

Cr Katkılı ZnS Kuantum Noktalarının Karakterizasyonu ve Fotovoltaik Özelliklerinin İncelenmesi

Sabit HOROZ¹

ÖZET: Saf ve Cr katkılı ZnS kuantum nokta (QD) 'larının yapısal, optiksel, manyetiksel ve fotovoltaik özellikleri oda sıcaklığında incelendi. Saf ve Cr katkılı ZnS QD'ler içerisinde herhangi bir karışık faz bulunmadığı ve QD'lerin kübik yapıya sahip olduğu X-ışını kırınımı analizi ile doğrulandı. UV-visible absorpsiyon spektrumu ile Cr katkılı QD'lere ait dalga boylarının saf ZnS QD'lere nazaran mavi kayma gösterdiği gözlemlendi. Baska bir deyişle, ZnS QD'lerin yasak enerji aralığı Cr ile katkılıandığında artış gösterdiği tespit edildi. Manyetik histerezis ölçümleri ile, Cr katkılı ZnS QD'lerin, süperparamanyetik davranış sergiledikleri gösterildi. Ayrıca, Saf ve Cr katkılı ZnS QD'lerin fotovoltaik özellikleri uyarılmış foton dönüşüm verimi (IPCE) ölçümleri ile incelendi. Elde edilen sonuçlar, Cr katkılı ZnS QD'lerin güneş pillerinin performansını artırmak için duyarlaştırıcı olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Cr katkılı ZnS, fotovoltaik, karakterizasyon, kuantum noktaları

Characterization and Photovoltaic Properties of Cr-doped ZnS Quantum Dots

ABSTRACT: The structural, optical, magnetic and photovoltaic properties of pure and Cr doped ZnS quantum dots (QD) were investigated at room temperature. It was confirmed by X-ray diffraction analysis that there are no mixed phases in the pure and Cr doped ZnS QDs and that the QDs have a cubic structure. It was observed that the wavelengths of the Cr-doped QDs show a blue shift compared to pure ZnS QDs with the UV-visible absorption spectrum. In other words, the bandgap of ZnS QDs indicated an increase when it was doped with Cr. With magnetic hysteresis measurements, Cr-doped ZnS QDs were shown to exhibit superparamagnetic behavior at room temperature. In addition, the photovoltaic properties of pure and Cr doped ZnS QDs were investigated by incident photon-to-current efficiency (IPCE) measurements. The results show that Cr-doped ZnS QDs can be used as sensitizers to improve the performance of solar cells.

Keywords: Characterization, Cr-doped ZnS, photovoltaic, quantum dots

¹ Sabit HOROZ (0000-0002-3238-8789), Siirt Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Siirt, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Sabit HOROZ, sabithoroz@siirt.edu.tr

GİRİŞ

Kuantum noktaları (QD'ler), elektronik ve opto elektronik alanlarındaki uygulamalar için büyük bir potansiyele sahiptir (Dabbousi et al., 1997). Boyutları Bohr yarıçapından küçük veya eşit olduğunda QD' ler özel kimyasal ve fiziksel özellik gösterirler (Neeleswar et al., 2005). Bu durum, QD' lerin ayarlanabilir optiksel özelliklere sahip olmasına yol açar. Başka bir deyişle, optiksel özellikler QD' lerin boyutu ile ayarlanabilir ve bu da QD'lere fotovoltaik güneş pillerinde duyarlaştırıcı olarak işlevsellik kazandırır (Sambur et al., 2010; Ruhle et al., 2010).

Geçtiğimiz on yıllar boyunca, II-VI yarı iletken QD' lerin hazırlanması ve karakterizasyonu alanındaki gelişmeler, yeni malzemeler imal etme olanağı sağlamıştır. ZnS, daha iyi kimyasal kararlılığı ve çevre dostu olması nedeniyle, opto elektronik ve enerji uygulamaları için önemli bir fosfor olarak yaygın şekilde çalışılan yarıiletkenidir (Soo et al., 1994; Alivisatos, 1996; Wang et al., 2010).

