

양자점 광전극의 광전특성 향상을 위한 ZnS 패시베이션 층 코팅 조건에 관한 연구

정성목 · 김재엽[†]

단국대학교 화학공학과

Study on the Coating Condition of ZnS Passivation Layer for the Enhanced Photovoltaic Properties of Quantum Dot Photoelectrodes

SUNG-MOK JUNG, JAE-YUP KIM[†]

Department of Chemical Engineering, Dankook University, 152 Jukjeon-ro, Suji-gu, Yongin 16890, Korea

[†]Corresponding author :
jykim@dankook.ac.kr

Received 9 February, 2022
Revised 18 February, 2022
Accepted 21 February, 2022

Abstract >> Quantum dots (QDs) are attractive photosensitizer candidates for application not only in solar cells but also in solar hydrogen generation. For the preparation of highly efficient QD-sensitized photoelectrodes, it is important to reduce electron recombination at the photoanode/electrolyte interface. Here, we study on the coating condition of ZnS passivation layers on the photoanodes in QD-sensitized solar cells (QDSCs). The ZnS passivation layers are coated by successive ionic layer adsorption and reaction method, and as the cation precursor, zinc acetate and zinc nitrate are employed. Due to the higher pH of cation precursor solution, the ZnS loading is improved when the zinc acetate is used, compared to the zinc nitrate. This improved loading of ZnS leads to the reduced electron recombination at the surface of photoanodes and the enhanced conversion efficiency of QDSCs from 6.07% to 7.45%.

Key words : Quantum dot-sensitized solar cells(양자점 감응 태양전지), Passivation layer(패시베이션 층), Electron recombination(전자 재결합), ZnS(황화 아연), Photoelectrodes(광전극)

1. 서론

전 세계적으로 신재생에너지의 개발과 활용이 중요해지면서 태양광 발전 또한 큰 주목을 받고 있다. 그러나 기존에 상용화된 결정질 실리콘 태양전지는 높은 공정비용으로 인해 폭넓게 활용되지 못하고 있

기 때문에, 차세대 태양전지로서 염료 감응 태양전지, 양자점 감응 태양전지, 페로브스카이트 태양전지 등이 연구되어 왔다¹⁻⁵⁾. 특히 이 중에서 양자점을 활용하는 양자점 감응 태양전지(quantum dot-sensitized solar cells, QDSCs)는 양자점의 높은 흡광계수와 양자점 크기 조절을 통한 용이한 밴드갭 제어 등의 장

점으로 활발한 연구가 진행 중이다⁶⁻⁸⁾. 초기에는 PbS, CdS, CdSe 등 독성 중금속을 포함한 양자점을 중심으로 연구가 진행되어 왔으나, 최근에는 중금속이 없는 Cu-In-Se (CISE), InP, Cu-In-S (CIS) 등의 양자점을 활용하는 방식으로도 활발한 연구가 진행 중이다⁹⁻¹¹⁾. 이러한 양자점이 감응된 형태의 광전극은 태양전지 뿐만 아니라 태양광 수소생산에도 응용할 수 있기 때문에 활용가치가 크다¹²⁾.

이러한 양자점 광전극의 광전특성을 높이기 위해서는 무엇보다 전극 표면과 전해질의 계면에서 발생하는 전자 재결합(electron recombination)을 최소화하는 것이 중요하다. 이를 위해 zinc sulfide (ZnS), SiO₂, Al₂O₃ 등의 패시베이션(passivation) 층을 전극에 코팅하는 연구가 진행되어 왔다¹³⁻¹⁵⁾. 이 중에서 successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) 방식으로 코팅하는 ZnS 패시베이션 층이 일반적으로 활용되어 왔다¹⁶⁻¹⁷⁾. 이러한 패시베이션 층의 코팅 조건에 따라 양자점 광전극의 광전특성이 크게 달라질 수 있으나¹⁸⁾ 아직까지는 세부적인 코팅 조건에 따른 광전특성 비교 연구가 충분하지 못한 상황이다. 본 연구에서는 SILAR 방식으로 ZnS 패시베이션 층 코팅 시 양이온 전구체(precursor) 종류를 조절하였고, 이에 따른 양자점 광전극의 광전특성을 비교 분석하였다.

