

# 유무기 하이브리드 나노소재를 활용한 고효율 고분자 태양전지 개발

Organic-Inorganic Hybrid Nanomaterials for High-Performance Polymer Solar Cells

최효성 | Hyosung Choi

Department of Chemistry, Hanyang University, 222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea  
E-mail: hschoi202@hanyang.ac.kr

## 1. 서론

우리 일상생활에는 수많은 유기화합물이 이용되고 있다. 유기화합물이란 구조의 기본골격으로 탄소원자를 갖는 화합물을 통틀어 일컫는데 탄소골격의 길이나 분기의 다양성에 제한이 없어 무기화합물보다 다양한 구조를 가질 수 있는 뿐만 아니라, 탄소에 질소, 산소, 할로젠 등 다양한 원소가 결합 가능하기 때문에 다양한 작용기를 갖는 화합물들이 각각 독특한 특성을 나타낼 수 있다.<sup>1</sup> 음식물, 섬유, 고무, 플라스틱 등 유기화합물의 종류와 형태는 헤아릴 수 없을 만큼 많고 인간의 의식주 생활에 불가결한 중요한 물질이다. 그러나 온도, 압력 등 주위 환경의 영향에 의해 쉽게 변형되고 안정성이 없다는 단점을 가지고 있다. 유기화합물 이외의 화합물로 무기화합물이 존재하는데 일반적으로 탄소원자가 결합되어 있는 화합물로 정의한다. 무기화합물 종류로는 수소화합물, 산화물, 할로겐화물, 질산염, 금속착물 등이 있고 탄소를 포함하고 있는 화합물 중에서도 이산화탄소, 다이아몬드, 탄화칼슘 등은 무기화합물로 분류된다. 무기화합물은 일반적으로 내부식성, 내화학성, 내마모성, 내열 특성, 고경도와 같은 우수한 물성을 지니고 있으므로 상대적으로 유기물보다 기계적, 화학적, 열적 안정성이 우수한 장점이 있지만, 원자재의 가격이 비싸고 가공시 공정이 복잡하다는 단점을 지닌다.

이러한 유기 및 무기화합물의 장점은 강화하고 단점은 개선시키기 위해서 유기물과 무기물을 조합한 유무기 하이브리드 나노소재에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 유무기 하이브리드 나노소재는 나노미터 크기(10억 분의 1미터)의 무기물과 단분자 혹은 고분자 등과 같은 유기물을 분자단위에서 화학적으로 결합시킨 나노 단위의 복합재료이다. 이들 소재는 내열성과 경도가 낮은 유기물의 단점과 취성이 강하고 저온소성이 불가능한 무기물의 한계성을 극복할 수 있는 특징을 가진다. 즉, 저온 용액 공정이 가능하고 유무기 계면 간의 화학적 결합으로 각각의 유·무기물보다 우수한 물성을 가짐으로써 전기전자, 광학, 에너지, 환경 등 다양한 분야에 활용이 가능하다.

본론에서는 유무기 하이브리드 나노재료로써 이온성액체(ionic liquid), 공액고분자 전해질(conjugated polyelectrolyte), 자가조립단일층(self-assembled monolayer)을 도입한 금속산화물-유기 표면 개질체 복합재료의 제조방법 및 특성 변화에 대해 설명한다. 그리고 이 나노소재들을 기반으로 한 다양한 활용 분야 중에서 고

Author



최효성

2007 부산대학교 유기소재시스템공학과 (학사)  
2009 광주과학기술원 신소재공학과 (석사)  
2013 울산과학기술대학교 에너지공학과 (박사)  
2013-2014 University of California Santa Barbara, Center for Polymers and Organic Solids (박사후 연구원)  
2014-현재 한양대학교 화학과 조교수

분자 태양전지 응용 분야에 대해서 살펴보도록 한다.

