



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Polimerik Güneş Hücrelerinde Ag Nanopartikül Katkılı TiO₂ Tampon Tabakasının Kendiliğinden Organize Olan Tek Tabaka Moleküller (SAM) ile Modifiye Edilmesi

 Semih YURTDAŞ^a,  Mustafa CAN^b,  Mustafa KARAMAN^c,  Cem TOZLU^{d*}

^a Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Karaman, TÜRKİYE

^b Mühendislik Bilimleri Bölümü, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, İzmir Katip Çelebi Üniversitesi, İzmir, TÜRKİYE

^c Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Konya Teknik Üniversitesi, Konya, TÜRKİYE

^d Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, İzmir Katip Çelebi Üniversitesi, İzmir, TÜRKİYE

*Sorumlu yazar e-posta adresi: tozlu.cem@gmail.com

ÖZET

Organik güneş hücrelerinin performansları üzerinde yüzey modifikasyonu ve metal nanopartiküller önemli bir rol oynamaktadır. Tek tabaka kendiliğinden organize olan (self assembly monolayer, SAM) organik malzemeler ucuz ve kolay uygulanabilir olmaları nedenleriyle diğer yüzey uygulama tekniklerine alternatif bir malzemelerdir. Metal nanopartiküllerin organik güneş hücrelerinde uygulama alanlarının geliştirilmesi son yıllarda önemli bir başlık haline gelmiştir. Bu çalışmada, sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ elektrot yapısına Ag np'ler katılanmış ve Ag-/TiO₂ yüzeyi SAM molekülü ile modifiye edilerek yeni bir tür elektrot tasarlanmıştır. TiO₂ elektrotlu güneş hücresinde elde edilen verimlilik değeri % 2,25 iken, bu çalışmada tasarlanan Ag-TiO₂/SAM elektrot yapısından elde edilen güneş hücre verimliliği % 2,84 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Ag, Nanopartikül, Kendiliğinden dizilen tek tabaka, TiO₂, Sol-Jel, Poliöl

Modification of Ag Nanoparticle doped TiO₂ Buffer Layer with Self Assembly Monolayer (SAM) Molecule in Polymer Solar Cell

ABSTRACT

Surface modification and metal nanoparticles, play an important role on the performance of organic solar cell. Organic materials of self assembly monolayer (SAM) is a alternative material to other surface application techniques due to their cost effective and easy processing. The development of application area of metal nanoparticles, have become an important issue in organic solar cells. In this study, TiO₂ electrode, synthesized by sol-gel method, was doped with Ag np's and a novel electrode was designed by modification Ag-TiO₂ surface with SAM. While the efficiency of organic solar cell with TiO₂ electrode was obtained as 2,25%, the value of efficiency was found as a 2,84% by the use of designed Ag-TiO₂/SAM electrode

Keywords: Ag, Nanoparticle, self assembly monolayer, TiO₂, Sol-Gel, Polyol

I. GİRİŞ

Son yıllarda fotovoltaik teknolojiler içerisinde yer alan organik güneş hücreleri, düşük maliyetleri, hafif olmaları, geniş alanlara uygulanabilmeleri, çözelti bazlı proseslere elverişli olmaları ve mekanik esnekliklerinden dolayı büyük ilgi çekmektedir [1]. Organik güneş hücrelerinde, fotovoltaik yolla güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüşüm süreci; fotonların aktif tabaka tarafından emilimi, eksitonların oluşumu, eksiton difüzyonu, eksitonların serbest elektron ve boşluk yük taşıyıcılarına ayrımı, serbest yük taşıyıcıların iletimi ve bu yüklerin metal elektrotlar tarafından toplanması şeklinde özetlenebilir. Organik güneş hücrelerinde oluşturulan eksitonun elektron ve boşluk yük taşıyıcılarına ayrımı için donör ve akseptör özellik taşıyan organik yarıiletken malzemeler kullanılmakta olup, bu malzemeler yığın heteroeklem ya da iki tabakalı güneş hücre yapısında kullanılmaktadır. Yığın heteroeklem organik güneş hücreleri donör ve akseptör moleküllerin aynı organik çözücü içerisinde karıştırılması ile elde edilirken, iki tabakalı organik güneş hücreleri ise donör ve akseptör yarıiletken katmanların üst üste büyütülmesi ile oluşturulmaktadır. İki tabakalı güneş hücresinde tek bir arayüz ve eklem ortaya çıkmakla birlikte, yığın heteroeklem güneş hücresinde ise moleküler düzeyde her bir akseptör ve donör molekülü boyunca arayüz oluşturulabilmektedir. Bu nedenle eksitonların serbest elektron ve boşluk yük taşıyıcılarına ayrışması için gerekli olan arayüzey yığın heteroeklem güneş hücresinde daha fazladır ve bu tür güneş hücrelerin performansları daha yüksek çıkmaktadır. Son yıllarda elektron ve boşluk çiftlerinin ince film yapısı içerisinde yeniden birleşmelerini engellemek için elektron - boşluk yük taşıyıcı seçici katot ve anot tampon tabakalar kullanılmaktadır. Katot tampon tabaka için kullanılacak malzemeler akseptör organik yarıiletkenin en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerji seviyesi ile ohmik kontak oluşturmalıdır. Ayrıca elektron mobiliteleri yüksek olmalı ve donör organik yarıiletkenin en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) enerji seviyesindeki boşluk yük taşıyıcıların iletimini engellemek için yüksek bir potansiyel bariyer oluşturmalıdır [2-3].

