

역구조 페로브스카이트 태양전지의 최근 동향

Recent Progress on P-I-N Structure Perovskite Solar Cells

정재기 · 김학범 · 김진영 | Jaeki Jeong · Hak-beom Kim · Jin Young Kim

Department of Energy and Chemical Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST),
50, UNIST-gil, Banyeon-ri, Eonyang-eup, Ulju-gun, Banyeon-ri, Eonyang-eup, Ulju-gun, Ulsan 44919, Korea
E-mail: jykim@unist.ac.kr

1. 서론

Michael Faraday와 Joseph Henry의 정전기 유도현상의 발견 이후 전기에너지라는 생활의 모든 부분에서 사용되고 발전하고 있다. 인류는 화석 에너지에서부터 원자력에너지까지 다양한 자원으로부터 전기에너지를 얻고 있으며 최근에는 태양에너지 같은 친환경 에너지원을 활용하는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 1세대 실리콘 태양전지를 시작으로 2세대 무기박막 태양전지를 지나서 현재 3세대 태양전지가 매년 큰 성장률을 기록하며 발전하고 있다. 특히, 유-무기 하이브리드 페로브스카이트 태양전지는 차세대 태양광발전 기술을 이끌 가장 적합한 후보로 지목되어 지난 수년 동안 가장 빠르게 성장하는 중이다.

페로브스카이트 태양전지는 페로브스카이트 구조를 가진 유-무기 하이브리드 물질을 광활성층으로 사용하는 태양전지 소자로 높은 효율, 낮은 소재 가격 및 저온의 용액 공정이 가능하다는 장점 등 차세대 태양전지에서 요구되는 대부분의 특성을 가지고 있어 실리콘 태양전지를 대체할 새로운 태양전지로 각광 받고 있다. ABX_3 (A는 유기 양이온, B는 금속 양이온, X는 할로겐 음이온)의 기본 화학식을 가지는 페로브스카이트는 각 물질의 조성을 바꿔 밴드 갭과 같은 광학적 특성을 원하는 방향으로 조절하기 쉽고 가시광선 영역에서 높은 광흡수 계수를 가지기 때문에 비교적 얇은 두께에서도 충분히 빛을 흡수하여 많은 전하를 생성할 수 있는데 이러한 물질 자체의 뛰어난 특성이 그 이유이다.¹⁻⁴ 2009년 일본의 연구팀에서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 를 이용한 염료감응형 태양전지(dye-sensitized solar cells, DSSC)가 처음으로 3.9%의 광전변환 효율이 보고된 후 본격적인 연구가 시작되었으며, 2012년 고체 전해질(solid-state electrolyte)을 사용한 메조포러스(mesoporous) 구조의 페로브스카이트 태양전지가 10%의 이상의 광전변환 효율을 달성하여 큰 도약을 하게 되었다. 이후 많은 연구진의 참여로 급속하게 효율이 증가하였으며 최근 실리콘 태양전지에 근접하는 22.1%의 광전변환 효율이 보고되었다.⁵⁻⁶

Author



정재기

2010 부산대학교 물리학과 (학사)
2012 부산대학교 물리학과 (석사)
2013-현재 UNIST 에너지공학과 (박사과정)



김학범

2011 홍익대학교 세라믹공학과 (학사)
2012-현재 UNIST 에너지공학과
(석·박사통합과정)



김진영

1998 부산대학교 물리학과 (학사)
2000 부산대학교 물리학과 (석사)
2005 부산대학교 물리학과 (박사)
2005-2007 UC Santa Barbara (박사 후 연구원)
2007-2008 GIST Heeger Center 연구교수
2008-현재 UNIST 에너지공학과 교수

일반적으로 최고효율을 내는 정구조(n-i-p structure) 페로브스카이트 태양전지는 400 °C 이상의 고온 소성을 필요로 하는 금속 산화물(주로 이산화티탄)을 전자 수송층에 사용되고 있어 롤투롤(roll-to-roll) 공정을 이용한 대량생산이나 플렉서블 소자 제작에 큰 걸림돌이 될 수 있다. 또한 정공 수송층에 사용되고 있는 도펜트(tBP or Li-TFSI 와 같은 물질)는 태양전지 소자의 안정성에 큰 악영향을 미친다고 보고되었다. 이러한 이유로 저온 용액 공정이 가능한 PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly-styrene sulfonate)을 정공 수송층으로 사용하고 PCBM(phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester)을 전자 수송층으로 이용해 플렉서블 소자 제작이 가능한 역구조(p-i-n structure) 페로브스카이트 태양전지가 많은 연구팀에서 활발히 연구되고 있다.⁷

