

수용성 공액고분자/그래핀 옥사이드 복합체를 이용한 유기태양전지의 정공수송층에 대한 연구

김규리 · 오승환 · 김현빈 · 전준표 · 강필현[†]

한국원자력연구원 첨단방사선연구소

(2013년 7월 24일 접수, 2013년 10월 7일 수정, 2013년 11월 8일 채택)

Water-Soluble Conjugated Polymer and Graphene Oxide Composite Used as an Efficient Hole-Transporting Layer for Organic Solar Cells

Kyu-Ri Kim, Seung-Hwan Oh, Hyun Bin Kim, Joon-Pyo Jeun, and Phil-Huyn Kang[†]

Advanced Radiation Technology Institute (ARTI), Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI),
29 Geungu-gil, Jeongeup-si, Jeollabuk-do 580-185, Korea

(Received July 24, 2013; Revised October 7, 2013; Accepted November 8, 2013)

초록: Poly[(9,9-bis((6'-(*N,N,N*-trimethylammonium)hexyl)-2,7-fluorene)-alt-(9,9-bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-9-fluorene)) dibromide(WPF-6-oxy-F)]와 graphene oxide(GO)를 혼합하여 WPF-6-oxy-F-GO를 제조한 후 공기 중에서 감마선을 조사하였다. WPF-6-oxy-F-GO 복합체는 유기태양전지(organic solar cells, OSCs)의 정공수송층(hole transporting layer, HTL)으로서 적용하였다. GO와 비교해 보았을 때, 조사된 WPF-6-oxy-F-GO의 면저항(sheet resistance, R_{sheet})은 약 2배 정도 감소하였다. 이는 감마선 조사를 통하여 WPF-6-oxy-F와 GO 사이의 C-N 결합의 형성으로 인한 π - π 공유 결합의 영향과 효율적인 packing 때문이다. 결과적으로, 조사된 WPF-6-oxy-F-GO를 정공수송층으로 적용하였을 때 유기태양전지의 효율은 6.10%까지 증가하였다. 수용성 고분자 WPF-6-oxy-F-GO는 정공수송층으로서 사용되고 있는 PEDOT:PSS를 대체하는 대안 소재로서, 높은 효율과 저가의 유기태양전지를 구현할 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract: The poly[(9,9-bis((6'-(*N,N,N*-trimethylammonium)hexyl)-2,7-fluorene)-alt-(9,9-bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-9-fluorene)) dibromide (WPF-6-oxy-F)] and graphene oxide (GO) was blended and irradiated with gamma ray under ambient condition. This WPF-6-oxy-F-GO composite was investigated as a hole-transporting layer (HTL) in organic solar cells (OSCs). Compared with the pristine GO, the sheet resistance (R_{sheet}) of irradiated WPF-6-oxy-F-GO was decreased about 2 orders of magnitude. The reason for the decrease of R_{sheet} is the effect of efficient π - π packing resulted from the formation of C-N bond between WPF-6-oxy-F and GO. As a result, the efficiency of OSCs was dramatically enhanced ~ 6.10% by introducing irradiated WPF-6-oxy-F-GO as a HTL. WPF-6-oxy-F-GO is a sufficient candidate for HTL to facilitate the low-cost and high efficiency OSCs.

Keywords: water-soluble conjugated polymer, graphene oxide, organic solar cells, hole-transporting layer.

서 론

공액 고분자를 기반으로 하는 유기태양전지는 광활성층과 전극간 계면 특성을 조절하기 위하여 전하수송층(charge transporting layer)을 사용한다. 이는 광활성층에서 생성된 전하를 전극으로 원활하게 수송할 수 있도록 하며, 계면 특성을 조절할 수 있는 버퍼층(buffer layer) 역할을 담당하게 된다.^{1,3} 대표적인 정공수송층으로는 전도성 고분자인 poly(3,4-

ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS),^{4,5} 금속산화물(V_2O_5 ,^{6,7} MoO_3 ,^{6,8} WO_3 ,⁹ TiO_2 ,¹⁰ ZnO ¹¹) 등이 있다. 특히, PEDOT:PSS는 높은 전도도와 수용성 용해도 때문에 유기태양전지의 정공수송층이나 투명전극으로 널리 사용된다.^{4,5} 그러나 PEDOT:PSS는 높은 산도와 불균일한 전기적 특성을 갖기 때문에, 정공수송층으로 사용하게 되면 indium tin oxide (ITO) 전극을 부식시키고 소자의 안정성에 영향을 미치게 된다.¹² 그러므로 PEDOT:PSS를 대체할 새로운 정공수송층 물질에 대한 연구가 수행되어지고 있다.

최근에 PEDOT:PSS를 대체할 수 있는 물질로 그래핀(graphene)이 대두되고 있다. 그래핀은 전기적, 광학적 그리고 기

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: phkang@kaeri.re.kr

계적 특성이 뛰어나기 때문에 유기태양전지(organic solar cells), 연료전지(fuel cells), 슈퍼커패시터(supercapacitor) 등의 분야에서 응용 가능성을 보여주고 있다. 그러나 용액공정을 통한 전자소자를 제작하기에는 그래핀의 낮은 분산도 때문에 용액공정에 한계를 보이고 있다. 따라서 용액공정이 가능한 물질로서 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)가 각광받고 있다. GO는 카복실(carboxyl), 에폭시(epoxy), 하이드록실(hydroxyl) 그룹과 같은 많은 작용기들(functional groups)을 갖고 있기 때문에 용액상에서 분산성이 좋으며 다양한 표면 개질 반응이 가능하다.¹³ 그러나 GO는 단일 소재로서 유기태양전지에 적용하기에는 GO의 전도도가 낮아 유기태양전지에 정공수송층으로 적용하였을 경우 높은 효율의 유기태양전지의 제작이 어렵다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 GO를 화학적 방법, UV 또는 열처리를 통하여 전도도를 향상시켜 유기전자소자에 적용하는 연구가 진행되고 있다.^{14,15} GO의 전도도를 향상시키기 위하여 화학적인 방법을 통하여 환원 그래핀(reduced graphene oxide)을 제조하는 방법은 사용한 환원제의 잔유물이 생기고, 제조된 환원 그래핀 역시 용액상에서의 분산성이 낮아지는 단점을 가지고 있다. UV 혹은 열처리를 통하여 전도도를 향상시키는 방법은 대부분 GO를 코팅하여 필름 상태에서 제작하므로 궁극적으로 용액공정에 필요한 대량생산에는 한계를 가진다.

본 연구에서는 환원제를 사용하지 않고 GO의 전도도를 향상과 동시에 용액공정을 위한 대량생산에 적합할 수 있도록 용액상태의 GO와 수용성 공액고분자를 혼합하여 높은 전도도의 GO와 수용성 공액고분자의 복합체를 제조하고자 이 연구를 진행하였다. 용액상태에서 높은 전도도의 GO와 수용성 공액고분자 복합용액을 제조하기 위해서 본 연구에서는 방사선의 한 종류인 감마선을 이용하였다. 감마선은 반응에 필수적인 환원제, 가교제, 화학촉매 등이 필요하지 않아 친환경적 공정이고 온도나 습도 조절이 불필요하며, 물질에 감마선이 조사되면 감마선의 높은 에너지 전달만으로 물질간의 다양한 반응이 일어나 물질의 구조를 빠르고 간단하게 제어할 수 있다는 장점이 있다.^{16,17} 따라서 GO와 수용성 공액고분자의 혼합물에 감마선을 조사함으로써 두 물질 사이에 도핑(doping)

및 상호 반응을 유도하여 낮은 저항의 신규 정공전달층을 개발하고자 하였다.

