Appl. Chem. Eng., Vol. 27, No. 5, October 2016, 512-515
http://dx.doi.org/10.14478/ace.2016.1074

Article

ZnO를 대체 가능한 새로운 Viologen 유도체가 적용된 역구조 고분자 태양전지

김윤환 · 김동근 · 김주현†

부경대학교 고분자공학과
(2016년 7월 25일 접수, 2016년 8월 22일 심사, 2016년 8월 25일 채택)

ZnO-free Inverted Polymer Solar Cells Based on New Viologen Derivative as a Cathode Buffer Layer

Youn Hwan Kim, Dong Geun Kim, and Joo Hyun Kim†

Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea
(Received July 25, 2016; Revised August 22, 2016; Accepted August 25, 2016)

초 록

새로운 viologen 유도체인 1,1'-bis(3,4-dihydroxybutyl)-[4,4'-bipyridine]-1,1'-diium bromide (V-Pr-2OH)을 합성하여 PTB7 : $PC_{71}BM$ Blend를 기반으로 하는 inverted polymer solar cells (iPSCs)에 cathode buffer layer로 적용하였다. V-Pr-2OH이 cathode buffer layer로 적용된 PSCs (ITO/V-Pr-2OH/PTB7 : $PC_{71}BM/MoO_3$/Ag)의 power conversion efficiency (PCE)는 7.28%이었다. V-Pr-2OH이 없는 iPSCs (ITO/ZnO/PTB7 : $PC_{71}BM/MoO_3$/Ag)의 PCE (7.41%)에 상응하는 값이다. 그러므로 본 연구에서는 높은 열처리 공정이 필요한 ZnO가 배제된, 즉 높은 온도의 열처리 없이도 제작 가능한 PSC에 대한 가능성을 보여주고 있다.

Abstract

A new viologen derivative namely 1,1'-bis(3,4-dihydroxybutyl)-[4,4'-bipyridine]-1,1'-diium bromide (V-Pr-2OH) was synthesized and applied as a cathode buffer layer to inverted polymer solar cells (PSCs) based on the blend of PTB7 : $PC_{71}BM$. PSCs with the structure of ITO/V-Pr-2OH/PTB7 : $PC_{71}BM/MoO_3$/Ag as the cathode buffer layer showed the power conversion efficiency (PCE) up to 7.28%, which is comparable to that of the PSCs with the structure of ITO/ZnO/PTB7 : $PC_{71}BM/MoO_3$/Ag (7.44%) in the absence of V-Pr-2OH. This study demonstrates that a highly efficient PSCs without any high temperature heat treatment can be obtained.

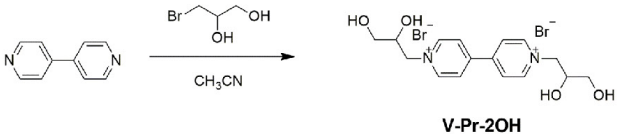
Keywords: *inverted polymer solar cell, cathode interlayer, viologen*

1. 서 론

Bulk-heterojunction (BHJ) polymer solar cells (PSCs)는 가볍고, 유연하여 대면적의 소자 제작이 가능하며, 청정 에너지 자원[1-4]이라는 다양한 장점을 가지고 있기 때문에 많은 관심을 받고 있다. 고효율의 공액 고분자(유기)소재 개발이나[5,6] 계면의 특성조절[7] 등과 같은 분야의 연구들에 의해 power conversion efficiencies (PCEs)는 점점 개선되고 있으며, 최근 10%에 달하는 PCEs도 보고되고 있다. PSCs의 효율향상에 있어서 전극 계면에서의 전하 이동이나 수집은 매우 중요한 요소이다. 그래서 PCEs를 향상시키기 위한 노력으로 alcohol/water에 용해되는 공액 고분자 전해질[8-9], 비공액 고분자[10-15], alcohol/water에 용해되는 공액 또는 비공액 저분자 물질[16-18,19,20], 그리고 polar solvent treatment와 같은 방법들이 시도되어 왔다. 이러한 노력들은 용액공정에서 미리 코팅된 유기 반도체 층이 파괴되지 않고 다층소자 제작을 가능하게 하였다. 이런 물질들을 박막형태로 음극 계면의 중간층으로 도입하면 중간층이 없는 PSCs 소자에 비해 성능이 눈에 띄게 증가하게 된다. 결사슬에 이온을 가지는 공액 고분자는 favorable interface dipole을 형성하게 되므로 이는 음극의 일함수를 낮추는 역할을 한다. 비공액 고분자 또는 저분자 물질[19-26]들 또한 favorable interface dipole을 형성하기 때문에 음극의 일함수를 낮추어 준다. 특히 저분자 물질은 합성이나 정제가 간단하고 게다가 batch-to-batch 변화가 적고 분자량 분포가 작기 때문에 고분자 물질에 비해 장점이 있다. 본 연구에서는 저분자 물질인 viologen을 기본 골격하고 말단에 극성 수산화기(-OH)를 가지고 있는 새로운 유기 전해질 물질을 합성하였다. 본 연구에서 고안한 전해질의 구조는 1,1'-bis(3,4-dihydroxybutyl)-[4,4'-bipyridine]-1,1'-diium bromide (**V-Pr-2OH**)(Scheme 1)이다. Viologen은 음극 계면의 중간층으로 자주 사용되는 물질이다. **V-Pr-2OH**의 각 단위에 있는 quaternary ammonium bromide에 의해 favorable interface dipole을 형성한다. 또한 수산화기들에 의해 interface dipole의 크기가 커질 것으로 기대된다(Figure 1 (b)). **V-Pr-2OH**의 photovoltaic properties를 알아보기 위해 ITO/**V-Pr-2OH**/PTB7 : $PC_{71}BM$

