Universidade Federal de São João del-Rei
Coordenadoria do Curso de Química

Células Solares Sensibilizadas por Pontos Quânticos

Letícia Maria Corrêa Bernardes

São João del-Rei – 2015

CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR PONTOS QUÂNTICOS

Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado no 1º semestre do ano de 2015 ao Curso de Química, Grau Acadêmico Bacharelado, da Universidade Federal de São João del-Rei, como requisito parcial para obtenção do título Bacharel em Química.

Autor: Letícia Maria Corrêa Bernardes
Docente Orientador: Marco Antônio SCHIAVON
Modalidade do Trabalho: Revisão Bibliográfica

São João del-Rei – 2015

RESUMO:

Com o intuito de diminuir o impacto ambiental em nosso planeta, fontes alternativas e limpas de energia, como a energia eólica e a energia solar vem sendo estudadas nas últimas décadas, em virtude da abundância e do potencial inerentes a essas fontes. A energia solar utiliza dispositivos fotovoltaicos para converter a luz solar em eletricidade, empregando materiais semicondutores, dentre os quais tem se destacado os pontos quânticos. Pontos quânticos de materiais semicondutores são nanocristais que apresentam uma importante propriedade óptica, que é a dependência da emissão com o tamanho das nanopartículas. Estes materiais apresentam diâmetro entre 1 e 10 nm, o que corresponde a aproximadamente entre 100 e 1000 átomos por nanopartícula. Atualmente, a aplicação desses materiais em dispositivos fotovoltaicos tem se tornado objeto de estudo de vários grupos de pesquisa, apresentando considerável evolução na arquitetura das células solares, bem como no valor de eficiência de conversão, a qual foi certificada com valor de 9,9% em março de 2015, de acordo com o Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL) dos Estados Unidos.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1
2. OBJETIVOS 2
3. METODOLOGIA 2
4. DESENVOLVIMENTO DO TEMA 3
4.1 PONTOS QUÂNTICOS DE SEMICONDUTORES 7
4.2 CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR PONTOS QUÂNTICOS 9
4.3 CÉLULAS SOLARES DE PONTOS QUÂNTICOS 12
4.4 DESENVOLVIMENTO E AVANÇOS REPORTADOS NA LITERATURA 15
4.5 CÉLULAS SOLARES SÓLIDAS 22
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS 23
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 24

1. INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, há um forte apelo a respeito do aquecimento global proveniente do aumento da emissão de gases que produzem o efeito estufa como o CO_2, bem como suas várias consequências para o nosso planeta como elevação do nível dos mares, alterações climáticas e aumento da biomassa [1]. Além disso, sabe-se que as reservas de combustíveis fósseis são finitas, e que a exploração destes combustíveis causa sérios danos ao meio ambiente, pois geram bilhões de toneladas de gases como CO_2, CO, SO_2, NO_X, além de aerossóis que são lançados na atmosfera.

Nesse sentido, com o intuito de prevenir um colapso climático [2], países desenvolvidos tem agora por lei que diminuir drasticamente a emissão de tais gases, e, para isso, tem lançado mão de alternativas limpas e renováveis como biomassa, energia eólica e energia solar, [3] as quais vem se destacando pela abundância das fontes e potencial o que permite sua aplicação de maneira eficiente.

A produção de energia por meio de células solares é uma alternativa para levar energia a diversas regiões do país, e, assim, estudos vêm sendo realizados, tecnologias têm sido amplamente testadas para produzir dispositivos fotovoltaicos que são aplicados na conversão a luz solar em eletricidade com mais eficiência. Dentre os materiais possíveis para aplicação em células solares os pontos quânticos (PQs) de semicondutores têm atraído muito interesse, em função principalmente de suas propriedades ópticas dependentes do tamanho das nanopartículas [4].

Os pontos quânticos de semicondutores são constituídos de partículas nanocristalinas e apresentam diâmetro variando entre 1 e 10 nm, o que corresponde a aproximadamente entre 100 e 1000 átomos por nanopartícula. Atualmente, a sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos tem se tornado objeto de estudo de vários grupos de pesquisa no mundo.

A Figura 1 ilustra um gráfico estatístico de artigos indexados na base de dados *Web of Science*, que mostram um aumento da produção científica nesta área entre os anos de 2006 e 2014. Para a consulta utilizou-se as palavras chaves "*solar cells*" e "*quantum dots*" apenas nos títulos dos artigos. É possível observar um aumento significativo no número de publicações ao longo destes anos, o que é devido ao desenvolvimento de dispositivos mais eficientes na conversão da luz solar usando pontos quânticos.

Assim, este trabalho se justifica no sentido de revisar os principais aspectos relacionados ao desenvolvimento das células solares sensibilizadas por pontos quânticos.

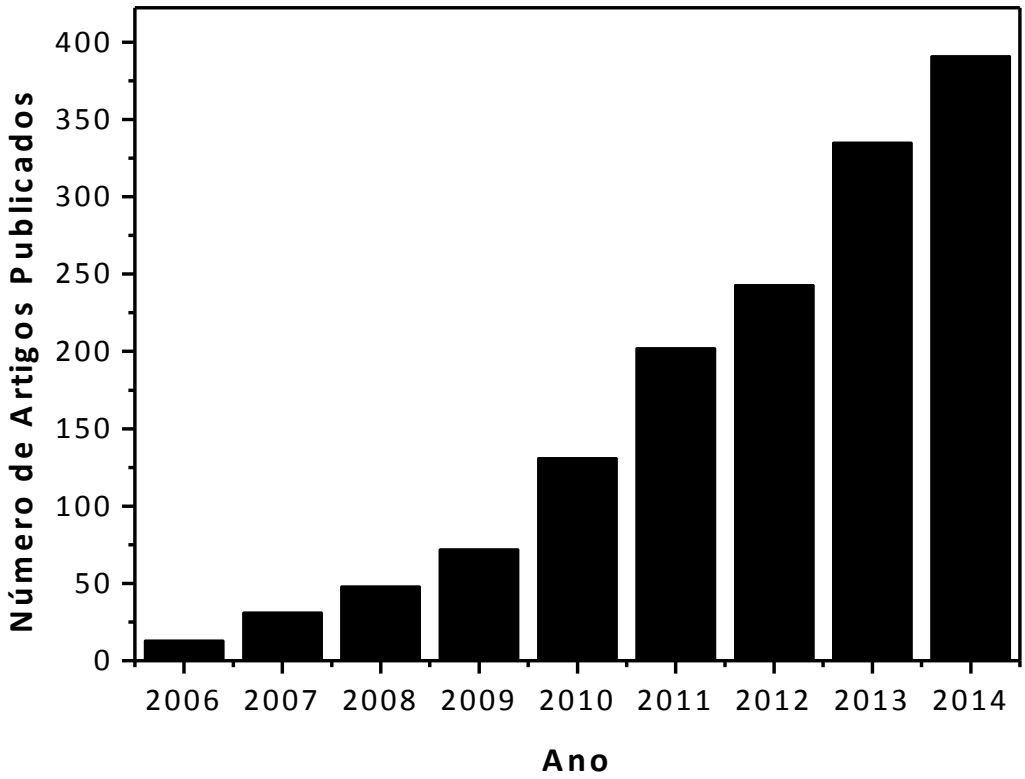

Figura 1. Gráfico estatístico de artigos indexados na base de dados "*Web of Science"* no período de 2006 a 2014 referentes às palavras chaves "*solar cells*" e "*quantum dots*" nos títulos dos artigos.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como principal objetivo realizar e fornecer uma revisão bibliográfica das células solares sensibilizadas por pontos quânticos, desde o seu primeiro estudo até os recentes avanços obtidos com ênfase nos últimos cinco anos.

3. METODOLOGIA

Realizar uma pesquisa bibliográfica, avaliando e discutindo vários artigos de revisão e de dados experimentais de diversas periódicos internacionais e nacionais, bem como livros direcionados a este tema.

4. DESENVOLVIMENTO DO TEMA

O termo fotovoltaico origina do grego “phos” que significa luz juntamente com o termo voltaico em homenagem ao pioneiro no estudo da eletricidade Alessandro Volta [5]. Em 1839, o cientista francês Becquerel observou pela primeira vez o efeito fotovoltaico ao estudar o comportamento de sólidos (duas placas metálicas) em um meio ácido. Nos dias atuais este sistema é conhecido como célula solar de junção Schottky, que utiliza da interface Cu e CuO. [2,5,6] Atualmente, o efeito fotovoltaico pode ser entendido como sendo o fenômeno resultante da incidência de luz sobre a superfície do material semicondutor criando portadores de carga (pares ligados elétrons/buracos), os quais são separados na junção p-n dos semicondutores, produzindo então corrente elétrica.

As células solares também são chamadas de células fotovoltaicas e podem ser classificadas em Células de Primeira, Segunda e Terceira Geração. As de Primeira Geração foram às primeiras células desenvolvidas e se baseiam na separação de cargas pela junção p-n do semicondutor de silício cristalino. Ocupam uma grande área e requerem uma grande quantidade de luz para transformação em energia elétrica [7]. Além disso, requerem cristais de alta pureza, utilizam elevadas temperaturas e apresentam um elevado custo [8]. As Células Solares de Segunda Geração são aquelas constituídas de filmes finos inorgânicos, na qual se destaca a célula de CdTe. Essa classe de células voltaicas apresentam custo e eficiência menores, quando comparado com as células de primeira geração. As Células de Terceira Geração, por outro lado, surgiram visando melhor a eficiência de suas antecessoras. Além disso, apresentam um custo menor e envolvem conceitos de multijunções, efeitos de dopantes bem como geração de portadores múltiplos de carga. A Figura 2 ilustra e compara uma perspectiva de custo (produção por metro quadrado) e eficiência das três gerações de células fotovoltaicas, levando-se em consideração as suas possibilidades de fabricação das diferentes classes de Células Solares. Pode-se observar que os dispositivos de primeira geração se caracterizam por apresentarem um elevado custo e eficiência de conversão intermediária – aproximadamente 20%. As Células de Segunda Geração apresentam tanto custo quanto eficiência de conversão menor que à primeira geração. Neste cenário as células de terceira geração destacam-se por apresentarem um baixo custo aliado a uma considerável eficiência de conversão da energia solar [8].

