

고분자 태양전지의 소자구조 연구 동향

Research Trends on Device Structure in Polymer Solar Cells

최효성 · 김진영 | Hyosung Choi · Jin Young Kim

Interdisciplinary School of Green Energy, Ulsan National Institute of Science and Technology(UNIST),
UNIST-gil 50, Ulsan 689-798, Korea
E-mail: jkim@unist.ac.kr

1. 서론

최근 국제유가 급등에 의한 에너지 수급 문제와 화석연료의 사용으로 배출된 이산화탄소로 인한 온실효과로 지구온난화 등의 다양한 환경문제에 대처하기 위해 친환경적인 신재생에너지 개발의 필요성이 대두되고 있다. 오늘날 인류가 소비하는 에너지는 1년에 약 13 TW가량으로, 전 세계적으로 에너지 소비는 해마다 늘어나고 있으며 향후 30년 이내에 약 30 TW로 증가될 것으로 예측되고 있다. 급증하는 에너지 소비를 충당하기 위한 방안으로, 매장량의 한계를 드러내기 시작한 화석연료를 대체할 수력, 풍력, 연료전지, 바이오매스, 태양전지 등과 같은 신재생에너지 기술에 관한 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있다.

여러 신재생에너지 중에서 태양광발전은 친환경적이고 안전할 뿐만 아니라 무한한 에너지원으로 여겨지면서 각광받고 있다. 지구에 도달하는 태양에너지의 양을 환산하면 약 12만 TW 정도로 현재 지구에서 소비하는 에너지의 약 1만 배 정도이다. 태양으로부터 도달하는 에너지를 효율적으로 사용할 수 있다고 가정하면 현재 직면하고 있는 에너지 문제를 충분히 극복할 수 있을 것으로 예측된다. 이러한 전망으로 현재 전 세계적으로 태양전지에 관한 연구가 활발히 진행 중이며 그 시장도 매년 40% 이상씩 성장하고 있다.¹

역사적으로 볼 때 실리콘 등의 무기반도체를 기반으로 하는 무기물 태양전지가 상업화의 시작이라 할 수 있다. 특히 실리콘 태양전지는 높은 에너지변환효율을 구현하여 현재 상용화 되어 실생활에서 쉽게 찾아볼 수 있다. 그러나 반도체 산업 등에서 지속적으로 실리콘에 대한 수요가 증가하여 원재료의 가격이 상승하고 있고, 실리콘은 흡광계수가 낮아 활성층에서 빛의 흡수를 증가시키기 위해서는 두껍게 제조되어야 하기 때문에 제조 비용이 높다는 단점이 있다. 즉, 원료 수급에 대한 경제적 어려움과 더불어 고가의 제조공정, 전지의 용량뿐 아니라 크기 면에서도 한계를 가진다고 할 수 있다.

이러한 무기물 태양전지의 한계를 극복하기 위한 한가지 대안으로 고분자 물질을 사용하는 나노박막형 고분자 태양전지가 활발히 연구되고 있다. 고분자 태양전지는 값싼 고분자를 사용함과 동시에 스펀코팅, 롤-투-롤(roll-to-roll), 잉크젯 방법과 같은 용액기반 인쇄공정을 통한 대면적화가 가능하여 높은 생산성을 기대할 수 있다. 고분자 태양전지를 구성하는 핵심 물질인 공액 고분자(conjugated polymer)는 흡광계수가 높아 얇은 두께로도 태양빛을 충분히 흡수할 수 있어 전체 소자의 두께가 수백 nm인 얇은 소자의 제작이 가능하며, 유연하게 제작할 수 있는 등 무게나 두께, 형태에 제약이 적어 다양한 분야에 적용할 수 있다.

