

다양한 주기의 금속 나노격자 도입을 통한 고효율 유기태양전지 제작

Fabrication of Highly Efficient Organic Solar Cells *via* Incorporation of Various Periodic Metallic Nanogratings

정선주 · 조창순 · 이정용 | Seonju Jeong · Changsoon Cho · Jung-Yong Lee

Graduate School of Energy, Environment, Water, and Sustainability (EEWS), Graphene Research Center, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), 291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34141, Korea
E-mail: jungyong.lee@kaist.ac.kr

1. 서론

불안정한 유가와 기후변화, 그리고 원자력 에너지에 상존하는 안전 우려 등으로 인한 지속 가능한 친환경 대체에너지 개발의 필요성이 강조되고 있고, 이에 따라 세계 각국은 풍력, 수소/연료전지 및 태양전지 등의 친환경 대체 에너지원 개발에 국가적인 역점을 두고 있다. 이 중에서도 무한한 청정에너지원인 태양광을 이용한 태양전지는 특정지역에서만 가능한 타 에너지원과 달리 지역 의존성이 크게 없으며, 유지보수가 간단하고 휴대용 전원부터 대규모 발전소용까지 응용이 가능하다는 측면에서 차세대 에너지 생산장치로 주목 받고 있다.

이에 따라 다양한 종류의 태양전지들이 연구되고 있는데, 구성하는 물질에 따라 실리콘, 화합물 반도체와 같은 무기물질로 이루어진 무기물 태양전지와 유기물질을 포함하고 있는 유기태양전지로 분류된다. 현재 상용화되었거나 고효율을 보이는 무기물 태양전지 소자의 경우, 경제성, 안정성이나 유해성 이슈가 있고, 일반적으로 유연하지 않기 때문에 응용범위에 제한이 따르고 있다. 반면 유기태양전지는 가볍고 유연하며, 롤투롤 (roll-to-roll) 연속공정이 가능하여 생산에 소비되는 에너지가 적고 제작시간이 짧아 대량생산이 가능하므로 제조원가를 획기적으로 낮출 수 있어 다양한 응용가능성을 보여주고 있다.^{1,2}

하지만, 유기태양전지는 이미 상용화된 무기재료 기반의 태양전지에 비해 낮은 효율을 보이고 있는데 그 이유 중의 하나는 유기태양전지 소자의 외부양자효율이 상대적으로 낮기 때문이다. 이에 반해, 예를 들어 실리콘 태양전지의 외부양자효율은 근적외선 영역까지 100%에 근접한다. 이는 유기물질의 흡수 영역이 제한적이고 또한 광활성층 내에서 엑시톤 재결합(exciton recombination)에 의한 손실을 최소화하기 위해서는 광활성층이 얇아야 하는데, 이 때문에 낮은 흡광도를 보인다.

Author



정선주

2006 경북대학교 고분자공학 (학사)
2008 경북대학교 고분자공학 (석사)
2012-현재 한국과학기술원 EEWS대학원 (박사과정)



조창순

2011 한국과학기술원 전기 및 전자공학 (학사)
2013 한국과학기술원 EEWS대학원 (석사)
2013-현재 한국과학기술원 EEWS대학원 (박사과정)



이정용

2000 서울대학교 전기공학부 (학사)
2002 서울대학교 전기공학부 (석사)
2010 Stanford University, Electrical Engineering (박사)
2010-현재 한국과학기술원 EEWS대학원 부교수

흡광도를 높이기 위해 광활성층의 두께를 늘리게 되면 입사 빛에 의해 형성된 엑시톤이 전극에 도달하기까지의 거리가 증가하므로 내부양자 효율이 감소하게 되는 전기적 손실이 발생하게 되어 결과적으로 외부양자효율이 감소하게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 넓은 영역에 걸쳐 높은 흡광 계수를 갖는 신규 물질의 개발이 활발하게 진행 중이지만, 여전히 흡광 계수는 낮은 수준이며, 특히 밴드갭 에너지 부근의 흡수가 매우 낮은 문제점을 보이고 있다. 따라서 고효율 유기태양전지를 제작하기 위해서는 주어진 광활성 물질의 낮은 흡광도를 증폭시킴과 동시에 유기태양전지 소자 내 전기적 손실을 줄일 수 있는 기술개발이 필요하다. 최근 고효율 유기태양전지 소자 제작을 위한 흡광도 향상을 위한 방법으로, 금속 나노 입자와 일정한 주기를 가지는 금속 나노 격자를 유기태양전지 소자 내로 도입하는 연구가 많은 관심을 받고 있다.^{3,5}

