

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเอกไซโทนิค (Excitonic Solar Cells)

พิพัฒน์ เรือนคำ¹

ในสภาพสังคมปัจจุบัน ที่มีความต้องการใช้พลังงานเป็นจำนวนมาก และจำเป็นต้องหาแหล่งพลังงานเพิ่ม ที่สะอาดไม่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม เซลล์แสงอาทิตย์เป็นคำตอบหนึ่งสำหรับปัญหานี้ เซลล์แสงอาทิตย์ทำหน้าที่แปลงพลังงานจากแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยใช้สารกึ่งตัวนำชนิดต่าง ๆ เทคโนโลยีเซลล์แสงอาทิตย์ได้รับการพัฒนามาหลายทศวรรษ ตั้งแต่เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอน (Si-based solar cells) เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง (Thin film solar cells) จนมาถึง เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดอุบัติใหม่ (Emerging solar cells) ซึ่งเซลล์แสงอาทิตย์เหล่านี้มีหลักการดำเนินงานพื้นฐานมาจากรอยต่อชนิดพีเอ็น ($p-n$ junction) แต่ใช้สารกึ่งตัวนำและโครงสร้างของอุปกรณ์ที่แตกต่างกันด้วยความแตกต่างนี้ ทำให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า ต้นทุนการผลิต สมบัติการโค้งงอ น้ำหนัก และเวลาคุ้มทุนแตกต่างกันไปด้วย ในบทความนี้ เป็นการแนะนำและอธิบายสมบัติของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดอุบัติใหม่ ที่ใช้จำเป็นต้องมีการแยกคู่ของอิเล็กตรอน-โฮล หรือ เอกซิตอน (Exciton) ออกเป็นประจุไฟฟ้าอิสระ ซึ่งมีหลักการดำเนินงานแตกต่างไปจากเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้หลักการดำเนินงานแบบรอยต่อพีเอ็นเล็กน้อย เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ถูกเรียกว่า “เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเอกไซโทนิค” หรือ “Excitonic solar cells”

เอกซิตอน คือ อะไร...?

เอกซิตอน เป็นอนุภาคเสมือน (Quasi-particles) ที่มีการดึงดูดแบบคู่มุม ระหว่างอิเล็กตรอนในแถบคอนดักชัน (Conduction band) กับ โฮล (Hole) ในแถบวาเลนซ์ (Valence band) หรือ ระหว่างอิเล็กตรอนในออร์บิทัลของโมเลกุลที่มีพลังงานต่ำที่สุด (LUMO หรือ Lowest unoccupied molecular orbital) กับโฮลในออร์บิทัลของโมเลกุลที่มีพลังงานสูงที่สุด

(HOMO หรือ Highest occupied molecular orbital) ซึ่งเอกซิตอนสามารถสร้างได้จากการดึงดูดของอิเล็กตรอนอิสระกับ โฮลอิสระ หรือ จากการกระตุ้นด้วยแสง (Photoexcitation) โดยตรง [1] ซึ่งในการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ จะเป็นการกระตุ้นด้วยแสง โดยใช้ประจุไฟฟ้าในการรับพลังงานแสง การกระตุ้นด้วยแสงเริ่มต้นด้วยการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ แล้วกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากแถบวาเลนซ์ (หรือ HOMO) ไปยังแถบคอนดักชัน (หรือ LUMO) โดยเกิดโฮลที่แถบวาเลนซ์ (หรือ HOMO) หากการดึงดูดแบบคู่มุมของประจุทั้งสองมีพลังงานมากกว่าพลังงานความร้อนที่อุณหภูมิห้อง จะทำให้ประจุไฟฟ้าไม่สามารถแยกออกเป็นอิสระจากกันได้ เกิดเป็นเอกซิตอน การเกิดเอกซิตอน นี้พบใน สารที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) ต่ำ หรือสารที่มีขนาดของอนุภาคในระดับนาโนเมตร (เล็กกว่าเส้นผมประมาณ 100 ถึง 1000 เท่า) ซึ่งมักเป็นพวกโมเลกุลและสารประเภทไฮบริดทั้งหลาย [2] แต่ในทางตรงกันข้าม หากสารกึ่งตัวนำมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ทำให้ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของเอกซิตอนน้อยกว่าพลังงานความร้อนที่อุณหภูมิห้อง จึงมีพลังงานมากพอสำหรับแยกประจุออกจากกัน ส่วนการกระตุ้นด้วยแสงจะแยกเอกซิตอนทำให้เกิดการสร้างประจุไฟฟ้าอิสระได้โดยตรง ปรากฏการณ์นี้มักพบในสารกึ่งตัวนำชนิดสารอินทรีย์