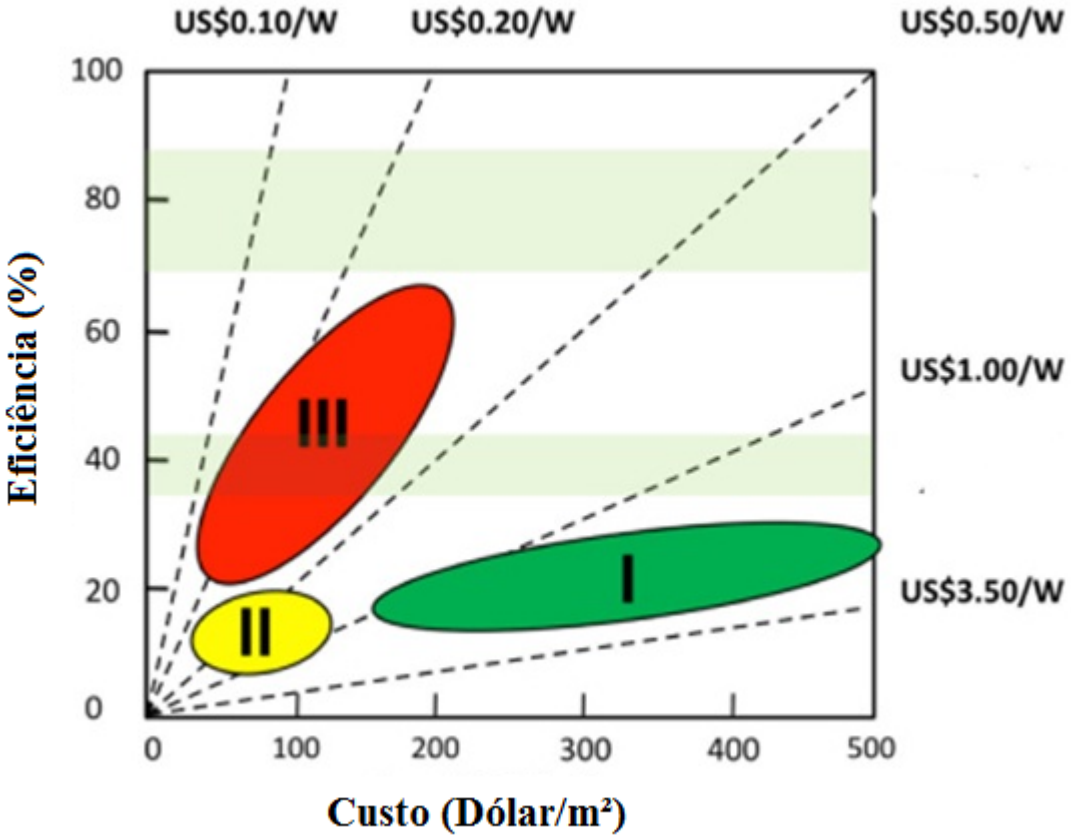

Figura 2. Perspectiva de custo e eficiência para primeira, segunda e terceira geração de células fotovoltaicas. Adaptado da referência [8].

As células solares também podem também ser classificadas de acordo com o material utilizado em sua preparação, seus valores de eficiência ou da tecnologia empregada em sua preparação. Os rendimentos de conversão são certificados periodicamente pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL), do inglês "*National Renewable Energy Laboratory*", que atua em diversos segmentos energéticos, dando destaque à energia obtida em função das tecnologias limpas. A Figura 3 apresenta a evolução dos valores de eficiência de conversão para os diferentes tipos de células solares, desde que o NREL passou a certificar os resultados. Esta tabela se refere à última atualização publicada pelo laboratório (março 2015).

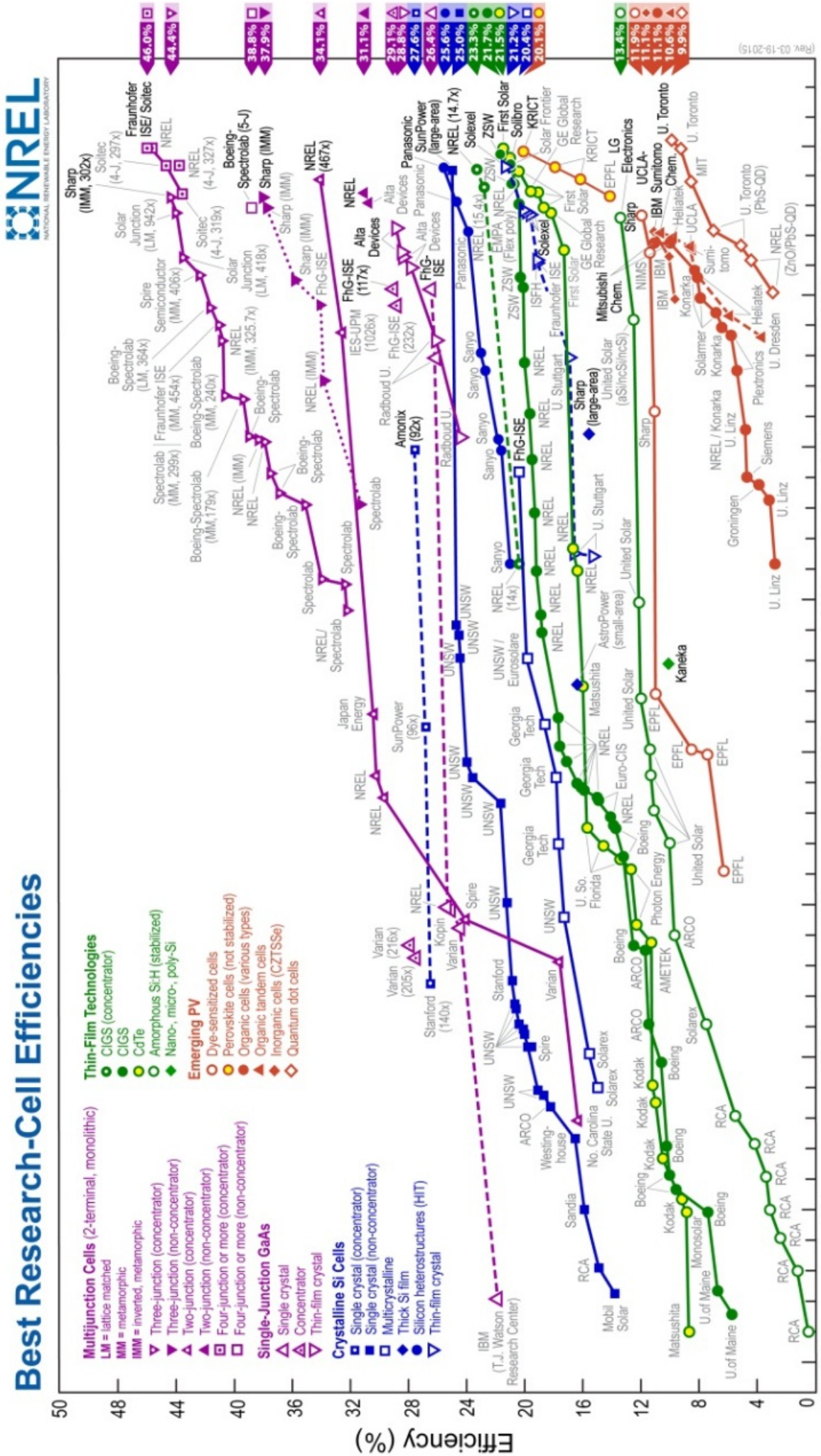

Figura 3: Evolução das eficiências de conversão obtidas para diversas classes de célula solares de acordo com o NREL [9].

Células solares de silício cristalino foram as primeiras a atingirem o mercado comercial. Dentro dessa classe podemos destacar as células de silício monocristalino que apresentam maiores eficiências e as células de silício policristalino que apresentam custos menores e durabilidade de aproximadamente 20 anos [10].

Células solares de filmes finos são constituídas basicamente por Cobre, Índio, Gálio e CdTe. Apresentam elevada resistência a radiação de alta energia, elevada eficiência de conversão, possibilitando que a mesma utilizada no fornecimento de energia para satélites no espaço. Entretanto, apresentam ainda um custo elevado como maior desvantagem [11].

Dentre as células solares que envolvem tecnologias emergentes as de maior destaque são: as sensibilizadas por corantes, aquelas à base de perovsquitas, as orgânicas e as sensibilizadas por pontos quânticos. Estas novas classes de dispositivos fotovoltaicos têm se desenvolvido com o intuito de melhorar a eficiência de conversão e também contribuindo com o conhecimento sobre os estados excitados e a dinâmica das interfaces [12].

Células solares sensibilizadas por corantes são também conhecidas como célula solares de Grätzel. Foram descritas em 1991 por Grätzel e O'Reagan, que mostraram que um substrato de TiO_2 nanoestruturado absorvia 780 vezes mais luz produzida por um corante do que um substrato plano [13]. Grätzel e O'Reagan desenvolveram um dispositivo constituído por um filme nanométrico transparente de óxido de titânio, depositado sobre um vidro condutor e recoberto por uma monocamada de um corante de rutênio. Como eletrólito utilizaram uma solução de I_2/I^-_3. O contra-eletrodo era um filme de platina depositado em um substrato condutor. A Figura 4 apresenta a arquitetura básica de uma célula solar sensibilizada por corantes. Estes dispositivos apresentaram considerável estabilidade, baixo custo e eficiência de conversão de aproximadamente 8%. [14]

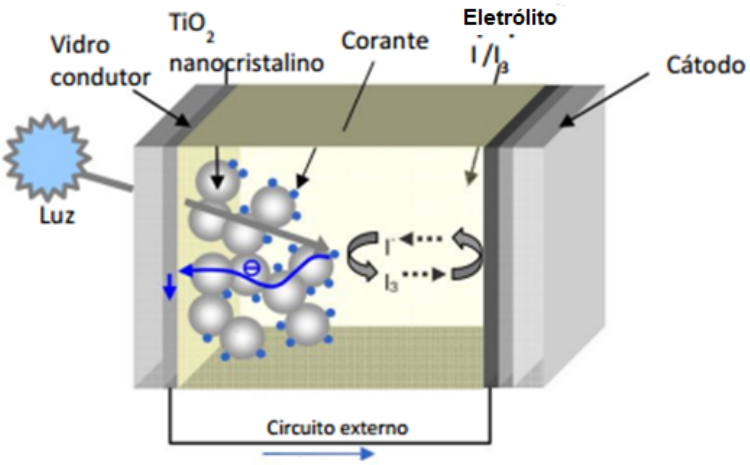

Figura 4. Arquitetura básica de uma célula solar sensibilizada por corante, Célula Solar de Grätzel. Adaptado da referência [14].

