

# 하이브리드 태양전지 제작에 있어서 유기물의 후열처리 온도에 따른 단락전류밀도의 변화

권동오<sup>1</sup> · 신민정<sup>2</sup> · 안형수<sup>3</sup> · 이삼녕<sup>†</sup>

(Received December 3, 2014 ; Revised December 18, 2014 ; Accepted December 18, 2014)

## The Changes of Short Circuit Current Density according to the Post-annealing Temperature of Organic Materials in the Hybrid Photovoltaics

Dong-Oh Gwon<sup>1</sup> · Min Jeong Shin<sup>2</sup> · Hyung Soo Ahn<sup>3</sup> · Sam Nyung Yi<sup>†</sup>

**요약:** 본 연구에서는 Poly (3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT):[6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM)과 GaN를 이용하여 유무기 하이브리드 광전변환소자를 제작함에 있어서, P3HT:PCBM 활성층의 열처리가 소자의 단락전류밀도에 미치는 영향을 알아보았으며 이때 유기물의 농도와 혼합비율을 달리 하였다. 유기물 각각의 층을 코팅하여 층을 만들 때마다 열처리 한 경우, 즉 pre-annealing 샘플과 pre-annealing 과정을 거쳐 제작된 소자 전체를 한 번 더 열처리하여 즉 post-annealing까지 행한 샘플을 비교하였다. 그 결과 post-annealing한 샘플이 더 높은 단락전류밀도의 값을 가졌고 이때 P3HT와 PCBM은 1wt%와 1:1 혼합비율에서 좋은 열처리 효과를 나타내었다.

**주제어:** 하이브리드 광전변환소자, P3HT:PCBM, GaN

**Abstract:** The organic/inorganic hybrid photovoltaic devices have been studied using Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) : [6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM) and GaN. We traced the effect of short circuit current density with different annealing method under the various concentration and ratio of P3HT:PCBM. During the pre-annealing course, the heat treatments were performed each time at low temperature after the organic layer coated and the samples were heated at high temperature through one or two steps under the post-annealing process. It revealed that the samples with post-annealing process had higher values of short circuit current density than the other samples upon pre-annealing. And the interesting high short circuit current density features were observed at 1:1 mixing ratio and 1wt% of P3HT:PCBM.

**Keywords:** Hybrid photovoltaic device, P3HT:PCBM, GaN

### 1. 서론

현재 인류가 사용하고 있는 주 에너지원은 화석연료이다. 그러나 화석연료의 매장량은 한정되어 있으며 대기오염 및 온실효과를 유발하기 때문에 사용에 대한 규제가 확산되고 있다. 이러한 이유로 화석연료를 대체할 에너지로서 깨끗하고 영구적인 에너지원인 태양에너지를 이용한 연구가 활발히 진행되어 왔으며 그 중 실리콘 태양전지는 실리콘 제조 기술의 발전으로 효율 향상과 대면적화, 대량생산화 되면서 산업화에 성공하였다. 그러나 원재료 및 기판수급의 문제로 인하여 제작단가가 상승하게 되면서 태양전지 기술개발은 발전 단가를 낮추고 변환효율을 높이는

방향으로 진행되고 있다[1]. 이들 중 한가지로서 유기물을 이용한 태양전지 제조 방법이 있는데 이는 무기물 태양전지에 비해 공정이 간단하고 얇은 박막으로 제조가 가능하여 저비용, 대면적 소자 제작에 대한 유리한 장점을 가지고 있다. 그러나 무기물 태양전지에 비해 낮은 변환효율을 가지기 때문에 상용화에 장애가 되고 있다. 따라서 본 실험에서는 이러한 점에 착안하여 높은 전하 이동도를 가지는 무기물 태양전지의 장점에 유기물 태양전지의 장점을 더하여 유무기 하이브리드 태양전지에 대한 연구를 진행하였다. 본 실험에 사용된 무기물 GaN는 직접 천이형 III-V족 물질이며 큰 결합력과 3.4eV의 넓은 밴드갭 에너지

† Corresponding Author (ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2625-7643>): Department of Applied Science, Korea Maritime and Ocean University, 727 Taejong-ro Yeongdo-gu, Busan 606-791, Korea, E-mail: snyi@kmou.ac.kr, Tel: 051-410-4448

