

광활성층 사용물질에 따라 변화하는 유기태양전지의 효율

김유은, 김기환 

경상국립대학교 나노신소재공학부

Trend Efficiency of Organic Solar Cells with Respect to the Types of Photoactive Layer

Yu-Eun Kim and Gi-Hwan Kim

School of Materials Science and Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received August 4, 2022; Revised August 18, 2022; Accepted August 19, 2022)

Abstract: As energy depletion and environmental pollution problems are intensified, research has been conducted actively on alternative energy sources, an eco-friendly and continuous available energy conversion system. So has been organic solar cells whose efficiency is improved to 18.32%. The photoactive layer inside the solar cell is composed of a donor and a acceptor, and the combination of materials capable of effectively exchanging electrons greatly affects the efficiency of the organic solar cell. Accordingly, various researches have been conducted to improve the efficiency, and the maximum efficiency could be achieved by a solar cell with high carrier generation and low charge recombination characteristics through the introduction of a non-fullerene acceptor and material reconstruction. Organic solar cells are still difficult to commercialize due to their efficiency limitations and light stability, but if a photoactive layer consisting of a donor capable of efficiently absorbing long-wavelength light and an acceptor capable of forming an appropriate energy level is designed, the efficiency of the organic solar cell will reach 20%.

Keywords: Organic solar cell, Photoelectric efficiency, Photoactive layer

1. 서론

최근 들어 화석연료의 과도한 사용으로 배출되는 이산화탄소로 인한 온실효과와 같은 지구온난화 등의 환경문제가 심각해지면서 화석연료를 대체할 수 있는 청정에너지에 대한 노력과 관심이 커지고 있다. 이와 함께 가속화되는 IT정보산업화 사회의 발전은 글로벌 인터넷과 무선 정보 통신 기기 산업의 발전으로 이어져 인류가 소비하게 될 에너지는 앞으로도 지속적으로 증가하게 될 것으로 예측

된다. 주요 청정에너지 기술로는 수력, 풍력, 연료전지, 바이오매스, 태양전지 등이 있으며 이들은 환경에 영향을 덜 미치면서 지속적으로 에너지 공급이 가능한 장치들이다. 그 중에서도 태양전지는 다른 기술에 비해 공간적 지배를 덜 받으면서 무한히 공급될 수 있는 태양광에너지를 이용하기 때문에 그 필요성은 더욱 증가하게 될 것이다.

태양전지는 태양광에너지를 전기에너지로 변환시키는 일종의 전자소자로 광전효과를 이용하여 전기를 직접 발생시키는 소자이다. 태양광이 광자물질 내에 입사하여 흡수되면 동일한 수의 정공과 전자가 생성된 후 각 캐리어들은 일정거리 분리되어 광전압을 발생시키고, 외부에서 부하를 걸어주면 전력을 전달할 수 있게 된다. 이때 전자는 (-)charge를 띄고 정공은 (+)charge를 띄게 된다. 태양전지의 내부에는 실리콘, 유기물 및 무기물 등의 다양한 물질

✉ Gi-Hwan Kim; ghkim@gnu.ac.kr

Copyright ©2022 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

의 반도체를 사용할 수 있고 이에 따라 태양전지의 효율과 특징은 다르게 나타난다. 이런 과정을 통해 태양광에너지를 사용가능한 전기에너지로 직접 변환시킬 수 있는 태양전지는 화석연료의 사용으로 발생하는 배기가스배출이 없기 때문에 클린에너지 제조장치로 각광받고 있다. 그림 1에 태양광에너지가 전기에너지로 변환되는 과정이 그림으로 나타나 있다.

태양전지는 1956년에 고순도 단결정 실리콘 제조방법이 개발되어 Bell 연구소에 의해 최초로 4%효율을 가지는 단결정 실리콘 태양전지가 만들어졌고 1960년대 들어서면서 미국과 소련의 우주개발 경쟁으로 많은 연구가 이루어지면서 개발되었고 이후 1980년대 단결정 실리콘 태양전지 제조기술의 급격한 발전으로 실리콘 태양전지시장의 광변환효율은 20%까지 도달할 수 있게 되었다. 그 후로도 실리콘태양전지의 효율향상, 대면적화, 대량생산화를 위한 연구와 개발이 꾸준히 이루어 졌고 생산단가 또한 감소하면서 산업화에 성공할 수 있게 되어 현재 태양전지 시장에서 실리콘 태양전지의 점유율은 약 90%이상을 차지한다.

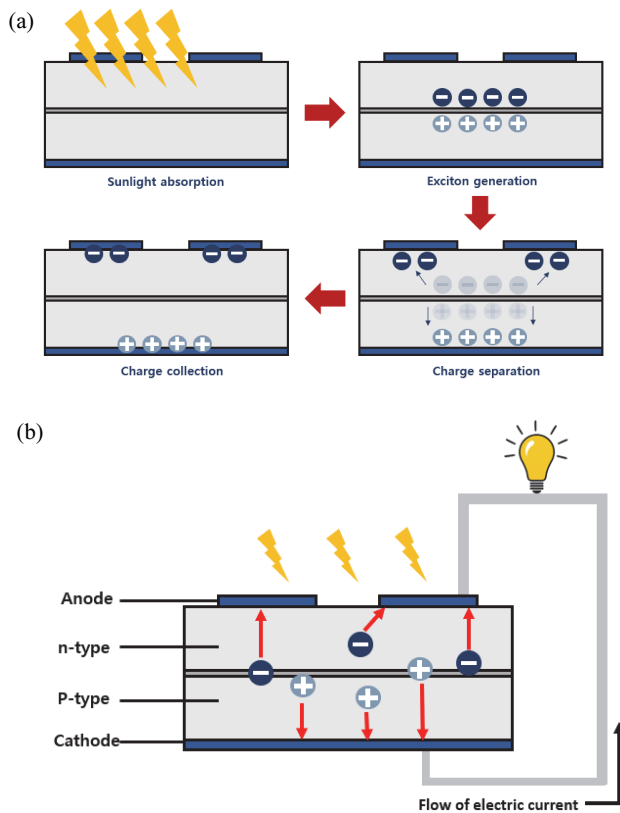


Fig. 1. (a) Process of converting sunlight incident on a solar cell device into a current flow and (b) process by which electric charges are generated and collected in a semiconductor that absorbs sunlight.

하지만 2000년대 들어서면서 실리콘 태양전지의 효율 향상이 한계에 도달하게 되고 갑작스러운 수요증가로 실리콘 원재료 및 실리콘 기판 수급 문제발생과 함께 태양전지 제조 단가 또한 상승하게 되었고 태양전지의 고효율화 및 저가화를 위해 실리콘 태양전지 외의 차세대 태양전지들이 주목받기 시작했다. 이러한 차세대 태양전지로는 염료 감응 태양전지, 유기물태양전지, 무기물 복합 태양전지, 무기물태양전지 등 내부에 사용되는 물질에 따라 그 종류가 다양하다. 본 논문에서는 차세대 태양전지 중에서 광활성층에 유기물이 사용되는 유기태양전지를 사용하는 물질에 따라 변화하는 효율을 연도별로 나누어서 분석해보았다.

2. 본 론

2.1 유기태양전지

유기태양전지는 차세대 태양전지중에서도 기대되는 미래의 핵심 에너지 생산 장치로, 경량, 유연성 및 저비용 솔루션 처리 등의 장점뿐만 아니라 150°C 이하의 저온공정이 가능하며 용액을 사용한 스프인코팅, 잉크젯 프린팅 등의 간단한 공정에 적용할 수 있다. 유연성을 이용하여 유연 또는 모직 등의 기판에서도 응용할 수 있기 때문에 flexible 태양전지, 섬유부착형 태양전지 등 다양한 적용이 가능하다. 유기 태양전지의 광활성층은 일반적으로 p-type과 n-type으로 구성되어 있는데 이 물질로 고분자소재를 사용하게 되면 소재의 가격을 저렴하게 할 수 있고 분자구조를 조절하여 고효율을 달성할 수 있는 잠재력을 가지기 때문에 유기태양전지시장에서 광활성층에 사용될 수 있는 소재의 개발과 그에 따른 효율변화의 상관관계는 주된 관심사 중 하나이다. 하지만 유기태양전지의 상대적으로 낮은 광변환효율 및 장기적 사용측면에서 유기소재의 안정성과 짧은 수명. 태양전지의 효율에 직접적으로 영향을 미치는 낮은 전하이동도 등의 문제점들은 유기태양전지의 효율 향상에 걸림돌이 되고 있다 [1,2]. 유기태양전지에서 사용되는 광흡수 소재는 태양광에너지를 받아 생성된 엑시톤의 확산거리가 10~20 nm에 그치면서 각각 분리된 캐리어의 수집을 어렵게 하고 불안정한 광활성층 모폴로지는 낮은 변환효율로 나타나게 된다. 특히 유기물의 광에 의한 산화 및 수분과 산소에 대한 약한 내성은 소재의 부식으로 이어지면서 유기태양전지의 짧은 수명의 원인이 된다. 2000년대 들어서면서 고효율태양전지를 위한 연구와 나노구조 제어 기술의 발달로 유기태양전지 변환효율은 점차 증가하