4.1 PONTOS QUÂNTICOS DE SEMICONDUTORES

O semicondutor é o principal elemento em uma célula solar, pois é justamente ele quem absorve a radiação solar. Um semicondutor, apresenta energia de banda proibida entre 0,8 eV e 3,0 eV e é definido como material sólido cristalino, de condutividade elétrica e largura de banda proibida intermediária aos materiais condutores (energia de banda proibida inferior a 0,5 eV) e isolantes (energia de banda proibida de aproximadamente 5 eV). Os semicondutores podem se dividir em intrínsecos (material puro, existente no estado natural) e extrínseco, em que a condutividade está atrelada à presença de impurezas devido aos processos de dopagem, de modo com que esses materiais sejam classificados em tipo *p* ou tipo *n*. No primeiro, ocorre uma inserção na estrutura cristalina de átomos com deficiência em elétrons, ao passo que no semicondutor tipo *n* ocorre a inserção de materiais com excesso de elétrons.

Dentre todos os semicondutores possíveis de serem empregados nas células solares, os pontos quânticos vêm obtendo destaque devido principalmente às suas propriedades ópticas dependentes do tamanho das nanopartículas [2, 4].

Por definição, pontos quânticos são materiais semicondutores nanocristalinos de diâmetro variando entre 1 e 10 nm e podem ser divididos de acordo com os diferentes grupos da Tabela Periódica dos Elementos como: IV-VI (sulfeto de chumbo, PbS), II-VI (telureto de cádmio, CdTe) e III-V (fosforeto de gálio, GaP). Os pontos quânticos apresentam o efeito de confinamento quântico o que os caracterizam como materiais intermediários entre átomos, moléculas e um corpo massivo, como representado na Figura 5. De acordo com a teoria dos orbitais moleculares, n orbitais atômicos geram n orbitais moleculares, e, assim, em um corpo massivo, o valor de n é tão grande que ocorre a aproximação dos níveis de energia, tornando-os uma fase contínua [15,16]. Entretanto, para os pontos quânticos, o que se observa são níveis discretos de energia e energia de banda de zona proibida *(band gap)* maior, o que é justificado pelo número reduzido de átomos e moléculas contidas nesse material [17].

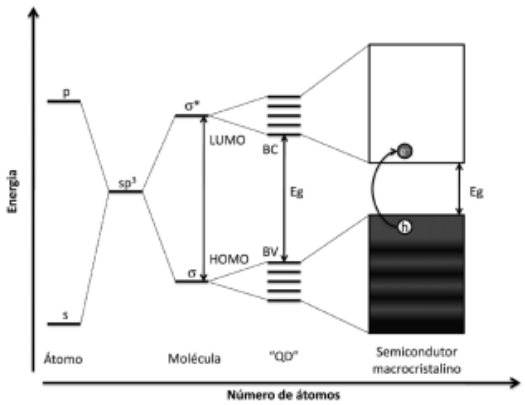

Figura 5. Níveis eletrônicos presentes em átomos, moléculas, corpos massivos e em pontos quânticos [17].

Os pontos quânticos são considerados materiais zero dimensional e por isso apresentam propriedades ópticas fortemente dependentes do tamanho do nanocristal, isso se deve ao efeito do confinamento quântico justificado pelo surgimento de níveis discretos de energia nas bandas de valência e condução do material [18]. De acordo com a Figura 6, é possível perceber a relação entre tamanho e luminescência nesses semicondutores, visto que quando o material se desloca para comprimentos de onda maiores do espectro eletromagnético também ocorre um aumento no tamanho da partícula [19].

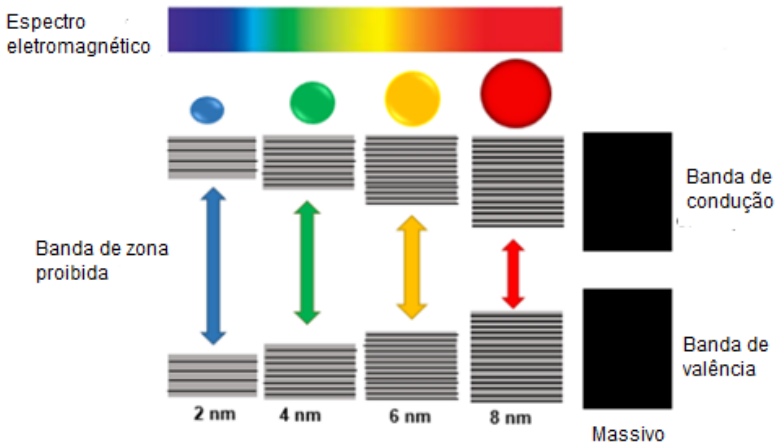

Figura 6. Variação da luminescência e da energia de banda de zona proibida de acordo com os tamanhos dos nanocristais. Adaptado da referência [19].

Os pontos quânticos apresentam diversas propriedades que os diferencias de outros semicondutores, entre as quais merece destaque: fotoluminescência dependente do tamanho, ampla absorção de luz, alta intensidade de luminescência e boa estabilidade química [20].

Na década de 80, foram sintetizados os primeiros pontos quânticos da história, utilizando-se de precursores metálicos e calcogenetos. Entretanto, tal rota não apresentou um efetivo controle de tamanho do nanocristal [21].

Na década de 90, a equipe de Murray [22] conseguiu obter nanocristais por meio da síntese coloidal organometálica, utilizando precursores organometálicos em um solvente coordenante em temperaturas elevadas. Ainda na década de 90, foram obtidos pontos quânticos dispersos em água, os quais foram primeiramente descritos por Rogach e seus colaboradores [23]. Tal rota é de baixo custo, apresenta boa reprodutibilidade, baixa toxicidade, porém apresenta menores valores de rendimento quântico, variando de 38 a 67% [24], quando comparados com aqueles obtidos via rota organometálica. Assim, uma estratégia para se aumentar a eficiência dos pontos quânticos sintetizados via rota aquosa,

faz-se o crescimento de uma camada externa (matriz inorgânica), sobre os nanocristais, formando então o sistema *core-shell*.

O sistema *core-shell* utiliza dois semicondutores: o *core* (caroço) que fica no centro e é recoberto pelo outro semicondutor *shell* (casca). Tais sistemas são classificados em tipo I ou II, como mostra a Figura 7. No tipo I, o semicondutor de maior zona proibida encontra-se na casca, já no caroço está presente o semicondutor de menor zona proibida. Aqui, os buracos e elétrons aparecem localizados no caroço. De modo que o material apresenta maior rendimento quântico, devido à menor probabilidade de perda por decaimentos não radioativos. No tipo II, os elétrons ficam alojados na região da casca, e os buracos na região do caroço, apresentando assim uma melhor separação dos portadores de carga [4, 24].

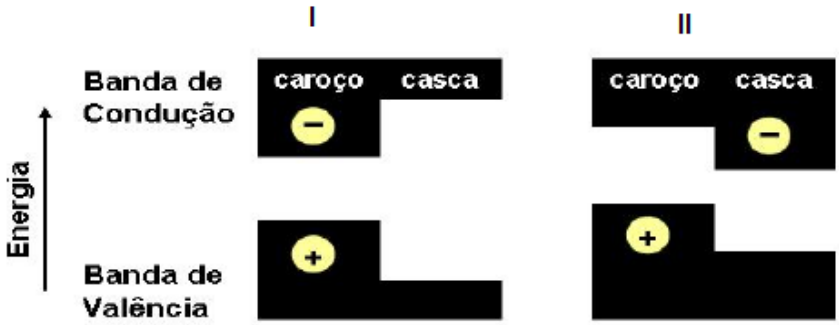

Figura 7.Representação das bandas de valência e condução para o sistema *core-shell* tipo I e II respectivamente [4].

4.2 CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR PONTOS QUÂNTICOS

A utilização de pontos quânticos em células solares foi inicialmente desenvolvida a partir das células sensibilizadas por corantes, pela simples substituição dos corantes inicialmente usados por Grätzel por pontos quânticos. Pontos quânticos vêm sendo utilizados em dispositivos fotovoltaicos, com a finalidade de aumentar a eficiência de conversão de energia solar em eletricidade e também por apresentarem outras vantagens como: elevada luminescência, estabilidade e energia de zona proibida que varia de acordo com o tamanho da nanopartícula e emissão de múltiplos fótons.

O princípio de células solares sensibilizadas por materiais nanoestruturados foi demonstrado há vinte anos, pela reação redox entre elétrons e buracos formados a partir da exposição à radiação [12]. A primeira célula solar sensibilizada por pontos quânticos foi construída em 1990 por Weller, que utilizou uma célula eletroquímica para demonstrar que pontos quânticos de CdS suportados em um filme de TiO_2 apresentavam fotocorrente quando expostos à luz solar. [25,26].

Depois do trabalho de Gratzel de 1991 [13] a imagem que ilustra as células solares sensibilizadas por pontos quânticos pode ser esquematizada como a apresentada na Figura 8. É possível observar que estes materiais são constituídos por um fotoânodo, feito de vidro e tratado com um óxido semicondutor transparente, uma camada de semicondutor, em que geralmente se utiliza o TiO_2 por apresentar maior estabilidade quando exposto à radiação luminosa e também uma camada de ponto quântico adsorvido a este semicondutor, além de um eletrólito redox e um contra eletrodo de vidro condutor [8, 27]. Para que o dispositivo funcione, inicialmente é necessário que o semicondutor absorva a radiação solar, que deverá passar pelo substrato de vidro até atingir os pontos quânticos que se encontra na superfície dos semicondutores. Posteriormente, ocorre a formação de pares elétrons/ buracos, de modo que um elétron é excitado até a banda de condução e na banda de valência ocorrerá a formação de buracos. O elétron excitado para a banda de condução irá se difundir no anodo e gerar corrente elétrica no circuito, como apresentado na Figura 8.