Author



최효성

2007 부산대학교 유기소재시스템 공학과(학사)
2009 광주과학기술원 신소재공학과(석사)
2010-현재 UNIST 친환경에너지공학부 박사과정



김진영

1998 부산대학교 물리학과(학사)
2000 부산대학교 물리학과(석사)
2005 부산대학교 물리학과(박사)
2005-2007 Center for Polymers and Organic Solids, UCSB, 연구원
2007-2008 Heeger Center for Advanced Materials, GIST, 연구교수
2008-현재 UNIST 친환경에너지공학부 조교수

기본적으로 공액 고분자를 전자 주개(electron donor)로 이용하고, 전자 받개 물질(electron acceptor)로는 공액 고분자에 비하여 전자친화도가 큰 고분자나 풀러렌(fullerene) 유도체 혹은 무기물 나노입자 등을 사용하고 있다. 본문에서는 사용되는 광활성 물질을 간단히 소개하고, 주로 소자구조 개발에 따른 고분자 태양전지의 발전 과정과 최신 연구 동향의 정리를 통해서 향후 고분자 태양전지의 발전 방향에 대해서 논의하고자 한다.

2. 본론

2.1 공액 고분자 연구 개발동향

1986년 코닥사의 C. W. Tang 박사그룹이 copper phthalocyanine과 perylene 유도체를 각각 도너와 억셉터로 이용한 이중층(bilayer) 구조의 태양전지를 개발하여 1% 정도의 효율을 보이면서 유기 태양전지에 대한 연구가 본격적으로 시작되었다.² 이중층 구조를 갖춘 유기 태양전지의 낮은 효율은 exciton의 확산거리가 약 10 nm로 매우 짧기 때문이다. 이를 해결하기 위해서 G. Yu 박사는 풀러렌 유도체(phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester, PCBM)와 공액 고분자를 혼합하는 벌크 이중접합(bulk heterojunction)의 개념을 도입하여 2.9%의 높은 효율을 보였다. 벌크 이중접합 구조는 이중층 구조에 비해 확산거리 이내에 모든 도너와 억셉터가 놓일 수 있게 되고 도너와 억셉터 사이 계면의 면적이 매우 커지므로 높은 전하 분리 효율을 나타낸다.³ 이후, 벌크 이중접합 구조를 이용한 연구가 활발히 진행되었

는데, 초기 고분자 태양전지는 1% 미만의 낮은 효율을 보였지만 2000년대 초를 거치면서 급격한 발전을 이루었다.

초기 고분자 태양전지에 주로 사용되었던 공액 고분자는 PPV(poly(*p*-phenylene vinylene)) 계열 유도체로 2~3%의 낮은 효율을 보였다. 결정성이 없는 PPV 계열 공액 고분자와는 다르게 결정성이 크고 좁은 밴드갭을 갖는 thiophene 계열의 공액 고분자인 P3HT(poly(3-hexylthiophene))를 도너로 사용하면서 효율은 꾸준히 증가하였다. 2005년 Y. Yang 그룹에서 P3HT와 PCBM을 활성층으로 사용하고 용매를 천천히 건조시키는 방법을 통해 4.4%의 효율을 발표하였다.⁴ A. J. Heeger 그룹에서는 같은 물질을 이용하여, 소자제작 후 150 °C에서의 고온 열처리를 통해 고분자의 결정성을 증가시키고, 전극과 활성층 사이의 계면 접촉을 개선시켜 약 5%의 효율을 발표 하였다.⁵ 이 외에도, 새로운 공액 고분자의 개발을 통해 8% 이상의 높은 효율이 꾸준히 발표되고 있으며,⁶⁻⁸ Mitsubishi 사는 10%에 달하는 효율을 보고하고 있어 고분자 태양전지의 상업화가 꿈이 아닌 현실로 여겨지고 있다. 현재까지 고분자 태양전지의 도너 물질로 사용되고 있는 대표적인 공액 고분자들을 그림 1에 나타내었다. 앞에서 살펴본 바와 같이 새로운 공액 고분자 개발이 고분자 태양전지의 지속적인 효율 향상에 큰 영향을 미치고 있는 것을 알 수가 있다.

