώδη υμένα ZnO με μετρήσεις απόδοσης του κάθε ηλεκτροδίου.

i. Οι οπτικές ιδιότητες των ηλεκτροδίων ZnO/CdS

Τα μεσοπορώδη υμένα του ZnO εμφανίζουν μικρή απορρόφηση στην κλίμακα μήκους κύματος από 400nm έως 700nm, ενώ η απορρόφηση τους ενισχύεται εμφανώς μετά την απόθεση των CdS σε μεσοπορώδη υμένα CBD για 1min, ιδιαίτερα σε μήκη κύματος μικρότερα από 500nm. Εάν ο χρόνος απόθεσης αυξηθεί στα 4min, η απορρόφηση ενισχύεται βαθμιαία και μετατοπίζεται σε περιοχή μεγαλύτερων μηκών κύματος. Το φαινόμενο αυτό ερμηνεύεται ως εξής: Η σχέση μεταξύ του συντελεστή απορρόφησης και της ενέργειας του προσπίπτοντος φωτονίου του ημιαγωγού δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

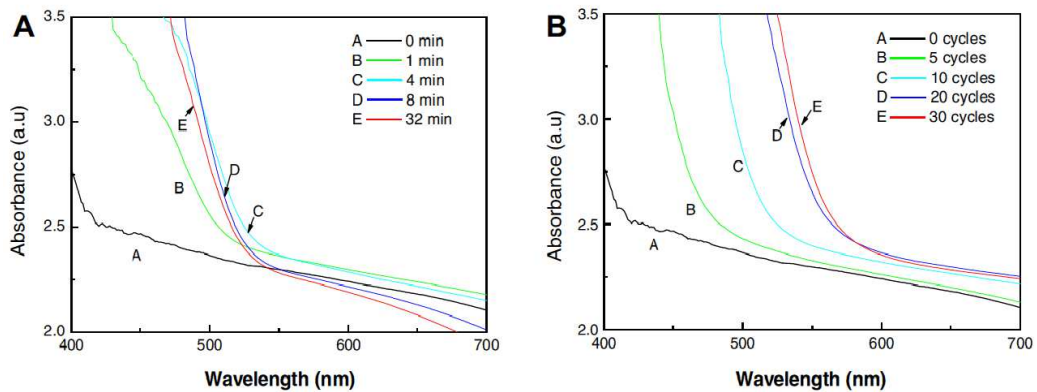
$$\alpha(h\nu) = C(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

όπου α ο συντελεστής απορρόφησης, $h\nu$ η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου, E_g η ζώνη χάσματος του ημιαγωγού, η οποία είναι 0.5 και 2.0 για ημιαγωγό ευθείας μετάπτωσης και ημιαγωγό μη ευθείας μετάπτωσης αντίστοιχα. Το CdS είναι άμεσος ημιαγωγός και επομένως η τιμή του είναι 0.5. Σύμφωνα με την εξίσωση (1) η κλίμακα απορρόφησης του φωτός είναι ανάλογη της E_g (ζώνης χάσματος) και η απορρόφηση αυξάνει όσο η τιμή E_g μειώνεται. Για το CdS η τιμή $E_g=2.4$ eV και είναι μικρότερη από αυτή του ZnO ($E_g=3.2$ eV), επομένως, τα ηλεκτρόδια ZnO/CdS

απορροφούν σε ευρύτερη κλίμακα φωτός μετά την απόθεση CdS στα μεσοπορώδη υμένια ZnO. Το φαινόμενο της κόκκινης μετατόπισης οφείλεται στην αύξηση του μεγέθους των κόκκων των νανοκρυστάλλων CdS με την αύξηση του χρόνου απόθεσης. Σύμφωνα με το φαινόμενο κβαντικού μεγέθους η αύξηση του μεγέθους των κόκκων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ζώνης χάσματος. Έτσι, η διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας απαιτεί μικρότερη ενέργεια που οδηγεί στην κόκκινη μετατόπιση στο φάσμα Υπεριώδους-Ορατού. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 1Α, η απορρόφηση, όταν γίνεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος από 500nm, μειώνεται με την αύξηση του χρόνου απόθεσης μέχρι 8min και 32min. Αυτό ερμηνεύεται από τον νόμο των Lambert-Beer:

$$I = I_0 \exp(-ad) \quad (2)$$

Όπου I , I_0 , d και a είναι η ένταση του μεταδιδόμενου φωτός, η ένταση του προσπίπτοντος φωτός, το πάχος του ηλεκτροδίου και ο συντελεστής απορρόφησης αντίστοιχα. Με την αύξηση του χρόνου απόθεσης τα μεσοπορώδη υμένια του ZnO διαλύονται βαθμιαία στο διάλυμα απόθεσης του CBD και έτσι το πάχος του ηλεκτροδίου μικραίνει. Από την εξίσωση (2) εύκολα προκύπτει ότι η ελάττωση του πάχους του ηλεκτροδίου (d) προκαλεί αύξηση της έντασης του μεταδιδόμενου φωτός (I) και συνεπώς, μικρή απορρόφηση του ορατού φωτός. Στο Σχήμα 1B. παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης UV-ορατού των ηλεκτροδίων ZnO/CdS με απόθεση CdS με την μέθοδο S-CBD. Παρατηρείται ότι η απορρόφηση ορατού φωτός από ηλεκτρόδια ZnO/CdS ενισχύεται όσο οι κύκλοι απόθεσης S-CBD αυξάνουν, υποδεικνύοντας ότι η ποσότητα CdS που προσροφάται στα μεσοπορώδη υμένια ZnO αυξάνει με την αύξηση των κύκλων απόθεσης. Επίσης, είναι εμφανής η κόκκινη μετατόπιση που οφείλεται στην αύξηση του μεγέθους των κόκκων των νανοκρυσταλλιτών του CdS, λόγω της αύξησης των κύκλων απόθεσης. Η μέγιστη κόκκινη μετατόπιση παρατηρείται για λιγότερους από 20 κύκλους S-CBD απόθεσης. Στο σχήμα 1B παρουσιάζεται η ενισχυμένη απορρόφηση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (>550nm). Αυτό συμβαίνει γιατί τα ήδη σταθερά υμένια μεσοπορώδους ZnO, στο διάλυμα απόθεσης S-CBD με την προσρόφηση CdS μπορούν να αυξήσουν το πάχος του ηλεκτροδίου και σύμφωνα με τη εξίσωση (2) να ενισχυθεί η απορρόφηση του ορατού φωτός σε μεγαλύτερα μήκη κύματος από τα ηλεκτρόδια ZnO/CdS.

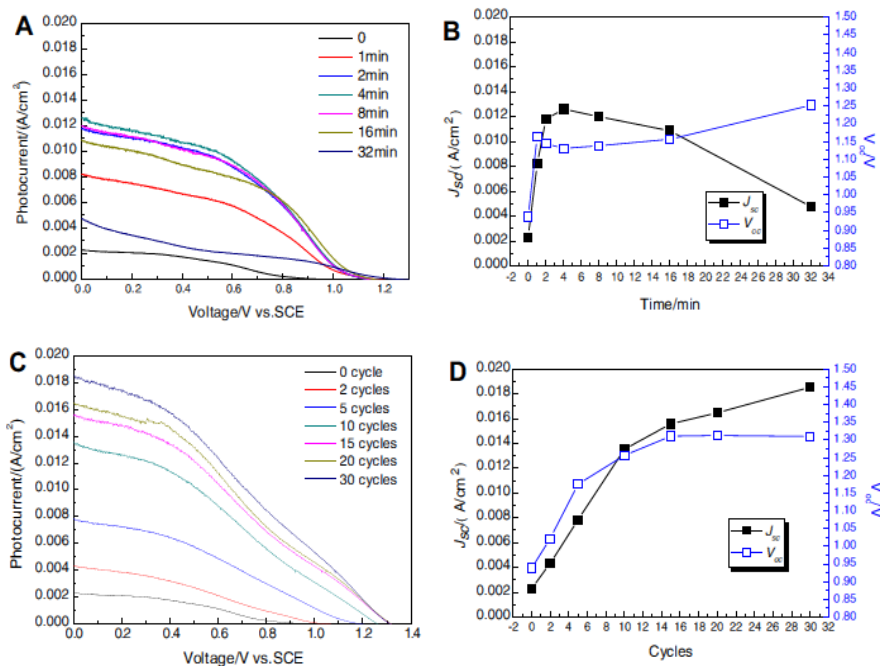


Σχήμα 1. Φάσμα απορρόφησης των ηλεκτροδίων ZnO/CdS με εναπόθεση CdS μέσω (A) CBD σε διάφορους χρόνους και (B) S-CBD με διάφορους κύκλους εναπόθεσης.

ii. Φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες των ηλεκτροδίων ZnO/CdS

Η μελέτη των φωτοηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των ηλεκτροδίων ZnO/CdS έγινε με πειραματικές μετρήσεις φωτορεύματος-δυναμικού (I-V). Για τις μετρήσεις αυτές χρησιμοποιήθηκε σύστημα τριών ηλεκτροδίων και η καταγραφή του φωτορεύματος και του δυναμικού γινόταν από ηλεκτροχημικό αναλυτή. Οι καμπύλες (I-V) που προέκυψαν φαίνονται στο σχήμα 2A. Οι καμπύλες I-V του σχήματος 2A ελήφθησαν από ηλεκτρόδια ZnO/CdS με απόθεση CdS με τη μέθοδο CBD. Είναι εμφανές ότι όσο αυξάνει ο χρόνος απόθεσης με CBD το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}) των ηλεκτροδίων ZnO/CdS αυξάνει σταδιακά και το ρεύμα βραχέως κυκλώματος (I_{sc}) πρώτα αυξάνει και στη συνέχεια ελαττώνεται. Η μέγιστη τιμή I_{sc} εμφανίζεται για χρόνο απόθεσης 4min. Η σχέση των V_{oc} και I_{sc} με το χρόνο απόθεσης παρουσιάζεται στο Σχήμα B για το οποίο οι τιμές των V_{oc} , I_{sc} και του χρόνου απόθεσης ελήφθησαν από τις καμπύλες I-V του σχήματος 2A. Τα ηλεκτρόδια μεσοπορώδους υμενίου ZnO, χωρίς απόθεση CdS, εμφανίζουν $V_{oc}=0.94V$ και $I_{sc}=2.29mA/cm^2$. Μετά από απόθεση CdS με CBD για 1min, η τιμή του V_{oc} γρήγορα αυξάνει στο 1.6V, ενώ δεν υπάρχουν εμφανείς μεταβολές σε σχέση με το χρόνο απόθεσης που αυξάνεται από 1 min σε 32min. Αντίθετα, οι τιμές του I_{sc} μεταβάλλονται με το χρόνο απόθεσης από 0min σε 2min, έτσι στην αρχή το I_{sc} αυξάνεται, κατόπιν μειώνεται, και η μέγιστη τιμή $I_{sc}=12.6mA/cm^2$ παρατηρήθηκε για χρόνο απόθεσης 4min. Με αντίστοιχη τιμή $V_{oc}=1.13V$. Είναι προφανές ότι η αύξηση αυτή του φωτορεύματος συμβαίνει στην αρχική περίοδο της απόθεσης CdS από CBD, οπότε αυξάνει ποσοτικά η προσροφούμενη ποσότητα CdS πάνω στο υμένιο ZnO, και επομένως αυξάνει ο αριθμός των συλλεγόμενων φωτονίων, δηλαδή το πλήθος των φωτονίων που συγκρατούνται. Για μεγαλύτερους χρόνους απόθεσης βρέθηκε χαμηλή απόδοση των ZnO/CdS ηλεκτροδίων, η οποία οφείλεται στην μείωση του πάχους του ηλεκτροδίου λόγω μεγαλύτερης διαλυτοποίησης του μεσοπορώδους υμενίου ZnO.

Οι επιδόσεις των ηλεκτροδίων ZnO/CdS με διαφορετικό αριθμό κύκλων απόθεσης με S-CBD εμφανίζονται στις καμπύλες I-V του Σχήματος 2c. Από τις καμπύλες αυτές αβίαστα προκύπτει ότι οι τιμές των Voc και Isc των ηλεκτροδίων ZnO/CdS αυξάνουν σταδιακά με την αύξηση του αριθμού των κύκλων απόθεσης. Η σχέση των Voc και Isc με τους κύκλους απόθεσης S-CBD φαίνεται στο Σχήμα 2D και είναι εμφανές ότι οι τιμές των Voc και Isc αυξάνουν κατά τους πρώτους κύκλους απόθεσης S-CBD (λιγότερους από 10 κύκλους) λόγω της αυξημένης συλλογής των φωτονίων. Μικρή αύξηση των τιμών Voc και Isc παρατηρείται για ηλεκτρόδια παρασκευασμένα με 15 ή και περισσότερους κύκλους απόθεσης S-CBD. Όσον αφορά το μέγεθος των κρυσταλλιτών αυτοί είναι μεγαλύτεροι για μεγαλύτερο αριθμό κύκλων απόθεσης S-CBD και απορροφούν σε ευρύτερη περιοχή του ορατού φάσματος, αλλά είναι λιγότερο αποτελεσματικοί για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων απ' ό,τι οι μικρότερου μεγέθους κρυσταλλίτες που αυξάνουν τον ανασχηματισμό ηλεκτρονίων - οπών. Εκτός αυτού οι μεγαλύτεροι νανικρυσταλλίτες CdS αποφράσσουν τα μεσοπορώδη ηλεκτρόδια ZnO/CdS με συνέπεια τη μείωση της δραστικής επιφάνειας επαφής μεταξύ νανοσωματιδίων ZnO και ηλεκτρολύτη και επομένως, τη μείωση του φωτορεύματος. Από τη σύγκριση των Σχημάτων 2B και 2D η τιμή του Isc, για ηλεκτρόδια ZnO/CdS 10 κύκλων απόθεσης είναι $13.6\text{mA}/\text{cm}^2$, η οποία είναι μεγαλύτερη από τη μέγιστη τιμή του $\text{Isc}=12.6\text{mA}/\text{cm}^2$ που προκύπτει για ηλεκτρόδια ZnO/CdS με απόθεση CdS με CBD. Εξάλλου, παρατηρείται ότι η τιμή του Isc αυξάνει ακόμα πιο πολύ για ηλεκτρόδια που παρασκευάζονται με περισσότερους από 10 κύκλους απόθεσης S-CBD. Το ίδιο συμβαίνει και με την τιμή της Voc, δηλαδή ηλεκτρόδια παρασκευασμένα με 10 ή και περισσότερους κύκλους απόθεσης S-CBD εμφανίζουν μεγαλύτερη τιμή Voc από εκείνα που παρασκευάζονται με απόθεση CdS με CBD. Έτσι προκύπτει ότι η S-CBD είναι καταλληλότερη μέθοδος απόθεσης CdS από την CBD για ηλεκτόδια ZnO/CdS υψηλής απόδοσης.[2]



Σχ.2. (A) καμπύλες I–V των ηλεκτροδίων ZnO/CdS με εναπόθεση CdS μέσω CBD σε διαφορετικούς χρόνους, (B) η σχέση J_{sc} και V_{oc} με τον χρόνο CBD, όπου J_{sc} , V_{oc} και χρόνος εναπόθεσης είναι από τις καμπύλες στο A, (C) I–V των ηλεκτροδίων ZnO/CdS με εναπόθεση CdS μέσω S-CBD με διάφορους κύκλους εναπόθεσης, και (D) η σχέση J_{sc} και V_{oc} με τους κύκλους εναπόθεσης, όπου J_{sc} , V_{oc} και κύκλοι εναπόθεσης είναι από τις καμπύλες στο C.