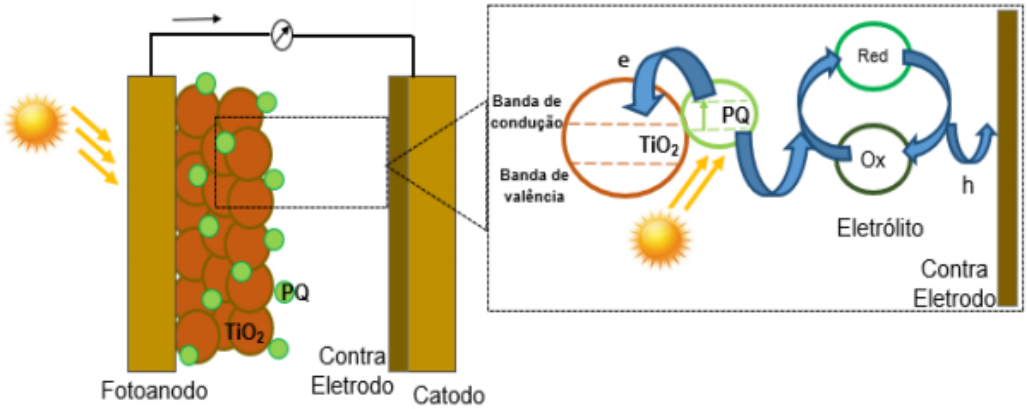

Figura 8. Esquema de uma célula solar sensibilizada por pontos quânticos. Adaptado da referência [8].

Um dos fatores primordiais para o sucesso operacional das células solares sensibilizadas por pontos quânticos é o eficiente transporte dos portadores de carga em direção aos eletrodos [12]. O transporte bem como a separação de cargas nesse dispositivo ocorre na interface entre o semicondutor e o eletrólito [27].

A Figura 9 ilustra o processo de transferência de cargas em células solares sensibilizadas por pontos quânticos [29] .Tal processo ocorre em quatro etapas simultâneas (marcadas em verde na Figura 9) e descritas a seguir:

Etapa 1 - Injeção de elétrons: ocorre do ponto quântico (CdSe) excitado para as nanopartículas do óxido de metal (TiO_2). É um processo muito rápido, ocorre a uma taxa constante na ordem de *pico* segundos [28]. Entretanto, o fator limitante da cinética de transferência de cargas global se dá pela etapa lenta de transferência de buracos.

Etapa 2 – Transferência de elétrons: ocorre das nanopartículas do semicondutor TiO_2 para a superfície do eletrodo.

Etapa 3 – Transferência de buracos para o par *redox:* o par redox presente na estrutura desempenha então um importante papel na regeneração do semicondutor

Etapa 4 – Regeneração do par redox no contra-eletrodo: para melhorar o desempenho das células solares sensibilizadas por pontos quânticos é necessário que ocorra uma rápida descarga de elétrons no contra-eletrodo.

As etapas 5 e 6, relacionam-se com a recombinação do par elétron/buraco, do CdSe para o par redox e da interface do TiO_2 para o par redox, respectivamente [29]. Estas etapas correspondem a processos que levam a desativação da célula solar, diminuindo a eficiência de conversão.

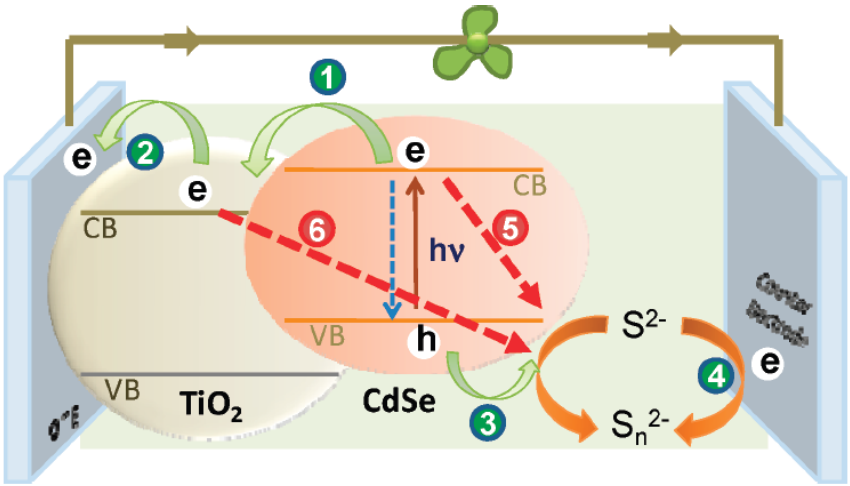

Figura 9. Processo de transferência de cargas nas células solares sensibilizadas por pontos quânticos [29].

Os pontos quânticos utilizados como sensibilizadores nas células solares podem ser depositados basicamente por duas técnicas diferentes: *in situ* e *ex situ* como mostra a Figura 10 [12]. As duas técnicas são possíveis de serem empregadas para produção em larga escala.

Na técnica *in situ* utilizam-se basicamente os métodos SILAR e deposição química. No primeiro, os precursores catiônicos e aniônicos são separados em dois ambientes diferentes. Posteriormente, o eletrodo coberto com o semicondutor TiO_2 é imerso na solução que contém os precursores catiônicos e depois na solução contendo o precursor aniônico ou vice-versa. Após cada imersão realizada, procede-se a lavagem a secagem do eletrodo. Neste método, o controle do tamanho do filme se dá de acordo com o número de ciclos de imersão realizados. Na deposição química, prepara-se separadamente uma solução catiônica e outra aniônica que serão colocadas em um recipiente, de forma que o eletrodo quando imerso nessa solução irá reagir lentamente com os íons presentes nessa solução [8]. Os dois métodos levam a uma conexão direta entre os pontos quânticos e a matriz do semicondutor, entretanto, não permitem um eficaz controle do tamanho das partículas e das propriedades ópticas do material.

A técnica *ex situ* surgiu com o intuito de aumentar a eficiência de conversão, utilizando do alinhamento das posições das bandas de valência e condução do semicondutor. Neste método, os pontos quânticos previamente sintetizados com ligantes de superfície podem ser depositados diretamente sobre o eletrodo. Esse método também permite uma grande cobertura com pequena agregação das partículas [8].

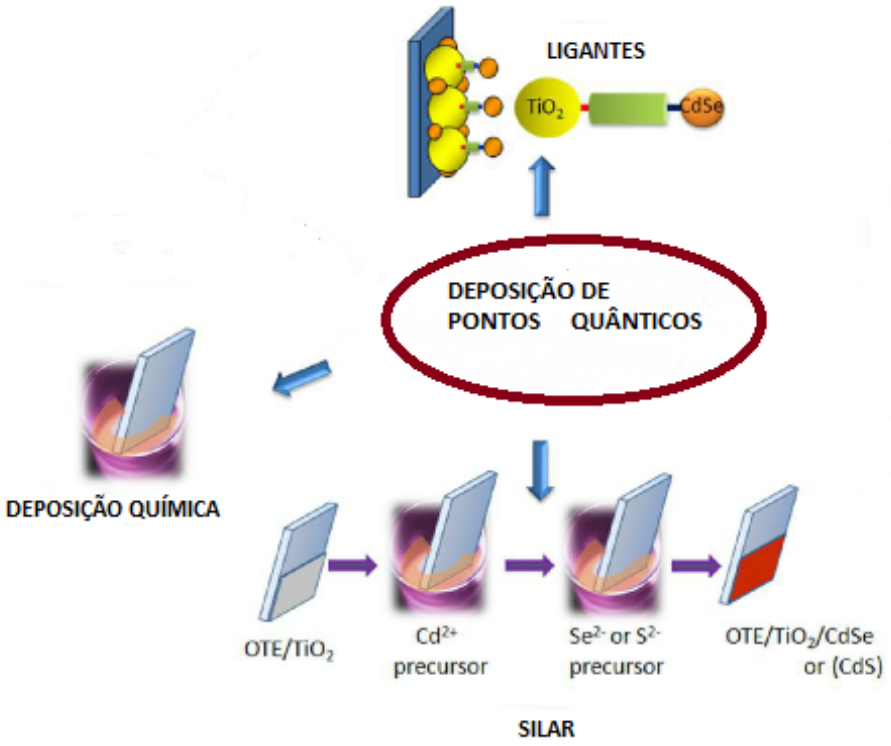

Figura 10. Ilustração das técnicas de deposição dos pontos quânticos. Adaptado da referência [12].

Diversas configurações de células solares contendo pontos quânticos são possíveis. As quais merecem destaque são as Células *Schottky,* de heterojunção, de heterojunção híbrida e as células solares sólidas.

4.3 CÉLULAS SOLARES DE PONTOS QUÂNTICOS

A célula solar de junção *Schottky*, apresentada na Figura 11, é um sistema fotovoltaico bem simples, em que pontos quânticos coloidais ficam posicionados entre dois contatos para a posterior formação de elétrons e buracos. Nesse tipo de célula solar, semicondutores do tipo *p* são sobrepostos em um vidro condutor (ITO) que atua como um contato para que ocorra a extração de cargas. A formação de bandas ocorre devido a transferência de cargas entre o contato metálico e os pontos quânticos, resultando então na barreira *Schottky* que favorece a extração de elétrons do dispositivo por meio do contato [25, 30]. Esse aparato experimental apresenta vantagens, como a necessidade de uma fina

camada de pontos quânticos da ordem de 100 nm e também desvantagens como a possível recombinação entre pares e elétrons [25].

