



T.C.

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**FOTOVOLTAİK UYGULAMALAR İÇİN CZTS TABAKALARIN
ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE
BÜYÜTÜLMESİ VE OPTİMİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

İBRAHİM GÜNEŞ

Tez Danışmanı

PROF. DR. VİLDAN BİLGİN

İkinci Tez Danışmanı

DR. ÖĞR. ÜYESİ EMRAH SARICA

ÇANAKKALE – 2022



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

**FOTOVOLTAİK UYGULAMALAR İÇİN CZTS TABAKALARIN
ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE
BÜYÜTÜLMESİ VE OPTİMİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

İBRAHİM GÜNEŞ

Tez Danışmanı

PROF. DR. VİLDAN BİLGİN

İkinci Tez Danışmanı

DR. ÖĞR. ÜYESİ EMRAH SARICA

Bu çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı kurumu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: FDK-2019-3031

ÇANAKKALE – 2022



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



İbrahim GÜNEŞ tarafından Prof. Dr. Vildan BİLGİN yönetiminde ve Dr. Öğr. Üyesi Emrah SARICA ikinci danışmanlığında hazırlanan ve **26/12/2022** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Fotovoltaik Uygulamalar İçin CZTS Tabakaların Ultrasonik Sprey Piroлиз Yöntemi ile Büyütülmesi ve Optimizasyonu**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı**’nda **DOKTORA TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Prof. Dr. Vildan BİLGİN

(Danışman)

Prof. Dr. İdris AKYÜZ

Prof. Dr. Kadir ERTÜRK

Prof. Dr. Kıvanç SEL

Prof. Dr. Ayşe KÜÇÜKARSLAN

Tez No : 10512850

Tez Savunma Tarihi : 26/12/2022

.....

Doç. Dr. Yener PAZARCIK
Enstitü Müdürü

.../.../20...

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

İbrahim GÜNEŞ

26/12/2022

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesi sürecinde sorunlara yaklaşımı, gösterdiği ilgi, hoşgörü ile yaşadığı tecrübe ve değerli bilgi birikimini benden esirgemeyerek akademik-sosyal gelişimime katkı sağlayan, kendisini tanımaktan ve çalışmaktan onur duyduğum saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Vildan BİLGİN'e en samimi teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte çalışmanın her anını planlamaya yardımcı olan, değerli bilgi birikimi ve bilimsel bakış açısıyla bana yol göstererek gelişimime katkı sağlayan Başkent Üniversitesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği öğretim üyesi saygı değer ikinci danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Emrah SARICA'ya en samimi teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma sürecinde laboratuvar imkanlarını kullanmama izin veren ve ölçümler için değerli vakitlerini ayıran, deneysel süreçler ve analizler aşamasında verimli tartışmaları ile her anımda yanımda olan ve kendisini tanımaktan onur duyduğum Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi değerli hocam Prof. Dr. İdris AKYÜZ'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca ve bu çalışma sürecinde ilgisi ve özverili katkısı ile değerli bilgi birikimini ve yaşadığı deneyimleri benimle paylaşarak her anlamda gelişimime katkı sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Kıvanç SEL'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

XPS, optik ve Raman ölçümlerinin alınmasında laboratuvar imkanlarını kullanmama izin veren ve ölçümler için değerli vakitlerini ayıran Atatürk Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Emre GÜR'e, Uludağ Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ'e ve Namık Kemal Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Sayın Dr. Öğr. Üyesi Makbule TERLEMEZOĞLU'na ve ayrıca bu süreç içerisinde ihtiyacım olduğunda yardımlarını esirgemeyen Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi değerli hocam Prof. Dr. Ayşe KÜÇÜKARSLAN'a teşekkür ederim.

Bu süreçte, her türlü anımda yanımda bulunan ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Marelli Mako Turkey Elektrik San. ve Tic. A.Ş. Optik Tasarım Mühendisi değerli arkadaşım Dr. Erhan TİRYAKİ'ye teşekkür ederim.

Değerli vakitlerinden çaldığım, gösterdiği ilgi, sabır ve hoşgörü ile her zaman desteğini hissettiğim ve şüphesiz tüm zorlukları benimle birlikte göğüsleyen kıymetli eşim Gözde GÜNEŞ'e sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Gösterdikleri sabır ve fedakarlıklar ile benim bugünlere gelmeme sağladıkları katkılardan dolayı şüphesiz en büyük emek ve katkıya sahip olan, yaşamımın her kademesinde beni destekleyen, sahip olduğum ailenin bireyi olmaktan her zaman gurur duyduğum çok değerli ailem; babaannem Ayşe GÜNEŞ'e, dedem Sadık GÜNEŞ'e, annem Feride GÜNEŞ'e, babam Halil GÜNEŞ'e, ablam ve eşi Ayşe ve Selamet ÜNAL'a, abilerim ve eşleri Songül ve Murat GÜNEŞ ile Şefika ve Kemal GÜNEŞ'e, varlıkları ile motivasyon kaynaklarım yeğenlerime ve eşimin ailesine sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı benim bu günlere gelmemi her zaman arzu eden, kayıpları ile bizlerde derin üzüntüye yol açan babaannem Ayşe GÜNEŞ'e ve başta Elif'imiz olmak üzere emanetleri ile sonsuz saygı ve rahmetle anacağımız ablam Songül ER GÜNEŞ'e adıyorum.

Ayrıca bu tez çalışmasının gerçekleşmesi için sağlanan destekler için FDK-2019-3031 no'lu proje nezdinde Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

İbrahim GÜNEŞ
Çanakkale, Aralık 2022

ÖZET

FOTOVOLTAİK UYGULAMALAR İÇİN CZTS TABAKALARIN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLMESİ VE OPTİMİZASYONU

İbrahim GÜNEŞ

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Vildan BİLGİN

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Emrah SARICA

26/12/2022, 159

CZTS ince filmlerinin fotovoltaik aygıt performansını iyileştirmek için kristal yapısının, olası ikincil faz oluşumunun, kusurların ve Cu/Zn katyon düzensizliği etkilerinin daha iyi anlaşılması gerekir. Bu doğrultuda, stokiometrik olmayan (Cu-fakir ve Zn-Zengin) bir püskürtme çözeltisi farklı alttaş sıcaklıklarında (350 °C, 400 °C, 450 °C ve 500 °C) cam alttaşlar üzerine püskürtülerek kesterit CZTS ince filmleri elde edilmiştir. Sonrasında ise elde edilen CZTS ince filmlerinin opto-elektriksel özelliklerinin yanı sıra ikincil fazlar ve Cu/Zn katyon düzensizliği gibi yapısal homojensizlikler üzerine alttaş sıcaklığının etkisi deneysel olarak incelenmiştir.

XRD ve Raman spektroskopisi analizleri ile çöktürülen ince filmlerin yapısal özellikleri araştırıldı. Raman spektrumlarına uygulanan Lorentzyen ters evrişimi ile 14 Raman titreşim modu tespit edildi. Ayrıca, bu modlara ait fazlardan CZTS'nin düzenli-kesterit fazı ile düzensiz-kesterit fazının birlikte kristalleştiği tespit edildi. XPS analizleri ile CZTS bileşimini oluşturan elementlerin oksidasyon durumları belirlendi. EDS verileri stokiometri-dışı model çerçevesinde değerlendirilerek baskın nokta kusurları tartışıldı. SEM ve AFM görüntüleri ile ince filmlere ait yüzey morfolojileri araştırıldı. Optik analizler çerçevesinde, bant aralıkları ve Urbach enerjilerinin alttaş sıcaklığındaki artışla düştüğü görüldü. Elektriksel analizler neticesinde tüm filmlerin p-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğu ve elektriksel özdirenç değerlerinin 2.93×10^1 - 8.01×10^1 Ω cm aralığında değiştiği tespit edildi.

Bu tez çalışması, yüksek verimlilikli fotovoltaik uygulamalar için CZTS ince filmlerin fiziksel özelliklerinin alttaş sıcaklığına bağlı değişiminin yeni bir detaylı tartışmasını sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Stokiyometrik Olmayan CZTS İnce Filmler, Soğurucu Tabaka, Cu/Zn Katyon Düzensizliği, İkincil Fazlar, Ultrasonik Sprey Piroлиз, Fotovoltaik Uygulamalar



ABSTRACT

GROWTH AND OPTIMIZATION OF CZTS LAYERS BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS METHOD FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS

Ibrahim GUNES

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Doctoral Dissertation in Physics Science

Advisor: Prof. Dr. Vildan BILGIN

Co-Advisor: Asst. Prof. Emrah SARICA

26/12/2022, 159

To improve the photovoltaic device performance of CZTS thin films, a better understanding of the crystal structure, possible secondary phase formation, defects, and Cu/Zn cation disorder effects is required. Accordingly, a non-stoichiometric (Cu-poor and Zn-rich) precursor solution was sprayed onto glass substrates at different substrate temperatures (350 °C, 400 °C, 450 °C, and 500 °C) to produce kesterite CZTS thin films. Afterward, the effect of substrate temperature on structural inhomogeneities such as secondary phases and Cu/Zn cation disorder as well as optic and electrical properties of the obtained CZTS thin films were investigated, experimentally.

The structural properties of all deposited thin films were investigated by XRD and Raman spectroscopy analyzes. By applying Lorentzian deconvolution applied to the Raman spectra, 14 Raman vibrational modes were detected. In addition, it was determined that the ordered-kesterite phase of CZTS and the disordered-kesterite phase co-crystallized from the phases related to these modes. The oxidation states of the elements that make up the CZTS compounds were determined by XPS analysis. The dominant point defects were discussed based on EDS data within the framework of the non-stoichiometric model. Surface morphologies of thin films were investigated by SEM and AFM images. In the framework of the optical analysis, it was determined that the band gaps and Urbach energies decreased with the increase in the substrate temperature. As a result of the electrical analyzes, it was

determined that all the films have p-type electrical conductivity and that their electrical resistivity values varied between $2.93 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ and $8.01 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$.

This thesis work provides a new detailed discussion on the temperature-dependent variations in the physical properties of CZTS thin films for high efficiency photovoltaic applications.

Keywords: Non-stoichiometric CZTS thin films, Absorber Layer, Cu/Zn Cation Disorder, Secondary Phases, Ultrasonic Spray Pyrolysis, Photovoltaic Applications



İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
JÜRİ ONAY SAYFASI	i
ETİK BEYAN	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR	xiii
TABLolar DİZİNİ	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvii
BİRİNCİ BÖLÜM	
GİRİŞ	
	1
1.1. Güneş Enerjisi	2
1.2. Fotovoltaik Güneş Hücreleri	4
1.2.1. Yarıiletkenler	5
1.2.2. Güneş Hücresi Çalışma Prensibi	7
1.2.3. Güneş Hücresi Karakteristik Parametreleri	10
Kısa Devre Akımı	12
Açık Devre Gerilimi	13
Dolum Faktörü	14
Dönüşüm Verimliliği	15
1.2.4. Güneş Hücresi Eşdeğer Devresi	16

Seri Direnç	16
Şönt Direnç	17
1.3. İnce Film Güneş Hücreleri	19
1.4. CZTS İnce Film Güneş Hücresi Malzemesinin Özellikleri	21
1.4.1. CZTS Kristal Yapısı	24
1.4.2. CZTS Safsızlıkları	26
İkincil Fazlar	26
Nokta Kusurlar ve Kusur-Kompleksler	31
1.4.3. CZTS Güneş Hücresi Yapısı	36
1.4.4. CZTS Çöktürme Süreçleri	38
İKİNCİ BÖLÜM	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	
2.1. CZTS İnce Filmleri Üzerine Yapılan Önceki Çalışmalar	41
ÜÇÜNCÜ BÖLÜM	
MATERYALVE YÖNTEM	
3.1. Sprey Piroliz Tekniği	52
3.1.1. Sprey Piroliz Tekniği ile Film Çöktürme Süreçleri	54
3.1.2. Sprey Piroliz Tekniğinde Deneysel Parametreler	59
3.2. Filmlerin Yapısal Özelliklerin Karakterizasyonu	60
3.2.1 X-ışınları ile Yapısal Analiz	61
X-ışınlarının Oluşumu	61
Bragg Kırınım Yasası	63
X-ışını Kırınım Difraktometresi	64

3.2.2. Raman Spektroskopisi	68
3.3. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi	70
3.4. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi	72
3.5. Filmlerin Morfolojik Karakterizasyonu	73
3.5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu	73
3.5.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu.....	76
3.6. Filmlerin Optik Karakterizasyonu	78
3.6.1. UV-Vis Spektrofotometresi	79
3.6.2. Yarıiletkenlerde Soğurma Süreçleri	83
3.7. Filmlerin Elektriksel Karakterizasyonu	86
3.7.1. Metal Kontak İşlemi	90
3.7.2. Sıcak Uç Tekniği	91
3.7.3. İki Uç Elektriksel Ölçüm Tekniği	92
3.8. Filmlerin Çöktürülmesi ve Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar	93