본 글에서는 유기태양전지의 낮은 외부양자효율을 극복하기 위한 방법으로써 금속 나노 격자를 유기태양전지 내에 도입하고, 이에 따른 금속 나노 격자의 플라즈몬 효과(plasmonic effect)와 나노 격자 도입 과정에서 유도되는 광활성층의 나노모폴로지(nanomorphology) 변화에 의한 전기적 특성을 동시에 향상시킬 수 있는 가능성을 제시하고, 유기태양전지의 광전변환효율을 향상시킬 수 있는 방법에 대해 논의하고자 한다.

2. 본론

유기태양전지 소자에 금속 나노 입자나 입사광보다 짧은 주기를 가지는 나노 격자가 도입되면 입사광이 금속 나노 구조체에 의해 커플링(coupling)이 발생하게 되는데, 이 현상이 광활성층 내부에서 빛 가둠 효과를 발생시키고, 이렇게 가둬진 빛에 의한 광활성층 흡수가 증가할 수 있다. 또한 금속 나노 격자 도입을 위한 나노임프린팅 공정을 통하여 광활성층을 구성하는 물질들의 결정성 및 배향을 효과적으로 제어함으로써 유기 태양전지의 전기적 특성을 향상시킬 수 있다. 금속 나노 격자가 소자 내에 도입되었을 때, 플라즈몬 공명 효과(surface plasmonic effect, SPR)를 통한 광학적 특성 향상과 더불어 나노 격자 도입 공정을 통해 나노모폴로지 제어에 의한 전기적 특성 향상에서 오는 시너지 효과(synergistic effect)에 대해 논의하고자 한다.

2.1 유기태양전지 내에 규칙적인 나노 격자의 도입

금속 나노 격자 구조의 주기성과 모양, 그리고 설계 방식에 따라 가시광 영역뿐 만 아니라 근적외선 영역에서의 플라즈몬 공명특성을 제어할 수 있다. 특히, 흡광도를 극대화시키기 위해서는 금속 나노 격자에 의한 공명파장은 광활성

층들의 흡수 영역과 잘 배치되어야 하는데, 금속 나노 격자의 주기를 조절함으로써 플라즈몬 공명 파장을 쉽게 제어할 수 있다.

이론적 분산관계식(dispersion relationship), 식 (1)⁶을 통해, 본 연구에서 사용된 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):[6,6]-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester (PC₇₀BM) 기반의 광활성층에서의 나노 격자 주기에 따른 표면 플라즈몬 공명 파장들을 예측하였고 실험적으로도 유사한 결과를 얻었다. 그림 1에 나타난 바와 같이 300 ~ 500 nm 주기를 가지는 금속 나노 격자를 이용하면 900 nm까지 유효 흡수 영역을 가지는 해당 광활성층 물질에 대해서 600 ~ 900 nm 파장영역에서 표면 플라즈몬 공명을 유도할 수 있음을 확인할 수 있다.

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \quad (1)$$

여기서 c 는 진공에서 광속, $k = 2\pi/\lambda$ 는 자유공간에서 파수, λ 는 자유공간에서 빛의 파장, ω 는 파수의 주기, 그리고 ϵ_m 과 ϵ_d 는 금속과 유전체의 유전 상수를 의미한다.