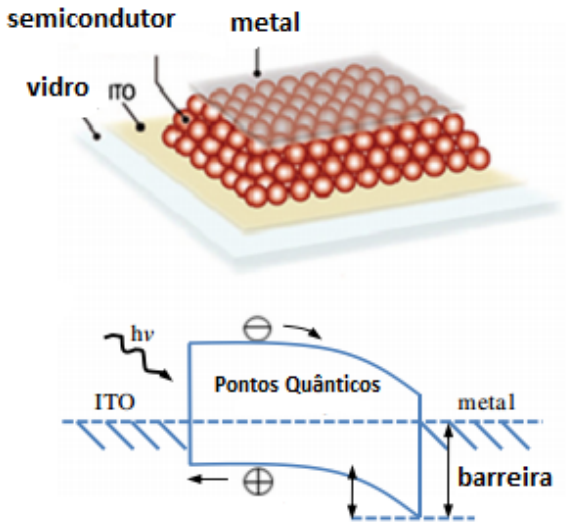

Figura 11. Esquema do aparato experimental da célula Schottky. Adaptado referência [25].

A Figura 12 mostra um esquema típico da célula solar de heterojunção. A arquitetura deste dispositivo consiste em uma camada de pontos quânticos posicionada entre uma camada transportadora de elétrons (TiO_2) e um metal. Nessa estrutura, os elétrons vão em direção à camada transportadora de elétrons criando então uma polaridade invertida. Além disso, a transferência de buracos do TiO_2 ou ZnO para os pontos quânticos é proibida o que permite uma eficiente separação de cargas [25].

A célula solar de heterojunção supera o limite imposto pela célula de junção *Schottky,* que é a baixa voltagem apresentada.

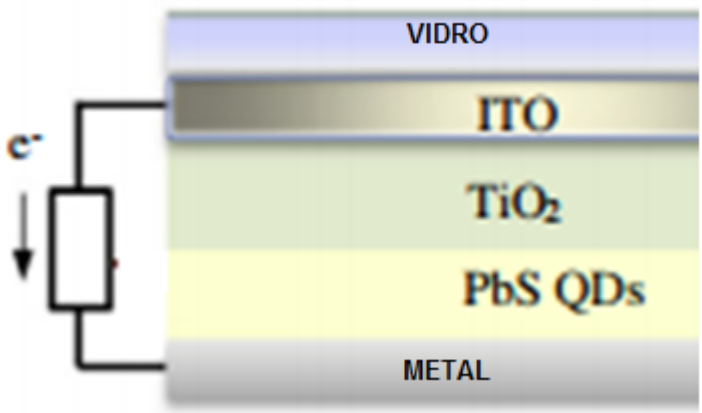

Figura 12. Esquema de uma célula solar de heterojunção. Adaptado da referência [25].

Outra configuração explorada há pelo menos 15 anos é chamada de célula de heterojunção híbrida, que conceitualmente são semelhantes às células solares orgânicas.

Esses dispositivos já são empregados em larga escala e a arquitetura, ilustrada na Figura 13, consiste em elétrons que são substituídos por pontos quânticos e atuam simultaneamente como elétrons transportadores de fase e absorvedores da luz solar. Essa configuração de célula solar tem apresentado elevada eficiência de conversão solar, devido à tendência de agregação dos pontos quânticos e a falta de continuidade no transporte de cargas [25].

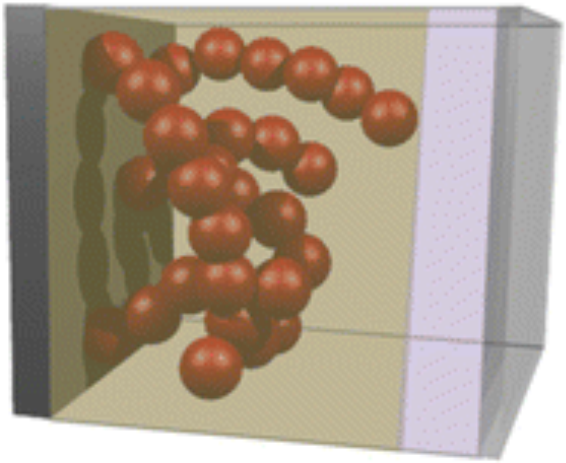

Figura 13. Esquema experimental da célula solar de junção híbrida. Adaptado da referência [30].

A estabilidade de células solares de junção líquida é comprometida pelo uso de eletrólitos líquidos, que são responsáveis pela degradação do material absorvedor de luz. Assim, nas células solares sólidas o eletrólito líquido é então substituído por um material transportador de buracos, que apresenta como principal limitação a dificuldade dos materiais transportadores de buracos penetrarem na matriz dos semicondutores delimitando a espessura das camadas, conforme ilustrado na Figura 14. [30]

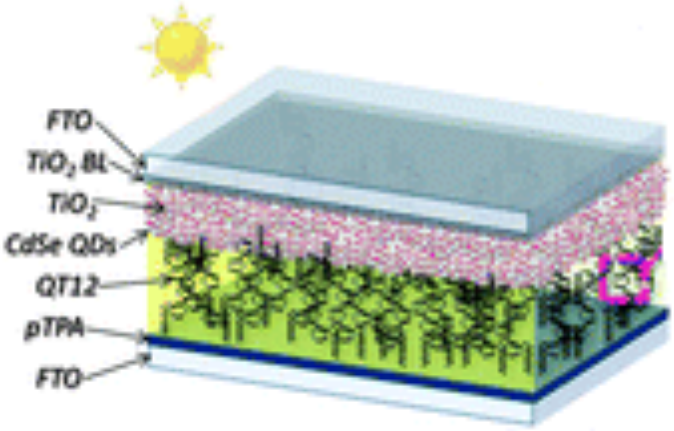

Figura 14. Esquema de montagem de uma célula solar sólida. Adaptado da referência [30].

Como as células solares sensibilizadas por pontos quânticos tem se destacado como material alternativo para geração de energia elétrica, um estudo bibliográfico a respeito desses dispositivos foi realizado e os principais avanços reportados na literatura são apresentados a seguir.

4.4 DESENVOLVIMENTO E AVANÇOS REPORTADOS NA LITERATURA

A utilização de pontos quânticos em células solares surgiu após a célula de *Grätzel,* visto que existia a necessidade de se obter um material que absorvesse uma quantidade tão grande quanto a incidência da luz.

A primeira célula solar sensibilizada por pontos quânticos foi publicada pela equipe de Weller em 1990 e utilizavam pontos quânticos de CdS depositados *in situ* em uma célula solar de TiO_2, obtendo um valor de eficiência de foto conversão de aproximadamente 6% [25,26].

O primeiro estudo contendo a ideia de células solares sensibilizadas por pontos quânticos à base de fosfeto de índio (InP) ,foi descrito em 1998 por Zaban e colaboradores [31] no qual ficou evidenciado que os pontos quânticos ficam absorvidos na estrutura do óxido TiO_2 de maneira homogênea e que o processo de foto indução, como ilustrado na Figura 15, ocorre quando os elétrons são deslocados entre as bandas de condução dos pontos quânticos e do TiO_2 [31].

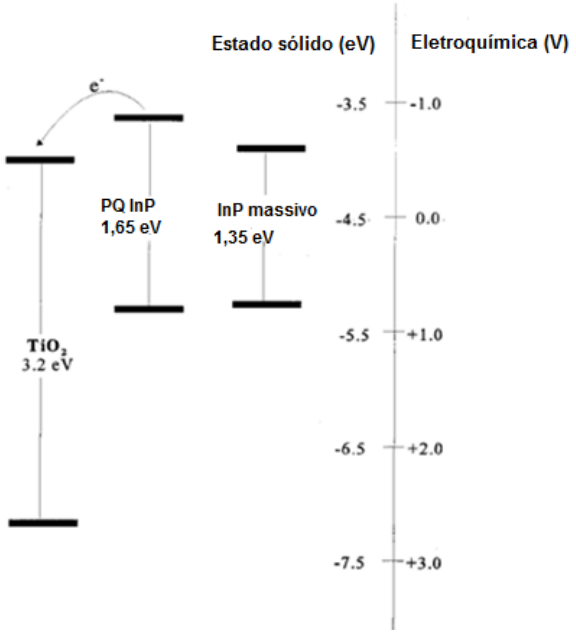

Figura 15. Diagrama esquemático da transferência de carga entre os pontos quânticos e óxido semicondutor de TiO_2. Adaptado da referência [31].

A Tabela 1 mostra de modo geral pontos quânticos e técnicas de deposição que foram posteriormente utilizados nos estudos de dispositivos solares.

Tabela 1: Pontos quânticos e técnicas de deposição utilizadas nos estudos de células solares sensibilizadas por pontos quânticos. [2]

Pontos Quânticos	Técnicas de Deposição
CdS	Banho químico SILAR
CdSe	Ligantes Banho químico SILAR
CdTe	Ligantes
InAs	Ligantes
InP	Banho químico Ligantes
PdS	Ligantes Banho químico SILAR
$CuInS_2$	Ligantes
PbSe	Ligantes

As células solares sensibilizadas por pontos quânticos foram desenvolvidas utilizando os mesmos materiais empregados nos dispositivos convencionais e que já apresentavam resultados favoráveis. Entretanto a arquitetura e alguns componentes foram modificados em busca de uma melhor eficiência. A primeira célula solar sensibilizada por pontos quânticos apresentou uma eficiência próxima de 6% [28], atualmente este valor já se encontra em 9,9% [9] como já apresentado na Figura 3.

A técnica para síntese de pontos quânticos *core-shell*, é considerada uma estratégia para aumentar a eficiência destes materiais devido a eficiente separação de carga que o material passa a apresentar. A Figura 16 apresenta um diagrama de separação de cargas

do tipo I e II das estruturas *core-shell.* Em I, a casca bloqueia a transferência de elétrons foto excitados, ao passo que em II atua como uma ponte para a transferência de elétrons.