1 Department of Applied Science, Korea Maritime and Ocean University, E-mail: ehddh1202@naver.com, Tel: 051-410-5373

2 Department of Applied Science, Korea Maritime and Ocean University, E-mail: jungdk706@naver.com, Tel: 051-410-5373

3 Department of Applied Science, Korea maritime and Ocean University, E-mail: ahnhs@kmou.ac.kr, Tel: 051-410-4781

지 그리고 열적, 화학적으로 안정한 성질을 가지고 있다. 한편 유기물을 사용한 태양전지의 경우 활성층의 종류, 소자구조 등이 소자의 효율에 영향을 주고 있으며 이상적인 에너지밴드 구조는 생성된 엑시톤을 분리하기 위한 충분한 에너지 오프셋( $\sim 0.5\text{eV}$ )과 전자주개의 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 전자받개의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)가 클수록 좋으며 전자주개와 전자받개 물질의 에너지갭이 서로 달라 흡수되는 광파장의 범위를 넓힐 수 있어야 한다[2][3]. 이러한 점들을 고려하여 전자주개 물질로는 P3HT와 전자받개 물질로는 PCBM을 유기물 태양전지에서 많이 사용되고 있다[3]. 따라서 본 실험에서도 이러한 장점을 가지는 P3HT와 PCBM을 유기물질로 사용하였다. 이때 전자주개와 전자받개를 각각 코팅한 이중층(bi-layer)구조나 전자주개와 전자받개를 혼합한 후 코팅하는 벌크 이중접합(bulk heterojunction) 구조의 두 가지 형태를 택할 수 있는데 벌크 이중접합구조는 이중층 구조보다 계면의 면적이 훨씬 커지기 때문에 전자-정공 쌍의 생성 및 분리를 위한 더 좋은 구조여서 본 실험에서는 광활성층을 벌크 이중접합구조를 택하여 실험하였다. 한편 유기물에 대한 열처리는 잔류하는 용매를 증발시켜 유기물의 계면 접촉을 좋아지게 하여 전자와 정공의 분리를 더 수월하게 해주는 효과를 가지고 있다. 열처리에 있어서는 각각의 유기물 층을 만들 때마다 열처리를 한 pre-annealing 방법과 소자제작이 완료된 후 전체를 다시 열처리하는 post-annealing 방법으로 나누어 실험한 후 단락전류밀도를 살펴보았다.

## 2. 실험 방법

Figure 1(a)는 본 실험에 사용된 유기물의 분자 구조이다. P3HT는 p형 물질로 전자주개(electron donor)로 사용되었고 PCBM은 n형 물질로 전자받개(electron acceptor)로서 사용이 되었으며 두 물질은 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)사에서 구입을 하였다. 전도성 고분자 PEDOT:PSS는 전공수송층(hole transport layer)으로서 사용이 되었고 스타크(Starck)사의 PH 1000을 사용하였다. Figure 1(b)는 본 실험에서 제작된 소자의 구조로서 기판은 MOCVD를 이용하여 사파이어 위에  $560^\circ\text{C}$ 에서  $10\text{ nm}$ 로 형성된 GaN 버퍼층 위에  $1045^\circ\text{C}$ 에서 GaN를  $2\ \mu\text{m}$ 로 성장한 후 다시 Si 이 도핑된 n형 GaN를  $2\ \mu\text{m}$ 로 성장된 것을 사용하였다. 유기물을 코팅하기 전 GaN 에피층을 아세톤과 메탄올을 사용하여 각각 5분씩 초음파 처리를 한 후 잔류 수분을 제거하기 위해서  $90^\circ\text{C}$ 에서 10분간 베이킹한 후 유기물층 코팅을 위한 표면처리로서 클로로포름과 에탄올을 2:1의 비율로 섞은 용액에 기판을 2시간 담구어 놓았다. 에피층 표면처리 후 클로로벤젠에 P3HT와 PCBM을 녹여 24시간 교