2.2 소자구조 연구 개발동향

2.2.1 Conventional 태양전지의 발전 동향

일반적으로 고분자 태양전지의 기본구조는 금속/광활

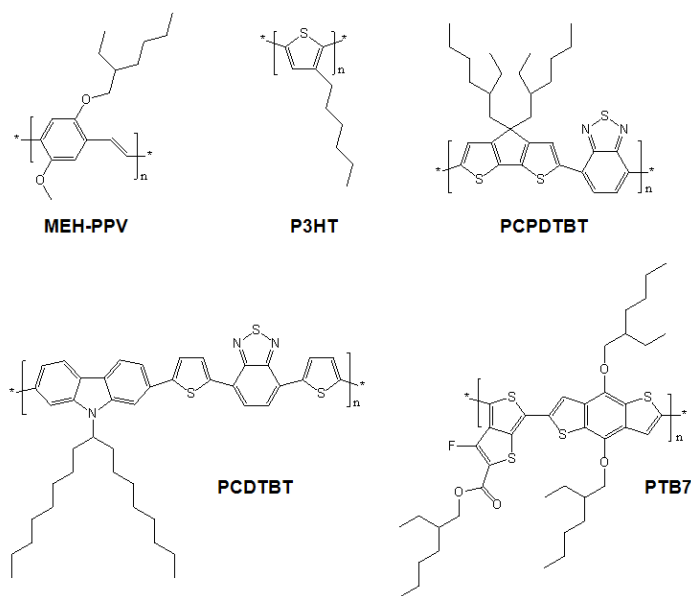


그림 1. 대표적인 공액 고분자 도너 물질들.

성층/금속(metal/insulator/metal) 구조로 되어있다. 양극으로는 높은 일함수를 가지는 전도성 투명전극(ITO, PEDOT:PSS 등)을, 음극으로는 낮은 일함수를 가지는 금속 전극(Al, Ca 등)을 사용하는데 이를 conventional 구조라 한다. J. Y. Kim은 P3HT:PCBM을 활성층으로 사용하는 conventional 구조에서 금속산화물의 일종인 TiO_x (titanium suboxide)을 활성층 위에 형성시켜 optical spacer로 사용함으로써 5%의 효율을 보고하였다(그림 2).⁹

그리고 K. Lee는 TiO_x 가 optical spacer의 기능뿐만 아니라 고분자의 광산화에 의한 짧은 소자 수명 문제를 어느 정도 해결할 수 있다는 것을 보여 주었다.¹⁰ 또한 J. Y. Kim은 TiO_x 를 optical spacer와 separation 층으로 사용하여 적층형(tandem) 구조 고분자 태양전지를 완성하였다. 다른 흡수 파장대를 갖는 두 가지 공액 고분자 PCPDTBT와 P3HT를 전면 및 후면 소자 활성층으로 각각 사용하고, 이를 직렬로 연결하는 적층형 고분자 태양전지를 제작하여 1.24 V에 달하는 개방전압과 6.5%의 효율을 보고하였다(그림 3).¹¹

NREL의 Olson 연구팀은 용액 공정을 통해 NiO_x 층을 정공수송층으로 도입하여 PCDTBT 기반의 고분자 태양전지의 효율을 6.7%까지 향상시켰다(그림 4).¹² 그리고 B. P. Rand 그룹에서는 용액 공정이 가능한 MoO_3 을 P3HT:PCBM 고분자 태양전지에 적용하여 정공수송층으로 PEDOT:PSS와 거의 상응하는 소자 성능을 보고하였다.¹³

그리고 최근에는 강유전성(ferroelectric) 고분자인 vinylidene fluoride-trifluoroethylene 공중합체를 P3HT:PC₇₁BM 고

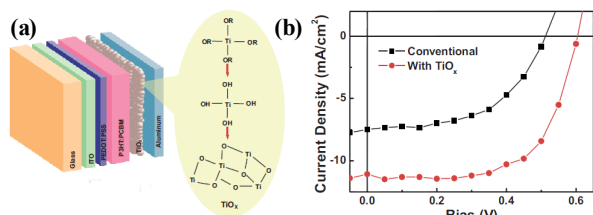


그림 2. Optical spacer로 TiO_x 층을 도입한 고분자 태양전지 구조(a) 및 소자 특성 비교(b).

