

전도성 고분자/CdTe 나노입자/탄소 나노튜브 복합박막의 특성 연구

김도훈¹, 심성은¹, 김정수², 남대근², 오원태^{1,a}

¹ 동의대학교 융합부품공학과

² 한국생산기술연구원 동남권지역본부

Characterization of Conducting Polymer/CdTe Nanoparticles/ Carbon Nanotube Composites in Thin Films

Do-Hoon Kim¹, Seong Eun Shim¹, Jungsoo Kim², Dae-Geun Nam², and Weontea Oh^{1,a}

¹ Department of Materials & Components Engineering, Dong-Eui University, Busan 614-714, Korea

² Dongnam Regional Division, Korea Institute of Industrial Technology, Busan 618-230, Korea

(Received March 13, 2013; Revised March 18, 2013; Accepted March 21, 2013)

Abstract: The composites composed of conducting polymer (MEH-PPV), CdTe nanoparticles, and multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) were spectroscopically and electrically characterized in their thin films. The composite films were prepared by spray coating. These composites were prepared from the mixture solution of MEH-PPV and CdTe-embedded MWNTs, in which CdTe nanoparticles were electrostatically bound to MWNTs. UV/vis and PL spectra were analyzed to investigate the optical absorbance and emission of the composite films. In addition, their structural, electrochemical, and electrical properties were studied by transmission electron microscopy, cyclic voltammetry, and I-V measurement.

Keywords: Carbon nanotubes, Conducting polymer, CdTe, Nanocomposites, Thin film

1. 서 론

탄소나노튜브 (carbon nanotubes, CNTs)의 독특한 전기적, 물리적, 기계적, 광학적 특성이 잘 알려져 있어 TFT, 수소 저장, 센서 등 첨단소재로의 응용연구가 최근에도 활발히 진행되고 있다 [1,2]. 특별히 CNT의 우수한 기계적 강도와 유연성, 전기전도성으로 인하여 CNT를 기반소재로 적용한 유연한 박막트랜지스터와 투명전극의 개발이 가능할 것으로 기대되

고 있으며 상용화를 위한 연구가 집중되고 있다. 이와 함께 금속, 금속산화물 및 화합물반도체 나노입자도 전자소자, 광학소자, 촉매와 정보저장 소자로의 잠재적 응용가능성 때문에 많은 관심과 연구가 진행되는 분야이다 [3]. 이 중에서도 CdTe 또는 CdSe와 같은 화합물반도체 나노입자는 태양전지와 같은 광전소자의 응용성에 많은 주목을 받고 있는 재료이기도 하다 [4-6].

나노재료의 태양전지 응용 연구를 고려하였을 때, 낮은 밴드갭의 전도성 고분자와 전자이동성이 향상된 엑시터 물질의 개발이 필수적인데, II-VI 화합물나노입자의 전자이동성 향상을 위해 탄소나노튜브 복합재료의 적용이 관심을 받고 있다 [7-11].

최근에 연구되는 다양한 전도성 고분자는 각각 화

a. Corresponding author; wtoh2005@deu.ac.kr

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

학적 구조와 크기에 따라 고유한 HOMO/LUMO 레벨을 가지며 이들의 에너지 밴드갭은 조절이 가능하다는 장점을 갖는다 [12-14]. 따라서 전도성 고분자가 태양광을 흡수할 때 형성되는 엑시톤 (exciton)을 빠르게 수용할 수 있는 II-VI 화합물 나노입자를 고르게 전도성 고분자내에 분산시킴으로써 전자-정공쌍의 효과적인 분리와 빠른 이송을 유도하여 태양광 소자의 효율 향상이 가능하게 된다.