2. 실험

2.1 재료

작동전극을 제작하기 위한 기판으로 fluorine-doped tin oxide-coated (FTO) glass (2.2 mm thickness, 8 Ω/sq, Pilkington, Tokyo, Japan)를 사용하였다. 이를 1.5×2.0 cm² 크기로 재단하고 초음파세척기 (SD-B200H, MUJIGAE, Seoul, Korea)를 통해 15분간 아세톤과 에탄올을 이용하여 순차적으로 세척하였다. 잔여 유기물과 수분 제거를 위해 자외선/오존 (UV/ozone cleaner, Yuil Ultra Violet System, YUILUV. Co., Ltd., Incheon, Korea)으로 15분간 처리하여 추가 세척을 하였다. 추가 세척이 완료된 FTO 기판에

7.5 wt% titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) (Aldrich, St louis, MI, USA)를 n-butanol (Deajung, Siheung, Korea)에 녹인 용액으로 스핀 코팅한 뒤, 박스형 퍼니스에서 450°C, 10분 동안 열처리하였다. 그 후, 반투명 TiO₂ 페이스트 (Ti-Nanoxide T/SP, Solaronix S.A, Aubonne, Switzerland)와 산란층 TiO₂ 페이스트 (Ti-Nanoxide R/SP, Solaronix S.A)를 doctor-blading 방법으로 순차적 코팅하고, 박스형 퍼니스에서 150°C 10분, 250°C 10분, 400°C 10분, 마지막으로 500°C 30분으로 온도를 높여가며 소결 시켰다⁹⁾. 상대전극을 제작하기 위해 황동 필름(0.25 mm thickness, Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA)을 1.8×2.3 cm²의 크기로 재단하였다. 재단된 황동 필름을 70°C의 35 wt% 염산 (HCl, Deajung) 수용액에 넣어 20분 동안 에칭하였다. 그 후 증류수를 이용해 세척하고 압축공기를 이용해 건조했다. 에칭이 완료된 황동 필름을 2 M sodium sulfide, 2 M sulfur (Aldrich) 수용액에 침지하여 Cu₂S를 형성시켰다²⁰⁾.

2.2 양자점 흡착 및 패시베이션 층 형성

TiO₂ 필름이 코팅된 FTO 기판에 양자점을 흡착시키기 위해, dichloromethane에 분산된 CISE 양자점 용액에 24시간 동안 침지 시켰다. 그 후, dichloromethane로 세척한 뒤 질소 가스를 이용해 건조했다. 양자점이 흡착된 기판 위에 연속 이온층 흡착법 (successive ionic layer adsorption and reaction, SILAR)을 사용해 ZnS를 코팅하였다²¹⁾. 즉, 0.05 M의 zinc nitrate (Aldrich) 에탄올 용액 또는 0.05 M의 zinc acetate (Aldrich) 에탄올 용액에 담근 후에 에탄올로 세척하고, 이후 0.05 M sodium sulfide (Aldrich) 에탄올 용액에 담근 후에 에탄올로 세척하는 과정을 1 cycle로 하여 총 3 cycle로 진행하였다.

2.3 태양전지 소자 제작

앞서 제작된 작동전극과 상대전극을 polyimide 양면테이프(CORETECH, Hwaseong, Korea)를 이용해

부착하고 작동전극의 구멍으로 polysulfide 전해질을 주입하였다. Polysulfide 전해질은 2 M sodium sulfide, 2 M sulfur, 0.2 M potassium chloride (Aldrich), 5 wt% polyvinylpyrrolidone, (PVP, MW 8000, Alfa Aesar) 수용액으로 제조하였다²²⁾. 제작된 QDSC 소자의 모식도를 Fig. 1에 나타냈다.

