

2-pyran-4-ylidene-malononitrile을 기본으로 하는 작은 Band Gap을 가지는 공중합체의 합성 및 광전변환 특성

유혜리 · 신 웅 · 박정배 · 박상준 · 임준혁* · 김주현†

부경대학교 응용화학공학부 고분자공학전공, *부경대학교 응용화학공학부 화학공학전공
(2009년 2월 6일 접수, 2009년 3월 3일 채택)

Synthesis and Photovoltaic Properties of Low Band Gap π -conjugated Polymers Based on 2-pyran-4-ylidene-malononitrile Derivatives

Hyeri You, Woong Shin, Jeong Bae Park, Sang Jun Park, Jun Heok Lim*, and Joo Hyun Kim†

Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

*Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Received February 6, 2009; accepted March 3, 2009)

Heck coupling reaction을 이용해서 poly[2-(2,6-dimethylpyran-4-ylidene)malononitrile-*alt*-1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene] (PM-PPV), poly[2-{2,6-Bis-[2-(5-bromothiophen-2-yl)-vinyl]-pyran-4-ylidene}-malononitrile-*alt*-1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene] (PMT-PPV), poly[2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-bromophenyl)-phenylamino]-phenyl]-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malononitrile-*alt*-1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene] (PMTPA-PPV)를 합성하였다. PM-PPV, PMT-PPV, PMTPA-PPV의 band gap은 각각 2.18 eV, 1.90 eV, 2.07 eV로 나타났다. LUMO 에너지 준위는 각각 3.65 eV, 3.54 eV, 3.62 eV로 나타났고 HOMO 에너지 준위는 각각 5.83 eV, 5.61 eV, 5.52 eV이고 소자를 제작하여 측정한 결과는 AM 1.5 G [1 sun condition (100 mA/cm²)]에서의 효율은 0.028%, 0.031%, 0.11%이고 open-circuit voltage (Voc)는 0.59 V~0.69 V로 나타났다.

A series of poly[2-(2,6-dimethylpyran-4-ylidene)malononitrile-*alt*-1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene] (PM-PPV), poly[2-{2,6-Bis-[2-(5-bromothiophen-2-yl)-vinyl]-pyran-4-ylidene}-malononitrile-*alt*-1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene] (PMT-PPV) and poly[2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-bromophenyl)-phenylamino]-phenyl]-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malononitrile-*alt*-1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene] (PMTPA-PPV) were synthesized by the Heck coupling reaction. The band gap of PM-PPV, PMT-PPV and PMTPA-PPV were 2.18 eV, 1.90 eV and 2.07 eV, respectively. The LUMO energy levels of PM-PPV, PMT-PPV and PMTPA-PPV were 3.65 eV, 3.54 eV and 3.62 eV, respectively and the HOMO energy levels of those were 5.83 eV, 5.61 eV and 5.52 eV, respectively. The photovoltaic devices based on the polymers was fabricated. The efficiency of the solar cells based on PM-PPV, PMT-PPV and PMTPA-PPV were 0.028%, 0.031% and 0.11%, respectively and the open circuit voltage (Voc) was 0.59 V~0.69 V under AM 1.5 G and 1 sun condition (100 mA/cm²).

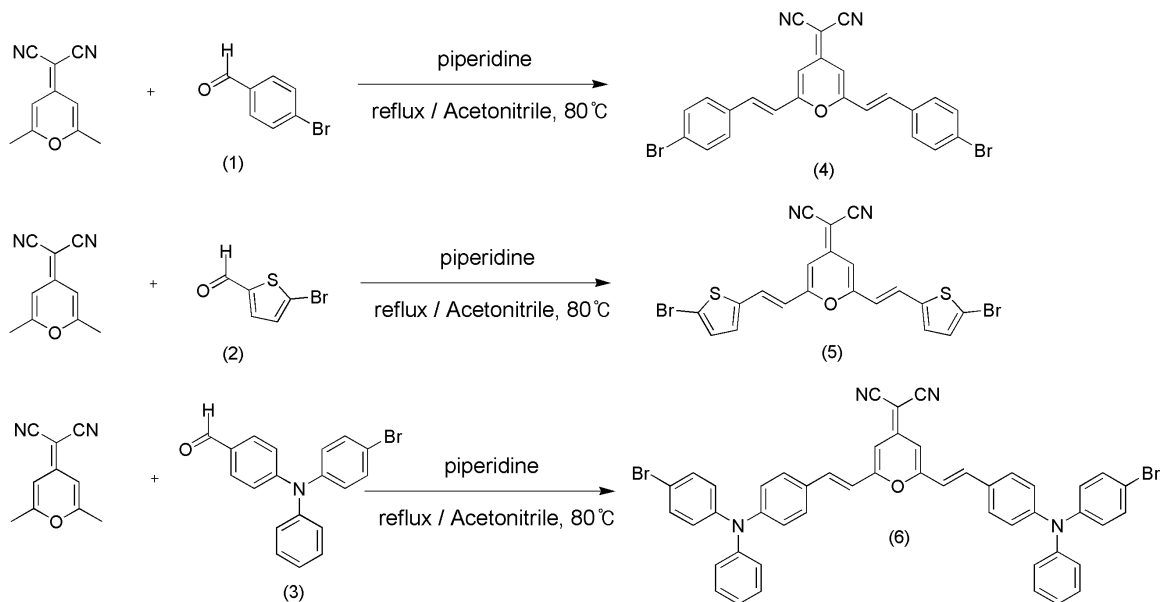
Keywords: photovoltaic devices, Heck coupling, donor, low band gap