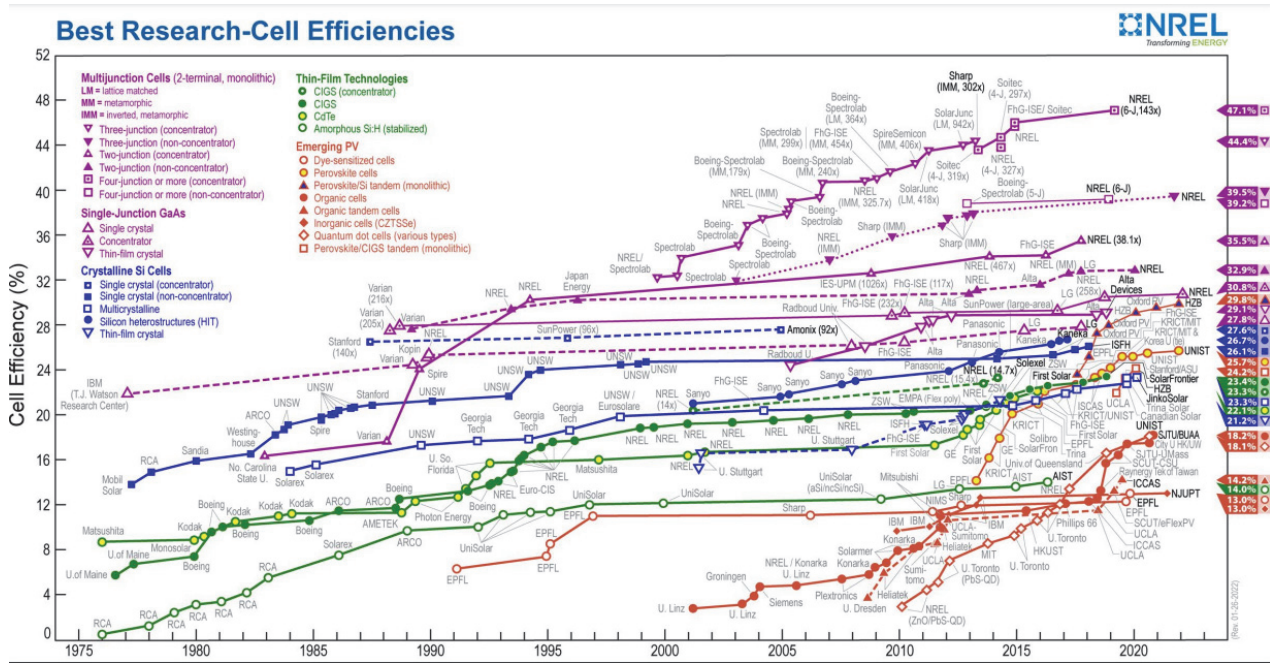


Fig. 2. Cell efficiency chart/NREL. Record date 2022.07.30.

였다. 그림 2에 유기 태양전지와 그 외 태양전지의 효율 변화양상이 나타나 있다. 그림 2를 통해 확인할 수 있듯이 유기태양전지의 효율은 다른 종류의 태양전지 효율엔 미치지 못하지만 실리콘 등의 다른 화합물 기반 태양전지에 비해 그 효율향상은 비교적 가파르게 이루어지고 있는 추세이다.

2.2 유기태양전지의 구조 및 작동원리

유기태양의 일반적으로 기판/투명전극(ITO)/버퍼층/광활성층/후면 금속의 구조로 이루어져 있다. ITO는 높은 일함수를 가지는 양극으로, 후면 금속은 이와 반대인 낮은 일함수를 가지는 Ca 또는 Al을 사용한 음극전극으로 구성할 수 있다. 유기태양전지의 경우 광활성층에 유기소재가 사용되는데, 100 nm수준의 두께를 가지는 donor(전자주개, p-형 물질)소재와 acceptor(전자받개, n-형 물질)소재의 다층 박막 구조 혹은 이들의 복합체로 이루어져 있다.

유기태양전지에서 태양광이 주로 흡수되는 곳은 donor 소재로 유기 단분자재료로는 프탈로시아닌 유도체나 메로시아닌 유도체 등의 염료와 고분자재료로 폴리티오펜(polythiophene)계열, 폴리페닐렌비닐리덴(PPV) 계열과 그 유도체가 주로 사용되어 왔다. 고분자소재를 사용하여 유기태양전지를 구성할 경우 공액고분자(conjugated polymer)를 사용하기도 하였는데 공액고분자는 높은 흡광계수를 가져 얇은 두께로도 태양빛을 충분히 흡수할 수

있기 때문에 전체 소자의 두께가 수백 nm가 되도록 제작 가능하다. 또한 유연하게 제작하거나 작은 형태로도 제작할 수 있는 가능성 덕분에 다양한 분야에 적용할 수 있도록 해준다 [3]. 이 외에도 장파장 빛을 효율적으로 흡수할 수 있으며 acceptor와 적절한 에너지 준위형성을 통해 적절한 정공 및 전자의 이동도를 가져 태양전지의 효율향상에 기여할 수 있는 donor 소재의 개발과 연구는 활발하게 이루어지고 있다.

Acceptor소재로는 주로 풀러렌(C₆₀)이나 그 유도체(그림 3), perylene계열의 재료들이 많이 사용되어 왔다 [4]. Acceptor소재 역시 유기태양전지의 효율향상을 위해 이외에도 다양한 물질에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 초기에는 CN_PPV (cyanated polyphenylenevinylene) 계 고분자나 BT (benzodithiadiazole)계 고분자가 사용되기도 했으나 전자를 받아야하는 acceptor소재로서의 역할을 잘 수행하지 못했고 광전하 수송측면에서 상호 균형이 좋지 않아 곡선인자(F.F)가 낮아지면서 변환효율이 1~2%에 그치고 말았다. 이와는 반대로 고분자 donor와 매칭되는 적절한 LUMO에너지와 뛰어난 전자 이동도 등을 가지는 풀러렌 유도체인 PC₆₁BM과 PC₇₁BM은 유기태양전지에서 독보적인 위치를 차지해왔지만 이들의 한계점을 극복하기 위해 다양한 풀러렌유도체들에 대한 설계와 연구가 진행되고 있으며 최근에는 비풀러렌계소재에 대한 연구도 이루어지고 있다.

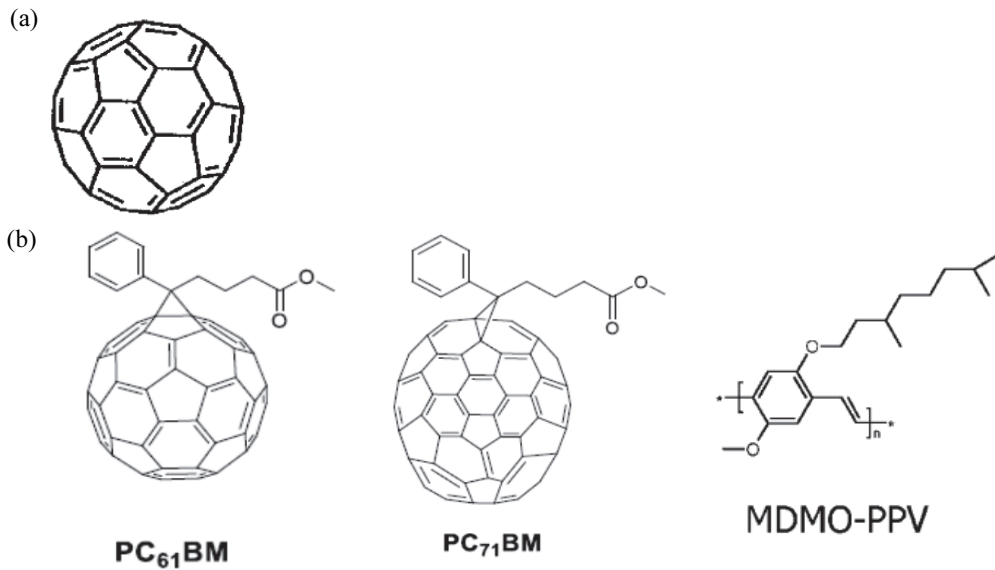


Fig. 3. General acceptor materials structure of (a) fullerene C₆₀ and (b) fullerene derivative [5,42].