## 2. 본론

TiO<sub>2</sub>, ZnO와 같은 금속산화물은 자외선영역의 빛만을 흡수할 수 있는 넓은 밴드갭(약 3.2 eV)을 가지며, 표면은 일반적으로 친수성을 가진다.<sup>2,3</sup> 이러한 금속산화물의 고유 특성은 금속산화물 표면에서 자가 배열할 수 있거나 화학적으로 결합할 수 있는 기능기를 갖는 다양한 종류의 유기 표면 개질체를 도입함으로써 조절할 수 있다. 유기 표면 개질체로 이온성 액체, 공액고분자 전해질, 자가조립 단일층을 이용한 금속산화물의 특성 변화와 이들 하이브리드 나노재료를 이용한 태양전지의 특성에 대해 알아보도록 하자.

### 2.1 금속산화물-이온성 액체 하이브리드 나노소재

이온성 액체는 유기 양이온과 음이온의 이온결합으로 이루어진 100 °C 이하에서 액체로 존재하는 이온성 물질이며, 낮은 증기압과 높은 열적 안정성 및 높은 이온 전도도를 갖는 독특한 특징을 가지고 있다.<sup>4,5</sup> 그리고 이온성 액체의 용해도, 점도, 밀도, 소수성 등 물리화학적 성질들은 수많은 양이온과 음이온의 결합을 통해 쉽게 조절할 수 있어 다양한 종류의 이온성 액체를 설계할 수 있다.

이러한 우수한 특성을 갖는 이온성 액체를 이용하여 금속산화물의 특성을 변화시키는 연구가 진행되었다. 김진영 교수 연구팀은 블록 공중합체를 사용하여 나노다공성 TiO<sub>2</sub>층을 제조하고,<sup>6</sup> 그 층 위에 두 가지 종류의 친수성 이온성 액체인 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate(bmim-BF<sub>4</sub>)와 1-benzyl-3-methylimidazolium chloride(bemim-Cl)를 도입하였다.<sup>7</sup> 두 종류의 이온성 액체의 양이온은 음이온에 비해 상대적으로 소수성을 띄므로 소수성 고분자 MEHPPV

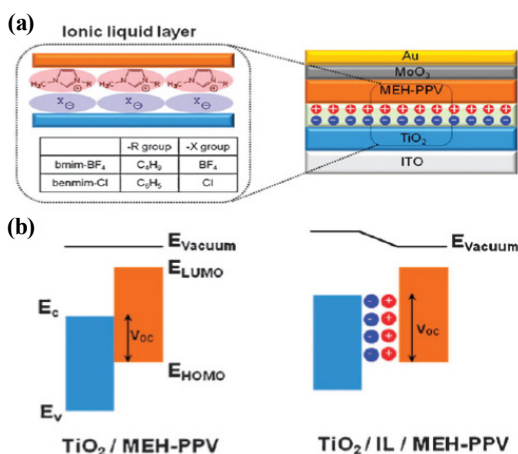


그림 1. (a) 다공성 TiO<sub>2</sub> 위에 이온성액체를 도입한 고분자-TiO<sub>2</sub> 하이브리드 태양전지 구조 및 이온성액체의 이온 배치도. (b) 이온성액체 도입에 따른 에너지밴드 다이어그램의 변화.<sup>7</sup> Reproduced with permission of *Phys. Chem. Chem. Phys.* Copyright (2010) RSC.

(poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene)) 쪽으로 배열되고, 음이온을 TiO<sub>2</sub> 쪽으로 배열되면서 MEH-PPV와 TiO<sub>2</sub> 계면에서 이온성 이중층을 형성한다(그림 1a).<sup>8</sup> 이 계면층에 의해서 TiO<sub>2</sub>의 band edge가 진공레벨로 가까워지면서 고분자의 HOMO 레벨과 TiO<sub>2</sub>의 전도대의 차이가 넓어지면서 결과적으로 고분자-TiO<sub>2</sub> 하이브리드 태양전지의 개방전압을 0.60 V에서 1.05 V까지 향상시켰다(그림 1b).