1. 서 론

1985년 Eastman Kodak의 C. W. Tang이[1] CuPc와 페릴렌 유도체를 각각 donor 물질과 acceptor 물질로 사용하는 이중층 구조의 최초의 유기태양전지를 개발하여 AM 2 (75 mW/cm²)의 조건에서 0.95%의 에너지 변환 효율이 나오는 것을 보인 이후 이중층 구조의 hetero-junction 태양전지에 관한 연구는 꾸준히 진행되어 2004년에는 Forrest 그룹에서 여기자 억제 층으로 BCP를 도입한 CuPc/C60 이중층 구조에서 AM 1.5 sun 조건에서 4.2%의 효율을 얻었다[2]. 그러나 donor물질과 acceptor 물질의 표면에서 전하의 분리가 일어나는 유기

태양전지의 특징을 고려하면, 이러한 이중층 구조는 여기자 이동거리 (약 10 nm)의 한계 때문에 에너지 변환 효율의 향상에 한계가 예상된다. 그러던 중 1995년 Yu 등에 의해 bulk-hetero-junction 개념이 도입되었다[3]. 중합체 태양전지는 광활성물질이 주로 공액 중합체로 구성되어 있는데, 공액 중합체는 실리콘 태양전지와는 다른 것이 흡광계수가 높아서 얇은 박막(100 nm 정도)으로도 태양빛을 충분히 흡수할 수 있기 때문에 얇은 소자로 제작이 가능하며, 중합체의 특성상 굽힘성, 가공성 등이 좋아서 실리콘 태양전지가 주로 사용되고 있는 건축물 이외의 다양한 응용분야가 있다는 장점이 있다. 그러나 가장 큰 장점은 생산 공정의 단순함, 저렴한 원재료 등으로 인해 생산단가가 낮다는 점이다. 오스트리아의 Johannes-Kepler 대학의 Linz Institute for Organic Solar Cells (LIOS)에서 오랜 기간을 중합체 태양전지의 개발

† 교신저자(e-mail: jkim@pknu.ac.kr)



Scheme 1. Synthetic route of monomers.

에 집중하고 있으며, 휘어지는 대면적 중합체 태양전지 개발 등과 같은 다양한 접근을 시도하고 있다. 최근에는 이 그룹에서 공액중합체/풀러린 복합체를 이용한 태양전지에서 3%의 중합체 태양전지를 개발하는데 성공하였다[4]. 2006년에 Konarka에서는 cyclopentadithiophene과 benzothiadiazole을 공중합하여 band gap이 1.40 eV인 중합체를 개발하였고, 이 중합체를 이용한 유기박막 태양전지의 제작조건을 변화시킴으로써 2006년에서 2007년 사이에 3.16%에서 5.5%까지 효율을 향상시키는 논문을 연속적으로 발표하고 있다[5-7].

본 연구에서는 2-pyran-4-ylidene-malononitrile (PM) 유도체를 기본으로 solar cell에 적용가능한 낮은 band gap을 가지는 중합체를 합성하였다. Cyano group은 강한 electron-withdrawing 특징을 가지므로 분자 내에서 electron affinity를 증가시키고 electron 주입을 촉진시키는 acceptor 역할을 한다. Donor와 acceptor의 교대 공중합체로 분자 내 charge transfer 현상에 의하여 결과물질의 광흡수영역이 장파장으로 이동하고, 또한 작은 band gap을 보이는 donor 물질의 합성에 대해 토의하고자 한다.

2. 실험

2.1. 단량체 합성

Tributylamine 시약은 TCI사의 제품을 사용하였고, 그 외의 모든 시약은 Aldrich사의 제품을 사용하였다. Tetrahydrofuran (THF)와 diethyl ether는 sodium/benzophenone을 이용하여 증류시켜 사용하였고, *N,N'*-dimethylformamide (DMF)는 질소가스를 불어넣어 주어 bubbling하여 산소를 제거 한 후 사용하였다.