2.4 분석

QDSC의 임피던스 분석, J-V curve는 일정전위기 (Potentiostat, M204, Autolab, Utrecht, Netherlands)를 이용하여 분석하였다. QDSC에 조사되는 빛은 AM 1.5 G 조건으로 설정된 solar simulator (PEC-L01, PECCELL, Kawasaki, Japan)을 사용하였다. QDSC의 incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE)는 Xe lamp (300-1000W, Newport, Irvine, CA, USA), detector 및 monochromator (Oriol instrument, Newport)를 통해 측정하였다. ZnS 패시베이션 층이 형성된 작동전극의 표면은 주사 전자현미경(SEM, S-4700, HITACHI, Tokyo, Japan)을 사용하여 관찰하였고, 원소 조성 분석은 에너지 분산형 X-선 분광 분석기(EDS, Bruker AXS Quantax 4010, HITACHI)를 사용하였다. Zn 전구체 용액의 pH는 pH meter

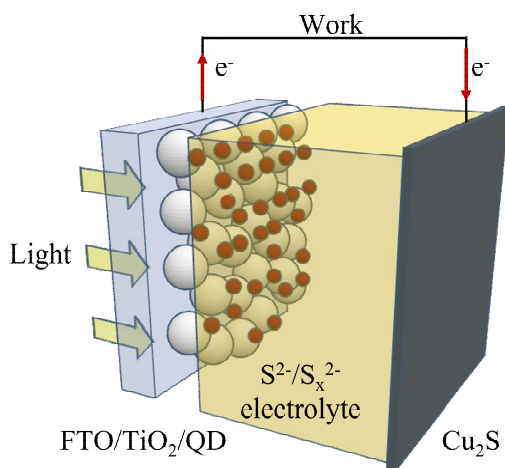


Fig. 1. Schematic device structure of quantum dot-sensitized solar cells (QDSCs)

(LAQUA PH1200, HORIBA, Kyoto, Japan)를 이용해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 CISE QD가 흡착된 TiO_2 전극 및 표면에 코팅된 ZnS 패시베이션 층에 대한 모식도이다. ZnS 패시베이션 층은 SILAR method로 코팅하였으며, 사용되는 Zn 전구체 용액은 zinc nitrate 및 zinc acetate 두 종류로 광전극을 제작하였다. 제작된 광전극을 QDSC에 적용하여 광전특성을 관찰하였다. Zinc nitrate와 zinc acetate를 녹여 제조한 Zn 전구체 용액의 pH는 각각 3.55, 6.15로 측정되었다. Zn 전구체 용액의 pH가 높을수록 TiO_2 표면에 양의 전하가 줄어들게 되고, Zn^{2+} 흡착 시 작용하는 정전기적 반발력이 감소하여 더욱 조밀하게 흡착될 수 있다²³⁻²⁴⁾.

Fig. 3은 zinc nitrate 기반의 전구체 용액을 사용하여 제작한 광전극의 SEM 및 EDS mapping 이미지이다. 광전극을 구성하는 각 구성 원소가 균일하게 분포하고 있으며, 이를 통해 ZnS 패시베이션 층이 광전극 표면에 균일하게 코팅된 것을 알 수 있다. 각 원소들의 상대적 비율은 Table 1에 나타내었으며, 원소 Ti 대비 ZnS 패시베이션 층을 구성하는 원소(Zn, S)의 상대적 비율은 각각 1.96% (Zn/Ti atomic ratio),

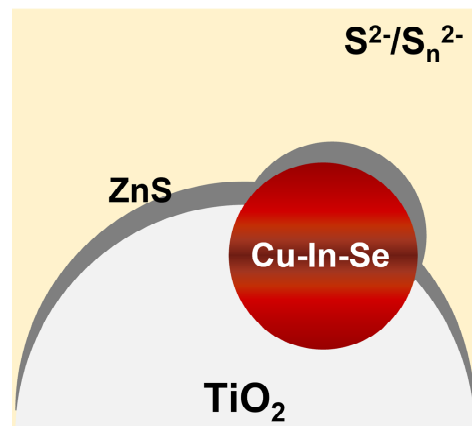


Fig. 2. Schematics of the CISE QD-sensitized photoanode employing ZnS passivation layers

3.09% (S/Ti atomic ratio)이다.

Fig. 4는 zinc acetate 기반의 전구체 용액을 사용하여 제작한 광전극의 SEM 및 EDS mapping 이미지

이다. Fig. 3과 마찬가지로 광전극을 구성하는 각 구성 원소가 균일하게 분포하며 ZnS 패시베이션 층이 광전극의 표면에 균일하게 코팅된 것을 알 수 있다.