앞서 언급한 연구와 비슷하게 송명훈 교수 연구팀은 친수성 이온성 액체인 bemim-Cl를 이용하여 planar한 ZnO의 표면을 개질하였다.<sup>9</sup> TiO<sub>2</sub>와 동일하게 양이온은 고분자 P3HT(poly(3-hexyl-thiophene)) 쪽으로, 음이온은 ZnO 쪽으로 배열된다(그림 2a). 이러한 배열로 인해 계면쌍극자(interfacial dipole)가 형성되고 ZnO의 band edge가 진공레벨로 가까워진다(그림 2b). 이러한 영향으로 P3HT-ZnO 태양전지의 개방전압이 0.25 V에서 0.52 V까지 상승하는 결과를 보고하였다(그림 2c).

### 2.2 금속산화물-공액고분자 전해질 하이브리드 나노소재

공액고분자 전해질(conjugated polyelectrolyte, CPE)은 특정 ionic functionality를 갖는 주 고분자 사슬과 counter 이온으로 구성되어 있다.<sup>10</sup> 공액고분자 전해질의 이온기는 알코올과 물과 같은 극성용매에서의 높은 용해도를 가능하게 하고, 이러한 특성 때문에 무극성 유기 층 위에 공액고분자 전해질 층의 형성이 가능하게 된다.<sup>11,12</sup>

금속산화물 TiO<sub>x</sub>를 양이온성 공액고분자 사슬과 음이온성 counter 이온으로 구성된 공액고분자 전해질인 FPQ-Br를 이용하여 표면개질한 연구가 보고되었다.<sup>13</sup> 개질 전의 TiO<sub>x</sub>의 표면은 친수성을 띄는데 반해, FPQ-Br 코팅 후에는

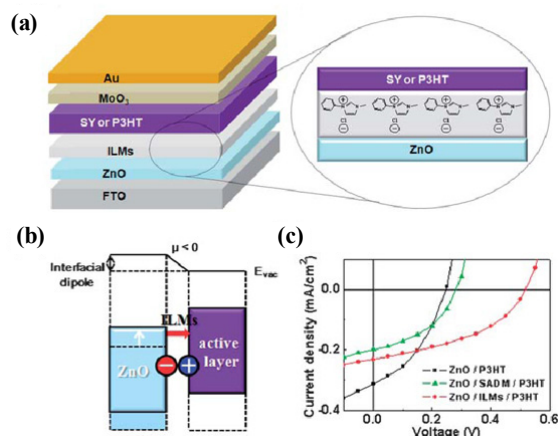


그림 2. (a) ZnO 층 위에 이온성액체를 도입한 P3HT-ZnO 하이브리드 태양전지 구조 및 이온성액체의 이온 배치도. (b) 이온성액체 도입에 따른 에너지밴드 다이어그램의 변화. (c) 이온성액체를 도입한 태양전지의 전류-전압 곡선.<sup>9</sup> Reproduced with permission of *J. Mater. Chem.* Copyright (2011) RSC.

상대적으로 소수성을 나타낸다(그림 3a). 표면 거칠기 측면에서도 FPQ-Br로 표면개질을 한  $TiO_x$ 가 그렇지 않은 경우보다 매끄러운 표면을 가졌다(그림 3b).

그림 4a는  $TiO_x$ 와 FPQ-Br 복합층을 전자 수송층으로 이용한 고분자태양전지의 구조를 보여준다. 앞서 설명한 바와 같이 CPE층 위아래에 유기 층을 쉽게 도입할 수 있어서 다중층 형성을 용이하게 한다. 고분자태양전지 내에서 FPQ-Br의 양이온성 공액고분자 사슬은 상대적으로 소수성을 가져서 광활성층에 가깝게 배열되고 상대적으로 친수성을 띄는 음이온은  $TiO_x$  쪽으로 배열된다.<sup>14</sup> 이로 인해 이온성 액체와 마찬가지로 계면쌍극자가 형성되어 광활성층과  $TiO_x$ 간의 전자이동 장벽을 낮추어 전자의 이동을 원활하게 하는 결과를 보고하였다(그림 4b).