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM ARAŞTIRMA BULGULARI

95

4.1. CZTS İnce Filmlerinin Deneysel Süreçleri	95
4.1.1. Alttaş Temizliği	95
4.1.2. Çözeltilerin Hazırlanması	95
4.1.3. İnce Filmlerin Ultrasonik Sprey Piroliz Tekniği ile Çöktürülmesi	96
4.2. CZTS İnce Filmlerinin Analizleri	98
4.2.1. CZTS İnce Filmlerinin Yapısal Analizi	98
X-ışını Kırınım Difraktometresi Analizi	98
Raman Spektroskopisi Analizi	104

4.2.2. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi Analizi	114
4.2.3. CZTS İnce Filmlerinin Elementel Analizi	120
4.2.4. CZTS İnce Filmlerinin Morfolojik Analizi	123
SEM Görüntüleri	124
AFM Görüntüleri	126
4.2.5. CZTS İnce Filmlerinin Optik Analizi	128
4.2.6. CZTS İnce Filmlerinin Elektriksel Analizi	132
BEŞİNCİ BÖLÜM	
SONUÇ ve ÖNERİLER	
5.1. Sonuçlar	136
5.2. Öneriler	142
KAYNAKÇA	144

SİMGELER VE KISALTMALAR

A	Güneş hücresinin aydınlatılan yüzey alanı
AM	Hava kütlesi
D_n	Elektron difüzyon sabiti
D_p	Hol difüzyon sabiti
E_c	İletim bandının en alt seviyesi
E_g	Enerji bant aralığı
E_v	Değerlik bandının en üst seviyesi
$e-h$	Elektron-hol çifti
FF	Dolum faktörü
G	Foto-oluşum hızı
h	Planck sabiti
I_D	Diyot boyunca akan akım
I_s	Doyum akımı
I_{SC}	Kısa devre akımı
N_A	Akseptör konsantrasyonu
N_C	İletim bandındaki elektronların etkin durum yoğunluğu
N_D	Donör konsantrasyonu
N_V	Değerlik bandındaki hollerin etkin durum yoğunluğu
η	Güç dönüşüm verimliliği
V_{OC}	Açık devre gerilimi
P_m	Maksimum güç noktası
P_{ph}	Gelen güneş ışınımının gücü
R_S	Parazitik seri direnç
R_{SH}	Paralel/şönt direnç
q	Elementel yük
τ_n	Azınlık taşıyıcı elektron ömrü
τ_p	Azınlık taşıyıcı hol ömrü
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
$CdTe$	Kadmiyum tellür
$CIGS$	Bakır indiyum galyum diselenid

<i>c-Si</i>	Kristal silisyum
<i>CZTS</i>	Bakır çinko kalay tetrasülfid
<i>DS-KS</i>	Düzensiz kesterit
<i>EDS</i>	Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
<i>KS</i>	Kesterit
<i>PMCA</i>	Primitif katkılı Cu-Au
<i>SEM</i>	Taramalı elektron mikroskobu
<i>ST</i>	Stanit
<i>USP</i>	Ultrasonik sprej piroliz
<i>XPS</i>	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
<i>XRD</i>	X-ışını kırınımı

TABLolar DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	CZTS fazı ve olası ikili/üçlü fazların şiddetli Raman modlarının pik konumları	30
Tablo 2	Kesterit tipi CZTS için stokiyometri-dışı türlere genel bakış	36
Tablo 3	CZTS ince filmlerini çöktürmek için kullanılan kimyasal tuz kaynakların listesi ve bazı özellikleri	96
Tablo 4	CZTS ince filmlerinin çöktürme parametreleri	98
Tablo 5	CZTS ince filmlerinin kırınım açıları (2θ), Miller indisleri (hkl), yapılanma katsayısı (TC), düzlemler arası mesafe (d), yarı pik genişliği ($FWHM$), Scherrer bağıntısına göre kristalit büyüklüğü (D), W-H metodu ile kristalit büyüklüğü (D) ve örgü-gerinimi (ϵ) değerleri	100
Tablo 6	CZTS ince filmlerinin düzlemler arası mesafe (d), örgü parametrelerinin (a ve c) deneysel ve referans değerleri ile tetragonal distorsiyon ($c/2a$) değerleri	101
Tablo 7	Lorentzyen eğrileriyle çözümlenen Raman spektrumlarının ters evrişim piklerine karşılık gelen değerleri ile olası ait oldukları yapı ve modları	111
Tablo 8	CZTS ince filmlerinin DS-KS pik şiddetinin ve ikincil faz pik şiddetlerinin ayrı ayrı CZTS'nin ana A modu 337 cm^{-1} pik şiddetine göre hesaplanan düzensizlik oranları; 329 cm^{-1} için I_{329}/I_{337} (DS-KS CZTS), 292 cm^{-1} için I_{292}/I_{337} (S1→ monoklinik CTS), 312 cm^{-1} için I_{312}/I_{337} (S2→ hekzagonal SnS_2), 321 cm^{-1} için I_{321}/I_{337} (S3→ ortorombik Cu_3SnS_4), 346 cm^{-1} için I_{346}/I_{337} (S4→ kübik ZnS) ve 356 cm^{-1} için I_{356}/I_{337} (S5→ kübik CTS)	113
Tablo 9	CZTS ince filmlerine ait Cu 2p, Zn 2p, Sn 3d ve S 2p bantlarının yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarının Gauss pik yerleştirme fonksiyonu ile çözümlenmesinden hesaplanan bağlanma enerjisi ve pik ayrılma (Δ) değerleri	120

Tablo 10	CZTS ince filmlerinin EDS spektrumlarından elde edilen elementel bileşim değerlerine bağlı hesaplanan nispi bileşim oranları	122
Tablo 11	CZTS ince filmlerinin soğurma katsayısı (α , 400-800 aralığında), optik bant aralığı (E_g) ve Urbach enerji (E_U) değerleri	132
Tablo 12	CZTS ince filmlerinin yüzeylerine yapılan metal kontakların uzunlukları (l), kontaklar arası mesafeleri (L) ve CZTS ince filmlerinin elektriksel özdirenç (ρ) ve elektriksel iletkenlik (σ) değerleri	135



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Atmosferin dışında ve içinde güneş spektrumu.	2
Şekil 2	(a) Termal dengede p-n eklemının şematik gösterimi (b) Termal dengede ışık altında bir p-n eklemінде taşıyıcı oluşumu.	9
Şekil 3	İdeal bir p-n eklem güneş hücresinin aydınlık altında elektriksel eşdeğer devresi.	11
Şekil 4	Aydınlık ve karanlık altında bir p-n eklem güneş hücresinin akım-gerilim karakteristiği.	12
Şekil 5	Gerçek bir p-n eklem güneş hücresinin elektriksel eşdeğer devresi.	16
Şekil 6	Aydınlık altında R_S direncinin I-V eğrisi üzerine etkisinin değişimi.	17
Şekil 7	Aydınlık altında R_{SH} direncinin I-V eğrisi üzerine etkisinin değişimi.	18
Şekil 8	Aydınlık altında artan R_S ve azalan R_{SH} dirençlerinin I-V eğrileri üzerine etkisinin değişimi.	18
Şekil 9	NREL tarafından yayınlanan farklı güneş hücrelerine ait verimlilik çizelgesi.	21
Şekil 10	II-VI ana bileşiğinden başlayarak CZTS bileşiğini türetmek için ikili, üçlü ve dördü yarıiletkenler arasındaki ilişki.	24
Şekil 11	CZTS olası kristal yapıları (a) Kesterit (b) Stanit (c) Düzensiz Kesterit (d) PMCA (e) Sphalerite (Zinc Blende).	25
Şekil 12	Cu-Zn düzlemlerinde düzenli kesterit ve düzensiz kesterit yapıları için Cu ve Zn katyonlarının dağılımı.	26
Şekil 13	Kesterit Cu_2ZnSnS_4 , monoklinik Cu_2SnS_3 ve kübik ZnS fazlarına ait kırınım desenleri.	30

	CZTS bant aralığındaki kusurların iyonizasyon durumları.	
Şekil 14	Kırmızı ve mavi çizgiler, parantez içinde etiketlenmiş ilk ve son yük durumları verilen sırasıyla akseptör seviyeleri ve donör seviyelerini temsil eder.	32
Şekil 15	CZTS içindeki farklı kusur komplekslerinin neden olduğu hesaplanan değerlik bandı (kırmızı çizgiler) ve iletim bandı (mavi çizgiler) kaymaları.	34
Şekil 16	CZTS için (a) katyon oranı grafiğindeki ve (b) üçlü faz diyagramındaki stokiometri-dışı türlere genel bakış.	35
Şekil 17	Tipik bir güneş hücre yapısının kesit görüntüsü.	37
Şekil 18	Ultrasonik sprej piroliz sisteminin şematik gösterimi (1) ısıtıcı plaka, (2) termoçift, (3) sıcaklık kontrol cihazı, (4) ultrasonik atomizer, (5) ultrasonik jeneratör, (6) akış hız ölçer, (7) manyetik karıştırıcı ve püskürtme çözelti kabı, (8) kompresör, (9) basınç regülatörü.	54
Şekil 19	Damlacıkların atomizer ile alttaş arasında (a) artan alttaş sıcaklığına (b) azalan damlacık boyutuna göre taşınım süreçlerinin gösterimi.	58
Şekil 20	(a) Bir sürekli spektrum için anot ve katot arasına uygulanan gerilime bağlı dalgaboyu-şiddet değişimi (b) Hızlandırılan elektronlarla bombardıman yapılan bakır anodunun emisyon spektrumu (K serisi, $K_{\alpha 2}$ ve daha şiddetli $K_{\alpha 1}$ ile daha zayıf K_{β} geçişlerinden oluşmaktadır) (c) Bir hedef metal atomunun enerji seviyelerinde K_{α} , K_{β} ve L_{α} elektronik geçişleri (oklar emisyon sürecini ifade etmektedir).	63
Şekil 21	Kristalin atomik düzlemlerinden x-ışınlarının yansıması ile ilgili Bragg yasasının geometrik gösterimi.	64
Şekil 22	Tipik bir x-ışını kırınım difraktometresinin şematik gösterimi.	65
Şekil 23	Raman spektroskopisinde (a) ışığın moleküller tarafından	69

	saçılması, (b) saçılan ışığın kayma oranına göre enerji dağılımı, (c) saçılma mekanizmalarının enerji seviyesi diyagramı.	
Şekil 24	(a) XPS tekniğinde elektronik süreçlerin şematik gösterimi. (b) Tipik bir XPS tekniğinin şematik gösterimi.	71
Şekil 25	Şekil 25. Karakteristik x-ışınlarının oluşumu ve algılama.	72
Şekil 26	Tipik bir SEM tekniğinin şematik gösterimi.	75
Şekil 27	Tipik bir AFM tekniğinin şematik gösterimi.	77
Şekil 28	Çift ışınlı bir UV-Vis spektrofotometresinin şematik gösterimi.	79
Şekil 29	Sıcak uç tekniğinin şematik gösterimi.	91
Şekil 30	İki uç elektriksel ölçüm tekniğinin şematik gösterimi.	93
Şekil 31	CZTS ince filmlerine ait XRD desenleri.	99
Şekil 32	CZTS ince filmlerinin örgü parametreleri (a ve c) ile tetragonal distorsiyon parametresinin ($c/2a$) değişimi.	102
Şekil 33	Williamson-Hall grafikleri.	103
Şekil 34	CZTS ince filmlerinin kristalit büyüklüğü (D), yarı pik genişliği ($FWHM$) ve örgü-gerinim (ϵ) değerlerinin değişimi.	104
Şekil 35	CZTS-350, CZTS-400, CZTS-450 ve CZTS-500 ince filmlerine ait Raman spektrumları.	106
Şekil 36	CZTS-350 ince filmine ait Lorentzyen eğrileriyle çözümlenen Raman spektrumunun ters evrişim pik konumları, karşılık gelen değerleri ve pik şiddetleri yardımıyla hesaplanan düzensizlik oranları.	107
Şekil 37	CZTS-400 ince filmine ait Lorentzyen eğrileriyle çözümlenen Raman spektrumunun ters evrişim pik konumları, karşılık gelen değerleri ve pik şiddetleri yardımıyla hesaplanan düzensizlik oranları.	107