반된 P3HT:PCBM 용액을 GaN 위에 30초간 900 rpm으로 코팅하고  $90^\circ\text{C}$ 에서 30분간 열처리한 후 다시 PEDOT:PSS를 30초간 3000 rpm으로 코팅하고 30분간  $110^\circ\text{C}$ 에서 열처리함으로써 pre-annealing 과정을 수행하였다. 한편 전극형성을 위해 PEDOT:PSS/P3HT:PCBM 유기물층을 제거한 후 e-beam evaporator를 이용하여 고진공 하에서 양전극과 음전극을  $0.4\text{ \AA/s}$ 의 비율로  $80\text{ nm}$ 의 Au를 증착하였다. 이 후 post-annealing 과정을 위해 30분 동안 각각  $110^\circ\text{C}$ 와  $250^\circ\text{C}$ 로 두 번에 나누어 진행한 것과 30분동안  $250^\circ\text{C}$ 로 한번만 열처리하고 이들의 단락전류밀도 값을 비교하였다. Figure 1(c)는 제작된 소자의 에너지 대역을 나타내고 있다. P3HT:PCBM에서 전자-정공 쌍이 생성·분리가 되고, 이때 생성된 정공은 PEDOT:PSS를 거쳐 양극으로 이동하며, 전자는 GaN를 통해 음극으로 이동하게 된다.

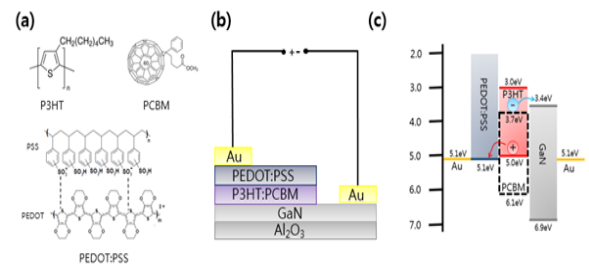
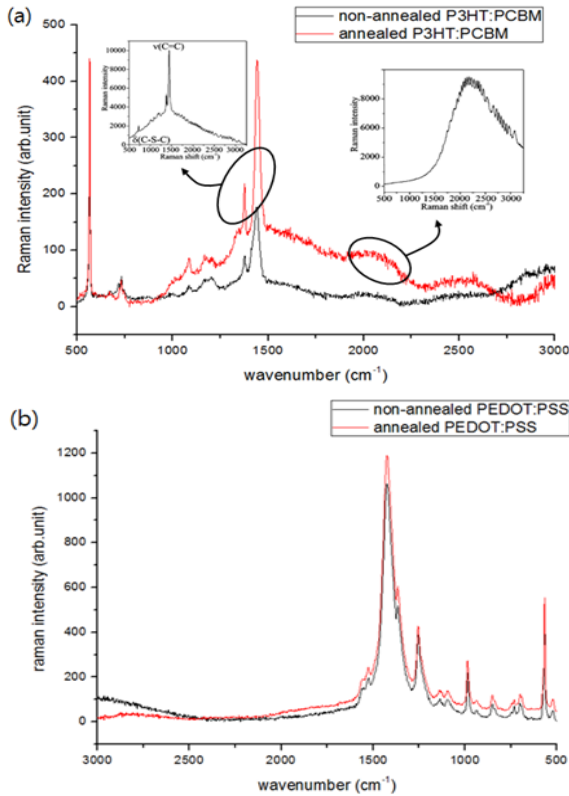


Figure 1: (a) Molecular structures of P3HT, PCBM and PEDOT:PSS. (b) the schematic diagram of hybrid device. (c) energy band diagram.

## 3. 실험 결과 및 논의

Figure 2 (a)와 Figure 2 (b)는 각각  $250^\circ\text{C}$ 에서 30분 동안 열처리한 것과 열처리하지 않은 P3HT : PCBM과 PEDOT :PSS의 Raman 스펙트럼 측정 결과를 비교한 것이다. Figure 2 (a) 왼쪽에 삽입된 그래프처럼 P3HT는  $1440$ ,  $1380$ ,  $728\text{ cm}^{-1}$ 에서 Raman 피크를 가지며  $1440$ 과  $1380\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 thiophene ring의 C=C stretching vibration에 의한 것이고  $728\text{ cm}^{-1}$ 에서는 C-S-C bond의 deformation vibration에 의한 것이다[4][5]. PCBM의 경우에는 Figure 2 (a) 오른쪽 그래프처럼  $1500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 의 넓은 범위에서 Raman 스펙트럼을 가진다[6]. 한편 Figure 2 (b)에서는 PEDOT:PSS의 Raman 신호는  $C_a=C_\beta$  stretching에 의한  $1563\text{ cm}^{-1}$ ,  $1530\text{ cm}^{-1}$ ,  $C_a-C_\beta$  stretching에 의한  $1453\text{ cm}^{-1}$ ,  $1425\text{ cm}^{-1}$ ,  $C_\beta-C_\beta$  stretching으로 발생하는  $1250\text{ cm}^{-1}$ , oxyethylene ring deformation으로 인해  $989\text{ cm}^{-1}$ ,  $577\text{ cm}^{-1}$  그리고 C-S-C deformation에 의해  $701\text{ cm}^{-1}$ 등에서 피크 값들을 나타내고 있다[7]-[9]. 또한 기판으로 사용된 GaN의 Raman 스펙트럼은 LO(longitudinal optical) 모드로 인한  $735\text{ cm}^{-1}$