Katkılı yarı iletken QD' ler, araştırma için yeni fırsatlar yaratılan yeni bir lüminesans malzeme sınıfıdır (Yang et al., 2005; Peng et al., 2005). Alternatif olarak, uyarılan elektronlar için bant aralığında tuzakları ve ayrık enerji durumlarını tanıtmak için en çok kullanılan yöntemlerden biri olan katkılama, yarı iletken QD' lerin elektriksel ve optiksel özelliklerini etkiler (Santra and Kamat, 2012). Mangan (Mn), krom (Cr), demir (Fe) gibi elementler katkı malzemesi olarak kullanılmıştır (Wang et al., 2015; Pazhanivelu et al., 2016; Srivastava et al., 2011). Katkılı yarı iletkenlerin optiksel özelliklerini inceleyen ilk çalışmalardan bir tanesi Bhargava et al. tarafından yapılmıştır (Bhargava et al., 1994). Yaptıkları çalışmada, katkılama dolay ZnS QD' lerin yüksek bir kuantum verimliliğine sahip olduğunu göstermişlerdir. Daha önceki çalışmamızda (Horoz et al., 2015) ZnS' ye ait band aralığında katkılama dolay oluşacak uzun ömürlü orta bant aralıklı durumlar, kuantum nokta tabanlı güneş pilleri uygulamaları için ZnS emilim spektrumunu arttırmak için önemli bir fırsat oluşturduğu rapor edilmiştir.

Katkılama işlemi QD' lerin optiksel özelliğini değiştirdiği gibi manyetik özellikleri de etkilemektedir. Seyreltilmiş manyetik yarı iletkenler (DMS) olarak bilinen bu malzemeler spintronik cihazlarda kullanılmaktadır (Pearson et al., 2003). Katkı malzemesi olarak kullanılan elementler, manyetik olmayan ana örgü içinde rasgele dağılan yerel manyetik momentler

sağlayabilir ve exchange etkileşimi ile birbirleriyle çiftleşirler (Ren et al., 2007; Lakshmi et al., 2008; Kumar et al., 2011).

Uygulamaya bakıldığında, saf ve katkılı II-VI yarı iletken QD'ler, kuantum nokta tabanlı güneş pilleri (QDSSC) uygulamalarında sensitizörler olarak yaygın şekilde kullanılırken, katkılı ZnS QD'lerin fotovoltaik uygulamaları hakkında sınırlı sayıda çalışma mevcuttur (Rao et al., 2015). Bir önceki çalışmamızda, Mn, Eu ve Fe katkılı ZnS QD'ler kimyasal çöktürme yöntemi ile elde edilmiş ve bu malzemelerin kuantum nokta tabanlı güneş pillerinin verimliliği artıran duyarlaştırıcılar olarak kullanılabileceği rapor edilmiştir (Horoz et al., 2015; Horoz et al., 2016; Horoz and Sahin, 2017). Yapılan literatür çalışmalarında, Cr katkılı ZnS QD'lerin fotovoltaik özellikleriyle ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

QD'ler, birkaç iyi bilinen tekniklerle sentezlenebilir. Bunlardan bazıları; spin kaplama (Lin et al., 2002), hidrotermal (So et al., 2011), fiziksel / termal buharlaştırma (Pan et al., 2005; Yuet al., 2006), darbeli lazer depolama (Horoz et al., 2012), kimyasal çöktürme (Kripal et al., 2010), kimyasal banyo depolama (Lazos et al., 2008) ve SILAR (Santra and Kamat, 2012). Kimyasal çöktürme yöntemi, basitliği ve kolaylığı nedeniyle en uygun yöntemlerden biridir. Kimyasal çöktürme tekniği, düşük maliyetli bir yöntemdir ve basit ortam koşulları ve ucuz laboratuvar ekipmanları gerektirir. Birçok numune, kimyasal çöktürme yöntemiyle birkaç saat içinde hazırlanabilir.

Mevcut çalışmada, oda sıcaklığında kimyasal çöktürme yöntemi ile hazırlanan saf ve Cr katkılı ZnS QD'lerin sentezi rapor edildi. Bu çalışmada, Cr katkılı ZnS QD'lerin fotovoltaik özellikleri ilk defa incelendi. Buna ek olarak, sentezlenen QD'lerin yapısal, optiksel ve manyetik özellikleri de çalışıldı.

MATERYAL VE YÖNTEM

Saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'ler oda sıcaklığında kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlendi. Çinko asetat di-hidratat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) çinko kaynağı, krom nitrat ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) krom kaynağı ve sodyum sülfür (Na_2S) ise sülfür kaynağı olarak kullanıldı. Tipik çöktürme yöntemi ile saf ZnS QD'ler elde etmek için; 0.5 M $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve 0.5 M Na_2S , 80 ml saf su içeren temiz iki beherde çözdürüldü. Daha sonra bu iki çözelti üçüncü bir beherde transfer edilerek homojen bir yapı elde edilebilmesi için belli bir süre

karıştırıldı. Karıştırma işlemi durdurularak elde edilen çözeltinin dibe çökmesi beklenildi. Çöken örnek filtre kağıdı yardımıyla çözücünden uzaklaştırıldı. Daha sonra elde edilen örnek bir kaç defa saf su ve etil alkol ile yıkanarak istenilmeyen bileşenler uzaklaştırıldı. Yıkama işleminden sonra, ıslak olan çökelek 10 saat boyunca 120 °C sıcaklıkta etüv'de ısıtılarak kurutuldu. Kuruyan ZnS örneği havanda öğütülerek ZnS QD'ler elde edildi.