유기 광활성층에서 생성된 정공과 전자가 각각 양극과 음극으로 수월하게 이동하기 위해 버퍼층(buffer layer)을 삽입하기도 하는데 ITO와 유기광활성층 사이에는 정공 수송층(hole transport layer, HTL)을, 음극과 광활성층 사이에는 전자 수송층(electron transport layer, ETL)을 사용한다. HTL로 사용되는 대표적인 물질은 poly(3,4-ethylenedioxy thiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)와 copper phthalocyanine (CuPc)가 있으며, ETL로는 lithium fluoride (LiF)와 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP), zinc oxide (ZnO), titanium oxide (TiO₂) 등이 있다 [6]. 버퍼층의 삽입으로 각 층간 에너지 준위가 일치되어 유기태양전지 구조의 각 계면에서 발생하는 에너지 손실을 줄일 수 있으며 소자 내의 내부 전계를 증가시켜 광전하를 효율적으로 수송하고 추출할 수 있게 된다 [7]. 버퍼층 외에도 유기태양전지의 효율 향상을 위해 고안된 구조로 inverted 구조는 기존의 conventional 구조에 비해 상부전극의 산화 방지 및 선택적 전하수집이 가능하도록 도와준다 [8].

유기태양전지에서 태양광이 입사하여 광전현상이 일어나는 과정은 크게 4단계로 나눌 수 있다. 먼저 ① 광활성층에서 광자흡수를 통해 엑시톤이 형성된다. 이때 유기 반도체의 광흡수계수가 105 cm⁻¹ 이상으로 매우 높아야 하므로 낮은 밴드갭을 가지는 반도체가 유리하다. ② 형성된 캐리어들의 donor 및 acceptor 물질이 접촉해 있는 계면으로의 랜덤 확산이동이 이루어지는데 이 과정에서 캐리어

(carrier)의 확산거리는 태양전지의 효율에 영향을 미친다. ③ 그 후 계면에서의 정공들은 더욱 안정한 donor 물질의 HOMO 에너지 준위로, 전자들은 acceptor 물질의 LUMO 에너지 준위로 이동하게 된다. (대체로 ~0.3 eV 정도의 안정화 에너지) ④ 분리된 각 전하들은 일함수가 작은 전극과 큰 전극을 외부에서 전기적으로 연결하게 되면 이 두 전극 사이의 페르미 레벨(fermi level) 평준화를 통해 두 전극 사이에 놓인 층 내에 내부 확산 전위가 형성되며 정공은 양극으로, 전자는 음극으로 이끌리면서 전극으로 전달된다. 그 결과 정공과 전자가 태양전지 외부로 수집되면서 전기 에너지를 생성하게 된다 [6]. 이때 외부로 수집되는 캐리어의 양은 유기태양전지의 효율에 직접적으로 영향을 미치므로 효율 향상을 위해 캐리어의 수집률은 고려되어야 할 중요한 요소 중 하나이다 [7]. 유기태양전지 내에서 광활성층에서 이루어지는 광전현상에 대한 이해를 위해 그림 4에 단계별로 나타나 있다.

2.3 효율 판단 지표

태양전지의 성능을 판단할 때 일반적으로 태양전지가 받은 태양광 에너지와 생산된 전기의 비율인 광전변환 효율(power conversion efficiency, PCE)을 구하여 판단한다. PCE는 1태양광 세기 하에서 전압을 가하면서 변화하는 전류를 측정하고 그 결과를 전류-전압 곡선으로 나타내어 이 곡선의 몇몇 수치를 사용하여 구할 수 있다. PCE를

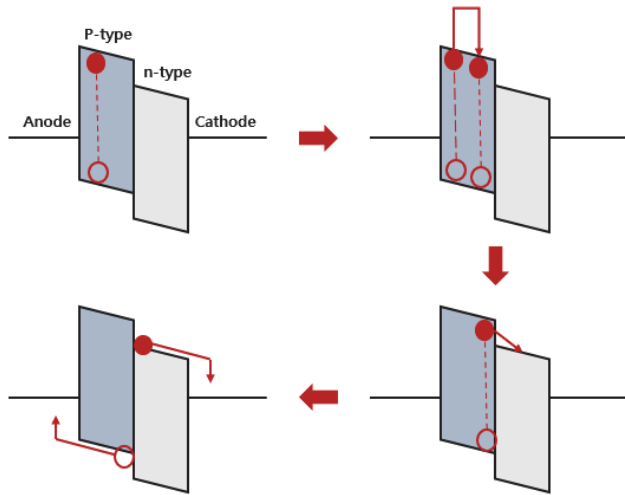


Fig. 4. In the order of the arrows ① formation of excitons by photon absorption ② Diffusion of exciton to the interface ③ separation of exciton at the interface ④ electrode movement of isolated holes and electrons holes are empty redcircle, electrons are filled redcircle, dotted line represents the state of being tied to each other by the coulomb force, and the blue arrow represents the movements of the exciton, electron and hole [1].

gap에 의해 결정된다. 전류-전압 곡선에서 y축과 만나는 점은 J_{sc} 로 단락전류밀도를 의미한다. J_{sc} 는 유기반도체의 광 흡수 특성 및 전자-정공 분리/수집 특성에 영향을 받으며 광활성층의 두께에 따라 변화하는 값이다. 마지막으로 F.F (fill factor)는 곡선인자 또는 충전계수라고 불리며, 앞에서 언급한 두 인자의 곱으로 얻을 수 있는 이론적 최대 전력($V_{oc} \times J_{sc}$)과 실제 얻을 수 있는 최대 전압인 V_{max} 와 면적당 최대 단락전류인 J_{max} 의 곱에 의해 결정되는 실제 가용 최대 전력($J_{max} \times V_{max}$)의 비에 의해 결정된다. PCE는 입사하는 태양광에너지당 F.F와 이론적 최대전력값을 곱한 값의 비로 구할 수 있으며 [6,9] 그림 5에 전류-전압 곡선과 각각의 인자들이 나타나 있다.

이 수 치들을 이용하여 다음의 식으로 F.F를 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$F.F = \frac{(J_{max})(V_{max})}{(J_{sc})(V_{oc})} \quad (1)$$

구한 F.F값을 이용하여 입사하는 태양광에너지당 낼 수 있는 에너지의 비율인 PCE를 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} = F.F \frac{(J_{max})(V_{max})}{P_{in}} \quad (2)$$

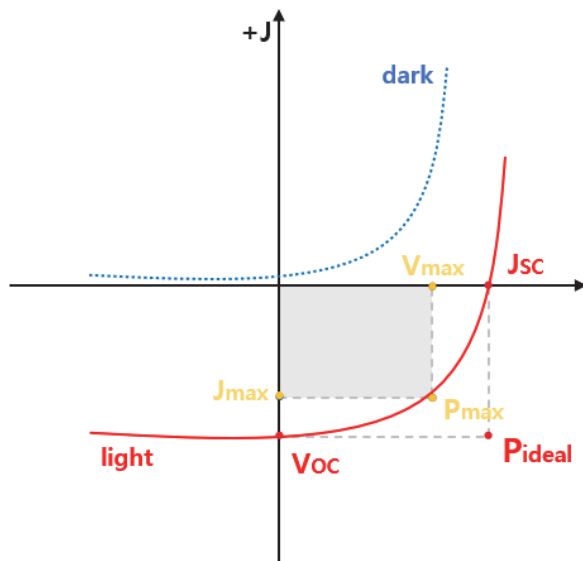


Fig. 5. Current-voltage curve [6].

구하는 과정에서 사용되는 주요 인자로는 크게 V_{oc} , J_{sc} , F.F로 세가지가 있다. 먼저 V_{oc} 는 개방회로전압으로 앞에서 언급한 전류-전압 곡선에서 x축과 만나는 점을 의미한다. 이는 donor소재의 HOMO와 acceptor소재의 LUMO 값의 차이에 의해 영향을 받는 인자로 주로 고분자의 band

2.4 광활성층 유기물질에 따른 연도별 효율의 변화

2.4.1 1985~1999

유기태양전지는 1985년, Eastman Kodak의 C. W. Tang 박사그룹이 CuPc와 Perylene유도체(그림 6(a))를 각각 donor, acceptor물질로 사용하는 이중층 구조(bi-layer structure)의 최초 유기태양전지를 고안하였다. 이중층구조는 진공증착을 통해 donor물질과 acceptor물질을 개별적인 층으로 나누어 제작하는 구조로 AM 2.75 mW/cm²의 조건에서 0.95%의 에너지 변환 효율을 얻어낼 수 있었다 [10]. 이를 기점으로 유기물질을 사용한 이중층구조의 heterojunction 태양전지에 관한 연구가 본격적으로 진행되기 시작했다. 이후 1988년도, Granstrom등은 donor 물질로 고분자, POPT와 acceptor물질로 CN-PPV계의 MEH-CN-PPV를 사용하여 각각의 전극에 코팅한 후 두 박막의 접촉을 향상시킬 수 있는 Lamination기법을 이용하여 AM 1.5조건에서 이전보다 향상된 1.9%의 에너지 변환 효율을 발표하였다 [11]. 이때 사용된 물질들의 구조는 그림 6(b)에 나타나있다.