Σε μία πιο πρόσφατη έρευνα χρησιμοποιείται η CBD βοηθούμενη από μικροκύματα. Οι κβαντικές τελείες που παράγονται με την μέθοδο αυτή αυξάνουν την τιμή I_{sc} καθώς και την απόδοση μετατροπής ισχύος στα QDSSCs. Στην περίπτωση αυτή η απόθεση των κβαντικών τελειών γίνεται με βάπτιση του ηλεκτροδίου TiO_2 σε θωρακισμένο δοχείο που περιέχει πρόδρομο υδατικό διάλυμα. Το δοχείο τοποθετείται σε συσκευή μικροκυμάτων για την αντίστοιχη διεργασία. Η προσθήκη της διεργασίας με τα μικροκύματα προκαλεί περαιτέρω πυρηνογένεση και ανάπτυξη των κβαντικών τελειών. Οι Zhu και συνεργάτες ισχυρίζονται ότι η διεργασία αυτή εμποδίζει την ταχεία απόθεση στοιβάδων CdS καθώς και τον ανασχηματισμό φορέων στις επιφανειακές ατέλειες των QDs, ενώ διευκολύνει την σύνθεση των κβαντικών τελειών.[1]

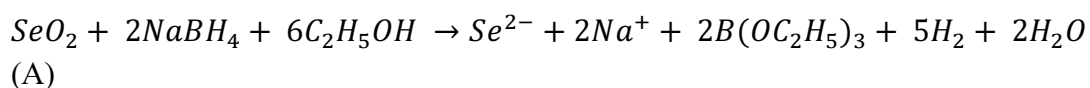
3.2. Η μέθοδος SILAR (Successive Ionic Layer Absorption and Reaction / Διαδοχικής Ρόφησης και Αντίδρασης Ιοντικών Στρωμάτων)

Η μέθοδος SILAR είναι επέκταση της τεχνικής CBD. Στη προσέγγιση αυτή κατιοντικά και ανιοντικά πρόδρομα τοποθετούνται χωριστά σε δύο δοχεία. Το καλυμμένο με TiO_2 ηλεκτρόδιο βυθίζεται στο κατιοντικό πρόδρομο ξεπλένεται και ξηραίνεται. Στη συνέχεια βυθίζεται στο δοχείο του ανιοντικού προδρόμου διαλύματος και ξεπλένεται και ξηραίνεται. Η εμβάπτιση των δύο αυτών σταδίων θεωρείται ως μια απόθεση ή ως ένας κύκλος SILAR. Το μέγεθος των αποτιθεμένων κβαντικών ελέγχεται από τον αριθμό των κύκλων. Σε κάθε κύκλο, ο χρόνος βύθισης προσαρμόζεται ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό μέγεθος σωματιδιακής ανάπτυξης. Η μέθοδος είναι σχεδιασμένη ώστε το μέγεθος των σωματιδίων να αυξάνει κατά μια στοιβάδα για κάθε κύκλο εμβάπτισης. Όπως αναφέρεται από τους Sentamilsevi και συνεργάτες η μέθοδος SILAR είναι καλύτερη από την CBD γιατί είναι συντομότερη και έχει πιο καλή στοιχειομετρία. Η SILAR χρησιμοποιείται επιτυχώς για την απόθεση CdS, CdSe και CdTe πάνω σε υμένα TiO_2 . Μέχρι το 2009 η μέθοδος SILAR είχε χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή διαφόρων ανόργανων ημιαγωγικών τροποποιημένων, ηλεκτροδίων, ιδιαιτέρως θειούχων μετάλλων, αλλά ποτέ σεληνιούχων και τελλουριούχων μετάλλων γιατί είναι δύσκολο να παρασκευαστούν σταθερές πρόδρομες ενώσεις Se^{-2} και Te^{-2} . Η εφαρμογή της μεθόδου SILAR για την παρασκευή σεληνιούχων και τελαριούχων τροποποιημένων μεταλλικών μεσοπορωδών οξειδίων δεν υπήρξε επιτυχής. Το πρόβλημα αυτό περιόρισε την παρασκευή των QDSSCs σε μια στεγνή ζώνη υλικών, όπως CdS και Pbs, ενώ οι ευαίσθητοποιητές σεληνιούχων μετάλλων παρασκευάζονταν με ηλεκτροχημική μέθοδο ή τεχνική CBD βασισμένες στην αργή απελευθέρωση σεληνιούχου μετάλλου από το Wa_2SeO_3 και τα κατιόντα μετάλλου. Από τη σύγκριση των μεθόδων SILAR και CBD, για την παρασκευή τροποποιημένων ηλεκτροδίων CdSe, η CBD είναι αποτελεσματική (διαρκεί από μερικές ώρες έως και όλη τη νύχτα), ελάχιστα ελεγχόμενη (ως προς το μέγεθος και την πυκνότητα των QDs) και μη επιλεκτική αφού γίνονται αποθέσεις όχι μόνο στα ηλεκτρόδια αλλά και στον κυρίως όγκο του διαλύματος και στα πλαϊνά τοιχώματα του δοχείου απόθεσης. Η μέθοδος SILAR ως προς την αρχή της, αλλά και την πρακτική της, θεωρείται ο καλύτερος τρόπος απόθεσης τροποποιημένων QDs (κραματοποιημένων, ντοπαρισμένων ή πολυστρώματα) πάνω σε μεσοπορώδη μεταλλικά οξείδια από διεργασία που χρησιμοποιεί διάλυμα. Αυτό αποδείχθηκε πρόσφατα με κολλοειδείς QDs, όπου πλήρως ελεγχόμενες πολυστοιβάδες κβαντικών τελειών αποτέθηκαν σε κοιλότητες με εναλλασσόμενες εγχύσεις κατιοντικών και ανιοντικών προδρόμων ενώσεων. Έτσι υπήρξε επείγουσα ανάγκη για την ανάπτυξη αποτελεσματικών και γενικά παρασκευαστικών μεθοδολογιών που θα επέτρεπαν την απόθεση σεληνιούχων και τελλουριούχων κβαντικών τελειών πάνω σε οξείδια με τη μέθοδο SILAR.[1]

Μια από τις πρώτες προσεγγίσεις του θέματος έγινε το 2009 από διάφορους ερευνητές [HyoJoong Lee, Mingkui Wang, Peter Chen, Daniel R. Gamelin, Shaik M. Zakeeruddin, Michael Gratzel και Md.K.Nazeeruddin] και οδήγησε στην εξέλιξη μιας νέας διεργασίας. Η διεργασία αυτή πρότεινε την παρασκευή σεληνιούχων και τελαριούχων ιόντων με τη αναγωγή των αντίστοιχων προδρόμων διοξειδίων σε αιθανόλη, που οδηγεί σε ανάπτυξη με SILAR κβαντικών τελειών CdSe και CdSe(Te) πάνω σε μεσοπορώδη υμένα TiO₂. Η εφαρμογή αυτών των CdSe κβαντικών τελειών, ως ευαισθητοποιητών, σε φωτοηλεκτροχημικά κελιά με αναγεννητικό οξειδοαναγωγικό ζεύγος σύμπλοκο του Co π.χ. Co (o-phen)₃²⁺³⁺ αποδείχθηκε πολλά υποσχόμενη με αποδόσεις 4,2% στα 100W/m².

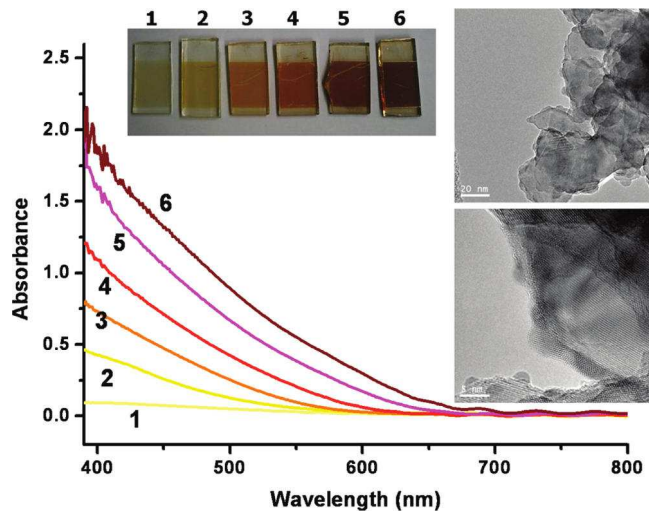
Για την διεξαγωγή της μεθόδου SILAR, για την απόδοση σεληνιούχων μετάλλων είναι απαραίτητη η παρασκευή και η διατήρηση σε διάλυμα σταθερών σεληνιούχων ιόντων για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Σύμφωνα με την αντίδραση A:



το SeO₂ ανάγεται από NaBH₄ σε αιθανόλη. Όταν 2 ισοδύναμα 2NaBH₄ προστίθενται σε αιθανολικό διάλυμα SeO₂ σε αδρανή ατμόσφαιρα (N₂ ή Ar), παρατηρείται βαθμιαία χρωματική αλλαγή από βαθύ κόκκινο σε διάφανο. Αυτό αναδεικνύει την αναγωγή του Se⁴⁺ (στο SeO₂) σε Se²⁻. Το διαφανές διάλυμα μεταφέρεται σε glove bag με αδρανές αέριο όπου πραγματοποιείται η μέθοδος SILAR σύμφωνα με τη γνωστή πορεία. Με κάθε κύκλο SILAR τα σωματίδια CdSe γίνονται μεγαλύτερα και πιο πυκνά, όπως αποδεικνύεται από τα φάσματα απορρόφησης που εμφανίζονται στο σχήμα 3.

Παρόμοια προσέγγιση έγινε και για την παρασκευή τελουριούχων. Η αναγωγή του TeO₂ έγινε και πάλι από 2NaBH₄ και προέκυψε από διάλυμα ανοιχτού ρόζ χρώματος, που χρησιμοποιήθηκε για τη απόθεση τελουριούχων μετάλλων. CdTe αποτέθηκε πάνω σε κβαντικές τελείες CdSe στον τελευταίο κύκλο SILAR και έτσι παρασκευάστηκαν ευαισθητοποιητές τύπου II ετεροδομημένων κβαντικών τελειών. Η τροποποίηση αυτή αποδείχθηκε ότι αυξάνει σημαντικά την ολική απόδοση των ευαισθητοποιημένων με κβαντικές τελείες κελιών.



Σχήμα 3. Φάσμα απορρόφησης λεπτών υμενίων ~2 μm από 20 nm TiO₂ μετά από SILAR CdSe QDs (ένας- έξι κύκλοι) και οι φωτογραφίες τους.

Προκειμένου να ελεγχθούν οι φωτοβολταϊκές επιδόσεις αυτών των ευαισθητοποιημένων με κβαντικές τελείες ηλεκτροδίων σε αναγεννητικές συσκευές παρασκευάστηκαν τρία δείγματα CdSe. Σε δύο από αυτά έγινε ένας πρόσθετος κύκλος SILAR. Στο ένα με CdSe και στο άλλο με CdTe. Τα δείγματα ονομάστηκαν CdSe₆ και CdSe₅Te₁ αντίστοιχα. Τα τρία αυτά ηλεκτρόδια συγκρότησαν κελιά με αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνας και υγρό ηλεκτρολύτη το οξειδαναγωγικό ζεύγος κοβαλτίου που ενισχύθηκε μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Οι μετρήσεις που προέκυψαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Φωτοβολταϊκά δεδομένα για ευαισθητοποιημένα TiO₂ με CdSe₅-, CdSe₆- και CdSe₅Te₁-.

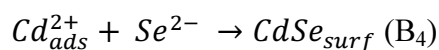
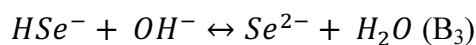
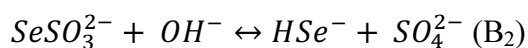
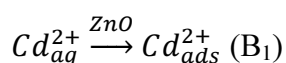
	J _{sc} (mA/cm ²)		V _{oc} (V)		FF		Efficiency (%)	
	1 sun	0.1 sun	1 sun	0.1 sun	1 sun	0.1 sun	1 sun	0.1 sun
CdSe ₅	3.27	0.55	0.65	0.59	0.5	0.84	1.08	2.95
CdSe ₆	3.93	0.67	0.61	0.55	0.49	0.82	1.19	3.26
CdSe ₅ Te ₁	4.39	0.79	0.64	0.58	0.55	0.82	1.57	4.06
CdSe ₅ Te ₁ best	4.94	0.83	0.67	0.6	0.54	0.78	1.77	4.18
Z907Na dye	6.38	1.14	0.57	0.49	0.59	0.72	2.2	4.38
CdSe ₅ Te ₁ solid	2.15	0.37	0.7	0.65	0.55	0.59	0.84	1.56

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 1, ο βέλτιστος αριθμός κύκλων SILAR για το CdSe είναι 6. Όταν στον 6^ο κύκλο αντί για CdSe χρησιμοποιείται CdTe επιτυγχάνεται καλύτερη απόδοση. Η καλύτερη αυτή απόδοση οφείλεται στη σημαντική αύξηση συλλογής φορτίου παρά στη συλλογή φωτός από τη μάλλον λεπτή στιβάδα του CdTe. Επιπλέον, η απόθεση CdTe δεν αυξάνει την ολική απόδοση του κελιού, ίσως λόγω της αυξημένης πλήρωσης των πόρων που επηρεάζει τη διάχυση του οξειδαναγωγικού ζεύγους κοβαλτίου μέσα στο μεσοπορώδες υμένιο TiO₂.

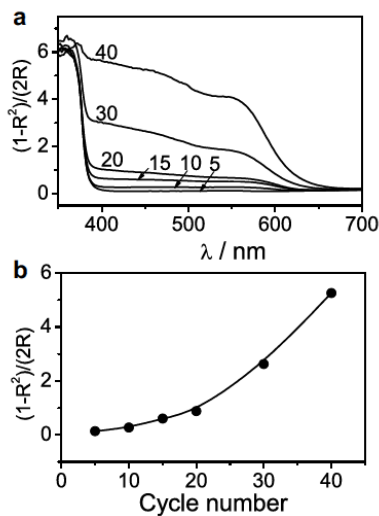
Η απόδοση του ευαισθητοποιημένου ηλεκτροδίου CdSe₃Te₁ συγκρίνεται με αυτή ενός ηλεκτροδίου ευαισθητοποιημένου με χρωστική (dye). Από τη σύγκριση αυτή προκύπτει ότι χρειάζεται να βρεθεί ένας καλύτερος αγωγός οπών, απ' ότι το σύμπλοκο του κοβαλτίου, ανάλογος προς το πολυιωδίδιο που χρησιμοποιείται στα DSSCs κελιά. Σε περίπτωση ενός τέτοιου αγωγού τα ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες κελιά θα έδιναν αναμφίβολα μεγαλύτερες αποδόσεις. Το ίδιο συμβαίνει και στο κελί στερεάς κατάστασης που χρησιμοποιεί υδρόφοβα μοριακά χρώματα ή μόρια που παθητικοποιούν την επιφάνεια και έτσι αποκαθίσταται μια πιο στενή επαφή μεταξύ της ευαισθητοποιημένης με κβαντικές τελείες επιφάνειας της TiO₂ και του spiro-OMeTAD.[3]

Σε μία πρόσφατη εργασία των Barcelo και συνεργάτες αποδεικνύεται ότι η μέθοδος SILAR πλεονεκτεί όταν εφαρμόζεται σε μεσοπορώδη ηλεκτρόδια ZnO λόγω: της απλότητάς της, της ομογενούς κατανομής των κβαντικών τελειών, του υψηλού βαθμού κάλυψης με κβαντικές τελείες και των υψηλών τιμών IPCE σε QDSSCs. Κύριος σκοπός της έρευνάς τους ήταν να αποθέσουν CdSe σε λεπτά υμένα ZnO με τη μέθοδο SILAR. Η μέθοδος SILAR περιλαμβάνει τη ρόφηση μιας πρόδρομης ένωσης του Cd²⁺ στην επιφάνεια του ZnO και σε επόμενο στάδιο τη αντίδρασή της σε μία πρόδρομη ανιοντική σεληνιούχο ένωση που θα οδηγήσει στον σχηματισμό CdSe πάνω στην επιφάνεια του ZnO. Έτσι, τα ηλεκτρόδια ZnO βυθίζονται για 2min. στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης Cd (II), ξεπλένονται μία φορά με διάλυμα τοξικού νατρίου 1M για 1min. προκειμένου να απορροφηθούν από τους πόρους τα ιόντα Cd²⁺. Κατόπιν βυθίζονται σε διάλυμα θεικού σεληνίου για 4min. και ξεπλένονται πάλι με διάλυμα οξικού νατρίου 1M για 1min. για την απομάκρυνση της περίσσειας του προδρόμου θεικού σεληνίου. Η μέθοδος SILAR γίνεται στον αέρα και σε θερμοκρασία δωματίου/περιβάλλοντος.

Οι αντιδράσεις που γίνονται καθ' όλη τη διάρκεια της SILAR είναι:

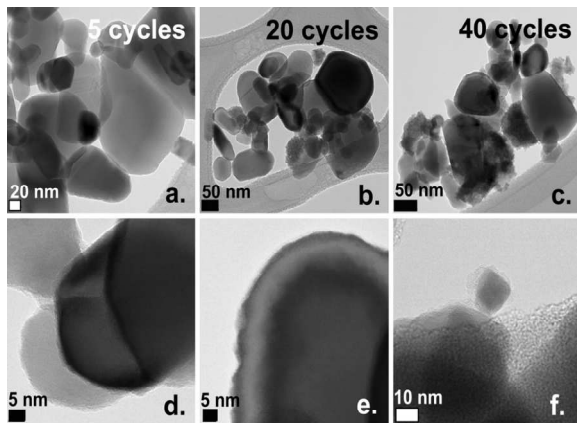


Η πρώτη αντίδραση αποτελεί το πρώτο στάδιο ρόφησης των Cd^{2+} πάνω στην επιφάνεια του ZnO . Τα στάδια δύο και τρία (αντιδράσεις B2, B3) δείχνουν την υδρόλυση του θεικού σεληνίου, η οποία δημιουργεί το ιόν Se^{2-} (B3) που απαιτείται για τον σχηματισμό του CdSe απευθείας στην επιφάνεια του ZnO στο τέταρτο στάδιο B4. Η προσρόφηση των Cd^{2+} η αντίδραση με το ιόν Se^{2-} και οι ενδιάμεσες εκπλύσεις που οδηγούν στο σχηματισμό CdSe μπορούν να επαναληφθούν πολλές φορές. Στη συνέχεια, η ακολουθία αυτών των σταδίων θα ονομάζεται ένας κύκλος SILAR. Όσο μεγαλώνει ο αριθμός των κύκλων SILAR παρατηρείται αύξηση του χρωματισμού του ηλεκτροδίου (γίνεται πορτοκαλοκόκκινο) που αποτιμάται με αύξηση της κλίμακας απορρόφησης μεταξύ 400 και 600nm (Σχήμα 4). Εάν ο αριθμός των κύκλων αυξηθεί η απορρόφηση μετατοπίζεται ελαφρά προς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Το φαινόμενο αυτό είναι συνέχεια του μεγέθους κβάντωσης, που οδηγεί σε μεγαλύτερη ζώνη χάσματος από εκείνη που αντιστοιχεί σε όλο το CdSe , δηλαδή 1.7eV στα 730nm. Έτσι η αλλαγή του χρώματος των ηλεκτροδίων οφείλεται στη αύξηση του αριθμού των νανοσωματιδίων CdSe αλλά και στην αύξηση του μεγέθους τους. Από το σχήμα των καμπυλών φάσματος προκύπτουν κάποια στοιχεία για τον έλεγχο του μεγέθους έτσι ακόμα και μετά από 40 κύκλους το φάσμα εμφανίζει ένα ώμο (shoulder) που δείχνει ότι η κατανομή του μεγέθους των νανοσωματιδίων του CdSe δεν είναι πολύ ευρεία.[4]



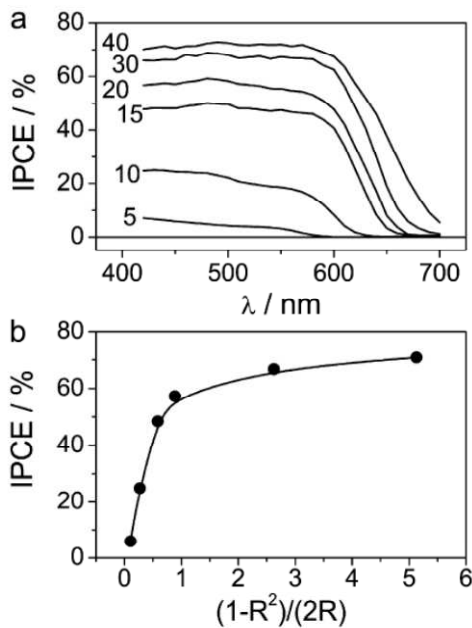
Σχήμα 4. Μετατροπή Kubelka–Munk του αντίστοιχου ανάκλασης των υμενίων ZnO ευαισθητοποιημένων με SILAR (a). Εξέλιξη απορρόφησης φωτός ($\lambda=450\text{ nm}$) με τους κύκλους SILAR (b).