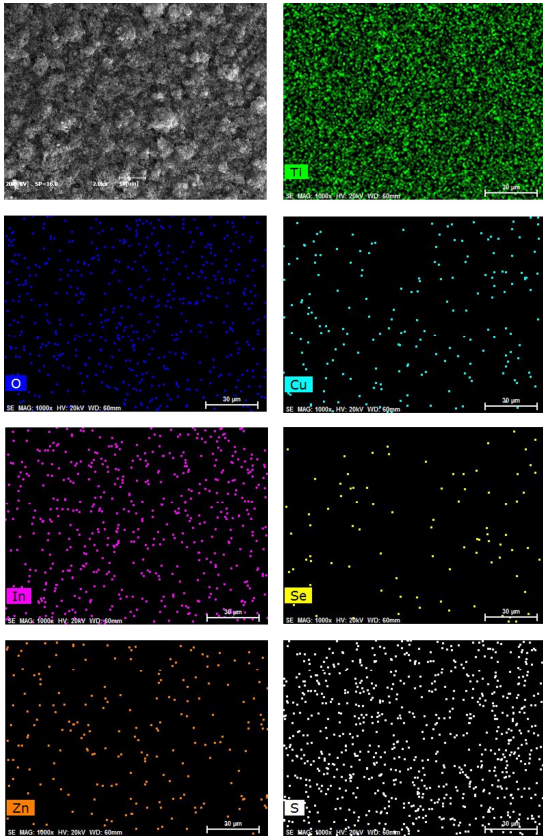


Fig. 3. SEM image and EDS mapping for each element of the TiO₂/CISe/ZnS photoanode prepared by using zinc nitrate precursor solution

Table 1. Relative concentration for each element of the TiO₂/CISe/ZnS photoanode prepared by using zinc nitrate precursor solution

Element	at.%
Ti	32.73
O	61.96
Cu	0.28
In	0.30
Se	0.47
Zn	0.64
S	1.01

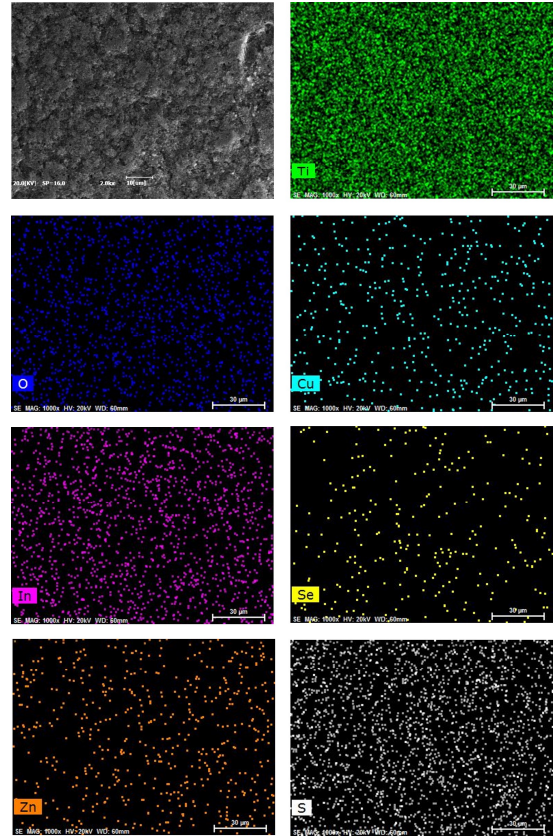


Fig. 4. SEM image and EDS mapping for each element of the TiO₂/CISe/ZnS photoanode prepared by using zinc acetate precursor solution

Table 2. Relative concentration for each element of the TiO₂/CISe/ZnS photoanode prepared by using zinc acetate precursor solution

Element	at.%
Ti	35.52
O	56.82
Cu	0.19
In	0.41
Se	0.69
Zn	0.80
S	1.23

이에 대한 각 원소들의 상대적 비율은 Table 2에 나타내었으며, 원소 Ti 대비 원소(Zn, S)의 상대적 비율은 각각 2.25% (Zn/Ti atomic ratio), 3.46% (S/Ti atomic ratio)이다. Zinc acetate 사용 시, zinc nitrate 사용 시 보다 Ti 원소 비율 대비 Zn, S의 원소 비율이 상대적으로 더 높음을 알 수 있다. 따라서 TiO₂ 전극 표면에 ZnS 패시베이션 층이 더 조밀하게 형성되었다고 유추할 수 있으며, 이는 앞서 언급한 것과 같이 더 높은 pH로 인해 Zn²⁺ 이온의 흡착이 더 원활하게 이루어진 결과로 해석할 수 있다.