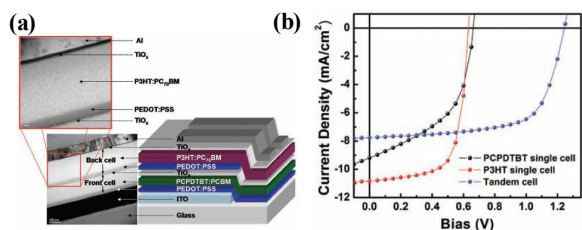


그림 3. 적층형 고분자 태양전지의 구조(a) 및 소자 특성(b).

분자 태양전지에 도입하여 강유전 특성과 광기전력 효과를 동시에 이용함으로써 20% 향상된 소자 효율을 보고하였다(그림 5).¹⁴

2.2.2 Inverted 고분자 태양전지에서의 발전 동향

위에서 살펴본 바와 같이 다양한 연구에 의해 conventional 태양전지의 효율이 상당히 향상되고 있는 것을 알 수 있다. 하지만 conventional 구조에서 주로 사용되는 Al, Ca와 같은 금속은 공기 중에서 쉽게 산화되므로 소자 수명 문제를 근본적으로는 해결할 수가 없다. 이에 conventional 구조와 반대로 투명전극을 음극으로, Au와 같은 높은 일함수를 갖는 금속을 양극으로 사용하는 inverted 구조가 도입되었다.

Inverted 고분자 태양전지에서는 전하수송층으로 TiO_2 , ZnO, NiO, MoO_3 등과 같은 다양한 금속산화물에 대한 연구가 활발히 행해지고 있는데, 이는 금속산화물이 공기 중에서 매우 안정적이고 기계적, 전기적 특성이 뛰어나며, 가격이 저렴하고 가시광 영역에서 투명하다는 장점을 가지고 있기 때문이다.

Y. Yang 그룹에서는 열처리 온도에 따라 일함수가 변화하는 cesium carbonate(Cs_2CO_3) 층을 투명전극과 활성층 사이에 적용하여 P3HT:PCBM 고분자 태양전지의 효율을 2.3%에서 4.2%까지 증가시켰다.¹⁵ 미국 UCSB 대학의 C. Hawker 그룹은 PDMS(polydimethylsiloxane) 스템프를 이용해 나노패턴된 TiO_x 층을 고분자 태양전지에 적용하는 연구 결과를 보고 하였고(그림 6),¹⁶ J. Ouyang 그

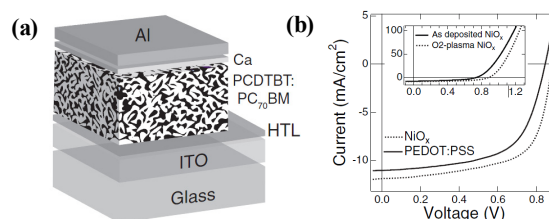


그림 4. NiO_x 층을 정공수송층으로 도입한 고분자 태양전지의 구조(a) 및 소자 특성 비교(b).

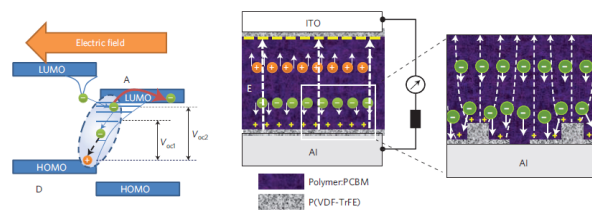


그림 5. 강유전성 고분자에 의한 고분자 태양전지 내의 전기장 변화.

륜은 Al층을 투명전극 위에 두께 별로 증착시킨 후 오존처리를 통해 인위적으로 알루미늄을 산화시키는 과정을 통해 P3HT:PCBM 고분자 태양전지에서 3.92%의 효율을 발표하였다(그림 7).¹⁷

A. J. Heeger 그룹에서는 200 °C 이하의 저온에서 형성한 ZnO층을 전자수송층으로 이용하여 PCDTBT:PC₇₁BM 고분자 태양전지의 효율을 6.3%까지 향상시켰고, 비교적 우수한 소자 수명을 보고하였다.¹⁸ 그리고 S.C. Chuang 연구팀은 용액공정이 가능한 vanadium oxide(VO_x)층을 광활성층 위에 형성시킴으로써 PEDOT:PSS를 정공수송층으로 사용하였을 때보다 향상된 단락 전류밀도와 충전인자(fill factor), 소자수명을 보여주었다(그림 8).¹⁹

