

## Influencia de los precursores y la iluminación en el P3HT:PCBM Influence of precursors and illumination on the P3HT:PCBM

M. Loeza-Poot <sup>a</sup>, M. Zapata-Torres <sup>b</sup>, R. Mis-Fernández <sup>c</sup>, J.L. Peña-Chapa <sup>c</sup>, E. Hernández-Rodríguez <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Ingeniería Mecánica, DICIS de la Universidad de Guanajuato, Salamanca, Guanajuato, México.

<sup>b</sup>Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Legaria, Ciudad de México, México.

<sup>c</sup>Departamento de Física Aplicada, Instituto Politécnico Nacional, CINVESTAV-Unidad Mérida, Mérida, Yucatán, México.

### Resumen

En este trabajo, se presentan los efectos de las condiciones de iluminación y la proporción de los precursores en las propiedades ópticas y morfológicas de la mezcla de polímeros P3HT:PCBM. Las películas delgadas se depositaron por la técnica de spin-coating, variando la masa del PCBM en 30, 40 y 50 %; posterior al depósito, se llevó a cabo un tratamiento térmico a 120°C. Ambos procesos (depósito y tratamiento térmico) se realizaron en una campana de extracción en condiciones de luz u oscuridad. La caracterización óptica muestra que el incremento del PCBM, produce una disminución en la cantidad de luz absorbida, siendo mayor para las películas procesadas en luz. Las imágenes de microscopio óptico revelan que las películas fabricadas con el 50 % del PCBM, presentan una segregación de fases. Por lo tanto, una adecuada proporción de la mezcla y el ajuste de iluminación podrían contribuir a la estabilidad de la capa activa cuya finalidad es aplicarla en celdas solares orgánicas.

*Palabras Clave:* Capa activa, celdas solares orgánicas, materiales precursores, spin-coating.

### Abstract

In this work, the effects of lighting conditions and the proportion of the precursors on the optical and morphological properties of the P3HT:PCBM polymer blend are presented. The thin films were deposited by the spin-coating technique, varying the mass of the PCBM by 30, 40 and 50%; after deposition, a heat treatment at 120°C was carried out. Both processes (deposition and thermal treatment) were carried out in an extraction hood under light or dark conditions. The optical characterization shows that the increase in PCBM produces a decrease in the amount of light absorbed, being higher for light-processed films. The optical microscope images reveal that the films made with 50% of the PCBM show phase segregation. Therefore, an adequate mixing ratio and lighting adjustment could contribute to the stability of the active layer whose purpose is to apply it in organic solar cells.

*Keywords:* Active layer, organic solar cells, precursor materials, spin-coating.

### 1. Introducción

En los últimos años, el desarrollo científico y tecnológico en el área de los materiales y el incremento de los problemas medioambientales ha propiciado que diferentes grupos de investigación a nivel mundial enfoquen sus estudios en el desarrollo y la producción de energía eléctrica mediante el uso de fuentes de energía renovables. El sol es la fuente de energía más abundante y una forma de aprovechar este recurso es mediante el uso de las celdas solares; estos dispositivos son capaces de convertir directamente la luz solar en electricidad. Los diversos trabajos de investigación que se han llevado a cabo en torno a este tema han permitido

desarrollar celdas solares con diferentes estructuras y materiales (Abou-Ras, 2011), (Hernández-Rodríguez, et al., 2016). Actualmente, las celdas solares de mayor comercialización son las basadas en silicio, sin embargo, la fabricación de este tipo de tecnología requiere del uso de técnicas especializadas, lo que incrementa los costos y limita su accesibilidad. Una alternativa para abaratar la producción es la implementación de materiales orgánicos semiconductores, los cuales se encuentran conformados principalmente de carbono e hidrógeno. Las ventajas que presentan estos materiales es que pueden ser fabricados mediante técnicas de depósito sencillas y de fácil

\*Autor para la correspondencia: noe.hernandez@ugto.mx

Correo electrónico: mariely\_lop@hotmail.com (Mariely Isabel Loeza-Poot), martin\_zapata@hotmail.com (Martin Guadalupe Zapata-Torres), rimis@cinvestav.mx (Ricardo Javier Mis-Fernández), jlpenachapa@gmail.com (Juan Luis Peña-Chapa), noe.hernandez@ugto.mx (Eric Noé Hernández-Rodríguez.).