Şekil 38	CZTS-450 ince filmine ait Lorentzyen eğrileriyle çözümlenen Raman spektrumunun ters evrişim pik konumları, karşılık gelen değerleri ve pik şiddetleri yardımıyla hesaplanan düzensizlik oranları.	108
Şekil 39	CZTS-500 ince filmine ait Lorentzyen eğrileriyle çözümlenen Raman spektrumunun ters evrişim pik konumları, karşılık gelen değerleri ve pik şiddetleri yardımıyla hesaplanan düzensizlik oranları.	108
Şekil 40	CZTS filmlerine ait I_{329}/I_{337} düzensizlik oranı ile 337 cm^{-1} 'e karşılık gelen ters evrişimlerin yarı pik genişlik değerleri.	112
Şekil 41	(a) CZTS-350, (b) CZTS-400, (c) CZTS-450 ve (d) CZTS-500 ince filmlerine ait XPS genel yüzey spektrumları.	115
Şekil 42	CZTS ince filmlerinin Gauss pik yerleştirme fonksiyonu ile çözümlenen (a) CZTS-350, (b) CZTS-400, (c) CZTS-450 ve (d) CZTS-500 filmlerine ait C 1s bandının yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları ile ters evrişim pikleri.	115
Şekil 43	CZTS ince filmlerinin (a) Cu 2p, (b) Zn 2p, (c) Sn 3d ve (d) S 2p bantlarının yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.	116
Şekil 44	CZTS ince filmlerinin Gauss pik yerleştirme fonksiyonu ile çözümlenen (a) CZTS-350, (b) CZTS-400, (c) CZTS-450 ve (d) CZTS-500 filmlerine ait Cu 2p bandının yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarının ters evrişim pik konumları ve bağlanma enerjileri.	118
Şekil 45	CZTS ince filmlerinin Gauss pik yerleştirme fonksiyonu ile çözümlenen (a) CZTS-350, (b) CZTS-400, (c) CZTS-450 ve (d) CZTS-500 filmlerine ait Zn 2p bandının yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarının ters evrişim pik konumları ve bağlanma enerjileri.	118
Şekil 46	CZTS ince filmlerinin Gauss pik yerleştirme fonksiyonu ile çözümlenen (a) CZTS-350, (b) CZTS-400, (c) CZTS-450 ve (d)	119

	CZTS-500 filmlerine ait Sn 3d bandının yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarının ters evrişim pik konumları ve bağlanma enerjileri.	
Şekil 47	CZTS-500 filmlerine ait S 2p bandının yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarının ters evrişim pik konumları ve bağlanma enerjileri.	119
Şekil 48	(a) CZTS-350, (b) CZTS-400, (c) CZTS-450 ve (d) CZTS-500 ince filmlerine ait EDS spektrumları.	121
Şekil 49	(a) CZTS-350, (b) CZTS-400, (c) CZTS-450 ve (d) CZTS-500 ince filmlerine ait x500 büyütmeli yüzey SEM görüntüleri.	124
Şekil 50	(a) CZTS-350, (b) CZTS-400, (c) CZTS-450 ve (d) CZTS-500 ince filmlerine ait kesit SEM görüntüleri.	125
Şekil 51	CZTS ince filmlerinin kalınlık değerlerinin değişimi.	126
Şekil 52	(a) CZTS-350, (b) CZTS-400, (c) CZTS-450 ve (d) CZTS-500 ince filmlerine ait AFM görüntüleri.	127
Şekil 53	CZTS ince filmlerine ait pürüzlülük (R_a) değerlerinin değişimi.	127
Şekil 54	CZTS ince filmlerine ait geçirgenlik spektrumları.	128
Şekil 55	CZTS ince filmlerine ait soğurma spektrumları.	129
Şekil 56	CZTS ince filmlerine ait soğurma katsayısı spektrumları.	129
Şekil 57	CZTS ince filmlerine ait $(\alpha hv)^2 \sim hv$ grafikleri.	130
Şekil 58	(a) CZTS-400, (b) CZTS-450 ve (c) CZTS-500 ince filmlerine ait $\ln(\alpha) \sim hv$ grafikleri.	132
Şekil 59	CZTS ince filmlerine ait I-V eğrileri.	134
Şekil 60	CZTS ince filmlerine ait elektriksel özdirenç değişim grafikleri.	134

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Dünyanın artan nüfusu ve sanayileşmesinin yanı sıra modern teknolojinin insan yaşamına entegrasyonu, dünyada enerji talebinin hızla arttığı açık bir göstergesidir. Enerji talebinin karşılanması noktasında fosil enerji kaynaklarının hem çevreye verdiği zarar hem de tükenebilirliği alternatif enerji kaynaklarına olan ilgiyi ve bilimsel araştırmaların önemini artırmaktadır. Bu nedenle, dünya çapındaki büyük ölçekli yani terawatt (TW) düzeyinde enerji ihtiyacını karşılamak için düşük maliyetli, sürdürülebilir ve çevre dostu enerji kaynakları aramak esastır. Sonsuz enerji kaynağı olarak kabul edilen güneşi kullanan fotovoltaik (PV) teknolojisi, en umut verici çevre dostu enerji kaynaklarından biridir ve araştırmaların odağındadır.

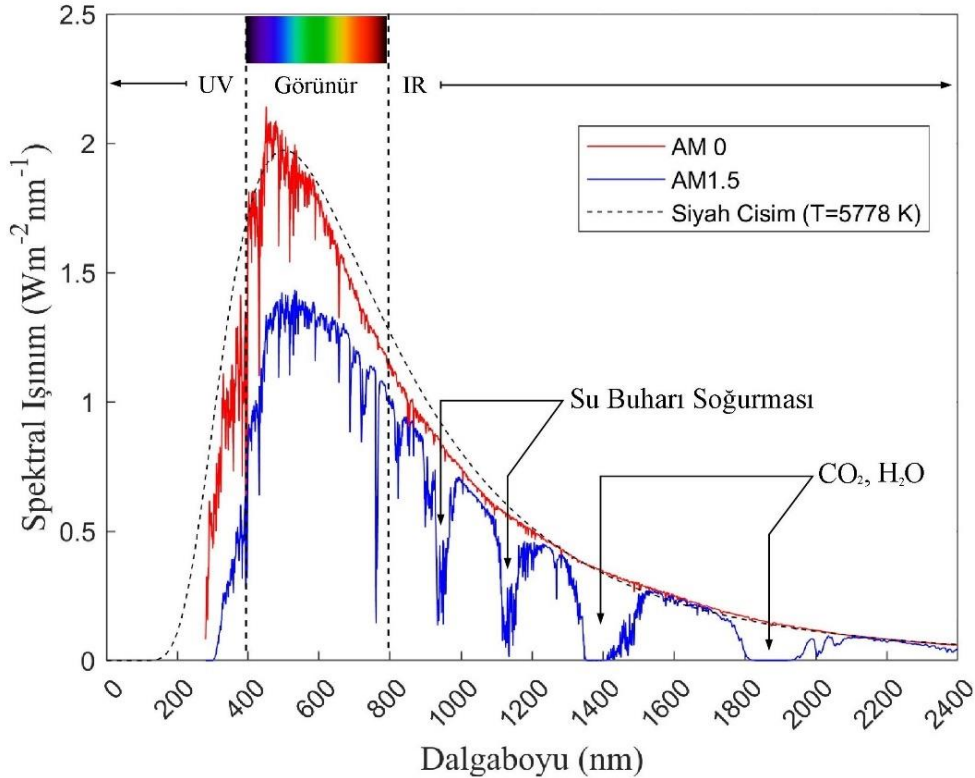
Mevcut PV teknolojisi pazarına büyük ölçüde modül olarak %24.4'lük ve hücre olarak %27.6'lık güç dönüşüm verimliliğine (PCE) sahip kristal silisyum (c-Si) güneş hücreleri hakimdir (Green vd., 2022). Ancak yüksek malzeme tüketimi yani düşük soğurma katsayısı nedeniyle nispeten yüksek kalınlık gerektirmesi ve üretim için yüksek enerji gereksinimi gibi sınırlayıcı özelliklere sahiptir. Bu bağlamda, ince film güneş hücreleri (TFSC'ler), kolay üretim yöntemleri ve yüksek soğurma katsayısına bağlı olarak düşük malzeme gereksinimi nedeniyle düşük maliyet gibi üstün özelliklerinin öne çıktığı PV teknolojisinin önemli bir uygulamasıdır. Diğer yandan, TFSC'lerin güç dönüşüm verimliliği şu anda c-Si güneş hücreleri ile rekabet etmektedir. Son zamanlarda ticari olarak temin edilebilen TFSC'ler olan CdTe ve Cu(In,Ga)(S,Se)₂ (CIGS) güneş hücrelerinin modül (ya da hücre) PCE'leri sırasıyla %19.5 (%22.1) ve %19.2 (%23.3) olarak bildirilmiştir (Green vd., 2022). Bununla birlikte, Cd ve Se elementlerinin toksisitesi, In ve Te elementlerinin doğada görece az bulunurluğu gibi dezavantajlar, araştırmacıları yeni malzemeler bulmaya yöneltmiştir. Bu açıdan TFSC teknolojisinde Cu₂ZnSnS₄ (CZTS), düşük maliyeti, bolluğu ve bileşiklerinin toksik olmaması nedeniyle CdTe ve CIGS soğurucu tabakalara umut verici bir alternatif olarak dikkat çekmiştir.

İlerleyen bölümde, CZTS ince film güneş hücrelerinin avantajları, sınırlılıkları, tez çalışmasının amacı ve önemi gibi çalışmaya hazırlayıcı nitelikte bilgilerin yanı sıra güneş enerjisi, fotovoltaik güneş hücreleri ve TFSC'ler hakkında bilgiler verilmektedir.

1.1. Güneş Enerjisi

Güneşin geçmişten günümüze gezegenimizdeki yaşam için hayati öneme sahip bir kaynak olduğu bilinmektedir. Bilim ve sanayi devrimlerinin gerçekleşmesiyle birlikte, güneşin sonsuz bir enerji kaynağı olduğu anlaşılmıştır.

Güneş, içinde dört hidrojen atomunun her birinin bir helyum atomu halinde eritildiği devasa bir füzyon reaktörüne benzetilebilir. Bu sebeple, güneş çekirdeğinde gerçekleşen füzyon reaksiyonları sonucunda büyük miktarda ısı açığa çıkmaktadır. Güneşin atmosferinde yer alan fotosfer katmanını açığa çıkan ısıyı emerek uzaya elektromanyetik ışınım yayıyor. Planck'ın ışınım yasasına göre, cisimlerin yüzey sıcaklığı ışınımın spektrumunu belirler. Güneşin yüzey sıcaklığı, yaklaşık 5800 K olan fotosfer katmanının sıcaklık değeridir. Şekil 1'de gösterildiği gibi güneş ışınımı spektrumu, yaklaşık 5800 K'da yayılan bir siyah cisim ışınımının spektrumuna çok benzemektedir.



Şekil 1. Atmosferin dışında ve içinde güneş spektrumu (Mertens, 2019).

Güneşin yaydığı elektromanyetik ışınım dünya atmosferine ulaştığında, su (H₂O), oksijen (O₂), karbondioksit (CO₂) ve ozon (O₃) gibi ana soğurmalar dahil olmak üzere atmosferin bazı elementleri ve bileşenleri tarafından bir miktar yansıma, saçılma ve soğurma yaşayacağı için güneş ışınımı spektrumu zayıflar. Şekil 1’de gösterildiği gibi güneş ışınımının spektrumu morötesi bölgeden kızılötesi bölgeye kadar varan geniş bir dalgaboyu aralığındaki elektromanyetik ışınlardan meydana gelmektedir. Bununla birlikte, dünya yüzeyindeki güneş ışınımı spektrumunun, çoğunlukla görünür (400-770 nm) ve kızılötesi (770-4000 nm) bölgeler ile oldukça küçük bir kısmının da yakın morötesi (100-400 nm) bölgede olduğu görülmektedir (Tiong, 2014).

Birim alan başına dünyaya gelen güç miktarı ve güneş ışınımının spektral özellikleri güneş hücrelerinin incelenmesi için önemli parametrelerdir. Güneşten gelen toplam güç yoğunluğunu belirleyen en önemli parametre, güneş ışınımının dünya atmosferi boyunca aldığı yolun uzunluğudur. Bu uzunluk, güneş en tepedeyken (yüzeğe dik) minimumdur. Atmosferin güneş spektrumu ve güç yoğunluğu üzerindeki etkisi, güneş ışınımının atmosfer boyunca izlediği yol uzunluğunun minimum yol uzunluğuna oranı olarak tanımlanan hava kütle (Air Mass, AM) faktörü AM ile modellenir. Güneş ışınımı tepeyle, θ açısı yaptığında hava kütlesi “ $AM=1/\cos\theta$ ” eşitliği ile verilir.