Όπως ήδη αναφέρθηκε το μέγεθος των αποτιθέμενων κβαντικών τελειών ελέγχεται από τον αριθμό των κύκλων εμβάπτισης και επομένως είναι πολύ σημαντικό να υπάρχουν πληροφορίες για τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των αποθεμάτων CdSe πάνω σε νανοπορώδη υμένια ZnO αλλά και για την εξάρτηση του μεγέθους των QDs από τον αριθμό των κύκλων SILAR. Για να πάρουν αυτές τις συγκεκριμένες πληροφορίες οι Barcelo και συνεργάτες απέσπασαν μηχανικά τα ευαισθητοποιημένα νανοσωματιδιακά υμένια από την επιφάνεια του FTO και τα μελέτησαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διείσδυσης TEM. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.



Σχήμα 5. TEM του ZnO μετά από 5 (a και d), 20 (b και e), and 40 (c και f) κύκλους SILAR.

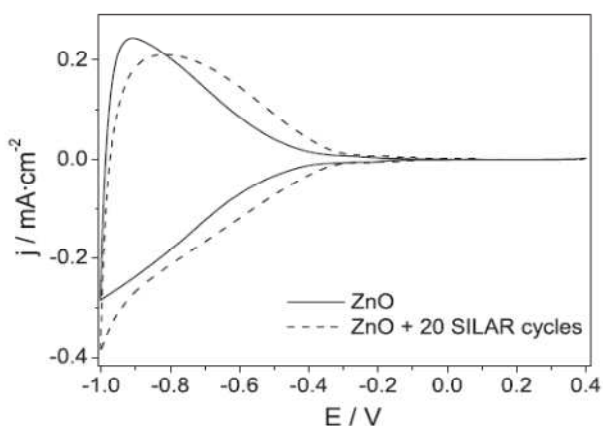
Για τους πρώτους κύκλους δεν είναι σαφές, λόγω περιορισμένης ανάλυσης του οργάνου, εάν οι CdSe που σχηματίζονται πάνω στην επιφάνεια του ZnO είναι σχετικά ομογενείς. Αντίθετα, διακρίνονται εξαιρετικά πολύ μικρά νανοσωματίδια CdSe στους συνδέσμους νανοσωματιδίων ZnO (Σχήμα 5a και b). Στο σχήμα 5b και e μετά από 20 κύκλους διακρίνεται μια ομογενής στιβάδα CdSe πάχους περίπου 5nm στην επιφάνεια των περισσότερων σωματιδίων ZnO. Επιπλέον παρατηρείται ένας αριθμός μεγαλύτερων συσσωμάτων και νανοσωματιδίων. Με την αύξηση του αριθμού των κύκλων SILAR, η ποσότητα και το μέγεθος αυτών των συσσωμάτων CdSe αυξάνει, και ορισμένα από αυτά έχουν μέγεθος έως και 30nm (Σχήμα 5c και f). Όπως αποδεικνύεται από τις εικόνες του TEM αυτά τα συσσωματώματα αποτελούνται από πολλούς νανοκρυστάλλους, γιατί διακρίνονται ομάδες κρυσταλλογραφικών επιπέδων με τυχαίο προσανατολισμό. Το επόμενο σημαντικό βήμα της έρευνας αυτής ήταν να αποδειχθεί η ικανότητα των αποτιθεμένων νανοσωματιδίων CdSe με SILAR να ευαισθητοποιήσουν τα νανοπορώδη υμένα ZnO στο ορατό. Για το λόγο αυτό έγιναν μετρήσεις IPCE. Χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα Na_2SO_3 0.5M σε ατμόσφαιρα αζώτου. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στο Σχήμα 6 όπου η IPCE αυξάνει με την αύξηση του αριθμού των κύκλων SILAR. Επίσης παρατηρούμε ότι το φάσμα IPCE μετατοπίζεται προς το κόκκινο, δηλαδή η μετατόπιση αυτή συμφωνεί με την αύξηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων του CdSe. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνεται από τις εικόνες του TEM και του AFM που παρουσιάστηκαν προηγουμένως. Για τα ηλεκτρόδια των 40 κύκλων SILAR η άκρη του φάσματος βρίσκεται περίπου στα 700nm, δηλαδή πολύ κοντά στη ζώνη χάσματος του CdSe. Στη κλίμακα των 400nm έως και 600nm βρίσκουμε μια αξιόλογη IPCE 70%.



Σχήμα.6. Δεδομένα IPCE για το ZnO ευαισθητοποιημένο με διάφορους κύκλους SILAR (a). IPCE στα 450nm ως συνάρτηση της μετατροπής ανάκλασης Kubelka–Munk (b).

Προφανώς η βελτίωση IPCE με τον αριθμό κύκλων συνδέεται με το γεγονός ότι απορροφάται περισσότερο φως. Για του πρώτους λίγους κύκλους η IPCE αυξάνει έντονα. Μετά τους 20 κύκλους η απόδοση αυξάνει αλλά με πιο αργούς ρυθμούς αν και υπάρχει σημαντική αύξηση της απορρόφησης. Όπως έχει αποδειχθεί κατά τη απόθεση με τη μέθοδο SILAR πρώτα δημιουργείται μια πλήρης μονοστιβάδα και στη συνέχεια νανοσωματίδια και συσσωματώματα. Ο σχηματισμός αυτών των πολυστιβάδων μπορεί να έχει θετική επίδραση γιατί τα ευαισθητοποιημένα ηλεκτρόδια θα απορροφούν περισσότερο φως. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι στις πολυστιβάδες αυτές οι κβαντικές τελείες θα βρίσκονται σε άμεση επαφή. Έτσι οι διεπιφάνειες QD-QD που δημιουργούνται μπορούν να λειτουργήσουν ως παγίδες ηλεκτρονίων, οι οποίες πιθανόν να καθυστερούν τη μεταφορά των ηλεκτρονίων και έτσι να ευνοείται ο ανασχηματισμός και να οδηγήσουν σε μια μικρότερη βελτίωση της απόδοσης. Το Σχήμα 7 δείχνει τα προφίλ βολταμετρίας σε σκοτάδι που ελήφθησαν σε Na_2SO_3 0.5M για το ηλεκτρόδιο ZnO πριν και μετά την ευαισθητοποίηση με τη μέθοδο SILAR. Τα γραφήματα κυκλικής βολτομετρίας, παρόμοια με αυτά των ηλεκτροδίων TiO_2 , εμφανίζουν κυρίως μια χημική χωρητικότητα. Τέτοιου είδους βολταμετρική απόκριση (προς την αρνητική κατεύθυνση) συνήθως αποδίδεται είτε στην πλήρωση της ζώνης αγωγιμότητας, είτε στην επιφανειακή κατανομή κάτω ακριβώς από τη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτά τα νανοπορώδη υμένια ZnO δεν εμφανίζουν εκθετική αύξηση της χωρητικότητας σε μεγάλη κλίμακα δυναμικών, αντίθετα με την αντίστοιχη συμπεριφορά των νανοπορώδων υμενίων ανατάση (TiO_2). Μετά τη ευαισθητοποίηση του ZnO με κβαντικές τελείες με SILAR το χωρητικό ρεύμα του νανοπορώδους υμενίου δεν αλλάζει δραστικά, εκτός από την μετατόπιση της καμπύλης προς θετικότερα δυναμικά.

Η παρατήρηση αυτή δείχνει μετατόπιση της ζώνης αγωγιμότητας του ZnO προς χαμηλότερες ενέργειες. Μια μετατόπιση προς τα κάτω μπορεί να αποδοθεί σε μερική μετακίνηση της πυκνότητας του αρνητικού φορτίου που βρίσκεται στη επιφάνεια του ZnO, στην τιμή του pH εργασίας ή στην εναλλαγή της διεπιφάνειας του ηλεκτρολύτη λόγω της παρουσίας των κβαντικών τελειών CdSe. Σε κάθε περίπτωση το γεγονός ότι η κυκλική βολταμετρία του ZnO – CdSe χαρακτηρίζεται από μια σαφώς καθορισμένη αντίστροφη περιοχή συσσώρευσης αποδεικνύει ότι οι κβαντικές τελείες δεν αποφράσσουν τους πόρους του ηλεκτροδίου. Μια τέτοια απόφραξη θα εμπόδιζε την πορεία του ηλεκτρολύτη προς τους πόρους μειώνοντας έτσι το χωρητικό ρεύμα στην περιοχή συσσώρευσης. Η παρατήρηση αυτή αντικρούει τα αποτελέσματα που έδωσαν οι μέθοδοι απόθεσης από χημικό λουτρό (CBD). Προφανώς με τη μέθοδο SILAR επιτυγχάνεται καλύτερη κατανομή των QDs σε όλο το πάχος του ηλεκτροδίου. Αυτό οφείλεται τόσο στο μέγεθος των προδρόμων του Cd^{2+} και Se^{2-} όσο και στη ετερογενή φύση της αντίδρασης. Πρέπει να σημειωθεί ο ρόλος κλειδί των σταδίων της έκπλυσης γιατί αυτά διασφαλίζουν την ελεγχόμενη ρόφηση της ιοντικής στιβάδας καθώς και την πορεία της αντίδρασης. Εάν το πρόδρομο διάλυμα δεν εξαλειφθεί πλήρως από τους πόρους θα γίνει μαζική ιζηματοποίηση του χαλκογενιδίου στο εσωτερικό δίκτυο του ημιαγωγού. Έχει αποδειχθεί ότι στην περίπτωση του CdS (με τη μέθοδο SILAR και αιθανόλη ως διαλύτη) 7 μόνο κύκλοι αρκούν για να προκληθεί απόφραξη των πόρων, λόγω πολύ ταχύτερης ανάπτυξης από την αναμενόμενη για τη μέθοδο SILAR. Σε οποιαδήποτε περίπτωση ένας ημιαγωγός ανοιχτής δομής μπορεί να περιορίσει την απόφραξη των πόρων, τουλάχιστον σε κάποια έκταση.



Σχήμα.7. Κυκλικά βολταγράμματα σε N_2 0.5M Na_2SO_3 στα 50mVs^{-1} για ηλεκτρόδιο ZnO πριν (συνεχής γραμμή) και μετά (διακεκομμένη γραμμή) 20 κύκλους SILAR

Συμπερασματικά, η έρευνα των Barcelo και συνεργάτες καταδεικνύει ότι η χρήση της μεθόδου SILAR σε ηλεκτρόδια ZnO έχει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως προκύπτει από τα παραπάνω αποτελέσματα. Η όλη διεργασία χαρακτηρίζεται απλή, γίνεται στον αέρα και σε θερμοκρασία δωματίου και χρησιμοποιεί υδατικά διαλύματα.

Επιπλέον, ακόμα και μετά από 40 κύκλους SILAR, δεν παρατηρείται απόφραξη των πόρων, ενώ βρέθηκε ότι υπάρχει υψηλού βαθμού κάλυψη, δηλαδή υψηλό επίπεδο απόθεσης, που σημαίνει ότι τα ηλεκτρόδια ZnO ευαισθητοποιούνται ικανοποιητικά με τη μέθοδο SILAR. Τέλος, ελήφθησαν υψηλές τιμές IPCE μέχρι και 70% που πράγματι είναι πολύ κοντά στις αναφερθείσες τιμές για τα ηλεκτρόδια TiO₂. Όλα τα παραπάνω καθιστούν τα ευαισθητοποιημένα με SILAR ηλεκτρόδια ZnO μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική για QDSSCs.[4]

3.3. Μια κατάλληλη μέθοδος in-situ απόθεσης

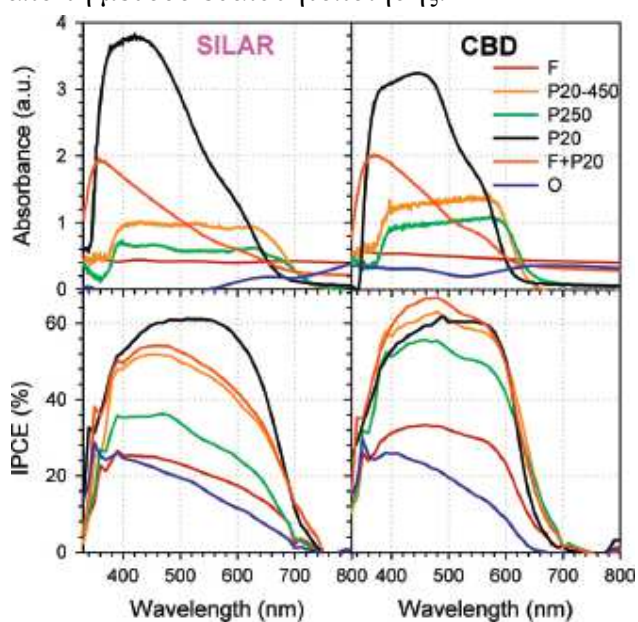
Παρά το γεγονός ότι και οι δύο μέθοδοι SILAR και CBD έχουν την ίδια αρχή (είναι και οι δύο in-situ μέθοδοι) υπάρχουν μερικές διαφορές οι οποίες επηρεάζουν την απόδοση του κελιού. Ειδικότερα:

- Και στις δύο μεθόδους τα ιοντικά διαλύματα παρασκευάζονται χωριστά. Στη CBD τα ιοντικά διαλύματα τοποθετούνται στο ίδιο δοχείο και αποτελούν το διάλυμα «λουτρό» προς αργή αντίδραση, ενώ στη SILAR μένουν ξεχωριστά.
- Στη CBD το ηλεκτρόδιο βυθίζεται στο διάλυμα «λουτρό» (ιοντικό και κατιοντικό διάλυμα) μόνο μια φορά για ορισμένο χρόνο, ξεπλένεται και ξηραίνεται. Στη SILAR το ηλεκτρόδιο βυθίζεται στιγμιαία πρώτα στο κατιοντικό διάλυμα, μετά ξεπλένεται, ξηραίνεται και στη συνέχεια βυθίζεται πάλι στιγμιαία στο ανιοντικό διάλυμα και ξεπλένεται και ξηραίνεται εκ νέου. Η διεργασία αυτή ονομάζεται κύκλος SILAR και επαναλαμβάνεται αρκετές φορές.
- Στη CBD το ποσοστό % της επιφάνειας του ημιαγωγού που καλύπτεται από κβαντικές τελείες ελέγχεται από τη ρύθμιση του χρόνου εμβάπτισης. Αντίθετα, στη SILAR το μέγεθος των κβαντικών τελειών ελέγχεται από τον ρυθμό των κύκλων.
- Στη CBD το ιοντικό διάλυμα (διάλυμα - λουτρό) χρησιμοποιείται μόνο μια φορά, ενώ στη SILAR τα ιοντικά διαλύματα χρησιμοποιούνται αρκετές φορές (κύκλοι).

Παλαιότερα, πολλές ερευνητικές ομάδες έκαναν διάφορες βελτιώσεις και στις δύο μεθόδους είτε χρησιμοποιώντας εναλλακτικά ιοντικά διαλύματα ή κβαντικές τελείες, είτε αλλάζοντας τον χρόνο εμβάπτισης ή τον αριθμό των κύκλων, είτε χρησιμοποιώντας διάφορα μεταλλικά οξείδια με ιδιότητες ημιαγωγού.[1]

Σύμφωνα με τη μελέτη του Mahmoud Samadpour και συνεργάτες σημαντικός παράγοντας για τον καθορισμό της πιο κατάλληλης *in situ* μεθόδου είναι η δομή του ημιαγωγικού μεταλλικού οξειδίου. Ειδικότερα, η ομάδα διεξήγαγε μια σειρά πειραμάτων στα οποία άλλαζαν τη δομή του ημιαγωγού και τη μέθοδο της απόθεσης. Ως ημιαγωγικό μεταλλικό οξείδιο η ομάδα χρησιμοποίησε 6 διαφορετικές μορφολογικά δομές TiO_2 . Τρεις από τις δομές ήταν νανοσωματιδιακές (P20, P250 και P20-450) και έγιναν από πάστες του εμπορίου (Dyesol) με μέγεθος σωματιδίων TiO_2 20nm, 250nm και 20-450nm αντίστοιχα. Δύο από τις δομές ήταν ινώδεις με κοίλες ίνες (F και F + P20) και μια δομή με κυλινδρική δομή (O). Η πρώτη πάστα δίνει ηλεκτρόδια με μεγάλη ενεργή επιφάνεια, ενώ οι άλλες δύο χρησιμοποιούνται συνήθως ως στιβάδες σκέδασης του φωτός σε DSSCs. Τα ηλεκτρόδια με τις διαφορετικές νανοδομές ευαισθητοποιήθηκαν με κβαντικές τελείες CdS/CdSe που αναπτύχθηκαν κατευθείαν πάνω στην επιφάνεια του φωτοηλεκτρίδιου. Η απόθεση και ανάπτυξη του CdS έγινε με 4 κύκλους SILAR, ενώ η απόθεση του CdSe έγινε μετά τη απόθεση του CdS με SILAR και CBD. Για να βελτιωθεί η σταθερότητα αλλά και η απόδοση όλων των SILAR και CBD ηλεκτροδίων καλυφθήκαν με προστατευτικό στρώμα ZnS. Τα ηλιακά κελιά έγιναν με ηλεκτρόδια τύπου «σάντουιτς», δηλαδή ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο Cu_2S ενώθηκε με ένα ευαισθητοποιημένο QD ηλεκτρόδιο με σελοτέιπ και διαβρέχθηκε με πολυθειούχο ηλεκτρολύτη.