본 연구에서는 수용성 공액고분자로 수용성 polyfluorene의 유도체인 poly[(9,9-bis((6-(*N,N,N*-trimethylammonium)hexyl)-2,7-fluorene)-alt-(9,9-bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-9-fluorene))] dibromide(WPF-6-oxy-F)]와 GO를 혼합하여 WPF-6-oxy-F-GO를 제조하였다. WPF-6-oxy-F-GO의 전기 전도도를 향상시키기 위하여 감마선을 조사한 후 유기태양전지의 광활성층과 양극 사이의 정공수송층으로 사용하였다. 감마선 조사에 의하여 WPF-6-oxy-F-GO의 WPF-6-oxy-F와 GO 사이의 상호반응을 통하여 C-N 결합이 형성되었고, 형성된 C-N 결합에 기인한 π - π 공유 결합의 증가때문에, 면저항(sheet resistance, R_{sheet})은 GO보다 감소하였다. 결과적으로, 유기태양전지의 효율이 WPF-6-oxy-F-GO를 정공수송층으로 사용했을 때 6.10%까지 상승하였다. 특히, fill factor(FF)는 49.5%에서 65.36%로 증가하였으며, short circuit current(J_{sc})는 10.51에서 13.39 mA/cm²로 크게 증가하였다.

실 험

WPF-6-oxy-F-GO의¹⁸ 물질구조와 그 혼합 과정을 Figure 1에 나타내었다. Polyfluorene의 유도체로서 합성된 수용성 고분자인 WPF-6-oxy-F를 메탄올에 0.2 wt%로 용해하였다. GO는 Hummers 방법으로 제조되었으며, 증류수에 0.2 wt%로 용해하였다. 그 후, GO와 WPF-6-oxy-F 용액을 1:1 비율로 혼합하여 WPF-6-oxy-F-GO 복합체를 제조하였다. 용매에 두 물질의 분산을 용이하게 하기 위하여 초음파 분산기에서 2시간 동안 분산처리하였다. WPF-6-oxy-F-GO에 감마선을 20, 50, 100 kGy의 선량으로 조사하였으며, 감마선이 조사된 WPF-6-oxy-F-GO는 유기태양전지의 광활성층과 양극 사이의 정공수송층으로 적용하였다.

유기태양전지는 ITO/WPF-6-oxy-F-GO(3 nm)/PTB7:PB₇₁BM(70 nm)/Ca(20 nm)/Al(100 nm)의 구조로 제작하였으며, 패턴된 indium tin oxide(ITO, Samsung Corning Co, Ltd, ~10 Ω/\square) 유리 기판을 유기태양전지의 양극으로 사용하였다.

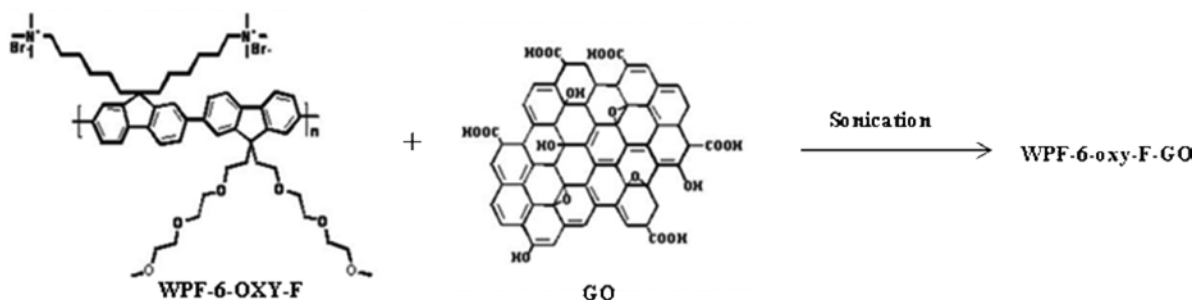


Figure 1. Blending process of WPF-6-oxy-F-GO.

ITO 유리 기판을 아세톤, 증류수(D.I water), 아이소프로판올(isopropanol)의 순서로 초음파세척기에 세척한 후, 자외선-오존 크리너(UV-ozone cleaner)를 사용하여 15분간 표면처리 하였다. 그 다음으로 정공수송층으로 사용될 WPF-6-oxy-F-GO를 ITO 기판 위에 3 nm의 두께로 스핀 코팅한 후 공기 중에서 120 °C로 10분간 열처리하였다.