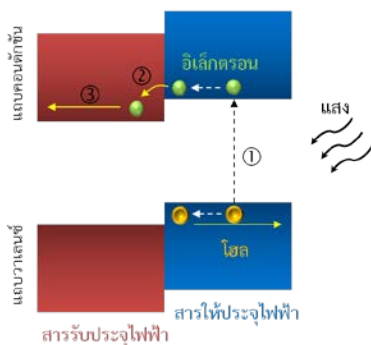
ความแตกต่างกับเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้รอยต่อพีเอ็น

เซลล์แสงอาทิตย์สามารถถูกจำแนกออกเป็น 2 ชนิดคร่าวๆ ตามหลักการดำเนินงาน คือ 1. เซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้หลักการของรอยต่อพีเอ็น และ 2. เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเอกไซโทนิค [3] สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดที่ใช้รอยต่อพีเอ็นนั้น การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ จะทำให้เกิดการสร้างประจุไฟฟ้าอิสระได้โดยตรง เนื่องจากใช้สารกึ่งตัวนำประเภทสารอินทรีย์เป็นส่วน

¹ผู้ช่วยศาสตราจารย์(ดร.) ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

ใหญ่ เช่น ซิลิกอน (Si) แกลเลียมอาเซไนด์ (GaAs) เป็นต้น ซึ่งประจุไฟฟ้าจะถูกขับเคลื่อนโดยสนามไฟฟ้าภายใน (Built-in electric field) ให้เดินทางไปตามทิศทางที่ต้องการ ทำให้เกิดเป็นกระแสไฟฟ้าแล้วนำมาใช้เป็นพลังงาน แต่ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเอกโซโทนิกนั้น ใช้สารอินทรีย์ หรือ โมเลกุล เป็นส่วนใหญ่ ทำให้การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำสร้างเอกซิตอนขึ้น และเอกซิตอนนี้จำเป็นจะต้องถูกแยกออกให้เป็นประจุไฟฟ้าอิสระ เพื่อนำไปใช้งานต่อไป ซึ่งพลังงานที่ใช้จะต้องมากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของเอกซิตอน

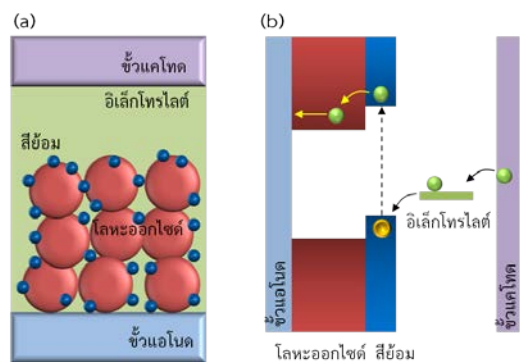
ในการสร้างประจุไฟฟ้าอิสระจากเอกซิตอนนั้น เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเอกโซโทนิก จำเป็นต้องใช้สารกึ่งตัวนำอย่างน้อย 2 ชนิด โดยมี สารหนึ่งทำหน้าที่รับแสงและสร้างเอกซิตอน (Photo absorber) ส่วนสารอีกชนิดหนึ่งทำหน้าที่ในการรับประจุไฟฟ้าจากสารชนิดแรก (หรือเรียกว่า Acceptor) โดยมีเงื่อนไขคือระดับพลังงานของสารทั้ง 2 จะต้องเหมาะสมต่อการแยกเอกซิตอนให้เป็นอิสระ และเหมาะสมต่อการดูดกลืนแสงในช่วงกว้าง ดังนั้น จึงสามารถสรุปหลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ได้ 3 ขั้นตอน (ดัง รูปที่ 1) ดังนี้คือ (1) การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ (2) การแยกเอกซิตอนออกเป็นประจุไฟฟ้าอิสระ และ (3) การเคลื่อนที่ของประจุไฟฟ้าเพื่อนำไปให้พลังงาน [4] โดยสมาชิกของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ประกอบไปด้วย เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (Dye-sensitized solar cells) แสงอาทิตย์ชนิดสารอินทรีย์ (Organic solar cells) และเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดควอนตัมดอท (Quantum dot solar cells)