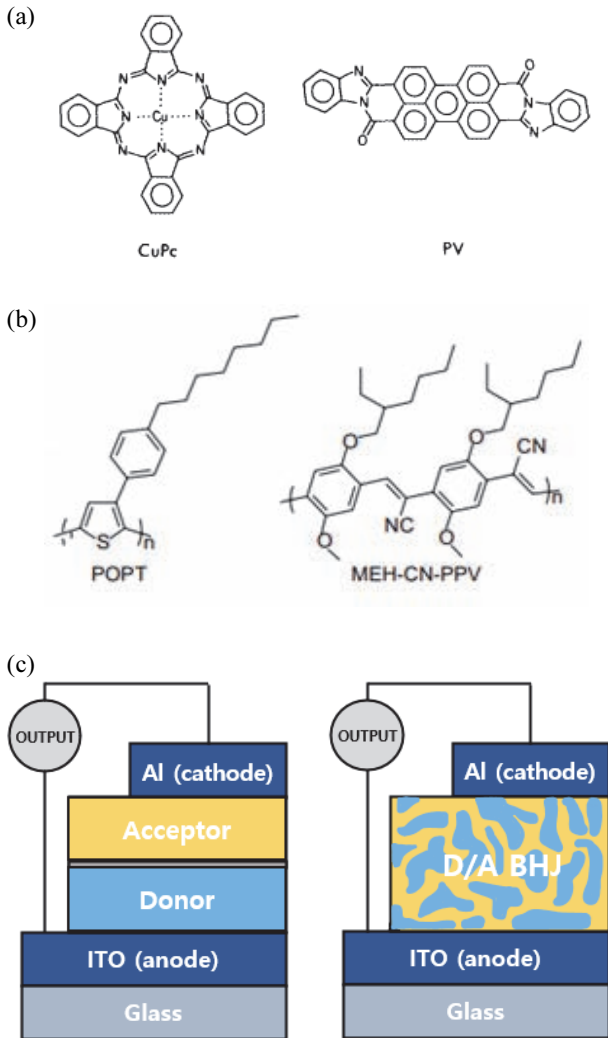


Fig. 6. (a) Copper phthalocyanine and perylene derivative, (b) structure of POPT, MEH-CN-PPV, and (c) Bi-layer structure and the first BHJ structure with 2.9% [10,11].

이러한 이중층 구조의 유기태양전지는 exciton의 확산 거리가 약 10 nm로 매우 짧아서 결과적으로 태양전지의 효율 향상에 영향을 미쳤다. 이를 해결하기 위해 1992년, donor로 사용할 수 있는 공액고분자와 acceptor로 사용될 수 있는 풀러렌유도체인 PCBM사이의 광흡수 생성 전하 이동현상의 발견과 함께 1995년, G. Yu 박사는 공정비가 진공증착에 비해 훨씬 저렴한 용액공정으로 풀러렌유도체(phenyl C61-butyrac acid methyl ester, PC₆₁BM)와 공액고분자를 혼합하는 벌크이종접합(bulk heterojunction, BHJ)의 개념을 최초로 도입하여 ITO/MEH-PPV/PC₆₁BM/Ca의 구조로 단색광 (20 mW/cm², 430 nm)하에서 2.9%의 변환효율을 얻어낼 수 있었다 [12]. 이 때 MEH-PPV와

PC₆₁BM비율은 1:4로 사용되었고 얻을 수 있었던 효율은 MEHPPV/C₆₀를 이중층구조로 제작한 유기태양전지에 비해 70배정도 향상된 결과를 보였다. BHJ구조는 두 층이 분리된 이중층구조와는 달리 두 층이 무작위로 섞여 있는 구조이다. 이중층구조의 경우 비교적 작은 경계면때문에 전자와 정공쌍이 분리될 때 그 양이 적고 경계면까지의 거리 때문에 효율이 감소하게 되지만 BHJ구조의 경우 엑시톤이 빠르고 많은 양으로 분리될 수 있도록 해주어 결과적으로 효율향상에 도움을 준다. 뿐만 아니라 비교적 짧은 시간에 정량적으로 일어나는 전자이동에 비해 분리된 전자와 정공은 $\sim 10^{-3}$ s의 시간동안 풀러렌유도체 및 고분자에서 비편재화된 상태로 존재하게 되고, 분리된 전하의 긴 수명은 전자와 정공이 음극과 양극으로 각각 이동하는 효율을 상승시키는데 도움을 준다. 이 두 구조는 그림 6(c)를 통해 비교할 수 있다.

2.4.2 2000~2010

2000년대 들어서며 확대된 차세대 태양전지시장과 유기태양전지의 BHJ구조 도입으로 유기태양전지분야의 연구와 개발은 활발해지고 효율향상의 폭도 비교적 가파르게 이루어졌다. 2001년 Forrest그룹은 AM 1.5, 1sun 조건에서 ITO에 PEDOT:PSS layer coated와 함께 CuPc/C₆₀ cells을 사용한 유기 태양전지에서 3.6%의 효율을 발표했고 [13] 그 뒤 2004년, 동일한 그룹에서 CuPc/C₆₀ thin-film을 사용한 이중 heterostructure유기태양전지를 0.1 Vcm²의 높은 직렬저항을 사용하여 실험이 진행되었다. 이 실험에서 광전변환율은 입사되는 전력밀도에 비례하여 증가했고 AM 1.5, 4~12sun 조건에서 최대 효율인 4.2%을 얻을 수 있었다 [14].

이전부터 donor물질로 사용되어 오던 MDMO-PPV의 일반적인 합성방법으로 합성하게 될 경우, head-to-head 혹은 tail-to-tail의 결합으로 tolane-bisbenzyl(TBB)구조가 고분자에 도입되어 원하지 않는 결합으로 효율에 악영향을 미쳤다. 이러한 구조발생의 최소화를 위해 2003년, Munters등은 sulphanyl 경로를 통하여 고분자를 합성하였고, MDMO-PPV/PCBM구조를 사용하여 AM 1.5, 80 mW/cm²의 조건에서 2.9%의 에너지 변환 효율을 얻을 수 있었다 [12]. 고분자-풀러렌유도체를 사용한 유기태양전지 중 PCBM과 섞어서 사용하는 고분자로 poly(3-hexylthiophene)(P3HT)역시 당시 유기태양전지에 많이 사용해왔던 donor물질이다. 이는 후 처리를 하지 않은 소자의 경우 0.4%의 효율을 보였지만 2003년 Sariciftci 등이 소자를 제작한 후 70°C에서 4분동안 열처리를 하여 P3HT고분자의 결정성을 증가시켜 결정의 면을 따라 정공