2.1.1. 2-[2,6-Bis-[2-(4-bromophenyl)vinyl]pyran-4-ylidene]-malononitrile (4)의 합성

4-Bromobenzaldehyde 1.85 g (10.0 mmol)와 2-(2,6-dimethylpyran-4-ylidene)malononitrile (PM) 0.86 g (5.00 mmol)과 3 mL의 piperidine을 30 mL의 acetonitrile에 용해한 후, 80 °C에서 12 h 환류 시킨다. 반응 종료 후, 이 용액에 물을 넣고 교반시키고 고체를 필터하여 고체 화합물(1.91 g, 75.3%)을 얻었다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), (ppm): δ

7.61-7.58 (d, *J* = 8.5, 4H), 7.47-7.44 (d, *J* = 8.8, 4H), 7.48-7.43 (d, *J* = 15.7, 2H), 6.80-6.75 (d, *J* = 15.9, 1H), 6.73 (s, 2H). Anal. Calcd for C₂₄H₁₄Br₂N₂O : C, 56.95; H, 2.79; N, 5.53. Found: C, 56.94; H, 2.73; N, 5.49.

2.1.2. 2-[2,6-Bis-[2-(5-bromothiophen-2-yl)-vinyl]-pyran-4-ylidene]-malononitrile (5)의 합성

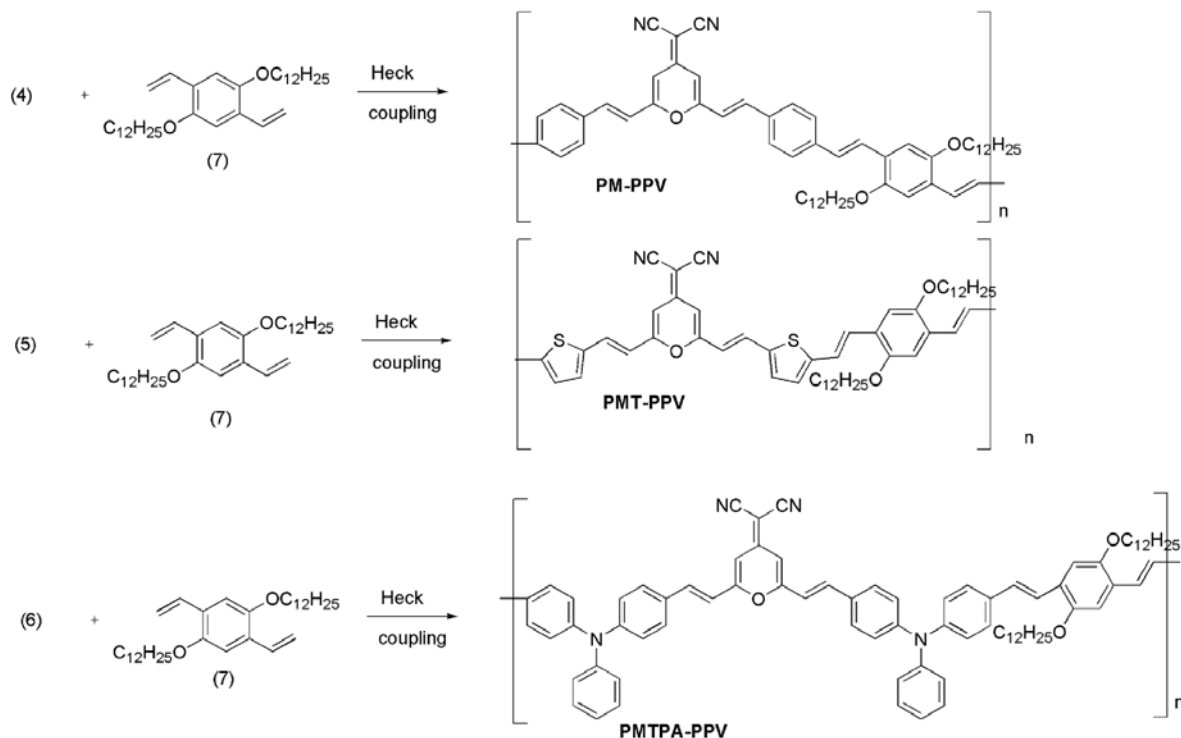
5-Bromothiophene-2-carbaldehyde 1.92 g (10.0 mmol)와 PM 0.86 g (5.00 mmol)을 위와 같은 방법으로 합성하였다(2.14 g, 82.7%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.47-7.43 (d, *J* = 15.7, 2H), 7.07 (s, 4H), 6.65 (s, 2H), 6.45-6.41 (d, *J* = 15.8, 2H). Anal. Calcd for C₂₀H₁₀Br₂N₂OS₂ : C, 46.35; H, 1.94; N, 5.41; S, 12.37. Found: C, 46.36; H, 1.97; N, 5.52; S, 12.35