와 TO(transverse optical)모드로 인한  $570\text{ cm}^{-1}$ 의 값이 있음을 관찰할 수 있다[10][11]. 이와 같은 Raman 측정결과에서 P3HT:PCBM과 PEDOT:PSS 각각의 vibration, stretching 및 deformation 피크가 열처리 전후에서 모두 일치하고 있음을 볼 수 있었다. 이것은  $250^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열처리한 후에도 유기물의 성질이 변하지 않고 계속 유지되어 소자 제작이 가능함을 보여주고 있다.

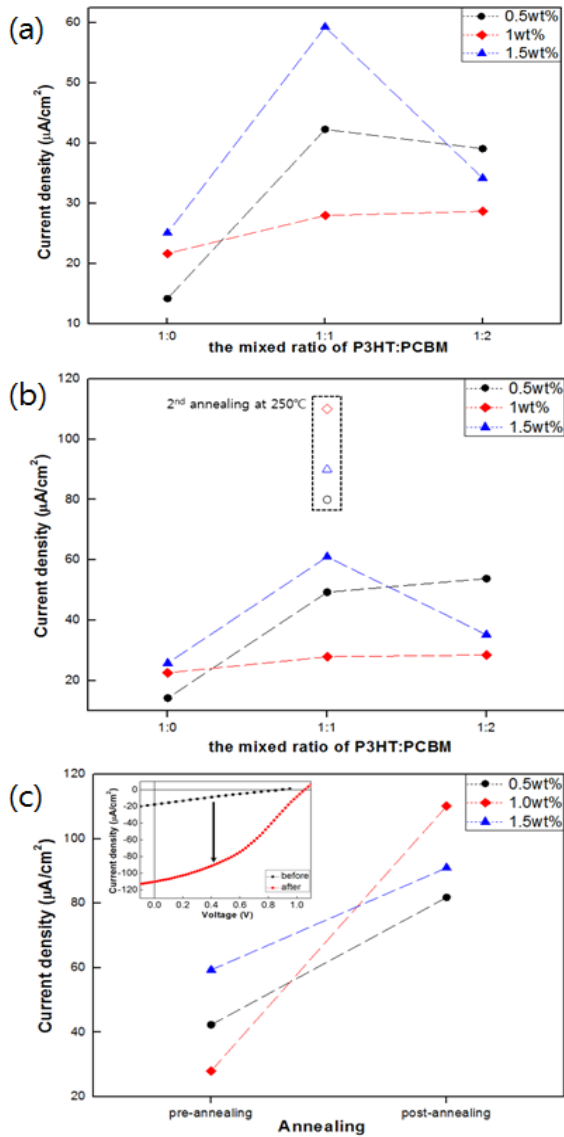


**Figure 2:** (a) Raman spectra of annealed and non-annealed P3HT:PCBM film on GaN. (b) Raman spectra of annealed and non-annealed PEDOT:PSS film on GaN.

**Figure 3(a)**는 P3HT:PCBM을  $90^\circ\text{C}$ 에서, PEDOT:PSS는  $110^\circ\text{C}$ 에서 각각 30분간 pre-annealing 과정을 거친 샘플의 단락전류밀도 결과이다. 이때 P3HT:PCBM의 혼합비율을 1:0, 1:1 및 1:2로 다르게 하고 chlorobenzene과의 용해비율을 0.5, 1.0 및 1.5wt%로 나누어 실험하였는데 혼합비율이 1:0 즉 P3HT만 있을 때의 단락전류밀도가  $14\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 값을 나타내고 있다. 이 결과는 kumar 등이 얻은 결과와 유사한데 그들은 n-GaN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 기판 위에 donor molecules로서 P3HT와 Poly[2,5-bis (3-tetra decylthiophen-2-yl) thieno [3,2-b] thiophene] (PBTTT-C14)를 사용하고 전공 수송 층으로서 dihexyl substituted poly (3,4-propylenedioxy thiophene)(PProDOT-Hx2)를 사용하였을 때 단락전류밀도의 값이 P3HT인 경우  $6\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , PBTTT-C14인 경우  $13\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$