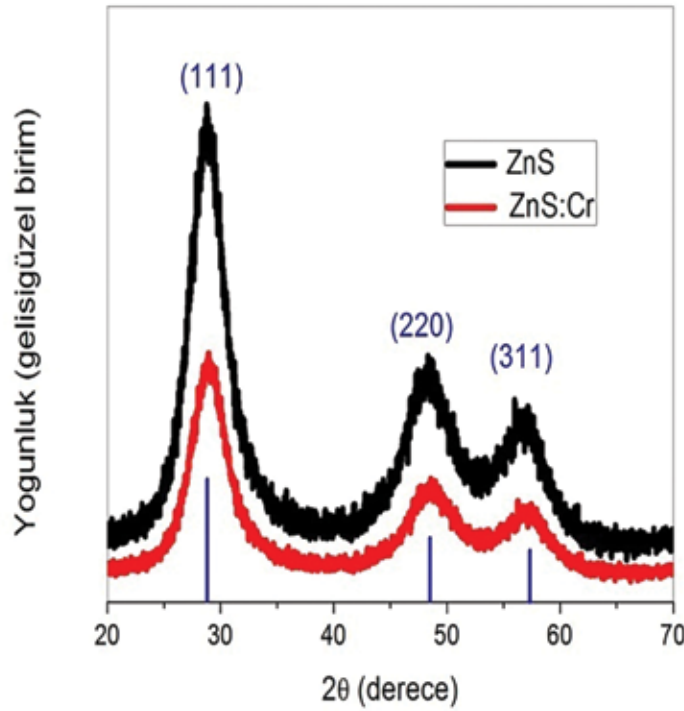
Cr katkılı ZnS QD'lerin kimyasal çöktürme tekniği ile sentezlenmesi için 0.5 M Zn (CH₃COO)₂·2H₂O sulu çözeltisinin üzerine 0.015 M Cr (NO₃)₃·9H₂O eklenerek yukarıda bahsedilen işlemler tekrarlandı.

Sentezlenen saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'lerin yapısal, optiksel, manyetik ve fotovoltaik özellikleri sırasıyla; x-ışını kırınımı (XRD; Rigaku x-ışını kırınım

ölçeri (λ = 154.059 pm), ultraviyole- görünür bölge (UV-Vis; a Perkin-Elmer Lambda 2), manyetik alan (H) vs manyetizasyon (M) (fiziksel özellik ölçüm sistemi (PPMS)) ve uyarılmış foton dönüşüm verimi (IPCE; PCE-S20, 150 W Xe lamba ve monokromatörden oluşan monokromatik bir ışık kaynağı) ölçümleri ile incelendi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'lere ait XRD desenleri şekil 1'de gösterilmektedir. 2θ değerlerindeki üç geniş tepe noktası, ZnS'nin kübik fazının (111), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık gelmektedir (JCPD No: 65-9585). İstenmeyen Cr bileşikleri veya safsızlık fazı gibi fazlardan kırınım zirveleri gözlenmediğinden Cr iyonlarının ZnS örgüsü içinde ikamet ettiği teyit edildi.



Şekil 1. Saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'lere ait XRD desenleri.

Saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'ler için örgü sabiti (a), denklem 1'de verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + l^2 + k^2} \quad (1)$$

Burada; λ: XRD cihazına ait dalga boyu, θ: Bragg açısı, (hkl): kristal düzlemin Miller indeksidir. Çizelge

1, saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'lerin (111) düzlemi için tepe konumu ve örgü sabitini göstermektedir.

Çizelge 1. ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'ler için örgü sabitinin tayini.