본 연구에서는 전도성 고분자 (MEH-PPV)/화합물 반도체 (CdTe)나노입자/탄소 나노튜브 (CNT)의 3성분 복합재료를 사용한 박막을 제조하고, 이 박막의 전기적 광학적 특성을 태양광 소자의 응용 관점에서 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 Materials

본 연구에서 사용된 모든 화학물질은 다른 전처리나 정제 과정 없이 사용하였다. Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene](MEH-PPV/ $\overline{M}_n=40,000\sim70,000$), 2-(dimethylamino)ethanethiol hydrochloride (95%), sodium borohydride(NaBH_4 , 98%), selenium powder(Se, 99.5%)는 Aldrich에서 구입하였고, anhydrous cadmium chloride(CdCl_2 , 99%)는 Fluka에서, multi-walled carbon nanotubes (MWNTs)는 (주)한화나노텍 (CMP-310)에서, chloroform (CHCl_3 , 99%), 질산 (HNO_3 , 60%), isopropanol (95%)은 Junsei, 황산 (H_2SO_4 , 97%)은 PFP에서 구입하여 사용하였다. 증류수는 water purification system (WD series basic water still, Daihan Labtech Co., Ltd.)을 이용하여 준비하였다.

2.2 cNT-CdTe composite의 제조

MWNTs는 질산과 황산을 사용하는 화학적 처리방법을 사용하여 표면을 carboxylic acid 또는 hydroxyl 그룹으로 개질하였다 [15]. 이렇게 표면처리된 MWNTs (cNTs)는 CdTe 나노입자와 복합재료를 만들기 위해 사용되었다. CdTe 합성은 기본적으로 수용액 내에서 반응이 이루어졌으며, 합성은 선행연구 결과의 방법

을 따라 중간체로 NaHTe를 만든 후, CdCl_2 와 반응시키는 순서를 따랐다 [16,17]. cNTs 10 mg을 증류수 50 mL에 첨가한 후, 24시간 동안 초음파 처리하여 수용액 내에 cNTs를 고루 분산시켰다. 위의 cNTs 수용액 5 mL에 CdTe 수용액 1mL를 첨가한 후, 30분 동안 교반하였다. 그리고 원심분리기 (4,000 rpm/30분)를 이용하여 cNT-CdTe composite을 분리해내었고, isopropanol를 사용하여 1~2번 세척하였다.

2.3 cNT-CdTe-PPV composite의 제조

MEH-PPV powder 1 mg을 99% chloroform 2.5 mL에 첨가한 후, 5~10분 동안 교반하였다. 위의 용액에 95% isopropanol 2.5 mL를 첨가한 후, 1시간 동안 초음파 처리하였다. 앞서 준비된 cNT-CdTe에 isopropanol 5 mL를 첨가한 후, 10분 동안 초음파 처리하였다. 이렇게 준비된 cNT-CdTe 용액에 MEH-PPV 용액을 각각 1 mL, 0.5 mL, 0.1 mL를 첨가하여 표 1에서 보는 바와 같은 조성을 가지는 cNT-CdTe-PPV composite을 제조하였다.

Table 1. cNT-CdTe-PPV composite solutions studied in this work.

Composites	Ratio (v/v)
cNT-CdTe	5 : 1
cNT-CdTe-PPV	5 : 1 : 1
cNT-CdTe-PPV	5 : 1 : 0.5
cNT-CdTe-PPV	5 : 1 : 0.1

2.4 I-V curve 측정을 위한 박막제조

cNT-CdTe-PPV composite을 스프레이 코팅방법 (eS-robot[®], 나노엔씨)을 사용하여 박막으로 제조하였다. I-V curve 측정을 위해 준비한 박막소자의 구조는 그림 1과 같다. 유리 기판 위에 cNT-CdTe-PPV 용액을 분사하여 최대 1 μm , 평균 0.8 μm 의 두께를 가지는 박막을 형성한 후, 120°C에서 10분 동안 건조하였다. 이렇게 제작된 박막의 양끝을 electron beam evaporation (e-beam)을 이용하여 gold(Au) 전극을 증착하였다. 박막시료에서 gold 전극은 약 1×10^{-4} torr 이하의 진공에서 증착속도 0.9 Å/sec로 하여 200 nm의 두께로 증착하였다.