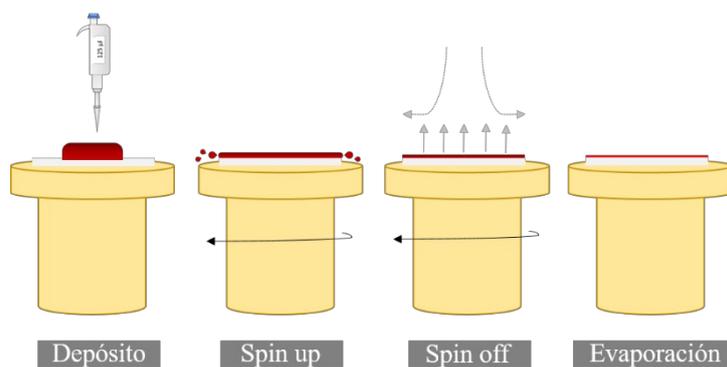


Figura 2: Esquemización de las etapas del depósito por spin-coating.

depósito y, por último, las técnicas de caracterización utilizadas.

### 2.1. Principio básico de funcionamiento de la técnica de spin-coating

El recubrimiento por rotación o centrifugación, mejor conocido como spin-coating, es una técnica de depósito de películas delgadas que consiste en recubrir la superficie de un sustrato con la solución deseada, mientras el primero se encuentra rotando. El proceso mediante el cual ocurre el depósito involucra 4 etapas: depósito, spin up, spin off y evaporación. En la primera etapa, generalmente, con ayuda de una pipeta se deja caer una determinada cantidad de la solución precursora sobre el sustrato, el cual puede estar en movimiento (spin dinámico) o bien comenzar a girar después de haberse depositado la solución (spin estático). Posteriormente, comienza el proceso de aceleración (spin up) para alcanzar la velocidad de giro deseada, a este punto se puede llegar directamente o por etapas. El proceso de aceleración, así como la tensión superficial del fluido harán que la solución se disperse sobre el sustrato, eliminando su exceso y dando lugar a un primer adelgazamiento de la película. Una vez alcanzada la velocidad deseada, se tendrá un movimiento a velocidad constante (spin off), en este punto dominan las fuerzas de viscosidad y de ellas depende el nuevo espesor que tome la película. La evaporación se puede considerar como un tipo de secado, esta es la última etapa que se menciona, sin embargo, se encuentra presente durante todo el depósito, ya que el solvente se está evaporando desde que la solución se vierte sobre el sustrato. La tasa de evaporación del solvente dependerá de la volatilidad del mismo. Por otro lado, con el fin de asegurar la eliminación total del solvente, se suelen realizar tratamientos térmicos a las películas delgadas obtenidas.

### 2.2. Depósito de las películas delgadas de la mezcla de polímeros P3HT:PCBM

Como se puede notar en el apartado anterior, para poder llevar a cabo un depósito de película delgada por la técnica de spin-coating se encuentran presentes varios elementos como lo son el sustrato, la solución precursora, el proceso de depósito y el tratamiento térmico. A continuación, se darán los detalles experimentales de cada uno de estos elementos.

- **Sustratos:** se usaron vidrios de portaobjetos con un área de  $1 \times 1 \text{ in}^2$ . Previo al depósito, los sustratos se lavaron en un equipo de baño ultrasónico mediante inmersiones sucesivas por 8 min en agua jabonosa, acetona, metanol y etanol, al término de cada una de las etapas se enjuagaron con agua destilada y se secaron.
- **Preparación de la solución precursora (SP).** Se utilizaron polvos de los compuestos P3HT y PCBM de la marca Sigma-Aldrich (con una pureza mayor al 99 %), los cuales se disolvieron en clorobenceno dentro de un matraz aforado, usando una concentración de 20 mg/ml. Una vez preparada la solución, esta se colocó dentro de un baño de glicerina a  $53.5 \text{ }^\circ\text{C}$  para ser agitada por medio de una barra magnética durante 18 h.
- **Proceso de depósito.** Una vez transcurrido el tiempo de agitación, con ayuda de una micropipeta se dejan caer  $125 \text{ } \mu\text{l}$  de la SP sobre la superficie del sustrato de vidrio en rotación (spin dinámico). La velocidad máxima utilizada fue de 4500 rpm, la cual se alcanzó en dos etapas y con los tiempos que se presenta en el esquema de la Figura 3.

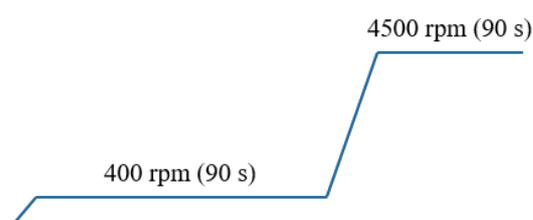


Figura 3: Rampa de velocidades utilizada en el depósito por spin-coating.