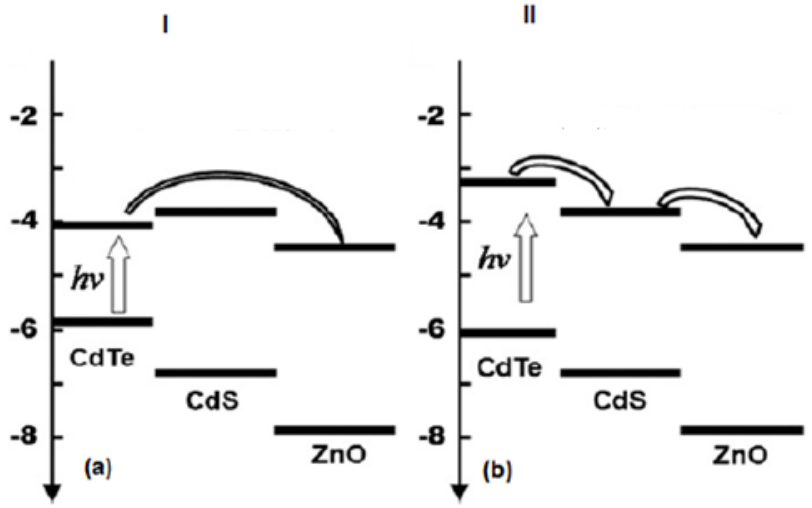

Figura 16. Diferenças na transferência de elétrons na estrutura *core-shell* em I e II, respectivamente. Adaptado da referência [2].

Em 2009, Kuan-Ting-Kuo e sua equipe ao estudarem a influência da espessura da casca nas estruturas *core-shell* concluíram que a eficiência de conversão relaciona-se diretamente com o aumento da espessura, assim quanto maior a eficiência maior a espessura, fato que pode ser observado até que defeitos comecem a existir na interface da estrutura *core-shell* [32].

Tal estratégia passou a ter ainda mais credibilidade em 2011, quando Shi e colaboradores [33] utilizando as estruturas *core-shell* do tipo II de CdTe/CdS e MPA (ácido 3-mercaptopropiônico) como ligante de superfície observaram o crescimento da casca de CdS em torno do caroço CdTe e com isso uma melhora no rendimento quântico e na estabilidade dos cristais.

Com o intuito de aumentar ainda mais a eficiência das células solares sensibilizadas por pontos quânticos, diversos estudos vêm sendo realizados em cada componente do dispositivo.

Nos últimos tempos, com o avanço na preparação de nanotubos de carbono (NTC) surgiu à possibilidade da implementação desses materiais nas células solares sensibilizadas por pontos quânticos. A primeira vez que NTC foram utilizados como material sensibilizador data de 2005, quando Sheeney-Haj-Khia e colaboradores [34], suportaram em um eletrodo de ouro nanotubos modificados com pontos quânticos de CdS. Um esquema parecido foi desenvolvido por Kamat e colaboradores [35], que com o auxílio da técnica de eletroforese depositou o material de NTC/CdSe em um substrato altamente condutivo, como ilustra a Figura 17. Na interação do estado excitado entre CdSe e NTC observa-se uma rápida transferência de elétrons. Assim, NTC/CdSe tem se apresentado como um material

promissor para o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos com favoráveis valores de eficiência.

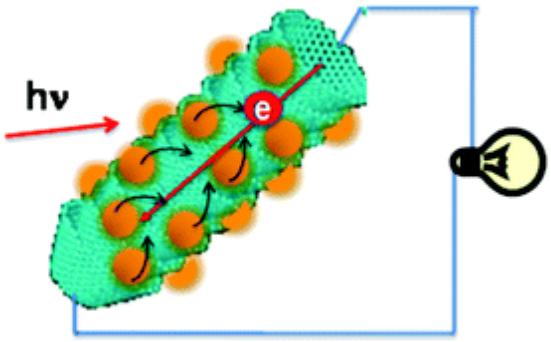

Figura 17. Ilustração de uma célula solar sensibilizada por NTC/CdSe . Adaptado da referência [35].

Em 2008, Lee e sua equipe estudaram as integrações existentes entre os NTCs e o semicondutor TiO_2 e que atuavam no sentido de direcionar as cargas até o eletrodo. Tomando como base esses resultados, em 2010 Chen e colaboradores desenvolveram uma célula solar sensibilizada por pontos quânticos, onde os NTCs eram posicionados verticalmente, seguidos de uma camada de nanofios de ZnO e a ultima camada de pontos quânticos de CdSe. Este dispositivo atingiu 1,46% de eficiência de conversão, o que coloca a integração entre NTCs e óxidos metálicos em um papel relevante para pesquisas futuras envolvendo as células solares sensibilizadas por pontos quânticos [25].

Nesse mesmo ano, Kamat e colaboradores [10] propôs estratégias para ajudar no desenvolvimento de NTCs acoplados a semicondutores. O primeiro dispositivo descrito então por Kamat baseava-se em *clusters* de fulereno atuando como material aceptor de elétrons conforme ilustrado na Figura 18. Esta Figura ilustra o processo de foto indução que ocorre entre o ponto quântico de CdSe e o fulereno (C_{60}), seguido pelo transporte de elétrons através do cluster de fulereno que será coletado na superfície do eletrodo aceptor de elétrons [10].

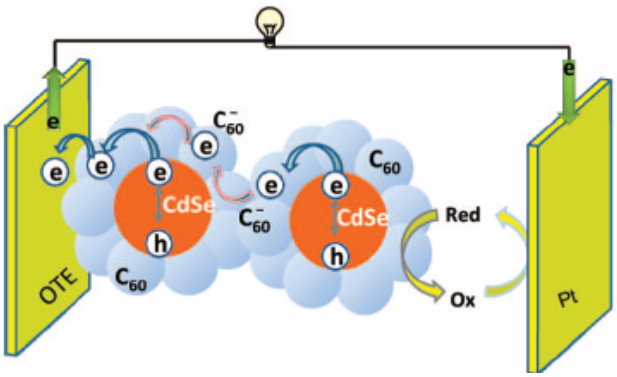

Figura 18. Aparato utilizado para geração de corrente por meio de CdSe e fulereno [10].

Já o segundo dispositivo descrito por Kamat, apresentado na Figura 19, empregou NTCs como condutores de cargas. O uso de NTCs para suportar partículas de semicondutores tem sido uma alternativa para capturar cargas geradas e transporta-las até a superfície do eletrodo [10].

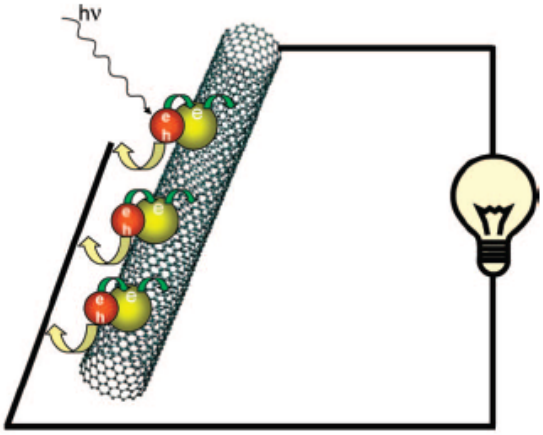

Figura 19. Aparato utilizado para geração de corrente utilizando NTCs [10].

Os materiais semicondutores de óxidos metálicos de ampla energia de zona proibida têm sido utilizados com frequência nas células solares sensibilizadas por pontos quânticos. As diversas morfologias desses materiais estão sendo muito exploradas com o objetivo de alcançar um maior poder de eficiência de conversão. Assim, nanofios de óxidos de metal são utilizados com o intuito de aumentar a condutividade dos filmes finos, nanotubos são empregados visando um aumento no transporte de cargas. A Figura 20 apresenta algumas morfologias de óxidos semicondutores amplamente utilizados na preparação de células solares sensibilizadas por pontos quânticos.

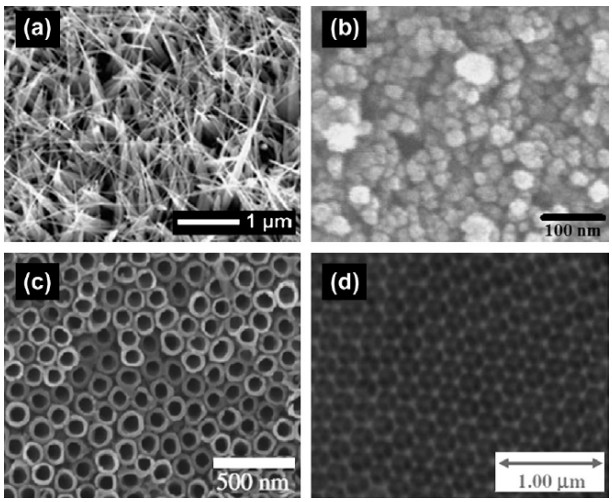

Figura 20. Micrografias dos semicondutores TiO_2 e ZnO em suas diversas morfologias a) nanofios b) estruturas esféricas c) nanotubos d) opala invertida [25].

O material semicondutor de elevada zona proibida comumente utilizado no dispositivo é o TiO_2. Entretanto, outros substratos têm sido estudados com a finalidade de se obter maior diversidade e desempenho ainda melhor. Como por exemplo, o Nb_2O_5, SnO_2, Al_2O_3 e ZnO [5].

O ZnO tem sido visto como uma alternativa para aplicações em células solares, devido as vantagens que este material apresenta, quando comparada com o filme de TiO_2. Assim como o TiO_2, é um semicondutor do tipo n, com energia de zona proibida de 3,3 eV, mas que apresenta uma maior mobilidade de elétrons. Absorve em larga fração do espectro, pode ser cristalizado com maior facilidade em diversas morfologias arquitetura unidimensional [36] e apresenta eficiência similar ao TiO_2.

Em 2011, Sudhagar e colaboradores [37] também descreveram um estudo baseado na utilização de uma estrutura híbrida de ZnO, formada por uma estrutura tridimensional de nanofios de silicone acopladas a nanobastões de ZnO que permitiu um aumento da eficiência dos dispositivos, tornando a arquitetura promissora para aplicações em células solares sensibilizadas por pontos quânticos. Em 2012, Zhang e colaboradores [38] propuseram a combinação de dois tipos diferentes de TiO_2, depositados em camada com o intuito de melhorar o desenvolvimento do substrato, que atua como receptor de elétrons.

Nas células solares sensibilizadas por pontos quânticos, o ânodo é que geralmente apresenta maior fotoatividade, porém estudos já tem demonstrado o uso de pontos quânticos sensibilizadores como fotocátodos na arquitetura destes dispositivos, como ilustrado na Figura 21.