2.5 분석

위와 같이 준비된 composite의 광흡수 및 방출특성은 각각 UV/Vis와 PL spectrometers를 사용하여 분석하였다. UV/Vis 스펙트럼은 SCINCO/S3100 spectrophotometer을 이용하였으며 200~800 nm의 범위에서 isopropanol를 blank로 사용하였다. PL 스펙트럼은 PerkinElmer/LS45를 사용하였으며 excitation과 scan speed를 각각 550 nm, 500 nm/min으로 설정하여 측정하였다. UV/Vis과 PL spectra는 모두 동일한 농도로 용액을 제조한 후 측정하여 비교하였다. TEM 이미지는 JEOL/2010F microscopes를 사용하였으며, 시료는 400 mesh의 카본 그리드를 이용하여 희석 용액 (1 wt% 고체 함량)에서 딥-코팅에 의해 준비하였다. CV 분석은 BioLogic/SP150을 사용하여 chloroform + isopropanol + acetonitrile (TBATFB/0.05M) 용액에서 분석하였는데, working electrode와 counter electrode로는 gold electrode와 Pt wire를 각각 사용하였고, reference electrode로는 Ag/Ag⁺(AgNO₃/0.1M)를 사용하였다 [18]. Scan rate, 200 mV/s에서 -1~3 V 사이를 측정하였다. I-V curves 측정은 Agilent/4155C semiconductor parameter analyzer을 사용하여 측정하였다. 측정 시, 상온 및 암전 상태에서 2개의 프로브를 이용하여 I-V curves를 분석하였다.

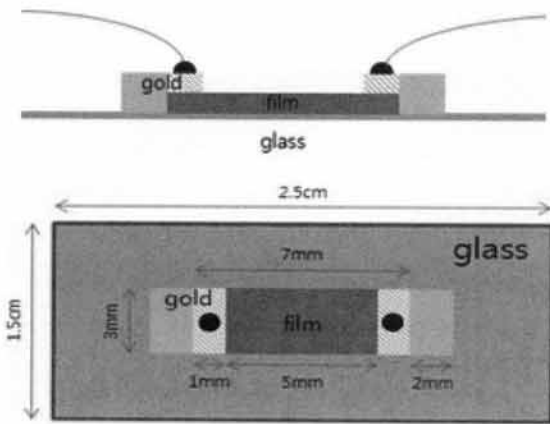


Fig. 1. The schematic of thin film for I-V curves measurement.

3. 결과 및 고찰

cNT-CdTe-PPV composite의 UV/Vis 스펙트럼을

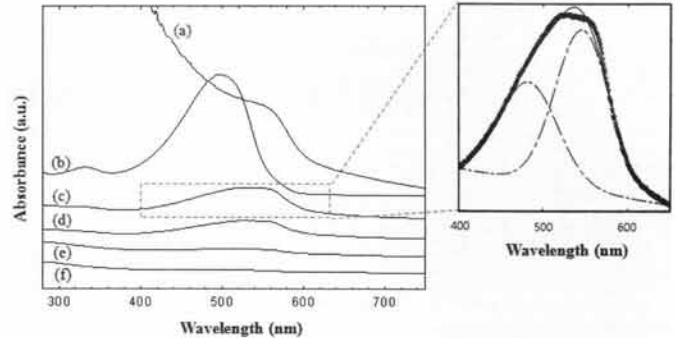


Fig. 2. UV/Vis spectra of MWNT, CdTe, MEH-PPV composites (a) CdTe nanoparticles, (b) MEH-PPV, (c)-(e) cNT-CdTe-PPV composites with the compositions of (5:1:1), (5:1:0.5), (5:1:0.1) in the order (f) cNT-CdTe (5:1).