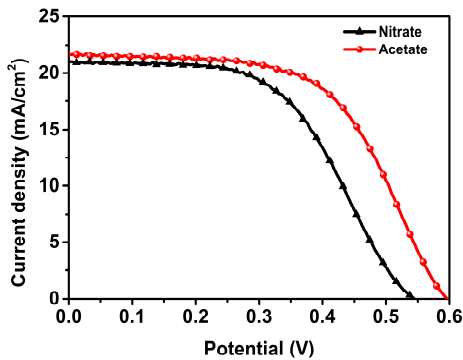


Fig. 5. J-V characteristics of QDSCs according to the zinc cation precursor

Table 3. Summary of J-V properties of QDSCs according to the zinc cation precursor

Type	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
Zinc nitrate	20.97	0.55	0.53	6.07
Zinc acetate	21.74	0.60	0.58	7.45

각 조건으로 ZnS 패시베이션 층이 형성된 광전극을 이용하여 QDSC를 제작하고 J-V 특성을 분석하여 Fig. 5에 나타냈다. 이를 통해 구한 광전특성을 Table 3에 정리하였으며, 광전류(J_{sc}) 값과 광전압(V_{oc}) 값 그리고 fill factor 값은 전부 zinc acetate 기반 전구체 용액을 사용하는 것이 zinc nitrate 조건 보다 더 높음을 알 수 있었다. 광변환 효율 역시 각각 6.07, 7.45%로 zinc nitrate 조건 대비 zinc acetate 조건에서 더 높은 값을 보인다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 zinc acetate 조건에서 광전극 표면에 더 조밀하게 ZnS 패시베이션 층이 코팅되었고, 이로 인해 전극 계면에서 일어나는 전자재결합이 감소한 결과라고 유추할 수 있다.

Fig. 6에서 보듯이 IPCE 값 또한 zinc acetate 조건에서 전체적으로 더 높은 것으로 확인되었으며, IPCE를 이용해 계산된 전류밀도 값은 각각 18.99 mA/cm²,

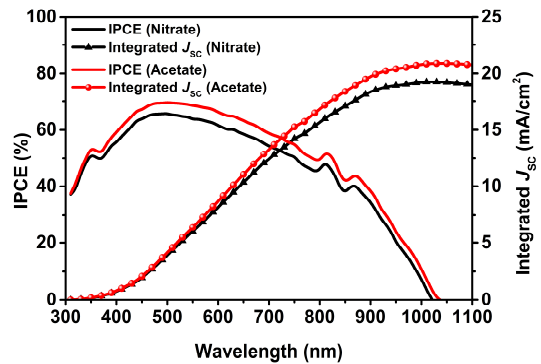


Fig. 6. IPCE spectra and integrated J_{sc} values of QDSCs according to the zinc cation precursor

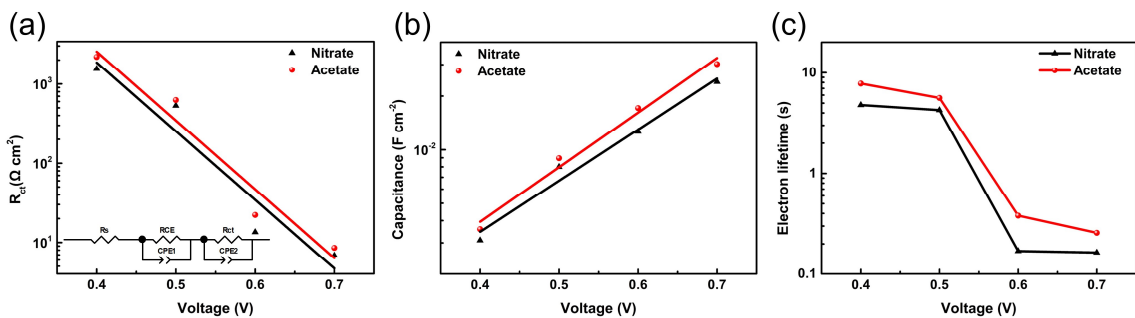


Fig. 7. (a) Recombination resistance, (b) chemical capacitance, and (c) electron lifetime for the QDSCs according to the zinc cation precursor.