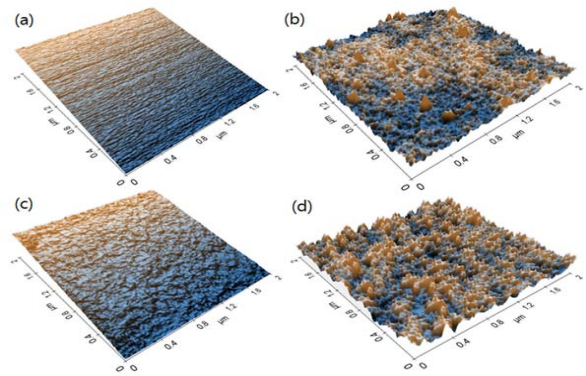
의 값을 얻고 있다[12]. 하지만 본 실험에서는 P3HT에 PCBM을 넣어서 벌크 이종접합구조를 만들어 줌으로써 단락전류밀도 값이 상승하는 것을 볼 수 있었다. 이는 광의 흡수 측면에서 볼 때 P3HT만 있을 경우  $500\sim 600\text{ nm}$  파장의 빛을 주로 흡수를 하는 반면, P3HT:PCBM이 혼합된 경우에는 PCBM으로 인해 더욱 낮은 파장인  $300\sim 400\text{ nm}$ 의 빛까지 흡수가 가능해져 PCBM이 없는 1:0의 결과가 가장 낮은 값을 가진 것으로 보인다. 또 구조적 측면에서 볼 때는 1:0 비율에서는 전자받개로 사용되는 PCBM이 없기 때문에 벌크 이종접합구조를 가진 1:1과 1:2의 샘플에 비해 광에 의해 생성된 전자-정공 쌍이 분리되지 않고 재결합해버리는 가능성이 더 크기 때문에 가장 낮은 단락전류밀도를 가지는 것으로 판단된다[13]. 한편 Li 등에 의하면 P3HT와 PCBM을 혼합하여 열처리를 할 경우 P3HT의 결정화가 진행되어 표면 거칠기가 증가하는 것을 AFM과 XRD를 통해 확인할 수 있었으며, 혼합비율을 1:1, 1:2, 1:3으로 나누어 실험을 했을 때 1:1에서 가장 높은 단락전류밀도를 얻을 수 있었다[14]. 이는 본 실험에서도 동일하게 P3HT:PCBM의 농도와 관계없이 1:1 비율에서 더 높은 단락전류밀도 값을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 한편, **Figure 3(b)**는 소자를 완성한 후 두 단계에 걸쳐 post-annealing한 결과이다. 점선으로 연결된 결과들은  $110^\circ\text{C}$ 에서 30분간 열처리했을 때의 단락전류밀도 값으로서 이는 post-annealing을 하지 않은 **Figure 3 (a)**의 측정 결과보다 소폭 상승하는 경향을 보였다. 그러나 이 값은 열처리 전의 값과 거의 비슷하여서  $110^\circ\text{C}$ 에서의 열처리는 post-annealing을 하기에는 충분한 온도가 되지 않는다고 판단을 하여 P3HT:PCBM을 1:1의 비율로 혼합된 샘플에 대해 다시 열처리 온도를 높여  $250^\circ\text{C}$ 에서 30분간 열처리를 하였다. 그 결과 1단계 post-annealing한 샘플보다 단락전류밀도가 많이 상승한 결과를 보였다. 일반적으로 유기물을 열처리하게 되면 용매가 증발하면서 유기물이 서로 다리처럼 연결되어 전자의 통로역할을 하게 되어 전자이동을 쉽게 하는 가교화가 이루어 진다. 따라서 P3HT:PCBM을 유기물이 손상되지 않는 범위 내에서 가교화에 적당한 온도는  $110^\circ\text{C}$ 보다는  $250^\circ\text{C}$ 인 것을 알 수 있다. 이러한 post-annealing 과정은 P3HT 결정화 뿐만 아니라 활성층과 전공 수송층 사이 및 전공수송층과 전극 사이의 접촉계면을 증가시키므로써 소자내의 저항을 감소시켜 광전류가 증가되는 결과를 가져오게 한다[15]. **Figure 3 (c)**는 post-annealing을 두 단계에 나누어서 하지 않고 한번에  $250^\circ\text{C}$ 에서 30분간 열처리 한 결과이다. 이 값들은 **Figure 3 (b)**에서 볼 수 있는 바와 같이 post-annealing을 두 단계로 나누어 열처리를 한 결과와 동일한 값을 가짐을 볼 수 있다. 이러한 결과로 볼 때 post-annealing은 가교화가 이루어지는  $250^\circ\text{C}$ 의 온도에서 특성이 개선되며 그 이전의 온도에서는 영향을