2.1.3. 2-[2,6-Bis-(2-[4-[(4-bromophenyl)-phenylamino]-phenyl]-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malononitrile (6)의 합성 [8]

4-[(4-Bromo-phenyl)-phenyl-amino]-benzaldehyde 3.52 g (10.0 mmol)과 PM 0.86 g (5.00 mmol)을 위와 같은 방법으로 합성하였다(3.30 g, 78.6%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.00-7.46 (m, 28H), 6.61 (s, 2H), 6.58 (d, *J* = 16 Hz, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 158.78, 156.00, 150.00, 146.51, 146.08, 137.42, 137.74, 130.00, 129.74, 129.24, 128.23, 126.75, 125.76, 124.83, 122.02, 116.84, 116.33, 115.82, 115.75, 106.70. Anal. Calcd for C₄₈H₃₂Br₂N₄O : C, 68.58; H, 3.84; N, 6.67. Found: C, 68.59; H, 3.87; N, 6.78

2.1.4. 1,4-Bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene (7)의 합성

화합물 7의 합성은 참고문헌[9]의 방법에 의하여 합성하였다. 0 °C에서 정제된 50 mL THF (tetrahydrofuran)에 methyltriphenylphosphoniumbromide 7.90 g (22.0 mmol)를 넣어준다. n-BuLi (21.0 mmol, 1.2 M in hexane)을 천천히 적가한 후 상온에서 30 min 교반한다. Anhydrous THF를 50 mL 더 가한 후 2,5-bisdodecyloxy-benzene-1,4-dicarbaldehyde 5.03 g (10.0 mmol)를 넣어주고 4 h 동안 환류 시킨다. 반응혼합물을 diethyl ether로 추출한 다음 물로 세척한다. Anhydrous MgSO₄를



Scheme 2. Polymerization of PM-PPV, PMT-PPV, and PMTPA-PPV.

첨가하여 수분을 제거시킨 후 methanol로 재결정하여 화합물을 얻었다. 4.02 g (80.6%), mp: 62~63 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (ppm): δ 7.05 (dd, $J_1 = 11.1$ and $J_2 = 6.7$ Hz, 2H), 6.99 (s, 2H), 5.73 (dd, $J_1 = 16.3$ and $J_2 = 1.4$ Hz, 2H), 5.26 (dd, $J_1 = 9.8$ and $J_2 = 1.4$ Hz, 2H), 3.96 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 1.79 (m, 4H), 1.47 (m, 4H), 1.31 (m, 32H), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H) 6.73 (s, 2H): MS (M^+ , m/z): 498 Anal. Calcd for C₃₄H₅₈O₂: C, 81.87; H, 11.72; O, 6.41 Found C, 81.85; H, 11.77

2.2. 중합

2.2.1. PM-PPV

화합물 (4) 0.02 g (0.4 mmol)과 화합물 (7) 0.25 g (0.5 mmol)에 tri-*o*-tolyl-phosphine 24.35 mg (0.08 mmol), tributylamine 0.25 g (1.04 mmol)과 palladium acetate 2.7 mg에 anhydrous DMF에 용해한 후, 140 °C 질소 분위기하에서 24 h 교반하여 중합한다. 얻어진 중합물을 methanol에 재침전한 후, 여과시켜 빨간색 고형물을 얻었다.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (ppm): δ 7.25-6.35 (b, 10H), 7.6-7.28 (b, 6H), 5.51 (b, 3H), 4.1-3.78 (b, 4H), 1.24 (s, 40H), 0.85 (s, 6H)

2.2.2. PMT-PPV

화합물 (5) 0.21 g (0.4 mmol)과 화합물 (7) 0.25 g (0.5 mmol)을 위와 같은 방법으로 중합하였다.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (ppm): δ 7.52-7.42 (b, 3H), 7.08-6.64 (b, 10H), 5.55-5.34 (b, 3H), 4.12-3.98 (b, 4H), 1.59-1.25 (b, 40H), 0.87 (s, 6H)

2.2.3. PMTPA-PPV

화합물 (6) 0.34 g (0.4 mmol)과 화합물 (7) 0.25 g (0.5 mmol)을 위

와 같은 방법으로 중합하였다.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.26-6.41 (b, 36H), 5.51-5.34 (b, 2H), 4.21-3.89 (b, 4H), 1.54-1.19 (b, 40H), 0.84 (s, 6H)