† Corresponding Author: Pukyong National University, Department of Polymer Engineering, Busan 48547, Korea
Tel: +82-51-629-6452 e-mail: Jkim@pknu.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2016 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.



Scheme 1. Synthesis and the structure of V-Pr-2OH.

(Figure 1(c))(1 : 1.5)/ MoO_3 /Ag (Figure 1 (a)) 구조를 갖는 iPSCs를 제작하였다. 위 구조의 iPSCs의 최대 PCE는 7.28%로 측정되었는데, 이 값은 ZnO를 기반으로 하는 iPSC의 PCE (7.41%)와 거의 비슷하였다. 좀 더 비교해 보면 ITO/**V-Pr-2OH** 소자에서 short circuit current (J_{sc}) 값은 증가하는 반면 open circuit voltage (V_{oc}) 값은 감소하는 경향을 나타냈다. **V-Pr-2OH** 박막은 favorable interface dipole을 형성하기 때문에 활성층(PTB7 : $PC_{71}BM$)으로부터 전하 수집을 용이하게 하며 이것은 Schottky contact에서 Ohmic contact로의 전환을 의미한다.

2. 실 험

2.1. 시약

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)(Cat. No. OS0007)은 1-material Co.에서 구입하였고, [6,6]-phenyl C_{71} butyric acid methyl ester ($PC_{71}BM$)(Cat No. nano-cPCBM-SF)은 Nano-C,Inc.에서 구입하였다. 그 밖에 다른 시약들은 Alfa Aesar에서 구입하였다.

2.2. 합성

Synthesis of 1,1'-bis(3,4-dihydroxybutyl)-[4,4'-bipyridine]-1,1'-diium bromide (V-Pr-2OH).

4,4'-bipyridine (0.312 g, 2.00 mmol)과 3-bromo-1,2-propandiol (0.570 g, 4.10 mmol)의 혼합물을 N,N-dimethyl formamide (DMF)에 넣어 90 ℃, 12 h 동안 교반하여 얻은 연한 노란색 입자를 상온까지 냉각한 뒤에 여과시켜 acetonitrile과 diethyl ether로 세척하였다. 최종 입자의 수득률은 65.8% (0.571g)이었다. m.p. : 233 ℃. δ 9.13~9.11 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 8.52~8.50 (d, J = 6.9 Hz, 2H), 4.82~4.78 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 3.66~3.64 (t, J = 2.8 Hz, 2H), 2.28~2.22 (m, 2H), 1.27 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ 151.6 2, 146.89, 143.87, 127.08, 123.68, 60. 34, 58.91, 34.45. Anal. Calcd. For C_{18} $H_{26}Br_2N_2O_4$: C, 43.74; H, 5.30; Br, 32.3 4; N, 5.67; O, 12.95. Found : C, 43.71; H, 5.18; N, 5.61.