광활성층으로는 poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl]][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]] (PTB7, 1-material Chemscitech Inc.)과 1-(2-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6) C_{71} (PC₇₁ BM, Nano-C)가 사용되었다. 21 mg의 PTB7과 31 mg의 PC₇₁ BM을 1.97 mL의 chlorobenzene과 0.3 mL의 1,8-diiodoctane에 용해시켜 정공수송층인 WPF-6-oxy-F-GO 위에 70 nm의 두께로 스핀 코팅한 후, 질소 분위기에서 80 °C로 10분간 열처리하였다. 마지막으로 칼슘(calcium, Ca)과 알루미늄(aluminium, Al)을 섀도우 마스크(shadow mask)를 통하여 10^{-7} Torr에서 진공 증착하였다.

제작된 소자의 current density-voltage(J-V) 특성은 air mass 1.5(AM 1.5), 100 mA/cm²에서 Keithley 2400 source meter를 사용하여 측정하였다. 일함수(work functions, WFs)는 Kelvin probe로 측정하였으며, 면저항을 측정하기 위하여 four-point probe(MCP-T610)를 사용하였다. 박막의 morphology

변화를 관찰하기 위하여 atomic force microscope(AFM, Dimension™ 3100, Veeco)를 이용하였다.

결과 및 토론

유기태양전지의 구조와 J-V 특성결과를 Figure 2에 나타내었으며, 유기태양전지특성(V_{oc} , J_{sc} , FF 및 PCE)은 Table 1에 요약하였다. 정공수송층을 사용하지 않은 소자와 비교하여 보았을 때, 감마선이 조사된 WPF-6-oxy-F-GO를 정공수송층으로 사용한 경우 조사선량이 증가함에 따라 V_{oc} 를 제외한 대부분의 인자들이 증가함을 볼 수 있다. V_{oc} 의 경우에는 비교적 비슷한 값들을 나타낸다. 광활성층과 전극 사이에 정공수송층을 도입함에 따라 저항 접촉(ohmic contact)이 형성되는 경우, V_{oc} 는 전자 주개(donor)의 최고준위 점유 분자궤도(highest occupied molecular orbital, HOMO)와 전자 받개(acceptor)의 최저준위 비점유 분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)의 차이에 우세한 영향이 있기 때문이다.^{19,20} 또한 V_{oc} 는 정공전달층이 코팅된 양극과 음극 사이의 일함수 차이에 기인한 전기장(electric field)에 의하여 영향을 받는다. 그러나 Figure 3에서 보이듯이 ITO, 0, 20, 50 그리고 100 kGy로 조사된 WPF-6-oxy-F-GO의 일함수는 각각 4.98, 4.80, 4.86, 4.84 그리고 4.81 eV로 조사선량에 관계없이