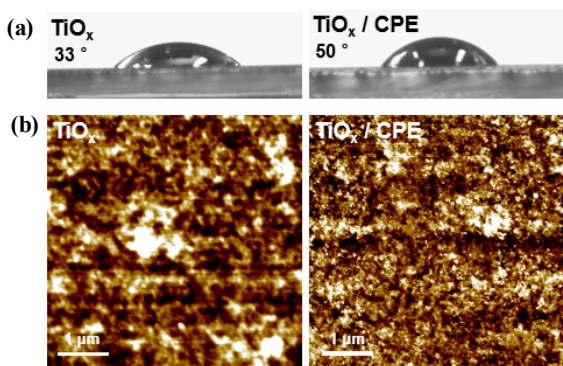


그림 3.  $TiO_x$  기판에 CPE 코팅 전후의 (a) 물에 대한 contact angle 비교 사진과 (b) AFM측정을 통한 표면 거칠기 분석 결과.<sup>13</sup> Reproduced with permission of *Adv. Mater.*, Copyright (2011) Wiley.

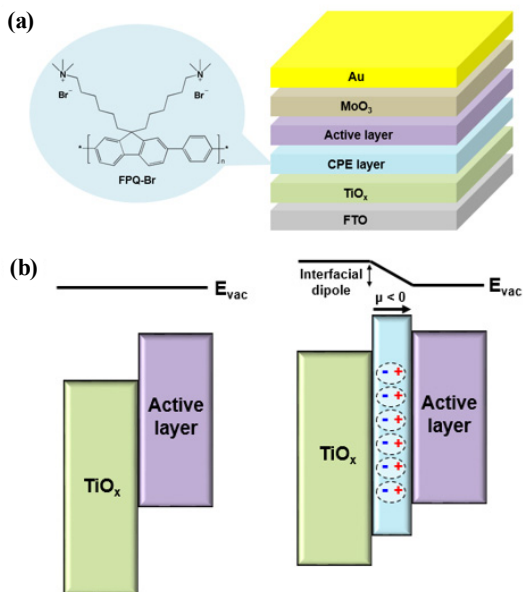


그림 4. (a) CPE를 도입한 고분자 태양전지의 구조 및 (b) CPE층 도입에 따른 에너지밴드 다이어그램의 변화.<sup>13</sup> Reproduced with permission of *Adv. Mater.*, Copyright (2011) Wiley.

앞서 설명한 공액고분자 전해질과 반대로, 음이온성 공액 고분자 사슬과 양이온성 counter 이온으로 구성된 CPE-K를 고분자태양전지의 정공 수송층으로 이용한 연구 또한 보고되었다(그림 5a).<sup>15</sup> 기존에 정공 수송층으로 널리 사용되는 PEDOT:PSS층은 개별적으로 전도성의 PEDOT부분과 절연성의 PSS부분때문에 균일하지 않은 전도도를 나타낸다(그림 5b).<sup>16</sup> 반면 CPE-K 박막은 고분자 사슬에서의 self-doping에 의해서 전체적으로 균일한 전도도를 나타내는 것을 알 수 있다(그림 5c). 또한 CPE-K의 HOMO 레벨(4.9 eV)은 PEDOT:PSS의 일함수(5.0 eV)와 거의 같다(그림 6a). 이러한 CPE-K의 우수한 특성은 전자주개 고분자로부터 투명전극으로의 정공 이동을 더욱 원활하게 하는 역할을 한다(그림

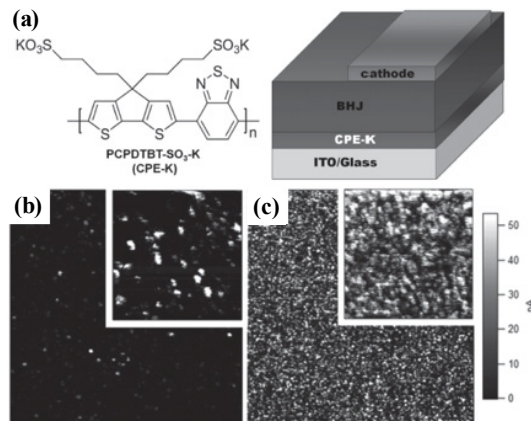


그림 5. (a) CPE-K를 PEDOT:PSS 대신 정공 수송층으로 도입한 고분자태양전지의 구조도, (b) PEDOT:PSS와 (c) CPE-K층의 conductive AFM 비교 결과 사진.<sup>15</sup> Reproduced with permission of *Adv. Mater.*, Copyright (2014) Wiley.