미치지 못함을 알 수 있다. 삽입된 그림은 1.0wt% 샘플에 대해 솔라시뮬레이터를 이용하여 AM 1.5G (100mW /cm<sup>2</sup>) 조건에서 측정된 전류밀도-전압(J-V) 특성곡선이다. 이를 살펴보면 단락전류뿐만 아니라 개방전압과 충전율 등의 값도 크게 향상됨을 알 수 있다.



**Figure 3:** (a) Short-circuit current density of samples annealed at 90°C, 30 min (b) short circuit current density of samples after post-annealing. Dotted lines are the first post-annealing values at 110°C, 30min and broken line box is the second post-annealing values at 250°C, 30 min. (c) short circuit current density results of samples with post-annealing at 250°C, 30 min. Inset graph is J-V characteristic of the sample with 1.0 wt%.

한편 열처리로 인한 유기박막의 거칠기의 변화 정도를 관찰하기 위해 P3HT:PCBM과 PEDOT:PSS를 열처리 전, 후 샘플에 대해 AFM 측정을 하였다. **Figure 4(a)**와 **Figure 4(b)**는 P3HT:PCBM 유기박막의 열처리 전, 후의 AFM 측정사진이고 **Figure 4(c)**와 **Figure 4(d)**는 PEDOT:PSS 유기박막의 열처리 전, 후의 AFM 측정사진이다. 열처리를 하지 않은 P3HT:PCBM과 PEDOT:PSS 유기박막은 각각 11.6 nm, 15.1 nm의 RMS 값을 가지는 매우 매끄러운 상태이다. 반면에 250°C에서 30분동안 열처리를 한 P3HT:PCBM과 PEDOT:PSS 유기박막은 52.5 nm, 64.0 nm의 RMS 값으로 거칠기가 증가된 것을 볼 수 있다. 따라서 유기박막 사이의 표면적이 증가되어 벌크 이종접합구조 내에서 전기 분포의 형성을 방해하여 전하수송 거리가 감소하게 되어 전자-정공 쌍의 분리가 효율적으로 일어나게 되고 이는 단락전류밀도의 증가로 이어지게 되는 결과를 가져오게 되었다[16].



**Figure 4:** AFM images of organic thin film; (a) non-annealed P3HT:PCBM film, (b) annealed P3HT:PCBM film at 250°C for 30min, (c) non-annealed PEDOT:PSS film, and (d) annealed PEDOT:PSS film at 250°C for 30min.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 유무기 하이브리드 소자를 제작할 때 열처리 방법에 따른 단락 전류밀도의 변화에 대하여 살펴보았다. 활성층으로 P3HT:PCBM을 사용하였고, 무기물로는 GaN를 사용하였다. 활성층의 농도와 비율을 달리하여 스펀 코팅방법으로 제작한 뒤 열처리를 pre-annealing과 post-annealing으로 나누어 실행한 결과 P3HT와 PCBM의 혼합비율이 1:1에서 가장 우수한 단락전류밀도를 보였으며, post-annealing의 온도를 110°C와 250°C로 두 단계로 나누어 한 샘플과 250°C에서 한번만 post-annealing을 실시한 샘플의 결과가 동일했으므로 열처리는 가교화가 이루어지는 온도에서 한번만 post-annealing을 하는 것으로 충분함을 알 수 있었다.