Örnekler (QD'ler)	Düzlem	2θ' daki tepe noktası (derece)	Örgü sabiti (α) (Å)	Boyut (nm)
Saf ZnS	(111)	28.7	5.33	2.68
Cr katkılı ZnS	(111)	28.9	5.29	2.67

Çizelge 1'den görülebileceği gibi, saf ZnS QD'lere kıyasla, Cr katkılı ZnS QD'lerin (111) düzlemine karşılık gelen kırılma piki biraz yüksek açığa doğru kaymaktadır. Bu sonuç, Cr³⁺ iyonlarının Zn²⁺ iyonlarının yerini aldığını ve bunun sonucunda da örgü sabitlerinin azaldığını düşündürmektedir. Saf

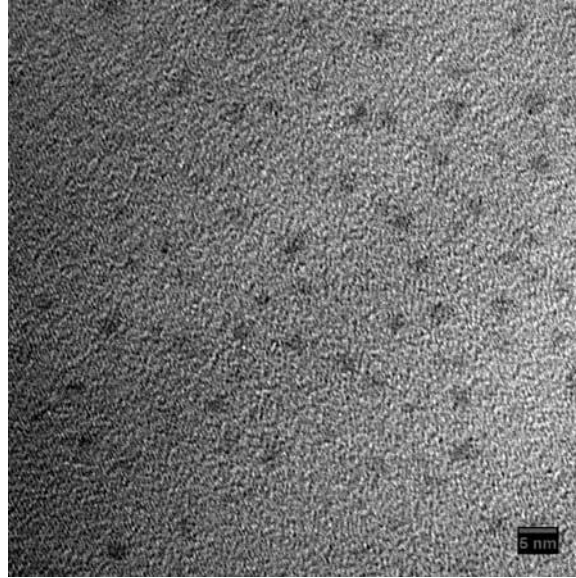
ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'lere ait tüm geniş kırınım tepeleri, QD boyutlarının daha küçük olduğunu göstermektedir. QD'lerin ortalama parçacık boyutları, Denklem 2'de verilen Scherrer formülüyle nispeten güçlü (111), (220) ve (311) kırınımının pik genişliklerinden hesaplandı.

$$t = 0.9 \lambda / (\beta \cos\theta) \quad (2)$$

Burada t: QD'lerin ortalama boyutu, λ: x-ışınının dalga boyu, β: radyan olarak yarı yükseklikteki tam genişliği (FWHM) ve θ: Bragg'ın difraksiyon açısıdır. XRD pik genişliğinden bulunan saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'lerin boyutları Çizelge 1 verilmektedir. Reddy et al. (Reddy et al., 2011) yaptığı çalışma ile tutarlı olan bu sonuç, parçacık boyutundaki azalmanın, boyut etkisi

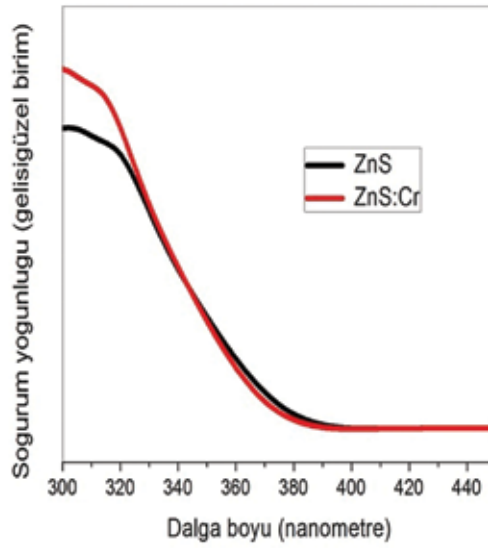
nedeniyle QD'lere ait XRD zirvelerinin β'daki artışından açıkça ortaya çıktığını göstermektedir.

Boyut analizini yapmanın başka bir yolu, sentezlenen Cr katkılı ZnS QD'lere ait geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü almaktır. Şekil 2' de bu mikroskop yardımıyla elde edilen görüntü gösterilmektedir.

**Şekil 2.** Cr katkılı ZnS QD'lere ait geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü.

Şekilden de görüldüğü gibi Cr katkılı ZnS QD'lerin ortalama boyutları 3 nm civarındadır. Bu ortalama değer, XRD sonuçları baz alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen boyut değeri ile örtüşmektedir. Ayrıca, TEM görüntüsü, sentezlenen Cr katkılı ZnS

örneğin QD boyutunda olduğunun bir göstergesidir. Yarı iletken band aralığını değiştiren katkılamadan dolayı kristal kusurları oluşabilir. Şekil 3, 300-450 nm dalga boyu aralığında saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'lerin optik absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 3. Saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'lerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

Parçacık boyutu ve yapısındaki kusurlar numunelerin sogurumunu değiştirebilir. UV-Vis absorpsiyon spektrumu, Cr katkılı ZnS QD'lerin, ZnS'ye kıyasla daha yüksek enerjiye kaydığını göstermektedir. Absorpsiyon kenarının, ZnS'ye Cr katkılı olduğu için