Geleneksel organik güneş hücrelerinde, katot elektrot olarak alüminyum (Al), kalsiyum (Ca) gibi düşük iş fonksiyonlu metaller kullanılmaktadır. Fakat bu metallerin kullanılması özellikle akseptör organik malzemelerin oksijen ve su buharı ile etkileşimi sonucu yükseltgenmesine neden olmakta ve uzun dönemde kararsızlıklar ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte yaygın şekilde anot tampon tabaka olarak kullanılan poli (3-4-etilen dioksitiyofen):poli (stirensülfonat) (PEDOT:PSS) polimerinin asidik özelliği indiyum katkılı kalay oksit (ITO) iletken anotun yüzeyinin aşınmasına ve bu polimer yapısındaki nem içeriğinin aktif tabakanın kolaylıkla kararsız yapılara dönüşmesine neden olmasından dolayı güneş hücrelerinin uzun dönem kararlılıkları ortadan kaybolmasına sebep olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu problemlerin çözümü için evrilmiş aygıt yapıları geliştirilmiştir. Bu tür aygıtlarda anot elektrot olarak Au veya Ag gibi yüksek iş fonksiyonuna sahip metaller kullanılırken ITO yüzeyi metal oksitlerle (ZnO, TiO₂ vb.) modifiye edilerek katot elektrot görevi görmektedir [4-5]. Bu evrilmiş güneş hücre yapısında üst katmanda yer alan yüksek iş fonksiyonlu metal elektrotlar ve yüksek iyonlaşma enerjisine sahip yarıiletken katmanların yer alması sayesinde oksijen ve nemden kaynaklı aktif tabakadaki organik yapıların okside olması engellenebilmektedir. Böylece uzun dönem kararlılık sergileyen güneş hücre yapısı elde edilebilmektedir. Bu yapıda özellikle katot tampon tabakaların optiksel geçirgenliği yüksek olması gerekmekte olup, TiO₂'in şeffaf yapıda olması evrilmiş güneş hücreleri için kullanılma sebeplerinden biridir.

Metal oksitler sınıfında yer alan yarıiletken TiO₂ yüksek optiksel geçirgenliği, elektron mobilitesi ve kimyasal kararlılıkları elektron taşıyıcı katot tampon tabaka olarak sıklıkla kullanılmaktadır [6-11]. Anataz fazında bulunan TiO₂'in değerlik ve iletim bantlarının enerji seviyeleri sırasıyla 4,4 ve 7,6

eV'dir [11-13]. Dolayısıyla 3,2 eV gibi bir yasak enerji aralığına sahip olduğu için görünür bölgede geçirgenliği oldukça yüksektir.

Son zamanlarda, metal nanopartiküllerin (np) polimer güneş hücrelerine dahil edilmesi, lokalize yüzey plazmonik rezonansı (LSPR) etkisinden yararlanarak yapı içerisinde çoklu ışık saçılma etkileri için potansiyel bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır [14]. Böylece yapı boyunca soğurulan ışık miktarı arttırılarak akım yoğunluğunun yükselmesi sonucu hücrenin veriminde artış sağlanmaktadır [15-17]. Poliol yöntemi ile sentezlenen nanopartiküller polar çözücülerde kolaylıkla dispers olabilirler. Ayrıca sentez koşulları kolaydır ve inert gaz kullanımına gerek yoktur [18].

Organik güneş hücrelerinde verimliliği arttırmak için kullanılan bir diğer yöntem de metal oksit yüzeyleri kendiliğinden dizilen tek tabaka moleküller ile modifiye etmektir [19-21]. Bu yöntem ile metal oksitin etkin iş fonksiyon değeri değiştirilerek metal oksit/organik tabaka ara yüzeyinin elektriksel özellikleri ayarlanabilir, metal oksit yüzeyindeki bağ yapmamış atomların pasivasyonu ile yüzey kusurları azaltılarak yüzey tuzak seviye durumlarının sayısı azaltılabilmektedir. Kendiliğinden organize olan tek tabaka moleküllerinde bulunan elektronegatif ve elektropozitif atom gruplarına bağlı olarak, yük çıkarımı ve iletimi için enerji bariyerini minimize edebilen çok ince ve düzenli dipol katmanları oluşturulabilmektedir. Ayrıca yüzey modifikasyonları ile yüzey enerjisinin değişiminin üstteki aktif tabakanın morfolojisini de etkilediği rapor edilmiştir [3, 12].

Yaptığımız literatür araştırmasına göre her ne kadar Ag np katkı TiO₂ tampon tabakalarının ve kendiliğinden organize olan tek tabaka moleküller ile modifiye edilmiş TiO₂ tampon tabakalarının verimlilik üzerine etkileri incelenmiş olsa da bu iki çalışmanın beraber incelendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada poliol yöntemi ile sentezlenmiş olan Ag np'ler TiO₂'e katılanmış ve sonrasında benzoik asit türevi olan ve trifenil amin grubu içeren CT23 kodlu molekül ile modifikasyon çalışmaları yapılmıştır.

II. DENEYSEL KISIM

A. MATERYAL

Tüm kimyasallar herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. Güneş hücresinde alttaş olarak kullanılan ITO kaplı camlar (15 Ω/□) Kintech firmasından alınmıştır. Temizlik için kullanılan aseton (%99,5) ve izopropil alkol (%99,5) Tekkim firmasından sağlanmıştır. TiO₂ sentezinde kullanılan olan titanyum (IV) izopropoksit (TTIP) (%97) ve HCl (%37) Sigma-Aldrich firmasından, izopropanol (%99,9) ise VWR firmasından temin edilmiştir. Ag np sentezi için yine Sigma-Aldrich firmasından alınan AgNO₃ (%99,5), poli vinil pirolidon (PVP) (Ma:55000) ve etilen glikol (EG) (%99) kullanılmıştır. CT23 molekülünü çözmek için kullanılan asetonitril (%99,9) VWR firmasından temin edilmiştir. Yapılan güneş hücresinin aktif tabakasını oluşturan poli(3-hekziltiofen-2,5-diil) (P3HT) (%93) ve (6,6)-fenil C61 bütirik asit metil ester (PCBM) (%99,5) Lum-Tech.firmasından alınmıştır. Güneş hücresinin boşluk taşıyıcı tabakasını oluşturan MoO₃ (%99,8) Sigma-Aldrich, üst kontağı olan Ag (%99,9) ise Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir.

B. SENTEZLER

Bu çalışmada kullanılan TiO₂, Ag nanopartikül ve yüzey modifikasyonu için kullanılan organik trifenil amin tabanlı tek tabaka organik yapı aşağıda verilen teknikler ile üretilmiştir.