Güneş ışınımı en tepedeyken ($\theta=0$) hava kütlesi birdir ve bu ışınım AM 1 spektrumu olarak tanımlanır. Dünya atmosferinin dışındaki noktada ışınım AM 0 spektrumu ile tanımlanır. Şekil 1’de gösterildiği gibi AM 0 spektrumu ve ~5800 K sıcaklıktaki karacisim spektrumu birbirine çok benzemektedir. Bu spektrum uzaydaki güneş hücrelerinin performansını incelemede tercih edilir. Dünya atmosferinin dışında meydana gelen güç yoğunluğu değeri yaklaşık 1353 Wm^{-2} alınır ve bu değer güneş sabiti olarak bilinmektedir. Dünya yüzeyine gelen güneş ışınımı ($\theta=48.2^\circ$) ise standart spektrum olarak bilinen AM 1.5G (G=küresel) spektrumu ile tanımlanır. Bu tanımlamanın amacı, dünya yüzeyinde farklı enlemlerde çeşitli güneş hücre ölçümleri için bir referans oluşturmaktır. AM 1.5G spektrumu güneş ışınımının doğrudan ve atmosferde saçıldıktan sonra dünya yüzeyine yayılan bileşenlerini içermektedir. Ek olarak, dünyanın yüzeyine doğrudan (saçılma olmaksızın) gelen güneş ışınimleri AM 1.5D (D=direk) spektrumu ile tanımlanır. Güneş ışınımının soğurulması ve saçılması nedeniyle, AM 1.5D ışınımının yoğunluğu, AM 0 ışınımının yoğunluğundan %28 daha düşüktür. Bu nedenle, AM 1.5G spektrumu, AM 1.5D

spektrumdan %10 daha yüksek güç yoğunluğuna sahiptir. Bu hesaplamalar, AM1.5G için güç yoğunluğunu yaklaşık 980 Wm^{-2} verir. Bununla birlikte bu güç yoğunluğu değerleri hem gelen güneş ışınımındaki değişiklikler hem de kolaylık sağlaması nedeniyle AM 1.5D ve AM 1.5G sırasıyla 900 Wm^{-2} ve 1000 Wm^{-2} olarak kabul edilmektedir (Green, 1982; Fahrenbruch ve Bube, 1983; Mertens, 2019).

Güneş enerjisi ile elektrik üretimi, geleneksel yöntem olarak bilinen yoğunlaştırıcı sistemlerin kullanıldığı, güneş ışığının odaklanması sonucu oluşan buhardan bilinen yöntemlerle üretilen “Isıl Yöntemler” ve yarıiletken teknolojisine dayanan, güneş ışığının doğrudan elektrik enerjisine dönüştürüldüğü “Fotovoltaik Güneş Hücreleri” olmak üzere iki yöntem ile sağlanmaktadır.

1.2. Fotovoltaik Güneş Hücreleri

Fotovoltaik (PV) güneş hücreleri, fotovoltaik etkiden yararlanarak güneş ışığı (ya da diğer ışık kaynakları) enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren aygıtlardır. Bu bağlamda, artan küresel enerji talebini karşılamak için temiz ve sürdürülebilir bir çözüm sunmaktadır.

Güneş hücrelerinin temeli, ilk olarak 1839’da Edmond Becquerel tarafından fotovoltaik etkinin keşfine dayanmasına karşın 1950’lere kadar bu konuda önemli bir gelişme yaşanmamıştır. Bununla birlikte, 1950’li yıllarda silisyum (Si) tabanlı güneş hücrelerinin geliştirilmesi ile uydu ve uzak iletişim istasyonları gibi uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır. 1970’lerin başındaki ilk petrol krizi, dünyanın alternatif enerji kaynaklarına yönelmesinde etkin rol oynamış ve araştırmacılar hem yeni hem de düşük maliyetli güneş hücresi malzeme arayışına girmişlerdir. Bu doğrultuda, III-V grubu bileşikler (GaAs ve InP), amorf Si, kadmiyum tellür (CdTe) ve bakır indiyum galyum selenid (CuInGaSe₂) tabanlı ince film güneş hücreleri gibi güneş enerjisi dönüşümüne katkı sağlayan yeni yarıiletken malzemeler ortaya çıkmıştır. 1990’ların başında Michael Grätzel tarafından boyaya duyarlı güneş hücreleri, 2000’lerin başında ise organik güneş hücreleri tanıtılmıştır. Ayrıca, araştırmacılar nanomalzemelere olan ilginin artmasıyla birlikte, perovskitler gibi yeni malzemelerin güneş hücrelerinde kullanmanın yollarını araştırmaya başlamışlardır (Dharmadasa, 2018).

Fotovoltaik güneş hücrelerinin geliştirilmesinde hayati husus, gelen ışınının soğurulması için seçilecek yarıiletken malzemelerinin optimizasyonunun gerekliliğidir. Şekil 1’de gösterildiği gibi, yaklaşık 380 nm ila 780 nm dalgaboyu aralığına karşılık gelen görünür bölge içindeki ışımaya, toplam güneş spektrumunun yaklaşık %46’sını oluşturur. Bununla birlikte, kızılötesi bölgede toplam güneş spektrumunun yaklaşık %49’unu oluşturduğu için görünür ışık bölgesi kadar önemlidir. Bu nedenle, yüksek verimlilikli fotovoltaik güneş hücreleri için, daha geniş bir ışınım aralığının yakalanmasını sağlayan uygun enerji bant aralığına sahip uygun soğurucu malzeme tercih etmek çok önemlidir (Tiong, 2014).

Fotovoltaik etkinin keşfinden günümüze gelene kadar PV güneş hücreleri üzerine yapılan bilimsel ve teknolojik çalışmaların temelini yarıiletken malzemeler oluşturmaktadır. Dolayısıyla, PV güneş hücre çalışmaları, düşük maliyetli ve yüksek verimlilikli uygun yarıiletken malzemeler belirlemek için büyük önem arz etmektedir.

1.2.1. Yarıiletkenler

Güneş hücre teknolojisinin yanı sıra elektronik teknolojisi gelişiminin de yapı taşı olarak görülen yarıiletken malzemeler, sahip oldukları dikkat çeken özellikleri ile katılardan ayrılmaktadır. Yarıiletkenler, elektriksel iletkenlikleri bakımından iletkenler ile yalıtkanlar arasında elektriksel iletkenliğe sahip ve özdirenç değerleri oda sıcaklığında 10^{-2} ila $10^9 \Omega\text{cm}$ arasında değişen malzemelerdir. Ancak, yarıiletken malzemelerin özellikleri sıcaklığa güçlü bir şekilde bağlıdır. Mutlak sıfırda (0 K) çoğunun saf kristalleri yalıtkan davranış gösterirken sıcaklık artışı ile elektriksel iletkenliklerinin artması yarıiletken malzemeleri iletkenlerden ayıran en belirgin özelliğidir (Kittel, 2005).

Yarıiletken malzemeler elektriksel iletkenliklerinin yanı sıra, katıların enerji bant teorisine göre enerji bantlarındaki izinli enerji seviyelerinin doluluğu baz alınarak da sınıflandırılabilir. Dolayısıyla mutlak sıfırda, iletken malzemelerde son bant (değerlik bandı) kısmen dolu ya da bir sonraki boş bandın (iletim bandı) tabanı ile çakışık tamamen dolu olduğu, yalıtkan ve yarıiletken malzemelerde ise değerlik bandının tamamen dolu ancak iletim bandı ile çakışık olmadığı durumlar şeklinde tanımlanabilir. Mutlak sıfırda, yalıtkan ve yarıiletken arasındaki farklılık ise değerlik bandının en üst seviyesi (E_v) ile iletim bandının

en alt seviyesi (E_c) arasındaki enerji farkı olan enerji bant aralığından (E_g) kaynaklanmaktadır. Yarıiletken malzemeler, yalıtkan malzemelere kıyasla daha dar ($0 < E_g < 4$ eV) bir enerji bant aralığına sahiptir. Bu sebeple, yarıiletken malzemelerde termal ya da optik yolla, elektronlar değerlik bandında hol denilen bir boşluk bırakarak iletim bandına uyarılabilir. İletim bandındaki uyarılmış elektronlar ve değerlik bandındaki holler yük taşıyıcısı olarak adlandırılır ve elektriksel ilettime birlikte katkıda bulunurlar (Colinge ve Colinge, 2002; Yu ve Cardona, 2010).

Yarıiletken malzemeler saflıklarına bağlı olarak has ve katkılı yarıiletkenler olarak ikiye ayrılırlar. Has yarıiletkenlerin enerji aralığında elektronlar tarafından işgal edilmiş veya edilmemiş enerji durumu bulunmaz. Bu tür malzemeler optik veya termal yolla uyarıldığında değerlik bandından bir elektronu iletim bandına uyarılır. Bu nedenle, iletim bandındaki elektron konsantrasyonu ile değerlik bandındaki hol konsantrasyonu birbirine eşittir. Ancak eşit elektron ve hol konsantrasyonu yarıiletken aygıtlarda kullanışlı olmadığı için genellikle tercih edilmezler. Bu yüzden, yarıiletken malzemelerin serbest taşıyıcı konsantrasyon (elektron ve hol) dengesini değiştirmek için malzeme içerisine safsızlık atomları katılarak elde edilen katkılı yarıiletken malzemeler tercih edilmektedir. Safsızlıklar bant aralığı içerisinde yarıiletken malzeme iletim bandına elektron veren donör (verici) ya da değerlik bandından elektron alan akseptör (alıcı) enerji seviyeleri oluştururlar. Donör safsızlıkları içeren yarıiletken malzemelerde çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar olup n -tipi yarıiletken malzemeler olarak adlandırılırken, akseptör safsızlıkları içeren yarıiletken malzemeler ise çoğunluk taşıyıcıları holler olan p -tipi yarıiletken malzemeler olarak adlandırılır.

Yarıiletken malzemeler, periyodik tablonun IV. grup elementleri karbon (C), silisyum (Si) ve germanyum (Ge) gibi elementel yarıiletkenler, yine IV. grup elementlerinin (SiC, SiGe) yanı sıra III ve V grup elementleri (GaAs, InP) ya da II ve VI grup elementleri (ZnS, CdS, CdTe) bir araya getirilerek oluşturulan ikili bileşik yarıiletkenler ve benzer şekilde III ve V grup elementleri (InGaAs, AlGaAs) ya da II ve VI grup elementleri (CdHgTe, CdMgTe) bir araya getirilerek oluşturulan üçlü bileşik yarıiletkenler şeklinde sentezlenebilir. Malzeme özelliklerini seçerken esneklik sağlayan daha kompleks yarıiletkenler de oluşturulabilir (Colinge ve Colinge, 2002; Yu ve Cardona, 2010; Dharmadasa, 2018). Bu bağlamda, CIGS ve CZTS gibi dördü bileşik yarıiletkenler ince film

güneş hücre (TFSC) teknolojisinde soğurucu tabaka olarak oldukça ilgi çeken malzemelerdir.

Yarıiletken ince filmler ise esnek/sert veya metal/yalıtkan (cam, seramik, paslanmaz çelik folyo ve polimer gibi) bir alttaş üzerinde farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak malzemenin atomik, iyonik ya da moleküler türlerinin tek tek yoğunlaştığı, reaksiyona girdiği rastlantısal çekirdeklenme ve büyüme süreçleri tarafından oluşturulan malzemelerdir. Böyle bir malzemenin yapısal, kimyasal, metalurjik ve fiziksel özellikleri çok sayıda büyütme parametresine güçlü bir şekilde bağlı iken kalınlığa da bağlı olabilir. İnce filmler birkaç *nm* (nanometre) ile bir μm (mikrometre) aralığında değişen geniş bir kalınlık aralığını kapsayabilir. Bu nedenle, ince filmler kalınlıktan ziyade büyütme süreçleri açısından en iyi şekilde tanımlanabilir. Tüm bunlara ek olarak TFSC teknolojileri basit, maliyeti düşük (minimum malzeme gereksinimi) ve yüksek verim/büyütme hızına sahip olan büyütme teknikleri ile ilgi görmektedir (Chopra vd., 2004).

İnce filmler, büyütme tekniklerine bağlı olarak epitaksiyel ve polikristal filmler olarak sınıflandırılabilir. Epitaksiyel büyütme teknikleri nispeten yüksek maliyetli ve büyütülecek epitaksiyel ince film ile alttaş türünün aynı ya da farklı malzeme olmasına bağlı olarak sırasıyla homoepitaksiyel ya da heteroepitaksiyel ince filmler olarak isimlendirilen iki gruba ayrılır. Polikristal filmler cam, seramik, kuvars olarak bilinen silisyum dioksit gibi nispeten ucuz maliyetli amorf alttaşlar üzerine çöktürülerek elde edilebilir (Bilgin, 2003; Sarıca, 2017).