CdTe, MEH-PPV 스펙트럼과 함께 그림 2에서 비교하였다. CdTe 나노입자는 ~560 nm 부근에서 특성 흡수밴드가 확인되었는데, 이는 CdTe 나노입자의 표면 플라즈몬 (surface plasmon) 효과에 의한 결과이다 [19,20]. 전도성 고분자, MEH-PPV의 특성 흡수밴드는 ~332 nm (weak)와 ~500 nm (strong) 부근에서 확인되었다. 500 nm의 특성 흡수밴드는 전도성 고분자, MEH-PPV의 p 궤도함수들이 중첩되어 π-π* 천이(transition)가 나타났기 때문이다 [21,22]. cNT-CdTe composites의 스펙트럼에서는 CdTe 나노입자에 의한 특성흡수밴드가 확인되지 않았는데, 이러한 결과는 몇 가지 선행연구결과에서 이미 확인된 바와 같이 cNT-CdTe composite에서 CdTe 나노입자의 유효전하가 MWNTs로 주입되어 흡수밴드가 blue shift 되고 강도가 약해지는 현상과 관련이 있는 것으로 판단된다 [17,23]. 본 연구 결과의 UV/Vis 스펙트럼에서 blue shift 된 CdTe 흡수밴드의 강도가 너무 약하여 확인되지 않았다.

cNT-CdTe-PPV의 특성 흡수밴드는 넓은 파장영역에서 약한 강도로 분포하는데 그 범위는 400 nm 부터 600 nm 영역에 해당한다. 이 특성 흡수밴드는 cNT-CdTe-PPV (5:1:0.1)에서는 매우 약하게 나타나지만 MEH-PPV의 함량이 증가할수록 흡수의 강도는 조금씩 증가하는 경향을 나타냈으며 cNT-CdTe-PPV (5:1:1)에서는 뚜렷하게 나타나고 있다. cNT-CdTe-PPV composite의 특성 흡수밴드를 peak deconvolution 해보면, 그림 2의 확대부분에서 확인할 수 있는 바와 같이 MEH-PPV와 CdTe의 특성 흡수 밴드들이 중첩되어 있음을 알 수 있다. UV/Vis 분석 결과는 cNTs

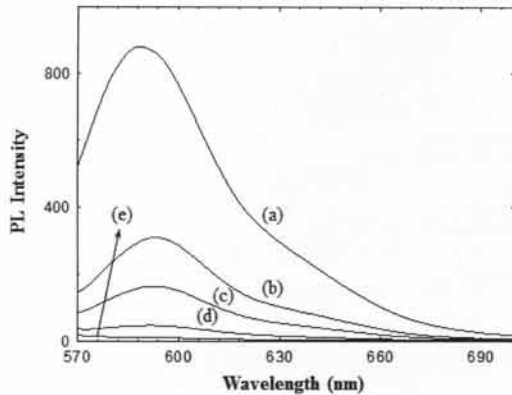


Fig. 3. PL spectra of MWNT, CdTe, MEH-PPV composite which were measured at the excitation of 550 nm (a) MEH-PPV, (b)-(d) cNT-CdTe-PPV composites with the compositions of (5:1:1), (5:1:0.5), (5:1:0.1) in the order, (e) cNT-CdTe (5:1).

에 분산되어 있는 CdTe 나노입자의 광흡수가 MEH-PPV 전도성 고분자의 추가적인 복합화에 의해 크게 향상되었음을 보여준다.

cNT-CdTe-PPV composite의 PL 스펙트럼을 PPV 및 cNT-CdTe 스펙트럼과 비교하여 그림 3에 나타내었다. PPV는 590nm에서 강한 특성피크를 보이는데 반해, cNT-CdTe에서는 특징적인 피크를 확인할 수 없다. PPV를 포함하지 않은 cNT-CdTe composite은 앞서의 UV/Vis 분석결과에서 보는 바와 같이 특성피크가 관찰되지 않았는데, 이는 결과적으로 PL emission을 확인할 수 없는 원인이 된다. 이에 비해, cNT-CdTe-PPV composites의 PL 스펙트럼은 모두 ~592 nm 부근에서 여기되었으나 그 강도는 순수한 PPV 만의 피크에 비해 상당히 감소되었음을 알 수 있다. cNT-CdTe-PPV composite의 PL 피크는 MEH-PPV의 함량이 증가함에 따라 조금씩 증가되었다 [24,25]. 이상의 결과로부터 순수한 PPV와 cNT-CdTe-PPV composite에서 측정되는 exciton의 재결합에 의한 발광의 정도를 비교할 수 있는데, 순수한 PPV에서 측정된 PL 피크 (그림 3(a))에 비해 cNT-CdTe-PPV composite에서 측정된 PL 피크 (그림 3(b-d))들은 상당히 낮은 강도로 확인되었다. 이것은 형성된 exciton이 빠르게 CdTe 나노입자로 전이되고 전도성이 높은 탄소나노튜브 매트릭스를 따라 효과적으로 전자-정공이 분리될 수 있기 때문으로 생각되어 진다.