B.1. TiO₂ Sentezi

TiO₂ tampon tabaka Decampo ve arkadaşlarının [22] önerdikleri yöntemle göre sentezlenmiştir. 2,53 mL izopropanol üzerine 369 µL TTIP damla damla eklenir. Başka bir kaptaki yine 2,53 mL izopropanol üzerine 35 µL 2M HCl ilave edilir. Bu iki çözelti yarım saat ayrı kaplarda karıştırıldıktan sonra asidik olan diğerine kuvvetli karıştırma altında damla damla eklenir ve yarım saat daha karıştırılır. Elde edilen çözelti kullanılmadan önce 0,22 µm gözenek çapına sahip politetrafloro etilen (PTFE) filtreden geçirilmiştir.

B.2. Ag Nanopartikül Sentezi

Ag np sentezi Zhao ve arkadaşlarının [18] önerdikleri poliol yöntemine göre yapılmıştır. AgNO₃:PVP miktarları 1:10 oranında tutulmuştur. 1,7 g PVP 10 mL EG içerisinde çözülür ve karıştırma altında ısıtmaya bırakılır. Başka bir kaptaki da 0,17 g AgNO₃ 10 mL EG içerisinde çözülür. PVP çözeltisinin sıcaklığı 160 °C'ye gelince, AgNO₃ çözeltisi damla damla PVP çözeltisine eklenir ve 160 °C sıcaklıkta 4 saat karıştırılır. Çözelti renginin kahverengiye dönmesi Ag np'lerin oluştuğunu gösterir. 4 saat sonunda çözelti oda sıcaklığına soğutulur ve aseton eklenir. Daha sonra santrifüjlenerek üst faz ayrılır. Alt faza ise tekrar aseton eklenir. Bu yıkama işlemi 3 kez tekrarlanır. Elde edilen ürün 40 °C sıcaklıkta gece boyunca kurutulur.

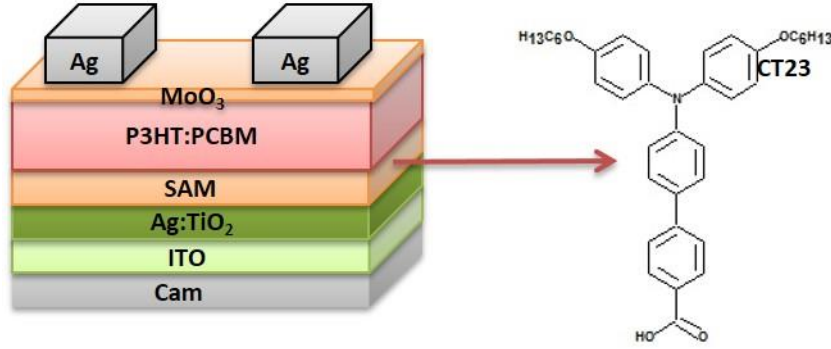
B.3. CT23 Molekülünün Sentezi

CT23 molekülünün sentezi daha önce yayınladığımız çalışmada verilmiştir. [23]. Kendiliğinden organize olan tek tabaka CT23 molekülü çözeltisi konsantrasyonu 0,1 mM olacak şekilde asetonitrilde 1 saat boyunca ultrasonike edilerek hazırlanmıştır.

C. AYGIT YAPIMI

Bu çalışmada üç farklı yapıda güneş hücresi hazırlanmıştır. Her güneş hücresi için Şekil 1.'de gösterilen ITO kaplı alüminyum oksit deterjanlı su ile yıkandıktan sonra saf suda ultrasonik banyoda 50 °C'de 20 dk bekletilir. Daha sonra N₂ tabancası yardımı ile kurutulur. Bu işlemler sırasıyla aseton ve izopropil alkol için tekrarlanır Birinci yapıda referans aygıt olarak katkısız TiO₂ elektron taşıyıcı tabaka kullanılmıştır. Referans güneş hücresi için, hazırlanan TiO₂ çözeltisi 4000 rpm dönme hızında 20 saniye boyunca döner kaplama (spin coater) metodu ile ITO kaplı cam üzerine kaplanmıştır. Daha sonra anataz formda TiO₂ ince filmi elde etmek için 500 °C sıcaklıkta 30 dk boyunca tavlama yapılmıştır. İkinci yapıda ise elektron taşıyıcı tabaka olarak Ag np katkılı TiO₂ kullanılmıştır. Ag/TiO₂ için öncelikle sentezlenen Ag np'ler izopropanolde çözülmüş daha sonra TiO₂'e kütleye %1,2 olacak şekilde katkılanıp 3 saat boyunca ultrasonike edilmiştir. Ag np katkılı TiO₂ çözeltisinin ITO yüzeyine kaplama ve tavlama reçeteleri referans TiO₂ ile aynıdır. Üçüncü yapıda ise Ag/TiO₂ yüzeyi CT23 kodlu kendiliğinden organize olan tek tabaka molekül ile modifiye edilmiştir. Bunun için Ag/TiO₂

kaplı ITO'lar tavlandıktan sonra hazırlanan CT23 çözeltisi içerisinde daldırılmış ve 24 saat bekletilmiştir. Üçüncü yapının şematik gösterimi ve CT23 molekülünün açık formülü şekil 1'de verilmiştir. Elde edilen üç farklı katot tampon tabakalar üzerine soğurucu aktif yarıiletken katmanların ve elektrotların büyütülme yöntemleri aynıdır. Klorobenzen içerisinde 1:1 oranında hazırlanmış P3HT:PCBM döner kaplama ile 1250 rpm'de 40 saniye kaplanmıştır. Daha sonra 120 °C sıcaklıkta 25 dk boyunca asal gaz içeren eldivenli kabin (glovebox) içerisinde tavlanmıştır. En sonunda ise fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi ile boşluk taşıyıcı tabaka olarak 8 nm kalınlığında MoO₃ ve üst kontak olarak 60 nm kalınlığında Ag kaplanmıştır.



Şekil 1. Üretilen güneş hücresi yapısının kesit görüntüsü ve CT23 molekülünün açık formülü

D. KARAKTERİZASYON

Sentezlenen TiO₂ ve Ag np'ler UV-Vis spektrofotometre (Hach DR5000) ve XRD (Bruker D8 Advance) ile karakterize edilmiştir. Yapılan filmlerin temas açısı (Attension Theta Lite) ölçümleri ve yüzey topolojisi görüntüleri FESEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopi) (Hitachi SU-5000) cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Hazırlanan aygıtların elektriksel parametreleri güneş simülatörü (OAİ Trisol) ve akım-gerilim kaynak ölçer cihazı (Keithley 2400) yardımı ile belirlenmiştir.