- **Tratamiento térmico.** Un proceso de recocido posterior al depósito se lleva a cabo con el fin de eliminar los residuos del solvente, así como inducir un reacomodo estructural. Para ello se coloca la muestra sobre una placa de calentamiento a  $120^\circ\text{C}$  por 20 min.

Tal como se mencionó al principio, este trabajo tiene por objeto estudiar los efectos de la concentración de los precursores y las condiciones de iluminación en las propiedades de las películas delgadas de la mezcla de polímeros P3HT:PCBM. Por lo tanto, se prepararon

soluciones precursoras variando la cantidad del polímero PCBM en 30, 40 y 50 % con respecto a la masa total. Así mismo, la influencia de la iluminación fue evaluada realizando el depósito y el tratamiento térmico con y sin iluminación. Cabe mencionar, que dichos procesos se llevaron a cabo dentro de una campana de extracción, la cual en su interior cuenta con una lámpara de luz blanca. Por lo tanto, los procesos con iluminación se refieren a que la lámpara se encontraba encendida; mientras que los procesos sin iluminación, se realizaron con la lámpara apagada y colocando una cortina en la ventana de la campana. En la Tabla 1 se hace un resumen de las condiciones y los detalles experimentales que se han expuesto en esta sección y se consideran puntos destacados que se tomaron en consideración para la fabricación de la mezcla de polímeros P3HT:PCBM mediante la técnica de spin-coating.

### 2.3. Caracterización de las películas delgadas

Los efectos producidos por variar la proporción de los materiales precursores y las condiciones de iluminación fueron analizados óptica y morfológicamente. Así mismo, se obtuvo un estimado de espesor de las películas delgadas de la mezcla de polímeros P3HT:PCBM. Las técnicas de caracterización y los equipos utilizados se enlistan a continuación.

- **Caracterización óptica.** Como primer paso, se llevó a cabo una documentación fotográfica de las muestras obtenidas con el fin de percibir algún cambio visual. Por otra parte, mediante espectroscopia UV-vis se obtuvieron espectros de transmitancia óptica en un rango de longitudes de onda de 350 a 750 nm., usando un sistema compuesto por una lámpara halógena de tungsteno de la marca Newport modelo 6000, un monocromador Oriel Cornerstone 130 y un detector de silicio.
- **Medición de espesor.** El espesor se obtuvo a partir de mediciones de reflectancia óptica realizadas en un analizador de película delgada Filmetrics F20, mostrando los valores promedios de 5 mediciones.
- **Caracterización morfológica.** La topografía de las muestras se observó mediante imágenes magnificadas obtenidas en un microscopio metalográfico de la marca Sinowon.

Tabla 1: Resumen de las condiciones experimentales

Parámetro	Valores
Concentración de la SP	20 mg/ml
Condiciones de agitación de la SP	53.5 °C por 18 h
Variación en masa del PCBM	30, 40 y 50 %
Velocidad máxima del spin	4500 rpm
Condiciones de iluminación	Con y sin luz
Tratamiento térmico	120 °C por 20 min

### 3. Análisis y discusión de resultados

A continuación se presentan los resultados obtenidos al caracterizar óptica y morfológicamente las películas

delgadas de la mezcla de polímeros P3HT:PCBM, fabricadas bajo diferentes condiciones de iluminación y variando el porcentaje del PCBM con respecto a la masa total de la solución precursora en un 30, 40 y 50 %. Con el fin de asegurar la reproducibilidad del proceso y las condiciones de fabricación que se implementaron en este trabajo, se realizaron 3 réplicas de las 6 distintas condiciones estudiadas, teniendo un total de 18 muestras analizadas. Se presentan los resultados promedios de cada una de las condiciones, con su respectivo valor de error. Las muestras fueron nombradas como CL-X y SL-X, donde CL y SL representan a las condiciones con y sin luz, respectivamente; mientras que X es el % en masa del PCBM. En la Tabla 2 se resume la nomenclatura y las condiciones de cada muestra.

Tabla 2: Nomenclatura de las muestras

Condiciones			
Iluminación	% PCBM	# de muestras	Nombre
CL-	30	3	CL-30
	40	3	CL-40
	50	3	CL-50
SL	30	3	SL-30
	40	3	SL-40
	50	3	SL-50

#### 3.1. Análisis óptico

En la Figura 4 se presentan las imágenes fotográficas de las películas delgadas de P3HT:PCBM, usando las 6 distintas condiciones experimentales analizadas en este trabajo; las muestras presentan una coloración rojo-purpura, característica de la mezcla polimérica tal como ha sido reportada por otros autores (Vanlaeke, et al., 2006), (Liu, et al., 2014). También, se puede notar que existen ligeros cambios de tonalidad debidos a las variaciones en el % en masa del PCBM y las condiciones de iluminación. Las variaciones en la tonalidad podrían estar relacionadas con cambios en las propiedades ópticas del material, tal como se discutirá más adelante.