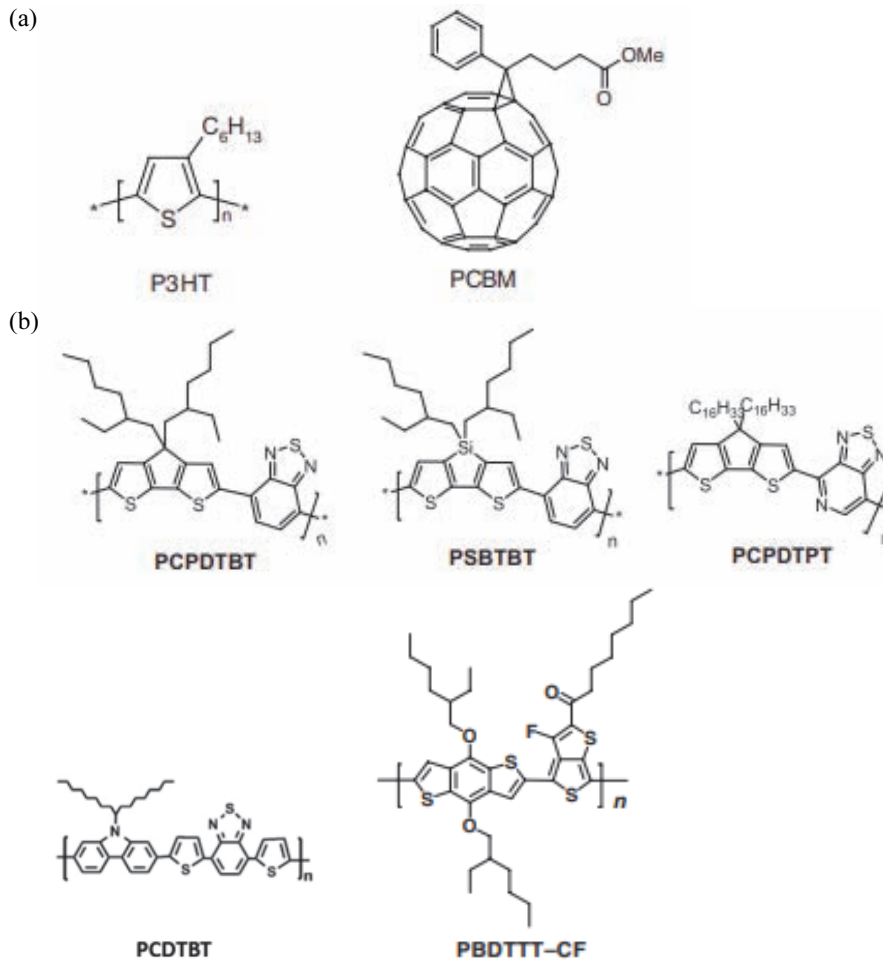


Fig. 7. (a) Structure of P3HT polymer as donor and fullerene derivative, PCBM [32] and (b) structure of polymer with low band gap [20,21,43].

의 흐름을 원활하게 만들었고 외부전기장 하에서 P3HT와 PCBM을 사용하여 제작한 유기태양전지로 AM 1.5, 800 W/cm²의 조건에서 효율을 3.5%까지 증가시켰다 [32] (그림 7(a)).

열처리 등의 후처리를 통한 유기태양전지의 효율 향상이 이루어짐에 따라 2005년, Heeger 그룹도 P3HT:PCBM=1:0.8으로 구성된 100 nm 정도의 비교적 얇은 활성층을 가지는 소자를 음극까지 모두 도입한 후 150°C에서 30분 동안 열처리를 통해 전자와 정공의 이동과 전극에서의 전하의 수집을 용이하게 만들어 직렬저항을 줄어든게 제작하였고 그 결과 AM 1.5, 80 mW/cm²의 조건에서 5%에 접근하는 효율을 발표하였다 [15,16].

Donor 물질로 많이 사용되던 P3HT의 비교적 큰 밴드갭은 흡수할 수 있는 태양 스펙트럼의 영역을 제한하고 P3HT의 HOMO와 PCBM의 LUMO 사이의 비교적 작은 에너지 차는 낮은 개방전압의 원인이 되었다. 그러므로 유기

태양전지의 효율 향상을 위해 donor로 사용되는 공액고분자의 밴드갭을 낮추어 태양광의 흡수를 증가시키고 HOMO 준위를 크게 하여 높은 개방전압을 유도하는 것이 필요했다. 이러한 이유로 상대적으로 높은 HOMO에너지 준위로부터 개방전압의 상승과 더불어 더 넓은 영역의 태양 스펙트럼을 흡수할 수 있는 낮은 밴드갭(low band gap)을 가지는 다양한 구조의 고분자들이 개발되기 시작했다 [18]. Low band gap 고분자로는 PCPDTBT, PSBTBT, PCPDTPT 등이 있으며(Fig. 7(b)) 2007년 G.C. Bazan 등이 PCPDTBT와 풀러렌유도체인 PC₇₁BM을 사용한 유기태양전지로 5.5%의 광전환율을 발표했다 [39]. 그 다음해인 2008년, 캐나다의 Mario Leclerc 교수 연구팀에서 또다른 low band gap 고분자인 PCDTBT와 acceptor로 풀러렌유도체인 PCBM을 활성층으로 사용하여 높은 개방전압을 보였으나 에너지 전환효율은 2~3%에 불과했다 [22]. 다음해인 2009년, Yang 등에 의해 low band gap을 가지는 물

질인 PBDTTT에 다른 작용기를 도입하여 만든 PBDTTT-CF물질을 donor로, PC₇₁BM을 acceptor로 사용하여 7%를 넘는(7.73) 변환효율을 발표하였다 [21]. 이와 같이 low band gap을 가지는 다양한 물질의 개발과 이를 사용한 유기태양전지의 효율발표는 꾸준히 이루어졌다.

2.4.3 2011~2016

이전까지 유기태양전지에서 사용되어 오던 acceptor 물질은 풀러렌 및 풀러렌 유도체들, perylene이 대부분이었으며 donor로는 앞서 언급하였던 CuPc, P3HT 및 PCPDTBT, PCDTBT등의 low band gap 고분자들이었다. Low band gap고분자를 사용한 유기태양전지와acceptor로 풀러렌계 외에 비풀러렌계 물질을 사용하여 제작한 유기태양전지, 삼성분계 유기태양전지 등에 대한 관심이 증가하면서 이와 관련된 개발과 연구가 활발하게 진행되기 시작했다. Low band gap 고분자에 대한 연구는 2000년대에 이어 꾸준히 진행되었고 2011년, Ji-hoon Lee등에 의해 PCDTBT와 PC₇₀BM의 모폴로지를 조절을 통해 내부양자효율 효율을 개선하여 약 100%에 근접하는 내부 양자 효율을 획득하여 6.1%의 에너지 전환효율을 달성할 수 있었지만 이 당시만해도 여전히 10%근처의 효율에는 미치지 못했다 [18]. 그 밖에도 유기태양전지의 효율향상을 위해 다양한 고분자소재들이 고안되었고 여러가지 방법으로 구조의 최적화가 시도되었다. 그 결과 2012년, Zhicai 등에 의해 inverted 구조를 사용한 유기태양전지에서 donor로 공액고분자물질 중 하나인 PTB7과 acceptor로 PC₇₁BM를 사용하여 변환효율 9.2%를 달성하였다 [23]. Inverted 구조의 안정성과 향상된 광자 수집률은 유기태양전지 변환효율에 상당하게 기여하였다. 2013년, Sih-Hao Liao 등은 low band gap을 가지는 고분자 물질로 2-ethylhexyl-thienyl group을 benzodithiophene (BDT) 구조에 도입하여 제작한 PTB7-Th를 donor물질로, PC₇₁BM을 acceptor 물질로 제작한 유기태양전지를 통해 PTB7를 사용하여 제작한 유기태양전지보다 향상된 광전환효율인 9.35%를 달성하였다 [24]. BDT 구조를 가지는 donor물질은 구조의 신뢰성, 안정성 및 평면성을 특징을 가지며 결과적으로 태양전지의 효율향상에 기여하였다. PTB7및 그 유도체인 PTB7-Th의 구조는 그림 8(a)를 통해 나타내었다. 2014년, jing-De Chen등은 같은 물질 PTB7-Th/PCB₇₁BM을 사용하여 제작한 유기태양전지의 나노구조제어를 통해 마침내 10%가 넘는 변환효율인 10.10%를 발표했다 [25].