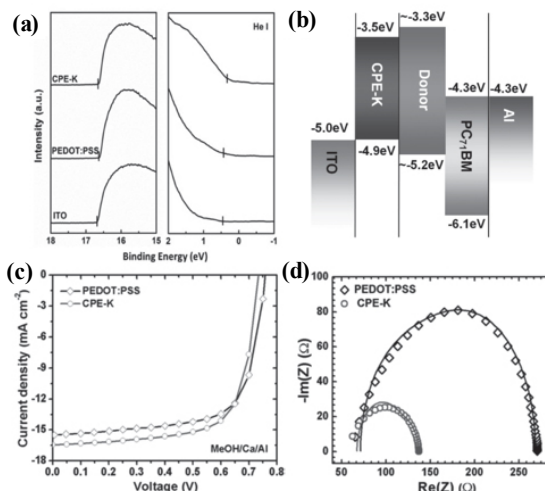


그림 6. (a) ITO, PEDOT:PSS, CPE-K의 UPS 측정결과, (b) CPE-K를 도입한 고분자태양전지의 에너지밴드 다이어그램, PEDOT:PSS와 CPE-K를 정공 수송층으로 이용한 태양전지의 (c) 전류-전압곡선과 (d) impedance 측정 결과.<sup>15</sup> Reproduced with permission of *Adv. Mater.*, Copyright (2014) Wiley.

6b). 결과적으로 CPE-K를 정공 수송층으로 갖는 태양전지가 PEDOT:PSS를 도입한 경우보다 높은 광전환효율을 보였고(그림 6c), 이는 전도성 CPE-K 도입에 의한 감소된 전하이동저항(charge transfer resistance)에서 기인한 것이다(그림 6d).

### 2.3 금속산화물-자가조립 단일층 하이브리드 나노소재

자가조립 단일층(self-assembled monolayer, SAM)은 금속산화물의 표면과 화학적으로 흡착할 수 있는 head 부분을 가지며 나머지 말단 부분에는 여러 가지 종류의 작용기가 도입될 수 있어 다양한 분야에 응용이 가능하다.

대표적인 투명전극인 인듐 틴 옥사이드(indium tin oxide, ITO) 표면에 다양한 할로젠 원소를 갖는 SAM을 도입하는

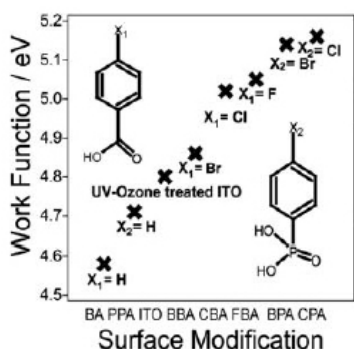


그림 7. 카복실산과 포스포산에 갖는 SAM의 할로젠 원소에 따른 ITO의 일함수 변화 그래프.<sup>17</sup> Reproduced with permission of *Energy Environ. Sci.*, Copyright (2011) RSC.

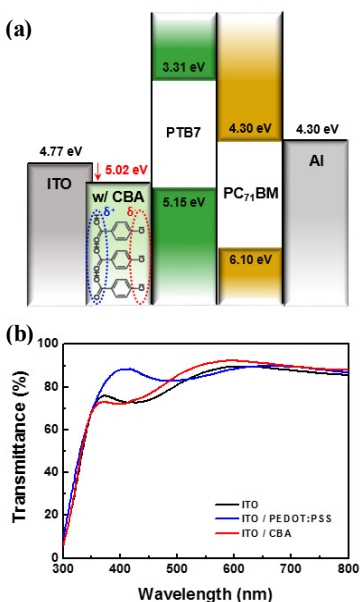


그림 8. (a) CBA에 의한 ITO의 일함수 변화. (b) PEDOT:PSS와 CBA표면개질에 따른 ITO의 투과도 변화 그래프.<sup>18</sup> Reproduced with permission of *Adv. Mater.*, Copyright (2015) Wiley.