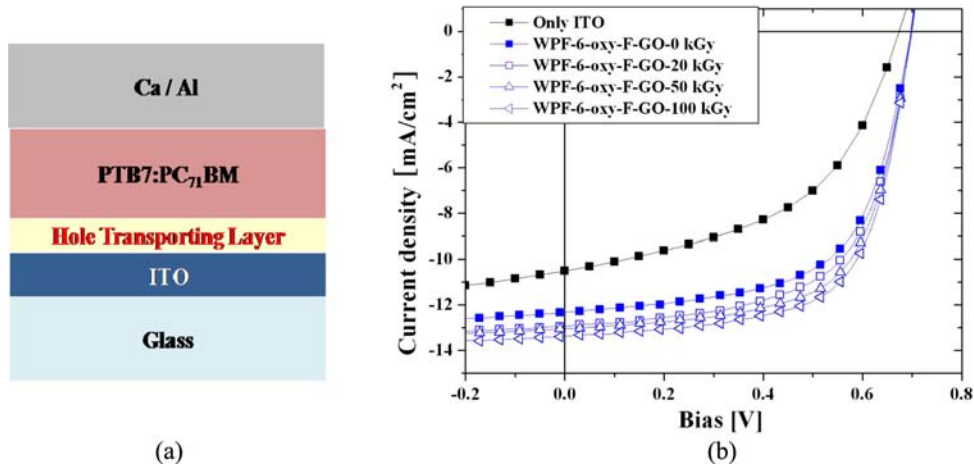


Figure 2. (a) Device structure of OSC with HTL; (b) current density-voltage (J-V) curves of OSCs w/ and w/o HTL.

Table 1. Summary of Photovoltaic Parameters with Irradiated WPF-6-oxy-F-GO

	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	Efficiency[%]	R_s [Ω cm ²]	R_{sh} [Ω cm ²]
WPF-6-oxy-F-GO-0 kGy	0.696	12.34	61.92	5.33	6.88	171.35
WPF-6-oxy-F-GO-20 kGy	0.695	12.96	61.96	5.60	5.54	184.53
WPF-6-oxy-F-GO-50 kGy	0.696	13.05	64.56	5.87	5.27	186.15
WPF-6-oxy-F-GO-100 kGy	0.695	13.39	65.36	6.10	4.86	193.00
ITO only	0.674	10.51	49.50	3.50	13.52	110.62

V_{oc} : Open circuit voltage. J_{sc} : Short circuit current. FF: Fill-factor. R_s : Series resistance. R_{sh} : Shunt resistance.

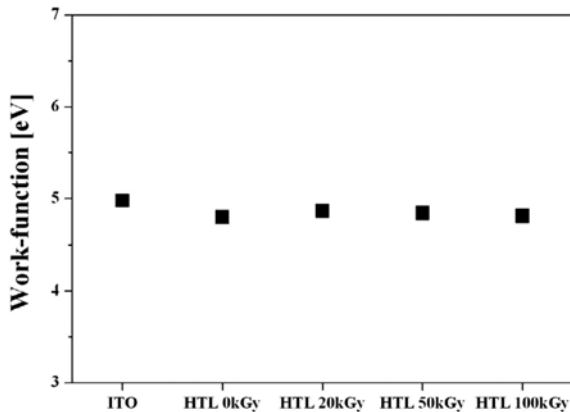


Figure 3. Work functions of WPF-6-oxy-F-GO with different radiation doses.

거의 일정한 일함수 값을 나타내었다. 이는 감마선이 조사되지 않은 WPF-6-oxy-F-GO와 감마선이 조사된 WPF-6-oxy-F-GO의 일함수가 차이가 거의 없기 때문에 정공전달층이 코팅된 양극과 음극 사이에 일함수 차이에 기인한 전계가 비슷하므로 유기태양전지의 V_{oc} 가 차이가 없는 것으로 사료된다.

유기태양전지 효율의 중요한 요소인 FF는 소자의 직렬저항 (series resistance, R_s)과 병렬저항 (shunt resistance, R_{sh})에 의하여 큰 영향을 받는다. 직렬저항과 병렬저항은 J-V 특성 곡선의 V_{oc} 와 0 V 근처에서의 기울기로부터 계산한다. 전기 전도도가 향상된 WPF-6-oxy-F-GO를 도입함으로써 정공수송이 원활해지기 때문에 직렬저항은 $4.86 \Omega\text{-cm}^2$ 까지 계속해서 감소하였으며, 병렬저항은 $193 \Omega\text{-cm}^2$ 까지 증가한다. 이는 leakage path (각 전극으로 전하 이동 중 발생할 수 있는 recombination이나 trapping)를 통한 전하 운반체의 손실이 감소하였음을 의미한다.²¹ 따라서 감마선에 의하여 WPF-6-oxy-F-GO 복합체의 전기 전도도가 향상됨으로 인하여 소자의 직렬저항 감소와 병렬저항 증가함으로써 FF가 향상되고 전체적인 유기태양전지의 효율이 증가하였다.