위에서 살펴본 것처럼 inverted 구조의 고분자태양전지에서는 새로운 활성층 물질 개발과 함께 용액공정이 가능한 금속산화물에 대한 연구가 활발히 이루어지면서 소자 성능이 지속적으로 향상되었으며, 최근 F. So 그룹에서는 poly(vinyl pyrrolidone)을 이용하여 ZnO의 입자크기를 조절할 수 있을 뿐만 아니라 균일한 ZnO 나노입자 코팅이 가능한 방법을 개발하여 inverted 고분자 태양전지에서는 최고 효율 8.5%를 보고하였다.²⁰ 그리고 Y. Yang 그룹에서는 inverted 구조를 기반으로 한 고효율(8.6%, 고수명(>30 days) 적층형 태양전지를 보고하기도 하였다.²¹

그러나 inverted 고분자 태양전지는 유기물인 광활성층과 무기물인 금속산화물 사이의 원천적인 비호환성 문제 때문에 높은 계면저항을 나타내어 낮은 충전인자를 가지므로 금속산화물만으로는 한계가 있다. 이를 해결하기 위해

유-무기물 간의 접착을 향상시키는 다양한 계면처리 기술(interfacial engineering)이 보고되고 있다. Konarka사에서는 polyoxyethylene tridecyl ether를 TiO_x 아래층에 도입하여 전자 수집 능력의 향상으로 인한 충전인자의 증가로 소자 성능을 향상시켰고,²² A. K.-Y. Jen 그룹은 금속산화물 표면과 화학적 결합을 할 수 있는 기능기를 갖는 폴리렌 유도체 기반의 자가조립층(self-assembled-monolayer)을 도입하여 접촉 저항을 감소시켜 충전인자를 향상시켰으며 결과적으로 증가된 소자 성능을 보고하였다(그림 9).²³

J. Y. Kim 그룹은 공액 고분자 전해질(conjugated polyelectrolyte)을 활성층과 TiO_x층 사이에 도입하여 유-무기물 사이의 접촉저항을 감소시켰을 뿐만 아니라 쌍극자 모멘트에 의해 에너지 장벽을 낮춤으로써 전하의 이동을 원활하게 하여 현재까지 inverted 고분자 태양전지에서 가장 높은 70%의 충전인자를 보고하였다(그림 10).²⁴

그리고 C.S. Hsu 연구진은 160 °C의 열에 의해 교차결합(cross-linking)하는 폴리렌 유도체(C-PCBSD)를 ZnO층 위에 도입하여 활성층 코팅 시에도 씻겨 내려가지 않아 용액 공정에 의한 다중층 소자구조를 가능하게 하였으며, 감소된 계면 접촉 저항과 향상된 엑시톤 분리 효율, 수직적 상분리 현상(vertical phase separation) 등을 나타내어 결과적으로 20% 이상의 증가된 소자효율을 보고하였다(그림 11).²⁵

최근에는 금속산화물의 계면 특성 변화 연구 외에도 전극 자체의 처리 기술 연구도 많이 행해지고 있다. 그 중에서 ITO와 같은 투명전극뿐만 아니라 전도성고분자 박막,

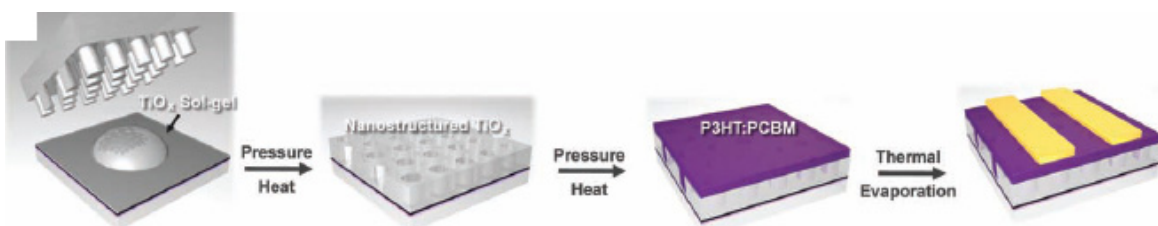


그림 6. 나노패턴 TiO_x를 이용한 고분자 태양전지 제작 과정.