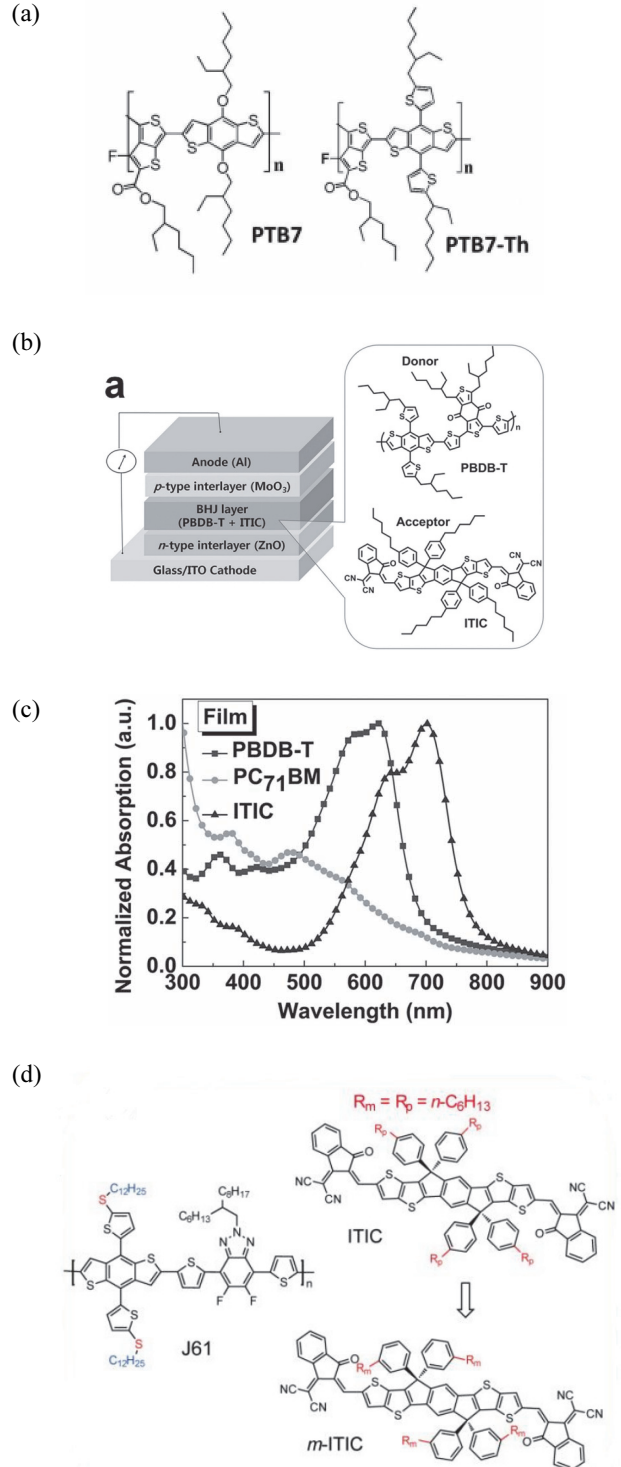


Fig. 8. (a) Conjugated polymer, structure of PTB7, PTB7 [24], (b) schematic diagram of an organic solar cell with 11.21% efficiency and structure of PBDB-T, ITIC [26], (c) normalized absorption spectra of the films [26], and (d) structure of J61 polymer with mid bandgap and m-ITIC [27].

유기태양전지에 사용되는 acceptor로 고분자나 풀러렌 소재 외에 비풀러렌 소재를 사용하여 효율 향상을 시키려는 시도도 이루어졌다. 당시 대표적으로 사용되었던 단분자 acceptor로 비풀러렌계 ITIC, IDTBR 등이 있으며 ITIC는 indacenodithieno [3,2-b]thiophene 중심에 malononitrile group을 가지고 IDTBR은 rhodanine unit이 도입된 구조로 이루어져 있다. 2016년, 중국과학원(CAS)의 Hou 교수 연구팀은 donor물질로 PBDB-T의 풀러렌프리고분자와 ITIC를 acceptor로 사용하여 제작한 유기태양전지의 BHJ구조로 변환효율을 11.21%까지 달성할 수 있었다 [26]. 아래 그림 8(b)는 11.21%의 효율을 달성할 수 있었던 유기 태양전지구조의 모식도와 사용된 고분자 물질과 단분자물질의 구조이다. PCBM의 한계를 극복하기 위해 Acceptor로 사용된 비풀러렌계물질인 ITIC가 PBDB-T 고분자보다 더 긴 장파장의 대역(~800 nm)을 추가적으로 흡수함으로써 태양전지의 단락전류를 높일 수 있었고 적절한 분자 간 에너지 준위를 통해 향상된 변환 효율을 달성할 수 있었다. 그림 8(c)에 ITIC, PBDB-T, PC₇₁BM의 파장에 따른 흡수그래프를 나타내었다.

같은 해인 2016년에는 low band gap을 가지는 고분자부터 삼성분계, 비풀러렌계 물질 등을 사용하여 향상된 유기태양전지의 광전변환효율에 관한 보고가 상당히 이루어졌다. Yang등은 유기태양전지의 low band gap을 가지는 acceptor로 주목을 받아온 ITIC의 side chain의 구조를 meta-alkyl-phenyl로 이성질화시켜 만든 m-ITIC를 acceptor물질로, medium band gap을 가지는 고분자인 J61을 donor로 구성한 유기태양전지를 사용하여 11.77%의 효율을 발표했다 [41]. 이는 같은 해 발표된 J61/ICIT로 구성된 유기태양전지의 효율인 10.57%에 비하여 상당히 증가된 효율을 보였다. 이때 사용된 물질의 구조는 그림 8(d)에 나타내었다.

또한, Wenchao Zhao등에 의해 $V_{oc} = 0.952$ V, $J_{sc} = 17.39$ mA/cm², FF = 73.7%조건하에서 PBDB-T/IT-M/PC₇₀BM의 세 물질을 1:1:0.2의 비율로 제작된 삼성분계 유기태양전지의 효율은 12.2%까지 달성되었다 [40]. 삼성분계 유기태양전지의 경우 유기광활성층의 광흡수 스펙트럼의 증가와 열운동화에 의한 손실을 최소화할 수 있는 적층형 유기태양전지의 장점과 단일접합 유기태양 전지의 간단한 공정의 장점을 동시에 담아내어 상당한 효율향상을 이루어 낼 수 있었다.

2.4.4 2017~현재

PC₆₁BM과 PC₇₁BM은 acceptor 소재로서 고분자 donor와 적절하게 매칭되는 LUMO에너지와 뛰어난 전자이동도

를 가졌기 때문에 유기태양전지에서 acceptor로 독보적인 위치를 차지해 왔다. 하지만 상대적으로 약한 광흡수, 화학적 구조 및 에너지 밴드갭 조절의 한계, 대면적 코팅 시 고분자에 비해 낮은 물질 점도, 소재 합성 시 이성질체 및 분리에 따른 고비용 등은 유기태양전지의 효율향상에 걸림돌이 되었다. 이러한 문제들을 해결하기 위해 풀러렌 소재가 아닌 비풀러렌소재를 acceptor로 사용하려는 연구가 본격적으로 진행되었고 이를 바탕으로 제작한 유기태양전지의 효율도 풀러렌유도체를 대체할 만한 결과들을 보여주었다. 2017년도 이전에 널리 사용되어 오던 대표적인 비풀러렌 acceptor는 naphthalene diimide기반 공중합체인 N2200이며 그 이후 최초의 A-D-A형 전구체인 IDIC를 기반으로 한 acceptor의 합성, 근적외선 영역의 고 흡광도와 뛰어난 태양전지 성능을 보이는 Y6저분자 물질을 전구체로 활용한 고분자 전자수용체가 개발되는 등 유기태양전지효율 향상을 위한 비풀러렌계 acceptor에 대한 연구와 시도가 다각적으로 이루어졌다. acceptor소재 뿐만 아니라 유기태양전지에 사용되는 donor물질도 개발되고 매칭되는 acceptor소재와 적절한 에너지 준위를 형성할 수 있으면서 이 둘의 전자 및 정공이동 특성의 적절한 설계가 가능하며 마땅한 박막의 표면 구조형성, 화학적 안정성, 용해도 등의 특성을 가질 수 있는 물질의 구조 설계 및 합성이 꾸준히 진행되어왔다. 최근 개발되고 사용되어 온 유기태양전지의 donor 및 비풀러렌계 acceptor 소재들은 그림 9(a), 9(b)와 같다 [29].

2019년, Lei Zhu등은 고분자물질 PTzBI-Si를 donor로, 비풀러렌계 acceptor인 N2200을 acceptor로 사용하여 제작한 유기태양전지를 통해 11.76%의 효율을 보고하였다. 모폴로지의 최적화를 통해 캐리어수송도와 분리된 캐리어들의 재결합을 감소시키면서 이와 같이 향상된 효율을 보일 수 있었다 [30]. 유기태양전지의 효율 향상을 위해 개발된 비풀러렌계 기반의 유기태양전지는 기존에 사용되어 왔던 풀러렌 기반 유기태양전지의 한계점이었던 높은 에너지 손실을 극복할 수 있는 광활성층을 가지며 소재의 흡광대역 확장을 통한 광전류밀도의 증가로 유기태양전지의 지속적인 성능개선에 상당한 기여를 할 수 있었다 [31]. 2020년, Rui Sun등에 의해 LbL기술을 유기태양전지에 도입하여 PM6/Y6(그림 9(c))을 사용한 유기태양전지로 효율을 16.35%까지 달성되었다 [28]. LbL기술을 통해 보다 개선된 흡수도를 가질 수 있었으며 뿐만 아니라 전자 수송도 및 재결합으로 발생하는 에너지 손실을 줄여주어 결과적으로 유기태양전지의 효율이 향상될 수 있었다. 최근 발표된 유기태양전지의 변환효율은 2021년, Zhao's 등에 의해 발표되었으며 그림 9(c)에 나타난 PM6/Y6의 알