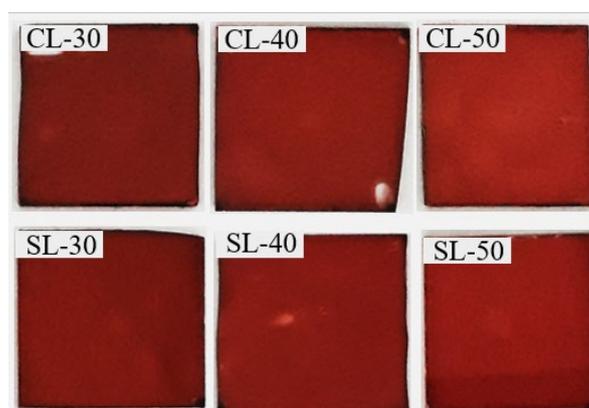


Figura 4: Imágenes fotográficas de las mezclas de polímeros P3HT:PCBM.

Por otro lado, las fotografías de las muestras revelan que el proceso de depósito por spin que se implementó para la obtención de las películas, permite recubrir por completo el sustrato de vidrio. Lo anterior resulta de suma importancia en la fabricación de celdas solares dado que se requieren materiales uniformes y libres de huecos que eviten la

formación de cortos circuitos dentro del dispositivo. Con el fin de monitorear la uniformidad de las capas obtenidas, se ha realizado una estimación del espesor midiendo en 5 puntos diferentes para cada una de las muestras. Los espesores obtenidos fueron de  $123 \pm 6$ ,  $118 \pm 4$  y  $99 \pm 6$  nm para los % del polímero PCBM de 30, 40 y 50 %, respectivamente. Con lo anterior se puede notar que existe una tendencia a disminuir el espesor conforme la cantidad del polímero PCBM se incrementa en la solución precursora.

De las mediciones de espectroscopía UV-vis se obtuvieron los espectros de transmitancia óptica de las películas de la mezcla de polímeros P3HT:PCBM (Figura 5). Los cuales se representan con líneas sólidas y punteadas para las condiciones de iluminación CL y SL, respectivamente; manteniendo el color de las líneas para similares % del polímero PCBM. Se observan los espectros característicos de la mezcla de polímeros P3HT:PCBM (Shaban 2021), donde se puede notar que la cantidad del PCBM utilizada en la SP tienen una fuerte influencia en las propiedades óptica. Para la región de longitudes de onda del visible, se aprecia claramente un incremento en la transmitancia óptica del 12 al 38 % a medida que el porcentaje del polímero PCBM aumenta; mientras que para longitudes de onda mayores a los 650 nm, se tiene un comportamiento uniforme alrededor del 85 % de transmitancia. Este comportamiento es similar para las condiciones de iluminación CL y SL, siendo más transparentes en el primer caso.

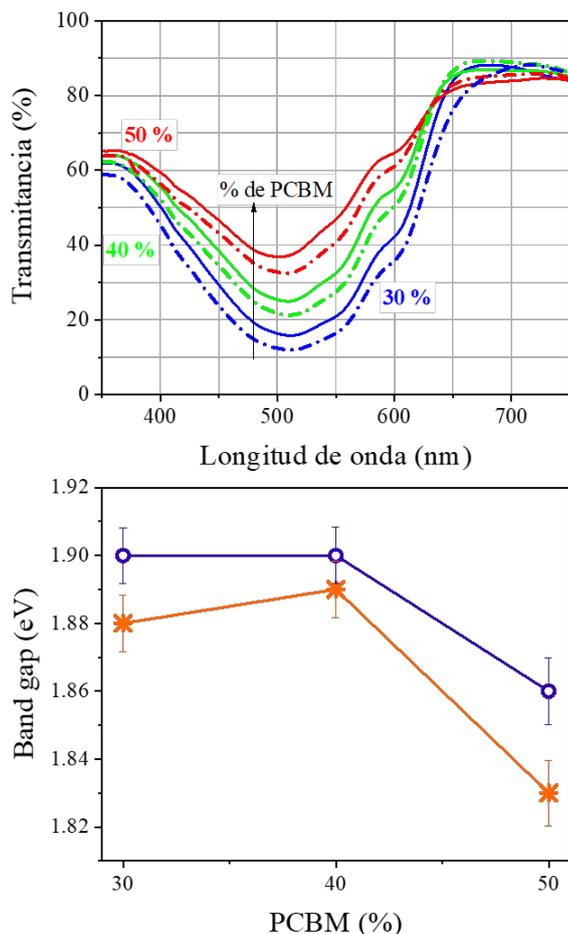


Figura 5: Transmitancia óptica y valores del band gap para las películas delgadas de la mezcla de polímeros P3HT:PCBM.