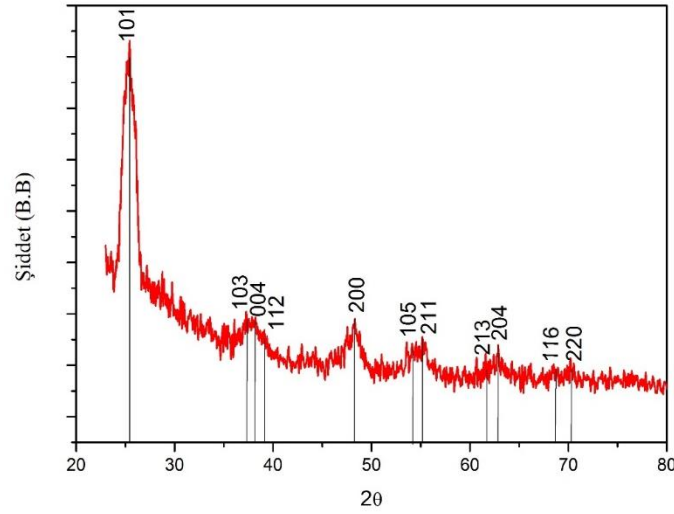
III. BULGULAR

A. TiO₂ ve Ag NANOPARTİKÜL KARAKTERİZASYONU

Sentezlenen TiO₂ ve Ag np'lerin arzu edilen kristal yapıya ulaşip ulaşmadığı X-ışını difraktometresi yardımı ile belirlenmiştir. X ışını kaynağı olarak Cu kullanılmış olup dalga boyu (Cu-K α) 0,154 nm'dir. Ayrıca Ag np'lerin tanecik boyutu aşağıda verilen Debye-Scherrer eşitliğine göre belirlenmiştir.

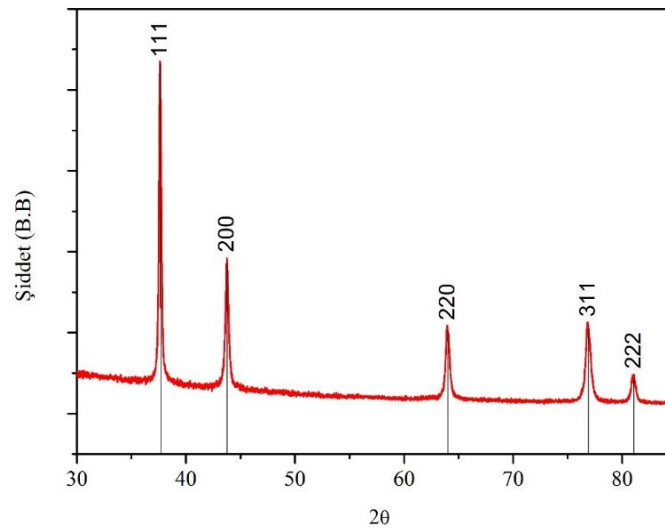
$$d = \frac{0,89 \times \lambda}{\beta \times \cos\theta} \quad (1)$$

Burada d partikül boyutunu, λ Cu kaynağının dalga boyunu, β maksimum pikin yarı genişliğini, θ ise maksimum pikin geldiği açının yarısını ifade etmektedir.



Şekil 2. TiO_2 'in XRD kırınım deseni

Sentezlenen TiO_2 'in XRD kırınım deseni Şekil 2'de verilmiştir. Sonuçlara göre 101, 103, 004, 112, 200, 105, 211, 213, 204, 116 ve 220 düzlemlerine sahip 00-021-1272 JCPDS kart numaralı TiO_2 elde edilmiştir. Yapının anataz formunda olduğu belirlenmiştir.

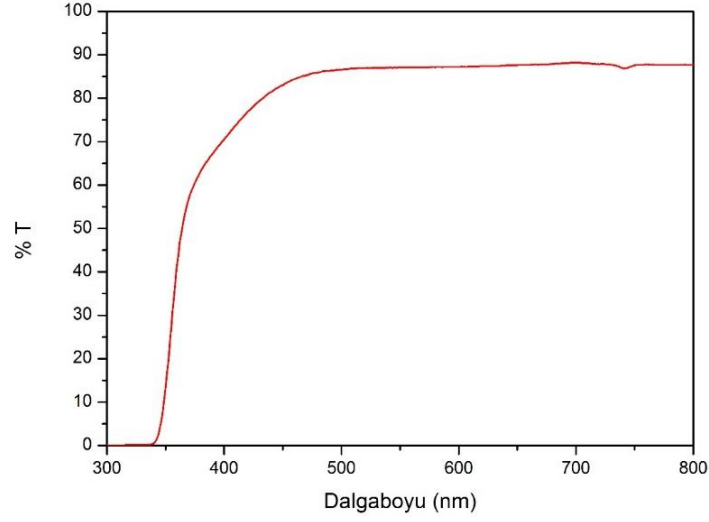


Şekil 3. Ag np'lerin XRD kırınım deseni

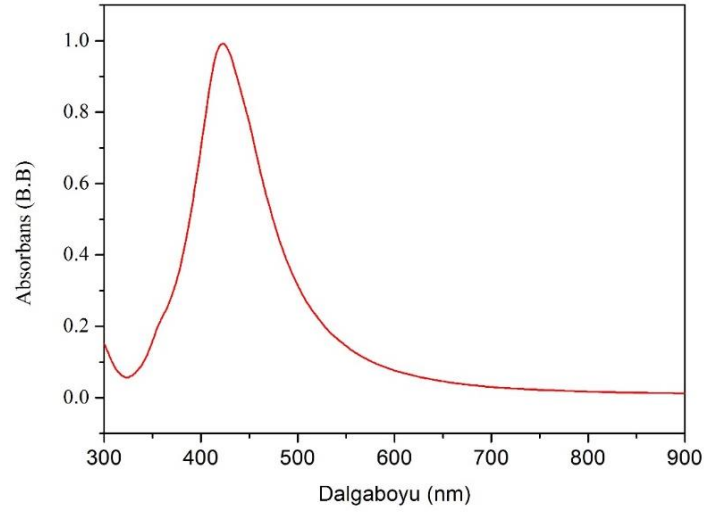
Sentezlenen Ag np'lerin XRD kırınım deseni Şekil 3'de verilmiştir. Sonuçlara göre 111, 200, 220, 311 ve 222 düzlemlerine sahip 01-087-0720 JCPDS kart numaralı yüzey merkezli kübik Ag kristalleri elde edilmiştir. Ayrıca sentezlenen bu Ag np'lerin Debye-Scherrer eşitliğine göre tanecik boyutları yaklaşık 52 nm civarında olduğu hesaplanmıştır.