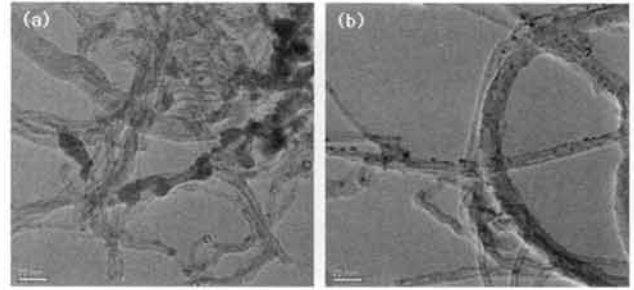


Fig. 4. TEM images of cNT-CdTe and cNT-CdTe-PPV composite. (a) cNT-CdTe (5:1), (b) cNT-CdTe-PPV (5:1:1).

그림 4의 (a)와 (b)는 각각 cNT-CdTe (5:1)와 cNT-CdTe-PPV (5:1:1)의 TEM 이미지를 보여주는데 CdTe 나노입자의 형상은 두 이미지에서 뚜렷이 비교된다. cNTs에 분산된 CdTe 입자들은 서로간의 강한 상호작용에 의해 응집되어 초기의 나노구조를 유지하지 못하고 cNTs 표면에 불규칙적으로 도포되어 있다. 이러한 결과는 선행연구 결과에서도 기 확인된 바 있다 [26,27]. 앞의 UV/Vis spectrum에서 광흡수밴드가 확인되지 않는 이유도 이러한 나노입자 구조의 변형에 기인한 것으로 생각할 수 있다. 일정한 나노구조를 갖는 입자는 surface plasmon 효과에 의해 광흡수밴드가 특징적으로 확인되지만 그림 4(a)와 같이 입자들이 서로 응집되어 거대구조를 형성하게 되면 특성 흡수밴드가 사라지게 된다. 하지만 MEH-PPV 고분자를 포함하는 그림 4(b)의 경우엔 CdTe 입자들이 수 나노미터의 크기를 유지하면서 고르게 분포하고 있음을 뚜렷하게 보여준다. 나노입자의 구조가 안정적으로 유지되는 원인이 분명히 확인된 바는 없지만 MEH-PPV 고분자가 CdTe 나노입자의 구조적 안정화에 일정한 기여를 하고 있음을 의미한다. 이와 비슷한 나노입자의 구조적 안정화에 대한 surfactant 및 고분자의 효과에 대한 선행연구결과들이 알려져 있다 [24,28].

cNTs, cNT-CdTe, cNT-CdTe-PPV composite의 CV curves를 그림 5에 나타내었다. 그림 5의 (I)와 (II)는 각각 산화, 환원 과정의 CV curve를 확대해 놓은 것이다. cNTs의 산화와 환원 피크전위값 (E_{ox} and E_{red})은 각각 1.230 V와 0.300 V이고, 산화와 환원 피크전류값 (I_{ox} and I_{red})은 각각 0.118 mA와 -0.159 mA이다. 그리고 시료의 전자전달속도에 반비례하는 산화-환원피크 전위차 값 $\Delta E (=E_{ox}-E_{red})$ 는