รูปที่ 1 แสดงการทำงานทั่วไปของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเอกโซโทนิก คือ (1) การดูดกลืนแสง ทำให้เกิดเอกซิตอน (2) การแยกเอกซิตอนที่ผิวรอยต่อ และ (3) การเคลื่อนที่ของประจุเพื่อนำไปให้พลังงาน

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ใช้สีย้อม (Dye) ที่มีขนาดของโมเลกุลไม่ใหญ่มาก (เมื่อเทียบกับโพลีเมอร์) ในการรับแสงและให้ประจุไฟฟ้า และใช้สารกึ่งตัวนำชนิดโลหะออกไซด์ (Metal oxide) ในการรับประจุไฟฟ้าจากสีย้อมไวแสง โดยเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้มีส่วนประกอบและการจัดเรียงระดับพลังงานดังรูปที่ 2 โลหะออกไซด์ที่ใช้นี้มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ซึ่งเป็นผลให้พื้นที่ผิวสำหรับสีย้อมดูดเกาะได้มาก และเพิ่มจำนวนของสารสำหรับดูดกลืนแสงและให้ประจุไฟฟ้า เมื่อสีย้อมที่อยู่บนผิวของโลหะออกไซด์ดูดกลืนแสงแล้ว อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นให้ไปอยู่ในสถานะกระตุ้น (LUMO) แล้วส่งผ่านให้กับแถบคอนดักชันของโลหะออกไซด์ และไหลผ่านไปยังวงจรรภายนอกเพื่อให้เกิดพลังงาน ส่วนโมเลกุลของสีย้อมที่มีโฮลที่เหลืออยู่จะถูกทำให้เป็นกลางทางไฟฟ้า โดยสารอิเล็กโทรไลต์ที่นำอิเล็กตรอนจากขั้วแคโทด อิเล็กตรอนจากขั้วแคโทดนี้มาจากอิเล็กตรอนที่ให้พลังงานไฟฟ้ากับวงจรรภายนอกไปแล้ว [5]



รูปที่ 2 แสดง (a) องค์ประกอบ และ (b) ระดับพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

เอกซิตอนตอนที่สร้างขึ้นจากโมเลกุลของสีย้อมนั้น จะไม่มีการเคลื่อนที่ไปไกล เนื่องจากถูกสร้างขึ้นที่บริเวณผิวของโลหะออกไซด์ โดยการแยกเอกซิตอนออกเป็นประจุไฟฟ้าอิสระจะใช้ผลต่างระหว่างระดับพลังงาน LUMO ของสีย้อม กับ แถบคอนดักชันของโลหะออกไซด์ และเมื่อได้ประจุไฟฟ้าอิสระแล้ว ประจุไฟฟ้านี้จะถูกกักไม่ให้กลับมารวมกัน (Charge recombination) โดยใช้อิทธิพลของอิเล็กโทรไลต์ที่ล้อมรอบโลหะ