## Acknowledgements

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단(NRF)의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(2012R1A1A2000886)

## References

- [1] D. S. Bae, "Trends of the solar cell technology," *Cerami-st*, vol. 13, no. 1, pp. 20-27, 2010 (in Korean).
- [2] B. Ray, M. A. Alam, "Random vs regularized OPV : Limits of performance gain of organic bulk heterojunction solar cells by morphology engineering," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 99, no. special, pp. 204-212, 2012.
- [3] J. Y. Lee, S. H. Yoo, and B. J. Kim, "Toward the commercialization of organic photovoltaic cells," *Physics & High Technology*, 2012 (in Korea).
- [4] X. Wang, D. Zhang, K. Braun, H. J. Egelhaaf, C. J. Brabec, and A. J. Meixner, "High-resolution spectroscopic mapping of the chemical contrast from nanometer domains in P3HT:PCBM organic blend films for solar-cell applications," *Advanced Functional Materials*, vol. 20, no. 3, pp. 492-499, 2010.
- [5] S. Miller, G. Fanchini, Y. Y. Lin, C. Li, C. W. Chen, W. F. Su, and M. Chhowalla, "Investigation of nanoscale morphological changes in organic photovoltaics during solvent vapor annealing," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 3, pp. 306-312, 2008.
- [6] E. Klimov, W. Li, X. Yang, Hoffmann, and J. Loos, "Scanning near-field and confocal raman microscopic investigation of P3HT-PCBM systems for solar cell applications," *Macromolecules*, vol. 39, no. 13, pp. 4493-4496, 2006.
- [7] A. A. Farah, S. A. Rutledge, A. Schaarschmidt, R. Lai, and J. P. Freedman, "Conductivity enhancement of poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrenesulfonate) films post-spincoating," *Journal Applied Physics*, vol. 112, no. 11, pp. 113709, 2012.
- [8] J. P. Thomas, L. Zhao, D. McGillivray, and K. T. Leung, "High-efficiency hybrid solar cells by nanostructural modification in PEDOT:PSS with co-solvent addition," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 7, pp. 2393-2389, 2014.
- [9] S. Sakamoto, M. Okumura, Z. Zhao, and Y. Furukawa, "Raman spectral changes of PEDOT-PSS in polymer light-emitting diodes upon operation," *Chemical Physics Letters*, vol. 412, no. 4, pp. 395-398, 2005.
- [10] Z. C. Feng, W. Wang, S. J. Chua, P. X. Zhang, K. P. J. Williams, and G. D. Pitt, "Raman scattering properties of GaN thin films grown on sapphire under visible and ultraviolet excitation," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 32, no. 10, pp. 840-846, 2001.
- [11] C. R. Das, S. Dhara, H. C. Hsu, L. C. Chen, Y. R. Jeng, A. K. Bhaduri, B. Raj, K. H. Chenc, and S. K. Alberta, "The mechanism of the recrystallization process in epitaxial GaN under dynamic stress field : atomistic origin of planar defect formation," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 40, no. 12, pp. 1881-1884, 2009.
- [12] P. Kumar, S. Guha, F. S. Sandvik, and K. S. Narayan, "Hybrid n-GaN and polymer interfaces : Model systems for tunable photodiodes," *Organic Electronics*, vol. 14, no. 11, pp. 2818-2825, 2013.
- [13] V. Shrotriya, J. Ouyang, R. J. Tseng, G. Li, and Y. Yang, "Absorption spectra modification in poly (3-hex yl thiophene) : methanofullerene blend thin films," *Chemical Physics Letters*, vol. 411, no. 2, pp. 138-143, 2005.
- [14] L. Dan, L. Ran, Y. He, W. Peng, F. L. Min, Z. J. Ping, and A. X. Cheng, "Influence of donor and acceptor mass ratios on P3HT:PCBM film structure and device performance," *Acta Physica Sinica*, vol. 28, no. 6, pp. 1373-1379, 2012.
- [15] H. j. Kim, W. W. So, S. J. Moon, "The importance of post-annealing process in the device performance of poly (3-hexylthiophene) : Methanofullerene polymer solar cell," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 91, no.7, pp. 581-587, 2007.
- [16] Y. C. Huang, Y. C. Liao, S. S. Li, M. C. Wu, C. W. Chen, and W. F. Su, "Study of the effect of annealing process on the performance of P3HT/PCBM photovoltaic devices using scanning-probe microscopy," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, no. 6, pp. 888-892, 2009.