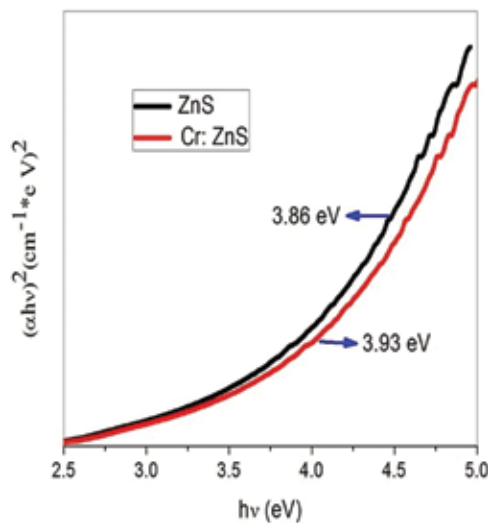
Kristal boyutundan kaynaklanabilecek bant aralığının arttığı anlamına gelen daha kısa dalga boylarına (mavi kayma) doğru kayması gözlemlendi.

Denklem 3 (Tauc eştliği) QD'lerin enerji band aralığını (E_g) hesaplamak için kullanıldı.

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

Burada α : absorpsiyon katsayısı, $n = 1/2$ veya 2 sırasıyla doğrudan veya dolaylı izin verilen geçiş için, C: ilgili geçişler için karakteristik parametre, $h\nu$: foton

enerjisi ve E_g : enerji band aralığıdır. Saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'ler için $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ ait çizimler Şekil 4'te gösterilmektedir.



Şekil 4. Saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD 'lerin optik bant aralığının, $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ verilerinin kullanılarak belirlenmesi.

ZnS QD'ler, Cr katkılanmasından dolayı artan geniş bir bant aralığına (3.93 eV) sahip olduğu gözlemlendi. Absorpsiyon kenarındaki mavi kayma, numunedeki eksitonların kuantum kısıtlanmasından kaynaklanmaktadır, bu da bireysel QD'lerin daha ayrı bir

enerji spektrumuna sahip olmalarına neden olmaktadır. Eşitlik 4' te verilen Brus (Brus, 1956) denklemi kullanılarak saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'lerin parçacık boyutları hesaplandı.

$$E_{QDs} = E_{gap} + \frac{h^2}{8r^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (4)$$

Burada,, ölçümler sonucu elde edilen kuantum noktalarına band boşluğu değeri, h, Plank sabiti, ve sırasıyla elektron ve boşluğun etkin kütleleri, r ise sen-

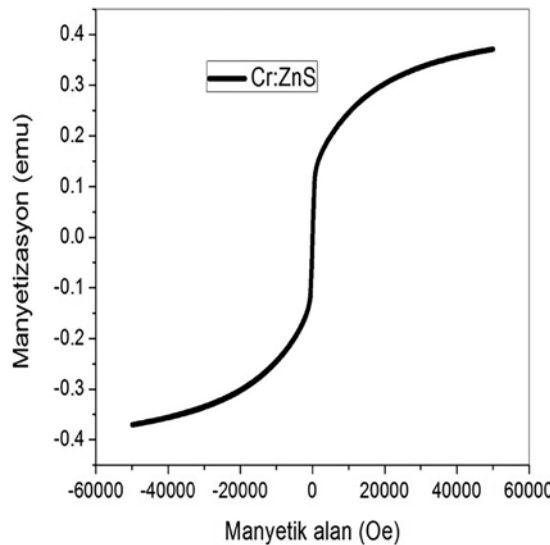
tezlenen örneklerin nanometer cinsinden boyutudur. Çizelge 2, elde edilen bant aralığını ve numuneler için hesaplanan boyutları göstermektedir.

Çizelge 2. Saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'ler için elde edilen bant aralığı ve hesaplanan boyutlar.

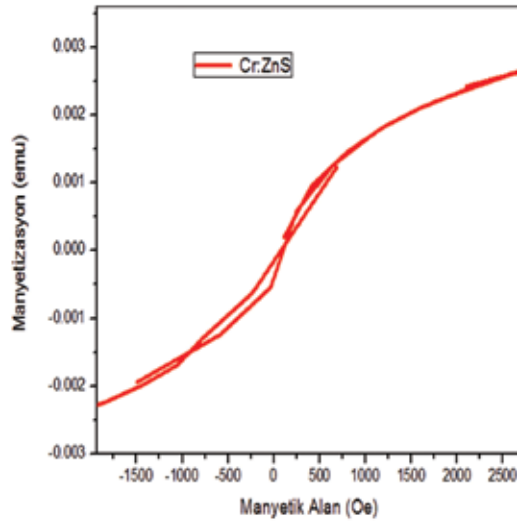
Örnekler (QD'ler)	Bant aralığı (eV)	Parçacık boyutu (nm)
Saf ZnS	3.86	2.33
Cr katkılı ZnS	3.93	2.28