0, 20, 50 그리고 100 kGy의 선량으로 조사된 WPF-6-oxy-F-GO를 사용한 소자의 J_{sc} 값은 각각 12.34, 12.96, 13.05 그리고 13.39 mA/cm²로, 정공수송층을 사용하지 않은 소자의 J_{sc} 값(10.51 mA/cm^2) 보다 증가하였으며, 이는 각각 감마선이 조사된 WPF-6-oxy-F-GO의 면저항(R_{sheet})이 유기태양전지의 정공수송에 영향을 미치기 때문이다.^{19,22} Figure 4에 WPF-6-oxy-F-GO의 감마선 조사선량에 따른 면저항 값을 나타내었다. 감마선이 조사되지 않은 WPF-6-oxy-F-GO의 면저항은 $1.67 \times 10^{11} \Omega/\square$ 으로 GO의 면저항($2.22 \times 10^{12} \Omega/\square$), WPF-6-oxy-F의 면저항($2.78 \times 10^{13} \Omega/\square$)보다 작게 측정되었다. 특히, 감마선 조사선량이 증가함에 따라 WPF-6-oxy-F-GO의 면저항은 $\sim 3.33 \times 10^{10} \Omega/\square$ 까지 크게 감소하였다. 또한, 전기 전도도는 다음과 같은 식으로 계산할 수 있다. $\sigma = 1/(R_{sheet} \times d)$. 여

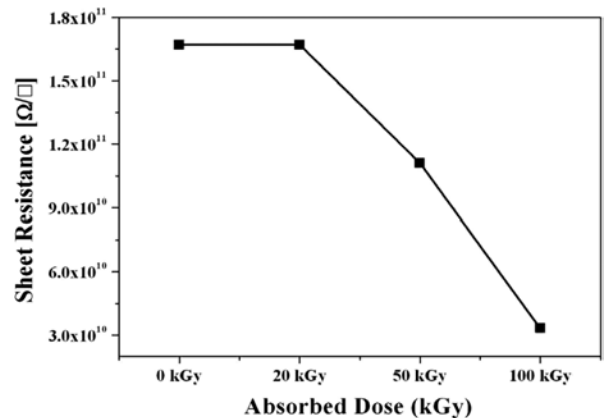


Figure 4. Sheet resistance of WPF-6-oxy-F-GO with different radiation doses.

기서 σ 는 전기 전도도, R_{sheet} 는 면저항, 그리고 d 는 박막의 두께를 나타낸다. 언급된 수식을 바탕으로 각각 계산된 GO의 전기 전도도는 $1.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이며 WPF-6-oxy-F $1.2 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 이나, 감마선이 조사된 WPF-6-oxy-F-GO의 계산된 전기 전도도는 $\sim 0.01 \text{ S/cm}$ 으로 크게 증가하였다. 이는 감마선 조사에 의하여 WPF-6-oxy-F와 GO 사이에 C-N 공유결합이 형성됨에 따라서 WPF-6-oxy-F와 GO sheet 사이에 π - π 의 결합력이 증가하기 때문에 면저항이 감소함으로써 전기 전도도가 향상되는 것으로 사료된다.²³ 따라서 WPF-6-oxy-F-GO 박막의 면저항은 소자의 FF와 J_{sc} 값과 연관이 있으며,²⁴ Figures 2와 4에서도 확인할 수 있듯이, 감마선을 조사하여 면저항이 감소된 WPF-6-oxy-F-GO를 유기태양전지의 정공전달층으로 사용했을 때, 유기태양전지의 J_{sc} 와 FF가 크게 증가하였다. 특히, 100 kGy의 선량으로 조사된 WPF-6-oxy-F-GO의 경우, 가장 높은 효율을 나타내었다($V_{oc}=0.69 \text{ V}$, $J_{sc}=13.39 \text{ mA/cm}^2$, FF=65.36% 그리고 PCE=6.10%).