1.2.2. Güneş Hücresi Çalışma Prensibi

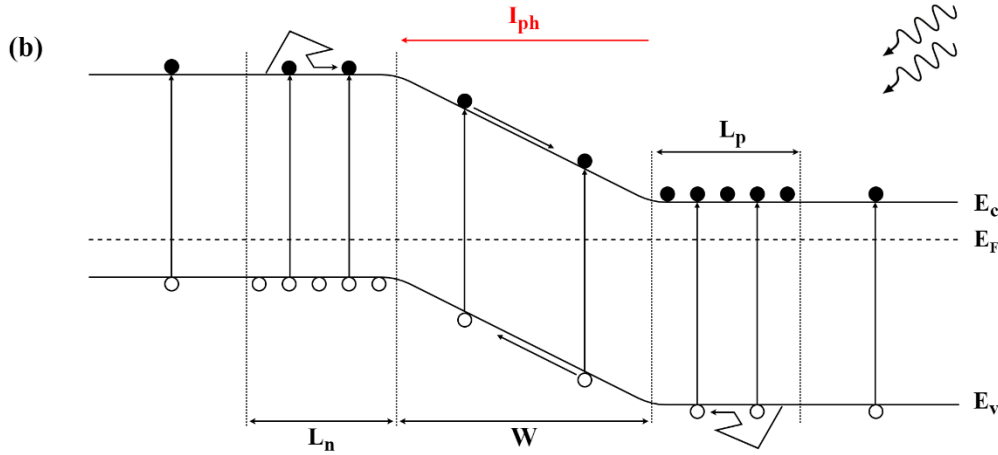
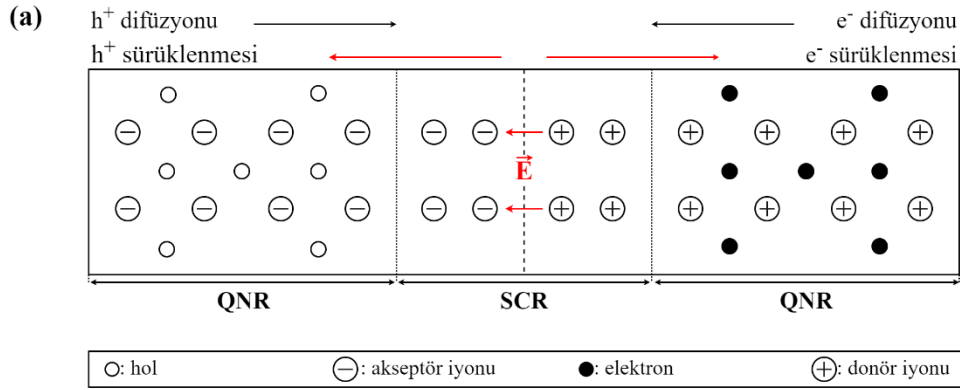
Fotovoltaik etki, en az biri yarıiletken iki malzemenin temas ettiği ve ışığa maruz kaldığı durumda potansiyel bir farkın ya da foto-voltajın oluşmasıdır. Bu bağlamda, bir güneş hücresinin çalışması fotovoltaik etkiyi kullanarak potansiyel bir fark yaratmak için uygun bir malzeme ile fotonların soğurulmasına dayanır. Soğurma sürecinin başlaması ile atomlar arasındaki bağların kırılması gerçekleşir ve elektron-hol (e-h) çiftleri oluşur. Ardından zıt yüklü serbest yükleri rekombinasyona (yeniden birleşme) uğramadan ayırıp onların zıt yönlere sürülmesi ve yük taşıyıcıların elektriksel kontaklar yardımıyla toplanması/taşınması süreçleri ile devam eder. Fotonların soğurulması ile başlayan bu

süreçler, hücre etrafında tasarlanan p-n eklemının temel davranışı tarafından belirlenirken eş zamanlı olarak gerçekleşir (Dharmadasa, 2018).

Güneş hücresi aygıtı üzerine foton düştüğünde, p-n eklemının n bölgesi çok ince olduğu için gelen fotonun büyük kısmı eklem bölgesi ile daha geniş olan soğurucu tabaka yani p bölgesinde gerçekleşmektedir. Bununla birlikte, güneş hücresi üzerine düşen fotonun soğurulup soğurulmayacağı, gelen fotonun enerjisi ile soğurucu tabakanın bant aralığı enerjisi arasındaki ilişki ile belirlenebilir. Aygıtta gelen fotonun enerjisi yarıiletken malzemenin enerji bant aralığına eşit ($h\nu=E_g$) ya da büyük ($h\nu>E_g$) olduğu durumda malzeme fotonu soğurur. Enerji bant aralığından fazlalık olan enerji ise ısı olarak kaybedilir. Diğer bir olasılık olan, gelen fotonun enerjisinin yarıiletken malzemenin enerji bant aralığından küçük ($h\nu<E_g$) olduğu durumda ise soğurma gerçekleşmez ve gelen fotonlar iletilirler.

Geleneksel güneş hücreleri, Şekil 2(a)'da gösterildiği gibi tipik olarak bir p-n ekleminden oluşmaktadır (Sze ve Ng, 2007). Güneş ışınımı, p-n eklemi içerisinde uzay yükü bölgesinde (SCR/eklem bölgesi) ve yarı nötral bölgede (QNR/p-tipi ve n-tipi bölgeler) soğurularak e-h çiftleri oluşturulur (Şekil 2(b)). Uzay yükü bölgesindeki yerleşik elektrik alanı, bu bölge içerisinde oluşturulan elektronları n bölgesine holleri ise p bölgesine doğru sürüklerken, p-n eklemının yarı nötral bölgesindeki taşıyıcıları ise onları yönlendirecek bir yerleşik elektrik alanı olmadığı için rastgele herhangi bir yönde hareket edecektir. Sonuç olarak, azınlık taşıyıcıların bir kısmı, elektrik alan nedeniyle oluşacak kuvvet ile diğer taraftan çekilecekleri serbest uzay yükü bölgesi kenarına yaklaşırlar. Böylece sadece azınlık taşıyıcılar ekleme geçer. Başka bir deyişle, p tarafındaki azınlık taşıyıcı elektronları, pozitif yükünü p bölgesinde (holler) geride bırakan n tarafına doğru sürüklenirler ve n tarafındaki azınlık taşıyıcı holleri, negatif yükünü n bölgesinde (elektronlar) geride bırakan p bölgesine doğru sürüklenir. Bu nedenle, p ve n bölgelerinin kenarlarında sırasıyla pozitif ve negatif yükte net bir artış meydana gelir. Pozitif ve negatif yüklerin toplanması, üzerine düşen ışık nedeniyle p-n ekleminde bir potansiyel farkın oluşmasına neden olur. Bu olay fotovoltajik etki olarak isimlendirilir. Güneş hücresi aygıtının ön ve arka kontakları, kısa devre yapılırsa ya da bir yük ile birbirine bağlanırsa yük taşıyıcıları toplanır ve bunun sonucunda, hücre içerisinde n-tipi yarıiletken malzemeden p-tipi yarıiletken malzemeye doğru bir elektrik akımı meydana gelir. Fotonlar güneş hücresi üzerine düştüğünde, azınlık taşıyıcı elektron ve

hollerin akışı nedeniyle meydana gelen bu sürüklenme akımına, ışınlımla oluşmuş akım (foto-akım) denir. Bununla birlikte, fotovoltaj etkinin oluşumu, eklemnin potansiyel enerji bariyerini azaltır ve ışınlımla üretilen akımın ters yönünde akan akımın difüzyonu vardır.



Şekil 2. (a) Termal dengede p-n eklemnin şematik gösterimi (b) Termal dengede ışık altında bir p-n eklemde taşıyıcı oluşumu.

Güneş hücresi üzerine düşen fotonların oluşturduğu foto-akım (I_{ph}) aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$I_{ph}(E_g) = Aq \int_{h\nu=E_g}^{\infty} \frac{d\phi_{ph}}{dh\nu} d(h\nu) \quad (1.1)$$

Burada A güneş hücresinin aydınlatılan yüzey alanı, q elementel yük, ϕ_{ph} foton akı yoğunluğu, h Planck sabiti, ν ise frekanstır. Eşitlik 1.1, yarıiletken malzemelerin daha küçük enerji bant aralığına sahip olması durumunda daha fazla fotonun soğurulacağı ve bu sebeple

foto-akım değerinin artacağı sonucunu göstermektedir (Sze ve Ng, 2007). Ayrıca, foto-akım miktarı, yarıiletken malzemedeki yük taşıyıcıların difüzyon uzunlukları ($L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$ ve $L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$), eklem bölgesinin genişliği (W) ve güneş hücresinin maruz kaldığı foton yoğunluğu ile belirlenen foto-oluşum oranı (G) parametreleri ile tanımlanan aşağıdaki eşitlik ile de verilebilir (Solanki, 2015).

$$I_{ph} = qG(L_n + W + L_p) \quad (1.2)$$

Eşitlik 1.2, yarıiletken malzemedeki azınlık yük taşıyıcıların daha uzun bir taşıyıcı ömrü ve dolayısıyla daha uzun difüzyon uzunluğu ile foto-akımının arttığını göstermektedir.

1.2.3. Güneş Hücresi Karakteristik Parametreleri

Bir güneş hücresinin performansını belirleyen akım-gerilim (I-V) karakteristiğidir. Güneş hücreleri, p-n eklemine benzer özelliklerinden dolayı I-V eğrilerinde doğrultucu davranış gösterirler. Bu sebeple, güneş hücresinin ideal diyot I-V karakteristiğine sahip olduğu varsayılır.

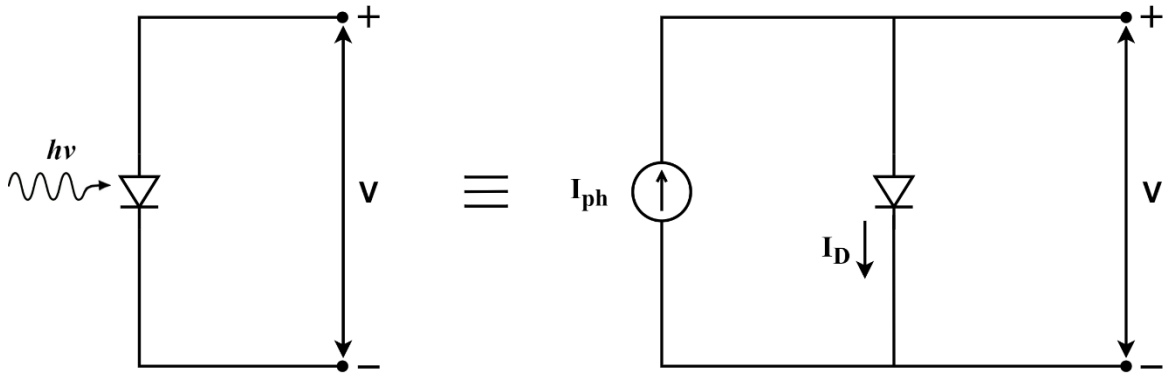
Bir p-n eklemının I-V davranışı, ideal bir diyot için uygulanan gerilime bağlı olarak diyot boyunca akan akımı (I_D), aşağıda verilen eşitlik ile tanımlanabilir.

$$I_D = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right] \quad (1.3)$$

Burada I_s doyum akımı, q elementel yük, V diyot boyunca uygulanan gerilim, n diyotun idealite faktörü, k_B Boltzman sabiti, T ise sıcaklıktır. Doyum akımı, ters besleme bölgesinde p-n eklemi boyunca taşıyıcı sızıntılarının bir ölçüsü olarak ifade edilir. Buradaki sızıntı, uzay yük bölgesinin her iki tarafındaki yarı nötral bölgelerdeki taşıyıcı rekombinasyonun sonucudur. Diyotun idealite faktörü ise akımı düşürme eğiliminde olan eklem bölgesindeki elektronların ve hollerin rekombinasyonunu açıklar. İdealite faktörü n değerı “1” ile “2” arasında değerler alır ve bu değerın artışı genellikle diyot akımının azalmasından kaynaklanır. $n=1$ olduğunda akım çoğunlukla difüzyon akımı iken, $n=2$

olduğunda ise akım azınlık taşıyıcıların rekombinasyonu ile sınırlandırılır. Ancak, heteroeklem yapılarında potansiyel bariyerinde tünelleme olayı idealite faktörünün 2’den büyük değerlere sahip olmasına neden olabilir (Sze ve Ng, 2007).

İdeal bir güneş hücresi, Şekil 3’te gösterildiği gibi doğrultucu bir diyota paralel bağlanmış bir akım kaynağı ile verilen elektriksel eşdeğer devre ile ifade edilebilir.



Şekil 3. İdeal bir p-n eklem güneş hücresinin aydınlık altında elektriksel eşdeğer devresi.