이러한 결과를 토대로, 그림 2a에 나타난 바와 같이, polydimethylsiloxane(PDMS) 몰드를 사용하는 간단한 나노임프린팅 공정을 이용하여 PTB7:PC₇₀BM 광활성층 표면에 다양한 주기를 가지는 나노 격자를 도입하였다. 위에서 언급한 바와 같이 PTB7의 유효 흡수 영역에서 흡광도를 향상시킬 수 있는 나노 격자 주기의 범위는 300~500 nm 이므로, 이 영역에 해당하는 417 nm의 주기를 가지는 나노 격자를 광활성층 표면에 도입하였고, 이와 함께 유효 흡수 영역 밖에서 표면 플라즈몬 공명 파장을 나타낼 것으로 예상되는 556 nm와 833 nm 주기의 나노 격자 또한 도입하여 연구자의 유기태양전지를 제작하였다. 이들은 광학적 효과와 더불어 나노 격자 주기에 따른 나노 몰딩 과정에서 유도되는 광활성층 나노모폴로지 변화에 의한 전기적 특성의

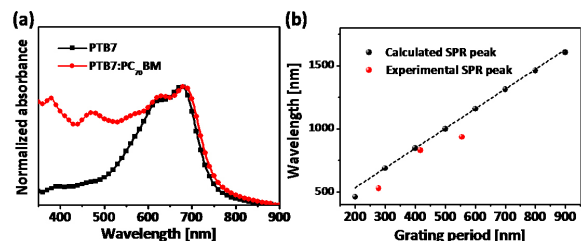


그림 1. (a) PTB7과 PTB7:PC₇₀BM의 자외선·가시광 영역 흡수 스펙트럼, (b) 이론적 분산 관계식을 통해 계산된 금속 나노 격자 주기별 PTB7의 표면 플라즈몬 공명 파장.

변화를 고찰하기 위함이다. 그림 2b와 c는 본 연구에 사용된 광활성층 물질들의 화학 구조와 나노격자와 도입된 역구조의 유기태양전지 구조를 나타낸다.

그림 3a와 b는 각각 다른 주기를 가지는 세 종류의 물드를 사용하여 나노 격자가 도입된 유기태양전지의 단면과 표면의 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 이미지이고, 나노임프린팅 공정을 통해 광활성층 표면에 세 종류의 일정한 주기를 가지는 나노격자가 잘 형성되었음을 확인할 수 있었다.

2.2 규칙적인 나노격자가 도입된 유기태양 전지의 성능 및 광학적 특성

일정한 주기를 가지는 금속 나노격자 도입에 의한 효과를 알아보기 위하여, 다양한 주기의 나노 격자가 도입된 유기태양전지의 광전 특성을 평가하였다. AM 1.5G 100 mW/cm² 조건에서 측정된 전류밀도-전압(*J*-*V*) 곡선과 측정된 효율을 그림 4a와 표 1에 나타내었다. 주기에 관계없이 나노격자가 도입된 모든 유기태양전지 소자에서 전류밀도(short circuit current density, *J*_{sc})와 곡선인자(fill factor, *FF*)의 증가로 인해 대략 10%의 광전변환효율의 향상을 보였다. 특히, 나노격자가 도입되지 않은 소자의 광전변환효율이 7.8%인 것과 비교하여, 유효흡수 영역에서 표면 플라즈몬 공명이 가능한 417 nm 주기의 금속 나노격자가 도입된 소자의 광전변환효율이 8.71%로 가장 큰 효율 향상을 보였다.

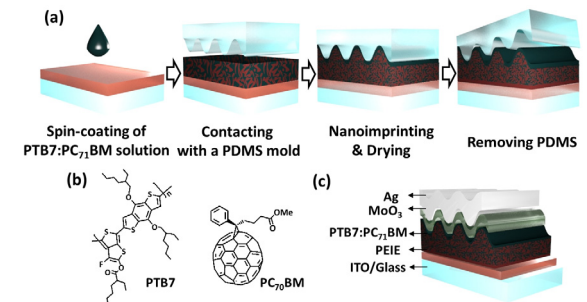


그림 2. (a) 나노격자 도입을 위한 나노임프린팅 방법, (b) 광활성층 물질의 화학구조, (c) 나노격자가 도입된 역구조의 유기태양전지 구조.