Çizelge 2'den de açıkça görüldüğü gibi Cr katkılanması ZnS QD'lerin boyutunu azaltmakta ve bu durum, bant aralığı değerindeki artış ile ilgilidir. Bunun nedeni ZnS bulk üzerindeki kuantum sınırlandırma etkisine bağlıdır. Kuantum sınırlandırmanın kirlilik üzerindeki etkisi ana kristalin boyutuna bağlıdır. Saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'lerin boyutları için elde edilen veriler, XRD analiz sonuçları kullanılarak elde edilen boyut değerleri ile uyum içindedir.

Cr, özellikle zengin elektron kabuğu yapılarına sahip önemli bir geçiş metali elementi ve iyonik yarıçapı (64 Å), Zn²⁺ (72Å) iyonik yarıçapından küçüktür, bu da Cr³⁺ nın ZnS kristal örgüsüne kolaylıkla girebileceğini ve örgüde Zn²⁺ yerine ikamet edebileceğini göstermektedir (Xie, 2010). Şekil 5 ve şekil 6 sırasıyla, Cr katkılı ZnS QD'ler için yüksek ve düşük manyetik alan aralığındaki manyetizasyon (M) –manyetik alan (H) eğrisini göstermektedir.



Şekil 5. Cr katkılı ZnS QD'ler için yüksek manyetik alan aralığındaki manyetizasyon (M) vs manyetik alan (H) eğrisi.



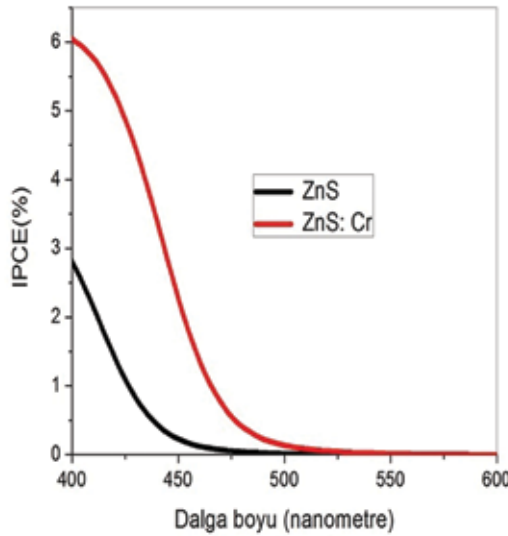
Şekil 6. Cr katkılı ZnS QD'ler için düşük manyetik alan aralığındaki manyetizasyon (M) vs manyetik alan (H) eğrisi.

Bir önceki çalışmamızda (Horoz, 2017), saf ZnS QD'lerin diamanyetik davranış sergiledikleri belirtilmişti. Fakat Şekil 6'da gösterildiği gibi düşük manyetik alan aralığında Cr katkılı ZnS QD'ler, bir pozitif manyetizasyona tepki vermektedir.

Sentezlenen örneğin eşlenmemiş d-elektronlarına sahip olması nedeniyle, ana ZnS örgüsüne ait elektron/delik ile sp-d veya d-d exchange etkileşimleri taşıyıcı-

lar tarafından görülebilir. Böylece elde edilen sonuç, Cr katkılı ZnS QD'lerin düşük sıcaklıkta süperparamanyetik bir hal aldığını göstermektedir.

Uyarılmış foton dönüşüm verimi (IPCE) ölçümleri ile üretilen örneklerin fotovoltaik özellikleri incelenebilir. Şekil 7, saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'ler için farklı ışık dalga boylarında IPCE spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 7. Saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'lere ait IPCE spektrumlarının karşılaştırılması.

İki önemli gözlem not edilmelidir. Bunlardan bir tanesi; küçük tanecik boyutuna sahip QD'lerin daha iyi IPCE verimliliğine sahip olmasıdır. 400 nm'de gözlenen IPCE verimliliği Cr katkılı ZnS QD'ler için % 6 iken saf ZnS QD'ler için bu değer yaklaşık % 3'tür. İkinci gözlem ise Cr katkılı ZnS QD'lerin ZnS kıyasla

daha geniş spektrumlu yanıt aralığına sahip olmasıdır. Li et al. Mn^{2+} : CdS QD'ler için benzer bir sonuç elde etmişlerdir (Li et al., 2014). Onlar Mn katkı maddesinin, QD'lerin spektral tepkisini arttırdığını bildirmişlerdir. Böylece dış devrelere daha fazla elektron aktarılır ve karanlık akımın oluşumu da engellenmiş olur.