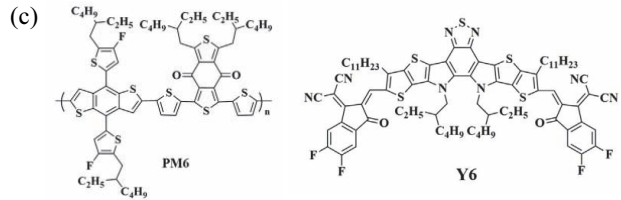
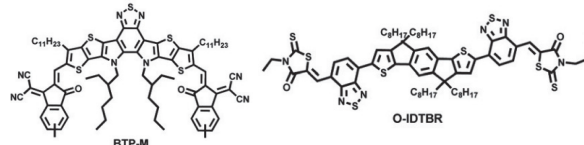
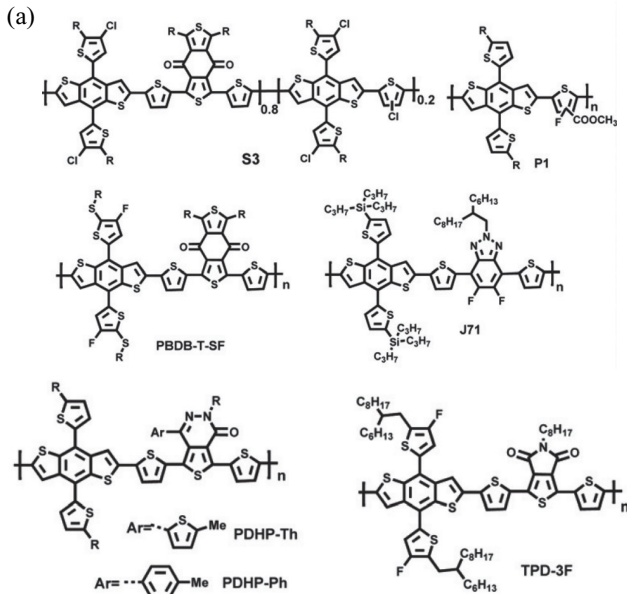
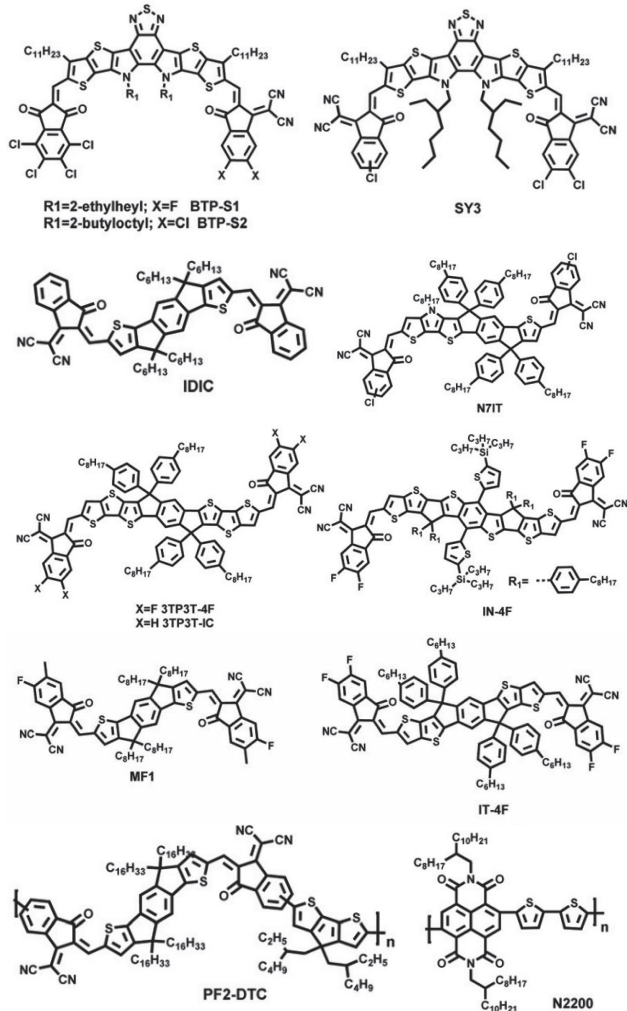


Fig. 9. It has been used to improve the efficiency of organic solar cell (a) donor and (b) acceptor, and (c) structure of Y6, PM6 [29,37].

(b)



킬체인 설계와 함께 push-pull type의 유기태양전지를 제작하여 현재까지 보고된 효율 중 가장 최대 효율인 18.32% 까지 달성하였다 [33].

유기태양전지의 효율은 광활성층에 사용되는 유기물질, 소자의 구조, 물질들의 구성 및 혼합비 등 다양한 조건들에 의해 크게 변동한다. 이와 관련해서 고분자 물질부터 단분자, 비폴러렌계 물질 등 효율향상을 위한 소재의 다양한 연구가 진행되고 있으며 유기태양전지의 상업화를 위해서는 정공 및 전자 전달 과정, 물질 간 잠재적 에너지 전달 발생 등에 대한 분석과 이해는 꾸준히 진행되어야 한다. 유기태양전지의 광활성층에 사용되는 유기물질외에도 효율향상에 영향을 미치는 다양한 변수들이 존재하지만 본 논문에서는 광활성층에 사용된 유기 물질에 따른 효율 향상을 중심으로 기술하였다.

3. 결론

본 논문에서는 유기태양전지의 광활성층에 사용된 유기 물질에 따라 변화하는 PCE값을 연도별로 나누어 정리하고 분석하였다. 차세대 태양전지에 대한 관심이 집중되면서 유기태양전지시장에서도 유기물을 사용한 태양전지의 발전가능성 및 다양한 장점들을 바탕으로 효율향상을 위한 노력과 시도는 꾸준히 진행되었고 그 결과 초반의 1~2% 수준의 미미한 효율에서 상승선을 그리며 18.32%까지 달성할 수 있게 되었다. 표 1에 광활성층에 사용된 유기물질과 그에 따라 변화하는 효율을 연도별로 정리하였고, 그림 10에 1985년부터 현재까지 유기태양전지의 변화하는 효율을 그래프를 통해 나타내었다. 그래프를 통해 확인할 수

Table 1. Efficiency of organic solar cells changing from year to year.

Year(s)	Photoactive layer	PCE(%)	Character	Ref
1985	CuPc/perylene derivative	0.95	The Beginning of Organic Solar Cells / Bi-layer structure	10
1988	POPT/MEH-CN-PPV	1.9	Lamination	11
1995	MEH-PPV/PC ₆₁ BM	2.9	BHJ and fullerene derivative	12
2003	P3HT/PCBM	3.5	Postprocessing	32
2004	CuPc/C ₆₀	4.2	Limitations of bi-layer structure	14
2005	P3HT/PCBM (1:1)	4.4	Slow drying of active layer solvents	38
2005	P3HT/PCBM (1:0.8)	5	Heat treatment	16
2007	PCPDTBT/PC ₇₁ BM	5.5	Low band gap	39
2009	PBDTTT-CF/PC ₇₁ BM	7.73	Low band gap	21
2012	PBDTT-DPP/PC ₇₁ BM	8.62	Inverted tandem PSCs	36
2012	PTB7/PC ₇₁ BM	9.2	Conjugated polymer PTB7/Inverted structure	23
2013	PTB7-Th/PC ₇₁ BM	9.35	Application of BDT Structure	24
2014	PBDT BT/PC ₇₁ BM	9.4	Charge transport layer, ZnO	19
2015	PTB7-Th/PC ₇₁ BM	10.1	Nanostructure control technology	25
2016	J61/m-ITIC	11.77	Low band gap ITIC Isomerism	27
2016	PBDB-T/IT-M/PC ₇₀ BM (1:1:0.2)	12.2	Ternary organic solar cell	40
2018	PBDTS-TDZ/ITIC	13.35	Wide band gap donor	35
2019	ZR1/Y6	14.34	Single-Molecular Organic Solar Cells	34
2020	PM6/Y6	16.35	Layer by Layer	28
2020	PM6/Y6/S3	17.53	Ternary OSCs	17
2021	PM6/Y6	18.32	push-pull-type	33

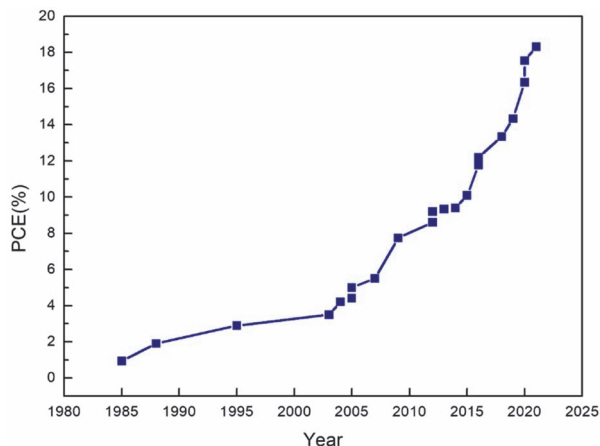


Fig. 10. Organic solar cell efficiency trend.