TiO_2 çözeltisinin geçirgenlik ve Ag np'lerin absorpsiyon ölçümleri 300-800 nm dalga boyu arasında yapılmıştır. Şekil 4'ten görüleceği üzere TiO_2 'in görünür bölgede %85'in üzerinde geçirgenliği vardır.

Bu geçirgenlik gelen ışığın aktif tabakaya ulaşması için TiO_2 'i uygun bir elektron taşıyıcı tabaka kılar. Şekil 5 incelendiğinde ise Ag np'lerin plazmonik rezonans pikinin 425 nm dalga boyunda oluştuğu belirlenmiştir.

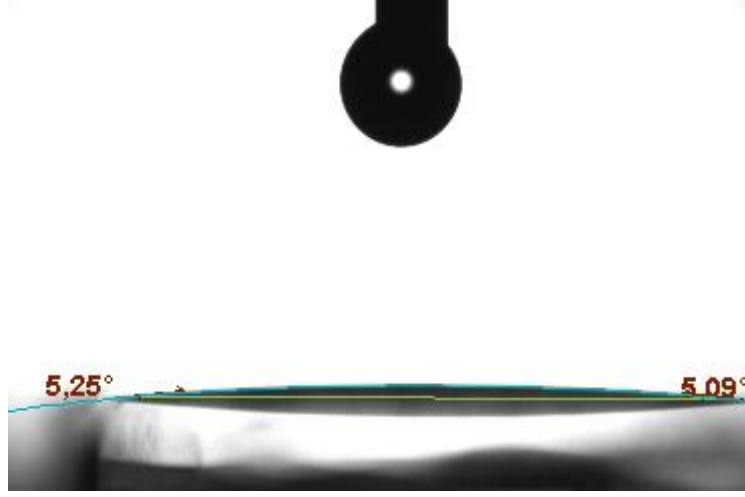


Şekil 4. TiO_2 'in dalga boyu-geçirgenlik grafiği

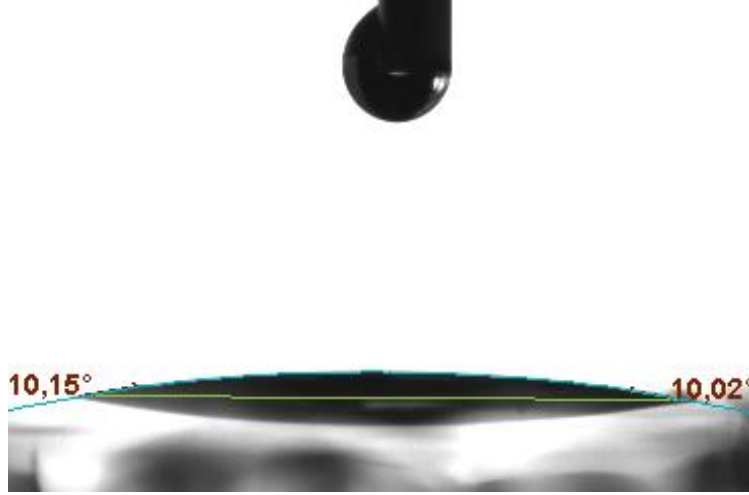


Şekil 5. Ag np'lerin dalgaboyu-absorbans grafiği

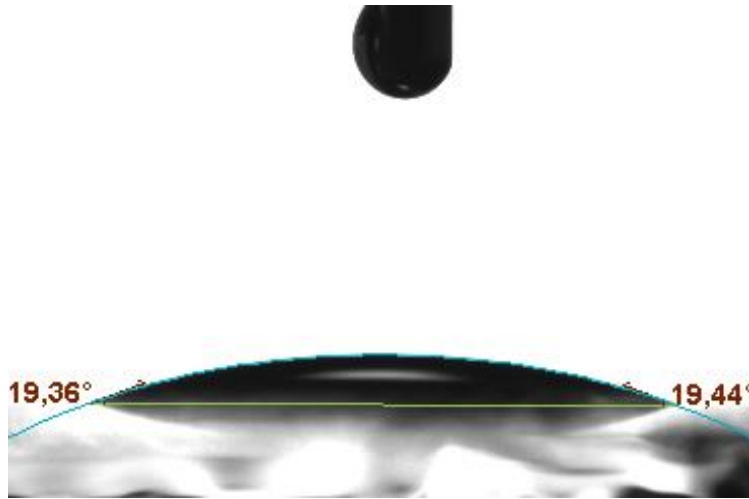
Yüzey modifikasyonu analizlerinde kullanılan en yaygın tekniklerden biri yüzey temas açısı ölçüm tekniğidir. Bu teknik ile yüzey üzerinde tutunmuş malzemelerin yüzeye hangi özellikleri kazandırdığını tespit edilebilmekte ve malzemelerin yüzey enerji değişimleri hesaplanabilmektedir. Ölçümü yapılacak olan yüzeye bir sıvı damlatılarak su ile yüzey arasındaki kontak açısı değerinin ölçüm prensibine göre çalışan temas açısı ölçüm tekniği ile kullandığımız CT23 molekülünün TiO_2 yüzeyindeki etkileri ölçülmüştür. Çalışma kapsamında lam üzerine büyütülmüş referans TiO_2 , Ag/ TiO_2 ve CT23 molekülü ile modifiye edilmiş Ag/ TiO_2 yüzeylerinin temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Sonuçlar şekil 6, 7 ve 8'de verilmiştir.