이에 본 특집에서는 고효율 역구조 페로브스카이트 태양전지의 연구동향에 대해서 소개하고자 한다. 현재 역구조 태양전지도 20% 가까운 광전변환 효율을 보고하고 있기에 현재까지 보고된 연구를 정리하고 앞으로 어떤 방향으로 연구가 진행되어야 하는지를 간략하게 논의하고자 한다.

2. 본론

2.1 기본구조와 원리

페로브스카이트 태양전지의 구조는 크게 세 가지 형태로 정리할 수 있다. 먼저 메조포러스 광전극을 전하 수송층으로 사용하는 정구조 페로브스카이트는 가장 빠르게 성장하고 있으며 광전변환 효율 20%가 넘는 연구가 많은 곳에서 보고되고 있다. 특히 광전극 물질은 페로브스카이트 광활성층에서 생성된 전자를 이동시키는 역할을 할 뿐만 아니라 소자의 효율 및 안정성에도 영향을 미치기 때문에 이를 중심으로 많은 연구가 이루어지고 있다(그림 1a). 포러스한 구조가 아닌 평면 헤테로 접합 구조(n-i-p 구조)를 가진 페로브스카이트 태양전지도 보고되었는데 이 구조는 유기 태양전지의 역구조와 비슷하여 역구조의 페로브스카이트 태양전지(p-i-n 구조) 등장의 발판이 되었다(그림 1b). 마지막으로 역구조 페로브스카이트 태양전자는 2013년 Guo 교수 연구팀에서 처음으로 보고되었는데 그림 1c에서 보듯이 유기 태양전지의 기

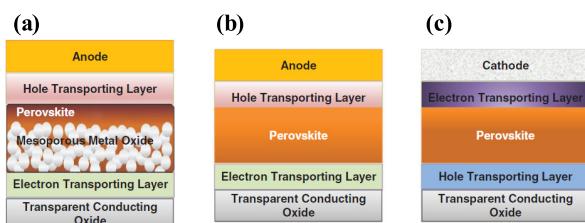


그림 1. (a) 정구조 메조포러스 페로브스카이트 소자, (b) 정구조 평면 헤테로 접합구조 페로브스카이트 소자, (c) 역구조 평면 헤테로 접합 페로브스카이트 소자.⁸

본구조와 같은 구조를 가지고 있으며 이 구조를 역구조 페로브스카이트 태양전지 또는 p-i-n 구조 페로브스카이트 태양전지로 정의하였다.⁹

역구조 페로브스카이트 태양전지의 전하 캐리어 발생 과정은 그림 2에서 알 수 있듯이, 페로브스카이트 광활성층이 빛을 받아 가전자대(valence band)의 전자가 전도대역(conduction band)으로 여기(excited)되고 여기된 전자가 외부로 빠져나가 전기 에너지가 발생된다. 이러한 과정이 순조롭게 진행되기 위해서는 페로브스카이트 광활성층의 박막 품질이 큰 영향을 미치는데 결정크기를 크게 만들면 결정립계(grain boundary)가 감소하기 때문에 전자와 정공의 재결합을 줄일 수 있고 균등하고 조밀한 박막을 만들면 양쪽 전극과의 직접적인 접촉을 막아줄 수 있기 때문에 얼마나 효과적으로 페로브스카이트 광활성층을 제어하느냐가 소자 제작에 있어서 중요한 요인이다.⁸ 이러한 이유로 많은 연구팀에서 페로브스카이트 광활성층의 효율적인 제어를 위해 원-스텝 박막 형성 방법, 투-스텝 박막 형성 방법, 계면 계면 공학 기술, 안티 용매 처리 방법, 솔벤트 증기 열처리 방법 등 다양한 박막 형성 기술이 보고되었다.⁹⁻¹²