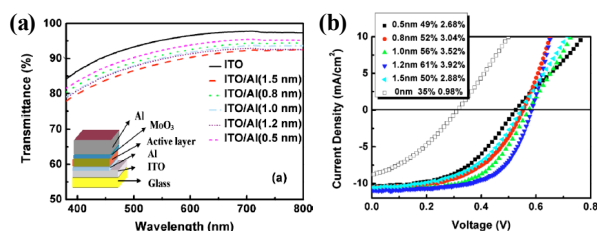


그림 7. Alumina층 두께에 따른 투과도(a)와 소자 특성 비교(b).

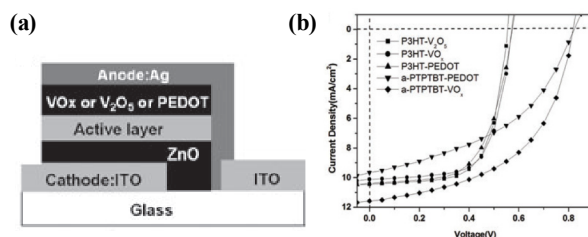


그림 8. VO_x층을 정공수송층으로 이용한 태양전지의 구조(a) 및 소자 특성 비교(b).

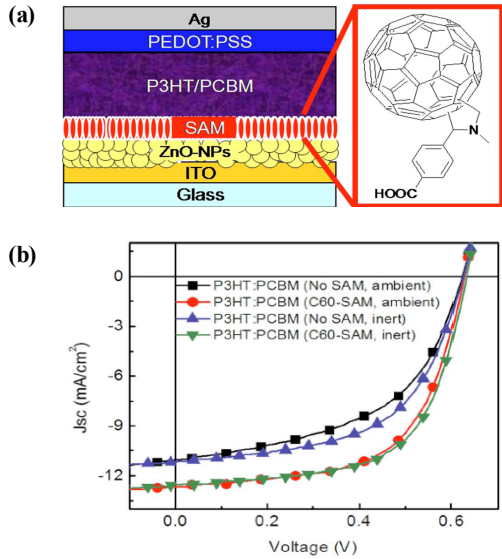


그림 9. 자가조립층을 이용한 inverted 고분자 태양전지 구조(a) 및 소자 특성 비교(b).

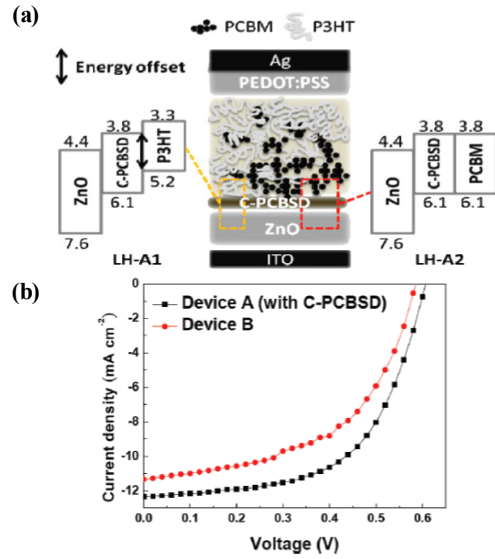


그림 11. Cross-linked 풀러렌 유도체를 이용한 태양전지의 구조(a) 및 소자 특성 비교(b).