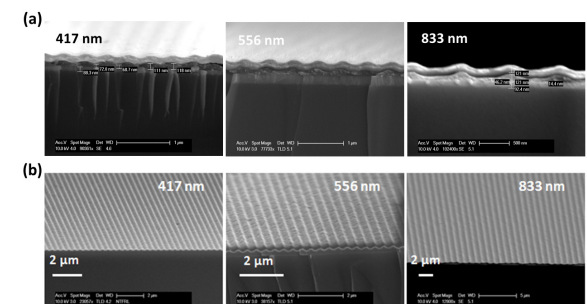


그림 3. (a) 417 nm, 556 nm 및 833 nm 주기를 가지는 나노 격자가 광활성층 표면에 도입된 유기태양전지 소자의 단면, (b) 표면 SEM 이미지.

다. 이 소자에서 전류밀도는 미도입 소자의 14.65 mA/cm²에 비해 16.29 mA/cm²로 증가한 것이 관찰되었다.

또한, 모든 소자에서 *FF*가 작게나마 증가한 것이 관찰되었는데, 이는 광활성층 표면에 나노격자의 도입으로 금속 전극과 접촉하는 계면의 증가 때문인 것으로 여겨진다. 70 nm의 동일한 두께로 도입된 417 nm, 556 nm과 833 nm의 나노격자에 의해 계면이 각각 64%, 53% 및 44% 증가하였다. 광활성층과 금속 전극 사이의 증가된 계면은 금속 전극에서 반사되는 빛을 증가시킬 수 있을 뿐 아니라, 전하의 추출을 향상시킬 수 있고 소자의 직렬저항을 감소시킴으로써 *FF*를 증가시킬 수 있다.⁷

나노격자가 도입된 소자의 향상된 전류밀도의 원인을 파악하기 위하여 외부양자효율(external quantum yield, EQE)을 측정하였다. 그림 3b에 나타난 바와 같이 미도입 소자와 비교하여, 나노격자가 도입된 모든 소자에서 350 nm에서 850 nm까지 전 영역에서 외부양자효율이 증가한 것이 관찰되었다. 또한 각각의 주기에 따른 근적외선 영역에서의 표면 플라즈몬 공명 위치들과 함께 400 nm와 550 nm 부근에서 외부양자효율의 두드러진 향상을 보였다.

나노격자가 도입된 소자의 외부양자 효율 원인을 파악하기 위하여, 그림 5a의 측정된 소자의 흡수 스펙트럼에서 외부양자효율 스펙트럼에서 관찰된 것과 동일하게, 400 nm와 550 nm 부근과 근적외선 영역에서 현저한 흡수 증가를 나타내었다. 소자의 흡수 스펙트럼과 외부양자효율 스펙트럼에서 관찰된 400 nm와 550 nm 영역에서의 증가는 나노격자 부근에서의 Wood's anomaly와 국부적 표면 플라즈몬 모드(localized surface plasmon mode)에 의한 것으로 여겨진다.^{8,9} 한편, 나노격자가 도입된 모든 소자에서 750 nm 이상 영역에서 흡수가 급격하게 증가하는 것이

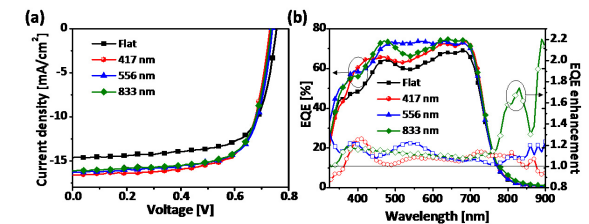


그림 4. (a) 나노 격자가 광활성층 표면에 도입된 유기태양전지 소자의 전류-밀도 곡선, (b) 외부양자효율 스펙트럼.