2.3. 측정

^{1}H과 ^{13}C NMR(JEOL JNM ECP-400 spectrometer)를 통해 화합물의 구조를 확인하였고, OPTIMelt automelting point system (Stanford Research System)을 사용하여 화합물의 녹는점을 측정하였다. 박막의 두께는 Alpha-Step IQ surface profiler (KLA-Tencor CO.)로 측정하였다. 중간층이 있는 음극이 중간층이 없는 음극에 비해 얼마나 효과적인 일함수를 가지는지 알아보기 위해 Kelvin probe microscopy(KPM) (KP technology Ltd. Model KP020)으로 sample과 KP tip의 contact potential 차를 이용해 일함수를 측정하였다. 이때 KP tip의 일함수는 Au의 일함수인 5.1 eV를 기준으로 보정하였다. 박막 (ca. 5 nm)은 methanol에 녹인 용액을 ITO 또는 ITO/ZnO 표면 위에 spin-coating 하여 만들었고 대기 조건 하에서 contact potential을 측정하였다. Current

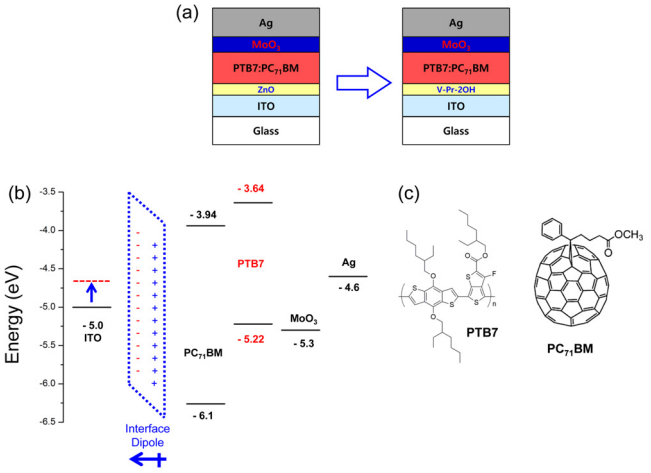


Figure 1. (a) The device structure, (b) the energy level diagram of materials, and (c) chemical structure of PTB7 and PC71BM in this research.

density-voltage 관계를 측정하기 위해 광원은 150 W Xe lamp을 사용하고 AM 1.5G filter를 이용하여 AM 1.5G 조건을 만들었다. 그리고 기준 cell (KG5 filter certified by National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)을 사용하여 1 sun 조건 (100 mW/cm^2)을 맞추어 준 다음 source measure unit (KEITHLEY Model 2400)으로 current density-voltage 측정을 하였다.

2.4. 태양전지소자 제작

ITO/ZnO (40 nm) or Interlayer (~5 nm)/Active layer (PTB7 : $PC_{71}BM$) (100 nm)/Ag (100 nm) 구조를 가지는 inverted type PSCs를 제작하기 위해서 먼저 ZnO를 sol-gel 과정을 거쳐 만들었다. Sol-gel 용액은 methoxy ethanol (1 mL)에 zinc acetate dehydrate (0.164 g), ethanolamine (0.05 mL)을 녹이고 60 ℃에서 하루 동안 교반한 후 ITO 위에 코팅하여 박막형태로 만들었다. 그 후 박막을 결정화시키기 위해 200 ℃에서 10 min 동안 경화하였다. Interlayer (**V-Pr-2OH**)는 Methanol에 1 mg/mL 농도로 ITO 위에 코팅하였다. PTB7과 $PC_{71}BM$을 1 : 1.5 중량 비, 농도는 각각 10, 15 mg/mL로 하고 용매는 chlorobenzene에 첨가제 1,8-diiodooctane (DIO)를 3% 부피 비로 넣어 활성층 용액을 제조하였다. 제조한 용액은 0.20 μm membrane filter로 여과한 뒤 1800 rpm (2 min) 조건으로 스핀 코팅하고 MoO_3와 Ag을 면적 13 mm^2 크기로 증착(2 × 10^{-6} Torr)하여 태양전지 소자를 제작하였다.

2.5. Electron only 소자 제작

Electron-only 소자는 ITO/ZnO (40 nm) or Interlayer (~5 nm)/ $PC_{71}BM$ (80 nm)/Al (100 nm)로 제작하였다. $PC_{71}BM$은 chloroform에 용해시켜 0.20 μm filter로 여과한 후 스핀 코팅하고 Al을 면적 13 mm^2 크기로 증착하여 소자를 제작하였다. Current density vs electric field curve는 KEITHLEY Model 2400 source-measure unit을 이용하여 얻을 수 있었다.