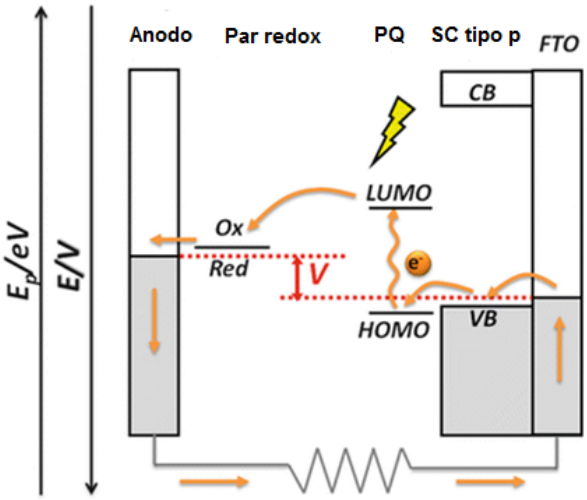

Figura 21. Esquema prático de uma célula solar utilizando pontos quânticos como material sensibilizador do fotocátodo. Adaptado da referência [30].

Sob a absorção de luz e consequente excitação de elétrons, ocorre uma separação de cargas pela injeção de elétrons da banda de valência do semicondutor tipo p para o

ponto quântico. Posteriormente, o ponto quântico é regenerado ao seu estado fundamental por meio da transferência de elétrons da espécie oxidada. Finalmente, o elétron vai em direção ao circuito externo onde alcança o fotocátodo.

A possibilidade de se utilizar um fotocátodo partindo de semicondutores do tipo p surgiu em 1999 com He e sua equipe. Em 2011, Kang e colaboradores descreveram uma comparação entre fotocátodos sensibilizados por corantes e fotocátodos de NiO sensibilizados por pontos quânticos, mostrando assim a diferença na velocidade de transporte dos buracos [30].

Em 2009 Kilina e colaboradores [39] descreveram sobre a importância dos ligantes, para recobrimento da superfície dos pontos quânticos, que são moléculas orgânicas utilizadas com o objetivo de prevenir as agregações e o crescimento descontrolado dos pontos quânticos. A presença desses ligantes afetou fortemente as propriedades eletrônicas dos pontos quânticos e também a interação entre o óxido semicondutor e o sensibilizador.

Em 2011, Sykora e colaboradores [30] elucidaram a transferência de elétrons de pontos quânticos revestidos pelo ligante butilamina e adsorvidos em TiO_2, obtendo resultados favoráveis que indicam um melhor acoplamento entre os pontos quânticos e o TiO_2.

Estudos recentes têm mostrado células solares sensibilizadas por pontos quânticos recobertas com uma camada de ZnS, com o intuito de evitar a recombinação dos pares elétrons/buracos com o eletrólito, levando a desativação da célula. Em 2011, Toyoda e sua equipe [40] propuseram um novo aparato, utilizando o ZnS, que é um semicondutor de ampla zona proibida e atua como uma barreira à recombinação eletrônica para a desativação da célula solar. A Figura 22 ilustra a arquitetura da célula solar com a presença de ligantes proposta por Toyoda, que consistiu em deposições de ZnS sobre o ponto quântico CdSe. Essa estrutura permitiu analisar melhor tanto a interface entre o eletrólito/TiO_2, quanto a ativação do ponto quântico de CdSe e também entender melhor os mecanismos da reação de transferência eletrônica para assim melhorar a eficiência da célula solar [42].

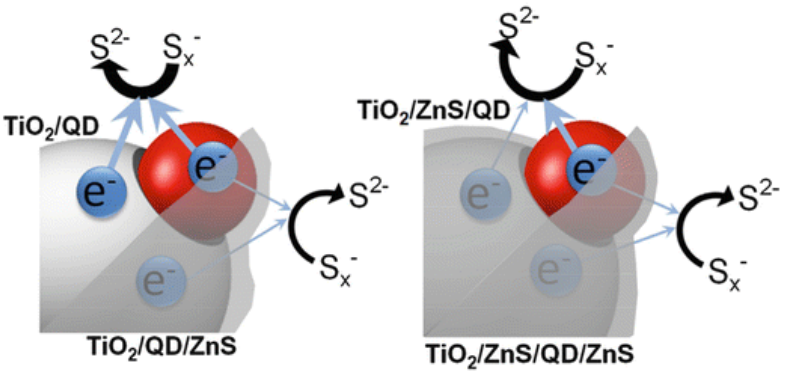

Figura 22. Arquitetura que ilustra a presença de uma camada de ZnS recobrindo os pontos quânticos de CdSe [30].

Analisando a Figura acima pode-se perceber que quando o ponto quântico é recoberto com o ZnS, a estrutura se comporta como um *core-shell*. O ZnS recobre a porção exposta ao eletrólito deixando inalterada a interface TiO_2/CdSe e melhorando a ação do fotoânodo [25, 42]. Utilizando duas camadas de ZnS, o ligante age primeiramente em uma forte interação com o TiO_2 e a segunda camada de ZnS atua no sentido de evitar a recombinação dos elétrons com o eletrólito.

4.5 CÉLULAS SOLARES SÓLIDAS

A estabilidade das células solares sensibilizadas por pontos quânticos de junção líquida é limitada pelo uso se um eletrólito líquido, que muita das vezes é responsável por vazamentos nas células e também pela degradação do material absorvedor de luz. Com o intuito de solucionar esses problemas, as células solares de junção líquida estão evoluindo para as células solares sólidas, que consiste na substituição do eletrólito líquido por um material sólido transportador de buracos (HTM), do inglês *"hole transporting material"* [25, 43]. Entretanto, uma das maiores limitações da célula solar sólida é a dificuldade dos HTMs penetrarem na matriz do óxido semicondutor.

A primeira célula solar sólida, utilizando pirita foi demonstrada em 1984 por Tributsch e Ennaoui [43]. Em 2003, Zeng e colaboradores [44] descreveram uma célula solar sólida, utilizando pontos quânticos de InP obtidos via coloidal, com o objetivo de mostrar os benefícios práticos adquiridos com este dispositivo, bem como uma possível melhoria na quantização e consequentemente na eficiência obtida.

Em 2012, Barceló e sua equipe [45] apresentaram a primeira montagem da célula solar sólida, ilustrada na Figura 23, utilizando pontos quânticos de CdSe obtidos pelo método SILAR e como HTM um semicondutor orgânico do tipo p, alcançando valores consideráveis de potencial. Entretanto, o valor de eficiência obtido ainda se encontra longe do desejado, aproximadamente 0,34%, evidenciando assim a necessidade de mais estudos na configuração deste dispositivo fotovoltaico.

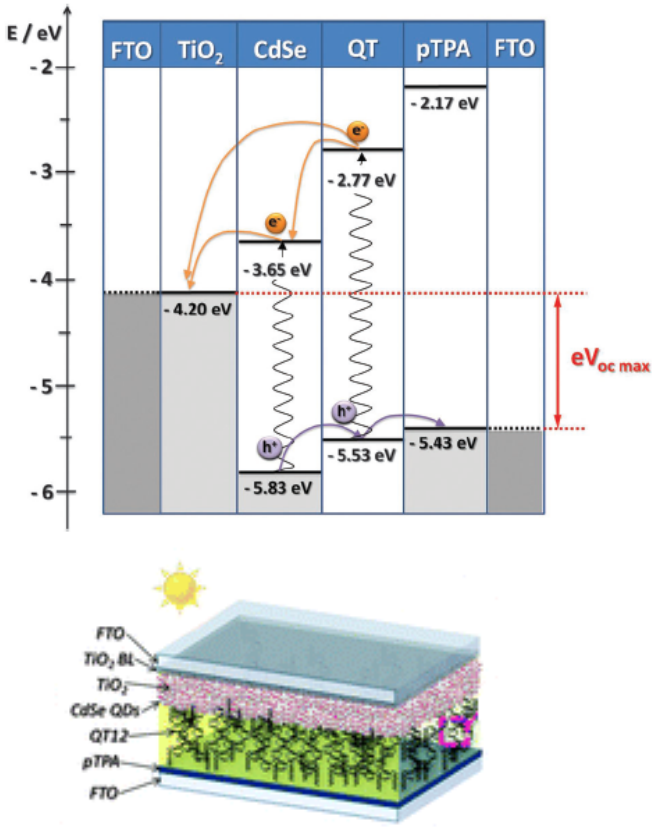

Figura 23. Arquitetura da célula solar sólida descrita por Barceló [28][41]

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os pontos quânticos têm se apresentado como uma grande promessa para aplicação em sistemas fotovoltaicos. Características intrínsecas desse material, como por exemplo, a relação do tamanho das nanopartículas com a luminescência é o principal responsável pelo destaque dado a esse semicondutor na atualidade.

Nos dias atuais, várias configurações de dispositivos fotovoltaicos utilizando pontos quânticos vêm sendo estudadas. Novos materiais e seus avanços também já são reportados na literatura, bem como o aumento da eficiência de conversão desse material que atualmente é de 9,9%.

O emprego dos pontos quânticos obtidos via rota coloidal tem permitido a melhor configuração do sistema fotovoltaico, aliado a melhores resultados. Entretanto, o uso de eletrólito líquido, pode gerar vazamento nas células e até mesmo oxidar os materiais absorvedores de luz, nesse sentido a célula solar sólida tem se destacado.

Com o aumento do interesse nas energias limpas e renováveis, é de grande importância que essas tecnologias se estabeleçam economicamente viáveis na atualidade, para que assim grandes avanços no setor energético mundial possam de fato ocorrer.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TOLENTINO, M.; ROCHA – FILHO, R.C.; Química no efeito estufa. *Química Nova na Escola*, 8, 10-14, 1998.

2. RÜHLE, S.; SHALOM, M.; ZABAN, A.; Quantum – dot- Sensitized Solar Cells. *ChemPhysChem*, 11, 2290 – 2304, 2010.

3. ARMAROLI, N.; BALZANI, V.; The future of Energy Supply: Challenges and Opportunities. *Angewandte Chemie International Ed.*, 45, 2-17, 2006.