ออกไซด์เอาไว้ อิเล็กโทรไลต์ที่ซึมเข้าไปในรูพรุนของโลหะออกไซด์จะช่วยทำโลหะออกไซด์เป็นกลาง อีกทั้งยังช่วยลดไฟฟ้าสถิตของโลหะออกไซด์หลังรับอิเล็กตรอนและโฮลที่เหลืออยู่ในสีย้อม [5]

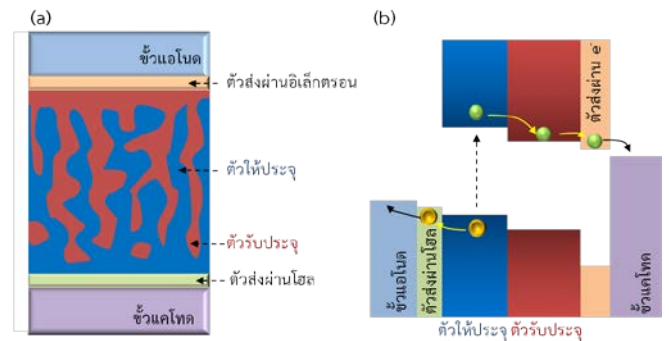
โลหะออกไซด์ที่นำมาใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงมักเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) หรือซิงก์ออกไซด์ (ZnO) เนื่องจากสารทั้งสองมีระดับพลังงานที่เหมาะสมต่อการรับประจุไฟฟ้า และมีโครงสร้างทางกายภาพที่สามารถทำให้เล็กอยู่ในระดับนาโนเมตรได้ อีกทั้งยังมีสมบัติทางไฟฟ้าที่เหมาะสม ส่วนสีย้อมที่นำมาใช้นั้น มักเป็นโมเลกุลที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านได้ง่าย รวมถึงต้องมีการดูดกลืนแสงในช่วงของแสงที่มองเห็นได้ (Visible light) และองค์ประกอบสำคัญสุดท้าย คือ อิเล็กโทรไลต์ที่มักเป็นสารละลายที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ทำให้มีการส่งผ่านประจุโดยการแพร่ของไอออน สารละลายที่มักนำมาใช้คือ สารละลายของไอโอดีน/ไตรไอโอดีน (I/I₃)

ในปัจจุบัน การวิจัยในระดับห้องปฏิบัติการของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานแสงเป็นไฟฟ้าสูงสุดอยู่ที่ 13% ซึ่งเป็นการค้นคว้าวิจัยของศาสตราจารย์ Michel Grätzel [6] ผู้ค้นพบเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมคนแรกในช่วงปี 1980 โดยได้สังเคราะห์สีย้อมไวแสงขึ้นมาใหม่โดยให้รหัสชื่อว่า SM315 ให้ทำงานร่วมกับไทเทเนียมไดออกไซด์และอิเล็กโทรไลต์ชนิด [Co(bpy)₃]^{2+/3+}

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสารอินทรีย์

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสารอินทรีย์ หรือในบางครั้งถูกเรียกว่า เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดพอลิเมอร์ (Polymer solar cells) เนื่องจากเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ ใช้สารอินทรีย์ชนิดพอลิเมอร์คอนจูเกต (สารกึ่งตัวนำชนิดพี, p-type semiconductor) ในการดูดกลืนแสงและให้ประจุไฟฟ้า (Donor) ส่วนสารที่ทำหน้าที่ในการรับประจุไฟฟ้า (Acceptor) นั้น เป็นสารจำพวกอนุพันธ์ของฟูลเรอรีน (Fullerene derivative) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ดังนั้น เอกซิตอนจะถูกสร้างขึ้นในพอลิเมอร์ และจำเป็นจะต้องแยกออกเป็นประจุไฟฟ้าอิสระที่รอยต่อระหว่างสารทั้งสอง เพื่อเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวให้มากขึ้นและเพื่อสนับสนุนการแยกออกเป็นอิสระของประจุไฟฟ้า สารทั้งสองจะ