A partir de los espectros de transmitancia, se obtuvieron los valores del band gap, usando el método de Tauc (Tauc, et al, 1966). Los valores obtenidos se encuentran en un rango entre 1.9 y 1.8 eV, mostrando una tendencia a disminuir conforme la cantidad del PCBM se incrementa, dicho comportamiento se observa para ambas condiciones de iluminación.

Considerando que una de las funciones de la capa activa dentro de las CSOs es la absorción de luz, se hace necesario conocer el comportamiento que presenta esta variable con respecto a los cambios del porcentaje del polímero PCBM y las condiciones de iluminación. Por lo tanto, a partir de la ecuación de Lambert-Beer (Callister, 2001), la cual relaciona la transmitancia y absorbancia, se calcularon los espectros de esta última (Figura 6). En los gráficos se mantiene el mismo formato utilizado en los espectros de transmitancia, donde las líneas sólidas y punteadas representan las condiciones de iluminación CL y SL, respectivamente; y el color determina el % del polímero PCBM. Dichos espectros muestran un comportamiento típico en la mezcla de los polímeros P3HT:PCBM, compuesto por un amplio pico de absorción centrado alrededor de los 510 nm y dos hombros localizados en 555 y 602 nm aproximadamente, correspondiente a las transiciones energéticas  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$  del tiofeno del P3HT. La posición e intensidad de estas bandas de absorción dan una idea del nivel ordenamiento estructural de la capa activa (Brown, et al., 2003).

Al ser la transmitancia y la absorbancia dos magnitudes complementarias, presentan comportamientos opuestos dado que el incremento de una, produce la disminución de la otra. Por lo tanto, en los espectros de absorbancia se observa una disminución en su intensidad a medida que el porcentaje del polímero PCBM aumenta, resultados similares son presentados por Kadem (Kadem, et al., 2015). Mientras que, las películas delgadas procesadas en las condiciones de iluminación SL poseen una mayor intensidad con respecto a las procesadas CL.

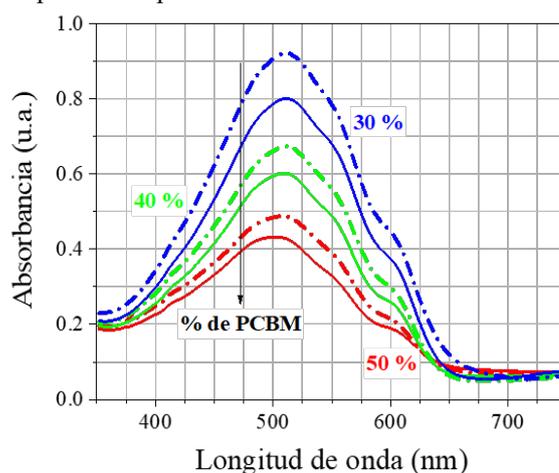


Figura 6: Espectros de absorbancia de las películas delgadas de P3HT:PCBM

Con el fin de cuantificar dichos cambios, se obtuvo el porcentaje de luz absorbida, integrando la curva de absorbancia en un rango de longitudes de onda de 350 a 750 nm y haciendo una relación entre esta área y la ocupada por el rectángulo de altura unitaria en el mismo rango. Los

resultados obtenidos se muestran en la Figura 7, donde se nota que la cantidad de luz absorbida disminuye a medida que el porcentaje del polímero PCBM se incrementa para ambas condiciones de iluminación, con una separación entre ellas de alrededor de tres puntos porcentuales, donde las películas procesadas SL presentan una mayor cantidad de luz absorbida. Los valores del porcentaje de luz absorbida se encuentran entre 46 y 22 % aproximadamente, mostrando los mayores cambios con la variación de las cantidades de los precursores.