2.2 전하 수송층

2.2.1 유기 정공 수송층

역구조 페로브스카이트 태양전지는 유기 태양전지 기반으로 연구가 진행되었기 때문에 유기 태양전지에서 보고되었던 전하 수송층 기술들이 적용되어 빠르게 성장하였다. 이에 많은 연구팀들이 유기 태양전지에서 가장 보편적으로 사용되는 PEDOT:PSS를 먼저 정공 수송층으로 사용하였다.¹³⁻¹⁵ PEDOT:PSS는 높은 전기전도성을 바탕으로 전도성 투명전극(ITO 또는 FTO 등)와 광활성층 사이에서 효과적으로 정공 수송을 할 수 있으나 산성 물질로써 투명전극을 부식시켜 결국 소자 안정성을 감소시키는 단점이 있다. 특히 페로브스카이트가 수분에 대한 안정성에서 취약한 것으로 확인되면서 이를 극복하고자 하는 연구가 진행되었다.

UCSB(University of California Santa Barbara)의 Alan J. Heeger, Guillermo C. Bazan 그리고 UNIST(Ulsan National Institute of Science and Technology)의 김진영

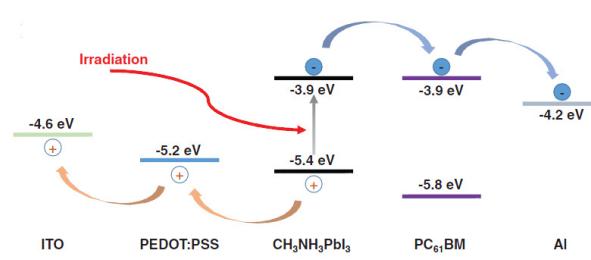


그림 2. 역구조 페로브스카이트 태양전지의 작동 원리.⁸

교수 공동연구팀은 PEDOT:PSS 대신 공액고분자 전해질(Conjugated polyelectrolyte, CPE)인 CPE-K(poly[2,6-(4-bisopotassiumbutanyl)sulfonate-4H-cyclo-penta-[2,1-b;3,4-b']-dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)])를 정공 수송층으로 사용하여 소자 효율 상승($10.77\% \rightarrow 12.51\%$)과 함께 공기 안정성을 높여주는 결과를 보고하였다(그림 3).¹⁶

또한 UNIST의 김진영, POSTECH(Pohang University of Science and Technology)의 이태우 교수 공동 연구팀은 PEDOT:PSS와 PFI(per-fluorinated-ionomer)를 혼합한 정공 수송층을 보고하였고 CAS(Chinese Academy of Sciences)의 Liming Ding 교수 연구팀은 PEDOT:PSS와 PSS-Na(sodium polystyrene sulfonate)를 혼합한 정공 수송층을 보고하였다.¹⁷⁻¹⁸

이는 기존의 PEDOT:PSS 보다 전도대역을 높여 폐로브스카이트 광활성층의 가전자대와 에너지 준위를 맞춤으로써 효과적인 정공 수송이 가능하게 해준다(그림 4). 또한 빌트인 전압이 증가함으로써 개방전압(open-circuit voltage, V_{oc})

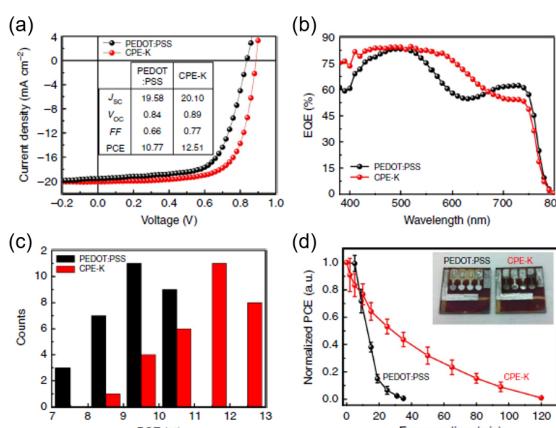


그림 3. CPE-K 정공 수송층 폐로브스카이트 태양전지: (a) 소자 효율, (b) 외부 양자 효율, (c) 효율 분포도, (d) 소자 공기 안정성.