사용하는 정공전달층의 모폴로지 또한 유기태양전지의 효율에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 모폴로지 특성을 관찰하기 위하여 조사된 WPF-6-oxy-F-GO 박막을 AFM으로 분석하였으며, 그 결과는 Figure 5에 정리하였다. 0, 20, 50 그리고 100 kGy로 감마선이 조사된 WPF-6-oxy-F-GO의 root mean square(rms) roughness 값은 각각 1.12, 2.79, 4.06, 3.52 그리고 3.09 nm이다. 감마선이 조사되지 않은 WPF-6-oxy-F의 박막과 비교했을 때, 감마선이 조사된 WPF-6-oxy-F-GO의 rms 값이 증가하였다. 그 이유는 planar backbone 구조를 가진 WPF-6-oxy-F가 GO sheets와 반응을 통하여 C-N 결합을 형성함으로써 서로 이웃한 GO 사이의 간격이 증가하였기 때문에 WPF-6-oxy-F-GO의 거칠기가 증가한 것이다.²³

그러나 50 kGy 또는 그 이상의 선량으로 조사하면, rms 값이 다시 감소하는 경향이 관찰되었다. 이는 조사된 감마선의 에너지가 커지면서 WPF-6-oxy-F와 GO의 작용기간 상대적으로 많은 반응을 유도하여 C-N 결합의 수가 증가한다. 따라

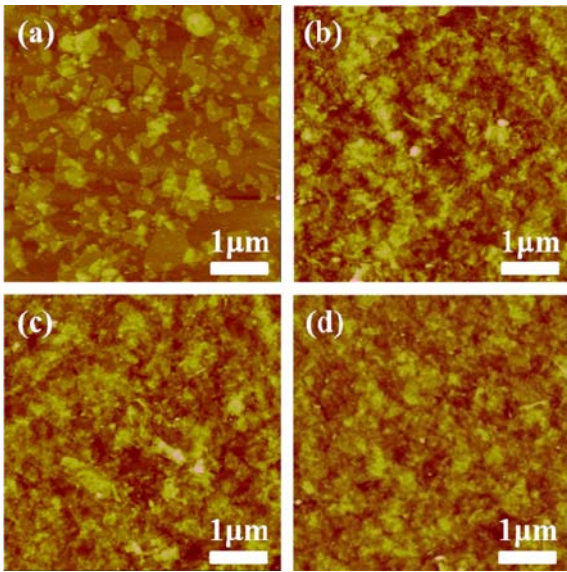


Figure 5. AFM images of (a) 0 kGy; (b) 20 kGy; (c) 50 kGy; (d) 100 kGy irradiated WPF-6-oxy-F-GO. The scale bar and z-range represent 5 μm and 40 nm, respectively.

서 WPF-6-oxy-F와 GO sheet 사이의 π - π 의 결합력이 증가함으로 인하여 rms 값이 다시 낮아지고, 감마선이 조사된 WPF-6-oxy-F-GO의 면저항이 감소한 것으로 사료된다.