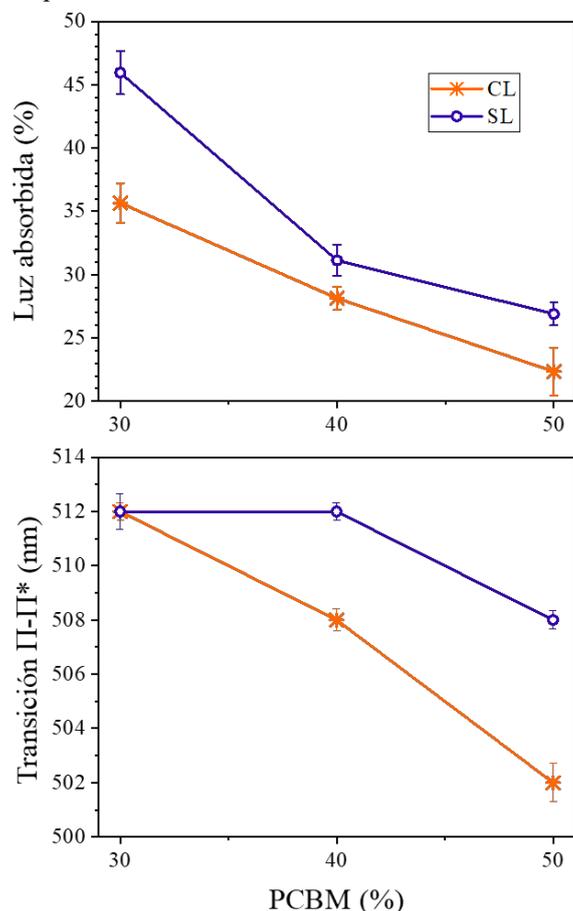


Figura 7: Variación del porcentaje de luz absorbida y la posición de la banda de absorción principal (relacionada con la transición  $\pi-\pi^*$ ).

El hecho de que las muestras procesadas en condiciones SL posean valores de la cantidad de luz absorbida ligeramente mayores a aquellas que fueron fabricadas en condiciones CL, podría deberse a que estas últimas, presentan un posible deterioro del material debido a las condiciones de iluminación. Dicha suposición se basa en la idea de que los compuestos orgánicos tienen una cierta tendencia a ser inestables bajo condiciones adversas de humedad, iluminación y temperatura (Dupuis, et al., 2011). Por lo tanto, cuando se fabrican las muestras bajo condiciones CL y sobre todo durante el tratamiento térmico, donde además de estar iluminadas son calentadas a 120 °C por 20 min, la eliminación de los residuos del solvente y reorganización molecular que se lleva a cabo durante este proceso pueden estar interfiriendo entre ellas; esto, aunado al hecho de que todos estos procesos se realizan en condiciones atmosféricas. Trabajos reportados por otros autores han demostrado que la estabilidad y las propiedades del P3HT:PCBM se mejoran al ser procesadas en

condiciones controladas dentro de una cámara de guantes (Manceau et al., 2011), (Kadem et al., 2016).

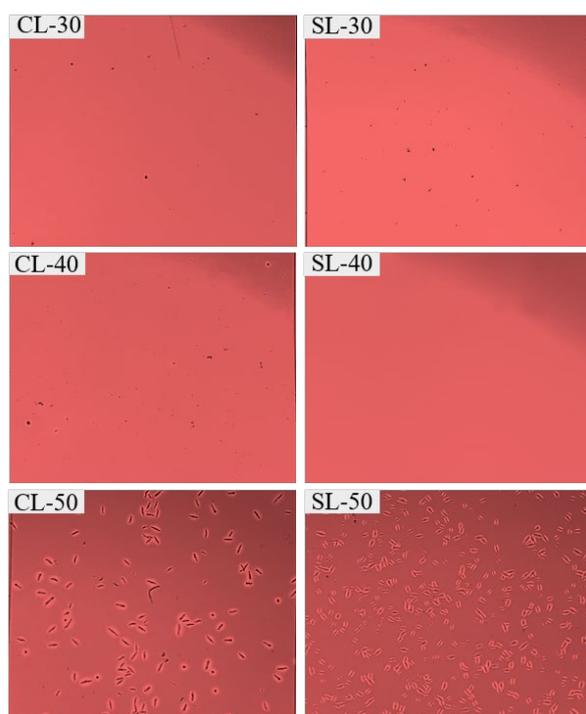
Por otra parte, el comportamiento de las bandas de absorción se encuentra relacionado con las transiciones electrónicas moleculares, siendo la espectroscopia UV-vis una herramienta útil para comprender el orden de las moléculas en los materiales orgánicos. En los espectros de absorción (Figura 6) se aprecia un pico principal localizado alrededor de los 510 nm, relacionado con la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del polímero P3HT, es decir, la excitación de un electrón de la molécula desde el nivel de energía  $\pi$  al antienlace  $\pi^*$ . Los cambios en la posición de la banda de absorción principal para las muestras de la mezcla de polímeros P3HT:PCBM en función del % del polímero PCBM y para las diferentes condiciones de iluminación estudiadas se presenta en la Figura 7. Se observa que para ambas condiciones de iluminación y usando una cantidad de PCBM del 30 %, la posición del pico principal es similar; sin embargo, al incrementar su porcentaje se produce un corrimiento hacia longitudes de onda corta, siendo más notorio este efecto para las muestras procesadas CL con una disminución de 512 a 502 nm.