표 1. 나노 자가 광활성층 표면에 도입된 유기태양전지 소자의 광전변환 특성

Period	w/o nanograting	417 nm	556 nm	833 nm
PCE [%]	7.76	8.71	8.50	8.43
<i>J</i> _{sc} [mA/cm ²]	14.65	16.29	16.30	16.11
<i>V</i> _{oc} [V]	0.76	0.74	0.74	0.73
<i>FF</i>	0.70	0.72	0.71	0.71

관찰되었다. 앞서 이론적 분산 관계식에 의해 계산된 400 nm, 500 nm와 800 nm 주기의 나노격자에 의한 표면 플라즈몬 파장은 각각 846 nm, 998 nm와 1461 nm였다. 따라서 417 nm 주기의 나노 격자가 도입된 소자의 흡수가 830 nm 부근에서 상당히 크게 증가한 것은 금속 나노격자에 의한 표면 플라즈몬 공명에서 기인하는 것으로 보인다.

417 nm 주기의 나노격자의 도입에 의한 플라즈몬 공명현상을 심층 분석하기 위해 유한요소법(finite element method, FEM)을 이용하여 소자 내부의 전자기 에너지 분포를 그림 6과 같이 계산하였다. 활성층의 총 부피를 일정하게 유지하면서 후면에 417 nm 주기의 격자구조를 형성하였을 때, 활성층의 광흡수율은 그림 6a와 같이 변하였다. 600 nm 이하의 단파장에서는 TE(traverse electric) 모드와 TM(traverse magnetic) 모드에서 비슷한 수준의 광 흡수 증가가 있었으며, 이는 활성층의 형태 변화에 따른 단순 광 이동거리 증가로 이해할 수 있다. 반면 700 nm 이상의 장파장대에서는 TE 모드와 달리 TM 모드에서 100 % 이상의 광흡수율 증가를 확인할 수 있었는데 이는 TM 모드에서만 나타나는 표면 플라즈몬 공명 현상이 해당 영역에서 유도되었음을 의미한다. 이 때 830 nm 파장의 TM 편광 입사광에 대한 활성층 내부의 에너지 분포를 살펴보면(그림 6b), 격자 구조물의 주변에 전자기 에너지가 강하게 집중되어 있는 공명 효과를 확인할 수 있다. 전자기 에너지가 격자 주변에 집중됨에 따라 광흡수율의 증가로 이어진다. 그러나 여기서 공명현상이 극대화된 것으로 나타난 800 nm 이상의 파장 대역은 실제로 PTB7의 흡광 범위를 벗어난 것으로, 본 효과가 전체 광전류에 미치는 영향은 공명효과의

크기에 비해 상대적으로 제한적이다. 따라서 실험결과로 나타난 태양전지의 효율 증대를 설명하기 위해서는 광학적 효과 외에 전기적 특성의 변화에 대한 고찰이 함께 이뤄져야 한다.

2.3 규칙적인 나노격자가 도입된 유기태양 전지의 전기적 특성 향상

한편, 표면 플라즈몬 공명 파장이 PTB7의 유효 흡수 범위를 벗어나는 파장 범위에서 발생하는 417 nm는 물론, 556 nm와 834 nm의 나노 격자가 도입된 소자의 경우에서도 750 nm 이상에서 흡수증가가 관찰되었다. 실제로 556 nm의 주기를 가지는 나노격자의 도입은 935 nm 부근에서 표면 플라즈몬 공명을 나타내는 것으로 관찰되었지만, 이 영역은 PTB7의 유효 흡수영역을 벗어나는 곳이다. 그러나 측정된 EQE와 흡수 스펙트럼에서 알 수 있듯이, 나노격자가 도입된 모든 소자에서 750 nm 이상 영역에서 크게 증가하였다. 유기태양전지의 광활성층의 흡수 밴드 가장자리(band edge)보다 큰 영역에서는 흡수가 매우 약하더라도, 그 영역에서 나타나는 광전류는 전하 전달 상태(charge transfer(CT) state)에서 직접적으로 생성된 전하 전달 엑시톤(charge transfer excitons)들에서 기인하는 것으로 이미 잘 알려진 것이다.^{10,11} 이러한 전하 전달 엑시톤들은 벌크 이종접합(bulk heterojunction, BHJ) 시스템의 계면에서 결합되어 있기 때문에 이들의 생성은 나노스케일의 morphology에 의해 영향을 받게 된다.