ถูกผสมกันแบบสุ่มในฟิล์มที่มีขนาดบางประมาณ 100-200 นาโนเมตร แล้วมีการแยกตัวออกจากกันระหว่างการให้ความร้อน แล้วด้านหนึ่งของฟิล์มนี้จะถูกประกบด้วยสารที่ให้อิเล็กตรอนอิสระผ่านเท่านั้น ซึ่งเรียกว่า ตัวส่งผ่านอิเล็กตรอน (Electron transporting materials) เพื่อเป็นการเก็บอิเล็กตรอนอิสระแล้วนำไปให้พลังงาน ส่วนอีกด้านหนึ่งจะถูกประกบด้วยสารที่ทำให้โฮลอิสระผ่านได้เท่านั้น ซึ่งเรียกว่า ตัวส่งผ่านโฮล (Hole transporting materials) ดังนั้นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้จึงมีชื่อเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดบัลค์เฮเทอโรจังก์ชัน (Bulk heterojunction solar cells) มีโครงสร้างทั่วไปดังแสดงใน รูปที่ 3



รูปที่ 3 แสดง (a) องค์ประกอบ และ (b) ระดับพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสารอินทรีย์

การใช้พอลิเมอร์เป็นสารรับแสงนั้นมีข้อดีหลายประการคือ พอลิเมอร์เป็นสารที่สามารถละลายในตัวทำละลายหลายชนิดได้ จึงสามารถเตรียมได้ด้วยวิธีที่ง่าย และอีกทั้งยังมี ค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง (Absorption coefficient) สูง ดังนั้นฟิล์มบางของพอลิเมอร์นี้จึงสามารถดูดกลืนแสงได้มาก ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อเซลล์แสงอาทิตย์ในแง่ของน้ำหนักเบาและสามารถทำให้งอได้ แต่เอกซิตอนที่สร้างขึ้นหลังจากการดูดกลืนแสงของพอลิเมอร์นั้น เป็นเอกซิตอนที่ระยะการแพร่ (Exciton diffusion length) ค่อนข้างสั้น (<100 nm) ดังนั้นการเตรียมฟิล์มที่มีขนาดหนาเกินไป ส่งผลให้เอกซิตอนไม่สามารถไปแยกตัวออกเป็นประจุไฟฟ้าอิสระได้ที่รอยต่อ เกิดการสลายตัวไป การทำให้ฟิล์มบางเป็นฟิล์มผสมระหว่างตัวรับประจุและตัวให้ประจุไฟฟ้า ก็สามารถลดปัญหานี้ไปได้บางส่วน ดังนั้น การวิจัยและพัฒนาจึงจำเป็นสำหรับการหา พอลิเมอร์ชนิดใหม่ที่

สามารถดูดกลืนแสงได้ในช่วงความยาวคลื่นที่กว้าง มีค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงที่สูง และมีระยะการแพร่ของเอกซิตอนที่ยาว ในปัจจุบัน เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ให้ประสิทธิภาพสูงสุดอยู่ที่ 11.0% ซึ่งเป็นการคิดค้นและสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดใหม่ขึ้นมา โดยกลุ่มนักวิจัยของบริษัทโตชิบา ประเทศญี่ปุ่น [7]

แนวทางการวิจัยและพัฒนา

เนื่องจากสารอินทรีย์ที่นำมาใช้เป็นสารหลักในการรับแสงและให้ประจุไฟฟ้า มีความสามารถในการละลายในตัวทำละลายหลายชนิด มีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่สูง และไม่ต้องการอุณหภูมิที่สูงมากนักในการทำให้เป็นฟิล์มบางจากกระบวนการที่ใช้สารละลาย ดังนั้นจึงเหมาะสมสำหรับการทำเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางที่มีน้ำหนักเบา ทำให้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่ง่อกับอีกทั้งยังช่วยลดต้นทุนการผลิต ดังนั้นจึงมีเวลาคู่มือ (Energy payback time) ที่สั้นกว่า เมื่อเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดก่อนๆ แต่อย่างไรก็ตามเซลล์แสงอาทิตย์ทั้งสองชนิดยังคงให้ประสิทธิภาพ การแปลงพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าอยู่ที่ประมาณ 10% ซึ่งมีค่าน้อยกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดที่นำมาขายในตลาด