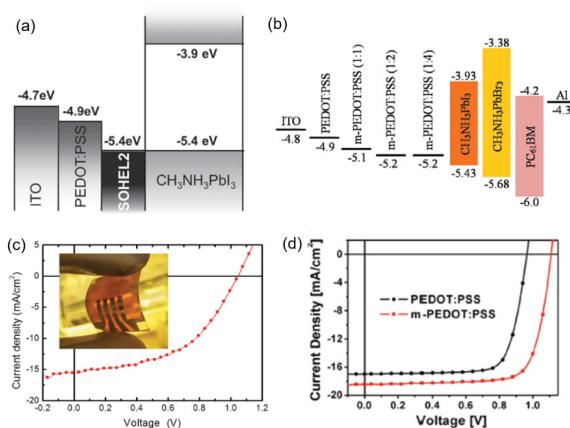


그림 4. (a) PEDOT:PSS와 PFI 혼합 정공 수송층 에너지 준위, (b) PEDOT:PSS와 PSS-Na 혼합 정공 수송층 에너지 준위, (c) 플렉서블 소자 전류-전압 곡선, (d) 소자 전류-전압 곡선.

의 중대 효과를 보여주었다. 다양한 유기 정공 수송층 연구는 연구조 폐로브스카이트 태양전지 소자의 효율 증가와 동시에 플렉서블 소자 제작이 가능하다는 것을 증명하였으나 여전히 낮은 소자 안정성은 극복해야 할 과제로 남아있다.

2.2.2 p형 금속 산화물 정공 수송층

유기 정공 수송층의 낮은 소자 안정성을 극복할 수 있는 재료로 p형 금속 산화물이 주목 받고 있다. 특히 NiO_x는 전도대역이 높아 우수한 정공 수송 특성을 가지고 있으며 수분과 자외선에 취약점이 없어 연구조 폐로브스카이트 태양전지의 공기 안정성을 높이는데 최적의 물질로 각광받고 있다.

UW(University of Washington)의 Alex K.-Y. Jen 교수 연구팀은 구리를 도핑한 NiO_x를 전공 수송층으로 사용하는 연구를 보고하였다.¹⁹ 구리를 도핑한 NiO_x는 기존 NiO_x보다 높은 전기 전도도($2.2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1} \rightarrow 8.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)를 가진다.¹⁹⁻²¹ NiO_x를 정공 수송층으로 사용한 소자 효율은 8.73%로 PEDOT:PSS 소자 효율인 10.87% 보다 낮지만 구리를 도핑한 NiO_x 소자는 14.98%로 38% 효율 향상을 기록하였다. 또한 PEDOT:PSS 소자는 150시간 이후 소자 효율이 초기 대비 50% 이하로 떨어지지만 구리를 도핑한 NiO_x 소자는 250시간이 지나도록 초기 효율 대비 90% 수준을 유지하였다(그림 5).

NiO_x 소자는 고온에서 열처리 하는 공정 때문에 플라스틱 기판을 사용하는 플렉서블 소자 제작에 어려움이 있었으나 UW의 Alex K.-Y. Jen 교수와 HKU(The University of Hong Kong)의 Wallace C. H. Choy 교수 공동연구팀은 저온 열처리가 가능한 NiO_x 나노 입자 합성법을 개발하여 최대 14.53%의 고효율을 가지면서도 140회 굽힘 시험에도 초

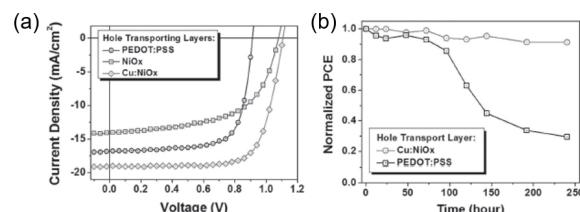


그림 5. (a) 소자 전류-전압 곡선, (b) 소자 공기 안정성.

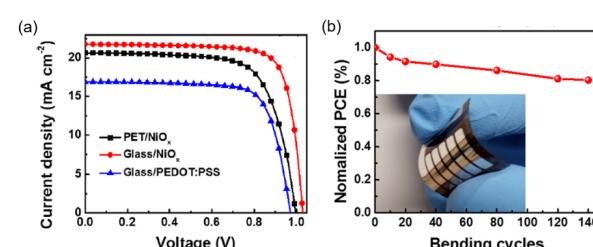


그림 6. (a) 소자 전류-전압 곡선, (b) 플렉서블 소자 굽힘 안정성.