Se sabe que el corrimiento de esta banda de absorción hacia longitudes de onda largas indica un aumento en las longitudes de conjugación efectivas de los segmentos de la cadena en el polímero P3HT, mejorando la excitación de los electrones (Brown, et al., 2003). Por lo tanto, el corrimiento hacia el azul que se observa con el incremento del % del polímero PCBM se puede atribuir a la interacción que se presenta entre los materiales precursores, por lo que el aumento de las moléculas del polímero PCBM provoca un aislamiento entre las cadenas del polímero P3HT, reduciendo de esta forma su longitud de conjugación (Baek, et al., 2010), (Chen, et al., 2010); deteriorando las propiedades del material, lo que podría ser perjudicial en el rendimiento de las células solares.

### 3.2. Análisis morfológico

La morfología de las películas delgadas de la mezcla de polímeros P3HT:PCBM fue analizada mediante imágenes de microscopio óptico (Figura 8) donde se puede observar que para ambas condiciones de iluminación (CL y SL) las muestras presentan morfologías similares, con alta uniformidad y libres de hueco. Sin embargo, cuando se utiliza para el depósito una solución precursora con el 50 % del polímero PCBM se tiene la presencia de agregados en la microestructura del material. Dichos agregados tienen forma de aguja y con una distribución uniforme a lo largo del área de las muestras, siendo de mayor tamaño para las condiciones de iluminación CL. Tal como se ha reportado en otros trabajos (Swinnen et al., 2006), (Baek et al., 2010), estos agregados son característicos de la cristalización del polímero PCBM y su presencia indica una segregación de fase entre los materiales poliméricos que forman la mezcla, lo que produce un deterioro en el funcionamiento de la capa activa y por consiguiente una disminución en el rendimiento de la CSO.

Figura 8: Imágenes de microscopio óptico de las películas delgadas de la mezcla de polímeros P3HT:PCBM.



#### 4. Conclusiones

Por la técnica de spin-coating se logró depositar películas delgadas de la mezcla de polímeros P3HT:PCBM, variando la proporción de los precursores y las condiciones de iluminación, esta última fue evaluada al realizar los procesos con luz u oscuridad. Las mediciones de espectroscopia UV-vis y las imágenes de microscopio óptico, revelan que la cantidad del polímero PCBM utilizada en la solución precursora es el factor que más influye en las propiedades del material; existiendo una disminución de la cantidad de luz absorbida y el aumento de aglomerados superficiales, a medida que aumenta su concentración. Mientras que, las muestras procesadas bajo condiciones de oscuridad mostraron mejores propiedades ópticas.

Como trabajo futuro se planea realizar una caracterización más detallada de las películas delgadas obtenidas en este trabajo, con el fin de conocer sus propiedades eléctricas, estructurales y químicas, y poder correlacionarlas con los resultados ópticos y morfológicos que se han discutido. Así mismo, se pretende la fabricación de celdas solares orgánicas con estructura Ag/P3HT:PCBM/TiO<sub>2</sub>/ITO/Vidrio, variando la concentración de los precursores y las condiciones de iluminación durante los depósitos de la capa activa de la mezcla de polímeros P3HT:PCBM y de esta forma poder analizar los efectos que se producen en los parámetros eléctricos de las celdas solares.

#### Agradecimientos

M. Loeza-Poot (CVU: 556332) agradece al CONACYT por el apoyo otorgado para la realización de una estancia doctoral en el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Guanajuato.