ในระยะ 8-9 ปีที่ผ่านมา ได้มีการค้นพบสารไฮบริดอินทรีย์-อนินทรีย์ ที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ ซึ่งโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์นี้ เป็นชื่อเรียก รูปแบบการจัดเรียงอะตอมที่คล้ายกับแร่แคลเซียมไททานเตด (Calcium titanate) นักวิจัยทางด้านเซลล์แสงอาทิตย์ได้นำสารไฮบริดอินทรีย์-อนินทรีย์ชนิดนี้ มาทำหน้าที่ในการรับแสงแทนสารอินทรีย์ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเอกไซโทนิค และพัฒนาโครงสร้างโดยเลียนแบบโครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีข้อมไวแสงและเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสารอินทรีย์ จนได้เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใหม่ชื่อว่า เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ (Perovskite solar cells) โดยใช้สารจำพวกออร์แกโนเมทัลฮาไลด์ (Organometal halide) ซึ่งมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของเอกซิตอนอยู่ประมาณ 60 meV [8] ที่มีค่าน้อยกว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของเอกซิตอนในพอลิเมอร์มาก (~200-300 meV) อีกทั้งยังมีค่าสนามไฟฟ้าอ่อนๆ ที่เกิดขึ้นภายในสารเพอรอฟสไกต์อันเนื่องมาจากไดโพลไฟฟ้าจากไอออนที่เป็นส่วนประกอบของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ ซึ่งมีส่วนช่วยในการ

แยกตัวของเอกซิตอนเป็นอย่างมาก [9] ทำให้เอกซิตอนที่ถูกสร้างขึ้นมานั้น แยกตัวออกเป็นประจุไฟฟ้าอิสระได้อย่างรวดเร็ว โดยไม่จำเป็นต้องใช้การแยกตัวที่รอยต่อ สมบัตินี้เป็นส่วนหนึ่งที่ทำให้เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์มีประสิทธิภาพพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าสูงถึง 20% อย่างไรก็ตาม การวิจัยและพัฒนาเพื่อหาสารอินทรีย์ หรือสารไฮบริดชนิดใหม่จึงจำเป็นอย่างยิ่ง เพื่อให้ได้สารที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับการดูดกลืนแสงและให้ประจุไฟฟ้า และคุ้มค่าต่อการผลิตในแง่ของราคาและอายุ

เอกสารอ้างอิง

- [1] G. D. Scholes and G. Rumbles, "Excitons in nanoscale systems", *Nat. Mater.* 5, 683 (2006).
- [2] X. Y. Zhu, "How to Draw Energy Level Diagrams in Excitonic Solar Cells", *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 2283 (2014).
- [3] R. Jose, V. Thavasi, and S. Ramakrishna, "Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells", *J. Am. Ceram. Soc.* 92, 289 (2009).
- [4] I. Gonzalez-Valls and M. Lira-Cantu, "Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: a review", *Energ. Environ. Sci.* 2, 19 (2009).
- [5] B. A. Gregg, "Excitonic Solar Cells", *J. Phys. Chem. B* 107, 4688 (2003).
- [6] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, F.E. Curchod Basile, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, K. NazeeruddinMd and M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers", *Nat. Chem.* 6, 242 (2014).
- [7] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 47)", *Prog. Photovoltaics* 24, 3 (2014).

[8] V. D’Innocenzo, G. Grancini, and M. J. P. Alcocer, A. R. S. Kandada, S.D. Stranks, M. M. Lee, G. Lanzani, H. J. Snaith, A. Petrozza, “Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites”, Nat. Commun. 5, 3586 (2014).

[9]] W.-J. Yin, J.-H. Yang, J. Kang, Y. Yan and S.-H. Wei, “Halide perovskite materials for solar cells: A theoretical review”, J. Mater. Chem. A 3, 8926 (2015).