20.73 mA/cm²으로 Table 3의 J_{SC} 값과 일치하는 경향을 보였다. 전체적인 IPCE 스펙트럼의 개형은 전구체 용액 종류에 따라 큰 차이를 보이지 않았다.

광전극 계면에서 일어나는 전자재결합의 정도를 비교하기 위하여 임피던스 분석을 수행하였다. 임피던스 그래프는 -0.4 ~ 0.7 V 범위의 직류전압을 가하여 얻었으며, 이를 Fig. 7(a)에 보이는 등가회로를 사용하여 Zview 프로그램에서 피팅 하였다. 등가회로를 구성하는 임피던스 element 중에 R_{ct}는 광전극과 전해질 계면에서 일어나는 전하 전달 저항을 의미한다²⁵⁾. Fig. 7(a)에서 보듯이 동일한 직류전압에서의 R_{ct} 값이 zinc nitrate 조건에 비해 zinc acetate 조건에서 높은 것을 확인할 수 있다. 앞서 언급한 대로 더 조밀하게 코팅된 ZnS 패시베이션 층으로 인해 계면에서 전자재결합이 감소하였음을 알 수 있다. Chemical capacitance (C_μ)는 임피던스 element 중 CPE₂로부터 얻을 수 있으며²⁶⁾, 이에 대한 각 직류전압 범위에서 C_μ값을 Fig. 7(b)에 나타내었다. 또한 R_{ct}와 C_μ의 곱으로 계산된 electron lifetime은 Fig. 7(c)와 같이 zinc nitrate 조건보다 zinc acetate 조건에서 더 향상된 것을 확인할 수 있다. 즉, 더 조밀하게 코팅된 ZnS 패시베이션 층이 전극 계면에서 전자재결합을 감소시켰고 이것이 electron lifetime 및 광전특성 향상으로 이어졌다고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 CISE 양자점이 흡착된 광전극에 SILAR 방식으로 ZnS 패시베이션 층 코팅 시 Zn 전구체의 종류를 조절하였고, 이에 따른 양자점 광전극의 광전특성을 비교 분석하였다. EDS mapping 분석을 통해 zinc acetate 기반의 전구체 용액에서 Zn²⁺ 이온 흡착량이 향상됨을 알 수 있었다. 또한, 이를 QDSC에 적용할 때, 광변환 효율은 zinc nitrate 조건에서 6.07% 그리고 zinc acetate 조건에서 7.45%로 약 22.73% 성능이 향상된 것을 확인하였다. 또한 임피던스 분석 결과를 통해 zinc acetate 기반의 전구체 용액을 사용한 광전극 표면의 전자재결합 또한 효과

적으로 감소함을 확인하였다. 따라서 태양전지 성능 향상의 주요 원인은 광전극 표면에 조밀한 ZnS 패시베이션 층이 코팅되어 전극계면에서 일어나는 전자재결합의 감소로 판단된다.

후 기

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(No. 2020R1C1C1012014). 또한, 이 연구는 2021년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구입니다(20017407).