2.3. 측정 및 소자 제작

400 MHz ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectrum (JNM ECP-400, JEOL 사)과 Macro and Micro Elemental Analyzer (Vario macro/micro, Elementar)를 사용하여 각각의 단량체 구조를 확인하였다. UV 분광광도계(CARY100CONC)와 HITACHI사의 Fluorescence spectrophotometer (F-4500)를 사용하여 중합체의 흡수 및 발광 spectrum을 측정하였다. 단량체의 녹는점은 Stanford Research Systems사의 Stanford Mode Melting Point Analysis (MPA-100)을 사용하여 측정하였다. 분자량 측정은 Waters사의 510펌프, 컬럼오븐, 410 RI 검출기를 이용하였다. 이 동상은 chloroform을 사용하였으며, 컬럼은 polystyrene standard를 이용하여 calibration하였다. 순환 전압 전류법(potentiostat 362, EG & G)을 이용하여 LUMO에너지 준위를 측정하였으며 기준 전극으로 Ag/Ag⁺ (in 0.1 M Bu₄NPF₆ in methylene chloride), 보조 전극으로 Pt coil을 각각 사용하고 지지전해질을 0.1 M Bu₄NBF₄ solution in methylene chloride를 사용하였다. 광전변환특성을 측정하기 위하여 광원은 150W Xe lamp (Model LS-150-Xe, Abet technology)을 사용하였으며, AM 1.5 G Filter (Oriel Model 81088)을 이용하여 AM 1.5 G condition을 만들어 주었다. Standard Silicon cell (Certified by National Institute of Advanced Industrial Science and Technology with protective KG5 filter Model BS-520)을 이용하여 1 sun (100 mW/cm²) 조건을 맞추어 주었다. I-V 특성은 Source Measure Unit (KEITHLEY Model 2400)을 이용하여 측정하였다. 유기태양전지의 제작은 ITO가 코팅된 glass substrate를 water-acetone-methanol-isopropylalcohol 순으로 초음파세척을 하였다. PEDOT:PSS를 2000 rpm에서 2 min간 spin-coating 하고

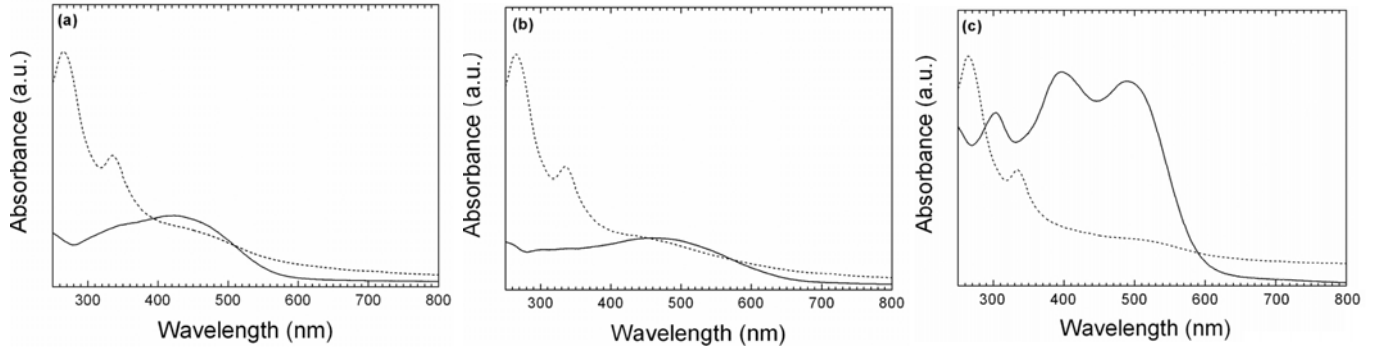


Figure 1. Optical absorption spectra of (a) PM-PPV, (b) PMT-PPV, (c) PMTPA-PPV film (solid line) and the blends with PCBM (1 : 6 by weight) (dashed line).