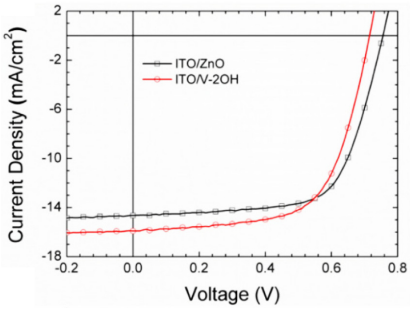
3. 결과 및 고찰

V-Pr-2OH의 photovoltaic properties 효과를 알아보기 **V-Pr-2OH**가 도입된 iPSCs를 제작하였다(Figure 1 (a)). iPSCs의 current density vs

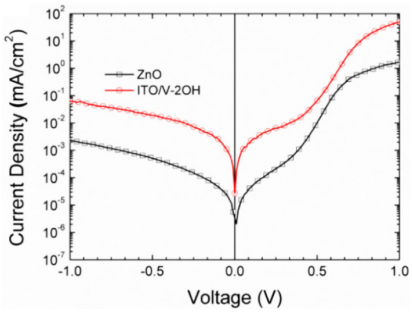
Table 1. Summary of Photovoltaic Parameters of iPSCs with the Best PCE Value. The Averages (8 Devices are Averaged) of Photovoltaic Parameters

Buffer Layer	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	R_s (Ω cm^2)[a]
ITO/ZnO	14.65 (14.25)	0.76 (0.75)	66.6 (66.2)	7.41 (7.08)	5.9
ITO/**V-Pr-2OH**	15.91 (15.39)	0.72 (0.71)	63.5 (64.7)	7.28 (7.11)	4.3

[a]series resistance (estimated from the device with the best PCE value).



(a)



(b)

Figure 2. Current density-voltage curves of iPSCs (a) under AM 1.5G simulated illumination with an intensity of 100 mW/cm^2 and (b) under the dark condition.

voltage 특성을 AM 1.5G 조건 (100 mW/cm^2) 또는 어두운 조건에서 측정하였다(Figure 2). 측정 결과는 Tabel 1에 정리하였다. ITO/**V-Pr-2OH** 소자의 J_{sc}는 15.91 mA/cm^{2}로, 이 값은 ITO/ZnO 소자의 J_{sc} (14.65 mA/cm^2)보다 더 컸다. 그리고 KPM에 의해 측정한 ITO/**V-Pr-2OH**의 일함수는 4.46 eV으로 ITO/ZnO의 일함수(4.40 eV)와 유사하였다. 그 이유는 **V-Pr-2OH**가 ITO표면 위에서 favorable interface dipole을 형성하기 때문이다. 흥미롭게도, ITO/**V-Pr-2OH**소자의 V_{oc}는 0.72V로 ITO/ZnO 소자(0.76V)보다 작았다. 높은 J_{sc}는 전극과 활성층 계면의 Ohmic contact를 필요로 하므로, J_{sc}는 전극의 일함수와 활성층의 LUMO에너지 준위와 깊은 관계가 있다. 그러므로 본 연구에서 전형적인 Schottky contact에서 Ohmic contact로의 전환됨에 따라 J_{sc} 증가 현상이 나타난다. 그리고 **V-Pr-2OH** 소자의 작은 series resistanc (R_s) 값과 큰 Fill factor의 값은 음극 계면에서 Ohmic contact가 형성되었다는 것을 나타낸다.

V-Pr-2OH가 전자 이동도에 미치는 영향을 알아보기 위해 electron-only device (ITO/ZnO or **V-Pr-2OH**/PC$_{71}$BM /Al)을 제작하였다. 이 소자들의 current density-voltage관계를 이용하여 space charge limited current (SCLC)특성을 조사하였다. Built-in voltage보다 높은 구간에서(Figure 3) current density와 V-V_{bi} (voltage - built-in voltage)가 SCLC의 특징처럼 2차 관계식으로 나타났다. 이것은 Mott-Gurney식

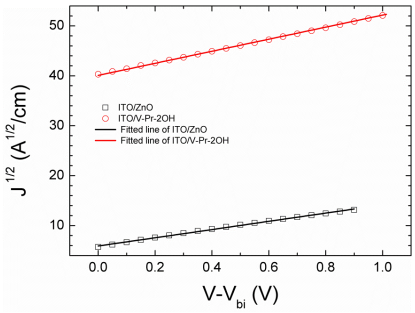


Figure 3. Current density-voltage curves with fitted line of electron-only devices.