References

1. M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells", Journal of photo-chemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews, Vol. 4, No. 2, 2003, pp. 145-153, doi: [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1).
2. S. Rühle, M. Shalom, and A. Zaban, "Quantum-dot-sensitized solar cells", ChemPhysChem, Vol. 11, No. 11, 2010, pp. 2290-2304, doi: <https://doi.org/10.1002/cphc.201000069>.
3. J. Du, R. Singh, I. Fedin, A. S. Fuhr, and V. I. Klimov, "Spectroscopic insights into high defect tolerance of Zn:CuInSe₂ quantum-dot-sensitized solar cells", Nature Energy, Vol. 5, 2020, pp. 409-417, doi: <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0617-6>.
4. M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells", Nature photonics, Vol. 8, 2014, pp. 506-514, doi: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>.
5. J. W. Jo, M. S. Seo, M. Park, J. Y. Kim, J. S. Park, I. K. Han, H. Ahn, J. W. Jung, B. H. Sohn, M. J. Ko, and H. J. Son, "Improving performance and stability of flexible planar-heterojunction perovskite solar cells using polymeric hole-transport material", Advanced Functional Materials, Vol. 26, No. 25, 2016, pp. 4464-4471, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201600746>.
6. D. R. Baker and P. V. Kamat, "Photosensitization of TiO₂ nanostructures with CdS quantum dots: particulate versus tubular support architectures", Advanced Functional Materials, Vol. 19, No. 5, 2009, pp. 805-811, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.200801173>.
7. W. T. Sun, Y. Yu, H. Y. Pan, X. F. Gao, Q. Chen, and L. M. Peng, "CdS quantum dots sensitized TiO₂ nanotube-array photoelectrodes", Journal of the American Chemical Society, Vol. 130, No. 4, 2008, pp. 1124-1125, doi: <https://doi.org/10.1021/ja072048a>.