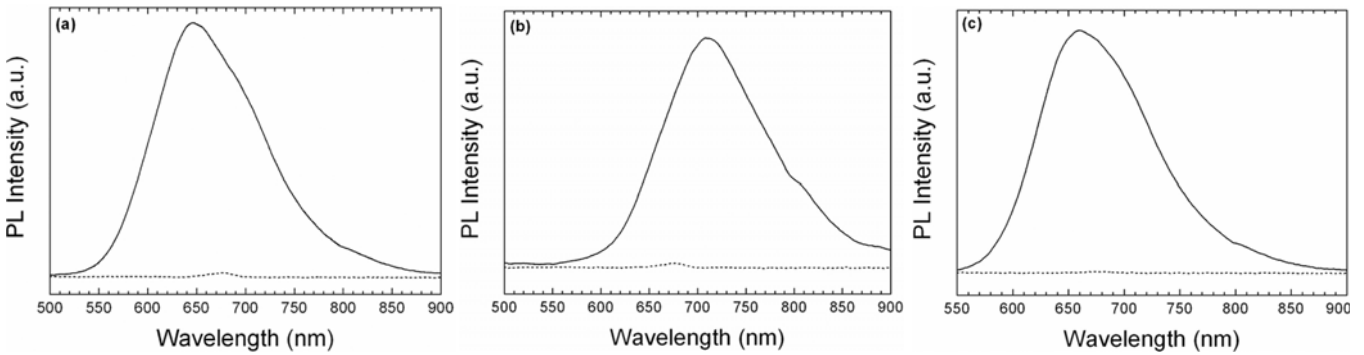


Figure 2. Fluorescence spectra of (a) PM-PPV, (b) PMT-PPV, (c) PMTPA-PPV film (solid line) and the blends with PCBM (1 : 6 by weight) (dashed line).

150 °C에서 5 min간 annealing 해주었다. PEDOT : PSS를 코팅하기 전에 세척한 ITO를 1 min간 UV/ozone 처리하였다. Active layer는 donor (polymers)와 acceptor (PCBM)을 1 : 6 (중량비)로 블렌드 하여 chlorobenzene에 40 mg/mL로 용해시켜 600 rpm에서 2 min 동안 spin-coating하고 2 h 동안 질소 분위기하에서 방치하였다. Al 전극을 진공 증착하여 유기태양전지 소자를 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

각각의 단량체들을 실험방법에 따라 70~85%의 수율로 얻을 수 있었다. Heck coupling reaction을 이용하여 단량체들의 mole비를 1 : 1로 중합하였을 경우 단량체 4, 5, 6의 rigid한 구조 때문에 toluene, chloroform, chlorobenzene, dichlorobenzene에 대한 고분자의 용해도가 감소한다. 따라서 분자량을 조절하기 위하여 단량체 4, 5, 6과 7을 1 : 1.25의 당량비로 중합하여 중합도를 인위적으로 낮추어 용해도를 향상시켰다. 이렇게 중합한 중합체의 수 평균 분자량과 중량 평균 분자량은 각각 PM-PPV는 3500, 6800이고 PMT-PPV는 3200, 6200, PMTPA-PPV는 3800, 7000이었다. 광학적 특성을 조사하기 위해 중합한 고분자들의 UV-Vis와 PL spectrum을 측정하였고, 각각의 중합체와 PCBM을 1 : 6의 중량비로 블렌드하여 측정한 spectrum들을 Figure 1에 나타내었다. PM-PPV, PMT-PPV와 PMTPA-PPV는 200 nm에서 900 nm까지 넓은 흡수를 보였고 PM-PPV, PMT-PPV, PMTPA-PPV의 최대 흡수 파장은 각각 433 nm, 484 nm, 501 nm으로 나타났다. 전형적인 PMTPA의 경우 396 nm, 501 nm에서 흡수를 보이는데 이는 $\pi-\pi^*$ transition과 charge-transfer transition에 해당된다[10]. PMT-PPV와 PMTPA-PPV는 PM-PPV보다 최대 흡수 파장이 50~70 nm red-shift