지금까지 보고된 금속 나노격자 도입에 의한 유기태양 전지의 효율 향상은 대부분 흡광도 증가에 의한 것으로 설명되었지만,^{12,13} 외부양자효율과 소자의 흡수로부터 유추된 내부양자효율의 스펙트럼에서 확인할 수 있듯이 417 nm 주기를 제외하고는 나노 물당을 통한 일정한 주기를 가지는 나노격자 도입이 유기태양전지의 내부양자효율도 크게 향상시킨 것으로 관찰되었다(그림 5b).

이는 다음의 두 가지 요인에 의한 것으로 여겨진다. 첫 번째는, 앞서 이미 언급한 바와 같이 패턴 형성에 의한 전극과의 계면의 증가이다. 나노 격자 도입으로 인한 계면의

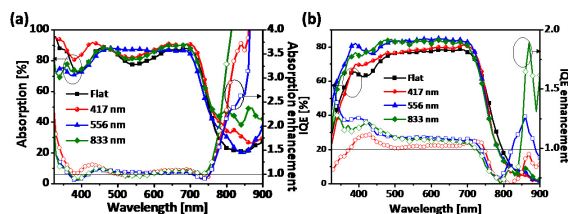


그림 5. (a) 나노 자가 광활성층 표면에 도입된 유기태양전지 소자의 흡수 스펙트럼, (b) 내부양자효율 스펙트럼.

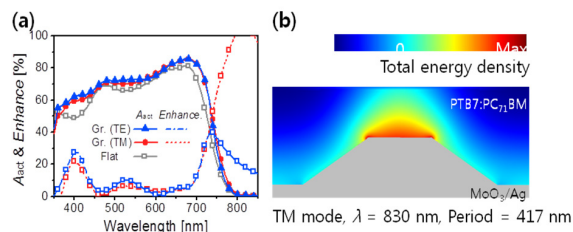


그림 6. (a) 417 nm 주기의 나노격자를 도입한 유기태양전지 소자의 광학 시뮬레이션 결과, TE 및 TM 편광에서 활성층의 흡수 스펙트럼, (b) 830 nm 파장의 TM 편광 입사광에 대한 소자 내부의 광 에너지 밀도.

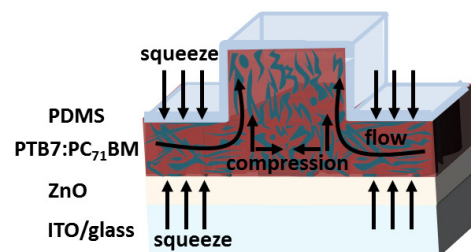


그림 7. 나노임프린팅 공정시 광활성층 물질에 작용하는 flow 및 압력들의 모식도.

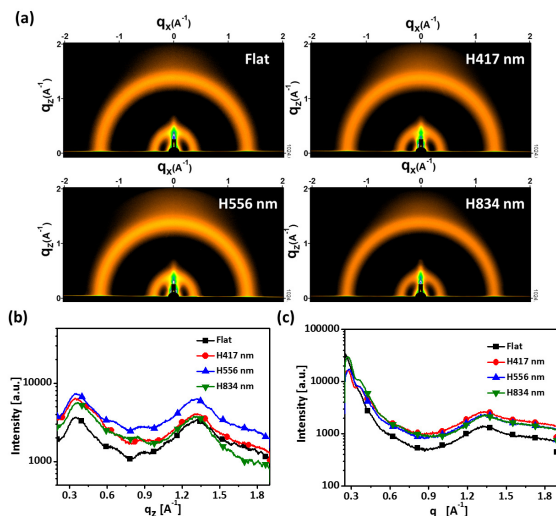


그림 8. (a) 다양한 주기의 나노격자가 도입된 PTB7:PC₇₁BM 광활성층들에 대한 2D GIWAXS 패턴, (b) in-plane 곡선, (c) out-of-plane 곡선.