Για τα φωτοηλεκτρόδια η πλέον λειτουργική ιδιότητα είναι αυτή της συλλογής του φωτός. Συνεπώς, η οπτική απορρόφηση των ευαισθητοποιημένων ηλεκτροδίων φαίνεται στο Σχήμα 8. Σύμφωνα με τις καμπύλες του Σχήματος 8 υπάρχει καλή συσχέτιση μεταξύ της απορρόφησης και της επιφάνειας, ανεξάρτητα της μεθόδου ευαισθητοποίησης (SILAR ή CBD). Αυτό καταδεικνύει ότι η δημιουργία των κβαντικών τελειών είναι ανάλογη της ενεργής επιφάνειας του TiO_2 . Αντίθετα, η μετρηθείσα IPCE (Σχήμα 8) σε σχέση με την επιφάνεια των ηλεκτροδίων εξαρτάται από τη μέθοδο ευαισθητοποίησης.

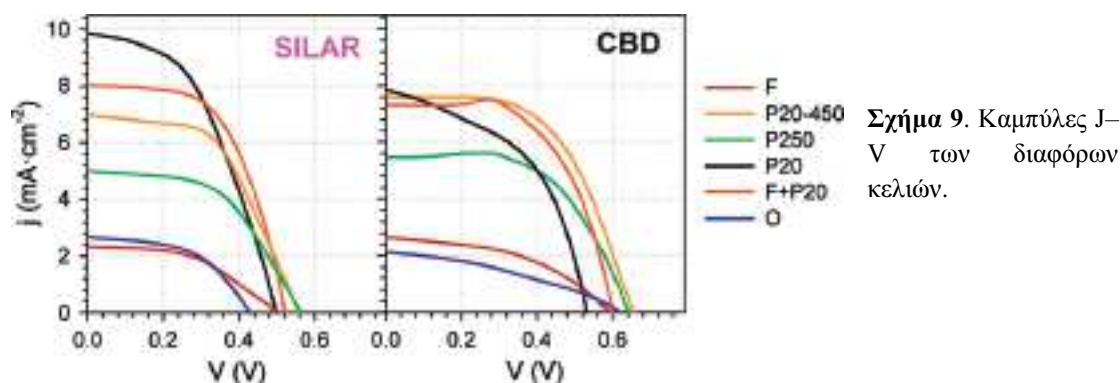


Σχήμα 8. Οπτική απορρόφηση των ευαισθητοποιημένων ηλεκτροδίων και IPCE των αντίστοιχων κελιών.

Έτσι η SILAR δίνει IPCE που αυξάνει μονοτονικά με την επιφάνεια των ηλεκτροδίων (δηλαδή οπτική απορρόφηση) ενώ αυτό δεν συμβαίνει με την CBD ούτε και για την δομή της μεγαλύτερης επιφάνειας. Οι μέγιστες τιμές IPCE που ελήφθησαν ήταν 60-70%. Η χρήση στιβάδων TiO₂ με διαφορετικές δομές, με στόχο να βελτιωθεί η σκέδαση του φωτός, ενίσχυσε της τιμές IPCE. Σκοπός και ενδιαφέρον της εργασίας ήταν να διαπιστωθεί η επίδραση της κάθε δομής στην απόδοση των QDSSC. Να σημειωθεί ότι οι τρόποι της απορρόφησης του φωτός, σχέδιο 8, όχι μόνο λαμβάνουν υπόψη την απορρόφηση των διαφορετικών υλικών των ευαισθητοποιημένων ηλεκτροδίων αλλά και το φαινόμενο της σκέδασης του φωτός. Επειδή οι μετρήσεις γίνονται χωρίς σφαίρα ολοκλήρωσης έχει εξαλειφθεί το φαινόμενο της σκέδασης με αφαίρεση της απορρόφησης του ηλεκτροδίου πριν την ευαισθητοποίηση. Αυτή η μέθοδος δίνει την τάση απορρόφησης του φωτός και όχι ακριβείς τιμές. Η μικρή απορρόφηση που παρατηρείται σε μεγάλα μήκη κύματος δείχνει ότι το φαινόμενο της σκέδασης δεν έχει εξαλειφθεί πλήρως. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν αυθαίρετες μονάδες και όχι μονάδες απορρόφησης. Οι καμπύλες J-V αυτών των ηλιακών κελιών σε 100nW/cm² και AM 1.5 φωτισμό εμφανίζονται στο Σχήμα 9 και οι φωτοβολταϊκές παράμετροι που προκύπτουν από αυτές στον πίνακα 2.

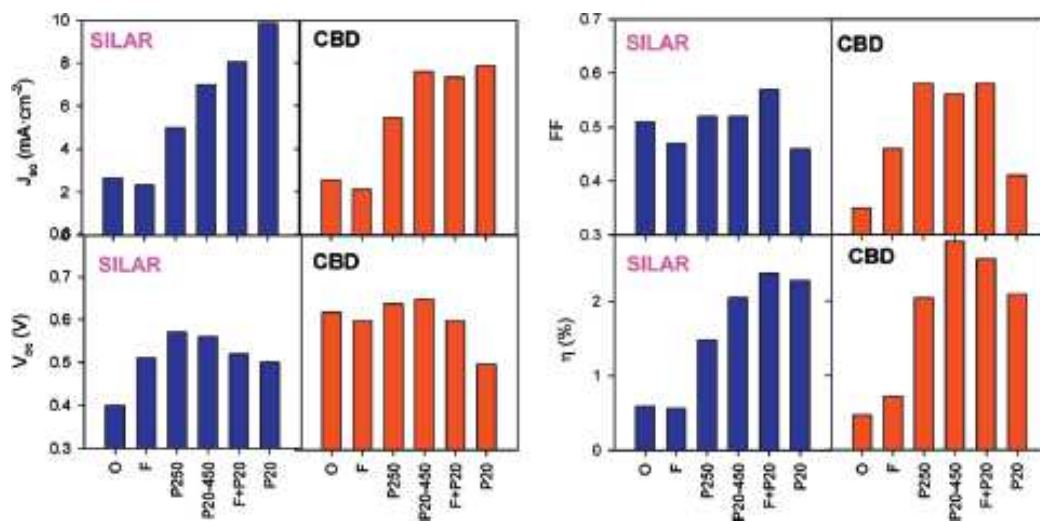
Πίνακας 2. Φωτοβολταϊκές παράμετροι των ηλιακών κελιών σε φως ενός ήλιου (AM 1.5G).

	Εναπόθεση QD	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
F	SILAR	0.51	2.33	0.47	0.56
F	CBD	0.60	2.56	0.46	0.72
P20-450	SILAR	0.56	6.98	0.52	2.05
P20-450	CBD	0.65	7.5	0.56	2.8
P250	SILAR	0.57	5	0.52	1.48
P250	CBD	0.64	5.45	0.58	2.04
P20	SILAR	0.5	9.86	0.46	2.28
P20	CBD	0.5	7.84	0.51	2.1
F+P20	SILAR	0.52	8.04	0.57	2.38
F+P20	CBD	0.6	7.33	0.58	2.57
O	SILAR	0.43	2.66	0.51	0.59
O	CBD	0.62	2.12	0.35	0.47



Σχήμα 9. Καμπύλες J-V των διαφόρων κελιών.

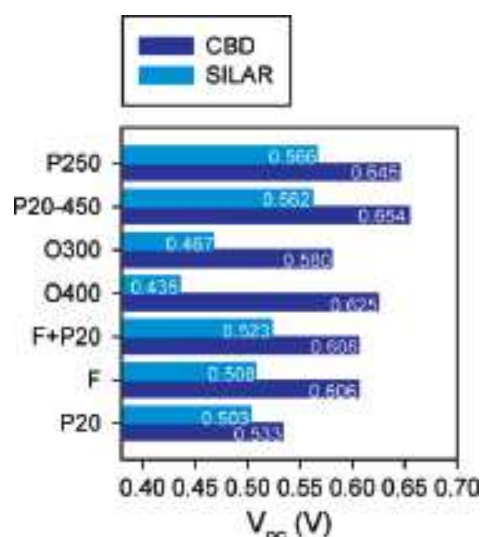
Την ανταπόκριση μεταξύ IPCE και επιφάνειας των ηλεκτροδίων που είδαμε στο Σχήμα 8 εδώ την μιμείται το I_{sc} . Οι τιμές V_{oc} εμφανίζουν σημαντική διακύμανση που εξαρτάται από το νανοδομημένο ηλεκτρόδιο και τη μέθοδο ανάπτυξης των κβαντικών τελειών, που βρίσκονται μεταξύ 0.5 και 0.65V. Η V_{oc} μειώνεται συστηματικά με την αύξηση της επιφάνειας, με εξαίρεση τις δομές O και F που εμφανίζουν χαμηλή μηχανική σταθερότητα και πολύ μικρή πρόσφυση στο υπόστρωμα. Τη συμπεριφορά αυτή τη βλέπουμε στο Σχήμα 10 όπου τα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά έχουν καταγραφεί συναρτήσει των διαφορετικών δομών της TiO_2 , ταξινομημένων με κριτήριο την ενεργή επιφάνεια (O < F < P250 < P20-450 < F + P20 < P20), και για τις δύο μεθόδους απόθεσης, CBD και SILAR. Η μονοτονική αύξηση της I_{sc} με την επιφάνεια για τα δείγματα με SILAR σχετίζεται συστηματικά με την μείωση της V_{oc} .



Σχήμα 10. Φωτοβολταϊκές παράμετροι για διαφορετική μορφολογία TiO_2 ταξινομημένες με την επιφάνεια (O < F < P250 < P20-450 < F+P20 < P20) για CBD και SILAR.

Οι τάσεις αυτές εκφράζονται με προοδευτική αύξηση της απόδοσης με την επιφάνεια που εξισορροπείται για τη δομή με τη μεγαλύτερη επιφάνεια (P20). Για την CBD δεν υπάρχει αύξηση της I_{sc} με τις δομές με τη μεγαλύτερη επιφάνεια, ενώ η V_{oc} εμφανίζει την ίδια συμπεριφορά με τη SILAR.

Αυτό οδηγεί στην εμφάνιση μιας μέγιστης απόδοσης για τις ενδιάμεσες επιφάνειες (P20-450) και μείωση για τα δείγματα της μέγιστης επιφάνειας. Από τα προηγούμενα προκύπτουν οι ακόλουθες εφαρμογές: τα χαρακτηριστικά των ηλιακών κυψελίδων εξαρτώνται και από την αρχιτεκτονική του νανοδομημένου ηλεκτροδίου και από τη μέθοδο ανάπτυξης των κβαντικών τελειών. Εάν εστιάσουμε στον παράγοντα V_{oc} , βρίσκεται συστηματικά με μεγαλύτερες τιμές για τα δείγματα CBD (βλ. Σχήμα 11). Παρά την πολύ μικρή πρόσφυση, τα δείγματα των δομών O και F με CBD είχαν τις μεγαλύτερες τιμές από τα αντίστοιχα δείγματα της SILAR. Οι ανοιχτές δομές (δηλαδή αυτές με μικρότερη ενεργό επιφάνεια) επίσης παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές V_{oc} . Η μέθοδος SILAR ενδείκνυται πιο πολύ για δομές με μεγάλη επιφάνεια. Αντίθετα, η μέθοδος CBD δίνει καλύτερα αποτελέσματα για πιο ανοιχτές δομές (βλ. Πίνακα 2). Στη CBD και οι δύο πρόδρομες ενώσεις (Cd και Se) πρέπει να διαχυθούν στους πόρους του ηλεκτροδίου για να γίνει ομοιόμορφη απόθεση, ενώ στη SILAR ένα μόνο πρόδρομο είδος πρέπει να διαχυθεί. Πιθανόν το μικρότερο μέγεθος των πόρων της δομής P20 εμποδίζει την πορεία της CBD. Επιπλέον, η μέθοδος CBD γίνεται στους 10°C, ενώ η SILAR σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Σχήμα 11. Τιμές V_{oc} των διαφορετικών δομών TiO_2 για CBD και SILAR. Τα O300 και O400 δείχνουν το μέγεθος πόρου, 300 και 400 nm, αντίστοιχα.

Για να κατανοηθεί περαιτέρω ο φωτοηλεκτροχημική επίδοση των εξετασθέντων ηλιακών κελιών, έγινε χαρακτηρισμός φασματοσκοπίας εμπέδησης στο σκοτάδι. Ως γενική τάση, μπορεί να παρατηρηθεί ότι το ποσό της εναπόθεσης των κβαντικών τελειών για την ίδια δομή δεν μεταβάλλεται με τη μέθοδο εναπόθεσης. Η τάση αυτή, επίσης, ακολουθείται από τις δομές F + P20, F και O. Αντίθετα, εξαίρεση αποτελεί η συμπεριφορά της δομής P250. Συμπεραίνεται ότι η μέθοδος ανάπτυξης των κβαντικών τελειών δεν επηρεάζει τη σχετική θέση της ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 . Τα δείγματα που παρασκευάζονται με πάστες παρουσιάζουν μετατόπιση προς τα άνω όρια της ζώνης αγωγιμότητας. Οι υψηλότερες τιμές της V_{oc} λαμβάνονται για τα δείγματα P20-450 και P250 σε σύγκριση με το δείγμα P20, βλ. Πίνακα 2. Συγκρίνοντας τα δείγματα που χρησιμοποιούν την ίδια μέθοδο εναπόθεσης, SILAR ή CBD, τα P20-450 και P250 παρουσιάζουν υψηλότερη τιμή V_{oc} από το δείγμα το P20.

Ως γενική τάση, μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα δείγματα με τη μέθοδο CBD εμφανίζουν υψηλότερη αντίσταση ανασυνδυασμού σε σύγκριση με τα δείγματα SILAR. Η δομή O αποτελεί εξαίρεση, αλλά τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με αυτή τη δομή είναι λιγότερο αναπαραγωγίσιμα λόγω των μηχανικών προβλημάτων προσκόλλησης, γεγονός που οδηγεί σε δυσκολίες για την άμεση σύγκριση μεταξύ διαφόρων δειγμάτων. Η τάση αυτή εξηγεί τη μεγαλύτερη τιμή της V_{oc} παρατηρείται σε κελιά με τη μέθοδο CBD. Από την άλλη πλευρά, έχει παρατηρηθεί ότι οι κβαντικές τελείες έχουν ενεργό ρόλο στη διαδικασία ανασυνδυασμού στα QDSSCs. Στη συνέχεια, από την άποψη του ανασυνδυασμού, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι σε σύγκριση με τη μέθοδο SILAR, η μέθοδος ανάπτυξης CBD παράγει κβαντικές τελείες ημιαγωγών με ενισχυμένες ιδιότητες. Έχει αποδειχθεί ότι, με εξαίρεση αποτέλεσμα ανασυνδυασμού, υπάρχει μια άμεση συσχέτιση μεταξύ έγχυσης του φωτός και απόδοσης των ηλιακών κελιών. Επίσης, η έγχυση των κβαντικών τελειών από το CdSe σε SnO₂ είναι πιο γρήγορη με αρκετό φορτίο κβαντικών τελειών και χωρίς περιορισμό διάχυσης της αναπτυξιακής διαδικασίας. Ως σχετικό αποτέλεσμα, υψηλότερες τιμές της V_{oc} λαμβάνονται συστηματικά με τη μείωση της επιφανειακής μορφολογίας TiO₂ και για τη μέθοδο CBD. Αυτό συσχετίζεται με μια μετατόπιση της ζώνης αγωγιμότητας του TiO₂ προς τα πάνω στα δείγματα με πάστες που προκαλούν σκέδαση σε σχέση με τις διαφανείς πάστες και στην υψηλότερη αντίσταση ανασυνδυασμού (χαμηλότερο ποσοστό ανασυνδυασμού) που παρατηρήθηκαν για CBD σε σύγκριση με τα δείγματα SILAR. Η κινητική της έγχυσης εξαρτάται επίσης από τη δομή του TiO₂ και από τη μέθοδο εναπόθεσης των κβαντικών τελειών, που είναι συστηματικά πιο γρήγορη για τη μέθοδο CBD. Όλα τα παραπάνω δείχνουν ότι οι μέθοδοι ανάπτυξης CBD και SILAR παράγουν κβαντικές τελείες CdSe με σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες από την άποψη της φωτοβολταϊκής απόδοσης. Η μέθοδος CBD οδηγεί σε υψηλότερες επιδόσεις ηλιακών κελιών. Αυτά τα αποτελέσματα έχουν ισχυρές επιπτώσεις στην βελτιστοποίηση της απόδοσης των QDSSCs.

Αυτή η πρόσφατη μελέτη των Mahmoud Samadpour et al. το 2012 δείχνει ότι η σύγκριση μεταξύ των δύο in-situ μεθόδων (CBD- SILAR) δεν έχει κανένα νόημα αν δεν υπάρχει σημαντική πληροφορία σχετικά με τη δομή και τη σύνθεση του υλικού της ανόδου.