함을 보였는데 이는 phenyl ring에 비해 triphenyl amine과 thiophene의 전자주게 효과가 크기 때문이라 사료된다. 각각의 중합체를 PCBM과 1 : 6의 중량비로 블렌드하여 측정한 PL spectrum을 Figure 2에 나타내었고 완전한 형광소멸을 확인하였다. 이는 빛에 의하여 들뜬 donor의 전자가 PCBM으로 효과적으로 charge transfer되어 유기태양전지에서 중요한 photoinduced charge transfer (PCT) 현상이 발생한다고 할 수 있다. 순환 전압 전류법을 이용하여, 측정된 cyclic voltammogram을 Figure 3에 나타내었다. 중합체들의 순환전압전류 곡선으로 환원의 onset 전위와 피크 전위는 ferrocene에 대하여 PM-PPV는 -1.15 V, -1.47 V이고 PMT-PPV는 -1.38 V, -1.55 V이며 PMTPA-PPV는 -1.26 V, -1.80 V로 각각 나타났다. 순환전압전류곡선에서 환원 onset 전압에 의하여 계산한 PM-PPV, PMT-PPV, PMTPA-PPV의 LUMO에너지 준위는 각각 3.65 eV, 3.54 eV, 3.62 eV이고 LUMO 에너지 준위와 흡수 spectrum의 흡수 edge로부터 계산 할 수 있는 HOMO 에너지 준위는 각각 5.83 eV, 5.61 eV, 5.52 eV로 나타났다[11]. CV를 이용하여 측정된 각 중합체의 에너지 준위를 이용하여 Figure 4에 에너지 다이어그램을 나타내었고 그림에 나타난 것과 같이 각각의 중합체들의 HOMO 에너지 준위와 PEDOT:PSS의 HOMO 에너지 준위, LUMO 에너지 준위와 PCBM의 LUMO 에너지 준위는 서로 적절하게 위치해 있어서 donor - PEDOT : PSS간의 정공의 이동과 donor - acceptor간의 전자 이동이 우수할 것으로 예상되고 유기태양전지에 응용이 가능하리라 사료된다. ITO가 코팅된 유리판에 ITO/PEDOT : PSS/Polymer : PCBM/Al 구조의 bulk hetero-junction형의 유기태양전지 소자를 제작하여 광전변환특성은 측정하였다. AM 1.5 G 상태에서 소자의 광전변환특성을 Figure 5에 나타내었다. PM-PPV, PMT-PPV와 PMTPA-PPV의 V_{oc} 값은 각각 0.69 V, 0.62 V, 0.59 V로 나타났고 donor의 HOMO

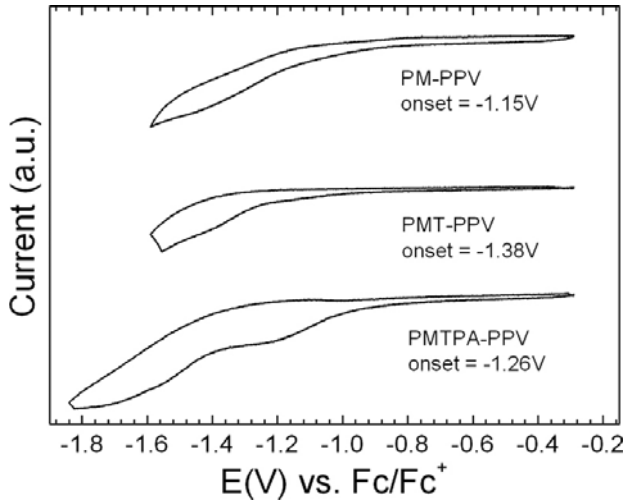


Figure 3. Cyclic voltammograms of PM-PPV, PMT-PPV, and PMTPA-PPV.

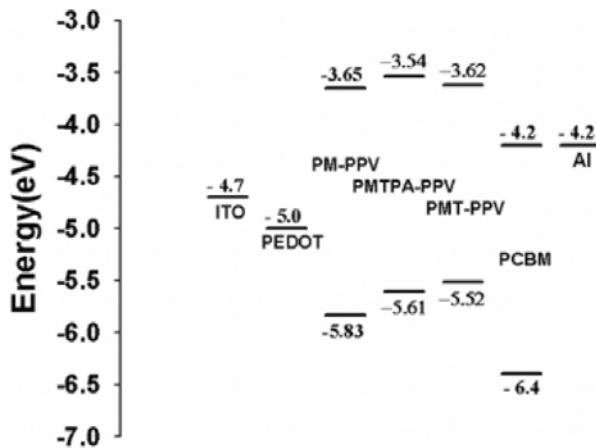


Figure 4. Energy level diagram of PM-PPV, PMT-PPV, and PMTPA-PPV.

에너지 준위가 낮아짐에 따라 V_{oc} 값 또한 감소됨을 보였다. 따라서 V_{oc} 와 donor의 HOMO 에너지 준위와 밀접한 관계를 확인할 수 있었다. J_{sc} (Short Circuit Current)는 회로가 단락된 상태, 즉 외부저항이 없는 상태, 또는 저항이 0일 때 빛을 받았을 때 단락회로를 지나는 전

류값이다. J_{sc} 값은 각각 0.19 mA/cm^2 , 0.28 mA/cm^2 , 0.62 mA/cm^2 로 나타났다. 또한 FF (Fill Factor)는 일반적인 태양전지 거동을 전류와 전압 범위로 보여주는 전류-전압 곡선으로 각각 22%, 18%, 28%로 나타났으며 이 값들로 계산된 광전변환효율은 PM-PPV는 0.03%, PMT-PPV는 0.03%, PMT-PPV는 0.11%로 나타났다. PM-PPV, PMT-PPV와 PMTPA-PPV의 광학적, 전기화학적 특성으로 미루어 보아 각 중합체들은 유기태양전지에서 좋은 donor물질로 판단되었지만 J_{sc} 와 FF의 값이 낮게 측정되었다. 소자에서 FF와 photo-current에 많은 영향을 미치는 resistance값인 parallel 과 series resistance의 특성이 좋지않게 나타났다. 빛에 의해 여기되어 생성된 전자와 정공의 이동도가 낮아져서 PCT현상이 떨어지게 되어 exciplex의 형성으로 인하여 낮은 광전변환효율을 보인 것으로 사료된다.