증가는 전기적 특성을 향상시킬 수 있고, 이는 금속 나노격자가 도입된 소자에서 모두 FF가 증가한 것과 상응하는 결과이다. 두 번째는, 나노임프린팅 공정에 의한 고분자의 결정화와 배향의 변화 및 상분리(phase separation) 등의 나노스케일 모폴로지의 변화에서 기인하는 것으로 보여진다. 이는 그림 7의 모식도에 나타난 바와 같이, 광활성층상에 패턴을 형성하기 위한 나노임프린팅 공정 중에 작용하는 모세관압(capillary force)과 용매 증발 속도 차이, 그리고 나노임프린팅에 사용된 PDMS 몰드와 고분자의 알킬 체인 사이의 소수성 인력(hydrophobic interaction)등의 인자들이 PTB7 결정(crystallite)들의 재배향을 유도할 수 있다.^{14,15}

이 결과는 나노격자가 도입된 광활성층 표면의 grazing-incidence wide-angle scattering(GIWAXS) 분석을 통해 확인하였다. 그림 8a, b의 2D GIWAXS 패턴과 in-plane 스캔에서 확인할 수 있듯이 PTB7의 edge-on 결정구조에 해당하는 (100) peak은 $0.35 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 나타난다. 그러나 이 peak은 세기가 나노격자도입에 의해 크게 증가하였고, 미도입 필름의 $0.344 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 417 nm , 556 nm 와 834 nm 의 나노격자 도입에 의해 $0.354 \text{ \AA}^{-1}$ 와 $0.359 \text{ \AA}^{-1}$ 로 각각 이동하였다. 이는 제한된 몰드 내에서 PTB7의 판상(lamellar) 구조 내에서 고분자의 알킬 사슬들이 서로 더욱 조밀하게 맞물려있음을 의미하는 것이다. 게다가, PTB7 분자의 π - π stacking에서 기인하는 (100) peak에 대해서 out-of-plane에 in-plane의 세기 비를 계산함으로써, face-on 결정에 대한 edge-on 결정의 상대적인 비를 비교하였다.¹⁶ 그 결과, 미도입 필름에 대한 $I_{\text{out}}/I_{\text{in}}$ 값은 0.53으로 계산되었고, 417 nm , 556 nm 와 834 nm 주기의 나노격자가 도입된 필름에서, $I_{\text{out}}/I_{\text{in}}$ 값은 각각 0.78, 0.92 와 0.51로 계산되어 가장 큰

주기인 834 nm 의 나노격자가 도입된 필름을 제외하고는 나노임프린팅 공정에 의해 edge-on 배향이 증가하였음을 확인할 수 있었다. 이는 일정한 주기를 가지는 나노격자의 도입이 나노격자 모양을 따라 다양한 방향의 고분자 배향을 유도하여 유기태양전지 소자 내에서 효과적으로 전하의 이동 및 추출을 가능하게 만든 것으로 보여진다. 그림 3의 SEM 이미지에서 확인할 수 있듯이 비교적 넓은 주기를 가지는 834 nm 의 나노격자의 도입은 다양한 방향의 고분자 배향은 효과적으로 유도하지 못한 것으로 확인되었다.

이 밖에도 나노임프린팅 공정에 의해 BHJ 필름 내에서 다양한 나노모폴로지 변화가 유도되는 것으로 확인되었다.¹⁷ 효과적인 전하 분리(charge separation)를 유도할 수 있는 PTB7과 PC₇₁BM 도메인들의 미세한 상분리가 일어난 것으로 보여진다.

또한 PTB7의 불소기에 의한 낮은 표면 에너지 때문에 PTB7이 필름의 표면 쪽으로 위치될 수 있으므로 이러한 수직적 상분리는 역구조 태양전지에서 전하 분리 및 이동에 효과적으로 작용할 수 있다.