Κατά συνέπεια, η έρευνα δείχνει ότι η μέθοδος SILAR είναι περισσότερο κατάλληλη για τις δομές με μεγάλο εμβαδό επιφάνειας, όπου λαμβάνεται ένα μονοτονική αύξηση της J_{sc} με την αύξηση της επιφάνειας. Το μικρό μέγεθος των πόρων των δομών υψηλού εμβαδού επιφάνειας και οι συνθήκες θερμοκρασίας εμποδίζουν την ανάπτυξη των κβαντικών τελειών με τη μέθοδο CBD, περιορίζοντας την απόδοση αυτών των κελιών. Η υψηλότερη J_{sc} επιτυγχάνεται όταν χρησιμοποιείται η μέθοδος CBD, για τις ενδιάμεσες επιφάνειες, με αρκετή φόρτιση κβαντικών τελειών και χωρίς περιορισμό διάχυσης της αναπτυξιακής διαδικασίας.

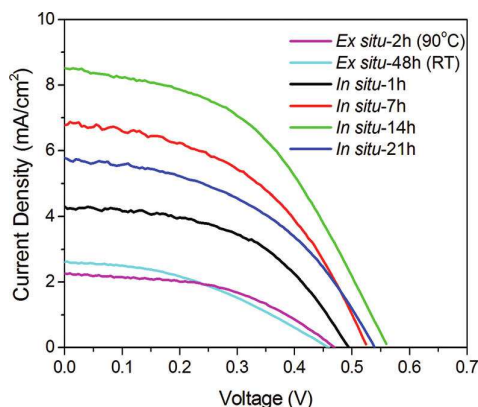
Ως σχετικό αποτέλεσμα, υψηλότερες τιμές V_{oc} λαμβάνονται συστηματικά με τη μείωση της επιφάνειας του TiO_2 και με τη μέθοδο CBD. Τέλος, για κάθε μέθοδο *in-situ* εναπόθεσης εμφανίζεται μια διαφορετική κινητική έγχυσης. Όταν χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος CBD, η κινητική έγχυσης φαίνεται να είναι ταχύτερη. Ο ανασυνδυασμός και η ανάλυση έγχυσης δείχνουν ότι οι μέθοδοι ανάπτυξης CBD και SILAR παράγουν κβαντικές τελείες CdSe με σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες όσον αφορά την φωτοβολταϊκή απόδοση σε κελιά. [5]

3.4. Σύνδεση στην επιφάνεια *ex-situ* ή *in-situ* με συνδετικά μόρια (linkers)

Αν και οι προηγούμενες μέθοδοι εξασφαλίζουν την άμεση επαφή μεταξύ οξειδίου και κβαντικών τελειών, δεν υπάρχει διακριτός (ξεχωριστός) έλεγχος για τη κάλυψη και το μέγεθος των QDs. Εκτός αυτού τα αποθέματα απέχουν πολύ από το να είναι στοιχειομετρικά γιατί, π.χ. είναι δυνατός ο σχηματισμός στοιχειωδών στιβάδων καθώς και σωματιδίων και επιθυμητών ενώσεων. Τα προβλήματα αυτά περιορίζονται ή δεν υπάρχουν εάν γίνει πρώτα η παρασκευή των QDs και ακολουθήσει η τροποποίηση της στιβάδας του οξειδίου με κβαντικές τελείες. Ως επί το πλείστον η σύνδεση των QDs με το οξύ γίνεται με τη χρήση ενός συνδετικού μορίου (linker), το οποίο συνδέει την κβαντική τελεία στο σωματίδιο του οξειδίου, λειτουργώντας ως μοριακό καλώδιο. Έχουν βρεθεί διάφορα μόρια συνδετήρες και έχει διαπιστωθεί ότι η χημική φύση του μορίου παίζει αποφασιστικό ρόλο στον καθορισμό της απόδοσης της έγχυσης των ηλεκτρονίων στη μήτρα. Για την απόθεση κβαντικών τελειών με επιφανειακή σύνδεση μέσω linkers, οι QDs προπαρασκευάζονται με τη χρήση ενδιάμεσων ληπτών. Οι ενδιάμεσοι λήπτες ελέγχουν το σχήμα, το μέγεθος και επομένως τις οπτικές ιδιότητες της νανοδομής. Μερικά παραδείγματα ενδιάμεσων ληπτών είναι: το μερκαπτοπροπιονικό οξύ (MPA), τριοκτυλοφωσφίνη (TOP), τριοκτυλοφωσφίνο οξύ (TOPO) και θειογλυκολικό οξύ (TGA). Η σύνδεση γίνεται σε δοχείο όπου το πρόδρομο του μετάλλου (δηλαδή CdO) θερμαίνεται πριν την έγκλειση του επόμενου οργανομεταλλικού προδρόμου (δηλαδή διάλυμα TOP-Se). Με απομάκρυνση της θερμότητας σταματάει η αντίδραση ανάπτυξης. Διαπιστώνεται, λοιπόν, ότι το μέγεθος των QDs ελέγχεται από τη θερμοκρασία και από τη συγκέντρωση του ενδιάμεσου λήπτη. Η καταγραφή της ανάπτυξης γίνεται με φασματοσκοπία UV/Vis. Μετά την παρασκευή των QDs, το ηλεκτρόδιο, ήδη καλυμμένο με ημιαγωγό ευρείας ζώνης χάσματος, βυθίζεται σε διάλυμα που περιέχει μοριακούς συνδετήρες (όπως MPA). Η βύθιση προκαλεί τη σύνδεση του linker πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού, ενώ το άλλο άκρο του μορίου του διατίθεται για τη σύνδεση με την κβαντική τελεία. Τα μόρια των linkers βοηθούν στην πιο αποτελεσματική διασπορά και σταθεροποίηση των QDs. Η επόμενη βύθιση του ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου σε διάλυμα που περιέχει τις κβαντικές τελείες εξασφαλίζει την ρόφηση των QDs πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου.

Η εμφάνιση αυτή μπορεί να διαρκέσει από μερικές ώρες έως και μερικές ημέρες και θεωρείται πολύ χρονοβόρα σε σχέση με τις μεθόδους SILAR και CBD. Κατά τη βύθιση στο διάλυμα QD γίνεται ανταλλαγή υποκαταστατών. Όσον αφορά την κολλοειδή απόθεση *in situ* μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα ίδια υλικά με δύο κύριες διαφορές: την απουσία των linkers και την παρασκευή των QDs μέσα στο μεσοπορώδη ημιαγωγό ευρέος ενεργειακού χάσματος.

Μια σημαντική έρευνα για αυτές τις μεθόδους έγινε από τους Hong Kang και συνεργάτες προκειμένου να καθοριστεί η λειτουργικότητά τους. Μετά την απόθεση των QDs CdSe πάνω σε TiO₂ ακολουθεί κάλυψη με ZnS που: (α) παρέχει κατάλληλο φράγμα εναρμόνισης ζωνών ενέργειας, το οποίο φράγμα παθητικοποιεί την επιφάνεια της QD και συγχρόνως δεν εμποδίζει την έγχυση των ηλεκτρονίων από τις QDs προς το ηλεκτρόδιο της τιτανίας. Από τις καμπύλες του Σχήματος 12 προκύπτει η σύγκριση ηλιακών κυψελίδων ευαισθητοποιημένων με QDs CdSe με linker TGA με *ex situ* και *in situ* μεθόδους. Στον Πίνακα 3 βρίσκονται όλα τα χαρακτηριστικά των καμπυλών J-V. Παρατηρείται μεγάλη βελτίωση της απόδοσης για τις *in situ* παρασκευασμένες QDs, οι οποίες ευαισθητοποίησαν ηλεκτρόδια TiO₂. Όλα τα χαρακτηριστικά των κελιών είναι σημαντικά καλύτερα, λόγω της μεγαλύτερης οπτικής πυκνότητας και ομοιόμορφης κατανομής QDs μέσα στα υμένα του TiO₂, αντίθετα με εκείνα που έγιναν με *ex situ* μέθοδο. Για τα ηλεκτρόδια που έγιναν με *in situ* ευαισθητοποίηση οι τιμές *I*_{sc} και *V*_{oc} αυξάνονται με την αύξηση του χρόνου ανάπτυξης από 1h σε 14h αλλά μειώνονται όταν ο χρόνος ανάπτυξης φθάνει τις 21h. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται στο ότι οι QDs δεν πρέπει να σχηματίζουν παρά μία πλήρη μονοστιβάδα στις εσωτερικές επιφάνειες του TiO₂ αλλά όχι στιβάδες μεγαλύτερου πάχους. Επειδή το μέγεθος των QDs καθορίζεται από τη θερμοκρασία περαιτέρω αύξηση του χρόνου αντίδρασης μπορεί να οδηγήσει σε ενσωματώσεις των QDs μέσα στα μεσοπορώδη υμένα του TiO₂. Για τις κβαντικές τελείες που δεν βρίσκονται σε άμεση επαφή με το TiO₂, αν και απορροφούν το φως και αναγεννούν τους φορείς του ρεύματος, η ταχύτητα μεταφοράς των ηλεκτρονίων μέσα στο οξείδιο, ελαττώνεται σημαντικά και έτσι αυξάνεται η πιθανότητα του έμμεσου ανασχηματισμού και επομένως μειώνεται η απόδοση του ηλιακού κελιού.



Σχήμα 12. Χαρακτηριστικά J-V των QDSSCs για *ex situ* και *in situ* ευαισθητοποιημένων TiO₂ με TGA-capped CdSe QD.

Πίνακας 3. Παράμετροι των ηλιακών κελιών ευαισθητοποιημένων TiO₂ με TGA-capped CdSe QD με μεθόδους in Situ και ex Situ.

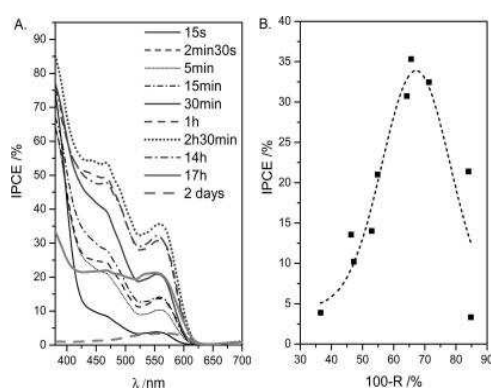
δείγμα	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF(%)	η(%)
ex situ 2 h (90 °C)	2,27	0,47	0,48	0,51
ex situ 48 h (RT)	2,63	0,46	0,39	0,47
in situ 1 h	4,64	0,5	0,5	1,07
in situ 7 h	6,87	0,53	0,47	1,68
in situ 14 h	8,53	0,56	0,46	2,21
in situ 21 h	5,78	0,54	0,46	1,42

Τα αποτελέσματα του Πίνακα 3 οδηγούν στα εξής συμπεράσματα:

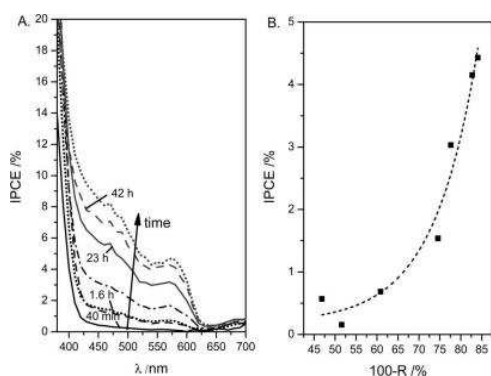
- Η in situ απόθεση των TGA QDs σε μεσοπορώδη υμένα TiO₂ δίνει μεγαλύτερες αποδόσεις (2.1% μετά από 14h) σε σύγκριση με την ex situ (απόδοση 0.51% μετά από 2h).
- Οι καλύτερες αποδόσεις λαμβάνονται για χρόνο από 1h έως 7h, ενώ ελαττώνονται μετά από 21h λόγω πιθανής υπερβολικής ανάπτυξης των QDs.
- Η ex situ απόθεση δίνει την ίδια απόδοση για χρόνο 48h σε θερμοκρασία δωματίου με χρόνο 2h και 90° C.
- Η επιφανειακή σύνδεση με linkers απαιτεί πολύ περισσότερο χρόνο απ' ότι η μέθοδος SILAR ή η CBD.[6]

3.5. Άλλες μέθοδοι

Εκτός από τις μεθόδους SILAR, CBD και την απόθεση με linkers, οι κβαντικές τελείες μπορούν να παρασκευαστούν με απευθείας ρόφηση (DA) ή φυσική ρόφηση. Στην DA οι κβαντικές τελείες συνδέονται στο υμένιο του ημιαγωγού χωρίς linkers. Στην μέθοδο αυτή είναι δυνατόν να παρατηρηθεί μεγάλου βαθμού συσσωμάτωση των QDs, ενώ η επιφανειακή κάλυψη είναι μικρή. Παρόλα αυτά οι QDs που παρασκευάζονται με DA δίνουν μεγαλύτερες τιμές IPCE σε σύγκριση με εκείνες που γίνονται με linkers, όπως αναφέρουν οι Guijjarro και συνεργάτες. Στην εργασία τους αναφέρεται τιμή IPCE 36% στον μέγιστο εξιτονισμό των QDs.



Σχήμα 13. (A) Φάσμα IPCE ευαισθητοποιημένων ηλεκτροδίων TiO₂ με άμεση απορρόφηση CdSe QDs σε διάφορες τιμές κάλυψης. (B) IPCE στην κορυφή διέγερσης με 100-R%.



Σχήμα 14. (A) Φάσμα IPCE ευαισθητοποιημένων ηλεκτροδίων TiO₂ με συνδεδεμένα μέσω MPA CdSe QDs σε διάφορες τιμές κάλυψης. (B) IPCE στην κορυφή διέγερσης με 100-R%..

Στα σχήματα 13 και 14 δίνονται τα διαγράμματα IPCE% ως προς 100-R/% από τα οποία προκύπτει ότι η IPCE είναι πολύ μεγαλύτερη στη περίπτωση της απευθείας ρόφησης. Παραδείγματος χάρη για μια τιμή 100-R/% 70%, η IPCE είναι 35%, ενώ ήταν 2% για τα QDs που έγιναν με linker MPA. Από αυτά προκύπτει ότι όταν οι QDs συνδέονται απευθείας με την επιφάνεια ενοείται η έγχυση ηλεκτρονίων. Πιθανότατα αυτό οφείλεται στην έλλειψη της στιβάδας του linker και έτσι η απόσταση μεταξύ QD και των σωματιδίων οξειδίου είναι μικρότερη, οπότε και η μεταφορά των ηλεκτρονίων από την QD (δότης e) στο σωματίδιο TiO₂ (δέκτης e) είναι πιο άμεση.[8]

Η μέθοδος της φυσικής ρόφησης, προτάθηκε από τους Ruhle και συνεργάτες αλλά δεν εξερευνήθηκε διεξοδικά και η βιβλιογραφία εδώ είναι περιορισμένη. Σύμφωνα μ' αυτή, γυμνά ηλεκτρόδια ημιαγωγού (π.χ. TiO_2 , ZnO) βυθίζονται στο διάλυμα των κβαντικών τελειών μέχρι 100h. Η απόδοση των κελιών αυτών εμφανίζεται να είναι καλύτερη από αυτή των κελιών με linkers. Οι Wijayantha και συνεργάτες πρότειναν τη μέθοδο πίεσης, στην οποία ένα πολυμερές υμένιο τοποθετείται πάνω στην επιφάνεια του CdS που έχει αποτεθεί πάνω στο TiO_2 , οπότε το ηλεκτρόδιο πιέζεται μεταξύ των δύο. Σε μια φωτοάνοδο αυτού του τύπου παρατηρείται μερική καταστροφή ή και απώλεια της στοιβάδας CdS. Εκτός αυτού, στη μέθοδο αυτή μπορεί να δημιουργηθούν περιοχές στο ηλεκτρόδιο στις οποίες δεν είναι δυνατή η διείσδυση του ηλεκτρολύτη. Παρ' όλα αυτά, η μέθοδος πίεσης, σύμφωνα με τους συγγραφείς του άρθρου θεωρείται μια εναλλακτική μέθοδος παρασκευής χαμηλού κόστους ευαισθητοποιημένων με QDs ηλεκτροδίων.

Η ηλεκτροφορητική απόθεση προτάθηκε από τους Salant και συνεργάτες το 2010, και τα κελιά που παρασκευάζονται με τη μέθοδο αυτή έχουν αποδόσεις της τάξης του 1.7% σε 1 ήλιο που είναι υψηλότερες απ' αυτές των κελιών με linker. Σ' αυτή τη μέθοδο η απόδοση δεν εξαρτάται από το μέγεθος και αυτό σημαίνει ότι ακόμα και σε μεγαλύτερα μεγέθη κβαντικών τελειών μπορεί να γίνει έγχυση του ηλεκτρονίου. Το 2012 οι Poulouse και συνεργάτες ανέπτυξαν μια συνδυαστική μέθοδο παρασκευής κβαντικών τελειών CdSe, χρησιμοποιώντας linkers με ηλεκτροφορητική απόθεση. Η μέθοδος πλεονεκτεί γιατί δίνει καλύτερη απόθεση QD σε TiO_2 σε λιγότερο χρόνο. Κβαντικές τελείες μπορούν να παρασκευαστούν και με απόθεση πυρόλυσης ψεκασμού (spray pyrolysis deposition, SPD). Οι Lee και συνεργάτες αναφέρουν ότι CdSe κβαντικές τελείες αποτέθηκαν σε TiO_2 με SPD χρησιμοποιώντας μείγμα διαλυμάτων χλωριούχου καδμίου και θειουρίας. Η αποτεθείσα στοιβάδα ήταν πορώδης. Το φωτοηλεκτρόδιο εκπλύθηκε για την απομάκρυνση της περίσσειας χλωριούχου καδμίου. Η απόδοση των κελιών αυτών είναι συγκρίσιμη με αυτή των κελιών που παρασκευάζονται με άλλες μεθόδους. Οι Sang και συνεργάτες χρησιμοποίησαν τη μέθοδο αυτή σε συνδυασμό με DA (άμεση ρόφηση) κολλοειδών κβαντικών τελειών CdSe που είχαν μια ιξώδη στοιβάδα ZnS. Αυτό επετεύχθη με ψεκασμό του κολλοειδούς σε μεσοπορώδες υπόστρωμα TiO_2 , που είχε προθερμανθεί στους 200°C . Το ηλεκτρόδιο που παρασκευάστηκε μ αυτόν τον τρόπο ανοπήθηκε, με θέρμανση στους 450°C για 5min σε ατμόσφαιρα αέρα, για να βελτιωθεί η επαφή των κβαντικών τελειών με το TiO_2 . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι κολλοειδείς κβαντικές τελείες χωρίς κάλυψη ZnS, μετά την ανόπτηση στους 450°C για 5min εύκολα ξεκολλούσαν από το TiO_2 σε αντίθεση μ αυτές που είχαν ιξώδη στοιβάδα ZnS, που δεν ξεκολλούσαν ούτε με ρεύμα αέρα, ούτε στους υπέρηχους. Η μέγιστη απόδοση έφτασε το 1.7%, που αποδόθηκε στη μεγάλη επιφάνεια επαφής του ηλεκτρολύτη με το CdS. Ακόμα και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 400°C που απαιτούνται, η απόδοση δε βελτιώνεται και έτσι η μέθοδος δε χρησιμοποιήθηκε από πολλούς ερευνητές. Άλλες νέες εναλλακτικές μέθοδοι είναι οι τεχνικές ηλεκτροψεκασμού και περιστροφικής επικάλυψης SILAR.