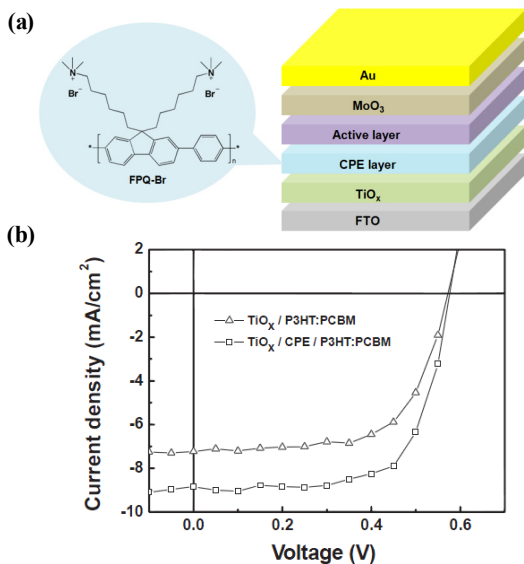


그림 10. 공액 고분자 전해질 도입을 통한 태양전지 구조(a) 및 소자 성능 비교(b).

graphene 위에 aliphatic amine기를 갖는 고분자 층을 간단히 코팅함으로써 전극의 일함수를 상당히 낮출 수 있는 기술이 개발되었다(그림 12(a)). 그리고 이 기술을 바탕으로 전극을 포함한 모든 층이 용액공정으로 제작된 유연한(flexible) 고분자 태양전지는 3%에 달하는 소자효율을 보여주었다(그림 12(b)). 또한 이 기술은 유기 태양전지를 비롯하여 발광다이오드, 트랜지스터 소자 모두에서 그 효과가 입증되면서 광전자소자 분야의 발전에 큰 기여를 하였다고 평가 받고 있다.²⁶

(a)

Electrodes	Work function (eV)					
	Kelvin probe in air			UPS		
	Pristine	With PEIE	With PEI	Pristine	With PEIE	With PEI
Metal oxides						
ITO	4.62 ± 0.06	3.60 ± 0.06	3.50 ± 0.06	4.40	3.30	3.27
	5.16 ± 0.06*	3.60 ± 0.06*	—	5.00*	3.30*	—
ZnO	4.26 ± 0.06	3.28 ± 0.06	3.10 ± 0.06	3.96	3.55	3.17
FTO	4.68 ± 0.06	3.80 ± 0.06	3.60 ± 0.06	—	—	—
Metals						
Au	5.10 ± 0.10	3.90 ± 0.06	3.94 ± 0.06	4.70	3.40	—
Ag	4.60 ± 0.06	3.70 ± 0.06	3.60 ± 0.06	—	—	—
Al	3.40 ± 0.06	2.75 ± 0.06	—	—	—	—
PEDOT:PSS	4.90 ± 0.06	3.58 ± 0.06	3.88 ± 0.06	4.95	3.32	3.16
Graphene	4.60 ± 0.06	3.80 ± 0.10	—	—	—	—

*Substrate was treated with an O₂ plasma for 2 min prior to measurements or polymer modifier deposition.

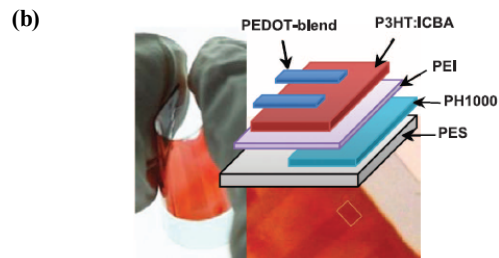


그림 12. 다양한 전극에서의 표면처리 고분자에 의한 감소된 일함수 비교 도표(a) 및 flexible 고분자 태양전지 구조 및 실제 사진(b).

3. 결론

지금까지 물질 및 소자 구조 개발에 따른 고분자 태양전지의 발전 과정과 최근 연구 동향을 간략히 살펴 보았다. 고분자 태양전지 분야에서는 1990년대 후반 이후로 지속적인 효율 증가를 보였으며, 도너 물질로 다양한 공액 고분자가 개발되고 새로운 소자 구조가 도입된 결과, 고분자 태양전지 상용화의 첫 번째 관문인 10% 효율에 도달하였다. 그러나 이것은 여전히 실험실 수준의 단위 소자 효율