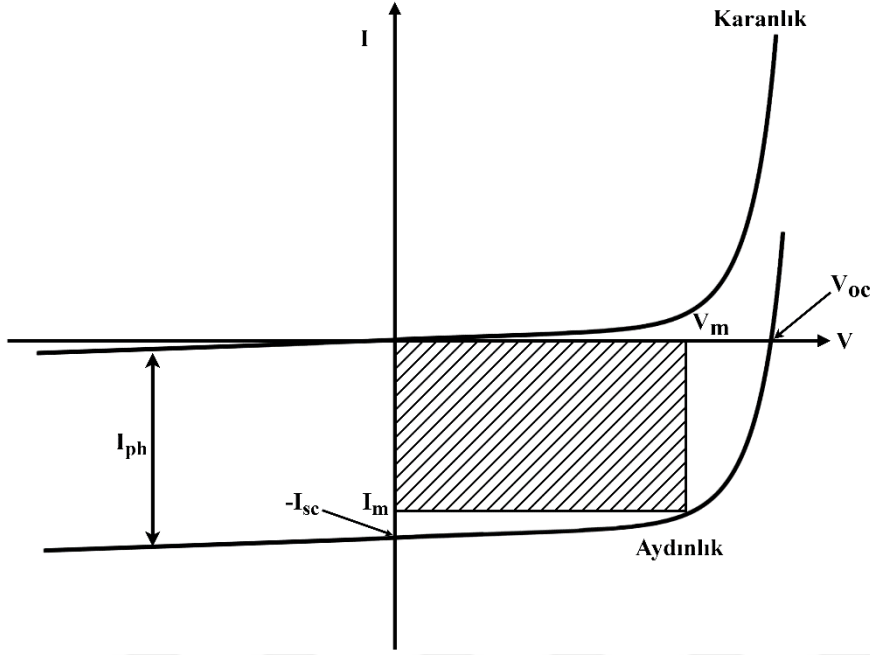
İdeal bir güneş hücresine foton düştüğünde elde edilen net akım (I) ise,

$$I = I_D - I_{ph} \quad (1.4)$$

eşitliği ile hesaplanabilir. Bu doğrultuda, eşitlik 1.4’te, eşitlik 1.3 ile verilen diyot akımını “ I_D ” yerine yazılırsa aşağıdaki gibi düzenlenebilir.

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (1.5)$$

Eşitlik 1.5 ile verilen birinci terim güneş hücresi karanlık altında diyot gibi davranacağından karanlık akımı, ikinci terim ise fotonlarla oluşturulan foto-akımı ifade etmektedir. Şekil 4, bir p-n eklem güneş hücresinin aydınlık ve karanlık ortamdaki I-V karakteristiğini göstermektedir. Genel olarak, p-n eklemının mevcut ekseninde I-V eğrisi, karanlık altına kıyasla aydınlık altında fotonların oluşturduğu foto-akım olan I_{ph} miktarı kadar aşağı kaymasına neden olduğu sonucu çıkmaktadır (Soga, 2006; Sze ve Ng, 2007).



Şekil 4. Aydınlık ve karanlık altında bir p-n eklem güneş hücresinin akım-gerilim karakteristiği.

Şekil 4, karanlık ve aydınlık altında verilen I-V eğrileri ile güneş hücresinin karakteristik parametrelerinin tespit edilmesine imkân tanır. Bir güneş hücresinin performansı yani güç dönüşüm verimliliği (η), kısa devre akımı (I_{sc}), açık devre gerilimi (V_{oc}) ve dolun faktörü (FF) ile değerlendirilir.

Kısa Devre Akımı

Kısa devre akımı (I_{sc}), güneş hücresi terminalleri kısa devre durumunda iken ($V=0$) hücreden akan maksimum akımdır ve genellikle birim alan başına akım yoğunluğu olarak mA/cm^2 cinsinden temsil edilir (Solanki, 2015). Eşitlik 1.4'te, $V=0$ yazılıp yeniden düzenlenirse aşağıdaki eşitliğe ulaşılabilir.

$$I_{sc} = -I_{ph} \quad (1.6)$$

Eşitlik 1.6, kısa devre akımının fotonların oluşturduğu foto-akıma eşit olduğunu ifade eder. Bu sebeple, eşitlik 1.1 ve 1.2 ile verilen foto-akım bağıntılarından yola çıkarak kısa devre akımı değerlendirilebilir. Dolayısıyla, kısa devre akımı enerji bant aralığına, soğurucu tabakanın kalınlığına, soğurma/yansıma katsayısına, hücre yüzeyine gelen ışığın şiddetine,

hücre yüzey alanına, taşıyıcıların difüzyon uzunluğu ve rekombinasyon hızlarına kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Buradan kısa devre akımının, yarıiletken malzemenin enerji bant aralığındaki azalma ile artacağı sonucu çıkarılabilir. Enerji bant aralığının küçük, kalınlığının mümkün olduğunca büyük olması daha fazla foton soğurulmasına imkân tanır (Soga, 2006).

Açık Devre Gerilimi

Açık devre gerilimi (V_{oc}), güneş hücresinden akım çekilmediğinde ($I=0$) elde edilebilecek maksimum gerilim değeridir ve mV veya V cinsinden verilir. Eşitlik 1.5'te, $I=0$ yazılıp yeniden düzenlenirse aşağıdaki eşitliğe ulaşılabilir.

$$V_{oc} = \left(\frac{nk_B T}{q} \right) \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right) \quad (1.7)$$

Eşitlik 1.7, açık devre geriliminin doyum akımı ve foto-akım yoğunluğuna bağlı olduğunu göstermektedir. Doyum akımı güneş hücresindeki rekombinasyona bağlı olduğundan, açık devre gerilimi cihazdaki rekombinasyon miktarının bir ölçüsünü ifade eder. Açık devre gerilimi, belirli bir foto-akım değeri için azalan doyum akımı ile logaritmik olarak artar. Doyum akımı, ideal bir p-n ekleminde,

$$I_s = AqN_C N_V \left(\frac{1}{N_A} \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} + \frac{1}{N_D} \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \right) e^{\left(\frac{-E_g}{k_B T} \right)} \quad (1.8)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada A ara yüzey alanını, q elementel yükü, N_C ve N_V sırasıyla iletim bandındaki elektronlar ve değerlik bandındaki holler için etkin durum yoğunluğunu, D_n ve D_p sırasıyla elektron ve hol difüzyon sabitini, τ_n ve τ_p sırasıyla azınlık taşıyıcı elektron ve hol ömürlerini, N_A ve N_D ise sırasıyla akseptör ve donör konsantrasyonunu göstermektedir. Eşitlik 1.8'e göre enerji bant aralığı arttıkça doyum akımı üstel olarak azalır. Dolayısıyla, yüksek açık devre gerilimi elde etmek için, enerji bant aralığının büyük olması gerekir. Doyum akımını azaltmak için ise azınlık taşıyıcı ömrü uzun olmalı ve taşıyıcı konsantrasyonları yüksek olmalıdır. Bununla birlikte, büyük ölçüde doyma akımı yarıiletken

malzemenin kristallik düzeyinin yüksek kalitede olmasına bağlıdır (Soga, 2006; Sze ve Ng, 2007).

Açık devre gerilimi, eşitlik 1.7'nin yeniden düzenlenmesi sonucu V_{OC} ,

$$V_{oc} = \frac{E_g}{q} - \left(\frac{nk_B T}{q} \right) \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_S} \right) \quad (1.9)$$

eşitliği ile de verilebilir. Verilen eşitliğe göre değerlendirildiğinde ise V_{OC} , E_g/q değerini geçemez ve genellikle rekombinasyon nedeniyle biraz daha düşüktür. Eğer rekombinasyon minimize edilebilirse, V_{OC} limit değeri E_g/q değerine oldukça yaklaşabilir (Shah vd., 1999; Solanki, 2015).

Dolum Faktörü

Dolum faktörü (FF), maksimum güç noktası (P_m) tarafından belirlenen I - V eğrisi içerisindeki en büyük dikdörtgen alanıdır ve I - V eğrisinin kareselliği olarak tanımlanır (Şekil 4). ve aslında. Buna göre, maksimum gücün ($V_m \cdot I_m$) ideal güce ($V_{OC} \cdot I_{OC}$) oranı ile aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc} I_{oc}} = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{oc}} \quad (1.10)$$

Dolum faktörü, ideal bir güneş hücresinde %100 olmasına karşın uygulamada mümkün değildir. Bölüm 1.2.4'te ayrıntıları verilen direnç kayıpları (seri ve şönt dirençler) dolum faktörünün azalmasına yol açar. Bununla birlikte, ideal bir güneş hücresinin dolum faktörü " I " değerine oldukça yakındır. Ayrıca, Seri ve şönt dirençlerin ihmal edilebilir bir etkiye sahip olduğu tek eklemli bir güneş hücresinde dolum faktörü ile açık devre gerilimi arasında aşağıda verildiği gibi bir ilişki bulunur.

$$FF = \frac{V_{oc} - \ln(V_{oc} + 0.72)}{V_{oc} + 1} \quad (1.11)$$

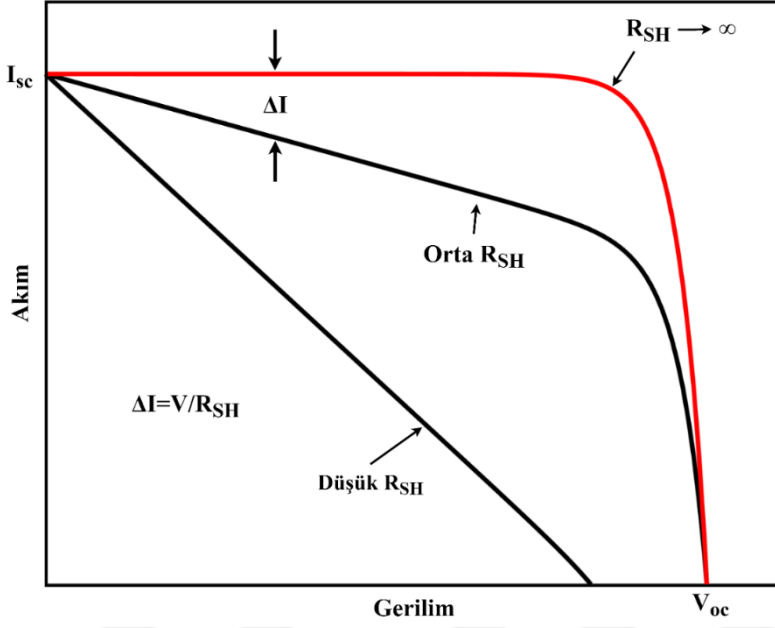
Eşitlik 1.11, bir güneş hücresinde en iyi dolum faktörü değerlerinin deneysel olarak açık devre geriliminin bir fonksiyonu olarak yazılabileceğini ifade eder. Yüksek V_{oc} değerine sahip güneş hücresinin daha yüksek FF değerine sahip olduğunu gösterir. Kaliteli bir güneş hücresinin, tipik olarak 0.8 değerine yakın veya daha fazla FF değerine sahip olduğu söylenebilir (Green, 1982; Solanki, 2015).

Dönüşüm Verimliliği

Güneş hücresinin güç dönüşüm verimliliği (η), gelen ışığın, elektrik enerjisine dönüştürülme oranını tespit eder. Bir güneş hücresinin maksimum güç noktası (P_m) olan güç çıkışının, gelen güneş ışınımının gücü (P_{ph}) ile güneş hücresinin alanının çarpımına (A) yani güç girişine oranı şeklinde aşağıdaki eşitlik ile verilebilir.