SONUÇ

Saf ZnS ve Cr katkılı ZnS QD'ler başarılı bir şekilde kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlendi. Sentezlenen QD'lerin yapısal özellikleri XRD ölçümleri incelenmiş olup numunelerin kübik yapıya sahip olduğu tespit edildi. Elde edilen XRD verileri kullanılarak Cr katkılı ZnS QD'lerin (2.67 nm) saf ZnS QD'lere (2.68 nm) kıyasla daha küçük boyuta sahip olduğu bulundu. Üretilen QD'lerin optiksel özellikleri UV-Vis spektroskopisi kullanılarak inceledir. Bu ölçümler ışığında saf ZnS QD'lerin bant aralığı 3.86 eV olarak tespit edilirken Cr katkılı ZnS QD'lerin bant aralığı 3.93 eV olarak bulundu. Bunun altında yatan sebep ise bulk ZnS üzerinde ki kuantum sınırlandırma etkisi ile açıklanabilir.

Elde edilen bant aralıkları kullanılarak QD'lerin boyutları hesaplanmış ve bulunan sonuçların XRD sonuçları ile örtüştüğü gözlemlendi. Cr katkılı ZnS QD'lerin manyetik özellikleri, manyetizasyon (M) vs manyetik alan (H) ölçümü yapılarak incelendi. M-H eğrisi kullanılarak, Cr katkılı ZnS QD'lerin süperparamanyetik bir davranış sergilediği tespit edildi. Son olarak, uyarılmış foton dönüşüm verimi (IPCE) ölçümleri yapılarak QD'lerin fotovoltaiik özellikleri incelendi. Saf ZnS QD'ler % 3 verim sağlarken, bu değer Cr katkılı ZnS QD'ler için % 6 olarak bulundu. Verimlilikte yaklaşık olarak %100 lük bir artış gözlemlendi. Böylece, Cr katkılanması, ZnS QD'lere ait verimliliğinin artırılmasında önemli bir rol oynamaktadır.

KAYNAKLAR

- Alivisatos AP, 1996. Semiconductor clusters nanocrystals and quantum dots. *Science* 271: 933-937.
- Bhargava RN, Gallagher D, Hong X, Nurmikko A, 1994. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS. *Physical Review Letters* 72:416.
- Brus L. 1956. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. *J. Phys. Chem.* 90: 2555-2560.
- Dabbousi SO, Viejo JR, Mikulec FV, Heine JR, Mattousi H, Ober R, Jensen KF, Bawendi MG, 1997. (CdSe) ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. *Journal of Physical Chemistry* 101: 9463-9475.
- Horoz S, 2017. Effect of Eu²⁺ doping on structural, optical, magnetic and photovoltaic properties of ZnS quantum dots. *Superlattices and Microstructures* 2017: 1-7.
- Horoz S, Dai Q, Maloney FS, Yakami BR, Pikal JM, Zhang X, Wang J, Wang W, Tang J, 2015. Absorption induced by Mn-doping of ZnS for improved sensitized quantum dot solar cells. *Physical Review Applied*. 3:024011.
- Horoz S, Liu L, Dai Q, Yakami BR, Pikal JM, Wang W, Tang J, 2012. CdSe quantum dots synthesized by laser ablation in water and their photovoltaic applications. *Appl. Phys. Lett.* 101: 223902.
- Horoz S, Sahin O, 2017. Investigations of structural, optical, and photovoltaic properties of Fe-alloyed ZnS quantum dots. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 28: 9559-9565.
- Horoz S, Yakami BR, Poudyal U, Pikal JM, Wang W, Tang J, 2016. Controlled synthesis of Eu²⁺ and Eu³⁺ doped ZnS quantum dots and their photovoltaic and magnetic properties. *AIP Advanced*. 6:045119.
- Kripal R, Gupta AK, Mishta SK, Srivastava K, Pandey AC, Prakash SG, 2010. Photoluminescence and photoconductivity of ZnS: Mn²⁺ nanoparticles synthesized via co-precipitation method. *Spectrochimica Acta Part A*. 76: 523-530.
- Kumar S, Kumar S, Verma NK, Chakarvarti SK, 2011. Room temperature ferromagnetic behavior of Eu doped Cd_{1-x}Zn_xS nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 22:523-526.
- Lakshmi PVB, Raj KS, Ramahandran K, 2008. Synthesis and characterization of nano ZnS doped with Mn. *Crystal and Research Technology* 44:153-158.
- Lazos CG, Rosendo E, Juarez H, Salgado GG, Diaz T, Falfan MR, Olivia AI, Quintana P, Aguilar DH, Cauich W, 2008. Hexagonal Phase of CdS Thin Films Obtained by Oscillating Chemical Bath. *Journal of the Electrochemical Society* 155, 158-162.
- Li T, Zhou X, Zhou H, 2014. Effect of Mn Doping on Properties of CdS Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *Int. J. Photoenergy*. 2014: 569763.
- Lin CF, Liang EZ, Shih SM, Su WF, 2002. CdS Nanoparticle Light-Emitting Diode on Si. In *Symposium on Integrated Optoelectronic Devices; International Society for Optics and Photonics*. 102.
- Neeleswar S, Chen CL, Tsai CB, Chen YY, 2005, 2005. Size-dependent properties of CdSe quantum dots. *Physical Review B* 71: 201307.
- Pazhanivelu V, Selvadurai APB, Zhao Y, Thiagarajan R, Murugraj R, 2016. Room temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnO:Co nanoparticles by co-precipitation method. *Physics B: Condensed Matter*. 481: 91-96.
- Pearton SJ, Abernathy CR, Overberg ME, Thaler GT, Norton DP, 2003. Wide band gap ferromagnetic semiconductor and oxides. *Journal of Applied Physics* 93:1.
- Peng WQ, Qu SC, Cong GW, Wang ZG, 2005. Optical and magnetic properties of ZnS nanoparticles doped with Mn²⁺. *Journal of Crystal Growth* 282: 179-185.
- Rao SS, Durga IK, Varma CVT, Punnoose D, Kim SK, Kim HJ, 2015. Enhance the performance of quantum dot-sensitized solar cell by manganese-doped ZnS films as a passivation layer. *Organic Electronics*. 26: 200-207.