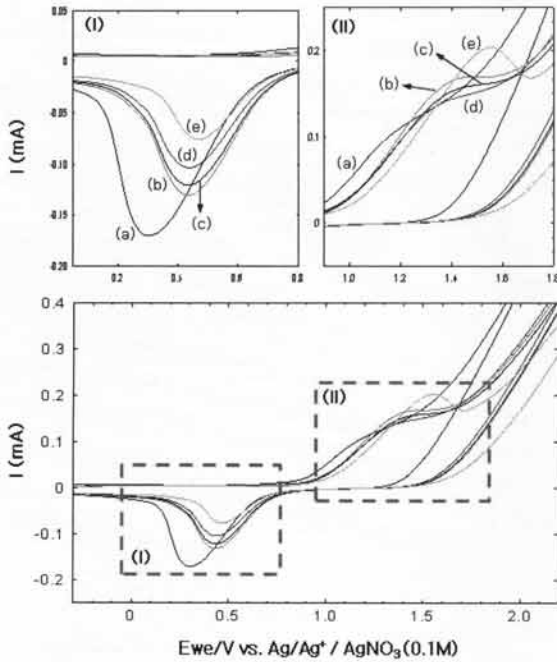


Fig. 5. Cyclic voltammograms of MWNT, CdTe, MEH-PPV composites. (a) cNTs, (b)-(d) cNT-CdTe-PPV composites with the compositions of (5:1:1), (5:1:0.5), (5:1:0.1) in the order, (e) cNT-CdTe (5:1).

0.930 V이다. 한편 cNT-CT의 E_{ox} , E_{red} 는 각각 1.550 V와 0.460 V이고, I_{ox} 와 I_{red} 는 각각 0.194 mA, -0.067 mA이다. 그리고 cNT-CdTe의 ΔE 값은 1.090 V로서 cNTs 보다 증가한 것을 알 수 있다.

탄소계 전극 소재의 성능은 대체로 전자전달 속도 (k^0)로 규정되는데 ΔE 의 값이 작을수록 k^0 는 커지게 된다. MEH-PPV의 조성을 변화시키며 분석한 cNT-CdTe-PPV composite의 CV curves 분석에서 MEH-PPV의 비율이 증가함에 따라 E_{ox} 값은 1.400 V, 1.430 V, 1.440 V로 조금씩 이동하였고, 반대로 E_{red} 값은 0.438 V, 0.4360 V, 0.432 V로 변화하였다 [29]. 그리고 각각의 I_{ox} 값은 0.133 mA, 0.148 mA, 0.163 mA이고, I_{red} 값은 -0.092 mA, -0.112 mA, -0.120 mA로 측정되어 산화-환원 피크전류가 모두 증가하는 형태이다. ΔE 값 또한 0.962 V, 0.995 V, 1.012 V 순으로 점점 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, MEH-PPV의 함량이 많아질수록 ΔE 값과 산화-환원 값이 증가한다.

이는 MEH-PPV의 함량이 많아질수록 전자전달 속도 (k^0)는 감소하나, 쉽게 산화-환원이 이루어지게 되어 전자 전달은 더 많이 이루어진다는 것을 의미한다.

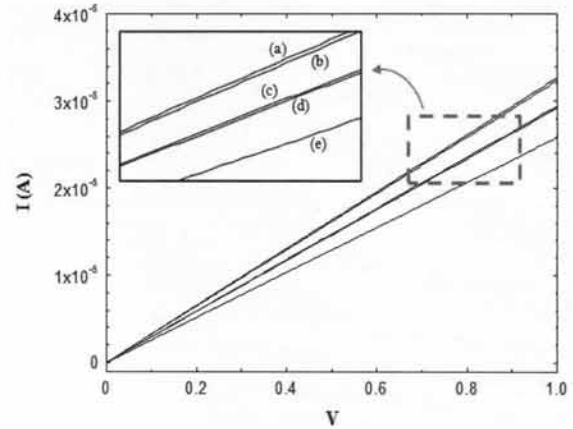


Fig. 6. I-V curves of MWNT, CdTe, MEH-PPV composite (a) cNTs, (b) cNT-CdTe, (c-e) cNT-CdTe-PPV composites with the compositions of (5:1:1), (5:1:0.5), (5:1:0.1) in the order.