Şekil 6. TiO_2 yüzeyinin temas açısı ölçümü



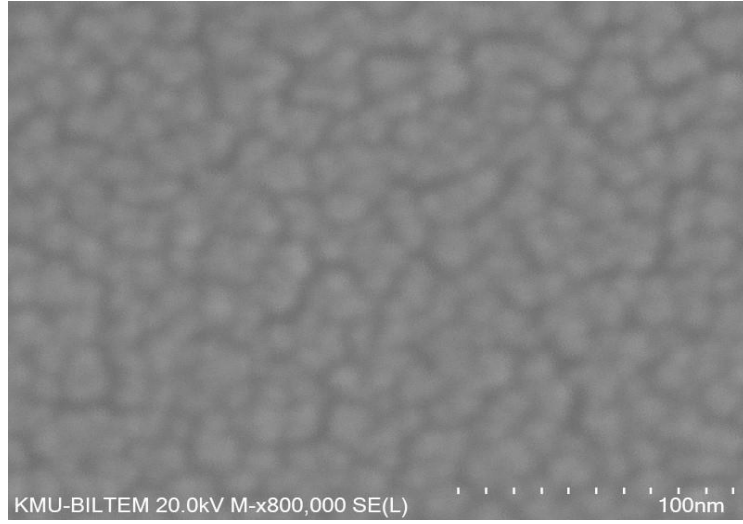
Şekil 7. Ag/TiO_2 yüzeyinin temas açısı ölçümü



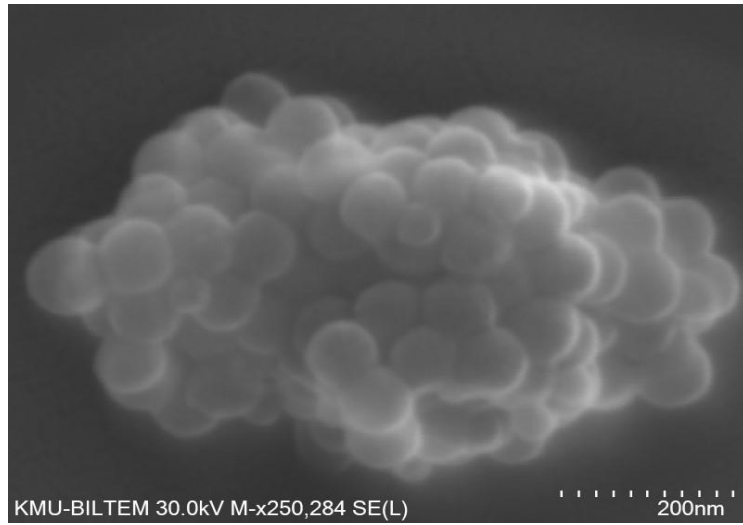
Şekil 8. Ag/TiO_2+CT23 yüzeyinin temas açısı ölçümü

Şekil 6, 7 ve 8 incelendiğinde en düşük temas açısına sadece TiO_2 kaplı yüzey üzerinde ulaşılmıştır. Burada düşük açı değerinin çıkma sebebi olarak yüzey üzerinde bulunan hidroksil yapılardan dolayı yüzeyin su seven bir yapıda olduğu görülmektedir. Ag/TiO_2 yüzeyinde ise temas açısı artmıştır. CT23 molekülünün ise TiO_2 yüzey üzerine dizilmesi sonucu yüzeyin enerjisini ve polaritesini daha da değiştirdiği ve bu nedenle en yüksek temas açısına $Ag/TiO_2 + CT23$ yüzeyinde ulaşıldığı tespit edilmiştir. Burada yüksek açı değerinin çıkmasının ana sebebi olarak organik yapıda yüzeyden dışarı doğru uzanan yapıda aromatik yapılar üzerinde bulunan su sevmeyen yapıdaki düz alkil zincirlerinin bulunmasıdır. Sonuçlardan elde edilen veriler ışığında TiO_2 yüzey üzerine kimyasal yöntemler ile CT23 moleküllerinin diziliminin gerçekleştiği görülmektedir.

TiO_2 , Ag, Ag/TiO_2 ve Ag/TiO_2+CT23 kaplı filmlerin yüzey topoğrafik ve tanecik yapılarının analizleri için FESEM görüntüleri alınmıştır. Ölçümler alınmadan önce örneklerin iletkenliğini sağlamak için yüzeyleri Au/Pd ile argon gazı akışı altında saçtırma tekniği ile kaplanmıştır. Şekil 9 incelendiğinde yaklaşık 10 nm partikül boyutlarına sahip TiO_2 taneciklerinin oldukça homojen bir şekilde dağılım gösterdiği görülmüştür.



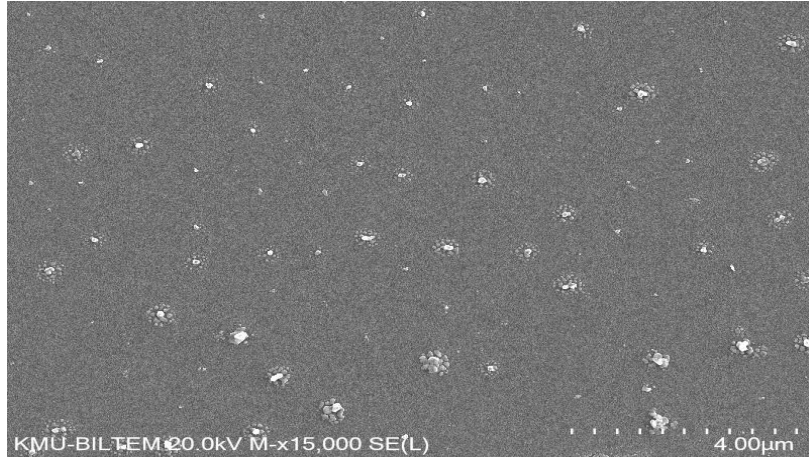
Şekil 9. TiO_2 filminin FESEM fotoğrafı



Şekil 10. Ag np'lerin FESEM fotoğrafı

Şekil 10 incelendiğinde ise Ag np'lerin homojen bir şekilde ve yaklaşık olarak 50-80 nm arasında çaplara sahip küresel taneciklerin sentezlenebildiği belirlenmiştir. XRD sonuçlarından Debye-Scherrer formülü kullanılarak 52 nm'lik tanecik boyutu belirlenmiş olmakla birlikte FESEM görüntülerinden farklı büyüklükte nanopartiküllerin elde edildiği ortaya çıkmaktadır. FESEM görüntülerinden bulunan nanopartikül boyutları XRD sonucundan elde edilen boyutlarla uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

Ag/TiO₂+CT23 filmlerinin görüntüleri incelendiğinde CT23 molekülleri moleküler boyutta oldukları için beklenildiği üzere tespit edilememiştir. Ag np'lerin ise TiO₂ yüzeyinde homojen bir şekilde dağıldığı Şekil 11'de verilen FESEM görüntüsü ile tespit edilmiştir.