- Ren G, Lin Z, Wang C, Liu W, Zhang J, Huang F, Liang J, 2007. Relationship between the coprecipitation mechanism doping structure and physical properties of Zn_{1-x}CoxS nanocrystallites. *Nanotechnology* 18: 035705.
- Ruhle S, Shalom M, Zaban A, 2010. Quantum –dot-sensitized solar cells. *Chem Physical Chemistry* 11: 2290-2304.
- Sambur JB, Novet T, Parkinson BA, 2010. Multiple exciton collection in sensitized photovoltaic system. *Science* 63: 63-66.
- Santra PK, Kamat PV, 2012. Mn-Doped Quantum Dot Sensitized Solar Cells: A Strategy to Boost Efficiency over 5%. *Journal of American Chemical Society* 134: 2508-2511
- So WW, Jang JS, Rhee YW, Kim KJ, Moon SJ, 2001. Preparation of nanosized crystalline CdS particles by the hydrothermal treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*. 237: 136–141.
- Pan A, Yang H, Liu R, Yu R, Zou B, Wang Z, 2005. Color-Tunable Photoluminescence of Alloyed CdS x Se_{1-x} Nanobelts. *Journal of the American Chemical Society*. 127: 15692-15693.
- Soo YS, Ming ZH, Huang, SW, Kao YH, Bhargava RN, Gallagher D, 1994. Local structures around Mn luminescent centers in Mn-doped nanocrystals of ZnS. *Physical Review B* 50: 7602
- Srivastava P, Kumar P, Singh K, 2011. Room temperature ferromagnetism in magiz sized Cr doped CdS diluted magnetic semiconducting quantum dots. *Journal of Nanoparticles Research*. 13:5077-5085.
- Wang L, Xu, X, Yuan X, 2010. Preparation and photoluminescent properties of doped nanoparticles of ZnS by solid-state reaction. *Journal of Luminescence* 130: 137-140.
- Wang Q, Liu X, Wei X, Dai J, Li W, 2015. Ferromagnetic property of Co and Ni doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*. 2015: 371582.
- Xie J, 2010. First-principles study on the magnetism in ZnS-based diluted magnetic semiconductors. *J. Magn. Magn. Mater.* 322: 37-41.
- Yang H, Santra, S, Holloway P, 2005. Syntheses and applications of Mn-doped II-VI semiconductor nanocrystals. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5: 1364-1375.
- Yu LM, Zhu CC, Fan XH, Qi LJ, Yan W, 2006. CdS/SiO₂ nanowire arrays and CdS nanobelt synthesized by thermal evaporation. *Journal of Zhejiang University Science A*. 7: 1956-1960.