따라서 cNT-CdTe-PPV composite은 태양광소자의 active layer로 적용될 때 전자-정공의 효과적 분리, 전달이 가능할 것으로 예상된다.

cNTs와 cNT-CdTe, cNT-CdTe-PPV composite의 I-V 측정 결과를 그림 6에 나타내었다. 모든 측정에서 전형적인 ohmic contact 특성을 나타내었으며 선형그래프의 기울기는 I/R 에 해당하므로 기울기가 클수록 전도성이 우수하게 된다. 기본적으로 cNTs만으로 만든 박막의 저항값이 $3.05 \times 10^4 \Omega$ 으로 전도성이 가장 우수하였으나, 이론적으로 알려진 탄소나노튜브의 전도성과는 많은 차이를 보인다. 이것은 분석에 사용된 cNTs에 많은 구조적 결함들이 존재하고 사슬들 간의 수많은 접촉저항이 존재하기 때문이다. CdTe 나노입자가 포함된 cNT-CdTe 복합박막은 cNTs 박막에 비해 큰 차이는 없지만 저항값이 $3.09 \times 10^4 \Omega$ 으로 약간 증가하였다. 이것은 반도체성 CdTe 나노입자 도입효과 및 cNTs 표면에 CdTe 나노입자가 불균일하게 도포되어 ohmic contact이 덜 치밀하게 형성되기 때문이다. 3성분 복합박막 (cNT-CdTe-PPV)의 경우, 저항값이 각각 (5:1:1)= $3.41 \times 10^4 \Omega$, (5:1:0.5)= $3.44 \times 10^4 \Omega$, (5:1:0.1)= $3.85 \times 10^4 \Omega$ 으로 cNTs 보다는 비교적 높게 나타나고 있다. MEH-PPV의 함량이 증가함에 따라 전도성이 개선되는 효과를 보여주고 있지만 기본적으로 cNTs 보다 낮은 전도 특성으로 인하여 3성분 복합박막의 전도성은 전체적으로 낮은 수준을 유지하였다.

4. 결론

MWNTs와 CdTe 나노입자의 표면을 개질하여 서로간의 강한 전기적 상호작용에 의한 결합으로 1차 합성물을 제조하고 그 표면을 전도성 고분자인 MEH-PPV로 코팅하는 형식으로 전도성 고분자/화합물 반도체 나노입자/탄소나노튜브의 3성분 복합박막을 제조하였다. UV/Vis 및 PL 스펙트럼 분석으로부터 cNT-CdTe-PPV 복합박막의 흡광 및 발광 특성을 비교하였는데, cNT-CdTe에 비해 PPV가 추가됨으로써 광의 흡수는 상대적으로 높아졌으며, PPV에 비해 cNT-CdTe가 추가됨으로써 발광은 감소되는 경향을 확인할 수 있었다. MWNTs 네트워크 내에 분포되어 있는 CdTe 나노입자들은 MEH-PPV가 더해짐으로써 구조적으로 안정된 형태를 유지할 수 있음을 TEM 이미지를 통하여 확인할 수 있었다. cNT-CdTe-PPV 복합박막의 CV 분석 결과는 MEH-PPV의 함량이 증가할수록 전자전달 속도는 감소하지만 산화-환원이 쉽게 이루어지는 효과를 보여주었다.

감사의 글

이 논문은 한국연구재단의 연구비 지원 (2010-0021425)을 받아 수행된 기초연구사업의 결과입니다.