Στην τεχνική του ηλεκτροψεκασμού το αιώρημα των κβαντικών τελειών τοποθετείται σε μια σύριγγα. Μια αντλία τροφοδοτεί με σταθερή ροή τη βελόνα, στην οποία εφαρμόζεται υψηλό δυναμικό έτσι ώστε στην άκρη της βελόνας να σχηματιστεί ένας κώνος. Το αιώρημα ψεκάζεται πάνω στο TiO_2 που είναι κάθετο προς τη βελόνα. Η μέθοδος μοιάζει αρκετά με τη μέθοδο ηλεκτροπεριστροφής. Στη μέθοδο περιστροφικής επικάλυψης SILAR, τα ανιοτικά και τα κατιοντικά πρόδρομα ρίχνονται σταγόνα-σταγόνα πάνω στην επιφάνεια του υμενίου TiO_2 . Το δείγμα τότε καλύπτεται με περιστροφή χωρίς να εκπλυθεί και να ξηραθεί. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται αρκετές φορές μέχρι να σχηματιστεί η επιθυμούμενη στοιβάδα QDs. Η μέθοδος είναι απλή και γρήγορη συγκρινόμενη με την απλή SILAR, και απαιτείται μεγάλη βελτίωση μέχρι να παρασκευαστούν κελία με απόδοση παρόμοια με αυτή των κελιών της κανονικής SILAR.

Μια άλλη υποσχόμενη μέθοδος είναι η τεχνική της Ατομικής στοιβάδας απόθεσης (Atomic Layer Deposition, ALD).[1] Η ALD πλεονεκτεί αρκετά έναντι των άλλων μεθόδων παρασκευής QDs, γιατί είναι χαμηλού κόστους και υψηλής απόδοσης, με μικρή διακύμανση μεγέθους QDs. Παρόλα αυτά ο σχηματισμός των τελειών απαιτεί τη χρήση επιφανειακών υποκαταστατών συνδέσμου για την αποφυγή της συσσωμάτωσης. Οι σύνδεσμοι συχνά μονώνουν ή εμποδίζουν την εξαγωγή των ηλεκτρονίων από τις τελείες. Επίσης καθορίζουν το φράγμα κβαντικού περισμού, περιορίζουν την ικανότητα χειρισμού του ενεργειακού φάσματος ελέγχοντας το ύψος του φράγματος. Γενικά επιτρέπουν τον έλεγχο των ενεργειακών επιπέδων των κβαντικών τελειών, όχι μόνο με το μέγεθος αλλά και με της δρώσες μάζες και επειδή επιτρέπουν την επιλογή του ύψους του ενεργειακού χάσματος. Τα κατάλληλα υλικά για αυτήν τη μέθοδο ανάπτυξης είναι περιορισμένα γιατί πρέπει να πληρούν αυστηρές προδιαγραφές που αφορούν στις παραμέτρους πλέγματος και κρυσταλλικής δομής. Επιπλέον, απαιτούνται μέθοδοι επιταξιακής ανάπτυξης, όπως επιταξία μοριακής ακτίνας (MBE) και οργανομεταλλική χημική απόθεση ατμών (MOCVD) που είναι διεργασίες υψηλού κενού ή υψηλών θερμοκρασιών, που αυξάνουν το κόστος αυτών των μεθόδων. [7] Μια λίστα των μεθόδων εμφανίζονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4. Τα QDSSCs και οι τιμές των FF και των αποδόσεων που εμφανίζονται στη βιβλιογραφία.
[1]

No	Author	Wide band gap semiconductor	Sensitizer	Counter electrode	QD deposition method	FF%	$\eta\%$	Highlights
1	Vogel et al. (1990)	TiO ₂	CdS	Pt	SILAR	-	-	Photocurrent efficiency above 70% and photovoltage of 400 mV.
2	Liu and Kamat (1993)	TiO ₂	CdSe	Pt	CBD	-	-	Improved photocurrent stability of CdSe film by coupling it with a TiO ₂ particulate film
3	Fang et al. (1997)	TiO ₂	CdSe,ZnTePc	Pt	CBD	-	-	First reported co-sensitization of TiO ₂ electrode by combination of CdSe particles and phthalocyanine.
4	Peter et al.(2002)	TiO ₂	CdS	Pt	LINKER	-	-	Sensitization of mesoporous TiO ₂ with CdS QDs with controllable absorption edge.
5	Toyoda et al.(2003)	TiO ₂	CdS	Pt	SILAR	-	-	Increased photoelectrochemical current intensity with multiple CdS coating layer.
6	Shen et al. (2004)	TiO ₂	CdSe	Pt	CBD	-	-	Dependency of photoelectrochemical currents of the photoanode on the microstructure and electron diffusion coefficient in the electrode
7	Toyoda et al.(2005)	TiO ₂	CdSe	Pt	CBD	-	-	Rutile-type content is advantageous to the photoelectrochemical properties of TiO ₂ electrodes.
8	Nitsoo et al.(2006)	TiO ₂	CdS,CdSe	Pt	CBD	39.5	2.8	Improved cell parameters by selenization of the Cd-rich CdS layer with selenosulphate solution
9	Robel et al.(2006)	TiO ₂	CdSe	Pt	LINKER	-	-	12% IPCE with TiO ₂ -CdSe composite as a photoanode.
10	Shen et al.(2006)	TiO ₂	CdSe	Pt	CBD	-	-	45% IPCE in CdSe-sensitized TiO ₂ nanotubes and nanowires with increased electrode thickness.
11	Chang and Lee(2007)	TiO ₂	CdS	Pt	CBD	63	1.84	Well-covered CdS on the surface of TiO ₂ mesopores via CdS-sensitized TiO ₂ using modified CBD in alcohol.
12	Diguna et al.(2007)	TiO ₂	CdSe	Pt	CBD	50	2.7	Improved performance of CdSe-sensitized TiO ₂ inverse opal by surface modification with ZnS layer and fluoride ions.
13	Lee et al.(2007)	TiO ₂	CdSe,CdTe	Pt	LINKER	67	<0,1	First reported quantitative cell tests using colloidal CdSe and CdTe QDs
14	Leschkies et al.(2007)	ZnO	CdSe	Pt	LINKER	30	0,4	Internal quantum efficiencies of 50-60% achieved with CdSe-sensitized ZnO nanowires
15	Lin et al.(2007)	TiO ₂	CdS	Pt	LINKER, CBD	60	1,35	Pre-assembled CdS QDs act as nucleation sites in the CBD process, forming nanofilm with an interfacial structure capable of inhibiting the recombination of injected electrons.
16	Shen et al.(2007)	SnO ₂	CdSe	Pt	CBD	-	-	Larger IPCE peak values (~20%) and integrated area for the IPCE spectra obtained with nanostructured SnO ₂ electrodes.
17	Kongkanand et al.(2008)	TiO ₂	CdSe	Pt	LINKER	40	0,7	Tubular morphology of CdSe-TiO ₂ nanotube film in nanostructure-based solar cells.
18	Lee et al.(2008)	TiO ₂	CdSe	Pt	LINKER	61	1,17	Stable performance of cells up to 42 days under room light condition using cobalt complex as a hole transporting material.
19	Lee et al.(2008)	TiO ₂	CdSe	Pt	LINKER	59	1,03	A co-sensitized TiO ₂ electrode by CdSe and Mg-doped CdSe QDs displayed a broad spectral response in the 500-600 nm wavelength
20	Lee et al.(2008)	TiO ₂	CdSe	Pt	LINKER	59	1,2	Co-sensitization of TiO ₂ nanotubes with two different sizes of CdSe QDs showed higher performance than single size sensitization.
21	Lee et al.(2008)	TiO ₂	CdS	Pt	CBD	40	1,15	High IPCE of 80% obtained with polysulfide electrolyte in CdS-sensitized TiO ₂ electrode.
22	Lee et al.(2008)	TiO ₂	CdS,CdSe	Pt	CBD	49	2,9	High efficiency in the CdSe-sensitized QD TiO ₂ films coupled with CdS and ZnS

								coated layer.
23	Lopez-Luke et al.(2008)	TiO ₂	CdSe	Pt	LINKER	27,7	0,84	Enhanced photoresponse in the near UV and visible region with CdSe QDs attached on nitrogen-doped TiO ₂ nanoparticle.
24	Mora-Sero et al.(2008)	TiO ₂	CdSe	Pt	LINKER	43	0,4	IPCE value increased by 5–6 fold with the use of cysteine as functional linker between CdSe QDs and TiO ₂
25	Shen et al.(2008)	TiO ₂	CdS	Pt	LINKER	70	0,3	A well-covered QDs layer obtained from the adsorption of MSA-modified CdS QDs onto TiO ₂ films using the carboxylic acid/TiO ₂ interaction.
26	Shen et al.(2008)	TiO ₂	CdSe	Pt	CBD	31	2,02	Improved photovoltaic properties with ZnS modified CdSe-sensitized TiO ₂ surface.
27	Tachibana et al.(2008)	TiO ₂	CdS	Pt	SILAR	60	1	Improved performance with a dense TiO ₂ blocking layer on an FTO/TiO ₂ mesoporous film
28	Bang and Kamat(2009)	TiO ₂	CdSe,CdTe	Pt	LINKER	-	-	Degradation of CdTe due to failure to scavenge photogenerated holes by a sulfide redox couple.
29	Chen et al.(2009)	ZnO	CdSe	Pt	LINKER	34	0,45	Higher efficiency achieved with a layered structure of ZnO nanorods at the bottom and nanoflower on top than ZnO nanorods array alone.
30	Chen et al.(2009)	TiO ₂	CdSe	Pt	LINKER	38,4	0,78	Lower efficiency but higher stability for QDSSCs with OA-capped CdSe photoanode
31	Chen et al.(2009)	TiO ₂	CdSe	Pt	LINKER	56,3	1,19	Improved performance of QDSSC due to higher loading and good coverage of QDs on TiO ₂ film with optimal pH value at 7
32	Fan et al.(2009)	TiO ₂	CdSe	Pt	CBD	43	3,21	A highly efficient CdSe QDSSC prepared by a seed growing CBD process followed by addition of a ZnS film with post-sintering process to enforce the interface connection
33	Farrow and Kamat	Carbon nanotube	CdSe	Pt	LINKER	-	<0,1	Increased photocurrent with addition of stacked-cup carbon nanotubes to the photoanode due to ultrafast electron transfer to the nanotubes
34	Gao et al.(2009)	TiO ₂	CdTe	Pt	LINKER	-	-	Improved photon response of CdTe-sensitized TiO ₂ nanotubes compared to plain TiO ₂ nanotubes film.
35	Gimenez et al.(2009)	TiO ₂	CdSe	Cu ₂ S	DA	48	1,83	Improved efficiency of CdSe QDSSC prepared by DA with ZnS treatment and Cu ₂ S used as CE.
36	Guijarro et al.(2009)	TiO ₂	CdSe	Pt	LINKER, DA	-	-	A high degree of QD aggregation and IPCE value with CdSe-sensitized TiO ₂ prepared by DA.
37	Hossain et al.(2009)	TiO ₂	CdS	Pt	CBD	26	1,13	Better photocurrent in CdSe-sensitized TiO ₂ nanoparticles prepared by ammonia-free CBD with 12 min deposition time.
38	Lan et al.(2009)	TiO ₂	CdTe	Pt	LINKER	66	2,02	High efficiency obtained from the preparation of CdTe QDSSC with a simple heating process
39	Lee et al.(2009)	TiO ₂	CdS,PbS	Pt	SILAR	-	1,13	Cobalt complex as a redox couple was more efficient in generating photocurrents than Na ₂ S
40	Lee et al.(2009)	TiO ₂	CdSe,CdTe	Pt	SILAR	78	4,18	Overall conversion efficiency exceeding 4% obtained with CdTe-terminated CdSe QDSSC
41	Lee et al.(2009)	ZnO	CdS	Pt	CBD	30	0,54	The morphology of the nanorods provides a direct pathway for the electrons from QDs to the photoanode
42	Lee and Lo(2009)	TiO ₂	CdS,CdSe	Au	CBD	49	4,22	High efficiency with cascade structure of CdS/CdSe QDs used as co-sensitizers where CdS was placed between CdSe and TiO ₂
43	Sudhagar et al.(2009)	TiO ₂	CdS,CdSe	Pt	CBD	42,3	2,69	Coupled CdS:CdSe QD-sensitized TiO ₂ nanofibres provides a well-occupation of the pores by QDs and deeper electrolyte penetration
44	Sudhagar et al.(2009)	TiO ₂	CdS	Pt	CBD	49,6	1,28	Better interconnectivity among spheroidal particles and the mesoporous layer in CdS-sensitized TiO ₂ nanospheroidal solar cells
45	Barea et al.(2010)	TiO ₂	CdSe	Pt	CBD	34	1,6	Increased photovoltaic performance by surface treatment of CdSe-sensitized TiO ₂ with ZnS coating and molecular dipoles grafting

46	Chen et al.(2010)	TiO ₂	CdS	Pt	CBD	70	1,91	Improved efficiency by incorporating CdS QDs into TiO ₂ nanorod array
47	Chen et al.(2010)	Carbon nanotube+ZnO	CdSe	Pt	LINKER	57,5	1,46	An improved QDSSC based on vertically aligned carbon nanotube arrays coated with ZnO nanorods.
48	Chen et al.(2010)	ZnO	CdS,CdSe	Pt	CBD	41,5	1,42	Broader light absorption range and better coverage of QDs on ZnO nanowires in CdS and CdSe co-sensitized ZnO nanowire.
49	Chen et al.(2010)	TiO ₂	CdSe	Au	SILAR	49	2,65	High efficiency of CdSe-sensitized TiO ₂ by additional heat annealing which improved the interfacial and intra-connection among CdSe QDs
50	Deng et al.(2010)	TiO ₂	CdS,CdSe	Cu ₂ S/C	CBD	58,1	3,08	Superior performance of QDSSC with nano-Cu ₂ S/C composite CE.
51	Gonzalez-Pedro et al.(2010)	TiO ₂	CdS,CdSe	Cu ₂ S	SILAR	51	3,84	High efficiency of CdSe-sensitized TiO ₂ with ZnS coating attributed to QDs in overcoming the photocurrent limit (or recombination).
52	Guijarro et al.(2010)	TiO ₂	CdSe	Cu ₂ S	DA, LINKER	58	1,49	Fast electron injection in CdSe-sensitized TiO ₂ prepared by DA. DA process also yielded the slowest recombination
53	Huang et al.(2010)	TiO ₂	CdS,CdSe	Cu ₂ S	CBD	58	3,18	Fibrous QDSSC prepared from CdSe-sensitized TiO ₂ nanotubes on Ti wire with a ZnS passivation layer.
54	Lee et al.(2010)	TiO ₂	CdSe,ZnO	Pt	SILAR	72	4,76	Effective redox couple based on cobalt complexes.
55	Lee et al.(2010)	TiO ₂	CdS,CdSe	Pt	SILAR	49	3,9	Co-sensitization of CdS, CdSe and ZnS was able to increase the QDSSC performance
56	Li et al.(2010)	TiO ₂	CdS,CdSe	Pt	SILAR	36	1,14	CdS/CdSe core/shell QDs sensitized on TiO ₂ nanowires array at optimal three cycles deposition
57	Liu et al.(2010)	TiO ₂	CdS,CdSe	Pt	SILAR, CBD	41	2,05	Improved CdS/CdSe QDs co-sensitized solar cells obtained with the application of SiO ₂ coating
58	Salant et al.(2010)	TiO ₂	CdSe	Pt	ELECTROPHORETIC	35	1,7	Facile electrophoretic deposition technique for fabrication of QDSSC.
59	Seol et al.(2010)	ZnO	CdS,CdSe	Au	CBD	38,3	4,15	QDSSC prepared by covering ZnO nanowires with CdS shell (which reduced the charge recombination) and then sensitized with CdSe QDs.
60	Shen et al.(2010)	TiO ₂	CdSe	Cu ₂ S	CBD	53	1,8	A low-cost CdSe QDSSC prepared without using transparent conductive glass and Pt.
61	Yang and Cheng(2010)	TiO ₂	CdHgTe,CdTe	Pt	LINKER	62	2,2	High efficiency of QDSSC incorporating CdHgTe and CdTe attributed to better electron transfer efficiency in the system.
62	Yang et al.(2010)	TiO ₂	CdS,CdSe	CoS	CBD	50,5	3,4	Low-cost CoS CE promotes the reduction action of polysulfide at the CE-electrolyte interface
63	Yang et al.(2010)	TiO ₂	CdS,CdSe	Cu ₂ S	CBD	60,1	4	Improved stability of device with polysulfide electrolyte based on PAM-MBA hydrogel
64	Zhang et al.(2010)	TiO ₂	CdS	Carbon	CBD	58	1,47	CdS-sensitized solar cells employing carbon as CE presented a higher efficiency than those with Pt CE.
65	Zhu et al.(2010)	Zn-TiO ₂	CdS	Au	SILAR	41	2,38	High efficiency of QDSSCs based on Zn-doped TiO ₂ film photoanode, which is attributed to the reduction of electron recombination and the enhancement of electron transport.
66	Zhu et al.(2010)	TiO ₂	CdS	Au	SILAR	41	1,62	Higher efficiency of QDSSC based on Au-doped FTO attributed to the easier transport of excited electrons and the inhibition of charge recombination in the Au layer.
67	Zhu et al.(2010)	Graphene+TiO ₂	CdS	Au	SILAR	35	1,44	CdS QDSSC incorporating graphene in TiO ₂ photoanode showed better efficiency than without graphene which is attributed to the enhancement of electron transport and reduction of the electron recombination.
68	Chen et al.(2011)	ZnO	CdS	Pt	SILAR	28	1,16	High efficiency of CdS QDs-sensitized multi-layer porous ZnO nanosheets
69	Chen et al.(2011)	TiO ₂	CdSe	Pt	LINKER	55,8	1,26	Improved performance of QDSSC based on two sizes of CdSe QDs (broader spectrum absorption range and longer electron lifetime).