- [org/10.1021/ja0777741](https://doi.org/10.1021/ja0777741).
8. S. D. Sung, I. Lim, P. Kang, C. Lee, and W. I. Lee, "Design and development of highly efficient PbS quantum dot-sensitized solar cells working in an aqueous polysulfide electrolyte", *Chemical Communications*, Vol. 54, 2013, pp. 6054–6056, doi: <https://doi.org/10.1039/C3CC40754C>.
 9. Z. Pan, I. Mora-Seró, Q. Shen, H. Zhang, Y. Li, K. Zhao, J. Wang, X. Zhong, and J. Bisquert, "High-efficiency "green" quantum dot solar cells", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 136, No. 25, 2014, pp. 9203–9210, doi: <https://doi.org/10.1021/ja504310w>.
 10. R. Oshima, A. Takata, and Y. Okada, "Strain-compensated InAs/GaNAs quantum dots for use in high-efficiency solar cells", *Applied Physics Letters*, Vol. 93, No. 8, 2008, pp. 083111, doi: <https://doi.org/10.1063/1.2973398>.
 11. J. Du, Z. Du, J. S. Hu, Z. Pan, Q. Shen, J. Sun, D. Long, H. Dong, L. Sun, X. Zhong, and L. J. Wan, "Zn-Cu-In-Se quantum dot solar cells with a certified power conversion efficiency of 11.6%", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 138, No. 12, 2016, pp. 4201–4209, doi: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b00615>.
 12. X. Tong, Y. Zhou, L. Jin, K. Basu, R. Adhikari, G. S. Selopal, X. Tong, H. Zhao, S. Sun, A. Vomiero, Z. M. Wang, and F. Rosei, "Heavy metal-free, near-infrared colloidal quantum dots for efficient photoelectrochemical hydrogen generation", *Nano Energy*, Vol. 31, 2017, pp. 441–449, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.053>.
 13. S. Giménez1, I. Mora-Seró1, L. Macor1, N. Guijarro, T. Lana-Villarreal, R. Gómez, L. J. Diguna, Q. Shen, T. Toyoda, and J. Bisquert, "Improving the performance of colloidal quantum-dot-sensitized solar cells", *Nanotechnology*, Vol. 20, No. 29, 2009, pp. 295204, doi: <http://doi.org/10.1088/0957-4484/20/29/295204>.
 14. Z. Ren, J. Wang, Z. Pan, K. Zhao, H. Zhang, Y. Li, Y. Zhao, I. Mora-Sero, J. Bisquert, and X. Zhong, "Amorphous TiO₂ buffer layer boosts efficiency of quantum dot sensitized solar cells to over 9%", *Chemistry of Materials*, Vol. 27, No. 24, 2015, pp. 8398–8405, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03864>.
 15. K. E. Roelofs, T. P. Brennan, J. C. Dominguez, C. D. Bailie, G. Y. Margulis, E. T. Hoke, M. D. McGehee, and S. F. Ben, "Effect of Al₂O₃ recombination barrier layers deposited by atomic layer deposition in solid-state CdS quantum dot-sensitized solar cells", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 117, No. 11, 2013, pp. 5584–5592, doi: <https://doi.org/10.1021/jp311846r>.
 16. Z. Li, L. Tu, H. Wang, H. Yang, and H. Ma, "TiO₂ passivation layer on ZnO hollow microspheres for quantum dots sensitized solar cells with improved light harvesting and electron collection", *Nanomaterials*, Vol. 10, No. 4, 2020, pp. 631, doi: <https://doi.org/10.3390/nano10040631>.
 17. N. Guijarro, J. M. Campiña, Q. Shen, T. Toyoda, T. Lana-Villarreal, and R. Gómez, "Uncovering the role of the ZnS treatment in the performance of quantum dot sensitized solar cells", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 13, No. 25, 2011, pp. 12024–12032, doi: <https://doi.org/10.1039/C1CP20290A>.
 18. J. Y. Kim, J. W. Yang, J. H. Yu, W. H. Baek, C. H. Lee, H. J. Son, T. H. Hyeon, and M. J. Ko, "Highly efficient copper-indium-selenide quantum dot solar cells: suppression of carrier recombination by controlled ZnS overlayers", *ACS nano*, Vol. 9, No. 11, 2015, pp. 11286–11295, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b04917>.
 19. H. Song, Y. Lin, M. Zhou, H. Rao, Z. Pan, and X. Zhong, "Zn-Cu-In-S-Se quinary "green" alloyed quantum-dot-sensitized solar cells with a certified efficiency of 14.4%", *Angewandte Chemie*, Vol. 133, No. 11, 2020, pp. 6202–6209, doi: <https://doi.org/10.1002/ange.202014723>.
 20. H. Zhang, C. Wang, W. Peng, C. Yang, and X. Zhong, "Quantum dot sensitized solar cells with efficiency up to 8.7% based on heavily copper-deficient copper selenide counter electrode", *Nano Energy*, Vol. 23, 2016, pp. 60–69, doi: <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2016.03.009>.
 21. L. Yue, H. Rao, J. Du, Z. Pan, J. Yu, and X. Zhong, "Comparative advantages of Zn-Cu-In-S alloy QDs in the construction of quantum dot-sensitized solar cells", *RSC Advances*, Vol. 8, No. 7, 2018, pp. 3637–3645, doi: <https://doi.org/10.1039/C7RA12321C>.
 22. J. Yu, W. Wang, Z. Pan, J. Du, Z. Ren, W. Xue, and X. Zhong, "Quantum dot sensitized solar cells with efficiency over 12% based on tetraethyl orthosilicate additive in polysulfide electrolyte", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 5, No. 27, 2017, pp. 14124–14133, doi: <https://doi.org/10.1039/C7TA04344A>.
 23. S. Lindroos, Y. Charreire, D. Bonnin, and M. Leskelä, "Growth and characterization of zinc sulfide thin films deposited by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method using complexed zinc ions as the cation precursor", *Materials Research Bulletin*, Vol. 33, No. 3, 1998, pp. 453–459, doi: [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(97\)00254-7](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(97)00254-7).
 24. S. Lindroos, A. Arnold, and M. Leskelä, "Growth of CuS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction method", *Applied Surface Science*, Vol. 158, No. 1–2, 2000, pp. 75–80, doi: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00582-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00582-6).
 25. T. Hoshikawa, M. Yamada, R. Kikuchi, and K. Eguchi, "Impedance analysis of internal resistance affecting the photoelectrochemical performance of dye-sensitized solar cells", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 152, No. 2, 2005, pp. E68, doi: <https://doi.org/10.1149/1.1849776>.
 26. R. Kottayi, P. Panneerselvam, N. Singh, V. Murugadoss,

R. Sittaramane, and S. Angaiah, "Influence of a bifunctional linker on the loading of $\text{Cu}_2\text{AgInS}_4$ QDs onto porous TiO_2 NFs to use as an efficient photoanode to boost the

photoconversion efficiency of QDSCs", *New Journal of Chemistry*, Vol. 44, No. 30, 2020, pp. 13148–13156, doi: <https://doi.org/10.1039/D0NJ01699C>.