로, 이를 대규모 모듈 스케일에서 확보하기 위해서는 소자 안정성 확보, 고효율 유기반도체 물질 개발, 대량 양산 공정 개발 등의 과제가 해결되어야 한다. 이에 미국, 중국, 유럽연합 등을 중심으로 고효율·장수명 고분자 태양전지 개발을 위해서 물질 및 소자구조 개발뿐만 아니라, 내구성 향상을 위한 encapsulation 기술, 소자 대면적화를 위한 새로운 프린팅 기법 등 다양한 분야에서도 연구가 활발히 진행되고 있다. 비록 고분자 태양전지 상용화를 위해 풀어야 할 문제가 많이 남아 있지만 고분자 태양전지가 가지고 있는 잠재력과 기술 발전 속도를 고려한다면, 저렴하면서 가볍고 투명하며 유연한 제품으로 고분자 태양전지 실용화 바람이 불 것으로 예상된다. 국내의 기술이 아직 미흡한 실정이지만, 고분자 태양전지가 미래의 고부가가치 산업임을 인식하고 핵심적인 물질 및 소자 연구개발에 주력하면서 국내의 산업적 기반과 연구개발력을 최대한 활용한다면, 이 분야의 선진기술을 빠른 시일 내에 따라잡고 나아가 세계를 선도하는 또 하나의 신성장 동력 창출도 가능할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. <http://www.solarenergy.com>.
2. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183 (1986).
3. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
4. G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, *Nature Mater.*, **4**, 864 (2005).
5. W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1617 (2005).
6. S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A. J. Heeger, *Nat. Photon.*, **3**, 297 (2009).
7. J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, and G. C. Bazan, *Nature Mater.*, **6**, 497 (2007).
8. Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, *Adv. Mater.*, **22**, E135 (2010).
9. J. Y. Kim, S. H. Kim, H. H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **18**, 572 (2006).
10. K. Lee, J. Y. Kim, S. H. Park, S. H. Kim, S. Cho, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **19**, 2445 (2007).
11. J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, and A. J. Heeger, *Science*, **317**, 222 (2007).
12. K. X. Steirer, P. F. Ndione, N. E. Widjonarko, M. T. Lloyd, J. Meyer, E. L. Ratcliff, A. Kahn, N. R. Armstrong, C. J. Curtis, D. S. Ginley, J. J. Berry, and D. C. Olson, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 813 (2011).
13. C. Girotto, E. Voroshazi, D. Cheyns, P. Heremans, and B. P. Rand, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 3244 (2011).
14. Y. Yuan, T. J. Reece, P. Sharma, S. Poddar, S. Ducharme, A. Gruverman, Y. Yang, and J. Huang, *Nat. Mater.*, **10**, 296 (2011).
15. H.-H. Liao, L.-M. Chen, Z. Xu, G. Li, and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 173303 (2008).
16. N. D. Treat, L. M. Campos, M. D. Dimitriou, B. Ma, M. L. Chabiny, and C. J. Hawker, *Adv. Mater.*, **22**, 4982 (2010).
17. H. Zhang, and J. Ouyang, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 063509 (2010).
18. Y. Sun, J. H. Seo, C. J. Takacs, J. Seifiter, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **23**, 1679 (2011).
19. C.-P. Chen, Y.-D. Chen, and S.-C. Chuang, *Adv. Mater.*, **23**, 3859 (2011).
20. C. E. Small, S. Chen, J. Subbiah, C. M. Amb, S.-W. Tsang, T.-H. Lai, J. R. Reynolds, and F. So, *Nat. Photon.*, **6**, 115 (2012).
21. L. Dou, J. You, J. Yang, C.-C. Chen, Y. He, S. Murase, T. Moriarty, K. Emery, G. Li, and Y. Yang, *Nat. Photon.*, **6**, 180 (2012).
22. R. Steim, S. A. Choulis, P. Schilinsky, and C. J. Brabec, *Appl. Phys., Lett.*, **92**, 093303 (2008).
23. S. K. Hau, H.-L. Yip, H. Ma, and A. K.-Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 233304 (2008).
24. H. Choi, J. S. Park, E. Jeong, G.-H. Kim, B. R. Lee, S. O. Kim, M. H. Song, H. Y. Woo, and J. Y. Kim, *Adv. Mater.*, **23**, 2759 (2011).
25. 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).
26. Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T. M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.-L. Brédas, S. R. Marder, A. Kahn, and B. Kippelen, *Science*, **336**, 327 (2012).