3. 결론

간단한 나노임프린팅 공정을 통해 다양한 주기를 가지는 나노격자들을 유기태양전지 내로 도입함으로써, 주기에 따른 플라즈몬 공명 효과를 통한 광학적 특성의 변화와 더불어 나노격자 도입 공정에 의해 유도되는 광활성층의 나노모폴로지 제어에 의한 전기적 특성 변화에 대해 고찰하였다. 광학적 효과를 극대화 시키기 위하여 광활성층들의 흡수 영역과 금속 나노격자에 의한 공명파장을 잘 배치하는 것이 요구되는데 금속 나노격자의 주기를 적절하게 조절함으로써 플라즈몬 공명 파장을 제어할 수 있었다. 또한, 몰드에 의한 모세관 현상은 광활성층의 나노모폴로지를 효과적으로 제어할 수 있음을 확인할 수 있었다. 본 논문에서 보여준 규칙적인 나노격자에 의한 복합 상승 효과를 이용한다면 유기태양전지의 고효율화를 한층 앞당길 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. K. A. Mazzioa and C. K. Luscombe, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 78 (2015).
2. L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A. M. Schneider, D. Zhao, and L. Yu, *Chem. Rev.*, **115**, 12666 (2015).
3. J. You, X. Li, F. Xie, W. E. I. Sha, J. H. W. Kwong, G. Li, and W. C. H. Choy, Y. Yang, *Adv. Mater.*, **2**, 1203 (2012).
4. C. Cho, S. Jeong, H.-J. Choi, N. Shin, B. S. Kim, E. Jeon, and J.-Y. Lee, *Adv. Opt. Mater.*, **3**, 1697 (2015).
5. S. -W. Baek, J. H. Kim, J. Kang, H. Lee, J. Y. Park, and J.-Y.

- Lee, *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1501393 (2015).
6. W. L. Barnes, A. Dereus, and T. W. Ebbsen, *Nature*, **424**, 824 (2003).
 7. T. Pfadler, M. Coric, C. M. Palumbiny, A. C. Jakowetz, K. -P. Strunk, J. A. Dorman, P. Ehrenreich, C. Wang, A. Hexemer, R. -Q. Png, P. K. H. Ho, P. Müller-Buschbaum, J. Weickert, and L. Schmidt-Mende, *ACS Nano*, **8**, 12397 (2014).
 8. H. Angelskar, I. R. Johansen, M. Lacolle, H. Sagberg, and A. S. Sudbo, *Opt. Express*, **17**, 10206 (2009).
 9. C. Heine and R. H. Morf, *Appl. Opt.*, **34**, 2476 (1995).
 10. J. B. Kim, P. Kim, N. C. Pégard, S. J. Oh, C. R. Kagan, J. W. Fleischer, H. A. Stone, and Y.-L. Loo, *Nat. Photon.*, **6**, 327 (2012).
 11. K. Vandewal, A. Gadisa, W. D. Oosterbaan, S. Bertho, F. Banishoeib, I. V. Severen, L. Lutsen, T. J. Cleij, D. Vanderzande, and J. V. Manca, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 2064 (2008).
 12. X. Li, W. C. H. Choy, L. Huo, F. Xie, W. E. I. Sha, B. Ding, X. Guo, Y. Li, J. Hou, J. You, and Y. Yang, *Adv. Mater.*, **24**, 3046 (2012).
 13. H. A. Atwater and A. Polman, *Nat. Mater.*, **9**, 205 (2010).
 14. M. Aryal, K. Trivedi, and W. C. Hu, *ACS Nano*, **3**, 3085 (2009).
 15. F. X. Xie, W. C. H. Choy, X. L. Zhu, X. L. Li, Z. Li, and C. J. Liang, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 023111 (2011).
 16. I. Osaka, M. Saito, T. Koganezawa, and K. Takimiya, *Adv. Mater.*, **26**, 331 (2014).
 17. S. Jeong, C. Cho, H. Kang, K. -H. Kim, Y. Yuk, J. Y. Park, B. J. Kim, and J. -Y. Lee, *ACS Nano*, **9**, 2773 (2015).