[27]으로 정리할 수 있다.

$$J = \frac{9}{8}\epsilon_0\epsilon_r\mu\frac{V^2}{L^3}$$

위 식에서 J는 current density, μ는 charge mobility, E는 electric filed, $\varepsilon_0\,\varepsilon_r$는 활성층의 유전율, 그리고 L은 활성층의 두께를 의미한다. ε_r = 3.9[28]를 사용하면 소자의 current density와 electric field의 관계는 Mott -Gurney식에 잘 맞는다는 것을 알 수 있다. **V-Pr-2OH** 소자의 전자 이동도는 1.44 × 10^{-7}m^{2}V^{-1} s^{-1}으로 ITO/ZnO 소자의 전자 이동도(3.17 × 10^{-7}m^{2}V^{-1}s^{-1})와 상응하는 값을 나타냈다. 흥미롭게도, 소자의 전자 이동도는 소자의 성능에 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

V-Pr-2OH 박막은 favorable interface dipole형성으로 electron collection barrier가 감소하기 때문에 J_{sc}가 증가하게 된다. 즉, Schottky contact에서 Ohmic contact로의 전환을 의미한다. 결과적으로 **V-Pr-2OH** 소자의 PCE는 7.28%, J_{sc}는 15.91 mA/cm^2, V_{oc}는 0.72 V, 그리고 FF는 63.5%로 나타났다. ITO/ **V-Pr-2OH** 소자의 PCE는 ITO/ZnO 소자와 거의 비슷하게 나타났다. 즉, 이 연구는 높은 온도에서의 열처리 과정이 필요 없이 높은 효율의 PSCs를 비교적 간단하게 제작할 수 있다는 것을 보여 주고 있다. 또한 V-Pr-2OH는 roll-to-roll 공정에 의한 유연 유기태양전지 제작이 가능하다.

감 사

본 연구는 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 신재생에너지 핵심 기술 프로그램의 지원을 받아 수행됨(과제번호 : 20153010140030).