기 대비 80% 이상의 효율 안정성을 보이는 플렉서블 소자 제작에 성공하였다(그림 6).²²⁻²³

2.2.3 플리렌 전자 수송층

초기 페로브스카이트 태양전지는 염료감응형 태양전지와 기반으로 연구가 진행되어 염료감응형 태양전지에서 가장 핵심 전자 수송층인 TiO_2 를 활용하는 연구가 진행되었다. 반면 연구조 페로브스카이트 태양전지는 유기 태양전지 기반으로 연구가 진행됨에 따라서 TiO_2 대신 PCBM을 전자 수송층으로 사용한 연구가 보고되었고 최근까지도 많은 연구팀들이 PCBM을 전자 수송층으로 사용하고 있다.²⁴⁻²⁶

KRICT(Korea Research Institute of Chemical Technology)

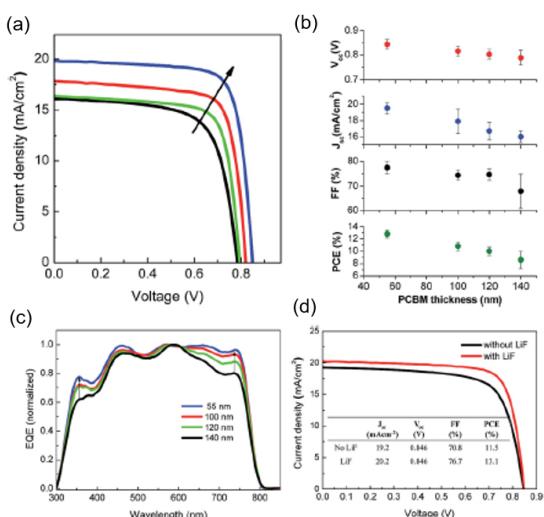


그림 7. (a) PCBM 두께에 따른 전류–전압 곡선, (b) 소자 효율 변화, (c) 외부 양자 효율, (d) 버퍼층 전류–전압 곡선.

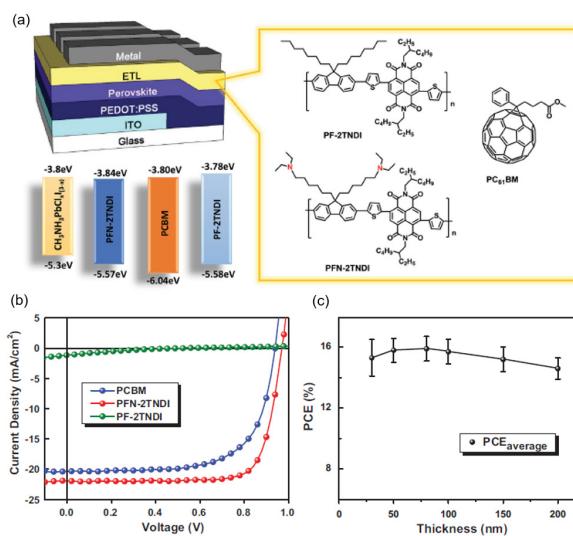


그림 8. (a) 기본구조와 에너지 준위, 물질의 화학 구조, (b) 소자 전류–전압 곡선, (c) PFN-2TNDI 층 두께에 따른 효율 변화.

의 윤성철, 석상일 박사 공동연구팀은 PCBM 전자 수송층은 두께에 따라서 소자의 효율 변화가 매우 크며 베퍼층 도입을 통한 소자 효율 증가를 보고하였다.²⁷ PCBM 전자 수송층의 두께가 55 nm일 때 가장 좋은 소자 효율을 보여주고 있으며 이는 55 nm의 얇은 박막으로도 페로브스카이트 광활성층을 충분히 덮어준다고 볼 수 있다. 반면 전자 수송층의 두께가 140 nm일 때 가장 낮은 효율을 보여주는데 이는 두께가 두꺼워 질수록 전극까지 도달하는 거리가 멀어져 캐리어 재결합이 증가하기 때문이다. 또한 LiF를 베퍼층으로 사용함으로써 전극과의 에너지 장벽을 줄여 전자의 이동을 원활하게 하여 소자 효율을 향상시킨다고 보고하였다(그림 7).