4. 결 론

Heck coupling reaction을 이용하여 작은 band gap과 넓은 흡수 영역대를 가지는 PM-PPV, PMT-PPV, PMTPA-PPV를 합성하였다. PMT-PPV와 PMTPA-PPV는 PM-PPV에 비해 흡수 영역대가 장파장으로 이동하였다. 각각의 중합체들의 HOMO와 LUMO 에너지 준위로 미루어 보아 유기태양전지에 응용이 가능한 donor물질이라 판단된다. ITO/PEDOT : PSS/Polymer : PCBM (1 : 6 by weight)/Al구조의 bulk hetero-junction형 태양전지 소자를 제작하여 측정된 광전변환특성에서는 PM-PPV, PMT-PPV, PMTPA-PPV의 순으로 V_{oc} 값은 0.69 V, 0.62 V, 0.59 V이고 J_{sc} 값은 0.19 mA/cm^2 , 0.28 mA/cm^2 , 0.62 mA/cm^2 로 나타났으며 FF는 22%, 18%, 28%, 광전변환효율은 0.03%, 0.03%, 0.11%로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국 학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었습니다(KRF-2008-331-D00253).

참 고 문 헌

1. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183 (1986).
2. J. Xue, S. Uchida, B. P. R, and, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3013 (2004).

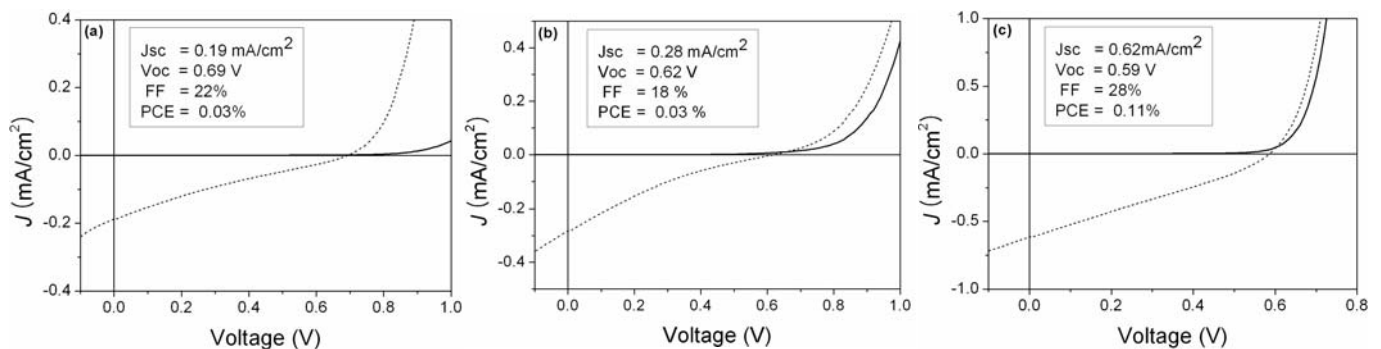


Figure 5. Current-voltage characteristics of photovoltaic cells under AM 1.5 condition (100 mW/cm^2) (dashed line) and under the dark (solid line).

3. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
4. C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, and N. S. Sariciftci, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1288 (2002).
5. J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, and C. G. Bazan, *Nature Mater.*, **6**, 497 (2007).
6. D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, and C. Brabec, *Adv. Mater.*, **18**, 2884 (2006).
7. Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana, D. Mühlbacher, M. Scharber, and C. Brabec, *Macromolecules*, **40**, 1981 (2007).
8. J. H. Kim, H. Nam, and H. Lee., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed.*, **44**, 3729 (2006).
9. J. H. Kim and H. Lee, *Chem. Mater.*, **14**, 2270 (2002).
10. X. Sun, Y. Liu, X. Xu, C. Yang, G. Yu, S. Chen, Z. Zhao, W. Qiu, Y. Li, and D. Zhu, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 10786 (2005).
11. C. Wu, J. C. Strum, R. A. Register, J. Tian, E. P. Dana, and M. E. Thompson, *IEEE Trans. Electron Devices*, **44**, 1269 (1997).