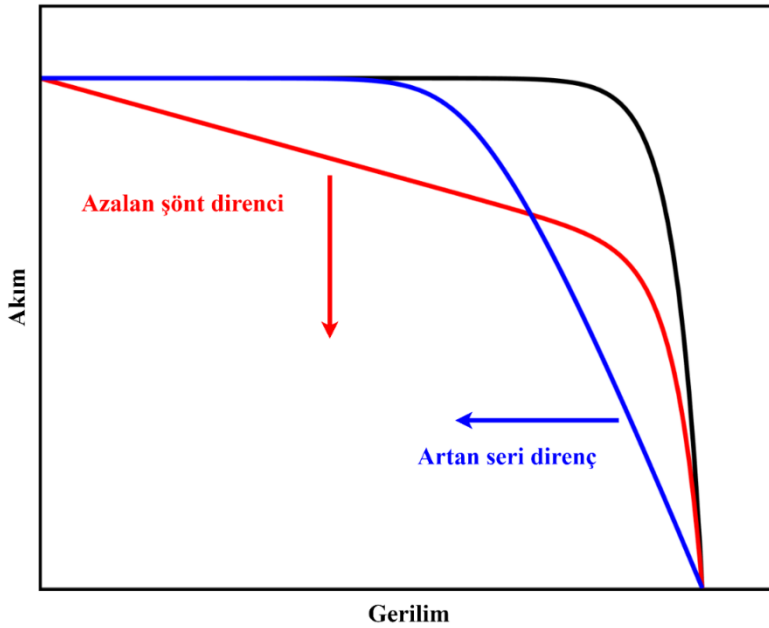
$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_m I_m}{P_{ph} A} = \frac{FF V_{oc} I_{SC}}{P_{ph} A} \quad (1.12)$$

Güç dönüşüm verimliliğini artırmak için V_{oc} , I_{SC} ve FF parametrelerinin en üst düzeye çıkarılması gerekir. Düşük dönüşüm verimliliği, fotovoltaik güneş hücrelerinin en temel sorunlarından biridir. İdeal hücrelerde bile kaçınılmaz temel kayıp mekanizmaları vardır (Soga, 2006). Bununla birlikte, yeryüzünde güneş hücrelerinin verimliliği, daha önce bahsedildiği gibi AM 1.5G spektrumu ve 25 °C sıcaklıkta gelen güç yoğunluğu 1000 Wm^{-2} alınarak test edilir. Ayrıca, standart AM 1.5G koşulları altında geleneksel tek eklemlili bir hücre için %33 değerine kadar Shockley-Queisser sınırını verir (Abou-Ras vd., 2016). Ancak, hücre içindeki rekombinasyon ve direnç gibi faktörler nedeniyle başlangıçta hiçbir zaman ideal Shockley-Queisser sınırına yaklaşmaz. Bu sınır, enerji bant aralığına göre değişir ve bu nedenle her malzeme için farklıdır. Yeryüzüne ait AM 1.5G güneş spektrumu baz alınarak yapılan testler için optimum bant aralığı 1.0-1.7 eV aralığında değişmektedir (Adachi, 2015).



Şekil 7. Aydınlık altında R_{SH} direncinin I-V eğrisi üzerine etkisinin değişimi.

Yukarıda verilen değerlendirmeler çerçevesinde hem yüksek seri direnç hem de düşük şönt direnci, güneş hücrelerinin dolum faktörünü azaltmakta ve dolayısıyla güç dönüşüm verimliliğinin azalmasına yol açmaktadır. Şekil 8’de gösterildiği gibi hücredeki elektriksel kayıpları azaltmak ve verimliliği artırmak için R_S mümkün olduğunca düşük (pratikte $R_S=0$), R_{SH} (pratikte $R_{SH}=\infty$) mümkün olduğunca yüksek olmalıdır.



Şekil 8. Aydınlık altında artan R_S ve azalan R_{SH} dirençlerinin I-V eğrileri üzerine etkisinin değişimi.

Bir güneş hücresinin performansını etkileyen, R_S ve R_{SH} kaynaklı elektriksel kayıpların yanı sıra optik kayıplar, termalizasyon kayıpları ve yük taşıyıcıların olası tüm rekombinasyon yollarının neden olduğu kayıplar da mevcuttur.

1.3. İnce Film Güneş Hücreleri

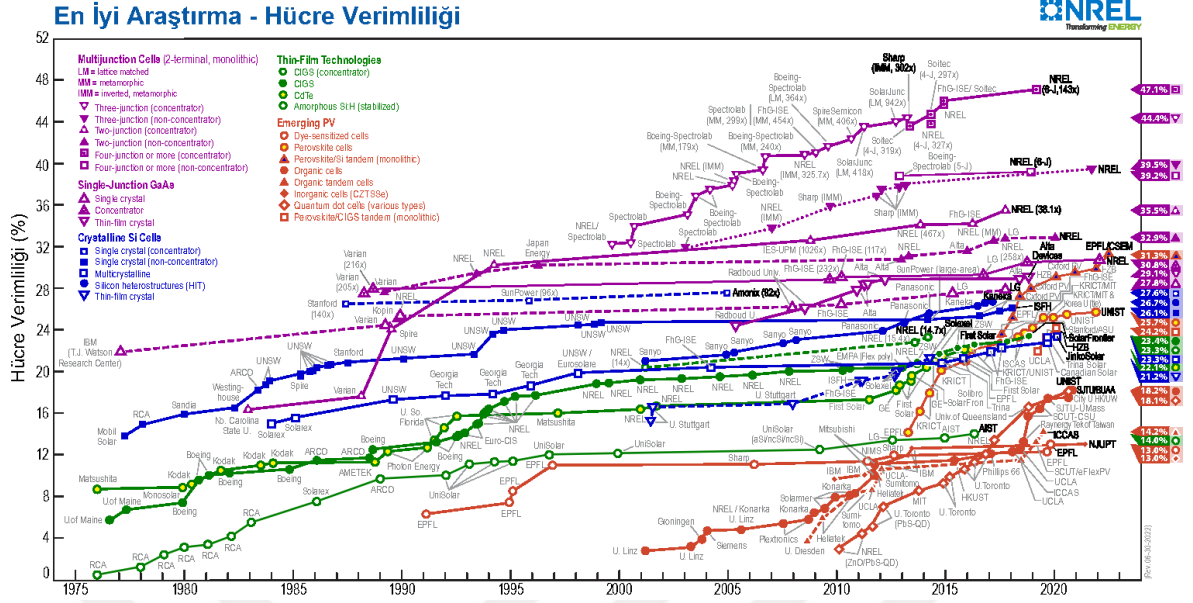
Güneş enerjisini elektrik üretmek için kullanmanın dünyadaki enerji talebine en umut verici çözümlerden biri olduğu aşikardır. Ancak, daha önce bahsedildiği gibi güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaik güneş hücreleri, geleneksel kaynaklarla rekabet edebilmek için erişilebilir ve uygun maliyetli olmalıdır. Bu nedenle erişebilirlik, maliyet etkinliği ve yüksek verimlilik elde etmek için günümüze kadar, kristal silisyum (c-Si) güneş hücreleri, ince film güneş hücreleri, organik güneş hücreleri ve perovskit güneş hücreleri gibi çeşitli PV teknolojileri konularında araştırmalar gerçekleştirilmektedir. Bu teknolojilerden c-Si yaklaşık 1.1 eV'lik bant aralığına sahip güneş spektrumu ile uyumlu olması, doğada bolca bulunması ve toksik elementler içermemesi gibi avantajları ile laboratuvarından ticari entegrasyona kadar çok başarılı olmuştur ve küresel PV pazarının %90'ından fazlasını oluşturmaktadır. Bununla birlikte, kırılma yapıya sahip olmaları ve düşük soğurma katsayısına sahip olmaları dezavantajları olarak dikkat çekmektedir. Özellikle güneş ışığını soğurmak için nispeten düşük soğurma katsayısına sahip olmaları kalın (180-300 μm) malzeme gereksinimine yol açmaktadır. Bu durum hücre üretimi için gerekli malzeme miktarının artmasına bağlı olarak, hücre içerisinde oluşturulan yük taşıyıcıların rekombinasyona uğramadan toplanabilmesi için kristal kusurlarından arındırılmış yüksek kalitede (safılıkta) olmalarını gerektirmektedir. Bu gereksinim ise yüksek maliyetli üretim sistemleri ve enerji tüketimi gereksinimini ortaya çıkarmaktadır. c-Si teknolojisi yüksek verimlilik hedefini karşılarken, minimum malzeme kullanımını sınırlamaktadır. Bu sebeple, enerji talebini karşılamada hem düşük maliyetli hem de hücrelerin küresel PV pazarına yüksek oranda girmesinin yolu her iki hedefin de bir arada karşılanmasından geçmektedir (Kodigala, 2014; Lee ve Ebong, 2017).

Organik ve perovskitler gibi yeni fotovoltaik güneş teknolojilerinde ise kararlılık en önemli problem olarak görülmektedir. Bu sebeple, hücrelerin birçoğu yüksek güç dönüşüm verimliliklerine sahip olmasına karşın, genellikle birkaç saat veya gün içerisinde büyük

oranda bozulmaya uğrarlar. Bu yüzden, günümüzde ticari uygulamalar için kullanışlı değildirler (Saliba vd., 2016).

İnce film güneş hücreleri, c-Si güneş hücrelerinin aksine daha yüksek optik soğurmaya sahip olmaları nedeniyle daha ince kalınlıkta (1-3 μm) ve daha düşük maliyetli üretim sistemleri ile elde edilebilir. Ayrıca hücreyi oluşturan tabakaların daha ince olmaları yüksek kaliteli malzeme gereksinimini de bir ölçüde ortadan kaldırmaktadır. Dolayısıyla, TFSC'ler, yeryüzü ve uzay fotovoltaikleri için umut verici bir yaklaşım olmasının yanı sıra gerek hücre tasarımı gerekse üretimi açısından da çok çeşitli seçenekler sunar. Farklı tekniklerin (vakumlu/vakumsuz) kullanımına izin veren, farklı alttaş (esnek veya sert, metal veya yalıtkan) malzemeleri kullanabilen ve hücreyi oluşturan her bir tabakanın (kontak, tampon, soğurucu, yansıtıcı vs.) üretilebilmesine olanak tanıyan çok yönlü bir fotovoltaik teknolojisidir. Bu çok yönlülük, hücre performansını iyileştirmek için tabakaların uyarlanmasına ve mimarisine izin vermektedir. Dolayısıyla, TFSC'ler, gerçek uygulamalar için yüksek verimlilikli ve geniş alanlarda üretilebilmesi ile ticarileşebilme olanağına sahiptirler (Chopra vd., 2004).

Amorf silisyum (a-Si), kadmiyum tellür (CdTe) ve bakır indiyum galyum diselenid (CIGS) en yaygın olarak ticarileşen TFSC teknolojileridir. Şekil 9'da Amerikan Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL) tarafından 1976'dan günümüze kadar çeşitli fotovoltaik teknoloji araştırmalarında elde edilen en yüksek hücre verimliliklerine ait bir zaman çizelgesi derlenmektedir. NREL tarafından yayınlanan verilere göre a-Si, CdTe ve CIGS soğurucu tabakaları ile üretilen hücrelerin en yüksek güç dönüşüm verimliliklerinin sırasıyla %14, %22.1 ve %23.3 olduğu görülmektedir. Amorf silisyum hücreleri genellikle hesap makineleri, saatler vs. gibi tüketici elektroniğinde kendine kullanım alanı bulmaktadır (Lee ve Ebong, 2017). CdTe ve CIGS tabanlı hücreleri ise, c-Si güneş hücrelerinin %27.6'lık rekor güç dönüşüm verimliliğine rağmen aralarındaki verimlilik farkı neredeyse kapanacak durumdadır. Bununla birlikte, Cd ve Se elementlerinin toksisitesi, In ve Te elementlerinin göreceli azlığı gibi dezavantajlar, araştırmacıları yeni malzemeler aramaya yöneltmiştir.



Şekil 9. NREL tarafından yayınlanan farklı güneş hücrelerine ait verimlilik çizelgesi (<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, 2022).

Tüm bu gelişmeler neticesinde CZTS, düşük maliyeti, bolluğu ve bileşiklerinin toksik elementleri içermemesi nedeniyle CdTe ve CIGS soğurucu tabakalara umut verici bir alternatif olarak dikkat çekmiştir. Ancak ayırt edici fiziksel özelliklere ve yoğun araştırmalara rağmen CZTS güneş hücrelerinin PCE'si %11'de kalmıştır ve bu da CdTe ve CIGS'den çok daha düşüktür (Green vd., 2022). CZTS, dünya çapındaki enerji talebine katkıda bulunma potansiyeline sahip olsa da ticari olarak benimsenmesi için PCE değerinin yaklaşık iki katına çıkarılması gerekmektedir.

1.4. CZTS İnce Film Güneş Hücresi Malzemesinin Özellikleri

CZTS, güneş spektrumu ile uyumlu direkt optik bant aralıklı (~1.5 eV), yüksek soğurma katsayısı ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) ve p-tipi elektriksel iletkenlik gibi dikkat çeken fiziksel özellikleri ile güneş hücre teknolojisinde iyi bir soğurucu tabaka adaydır (Choudhari vd., 2020; Xu vd., 2021).