연구가 보고되었다.<sup>17</sup> 이 물질들은 head 부분으로 카복실산(carboxylic acid) 또는 포스포산(phosphonic acid)을 가지고 있어 ITO표면과 화학적 흡착을 할 수 있고 나머지 말단기에는 주기별로 다른 할로젠 원소를 가지고 있다. ITO표면에 SAM을 형성시키기 위해 SAM용액 내에서 dipping방법을 이용한다. 할로젠 원소는 주기가 높아질수록 전기음성도가 낮아지고 이로 인해 SAM물질들은 다른 쌍극자 모멘트(dipole moment)를 가지게 되면서 ITO의 일함수는 할로젠 원소의 종류에 따라 변하게 된다(그림 7).

앞에 설명한 연구에 기초하여 ITO표면의 SAM을 스핀코팅 방법으로 도입하여 고분자 태양전지의 효율을 향상시키는 연구가 보고되었다.<sup>18</sup> Head 부분으로는 카복실산을, 말단기로는 염소를 갖는 SAM(chlorobenzoic acid, CBA)을 이용하여 ITO표면을 개질함으로써 ITO의 일함수를 4.77 eV에서 5.02 eV로 증가시켰다(그림 8a). 이 증가된 일함수는 PEDOT:PSS의 일함수와 거의 비슷한 수준으로 광활성층에서 ITO로 정공을 효율적으로 수송할 수 있다. 그리고 CBA는 PEDOT:PSS에 비해 500 - 700 nm의 가시광 영역에서 광투과도가 우수하여 광활성층의 광 흡수율을 증가시킨다(그림 8b).

그림 9a는 PEDOT:PSS와 CBA를 통한 ITO 표면 개질 전후의 물에 대한 contact angle 비교 실험 결과이다. PEDOT:PSS보다 CBA코팅 후 ITO표면이 더 소수성을 띄는 것을 알 수 있다. 표면 거칠기 측면에서도 CBA가 PEDOT:PSS보다 균일하고 매끄러운 표면을 만드는 것을 관찰하였다(그림 9b). 이러한 표면 개질 방법을 도입하여 제작한 고분자 태양전지의 전류-전압 곡선과 외부양자효율을 그림 9c, 9d에 각각 나타내었다. CBA처리를 한 소자가 PEDOT:PSS를 갖는 소자에 비해 높은 전류밀도를 가진다. 이 결과는 앞의 실험결

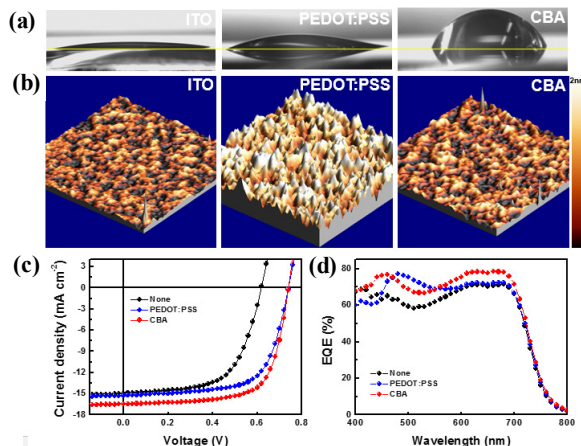


그림 9. PEDOT:PSS와 CBA를 이용한 표면 개질에 따른 (a) 물에 대한 contact angle 및 (b) AFM 표면 거칠기 측정 결과. PEDOT:PSS 및 CBA 표면 개질 방법을 도입한 고분자 태양전지의 (c) 전류-전압 곡선 및 (d) 외부양자효율 그래프.<sup>18</sup> Reproduced with permission of *Adv. Mater.*, Copyright (2015) Wiley.