REFERENCES

- [1] S. M. Lyth, R. A. Hatton, and S. R. P. Silva, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 013120 (2007).
- [2] M. Shiraishi, M. Ata, *Carbon*, **39**, 1913 (2001).
- [3] B. B. Thompson and J. M. H. Frechet, *Anqew. Chem. Int. Ed.* **47**, 58 (2008).
- [4] S. H. Kim, J. Y. Lee, W. K. Han, and J. H. Lee, *Thin Solid Films*, **518**, 7222 (2010).
- [5] J. Fritsche, D. Kraft, A. Thißen, T. Mayer, A. Klein, and W. Jeagermann, *Thin Solid Films*, **403**, 252 (2002).
- [6] I. O. Oladeji, L. Chow, C. S. Ferekides, V. Viswanathan, and Z. Zhao, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **61**, 203 (2000).
- [7] J. Yang, I. Shalish, and Y. Shapira, *Phys. Rev. B*, **64**, 035325 (2001).
- [8] G. H. Jun, S. H. Jin, S. H. Park, S. Jeon, and S. H. Hong, *Carbon*, **50**, 40 (2012).
- [9] S. H. Jin, G. H. Jun, S. H. Hong, and S. Jeon, *Carbon*, **50**, 4483 (2012).
- [10] N. A. Rice, K. Soper, N. Zhou, E. Merschrod, and Y. Zhao, *Chem. Commun.*, **47**, 4937 (2006).
- [11] D. J. Yun, K. Hong, S. H. Kim, W. M. Yun, J. Y. Jang, W. S. Kwon, C. E. Park, and S. W. Rhee, *ACS Appl. Mater. Interf.*, **3**, 43 (2011).
- [12] S. H. Yang, C. C. Wu, C. F. Lee, and M. H. Liu, *Displays*, **29**, 214 (2008).
- [13] S. Pfeiffer and H. H. Horhold, *Synthetic Metals*, **101**, 109 (1999).
- [14] C. V. Hoven, R. Yang, A. Garcia, V. Crockett, A. J. Heeger, G. C. Bazan, and T. Q. Nguyen, *PNAS*, **105**, 12730 (2008).
- [15] J. Kim, G. W. Lee, and W. Oh, *J. KIEEME*, **20**, 878 (2007).
- [16] M. M. Rabbani, J. S. Bae, D. Kim, C. H. Ko, D. G. Nam, Y. Kim, J. H. Yeum, and W. Oh, *J. Nanosci. Nanotech.*, **11**, 6453 (2011).
- [17] D. Kim, J. S. Bae, M. M. Rabbani, D. G. Nam, C. H. Ko, J. H. Yeum, and W. Oh, *J. Nanosci. Nanotech.*, **12**, 5870 (2012).
- [18] H. Ding, P. Bertoncello, M. K. Ram, and C. Nicolini, *Electrochem. Commun.*, **4**, 503 (2002).
- [19] S. Khene, S. Moeno, and T. Nyokong, *Polyhedron*, **30**, 2162 (2011).
- [20] H. Lee, S. Kim, W. S. Chung, K. Kim, and D. Kim, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **95**, 446 (2011).
- [21] M. K. Ram, N. Sarkar, P. Bertoncello, A. Sarkar, R. Narizzano, and C. Nicolini, *Synthetic Metals*, **122**, 369 (2001).
- [22] D. Verma, A. R. Rao, and V. Dutta, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **93**, 1482 (2009).
- [23] S. Banerjee and S. S. Wong, *Nano Lett.*, **2**, 195 (2002).
- [24] K. Inpor, V. Meeyoo, and C. Thanachayanont, *Curr. Appl. Phys.*, **11**, S171 (2011).
- [25] C. Ton-That, M. R. Phillips, and T. P. Nguyen, *J. Luminescence*, **128**, 2031 (2008).
- [26] Q. Fei, D. Xiao, Z. Zhang, Y. Huan, and G. Feng, *Elsevier Spectrochimica Acta Part A*, **74**, 597 (2009).
- [27] Y. Zenga, C. Tang, H. Wang, J. Jiang, M. Tian, G. Shen, and R. Yu, *Elsevier Spectrochimica Acta Part A*, **70**, 966 (2008).
- [28] D. Deng, M. Shi, F. Chen, L. Chen, X. Jiang, and H. Chen, *Sol. Energy*, **84**, 771 (2010).
- [29] A. Misra, P. Kumar, R. Srivastava, S. K. Dhawan, M. N. Kamalasanan, and S. Chandra, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **43**, 921 (2005).