#### Referencias

- Abdallaoui, M., Sengouga, N., Chala A., Meftah, A. F., Meftah, A. M., (2020). Comparative study of conventional and inverted P3HT :PCBM organic solar cell. *Optical Materials* 105, 109916. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.109916
- Abou-Ras, D., Kirchartz T., Rau, U., (2011). Advanced characterization technique for thin film solar cells. Wiley-VCH, Federal Republic of Germany.
- Baek, W-H., Yoon, T-S., Lee, H. H., Kim, Y-S., (2010). Composition-dependent phase separation of P3HT :PCBM composites for high performance organic solar cells. *Organic Electronic* 11, 933-937. DOI: 10.1016/j.orgel.2010.02.013
- Berger, P.R., Kim, M., (2018). Polymer solar cells: P3HT:PCBM and beyond. *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 10, 013508. DOI: 10.1063/1.5012992
- Brabec, C. J., (2004). Organic photovoltaics : technology and market. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 83, 273-292. DOI: 10.1016/j.solmat.2004.02.030
- Brown, P. J., Thomas D. S., Köhler A., Wilson J. S., Kim, J-S., Ramsdale C. M., Siringhaus, H., Friend R. H., (2003). Effect of interchain interaction on the absorption and emission poly(3-hexylthiophene). *Physical Review B* 67, 064203. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.064203
- Cai, W., Gong, X., Cao, Y., (2010). Polymer solar cells : recent development and possible routes for improvement in the performance. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94, 114-127. DOI: 10.1016/j.solmat.2009.10.005
- Callister Jr., W. D., (2001). *Fundamentals of materials science and engineering*. John Wiley & Sons, New York.
- Chen, F-C., Ko, C-J., Wu, J-L., Chen, W-C., (2010). Morphological study of P3HT:PCBM blend films prepared through solvent annealing for solar cells applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94, 2426-2430. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.09.004
- Chirvase, D., Parisi, J., Hummelen, J. C., Dyakonov, V., (2004). Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer-fullerene composites. *Nanotechnology* 15, 1317-1323. DOI: 10.1088/0957-4484/15/9/035
- Dupuis, A., Tournebize, A., Bussi re, P.-O., Rivaton, A., Gardette, J.-L., (2011). Morphology and photochemical stability of P3HT :PCBM active layers of organic solar cells. *The European Physical Journal Applied Physics* 56, 34104. DOI: 10.1051/epjap/2011110132
- Hernández-Rodríguez, E., Rej on, V., Mis-Fernández, R., Peña, J. L., (2016). Application of sputtered TiO<sub>2</sub> thin films as HRT buffer layer for high efficiency CdS/CdTe solar cells. *Solar Energy* 132, 64-72. DOI: 10.1016/j.solener.2016.02.047
- Kadem, B., Hassan, A., (2015). The effect of fullerene derivatives ratio on P3HT-based organic solar cells. *Energy Procedia* 74, 439-445. DOI: 10.1016/j.egypro.2015.07.647
- Kadem, B., Hassan, A., Cranton, W., (2016). Efficient P3HT :PCBM bulk heterojunction organic solar cells ; effect of post deposition thermal treatment. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics* 27, 7038-7048. DOI: 10.1007/s10854-016-4661-8
- Lim, B., Jo, J., Na, S-I., Kim, J., Kim, S-S., Kim, D-Y., (2010). A morphology controller for high-efficiency bulk-heterojunction polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry* 20, 10919-10923. DOI: 10.1039/c0jm02296a
- Liu, F., Chen, D., Wang, C., Luo, K., Gu, W., Briseno, A., Hsu, J., Russell, T., (2014). Molecular weight dependence of the morphology in P3HT:PCBM solar cells. *Applied Materials & Interfaces* 6, 19876-19887. DOI : 10.1021/am505283k
- Manceau, M., Rivaton, A., Gardette, J-L., Guillerez, S., Lemaître, N., (2011). Light-induced degradation of the P3HT-based solar cells active layer. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95, 1315-1325. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.09.021
- Shaban, M., Benganem, M., Almohammed, A., Rabia, M., (2021). Optimization of the active layer P#HT :PCBM for organic solar cell. *Coatings* 11, 863. DOI: 10.3390/coatings11070863
- Swinnen, A., Haeldermans, I., vande Ven, M., D'Haen, J., Vanhoyland, G., Aresu, S., D'Olieslaeger, M., Manca, J., (2006). Tuning the dimensions of C60-based needlelike crystals in blended thin films. *Advanced Functional Materials* 16, 760-765.

- DOI: 10.1002/adfm.200500812
- Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A., (1966). Optical properties and electrocin structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi b* 15, 627-637.
- DOI: 10.1002/pssb.19660150224
- Vanlaeke, P., Swinnen, A., Haeldermans, I., Vanhoyland, G., Aernouts, T., Cheyns, D., Deibel, C., D'Haen, J., Heremans, P., Poortmans, J., Manca, J., (2006). P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90, 2150-2158.
- DOI: 10.1016/j.solmat.2006.02.010
- Wright, M., Uddin, A., (2012). Organic-inorganic hybrid solar cells: A comparative review. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 107, 87-111.
- DOI: /10.1016/j.solmat.2012.07.006