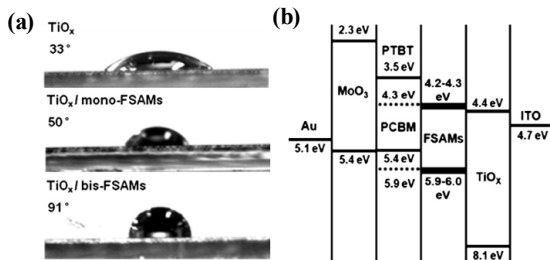


그림 10. (a) FSAM도입에 따른 TiO<sub>2</sub>표면의 물에 대한 contact angle 변화 실험, (b) FSAM이 도입된 고분자 태양전지의 에너지 밴드 다이어그램.<sup>19</sup> Reproduced with permission of *Org. Electron*, Copyright (2013) Elsevier.

과로부터 예상할 수 있듯이, CBA 표면 개질에 의한 가시광 영역의 광 흡수 증가, ITO와 광활성층 간의 호환성 향상 및 계면 접촉 저항 감소 때문이다.

또 다른 연구로는 풀러렌을 함유한 SAM 물질(fullerene-SAM, FSAM)이 보고되었다.<sup>19</sup> 두 가지 종류의 SAM 물질이 있는데 첫 번째는 풀러렌에 한 개의 알킬사슬이 연결된 것(mono-FSAMs)이고 두 번째는 두 개의 알킬사슬이 연결된 것(bis-FSAMs)이다. 두 물질 모두 알킬사슬 말단에 카복실산을 가지고 있어 TiO<sub>2</sub> 표면에 화학적 결합을 형성할 수 있다. 기본적으로 TiO<sub>2</sub> 표면은 친수성을 띄는데 FSAM을 코팅하면 소수성으로 표면특성이 변한다. 이 때 2개의 알킬사슬을 갖는 bis-FSAMs의 경우가 표면을 더 소수성으로 변화시키는 것을 관찰할 수 있다(그림 10a). 그리고 FSAM의 HOMO와 LUMO 레벨은 PCBM과 거의 동일하기 때문에 고분자와 FSAM과의 접촉에 의한 추가적인 exciton dissociation이 가능할 뿐만 아니라 고분자로부터의 전자 추출 및 ITO 전극으로의 전자수송 효율을 향상시킬 수 있다(그림 10b).

그림 11a는 두 종류의 FSAM의 화학구조와 이 물질들이 도입된 고분자 태양전지의 구조를 보여준다. TiO<sub>2</sub>층 위에 FSAM이 스핀코팅 방법으로 코팅되었고 그 위에 PTBT 고분자와 PCBM으로 구성된 광활성층이 같은 방법으로 코팅되었다. 그리고 몰리브다이드(MoO<sub>3</sub>)와 금(Au)이 열 증착법으로 차례대로 증착되었다. 이렇게 제작된 고분자 태양전지의 전류-전압 곡선을 그림 11b에 나타내었다. 세 가지 종류의 소자 중에서 bis-FSAM으로 TiO<sub>2</sub>를 표면 개질한 소자가 가장 높은 광전환효율을 보였다. 이 결과는 mono-FSAM과 비교하여 bis-FSAM을 이용한 표면 개질에 의한 TiO<sub>2</sub>층과 광활성층 용액과의 습윤성 및 호환성 향상, 전자추출 및 수송효율 증가 때문이다.

### 3. 결론

이온성 액체, 공액고분자 전해질, 자가조립 단일층과 같은 유기 표면 개질체를 이용하여 금속산화물의 표면을 개질함

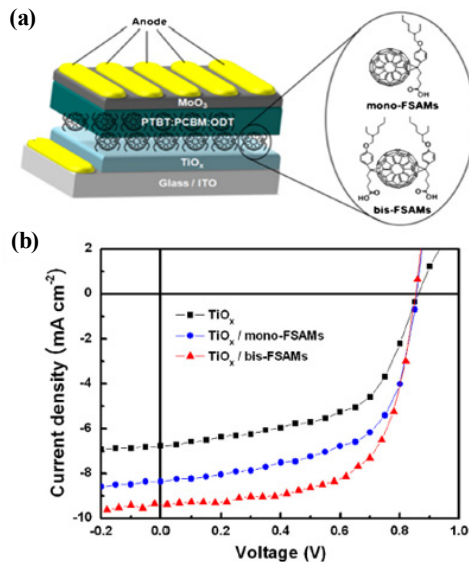


그림 11. (a) mono-와 bis-FSAM의 화학구조 및 FSAM이 도입된 고분자 태양전지의 구조도, (b) FSAM도입 전후의 전류-전압 곡선 비교 그래프.<sup>19</sup> Reproduced with permission of *Org. Electron*, Copyright (2013) Elsevier.