70	Chen et al.(2011)	ZnO	CdSe	Pt	ELECTROPHORETIC	47,4	0,74	Fabricated flexible QDSSCs by CdSe QDs deposited on ZnO nanorods.
71	Chen et al.(2011)	TiO ₂	CdSe	C	LINKER	-	-	CdSe QDSSC with CuSCN as solid-state electrolyte where hydrolyzate of MPTMS forms an insulating barrier layer for reduction of recombination.
72	Chou et al.(2011)	TiO ₂	CdS	Au	SILAR	50	2,01	High efficiency of QDSSC with polystyrene-modified TiO ₂ film and guanidine thiocyanate (GuSCN) additive in the electrolyte.
73	Fang et al.(2011)	TiO ₂	CdSe	Carbon	CBD	60	4,81	Cell with carbon nanofibers as CE demonstrated a high catalytic activity towards the reduction of electrolyte.
74	Greenwald et al.(2011)	ZrO ₂	CdS,CdSe	Pb/PbS	CBD, SILAR	63	-	A QDSSC based on a porous ZrO ₂ film. Electron injection was observed from photo-excited QDs into the ZrO ₂ , even though with much higher conduction band edge of bulk ZrO ₂ .
75	Hossain et al.(2011)	TiO ₂	CdSe	Pt	CBD	49,5	1,56	Reported solar cell based on bubble-like CdSe nanocluster sensitized on TiO ₂ nanotube array.
76	Huang et al.(2011)	TiO ₂	CdS,CdSe	Cu ₂ S	CBD	59,8	3,47	Fabrication of flexible electrode of CdS/CdSe QDSSC.
77	Jovanovski et al.(2011)	TiO ₂	CdSe	Pt	SILAR	32	1,86	First reported sulfide/polysulfide-based ionic liquid electrolyte for CdSe QDSSC
78	Lai and Chou(2011)	-	CdSe	Pt	CBD	26	1,25	A facile and surfactant free CBD method
79	Lee et al.(2011)	TiO ₂	CdS	Pt	SPD	36,3	1,71	Porous structure CdS formed by SPD for the preparation of QDSSC.
80	Li et al.(2011)	TiO ₂	CdS	Pt	CBD	89	3,2	An efficient and non-corrosive polysulfide electrolyte for CdS linked to TiO ₂ via TGA.
81	Luan et al.(2011)	ZnO	CdS,CdSe	Pt	LINKER	55	1	QDSSC performance based on ZnO nanorod with Al ₂ O ₃ layer prior to QD anchoring acts as barrier inhibiting electron recombination.
82	Qian et al.(2011)	TiO ₂	CdS	Au	SILAR	50	1,42	Improved performance of CdS QDSSC using P3HT as the hole conductor
83	Radich et al.(2011)	TiO ₂	CdS,CdSe	Cu ₂ S-RGO	SILAR	46	4,4	Better fill factor obtained with QDSSC using Cu ₂ S-RGO composite as counter electrode.
84	Samadpour et al.(2011)	TiO ₂	CdSe	Cu ₂ S	SILAR	58	3,93	Improved efficiency by fluorine treatment on photoanode
85	Sudhagar et al.(2011)	TiO ₂	CdS,CdSe	Carbon	CBD	50	1,75	High efficiency of QDSSC using mesocellular carbon foam as CE due to enhanced catalytic activity
86	Sun et al.(2011)	Graphene	CdSe	Pt	CBD	36,9	0,76	Graphene network as conducting scaffold to capture and transport photoinduced charge carriers.
87	Yeh et al.(2011)	TiO ₂	CdS	PEDOT	SILAR	50	1,35	High efficiency QDSSC due to high electrocatalytic activity of PEDOT as CE.
88	Yeh et al.(2011)	TiO ₂	CdS,CdTe	Au	LINKER+CBD	41	3,8	High efficiency of CdTe/CdS QDSSCs prepared by linker assisted CBD.
89	Zeng et al.(2011)	TiO ₂	CdS	Pt	CBD	47	1,27	Fabrication of CdS QDSSC using free-standing single-crystalline rutile TiO ₂ nanorod arrays
90	Zewdu et al.(2011)	TiO ₂	CdS,CdSe	Au	SILAR	50	3,6	Transient absorption spectroscopy data in the presence of the polysulfide electrolyte indicated regeneration not as efficient as cell using dye sensitizer and iodide based redox couple.
91	Zhang et al.(2011)	TiO ₂	CdS,CdSe	Cu ₂ S	CBD	63	4,92	Introduction of large size TiO ₂ particles into the photoanode for wider pore size distribution as in double-layer photoanodic structure.
92	Zhu et al.(2011)	ZnO	CdS	Au	SPD	33	1,54	Efficient CdS QDSSC based on ZnO photoanode fabricated by using ultrasonic spray pyrolysis.
93	Zhu et al.(2011)	TiO ₂	CdS	Au	CBD-MICROWAVE ASSISTED	38	1,03	Improved short circuit current density and efficiency in QDSSC with QDs prepared using microwave assisted CBD
94	Zhu et al.(2011)	ZnO, TiO ₂	CdS	Au	SILAR	35	1,56	Reduction of charge recombination by ZnO passivation layer in QDSSC based on cascade structure of TiO ₂ /ZnO/CdS

95	Zhu et al.(2011)	TiO ₂	CdS,CdSe	Pt	CBD-MICROWAVE ASSISTED	33,7	3,06	Direct and rapid deposition of QDs with good contact forming between QDs and TiO ₂ films via microwave-assisted CBD
96	Barcelo et al.(2012)	TiO ₂	CdSe	pTPA	DA	-	0,34	DA CdSe electrode yields better result with high VOC using quarterthiophene hole conductor
97	Cheng et al.(2012)	TiO ₂	CdS,CdSe	Pt	SILAR	58	2,41	High performance of CdS/CdSe-sensitized solar cell using TiO ₂ nanotubes with nanowires
98	Hossain et al.(2012)	TiO ₂	CdS,CdSe	Cu ₂ S	SILAR	57	5,21	The presence of CdS buffer layer impeded the injection of electrons from CdSe to TiO ₂ and accelerates charge recombination at the TiO ₂ /sensitizer interface. Obtained high efficiency with scattering layer in CdSe QDSSC.
99	Jang et al.(2012)	TiO ₂	CdS	Pt	SILAR	43	1,33	Used liquid CO ₂ coating for deposition of CdS QDs on mesoporous TiO ₂ films. CdS QDs were uniformly deposited throughout TiO ₂ film.
100	Jung et al.(2012)	TiO ₂	CdS	Pt	SILAR	44,8	1,72	Improvement of CdS QDSSC by ZnS overlayers which act as efficient energy barrier at interface, leading to the suppression of recombination from the large CdS QD to the electrolyte.
101	Lai et al.(2012)	TiO ₂	CdS,CdSe	Pt	SILAR,CBD	33	2,74	Improved QDSSC with annealed TiO ₂ nanotube arrays
102	Ning et al.(2012)	TiO ₂	CdS,ZnSe	Pt	LINKER	58	0,86	Core/shell ZnSe/CdS type-II QDs give higher electron injection than CdS/ZnSe QDs in QDSSC using a organic based electrolyte.
103	Rawal et al.(2012)	ZnO	CdS,CdSe	Pt	CBD	37	1,33	Highly uniform film-like structure of deposited CdS on ZnO nanorods for the application in CdS/ CdSe QDSSC.
104	Salant et al.(2012)	TiO ₂	CdSe	PbS	ELECTROPHORETIC	49	2,7	Higher performance of quantum rod-sensitized solar cell compared to the usual QDSSC
105	Santra and Kamat(2012)	TiO ₂	CdS,CdSe	Cu ₂ S-RGO	SILAR	47	5,42	Highest efficiency reported to date with Mn-doped-CdS/CdSe QDSSC.
106	Shu et al.(2012)	TiO ₂	Cd _{1-x} Se _x ,CdSe	Pt	SILAR	64	3,67	QDSSC with nitrogen-doped TiO ₂ spheres showed improved performance due to efficient electron transport, higher QD loading and enhanced light scattering.
107	Song et al.(2012)	TiO ₂	CdSe	Pt	LINKER	33,8	1,97	In situ hydrothermal method to assemble aqueous TGA-capped CdSe QDs onto TiO ₂ films with better control over QD size.
108	Tian et al.(2012)	TiO ₂	CdS,CdSe	Cu ₂ S	SILAR, CBD	55	4,62	OptimumTiO ₂ film thickness of 11nm produced the highest efficiency.
109	Wang et al.(2012)	TiO ₂	CdSe	Cu ₂ S	LINKER	46	2,21	In situ deposition method to directly assemble aqueous TGA capped CdSe colloidal QDs within TiO ₂ films by a low-temperature hydrothermal route.
110	Wang et al.(2012)	TiO ₂	CdS	Pt	SILAR	-	2,54	High efficiency CdS QDSSC with CdS QD deposited onto TiO ₂ nanorod using ultrasound assisted SILAR
111	Yu et al.(2012)	TiO ₂	CdS,CdSe	Cu ₂ S	LINKER ASSISTED CBD	55	4,21	High efficiency obtained in a QDSSC with co-sensitization of CdS, CdSe and ZnS layer and annealed at 400 C.
112	Zhang et al.(2012)	TiO ₂	CdS,CdSe	Pt	SILAR	47	2,26	Higher deposition cycles of CdSe has a negative effect for the generation and collection of photoelectron while higher amount of CdS and CdSe caused a downward displacement of TiO ₂ CB.
113	Zhang et al.(2012)	TiO ₂	CdS,CdSe	Cu ₂ S	CBD	62	4,61	Highly efficient CdS/CdSe QDSSC with TiCl ₄ treated TiO ₂ nanotubes array. TiO ₂ nanotubes were fabricated by sol-gel assisted template process.
114	Zhao et al.(2012)	TiO ₂	CdSe	Pt	CBD	49,4	2,13	Improved performance of CdSe QDSSC by TiCl ₄ treatment of QD-sensitized electrode.

Συνοψίζοντας, οι καλύτερες αποδόσεις αναφέρονται σε κελιά κβαντικών τελειών που παρασκευάζονται με μεθόδους SILAR και CBD. Η μέθοδος SILAR δεν είναι μόνο η πιο αποδοτική αλλά και πιο γρήγορη, γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και είναι ελκυστική για την παραγωγή μεγάλης κλίμακας. Προκειμένου ένας ερευνητής να επιλέξει την καταλληλότερη μέθοδο απόθεσης υψηλών αποδόσεων, θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη του τα υλικά και τη δομή των στοιχείων του κελιού.

- Σύμφωνα με τους Barcelo και συνεργάτες η χρήση της SILAR με ZnO υπόσχεται μεγαλύτερες αποδόσεις απ' ό τι η SILAR με TiO₂ ως ημιαγωγό.
- Σύμφωνα με τους Mahmoud Samadpour και συνεργάτες η δομή του ημιαγωγού TiO₂ είναι σημαντικός παράγοντας για την αποτελεσματικότητα των μεθόδων απόθεσης.
- Η χρήση των linkers είναι αμφιλεγόμενη για μεθόδους απόθεσης ex-situ και in-situ. Αν και, όπως αναφέρεται στον Πίνακα 4, μέθοδοι υποβοηθούμενες με χρήση linkers έχουν πρόσφατα δοκιμαστεί (π.χ. CBD με linkers) και έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα με τις μεθόδους που δε χρησιμοποιούν linkers.

Πρέπει να γίνει ακόμα πολλή έρευνα για τις μεθόδους απόθεσης, γιατί η απόδοση των ηλιακών κυψελίδων εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα της απόθεσης των κβαντικών τελειών πάνω σε ημιαγωγό ευρέος ενεργειακού χάσματος και μέχρι τώρα έχει επιτευχθεί η κάλυψη μόνο του 14% της πραγματικής επιφάνειας, με όλες τις μεθόδους απόθεσης.

4. Επίλογος

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα σε ευρεία παραγωγή, χρησιμοποιούν μέχρι και σήμερα πυρίτιο για την πρόσληψη και μετατροπή του φωτός από σε ηλεκτρικό ρεύμα, αν και θεωρητικές μελέτες έχουν αποδείξει πως η χρήση ευαισθητοποιημένων με κβαντικές τελείες ημιαγωγών μπορεί να πολλαπλασιάσει την απόδοση της μετατροπής, αλλά ακόμα και στην ίδια απόδοση με της πρώτης γενιάς πυριτίου, είναι οικονομικότερα στην κατασκευή τους. Από το 2002 που μετρήθηκαν οι πρώτες αποδόσεις που πλησίασαν το 1% μέχρι το 2014 που μετρήθηκε για πρώτη φορά πειραματική απόδοση πάνω από το 8.5% οι επιστημονικές ομάδες διεθνώς, με στόχο την βελτιστοποίηση της απόδοσης του QDSSC μελέτησαν τις ιδιότητες των κρυσταλλικών και νανοκρυσταλλικών ημιαγωγών, αλλά και τους μηχανισμούς έλεγχου αυτών των ιδιοτήτων. Ωστόσο, και η ταυτοποίηση, αλλά και ο έλεγχος των ιδιοτήτων των QDs ημιαγωγών, απαιτούν πολύ χρόνο και έχουν μεγάλο κόστος, αφού η κβαντική μηχανική, ως εφαρμοσμένη επιστήμη, βρίσκεται στα πρώτα της στάδια, με αποτέλεσμα η παρατήρηση των πειραματικών αποτελεσμάτων να είναι ως επί των πλείστων έμμεση και να οδηγεί αρκετές φορές σε υποθετικά συμπεράσματα. Παρόλα αυτά, ο ρυθμός αύξησης της πειραματικής απόδοσης προμηνύει την επίτευξη απόδοσης πάνω από το 10% στα επόμενα χρόνια και με την συνεχή βελτίωση της χημικής σταθερότητας και του χρόνου ζωής των QDSSCs καθιστούν την χρήση των φωτοβολταϊκών τρίτης γενιάς για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας υλοποιήσιμη στο άμεσο μέλλον.

Η εξέλιξη των QDSSCs εξαρτάται από την βελτίωση των τριών παρακάτω μεταβλητών:

i. Απόδοση μετατροπής φωτός σε φορτίο

Η μέθοδος εναπόθεσης, η φύση και δομή των QDs και η μορφολογία του ημιαγωγού ευρέως χάσματος καθορίζουν το ποσοστό εναπόθεσης των ευαισθητοποιητών, την απορρόφηση και το ποσοστό εκμετάλλευσης των φωτονίων. Ο στόχος είναι να καλυφθεί μεγαλύτερο ποσοστό του ημιαγωγού με ευαισθητοποιητές, ώστε να απορροφάται περισσότερο φως, το οποίο να διοχετεύεται από τις QDs ως φορτίο προς τον ημιαγωγό. Η μέθοδος SILAR έχει χρησιμοποιηθεί στις περισσότερες έρευνες υψηλών αποδόσεων, κυρίως με την εναπόθεση σε TiO_2 δύο ευαισθητοποιητών CdS και CdSe είτε σε αλληπάλληλες στρώσεις, είτε σε διάταξη πυρήνα/κελύφους. Πολλές έρευνες όμως έχουν δείξει πως οι κολλοειδείς QDs όταν εναποτίθενται μέσω συνδετών, μπορούν να δώσουν εξαιρετικά αποτελέσματα, με αποκορύφωμα το πειραματικό κελί των Chia-Hao M. Chuang et al. που είχε απόδοση 8.55%.

ii. Ρυθμός μεταφοράς φορτίου.

Ο ανασυνδιασμός διεγερμένων ηλεκτρονίων από τους ημιαγωγούς με τις οπές στον ηλεκτρολύτη είναι ένας παράγοντας που οι ερευνητές προσπάθησαν να περιορίσουν, ώστε να ευνοείται η αποδοτική μεταφορά φορτίου. Μέχρι στιγμής ο πιο αποδοτικός τρόπος αντιμετώπισης του ανασυνδιασμού αυτού, είναι η επικάλυψη του φωτοηλεκτροδίου με ένα φιλμ ZnS. Επίσης την μεταφορά του φορτίου επηρεάζουν και οι κρυσταλλικές δομές των ημιαγωγών. Με την μέθοδο της ανόπτησης αυξάνεται η αγωγιμότητα των ημιαγωγών λόγω μεταβολής της κρυσταλλικής τους δομής που προκαλείται από την αύξηση της θερμοκρασίας.