결론

본 연구에서는 유기태양전지의 새로운 정공수송층 물질에 관하여 분석하고 유기태양전지 소자를 제작·평가하였다. 수용성 공액고분자인 WPF-6-oxy-F와 GO를 수용액상태로 혼합한 후 감마선을 20, 50, 100 kGy의 선량으로 조사하여 신규 정공전달층으로 사용 가능한 WPF-6-oxy-F-GO를 성공적으로 제조하였다. 감마선이 조사된 WPF-6-oxy-F-GO의 일함수는 ITO 기판과 비슷한 값을 나타냈으나, 면저항은 조사 선량이 증가할수록 감소하였다. 감소된 면저항은 유기태양전지의 광전변환효율 향상을 유도하였으며, 감마선 조사 선량이 증가함에 따라 계속적으로 증가하여 100 kGy의 선량으로 감마선을 조사하였을 때, 소자의 효율은 6.10%를 보였다. 이러한 감마선 조사는 반응촉매 없이 빠르고 간단하게 물질의 구조를 제어할 수 있다는 장점이 있다. 또한 수용성 복합체인 WPF-6-oxy-F-GO는 정공수송층으로 사용되고 있는 PEDOT:PSS를 대체하여, 높은 효율과 저가의 유기태양전지를 구현할 수 있는 대안 소재가 될 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글: 본 연구는 방사선기술개발사업의 방사선이용 고성능 유무기 복합재료 제조기술 개발사업의 과제 연구비 지원을 통하여 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. S. Huang, C. Y. Chou, and C. F. Lin, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 182 (2010).
2. K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo, *Chem. Rev.*, **107**, 1233 (2007).
3. C. H. Hsieh, Y. J. Cheng, P. J. Li, C. H. Chen, M. Dubosc, R. M. Liang, and C. S. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 4887 (2010).
4. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **12**, 481 (2000).
5. Y. Kim, A. M. Ballantyne, J. Nelson, and D. D. C. Bradley, *Org. Electron.*, **10**, 205 (2009).
6. V. Shrotriya, G. Li, Y. Y. Yao, C. W. Chu, and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 073508 (2006).
7. H.-H. Liao, L.-M. Chen, Z. Xu, G. Li, and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 173303 (2008).
8. A. K. K. Kyaw, X. W. Sun, C. Y. Jiang, G. Q. Lo, D. W. Zhao, and D. L. Kwong, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 221107 (2008).
9. C. Tao, S. Ruan, G. Xie, X. Kong, L. Shen, F. Meng, C. Liu, X. Zhang, W. Dong, and W. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 043311 (2009).
10. K. Shankar, G. K. Mor, H. E. Prakasam, O. K. Varghese, and G. A. Grimes, *J. Non-Cryst. Solids*, **354**, 2767 (2008).
11. M. S. White, D. C. Olson, S. E. Shaheen, N. Kopidakis, and D. S. Ginley, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 143517 (2006).
12. M. Jorgensen, K. Norrman, and F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92**, 686 (2008).
13. Q. Zheng, G. Fang, F. Cheng, H. Lei, P. Quin, and C. Zhan, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **46**, 135101 (2013).
14. Y. Gao, H.-L. Yip, K.-S. Chen, K. M. O'Malley, O. Acton, Y. Sun, G. Ting, H. Chen, and A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.*, **23**, 1903 (2011).
15. W. Hong, Y. Xu, G. Lu, C. Li, and G. Shi, *Electrochem. Commun.*, **10**, 1555 (2008).
16. M. A. Ali, E. Saion, N. Yahya, A. Kassim, K. M. Dahlan, and S. Hashim, *JESTEC*, **2**, 111 (2007).
17. H. Koizumi, H. Dougauchi, T. Yamano, and T. Ichikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 7122 (2003).
18. S.-H. Oh, S.-I. Na, J. Jo, B. Lim, D. Vak, and D.-Y. Kim, *Adv. Mater.*, **20**, 1977 (2010).
19. R. Steim, F. R. Kogler, and C. J. Brabec, *J. Mater. Chem.*, **20**, 2499 (2010).
20. J.-S. Yeo, J.-M. Yun, D.-Y. Kim, S. Park, S.-S. Kim, M.-H. Yoon, T.-W. Kim, and S.-I. Na, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 2551 (2010).
21. H. L. Yip, S. K. Hau, N. S. Baek, H. Ma, and A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.*, **20**, 2376 (2008).
22. H. Cheun, C. Fuentes-Hernandez, Y. Zhou, W. J. P. otsavage, S.-J. Kim, J. Shim, A. Dindar, and B. Kip-pelen, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 20713 (2010).
23. S. T. Jung, S.-H. Oh, H. B. Kim, J.-P. Jeun, B.-J. Lee, and P.-H. Kang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **13**, 7358 (2013).
24. S.-I. Na, G. Wang, S.-S. Kim, T.-W. Kim, S.-H. Oh, B.-K. Yu, T. Lee, and D.-Y. Kim, *J. Mater. Chem.*, **19**, 9045 (2009).