있듯이 유기태양전지의 효율은 꾸준히 증가해왔고 그 향상되는 폭은 low band gap을 가지는 고분자의 도입과 함께

급격하게 증가하기 시작하였다. 이와 같은 유기태양전지의 효율향상과 더불어 광활성층에 사용되는 유기물질의 종류도 매우 다양하고 그 구조도 복잡해졌다. 하지만 유기태양전지의 손쉬운 공정이나 낮은 원가소재 등의 장점과 대비되는 전하의 연속적인 통로 확보와 이상적인 밴드갭을 갖는 광흡수층 설계의 어려움, 유기 소재의 장기 신뢰성 등의 한계점은 여전히 해결해야 할 과제로 남아있다. 그 중에서도 태양광을 이용하는 유기태양전지의 광에 대한 안정 및 신뢰성은 내부의 결함을 발생시키고 상업화에 가장 걸림돌이 되고 있다. 광에 대한 안정성이 향상된 유기소재의 개발과 함께 적절한 에너지 준위를 형성할 수 있는 acceptor 및 장파장 빛의 효율적인 흡수가 가능한 donor물질의 개발과 그 둘의 이상적인 조합을 통해 유기태양전지의 광활성층을 구성할 수 있다면 멀지 않은 미래에 유기태양전지의 PCE값은 20%를 넘어설 수 있을 것이고 한계점을 극복하기 위한 꾸준한 연구가 이루어 진다면 유기태양전지의 시장은 눈에 띄게 확대될 것이다.

유기태양전지의 효율은 광활성층에 사용되는 유기물질, 소자의 구조, 물질들의 구성 및 혼합비 등 다양한 조건들에 의해 크게 변동한다. 이와 관련해서 고분자 물질부터 단분자, 비풀러렌계물질 등 효율향상을 위한 소재의 다양한 연구가 진행되고 있으며 더 나아가 유기태양전지의 상업화를 위해서는 광에 대한 안정성 확보와 정공 및 전자전달 과정, 물질간의 잠재적 에너지 전달 발생에 대한 분석과 이해는 더 심층적으로 이루어져야 할 것이다.

ORCID

Gi-Hwan Kim

<https://orcid.org/0000-0001-7115-2552>

REFERENCES

- [1] G. G. Kim, *Bulletin of the Korea Photovoltaic Society.*, **3**, 17 (2017).
- [2] K. H. Hong, S. Y. Park, and D. C. Lim, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 447 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.14478/ace.2014.1110>]
- [3] H. S. Choi and J. Y. Kim, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, 361 (2012).
- [4] S. H. Jin and S. S. Shin, *Polymer Science and Technology.*, **17**, 416 (2006).
- [5] G. H. Lee, *Optical Science and Technology*, **16**, 18 (2012).
- [6] B. S. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **28**, 10 (2015).
- [7] KiSTi, *Korea Institute of Science and Technology Information.*, 93560 (2017).
- [8] D. C. Lim, J. U. Kang, and S.Y. Park, *State of the Art Report.*, **23**, 6 (2011).
- [9] I. H. Kim, *Molecular design of donor-acceptor small conjugated molecules and polymers for organic solar cells*, 38p. (2015).
- [10] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183 (1986). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.96937>]
- [11] M. Granström, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, and R. H. Friend, *Nature*, **395**, 257 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1038/26183>]
- [12] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.270.5243.1789>]
- [13] P. Peumans and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 126 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1384001>]
- [14] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3013 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1713036>]
- [15] T. U. Gang, T. S. Kim, and B. J. Kim, *Information Display*, **16**, 4 (2015).
- [16] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1617 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.200500211>]
- [17] Q. An, J. Wang, X. Ma, J. Gao, Z. Hu, B. Liu, H. Sun, X. Guo, X. L. Zhang, and F. Zhang, *Energy Environ. Sci.*, **13**, 5039 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1039/d0ee02516j>]
- [18] J. H. Lee, I. S. Sin and S. H. Park, *Polym. Sci. Technol.*, **23**, 386 (2012).
- [19] J. Subbiah, B. Purushothaman, M. Chen, T. Qin, M. Gao, D. Vak, F. H. Scholes, X. Chen, S. E. Watkins, G. J. Wilson, A. B. Holmes, W.W.H. Wong, and D. J. Jones, *Adv. Mater.*, **27**, 702 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201403080>]
- [20] T. Xu and L. Yu, *Mater. Today*, **17**, 11 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.12.005>]
- [21] H. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, and G. Li, *Nat. Photonics*, **3**, 649 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1038/NPHOTON.2009.192>]
- [22] N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletête, G. Durocher, Y. Tao, and M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 732 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja0771989>]
- [23] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao, *Nat. Photonics*, **6**, 591 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.190>]
- [24] S. H. Liao, H. J. Jhuo, Y. S. Cheng, and S. A. Chen, *Adv. Mater.*, **25**, 4766 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201301476>]
- [25] J. D. Chen, C. Cui, Y. Q. Li, L. Zhou, Q. D. Ou, C. Li, Y. Li, and J. X. Tang, *Adv. Mater.*, **27**, 1035 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201404535>]
- [26] W. Zhao, D. Qian, S. Zhang, S. Li, O. Inganäs, F. Gao, and J. Hou, *Adv. Mater.*, **28**, 4734 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201600281>]
- [27] Y. Yang, Z. G. Zhang, H. J. Bin, S. Chen, L. Gao, L. Xue, C. Yang, and Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 15011 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09110>]
- [28] R. Sun, Q. Wu, J. Guo, T. Wang, Y. Wu, B. Oiu, Z. Luo, W. Yang, Z. Hu, J. Guo, M. Shi, C. Yang, F. Huang, Y. Li, and J. Min, *Joule*, **4**, 407 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.12.004>]
- [29] Q. Guo, Q. Guo, Y. Geng, A. Tang, M. Zhang, M. Du, X. Sun, and E. Zhou, *Mater. Chem. Front.*, **5**, 3257 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1039/D1QM00060H>]
- [30] L. Zhu, W. Zhong, C. Qiu, B. Lyu, Z. Zhou, M. Zhang, J. Song, J. Xu, J. Wang, J. Ali, W. Feng, Z. Shi, X. Gu, L. Ying, Y. Zhang, and F. Liu, *Adv. Mater.*, **31**, 1902899 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201902899>]
- [31] J. W. Lee, *KIC News.*, **24**, 134 (2021).
- [32] F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 85 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.200390011>]
- [33] C. Li, J. Zhou, J. Song, J. Xu, H. Zhang, X. Zhang, J. Guo, L. Zhu, D. Wei, G. Han, J. Min, Y. Zhang, Z. Xie, Y. Yi, H. Yan,

- F. Gao, F. Liu, and Y. Sun, *Nat. Energy*, **6**, 605 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00820-x>]
- [34] R. Zhou, Z. Jiang, C. Yang, J. Yu, J. Feng, M. A. Adil, D. Deng, W. Zou, J. Zhang, K. Lu, W. Ma, F. Gao, and Z. Wei, *Nat. Commun.*, **10**, 5393 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13292-1>]
- [35] X. Xu, T. Yu, Z. Bi, W. Ma, Y. Li, and Q. Peng, *Adv. Mater.*, **30**, 1703973 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201703973>]
- [36] L. Dou, J. You, J. Yang, C. C. Chen, Y. He, S. Murase, T. Moriarty, K. Emery, G. Li, and Y. Yang, *Nat. Photonics*, **6**, 180 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.356>]
- [37] J. Yuan, Y. Zhang, L. Zhou, G. Zhang, H. L. Yip, T. K. Lau, X. Lu, C. Zhu, H. Peng, P. A. Johnson, M. Leclerc, Y. Cao, J. Ulanski, Y. Li, and Y. Zou, *Joule*, **3**, 1140 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.01.004>]
- [38] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, *Nat. Mater.*, **4**, 864 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1500>]
- [39] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, and G. C. Bazan, *Nat. Mater.*, **6**, 497 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1038/NMAT1928>]
- [40] W. Zhao, S. Li, S. Zhang, X. Liu, and J. Hou, *Adv. Mater.*, **29**, 1604059 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201604059>]
- [41] H. Bin, Z. G. Zhang, L. Gao, S. Chen, L. Zhong, L. Xue, C. Yang, and Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 4657 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b01744>]
- [42] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.*, **19**, 1924 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0252>]
- [43] Y. Xiao, H. Wang, S. Zhou, K. Yan, W. Xie, Z. Guan, S. W. Tsang, and J. B. Xu, *Nano Energy*, **19**, 476 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.11.016>]