Σε αυτά τα δύο σημεία-κλειδιά εστίασαν οι Chia-Hao M. Chuang et al., το 2014, όταν κατασκεύασαν μια διάταξη QDSSC ως εξής: συνέθεσαν νανοσωματιδιακό ZnO με το οποίο επικάλυψαν σε στρώσεις των 120nm γυαλί ITO και στη συνέχεια συνέδεσαν κολλοειδείς QDs PbS, μέσω συνδετών TBAI (Tetrabutylammonium iodide) και EDT (1,2-ethanedithiol) ώστε το PbS να απορροφά διαφορετικό φάσμα φωτός ανά συνδέτη, λόγω μεγαλύτερης ζώνης αγωγιμότητας του TBAI, μια διαδικασία συννευστητοποίησης που έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν επιτυχώς και με CdSeS. Επομένως σε συμφωνία με το (i) Χρησιμοποίησαν μέθοδο εναπόθεσης με συνδέτες και μάλιστα χρησιμοποίησαν τους συνδέτες αυτούς για να δημιουργήσουν μια κατάσταση συννευστητοποίησης, αποφεύγοντας έτσι να φορτώσουν το φωτοηλεκτρόδιο με επιπλέον ενώσεις και ως εκ τούτου να πετύχουν ακόμα μεγαλύτερο ποσοστό κάλυψης του ZnO με QDs PbS. Στη συνέχεια επικάλυψαν το διεγερμένο φωτοηλεκτρόδιο με ZnS δημιουργώντας ένα στρώμα παρεμπόδισης ανασυνδιασμού, σε συμφωνία με το (ii). Οι τελικές μετρήσεις που έδωσαν $V_{OC} = 0.5546 \text{ V}$, $J_{SC} = 24.2 \text{ mAcm}^{-2}$, $FF = 63.8\%$ και $\eta = 8.55\%$, καθιστούν την πειραματική αυτή διάταξη ως την πιο αποτελεσματική μέχρι και σήμερα.[1]

iii. Χημική σταθερότητα, χρόνος ζωής.

Ο ηλεκτρολύτης του κελιού παίζει τον μεγαλύτερο ρόλο στην χημική σταθερότητα των ηλεκτροδίων. Στα QDSSCs από νωρίς αποκλείστηκε το ιωδιούχο οξειδοαναγωγικό ζεύγος που χρησιμοποιούταν στα DSSCs με διάδοχό του το πολυσουλφιδικό, αλλά ακόμα και αυτό προκαλεί αποδόμηση τόσο στο φωτοηλεκτρόδιο, όσο και στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Όμως μέσω επικαλύψεων και χρήσης εναλλακτικών υλικών το πρόβλημα τείνει να επαλειφθεί. Συγκεκριμένα με επικάλυψη του φωτοηλεκτροδίου με ανόργανους ημιαγωγούς όπως το ZnS και χρησιμοποιώντας ως αντίθετο ηλεκτρόδιο θειούχου χαλκού ή γραφίτη το QDSSC σταθεροποιείται χημικά σε σχέση με τον ηλεκτρολύτη. Ένα ακόμα σημείο είναι ο φορέας του ηλεκτρολύτη. Το νερό είναι φιλικό χημικά προς τα ηλεκτρόδια αλλά λόγω υδροφοβικότητας δεν προσροφάται στο φωτοηλεκτρόδιο σε ικανοποιητικό σημείο με αποτέλεσμα την κακή αναγέννηση των QDs. Από την άλλη η ύπαρξη αλκοόλης βοηθά μεν την αναγέννηση αλλά προκαλεί οξείδωση σε ορισμένες QDs. Με αποτέλεσμα την μικρή διάρκεια ζωής. Έτσι, ακόμα και αν μειώνεται ελαφρά η απόδοση, η διάλυση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους σε νερό δείχνει να είναι πιο αποδοτική μέθοδος σε βάθος χρόνου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1.1](Sven Ruhle, Menny Shalom, and Arie Zaban), Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells, ChemPhysChem, 2010
- [1.2] (David J. Norris) Measurement and Assignment of the Size-Dependent Optical Spectrum in Cadmium Selenide (CdSe) Quantum Dots, Department of chemistry, University of Chicago, 1990
- [1.3] (Mark A. Reed) Quantum Dots, SCIENTIFIC AMERICAN, 1993
- [1.4] (ANDREW M. SMITH, SHUMING NIE) Semiconductor anocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering, ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH ,190-200, February 2010 Vol. 43, No. 2
- [1.5] (H.K. Jun, M.A. Careem, A.K. Arof) Quantum dot-sensitized solar cells—perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers, Elsevier Ltd, Renewable and Sustainable Energy Reviews 22 (2013) 148–167
- [1.6] (Thomas J. Macdonald and Thomas Nann) Quantum Dot Sensitized Photoelectrodes, *Nanomaterials* 2011, 1, 79-88
- [2.1] (S.J. Lade and A. Zahedi) A Refined Ideal Model for AlGaAs/GaAs Quantum Well Solar Cells, *Destination Renewables - ANZSES 2003*
- [2.2] (Haining Chen, Weiping Li, Huicong Liu, Liqun Zhu, Beijing), A suitable deposition method of CdS for high performance CdS-sensitized ZnO electrodes: Sequential chemical bath deposition, , 2010.
- [2.3] (Martin A. Green) Photovoltaic principles, Physica E 14 (2002) 11 – 17
- [2.4] link: <http://www.ensolar.com/directory/material/polysilicon>
- [2.5] (Andrew S Brown, Martin A. Green), Detailed balance limit for the series constrained two terminal tandem solar cell, Physica E 14: 96.
- [2.6] (Debasis Bera , Lei Qian, Teng-Kuan Tseng and Paul H. Holloway) Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review, Materials 2010, 3, 2260-2345

- [2.7] (Anusorn Kongkanand, Kevin Tvrdy, Kensuke Takechi, Masaru Kuno and Prashant V. Kamat) Quantum Dot Solar Cells. Tuning Photoresponse through Size and Shape Control of CdSe-TiO₂ Architecture, J.A.M. CHEM. SOC. 2008, 130, 4007-4015
- [2.8] (Pingrong Yu, Kai Zhu, Andrew G. Norman, Suzanne Ferrere, Arthur J. Frank, and Arthur J. Nozik) Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells Sensitized with InAs Quantum Dots, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 25451-25454
- [2.9] (Anusorn Kongkanand, Kevin Tvrdy, Kensuke Takechi, Masaru Kuno and Prashant V. Kamat), Quantum Dot Solar Cells. Tuning Photoresponse through Size and Shape Control of CdSe-TiO₂ Architecture, J. AM. CHEM. SOC. 2008, 130, 4007-4015
- [2.10] (Jun-Ho Yum, Sang-Hyun Choi, Seok-Soon Kim, Dong-Yu Kim, and Yung-Eun Sung), CdSe Quantum Dots Sensitized TiO₂ Electrodes for Photovoltaic Cells, Journal of the Korean Electrochemical Society, Vol. 10, No. 4, 2007, 257-261
- [2.11] (K Prabakar, S Minkyu, S Inyoung and K Heeje), CdSe quantum dots co-sensitized TiO₂ photoelectrodes: particle size dependent properties, J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) 012002
- [2.12] (Jacob B. Hoffman, Hyunbong Choi, and Prashant V. Kamat), Size-Dependent Energy Transfer Pathways in CdSe Quantum Dot-Squaraine Light-Harvesting Assemblies: Forster versus Dexter, J. Phys. Chem, 10.1021
- [2.13] (Loucas Tsakalakos), Nanostructures for photovoltaics, Materials Science and Engineering R 62 (2008) 175–189
- [2.14] (Randy J. Ellingson, Matthew C. Beard, Justin C. Johnson, Pingrong Yu, Olga I. Micic, Arthur J. Nozik, Andrew Shabaev and Alexander L. Efros), Highly Efficient Multiple Exciton Generation in Colloidal PbSe and PbS Quantum Dots, Nano Lett., Vol. 5, No. 5, 2005
- [2.15] (Pijpers, J. J. H. Ulbricht, R. Tielrooij, K. J. Osherov, A. Golan, Y. Delerue, C.; Allan, G. Bonn, M.), Assessment of carrier multiplication efficiency in bulk PbSe and PbS, Nat. Phys. 2009
- [2.16] (Matthew C. Beard, Aaron G. Midgett, Mark C. Hanna, Joseph M. Luther, Barbara K. Hughes and Arthur J. Nozik), Comparing Multiple Exciton Generation in Quantum Dots To Impact Ionization in Bulk Semiconductors: Implications for Enhancement of Solar Energy Conversion, Nano Lett. 2010, 10, 3019–3027
- [2.17] (R. Vinayakan, T. Shanmugapriya, Pratheesh V. Nair, P. Ramamurthy and K. George Thomas), An Approach for Optimizing the Shell Thickness of Core-Shell Quantum Dots Using Photoinduced Charge Transfer, J. Phys. Chem. C, Vol. 111, No. 28, 2007

- [2.18] (Debasis Bera, Lei Qian, Teng-Kuan Tseng and Paul H. Holloway), Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review, *Materials* 2010, 3, 2260-2345
- [2.19] (Remi Beaulac, Paul I. Archer, Stefan T. Ochsenein, and Daniel R. Gamelin), Mn²⁺-Doped CdSe Quantum Dots: New Inorganic Materials for Spin-Electronics and Spin-Photonics, *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 3873–3891
- [2.20] (Wonjoo Lee, Woo-Chul Kwak, Sun Ki Min, Jung-Chul Lee, Won-Seok Chae, Yun-Mo Sung and Sung-Hwan Han), Spectral broadening in quantum dots-sensitized photoelectrochemical solar cells based on CdSe and Mg-doped CdSe nanocrystals, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 1699–1702
- [2.21] (Byung-Man Kim, Min-Kyu Son, Soo-Kyoung Kim, Na-Yeong Hong, Songyi Park, Myeong-Soo Jeong, Hyunwoong Seo, Kandasamy Prabakar and Hee-Je Kim), Improved performance of CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cells using Mn-doped PbS quantum dots as a catalyst in the counter electrode, *Electrochimica Acta* 117 (2014) 92–98, 2013
- [2.22] (Zongbo Huang, Xiaoping Zou and Hongquan Zhou), A strategy to achieve superior photocurrent by Cu-doped quantum dot sensitized solar cells, *Materials Letters* 95 (2013) 139–141
- [2.23] (Jin-Wook Lee, Dae-Yong Son, Tae Kyu Ahn, Hee-Won Shin, In Young Kim, Seong-Ju Hwang, Min Jae Ko, Soohwan Sul, Hyouksoo Han and Nam-Gyu Park), Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell with Unprecedentedly High Photocurrent, *SCIENTIFIC REPORTS* 3 : 1050
- [2.24] (Jin Wang, Iván Mora-Seró, Zhenxiao Pan, Ke Zhao, Hua Zhang, Yaoyu Feng, Guang Yang, Xinhua Zhong, and Juan Bisquert), Core/Shell Colloidal Quantum Dot Exciplex States for the Development of Highly Efficient Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 15913-15922
- [2.25] (R. Vinayakan, T. Shanmugapriya, Pratheesh V. Nair, P. Ramamurthy, and K. George Thomas), An Approach for Optimizing the Shell Thickness of Core-Shell Quantum Dots Using Photoinduced Charge Transfer, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, No. 28, 2007
- [2.26] (Myriam Protiere, Peter Reiss and Liang Li), Core/Shell Semiconductor Nanocrystals, *Small* 2009, 5, No. 2, 154–168
- [2.27] (Pi-Tai Chou, Chun-Yen Chen, Chiu-Ting Cheng, Shih-Chieh Pu, Kun-Chan Wu, Yi-Ming Cheng, Chih-Wei Lai, Yi-Hsuan Chou and Hsin-Tien Chiu), Spectroscopy and Femtosecond Dynamics of Type-II CdTe/CdSe Core-Shell Quantum Dots *ChemPhysChem* 2006, 7, 222 – 228

[2.28](Qing Shen, Junya Kobayashi, Lina J. Diguna, and Taro Toyoda), Effect of ZnS coating on the photovoltaic properties of CdSe quantum dotsensitized solar cells, *J. Appl. Phys.* 103, 084304 (2008)

[2.29] (Jason K. Cooper, Alexandra M. Franco, Sheraz Gul, Carley Corrado, and Jin Z. Zhang), Characterization of Primary Amine Capped CdSe, ZnSe, and ZnS Quantum Dots by FT-IR: Determination of Surface Bonding Interaction and Identification of Selective Desorption, *Langmuir* 2011, 27, 8486–8493

[2.30] (Jiang Wu, Seungyong Lee, V.R. Reddy, M.O. Manasreh, B.D. Weaver, M.K. Yakes, C.S. Furrow Vas.P. Kunets, M. Benamaraand G.J. Salamo), Photoluminescence plasmonic enhancement in InAs quantum dots coupled to gold nanoparticles, *Materials Letters* 65 (2011) 3605–3608

[2.31] (Taro Toyoda, Keita Oshikane, Dongmei Li, Yanhong Luo and Qingbo Meng), Photoacoustic and photoelectrochemical current spectra of combined CdS/CdSe quantum dots adsorbed on nanostructured TiO₂ electrodes, together with photovoltaic characteristics, *J. Appl. Phys.* 108, 114304 (2010)

[2.32] (P. Sudhagar, June Hyuk Jung, Suil Park, Yong-Gun Lee, R. Sathyamoorthy, Yong Soo Kang and Heejoon Ahn), The performance of coupled (CdS:CdSe) quantum dot-sensitized TiO₂ nanofibrous solar cells, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 2220–2224

[2.33] (Natalya V. Yastrebova), High-efficiency multi-junction solar cells: Current status and future potential, Centre for Research in Photonics, University of Ottawa, April 2007

[2.34](Pralay K. Santra and Prashant V. Kamat), Tandem-Layered Quantum Dot Solar Cells: Tuning the Photovoltaic Response with Luminescent Ternary Cadmium Chalcogenides, Radiation Laboratory, Department of Chemistry and Biochemistry and Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana 46556, United States,2012

[2.35](Auttasit Tubtimtae, Ming-Way Lee), Effects of passivation treatment on performance of CdS/CdSe quantum-dot co-sensitized solar cells, Department of Physics, Faculty of Liberal Arts and Science, Kasetsart University Kamphaengsean Campus, Kamphaengsean, Nakhon Pathom 73140, Thailand, Institute of Nanoscience and Department of Physics, National Chung Hsing University, Taichung, 402, Taiwan, 2012

[2.36](Xin Song¹, Ying-Song Fu, Yang Xie, Jun-Guo Song, Hong-Li Wang, Jing Sun and Xi-Wen Du), The effect of post-annealing on the conversion efficiency of solar cells sensitized by CdS quantum dots, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, People's Republic of China School of Mechanical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, People's Republic of China, 2010

- [3.1] (H.K. Jun, M.A. Careem, A.K. Arof), *Quantum dot-sensitized solar cells-perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2013**, 22, 148–167.
- [3.2] (Haining Chen, Weiping Li, Huicong Liu, Liquan Zhu), *A suitable deposition method of CdS for high performance CdS-sensitized ZnO electrodes: Sequential chemical bath deposition*, *Solar Energy*, **2010**, 84, 1201–1207.
- [3.3] (HyoJoong Lee, Mingkui Wang, Peter Chen, Daniel R. Gamelin, Shaik M. Zakeeruddin, Michael Gratzel, and Md. K. Nazeeruddin), *Efficient CdSe Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Prepared by an Improved Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Process*, *Nano Lett.*, **2009**, 9, (12), 4221–4227.
- [3.4] (Irene Barceló, Teresa Lana-Villarreal, Roberto Gómez, Alacant), *Efficient sensitization of ZnO nanoporous films with CdSe QDs grown by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR)*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2011**, 220, 47–53.
- [3.5] (Mahmoud Samadpour, Sixto Giménez, Pablo P. Boix, Qing Shen, Mauricio E. Calvo, Nima Taghavinia, Azam Irajizad, Taro Toyoda, Hernán Míguez, Iván Mora-Seró), *Effect of nanostructured electrode architecture and semiconductor deposition strategy on the photovoltaic performance of quantum dot sensitized solar cells*, *Electrochimica Acta*, **2012**, 75, 139–147.
- [3.6] (Hongkang Wang, Chunyan Luan, Xueqing Xu, Stephen V. Kershaw and Andrey L. Rogach), *In Situ versus ex Situ Assembly of Aqueous-Based Thioacid Capped CdSe Nanocrystals within Mesoporous TiO₂ Films for Quantum Dot Sensitized Solar Cells*, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, (1), 484–489.
- [3.7] (Sang Hyuk Im, Yong Hui Lee, Sang Il Seok, Sung Woo Kim and Sang-Wook Kim), *Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells Fabricated by the Combined Process of the Direct Attachment of Colloidal CdSe Quantum Dots Having a ZnS Glue Layer and Spray Pyrolysis Deposition*, *Langmuir*, **2010**, 26, (23), 18576–18580.
- [3.8] (Nestor Guijarro, Teresa Lana-Villarreal, Iván Mora-Seró, Juan Bisquert and Roberto Gomez), *CdSe Quantum Dot-Sensitized TiO₂ Electrodes: Effect of Quantum Dot Coverage and Mode of Attachment*, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, (10), 4208–4214.
- [4.1] (Chia-Hao M. Chuang, Patrick R. Brown, Vladimir Bulovi and Mounqi G. Bawendi), *Improved performance and stability in quantum dot solar cells through band alignment engineering*, *Nature materials*, 2014.