References

1. G. Yu, J .Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, Polymer photo voltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions, *Science*, **270**, 1789-1791 (1995).
2. W. U. Huynh, J. J. Dittmer, and A. P. Alivisatos, Hybrid nanorod-polymer solar cells, *Science*, **295**, 2425-2427 (2002).
3. S. Gunes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, Conjugated polymer-based organic solar cells, *Chem. Rev*., **107**, 1324-1338 (2007).
4. L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A. M. Schneider, D. Zhao, and L. Yu, Recent advances in bulk hetero junction polymer solar cells, *Chem. Rev*., **115,** 12666-12731 (2015).
5. V. Vohra, K. Kawashima, T. Kakara, T. Koganezawa, I. Osaka, K. Takimiya, and H. Murata, Efficient inverted polymer solar cells employing favourable molecular orientation, *Nat. Photonics*, **9**, 403-408 (2015).
6. B. Kan, M. Li, Q. Zhang, F. Liu, X. Wan, Y. Wang, W. Ni, G. Long, X. Yang, H. Feng, Y. Zuo, M. Zhang, F. Huang, Y. Cao, T. P. Russell, and Y. Chen, A series of simple oligomer-like small molecules based on oligothiophenes for solution-processed solar cells with high efficiency, *J. Am. Chem. Soc*., **137**, 3886-3893 (2015).
7. Y. Liang, Z. Xu, J. B. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, For the bright future-bulk hetero junction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%, *Adv. Mater*., **22**, E135-E138 (2010).
8. Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao, Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure, *Nat. Photonics*, **6**, 591-595 (2012).
9. W. Ma, P. K. Iyer, X. Gong, B. Kiu, D. Moses, G. Bazan, and A. J. Heeger, Water/methanol-soluble conjugated copolymer as an electron-transport layer in polymer light-emitting diodes, *Adv. Mater*., **17**, 274-277 (2005).
10. M. Y. Jo, Y. E. Ha, and J. H. Kim, Polyviologen derivatives as an interfacial layer in polymer solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **107**, 1-8 (2012).
11. M. Y. Jo, Y. E. Ha, and J. H. Kim, Interfacial layer material derived from dialkylviologen and sol-gel chemistry for polymer solar cells, *Org. Electron*., **14**, 995-1001 (2013).
12. G. E. Lim, Y. E. Ha, M. Y. Jo, J. Park, Y. C. Kang, and J. H. Kim, Non-conjugated anionic polyelectrolyte as an interfacial layer for the organic optoelectronic devices, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 6508-6513 (2013).
13. H. Wang, W. Zhang, C, Xu, X. Bi, B. Chen, and S. Yang, Efficiency enhancement of polymer solar cells by applying poly(vinylpyrrolidone) as a cathode buffer layer via spin coating or self-assembly, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 26-34 (2013).
14. F. Zhang, M. Ceder, and O. Inganas, Enhancing the photovoltage of polymer solar cells by using a modified cathode, *Adv. Mater*., **19**, 1835-1838 (2007).
15. G. E. Lim, Y. E. Ha, M. Y. Jo, J. Park, Y. C. Kang, S. J. Moon, and H. J. Kim, Enhancing the efficiency of opto-electronic devices by the cathode modification. *J. Mater. Chem. C*, **2**, 3820-3825 (2004).
16. X. Liu, R. Xu, C. Duan, F. Huang, and Y. Cao, Non-conjugated water/alcohol soluble polymers with different oxidation states of sulfide as cathode interlayers for high-performance polymer solar cells, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 4288-4295 (2016).
17. T. T. Do, H. S. Hong, Y. E. Ha, G. E. Lim, Y. S. Won, and J. H. Kim, Investigation of the effect of conjugated oligoelectrolyte as a cathode buffer layer on the photovoltaic properties, *Synth. Met*., **198**, 122-130 (2014).
18. T. T. Do, H. S. Hong, Y. E. Ha. S. I. Yoo, Y. S. Won, M. J. Moon, and, J. H. Kim, Synthesis and characterization of conjugated oligoelectrolytes based on fluorene and carbazole derivative and application of polymer solar cell as a cathode buffer layer, *Macromol. Res.*, **23**, 367-376 (2015).
19. C. Min, C. Shi, W. Zhang, T. Jiu, J. Chen, D. Ma, and J. Fang, A small-molecule zwitterionic electrolyte without a π-delocalized unit as a charge-injection layer for high-performance PLEDs, *Angew. Chem. Int. Ed*., **52**, 3417-3420 (2013).
20. Z. Liu, X. Ouyang, R. Peng, Y. Bai, D. Mi, W. Jiang, A. Facchetti, and Z. Ge, Efficient polymer solar cells based on the synergy effect of a novel non-conjugated small-molecule electrolyte and polar solvent, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 2530-2536 (2016).
21. X. Li, W. Zhang, X. Wang, Y. Wu, F. Gao, and J. Fang, Critical role of the external bias in improving the performance of polymer solar cells with a small molecule electrolyte interlayer, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 504-508 (2015).
22. J. H. Seo, A. Gutacker, Y. M. Sun, H. B. Wu, F. Huang, Y. Cao, U. Scherf, A. J. Heeger, and G. C. Bazan, Improved high-efficiency organic solar cells via incorporation of a conjugated polyelectrolyte inter-layer, *J. Am. Chem. Soc*., **133**, 8416-8419 (2011).
23. S. Nam, J. Jang, H. Cha, J. Hwang, T. K. An, S. Park, and C. E. Park, Effects of direct solvent exposure on the nanoscale morphologies and electrical characteristics of PCBM-based transistors and photovoltaics, *J. Mater. Chem*., **22**, 5543-5549 (2012).
24. H. Q. Zhou, Y. Zhang, J. Seifter, S. D. Collins, C. Luo, G. C. Bazan, T. -Q. Nguyen, and A. J. Heeger, High-efficiency polymer solar cells enhanced by solvent treatment, *Adv. Mater*., **25**, 1646-1652 (2013).
25. Z. -K. Tan, Y. Vaynzof, D. Credgington, C. Li, M. T. L. Casford, A. Sepe, S. Huettner, M. Nikolka, F. Paulus, L. Yang, H. Sirringhaus, N. C. Greenham, and F. H. Friend, In-situ switching from barrier-limited to ohmic anodes for efficient organic optoelectronics, *Adv. Funct. Mater*., **24**, 3051-3058 (2014).
26. Y. Wang, Y. Liu, S. Chen, R. Peng, and Z. Ge, Significant enhancement of polymer solar cell performance via side-chain engineering and simple solvent treatment, *Chem. Mater.*, **25**, 3196-3204 (2013).
27. A. Bagui and S. S. K. Iyer, Increase in hole mobility in poly (3-hexyl thiophene-2,5-diyl) films annealed under electric field during the solvent drying step, *Org. Electron*., **15**, 1387-1395 (2014).
28. V. D. Mihailetchi, J. K. van Duren, P. W. Blom, J. C. Hummelen, R. A. Janssen, J. M. Kroon, M. T. Rispens, W. J. H. Verhees, and M. M. Wienk, Electron transport in a methano fullerene, *Adv. Funct. Mater*., **13**, 43-46 (2003).