Şekil 11. Ag/TiO₂+CT23 FESEM fotoğrafı

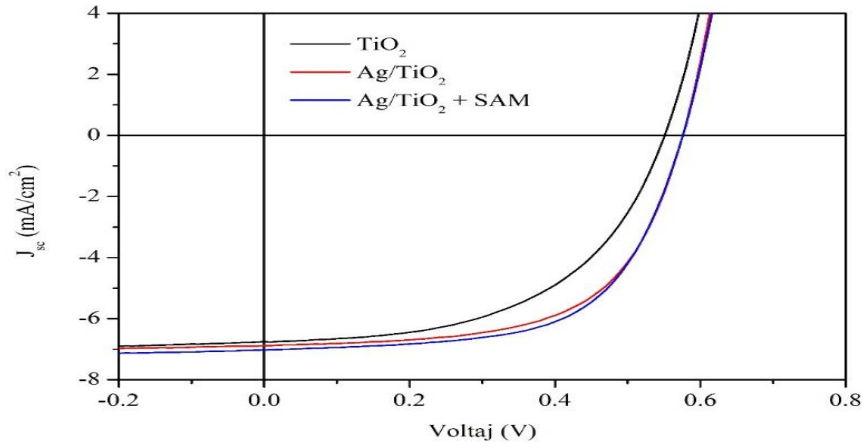
B. GÜNEŞ HÜCRELERİN PERFORMANS SONUÇLARI

Şekil 12'de yapılan aygıtların akım yoğunluğu-gerilim grafikleri verilmiştir. Ölçümler 100 mW/cm², A.M 1,5 G ve oda sıcaklığı koşullarında gerçekleştirilmiş olup elde edilen elektriksel parametreler Tablo 1'de verilmiştir. Elektron taşıyıcı tabaka olarak sadece TiO₂ kullanıldığında akım yoğunluğu 6,76 mA/cm² iken TiO₂'e Ag np katkılı olduğu zaman bu değer 6,89 mA/cm²'ye çıkmıştır. Bu artış [14-17] numaralı literatürlerde verildiği gibi elde edilen Ag np'lerin yüzey plazmonik etkisi göstermesinden dolayı, ışığın yapı içerisinde Ag nanopartiküllerin etkisi ile çoklu saçılmalara uğraması neticesi daha fazla eksiton yaratılmasından kaynaklanmaktadır. Ag katkılı TiO₂ yüzeyinin CT23 kodlu kendiliğinden organize olan tek tabaka molekülü ile modifiye edilmesi ile akım yoğunluğu daha da artmış ve 7,03 mA/cm² değerine ulaşmıştır. Bunun nedeni olarak ise benzoik asit türevli kendiliğinden organize olan tek tabaka molekül yapısının TiO₂ yüzeyindeki kusurları azaltması ve yüzey etkin iş fonksiyon değerinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Burada CT23 molekülünde bulunan trifenil amin grubu elektron verici bir grup olup, karboksilik asit grubu ise trifenil amin'e göre elektron çekici grup olarak yer almaktadır. Molekü boyunca dipol moment karboksilik asitten (kısmi negatif) trifenil amin (kısmi pozitif) grubuna doğru oluşmakta ve arayüzeydeki dipol moment TiO₂ yüzeyinden dışarıya doğru yönelmektedir. Buradaki dipol momentin yönü PCBM ile TiO₂ arasındaki potansiyel bariyerin azalmasında doğrudan etkisi olmaktadır. Akseptör olarak tasarlanan bir tek tabaka kendiliğinden organize olan molekül yapısında ise dipol momentin yönü TiO₂ yüzeyine doğru oluşarak ve arayüzeydeki potansiyel bariyerin yükselmesine neden olacaktır ve bu nedenle güneş hücresinin performansında düşmeler gözlenecektir. Ayrıca katkılama ve yüzey modifikasyon

işlemlerinin açık devre gerilimini arttırdığı, seri direnci azaltıp paralel direnci arttırdığı ve dolayısıyla doluluk faktörünün arttığı belirlenmiştir.

Tablo 1. Yapılan aygıtların elektriksel parametreleri

Numune	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	R_{seri} (k Ω .cm ²)	$R_{paralel}$ (k Ω .cm ²)	η (%)
TiO ₂	6,76	550	52,9	16	919	2,25
% 1,2 Ag/TiO ₂	6,89	580	60	14	1216	2,74
% 1,2 Ag/TiO ₂ + CT23	7,03	580	60,9	14	1261	2,84



Şekil 12. Aygıtların aydınlık altında I-V grafikleri

IV. SONUÇ

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ ve poliol yöntemi ile sentezlenen Ag np'lerin başarılı bir şekilde sentezlendiği XRD desenlerinden görülmüştür. UV-Vis ölçümleri incelendiğinde TiO₂'in uygun geçirgenliğe sahip olduğu ve Ag np'lerin plazmonik rezonans pikinin yaklaşık 425 nm dalga boyunda olduğu belirlenmiştir. Temas açısı ölçümleri incelendiğinde ise Ag ile katkılamanın ve CT23 molekülü ile yüzeyi modifiye etmenin TiO₂'in yüzey enerjisini değiştirdiği açık bir şekilde görülmektedir. FESEM görüntülerinde TiO₂ tanecik boyutunun yaklaşık 10 nm civarında olduğu, Ag np'lerin küresel bir şekilde sentezlenebildiği ve Ag np'lerin TiO₂ yüzeyinde homojen bir şekilde kaplandığı belirlenmiştir. Hücrelerin güneş simülatörü altında belirlenen elektriksel parametreleri incelendiğinde ise Ag np'lerin beklenildiği üzere plazmonik etkileri sayesinde akım yoğunluğunu ve dolayısıyla verimi arttırdığı belirlenmiştir. Ayrıca modifikasyon işleminin açık devre gerilimini arttırdığı, seri direnci azaltıp paralel direnci arttırdığı ve dolayısıyla doluluk faktörünün arttığı belirlenmiştir.