2.2.4 고분자 전자 수송층

PCBM 전자 수송층은 두께에 따라 효율 변화가 매우 민감한 단점을 보이는데 SCUT(South China University of Technology)의 Hin-Lap Yip, Fei Huang, 그리고 HUST (Huazhong University of Science and Technology)의 Mingkui Wang 교수 공동 연구팀은 고분자 물질인 PFN-2TNDI(*An amino-functionalized copolymer with a conjugated backbone composed of fluorene, naphthalene diimide, and thiophene spacers*)를 전자 수송층으로 사용하여 이를 극복한 연구를 보고하였다.²⁸ 이때 PFN-2TNDI 고분자 물질의 amine 그룹이 페로브스카이트 층 표면의 트랩을 감소시키고, 전자 이동 특성이 개선되어 효율 증대 효과를 보여준다. 또한 50~200 nm의 두께변화에도 매우 일정한 효율을 보여주는 것을 볼 수 있다(그림 8).

2.2.5 탄소 첨가 전자 수송층

Emmanuel Kymakis 교수 연구팀은 PCBM에 rGO (Reduced graphene oxide)를 첨가한 전자 수송층을 활용하여 공기 안정성을 높이는 연구를 보고하였다.²⁹ rGO가 첨가된 전자 수송층을 활용한 소자는 PCBM만을 사용한 소자보다 공기 안정성이 높은 것을 볼 수 있다(그림 9).

2.3 고효율 연구조 페로브스카이트 태양전지

연구조 페로브스카이트 태양전지는 사용되는 물질 자체의 에너지 레벨 차이로 인하여 소자의 개방전압이 정구조 페

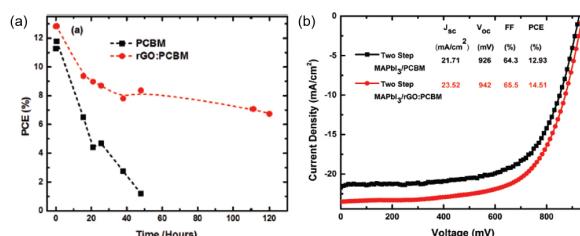


그림 9. (a) 소자 공기 안정성, (b) 소자 전류–전압 곡선.

로브스카이트에 비해 낮은 경향을 보인다. 높은 광전변환 효율을 위해서는 개방전압을 증가시키는 것이 필수이며 최근에 이를 해결하기 위한 연구들이 보고되고 있는데 UNL (University of Nebraska- Lincoln)의 Jinsong Huang 교수 연구팀에서 용매 증기 열처리법을 통한 정렬된 PCBM 전자 수송층을 사용하여 고효율 역구조 페로브스카이트 태양전지를 보고하였다.³⁰ 일반적으로 물질의 상태밀도 밴드 꼬리 안에는 상당히 많은 전자가 존재하여 준페르미 준위를 형성한다. 준페르미 준위가 형성되는 위치는 소자의 개방전압을 결정하는데 중요한 요인으로 작용하며 정렬된 PCBM 전자 수송층은 정렬되지 않은 PCBM 전자 수송층에 비해 밴드의 꼬리를 좁아지게 하고 준페르미 준위가 형성되는 위치를 낮추기 때문에 소자의 개방전압 증가 효과를 기대할 수 있다. DCB(1,2-dichlorobenzene)용매를 증기처리하는 방법으로 정렬된 PCBM 전자 수송층을 만들어 기존 소자 대비 개방전압을 10% 증가시켜 최종적으로 19.4%의 고성능 소자 효율을 보여주었다(그림 10).

또한 최근 Zhou 교수 연구팀에서 PbI_2 와 PbCl_2 의 비율을 조절하여 태양전지 소자의 개방전압을 1.15 V까지 증가시켜

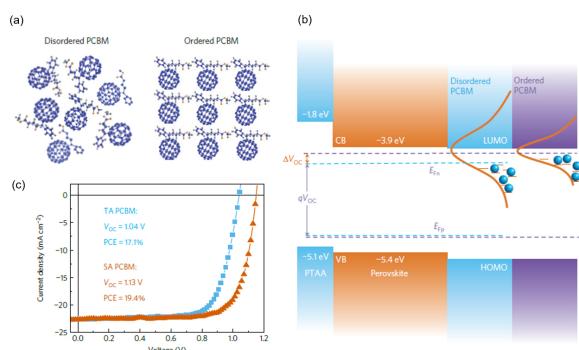


그림 10. (a) 정렬된 또는 정렬되지 않은 PCBM 구조 도식도, (b) 에너지 준위와 상태밀도, (c) 소자 전류-전압 곡선.