4. SÍLVIA, F.A.; VIOL, L.C.S.; FERREIRA, D.L.; ALVES, J.L.A.; SCHIAVON, M.A.; O Estado da Arte da Síntese de Semicondutores Nanocristalinos Coloidais, *Química Nova*, 33, 1933-1939, 2010.

5. NOGUEIRA, A.F.; Células Solares de "Grätzel" com Eletrólito Polimérico. Dissertação de Doutorado, Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem, *Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas*, Campinas/SP, 2001.

6. GREEN, M.A.; Photovoltaic Principles. *Physica E*, 14, 11-17, 2002.

7. CARVALHO, E.F.A.; CALVETE, M.J.F.; Energia Solar: Um passado, um presente...um futuro auspicioso. *Revista Virtual de Química*, 3, 192-203, 2010.

8. KOUHNAVARD, M.; IKEDA, S.; LUDIN, N.A.; KHAIRUDIN, N.B.A.; GHAFFARI, B.V.; MAT-TERIDI, M.A.; IBRAHIM, M.A.; SOPIAN, K.; A review of semiconductor materials as sensitizers for quantum dot – sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37, 397-407, 2014.

9. http://www.nrel.gov/ - Acesso em Abril de 2015.

10. KAMAT, P.V.; Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystal as Light Harvesters. *Journal Physical Chemistry*, 112, 18737-18753, 2008.

11. PETER, L.M.; The Grätzel Cell: Where Next?. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2, 1861-1867, 2011.

12. KAMAT, P.V.; Quantum Dot Solar Cells. The Next Big Thing in Photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4, 908-918, 2013.

13. O'REGAN, B.; GRATZEL, M., *Nature*, 353: 737, 1991.

14. MONTEIRO, C.J.P.; Design, Síntese e Estudos Fotofísicos de Novos Corantes Para Células Solares. Dissertação de Doutorado, Univer*sidade de Coimbra*, 2012.

15. VALE, B.R.C.; VIEIRA, K.O.; SOUZA, J.C.L.; FERRARI, J.L.; SCHIAVON, M.A.; Efeito da Estrutura molecular de ligantes de superfície em pontos quânticos de CdTe dispersos em água, *Química Nova*. 38, 2015.

16. MARTINS, M.A.; TRINDADE, T.; Os nanomateriais e a descoberta de novos mudos na bancada do químico. *Química Nova*, 35, 1434-1446, 2012.

17. CARVALHO, M.S.; Semicondutores Nanocristalinos Coloidais de CdTe e CdTe/CdS: Síntese Química Promovida pela Hidrazina à Temperatura Ambiente, Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei/MG, 2015.

18. SILVA, F.O.; Síntese e Caracterização de Semicondutores Nanocristalinos Coloidais Solúveis em água de CdTe e CdTe/CdS, Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei/MG, 2010.

19. LAN, X.; MASALA, S.; SARGENT, E.H.; Charge Extraction strategies for colloidal quantum dot photovoltaics. Nature, 13, 233, 240, 2014

20. NOZIC, A.J.; MICIC, O.I.; BULLETIN, M.R.S.; Colloidal Quantum Dots of III-V Semicondutcors. Materials Reasearch Bulletin, 23, 24,29, 1998.

21. EKIMOV, A.I.; ONUSCHENKO, A.A.; Quantum Size Effect in the Optical Spectra of semiconductor microcrystals.Soviet Physics of Semiconductors, 16, 1215 – 1219, 1982.

21. ZENG, Q.; KONG, X.; SUN, Y.; ZHANG, Y.; TU, L.; ZHAO, J, ZHANG, H.; Synthesis and Optical Properties of type II CdTe/CdS Core Shell Quantum Dots in Aqueous Solution via Sucessive Ion Layer Adsorption and Reaction. *Journal Phys.Chem*, 112, 8587 – 8593, 2008.

22. MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystalliter. *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 8706-8715, 1993.

23. ROGACH, A. L.; KATSIKAS, L.; KORNOWSKI, A.; Su, D.; EYCHMULLER, A.; Weller, H. Synthesis and Characterization of Thiol-Stabilized CdTe Nanocrystals. Ber Bunsenges Physical Chemistry, 100, 1772-1778, 1996.

24. DANCK. M.; JENSEN, K.F.; MURRAY, C.B.; BAWENDI, M.G.; Synthesis of Luminescent Thin – Film CdSe/ZnSe Quantum Dot Composites using CdSe Quantum Dots Passivated with an overlayer of ZnSe. *Chemistry of Materials*, 8, 173, 180, 1996.

25. EMIM, S.; SINGH, S.P.; HAN, L.; SATOH, N.; ISLAM, A.; Colloidal quantum dot solar cells. *Solar Energy*, 85, 1264 – 1282, 2011.

26. VOGEL, R.; POHL, K.; WELLER, H.; Sensitization of highly porous, polycrystalline TiO_2 electrodes by quantum sized CdS. *Chemical Physics Letters*, 174, 241-246- 1990.

27. JUN, H.K.; AROF, A.K.; Quantum dot - sensitized solar cells – perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers. *Renewable and Sustainable Energy,* 22, 148-167, 2013.

28. HETSCH, F.; XU, X.; WANG, H.; KERSHAW, S.V.; ROGACH, A.L.; Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots as Solar Cell Components and Photosensistizers:

Material, Charge Transfer, and Separation Aspects of Some Device Topologies. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2, 1879-1887, 2011.

29. KAMAT, P.V.; Boosting The Efficiency of Quantum Dot Sensitized Solar Cells through Modulation of Interfacial Charge Transfer. Accounts of Chemical Research, 45, 1906 – 1915, 2012.

30. WU, J.; WANG, Z.M.; Quantum Dot Solar Cells, 15.;Nova Iorque: Springer,1-29 2014.

31. ZABAN, A.; MICIC, O.I.; GREGG, B.A.; NOZIK, A.J.; Photosensitization of Nanoporous TiO_2 Electrodes with InP Quantum Dots. *Langmuir*, 14, 3153 – 3156, 1998.

32. KUO, K.; LIU, D.; CHEN, S.; LIN, C.; Core – Shell CuInS2/ZnS Quantum Dots Assembled on Short ZnO Nanowires with Enhanced Photo-Conversion Efficiency. Journal of Mater. Chem, 6780 – 6788, 2009.

33. SHI, A.; SUN, J.; ZENG, Q.; SHAO, C.; SUN, Z.; LI, H.; KONG, X.; ZHAO, J.; Photoluminescence Quenching of CdTe/CdS Core – Shell Quantum Dots in Aqueous Solution by ZnO nanocrystals. *Journal of Luminescence,* 131, 1536 – 1540, 2011.

34. SHUNEY-HAJ-CHIA, L.; BASNAR, B.; WILLNER, I.; Efficient generation of photocurrents by using CdS/ Carbon nanotube assemblies on electrodes. *Angew Chem. Int. Ed*, 78 – 83, 2005.

35. FARROW, B.; KAMAT, P.V.; CdSe Quantum Dot Sensitized Solar Cells. Shuttling Electrons Through Stacked Carbon Nanocups. *Journal of the Ame. Chem. Soc*, 131, 11124 – 11131, 2009.

36. BARCELÓ, I.; LANA – VILARREAL, T.; GÓMEZ, R.; Efficient sensitization of ZnO nanoporous films with CdSe quantum dots grown by sucessive ionic layer adsorption and reaction (SILAR). *Journal Photochem. Photobiol*, 220, 47-53, 2011.

37. SUDHAGAR, P.; SONG, T.; LEE, D.H.; MORA-SERÓ, I.; BISQUERT, J.; LAUDENSLAGER, M.; SIGMUND, W.M.; PARK, W.I.; PAIK, U.; KANG, Y.S.; High open circuit voltage quantum dot sensitized solar cells manufactured with ZnO nanowire arrays and Si/ZnO branched hierarchical structures. Journal Phys. Chem, 2, 1984 – 1990, 2011.

38. ZHANG, H.; CHENG, K.; HOU, Y.M.; FANG, Z.; PAN, Z.X.; WU, W.J.; HUA, J.L.; ZHONG, X.H.; Efficient CdSe quantum dot sensitized solar cells prepared by a postsinthesys assembly approach. *Chem. Commum*, 48, 11235 – 11237, 2012.

39. KILINA, S.; IVANOV, S.; TRETIAK, S.; Effect of surface ligands on optical and electronic spectra of semiconductor nanoclusters. Journal Am. Chem. Soc, 131, 7717 – 7726, 2009.

40. GUIJARRO, N., CAMPIÑA, J.M., SHEN, Q., TOYODA, T., LANA-VILARREAL, T., GÓMEZ, R.; Uncovering the role of the ZnS treatment in the performance of quantum dot sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 13, 12024 – 12032, 2011

41. SZYMANSKI, P.; FUKE, N.; KOPOSOV, A.Y.; MANNER, V.W.; HOCH, L.B.; SYKORA, M.; Effect of organic passivation on photoinduced electron transfer across the quantum dot /TiO_2 interface. *Chem. Commum*. 47, 6437 – 6439, 2011.

42. GUIPARRO, N.; CAMPIÑA, J.M.; SHEN, Q.; TOYODA, T.; LANA – VILARREAL, T.; GÓMEZ, R.; Uncovering the role of the ZnS treatment in the performance of quantum dot sensitized solar cells. *Phys.Chem.Chem.Phys,* 13, 12024 – 12032, 2011.

43. DITTRICH, T.; BELAIDI, A.; ENNAUOI, A.; Concepts of inorganic solid-state nanostructured solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 1527 – 1536, 2011.

44. ZENG, T., GLADWIN, E., CLAUS, R.O.; Self-assembled InP quantum dot – TiO_2 solid Grätzel solar cell. *MRS Symp. Proc*. 764, 171-175, 2003.

45. BARCELÓ, I.; CAMPIÑA, J.M.; LANA – VILARREAL, T.; GÓMEZ, R.; A solid – state CdSe quantum dot sensitized solar cell based on a quaterthiophene as a hole transporting material. Phys.Chem.Chem.Phys, 14, 5801 – 5807, 2012.