V. KAYNAKLAR

- [1] Y. He, Z. Li, J. Li, X. Zhang, C. Liu, H. Li, L. Shen, W. Guo ve S. Ruan, "The role of Au nanorods highly efficient inverted low band gap polymer solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105 no. 223305, pp. 1-5, 2014.
- [2] S. Lattante "Electron and Hole Transport Layers: Their Use in Inverted Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells," *Electronics*, vol. 3, no. 1, pp. 132-164, 2014.
- [3] R. Po, C. Carbonera, A. Bernardi ve N. Camaioni, "The role of buffer layers in polymer solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 2, pp. 285-310, 2011.
- [4] K. Yuan, L. Chen ve Y. Chen, "In situ photo catalytically heterostructured ZnO-Ag nanoparticle composites as effective cathode – modifying layers for air-processed polymer solar cells," *Chem. - Eur. J.*, vol. 21, no. 33, pp. 11899–11906, 2015.
- [5] S. Liu, F. Meng, W. Xie, Z. Zhang, L. Shen, C. Liu, Y. He, W. Guo ve S. Ruan, "Performance improvement of inverted polymer solar cells by dopin Au nanoparticles into TiO₂ cathode buffer layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 233303, pp. 1-4, 2013.
- [6] W. S. Chung, H. Lee, W. Lee, M. J. Ko, N. G. Park, B. K. Ju ve K. Kim, "Solution processed polymer tandem cell utilizing organic layer coated nano-crystalline TiO₂ as interlayer," *Org. Electron.*, vol. 11, no. 4, pp. 521-528, 2010.
- [7] C. Waldauf, M. Morana, P. Denk, P. Schilinsky, K. Coakley, S. A. Choulis ve C. J. Brabec, "Highly efficient inverted organic photovoltaics using solution based titanium oxide as electron selective contact," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 233517, pp. 1-3, 2006.
- [8] S. H. Chen, S. H. Chan, Y. T. Lin ve M. C. Wu, "Enhanced power conversion efficiency of perovskite solar cells based mesoscopic Ag-doped TiO₂ electron transport layer," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 469, pp. 18-26, 2019.
- [9] P. Lv, S. C. Chen ve F. Huang, "Controllable phase transformation of titanium dioxide for the high performance polymer solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 192, pp. 88–93, 2019.
- [10] J. Xiong, B. Yang, C. Zhou, J. Yang, H. Duan, W. Huang, X. Zhang, X. Xia, L. Zhang, H. Huang ve Y. Gao, "Enhanced efficiency and stability of polymer solar cells with TiO₂ nanoparticles buffer layer," *Org. Electron.*, vol. 15, no. 4, pp. 835-843, 2014.

- [11] C. Tozlu, A. Mutlu, M. Can, A. K. Havare, Ş. Demiş ve S. İçli, "Effect of TiO₂ modification with amino-based self-assembled monolayer on inverted organic solar cell," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 422, pp. 1129-1138, 2017.
- [12] S. Mo ve W. Y. Ching, "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite," *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 19, pp. 13023-13032, 1995.
- [13] Z. Lin, C. Jiang, C. Zhu ve J. Zhang, "Development of inverted organic solar cells with TiO₂ interface layer by using low-temperature atomic layer deposition," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 3, pp. 713-718, 2013.
- [14] H. L. Gao, X. W. Zhang, Z. G. Yin, S. G. Zhang, J. H. Meng ve X. Liu, "Efficiency enhancement of polymer solar cell by localized surface plasmon of Au nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 163102, pp. 1-6, 2013.
- [15] M. F. Xu, X. Z. Zhu, X. B. Shi, J. Liang, Y. Jin, Z. K. Wang ve L. S. Liao, "Plasmon resonance enhanced optical absorption in inverted polymer/fullerene solar cells with metal nanoparticle-doped solution-processable TiO₂ layer," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 8, pp. 2935-2942, 2013.
- [16] S. Li, X. Zhu, B. Wang, Y. Qiao, W. Liu, H. Yang, N. Liu, M. Chen, H. Lu ve Y. Yang, "Influence of Ag Nanoparticles with Different Sizes and Concentrations Embedded in a TiO₂ Compact Layer on the Conversion Efficiency of Perovskite Solar Cells," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, no. 210, pp. 1-11, 2018.
- [17] S. Woo, J. H. Jeong, H. K. Lyu, Y. S. Han ve Y. Kim, "In situ-prepared composite materials of PEDOT:PSS buffer layer-metal nanoparticles and their application to organic solar cells," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 641, pp. 1-6, 2012.
- [18] T. Zhao, R. Sun, S. Yu, Z. Zhang, L. Zhou, H. Huang ve R. Du, "Size-controlled preparation of silver nanoparticles by a modified polyol method," *Colloids Surf., A*, vol. 366, no. 1-3, pp. 197-202, 2010.
- [19] H. L. Yip, S. K. Hau, N. S. Baek, H. Ma ve A. K. Y. Jen, "Polymer Solar Cells That Use Self-Assembled-Monolayer-Modified ZnO/Metals as Cathodes," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 12, pp. 2376-2382, 2008.
- [20] Y. E. Ha, M. Y. Jo, J. Park, Y. C. Kang, S. I. Yoo ve J. H. Kim, "Inverted Type Polymer Solar Cells with Self Assembled Monolayer Treated ZnO," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 6, pp. 2646-2652, 2013.

[21] S. I. Yoo, T. T. Do, Y. E. Ha, M. Y. Jo, J. Park, Y. C. Kang ve J. H. Kim, "Effect of Self-Assembled Monolayer Treated ZnO on the Photovoltaic Properties of Inverted Polymer Solar Cells", *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 35, no. 2, pp. 569-574, 2014.

[22] P. Docampo, J. M. Ball, M. Darwich, G. E. Eperon ve H. J. Snaith, "Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates," *Nat. Commun.*, vol. 4, no. 2761, pp. 1-6, 2013.

[23] A. Mutlu, M. Can ve C. Tozlu, "Performance improvement of organic solar cell via incorporation of donor type self-assembled interfacial monolayer", *Thin Solid Films*, vol. 685, pp. 88-96, 2019.