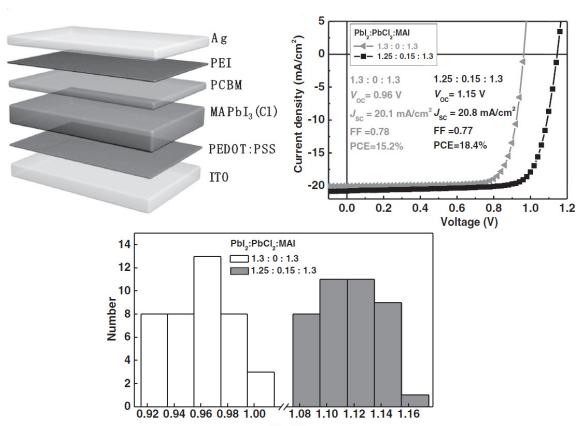


그림 11. (a) 소자의 기본구조, (b) 소자의 J-V 특성, (c) 소자의 개입전압 분포도.

정구조 페로브스카이트 개방전압에 근접한 결과가 최근에 보고 되었다.³¹ 이러한 결과는 포획밀도의 감소가 광루미네센스 방사와 캐리어의 수명을 증가시켜 나온 결과이다(그림 11).

3. 결론

지금까지 역구조 페로브스카이트 태양전지의 최신 연구 동향에 대해 간략적으로 알아보았다. 페로브스카이트 태양전지는 상용화된 CIGS, CdTe 및 실리콘 기반 태양전지와 같이 단일셀에서 높은 광전변환 효율을 달성하고 있다. 역구조 페로브스카이트 태양전지는 용액 및 저온에서 공정이 가능해 플렉서블 소자에 적용할 수 있고 슬롯 다이 코팅 및 롤 투를 기술 등을 이용한 대량생산 방식에 적합하다. 더욱이 정구조 페로브스카이트 태양전지에서 문제가 되었던 이력현상(hysteresis) 문제는 폴리렌 유도체의 높은 전하 추출능력과 패시베이션 효과에 의해 역구조 페로브스카이트 태양전지에서는 잘 제어되는 경향을 보여주고 있다.

하지만 정구조 페로브스카이트 태양전지에 비해 낮은 광전변환 효율과 페로브스카이트 물질 자체가 가지고 있는 흡습성과 고온에서의 상변화는 상업화에 큰 문제점으로 지적되고 있다. 현재 공기 중에서 60일 정도의 안전성이 확보되었는데 상용화를 하기엔 부족한 수치이다. 이를 해결하기 위해 새로운 물질을 정공 수송층과 전하 수송층에 도입해 정구조 페로브스카이트 태양전지의 효율과 거의 대등한 수준으로 효율을 올리고, 동시에 페로브스카이트 소재에 다양한 물질을 첨가하거나 A 양이온 부분을 새로운 물질로 치환해 안정성을 개선시키는 연구가 꾸준히 보고되고 있다.

앞선 제기된 문제점들이 해결된다면 역구조 페로브스카이트 태양전지는 자가 발전 가능한 건물의 반투명 장치, 탠덤 태양전지의 상하위 셀, 구부릴 수 있는 웨어러블 전자 제품, 초경량 무인 항공기 등에 응용될 수 있는 매우 높은 잠재력을 가지고 있어 앞으로의 전망이 더욱더 기대된다.

참고문헌

- M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, *Science*, **338**, 643 (2012).
- S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, and H. J. Snaith, *Science*, **342**, 341 (2013).
- G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, and T. C. Sum, *Science*, **342**, 344 (2013).
- S. D. Stranks and H. J. Snaith, *Nat. Nanotechnol.*, **10**, 391 (2015).
- J. H. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, C. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, H. Kim, A. Sarkar, K. NazeeruddinMd, M. Grätzel, and S. I. Seok, *Nat. Photonics*, **7**, 486 (2013).

6. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6050 (2009).
7. P. Docampo, J. M. Ball, M. Darwich, G. E. Eperon, and H. J. Snaith, *Nat. Comm.*, **4**, 2761 (2013).
8. T. Liu, K. Chen, Q. Hu, R. Zhu, and Q. Gong, *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1600457 (2016).
9. J. Jeng, Y. Chiang, M. Lee, S. Peng, T. Guo, P. Chen, and T. Wen, *Adv. Mater.*, **25**, 3727 (2013).
10. N. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. I. Seok, *Nat. Mater.*, **13**, 897 (2014).
11. N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, and S. I. Seok, *Nature*, **517**, 476 (2015).
12. Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, H. Duan, H. Wang, Y. Liu, G. Li, and Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 622 (2014).
13. J. You, Z. Hong, Y. Yang, Q. Chen, M. Cai, T. Song, C. Chen, S. Lu, Y. Liu, H. Zhou, and Y. Yang, *ACS Nano*, **8**, 1674 (2014).
14. Z. Xiao, C. Bi, Y. Shao, Q. Dong, Q. Wang, Y. Yuan, C. Wang, Y. Gao, and J. Huang, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 2619 (2014).
15. S. Sun, T. Salim, N. Mathews, M. Duchamp, C. Boothroyd, G. Xing, T. C. Sum, and Y. M. Lam, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 399 (2014).
16. H. Choi, C.-K. Mai, H.-B. Kim, J. Jeong, S. Song, G. C. Bazan, J. Y. Kim, and A. J. Heeger, *Nat. Comm.*, **6**, 7348 (2015).
17. K.-G. Lim, H.-B. Kim, J. Jeong, H. Kim, J. Y. Kim, and T.-W. Lee, *Adv. Mater.*, **26**, 6461 (2014).
18. C. Zuo and L. Ding, *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1601193 (2017).
19. J. H. Kim, P.-W Liang, S. T. Williams, N. Cho, C.-C. Chueh, M. S. Glaz, D. S. Ginger, and A. K. Y. Jen, *Adv. Mater.*, **27**, 695 (2015).
20. J.-Y. Jeng, K.-C. Chen, T.-Y. Chiang, P.-Y. Lin, T.-D. Tsai, Y.-C. Chang, T.-F. Guo, P. Chen, T.-C. Wen, and Y.-J. Hsu, *Adv. Mater.*, **26**, 4107 (2014).
21. M.-H. Liu, Z.-J. Zhou, P.-P. Zhang, Q.-W. Tian, W.-H. Zhou, D.-X. Kou, and S.-X. Wu, *Opt. Express*, **24**, A1349 (2016).
22. H. Zhang, J. Cheng, F. Lin, H. He, J. Mao, K. S. Wong, A. K. Y. Jen, and W. C. H. Choy, *ACS Nano*, **10**, 1503 (2016).
23. X. Yin, P. Chen, M. Que, Y. Xing, W. Que, C. Niu, and J. Shao, *ACS Nano*, **10**, 3630 (2016).
24. J. H. Heo, H. J. Han, D. Kim, T. K. Ahn, and S. H. Im, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 1602 (2015).
25. Z. Xiao, Q. Dong, C. Bi, Y. Shao, Y. Yuan, and J. Huang, *Adv. Mater.*, **26**, 6503 (2014).
26. C.-G. Wu, C.-H. Chiang, Z.-L. Tseng, M. K. Nazeeruddin, A. Hagfeldt, and M. Gratzel, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 2725 (2015).
27. J. Seo, S. Park, Y. C. Kim, N. J. Jeon, J. H. Noh, S. C. Yoon, and S. I. Seok, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 2642 (2014).
28. C. Sun, Z. Wu, H.-L. Yip, H. Zhang, X.-F. Jiang, Q. Xue, Z. Hu, Z. Hu, Y. Shen, M. Wang, F. Huang, and Y. Cao, *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1501534 (2016).
29. G. Kakavelakis, T. Maksudov, D. Konios, I. Paradisanos, G. Kiouseoglou, E. Stratakis, and E. Kymakis, *Adv. Energy Mater.*, DOI: 1031002/aenm.201602120 (2016).
30. Y. Shao, Y. Yuan, and J. Huang, *Nat. Energy*, **1**, 15001 (2016).
31. F. Jiang, Y. Rong, H. Liu, T. Liu, L. Mao, W. Meng, F. Qin, Y. Jiang, B. Luo, S. Xiong, J. Tong, Y. Liu, Z. Li, H. Han, and Y. Zhou, *Adv. Func. Mater.*, **26**, 8119 (2016).