으로써 다양한 특성을 가지는 유무기 하이브리드 나노소재를 제조할 수 있다. 특히 친수성 금속산화물의 표면을 소수성으로 변화시키고 금속산화물의 광학적·전기적 특성을 조절할 수 있다. 본 특집에서는 다양한 유무기 하이브리드 나노소재의 종류와 특성을 설명하고 이 재료들을 고분자 태양전지에 응용하여 소자성능을 향상시킨 연구결과에 대해서 소개하였다. 유무기 하이브리드 나노소재는 여러 가지 유·무기물의 조합이 가능하여 응용분야의 특성에 맞춰서 제조가 가능하기 때문에 무궁무진한 가능성을 가지고 있다. 국내에서는 소재 개발에 대한 투자가 연구가 부족한 것이 실정이지만, 원천소재 개발 기술의 중요성을 인식하고 핵심적인 소재 개발 연구에 주력하면서 응용분야와의 긴밀한 네트워크를 구축한다면 고성능·다기능성 유무기 하이브리드 나노소재 분야가 신 성장 동력 창출원으로 크게 성장할 것으로 기대된다.

### 참고문헌

1. [http://en.wikipedia.org/wiki/Organic\\_compound](http://en.wikipedia.org/wiki/Organic_compound).
2. J. Liu, E. N. Kadnikova, Y. Liu, M. D. McGehee, and J. M. J. Frchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **31**, 9486 (2004)
3. P. Ravirajan, A. M. Peiro, M. K. Nazeeruddin, M. Graetzel, D. D. C. Bradley, J. R. Durrant, and J. Nelson, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2006, 7635.
4. T. Nakashima and T. Kawai, *Chem. Commun.*, 1643 (2005).
5. Y. Cao, J. Zhang, Y. Bai, R. Li, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, and P. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 13775 (2008).
6. D. Chen, S. Park, J.-T. Chen, E. Redston, and T. P. Russell, *ACS Nano*, **3**, 2827 (2009).

7. H. Choi, H. Cho, S. Song, H. Suh, S. Park, and J. Y. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 15309 (2010).
8. C. V. Hoven, R. Yang, A. Garcia, V. Crocchett, A. J. Heeger, G. C. Bazan, and T. Q. Nguyen, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **105**, 12730 (2008).
9. B. R. Lee, H. Choi, J. S. Park, H. J. Lee, S. O. Kim, J. Y. Kim, and Myoung Hoon Song, *J. Mater. Chem.*, **21**, 2051 (2011).
10. F. Huang, H. Wu, and Y. Cao, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2500 (2010).
11. F. Huang, H. B. Wu, D. L. Wang, W. Yang, and Y. Cao, *Chem. Mater.*, **16**, 708 (2004).
12. H. B. Wu, F. Huang, Y. Q. Mo, W. Yang, D. L. Wang, J. B. Peng, and Y. Cao, *Adv. Mater.*, **16**, 1826 (2004).
13. 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**, 2753 (2011).
14. J. Park, R. Yang, C. V. Hoven, A. Garcia, D. A. Fischer, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, and D. M. DeLongchamp, *Adv. Mater.*, **20**, 2491 (2008).
15. H. Zhou, Y. Zhang, C.-K. Mai, S. D. Collins, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **26**, 780 (2014).
16. X. D. Dang, M. Dante, and T. Q. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 241911 (2008).
17. N. Beaumont, I. Hancox, P. Sullivan, R. A. Hatton, and T. S. Jones, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1708 (2011).
18. H. Choi, H.-B. Kim, S.-J. Ko, J. Y. Kim, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **27**, 892 (2015).
19. H. Choi, J. Lee, W. Lee, S.-J. Ko, R. Yang, J. C. Lee, H. Y. Woo, C. Yang, and J. Y. Kim, *Org. Electron.*, **14**, 3138 (2013).