CZTS, mineral kesterit ($\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$) olarak bölgeye göre değişen demir içeriği ile doğal olarak oluşur. Mineral kesterit, $\text{A}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4^{\text{VI}}$ (A=Cu, B=Zn, Fe, C=Sn ve X=S, Se) bileşik ailesine aittir (Schorr, 2011). 1960'lardan beri, CZTS yarıiletkeni farklı çalışma grupları tarafından sentezlenmiştir. Saf CZTS, ilk kez 1967 yılında Nitsche vd. tarafından

kimyasal buhar çöktürme tekniği ile sentezlendi (Nitsche vd., 1967). CZTS'de fotovoltaik etki ilk olarak, 1988 yılında Ito ve Nakazawa tarafından atomik demet sıçratma (atom beam sputtering) tekniği ile sentezlenen ince filmlerde gözlemlendi. CZTS ince filmi ve kadmiyum kalay oksit arasında oluşturulan heteroeklem, 165 mV açık devre gerilimine sahip olmasına karşın hücrenin verimliliği hesaplanamadı (Ito ve Nakazawa, 1988). İlk olarak, 1996 yılında Katagiri vd. ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo/SLG yapısına sahip ince film güneş hücresi ürettiler ve %0,66 ($V_{OC}=400$ mV) ilk rekor verimliliği bildirdiler. Bu hücrenin soğurucu tabakası CZTS, elektron demeti buharlaştırma tekniği ve kükürtleme işlemi sonucunda üretildi (Katagiri vd., 1997). 1997 yılında Friedlmeier vd. tarafından CZTS soğurucu tabakası termal eş-buharlaştırma tekniği elde edildi. Bu soğurucu tabakanın kullanıldığı ve Katagiri vd. (1996) tarafından rapor edilen hücre yapısına benzer hücre ile %2.3 ($V_{OC}=470$ mV) verimlilik elde edildiğini bildirdiler. Ayrıca bu çalışmada üretilen farklı bir hücrede en yüksek 570 mV açık devre gerilimine ulaştıklarını rapor ettiler (Friedlmeier vd., 1997). Takip eden 10 yılda gerçekleştirilen çalışmalarda verimlilik istikrarlı bir şekilde arttı. 2008 yılında Katagiri vd. tarafından RF eş-sıçratma tekniği ile sentezlenen ve sonrasında kükürtlenen CZTS soğurucu tabakasının oluşturduğu hücrenin verimliliği %6.77 ($V_{OC}=610$ mV) ile en yüksek değerine ulaşıldığını bildirdiler (Katagiri vd., 2009). 2009 yılından sonra, CZTS tabanlı ince film güneş hücrelerine olan ilgi ve verimlilik değerleri önemli ölçüde artış gösterdi. 2011 yılında, IBM şirketi tarafından termal buharlaştırma tekniği ile CZTS güneş hücresi üretildi ve %8.4 ($V_{OC}=661$ mV) verimlilik oranı bildirdiler (Shin vd., 2013). 2011 ve 2012 yılları arasında Solar Frontier şirketi tarafından, vakum tabanlı buharlaştırma tekniğine dayalı CZTS alt modülleri ile verimliliğin %6.21 ($V_{OC}=635$ mV) oranından %8.65 ($V_{OC}=711$ mV) oranına çıkarıldığı ve takip eden çok yakın zamanda da %9.19 ($V_{OC}=708$ mV) verimliliğe ulaşıldığı bildirildi (Hiroi vd., 2011; Kato vd., 2012; Sugimoto vd., 2012). 2016 yılında Sun vd. tarafından, eş-sıçratma tekniği ile üretilen CZTS soğurucu tabakasına sahip hücrenin, 2017 yılında NREL tarafından gerçekleştirilen ölçümler sonucunda %11 oranıyla en yüksek verim değeri bildirildi. Bu ölçümlerde V_{OC} , J_{SC} ve FF parametreleri ise sırasıyla 730 mV, 21.74 mAcm^{-2} ve %69.3 olarak tespit edildi (Sun vd., 2016; Green vd., 2017). Bu hızlı gelişmelere rağmen, CZTS tabanlı ince film güneş hücrelerinin verimliliği Ki ve Hillhouse (2011) tarafından hesaplanan Shockley-Queisser teorik limiti olan %32.4 oranın hala uzağında kalmaktadır. Shockley-Queisser limitinin hesaplandığı ($E_g=1.48$ eV için) çalışmada, diğer verimlilik parametreleri V_{OC} , J_{SC} ve FF sırasıyla 1210 mV, 29.6 mAcm^{-2} ve %89.9 olarak not edildi (Ki ve Hillhouse, 2011).

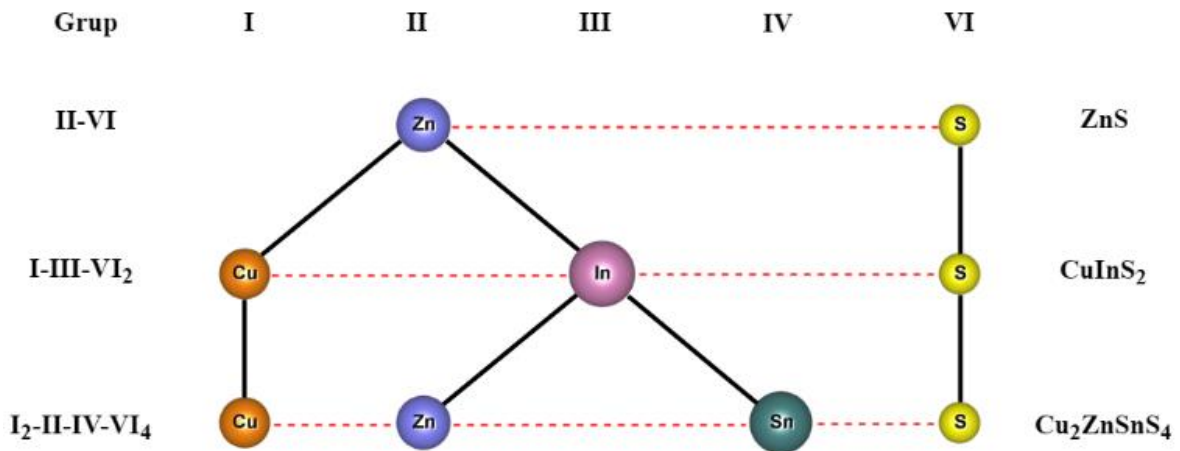
Tüm bu değerlendirmeler sonucunda, CZTS ince film güneş hücrelerinin performansını sınırlayan ana problemin bant aralığına kıyasla düşük açık devre geriliminden bir başka ifadeyle yüksek V_{OC} açığından ($E_g/q - V_{OC}$) kaynaklandığı düşünülmektedir (Scragg vd., 2014; Pu vd., 2017; Timmo vd., 2017). Örneğin, NREL tarafından bildirilen en yüksek verimlilikte ulaşılan açık devre gerilimi 730 mV'tur. Bu değer, teorik olarak hesaplanan 1210 mV değeri ile kıyaslandığında V_{OC} açığı 580 mV olmaktadır. Bununla birlikte, teorik olarak hesaplamaların yapıldığı bant aralığı 1.48 eV değeri ile kıyaslanırsa V_{OC} açığı 750 mV olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu açıklığın başlıca sebeplerinin, ara yüzey rekombinasyonundan kaynaklanan etkilerin yanı sıra bulk CZTS'deki potansiyel dalgalanmaların neden olduğu bant aralığı dalgalanmaları olduğu öne sürülmektedir (Pu vd., 2017; Timmo vd., 2017; Kumari vd., 2022). Ara yüzey rekombinasyonu etkisi için, özellikle heteroeklem ara yüzeydeki iletim bandı ofsetinin spike (sivri) veya cliff (uçurum) yapılar geliştirilmesine odaklanılmıştır. Bu bağlamda (Cd, Zn)S gibi alternatif tampon katmanlarının uygun iletim bandı ofseti sergilediği ve V_{OC} açığını yaklaşık 90 mV kadar azaltabileceği gösterilmiştir (Sun vd., 2016). Bant aralığı dalgalanmaları ise, Cu/Zn katyon düzensizliği, yüksek konsantrasyonda içsel yapısal kusurlar ve Cu-Zn katyon ters yerleşim kusurlarıyla ilişkili kusur kompleks oluşumlarına atfedilir (Chen vd., 2013; Selyshchev vd., 2020). Bununla birlikte, bazı çalışmalarda Cu/Zn katyon düzensizliğinin V_{OC} açığına 200 mV kadar katkıda bulunduğu bildirilmiştir (Scragg vd., 2016). Diğer yandan bazı çalışmalar ise Cu/Zn katyon düzensizliğinden V_{OC} açığının etkilenmeden kalabileceğini bildirmiştir. Yapılan çalışmalar bazı durumlarda Cu/Zn katyon düzensizliği yerine diğer derin kusurlar veya kusur etkileşimlerinin V_{OC} açığından sorumlu olabileceğini göstermektedir (Rey vd., 2016). Ayrıca, CZTS dar faz kararlılık bölgesine sahiptir ve bu sebeple yapısal homojensizliklerin (faz homojensizliği) ortaya çıkmasına; diğer bir ifadeyle ikincil fazların gözlenmesine neden olur (Giraldo vd., 2019).

Bu nedenlerle, CZTS'nin performansını iyileştirmek için ara yüzey optimizasyonu, kusur karakterizasyonu ve faz kararlılığı üç temel çalışma alanı olarak görülmektedir. Daha önceki çalışmalarda sıklıkla bildirilen yüksek verimliliğe sahip Cu-fakir ve Zn zengin (stokiyometrik olmayan) CZTS soğurucu tabakanın yapısının ve olası baskın kusurları olan Zn_{Cu} ters yerleşim kusurları ile V_{Cu} bakır boşluklarının malzemenin fotovoltatik özellikleri üzerine etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen araştırmalar hala önemini korumaktadır. Bu sebeplerle CZTS soğurucu tabakasının kristal yapısı, Cu/Zn düzensizliği, olası ikincil

fazları, kusur mekanizmaları gibi yapısal özelliklerinden opto-elektronik özelliklerine varana kadar daha iyi anlaşılması gerekmektedir.

1.4.1. CZTS Kristal Yapısı

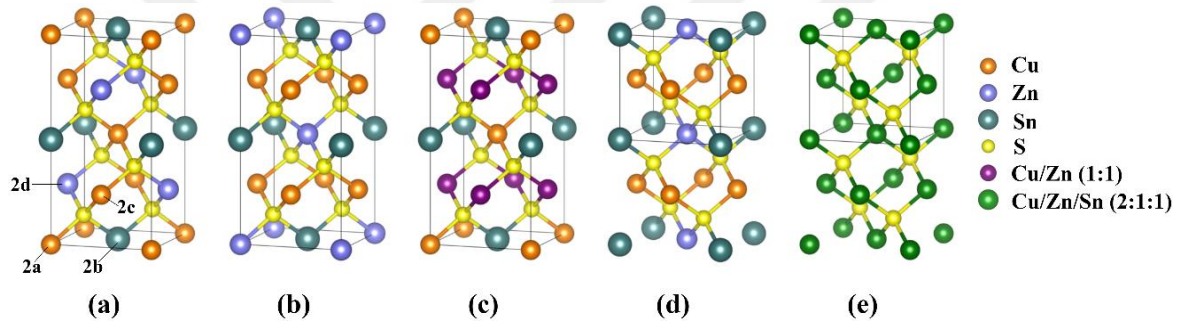
Stokiyometrik çok bileşenli yarıiletkenler, tüm değerlik durumunun korunduğu ve bileşik yükünün nötr kaldığı bir dizi katyon değişimlerini içeren bir süreç ile izoelektronik yer değiştirme yoluyla elde edilirler. İkili yarıiletkenler, grup IV atomlarının, III ve V ya da II ve VI gruplarının katyon ve anyonlarının eşit miktarda yer değiştirmesiyle oluşturulabilir. Şekil 10, dörtlü $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ($\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$) bileşiğinin, ikili yarıiletken ZnS (II-VI) bileşiği aracılığıyla türetilmesinin yer değiştirme adımlarını göstermektedir. Üçlü kalkopirit yarıiletken CuInS_2 (I-III-VI_2) bileşiği, grup II (Zn) atomlarının, yarısı grup I (Cu) diğer yarısı grup III (In) atomları ile yer değiştirmesi sonucunda meydana getirilebilir. Dörtlü kalkojen CZTS bileşiği ise, grup III (In) atomlarının, yarısının grup II (Zn) diğer yarısının grup IV (Sn) atomları ile yer değiştirmesi yoluyla oluşturulabilir.



Şekil 10. II-VI ana bileşiğinden başlayarak CZTS bileşiğini türetmek için ikili, üçlü ve dörtlü yarıiletkenler arasındaki ilişki.

Sentezlenen CZTS bileşiklerinin kesterit (KS, uzay grubu $\bar{I}4$), stanit (ST, uzay grubu $\bar{I}42m$), düzensiz (disordered) kesterit (DS-KS, uzay grubu $\bar{I}42m$), eskebornite (uzay grubu, $\bar{P}42c$), primitif (ilkel) katkılı Cu-Au (PMCA, uzay grubu $\bar{P}42m$) ve kübik sfalerit (zinc-blend, uzay grubu, $\bar{F}43m$) olmak üzere farklı yapılarda kristal yapıları sahip olduğu bildirilmektedir (Schorr, 2011; Bosson vd., 2017; Dimitrievska vd., 2017; Schorr vd., 2020).

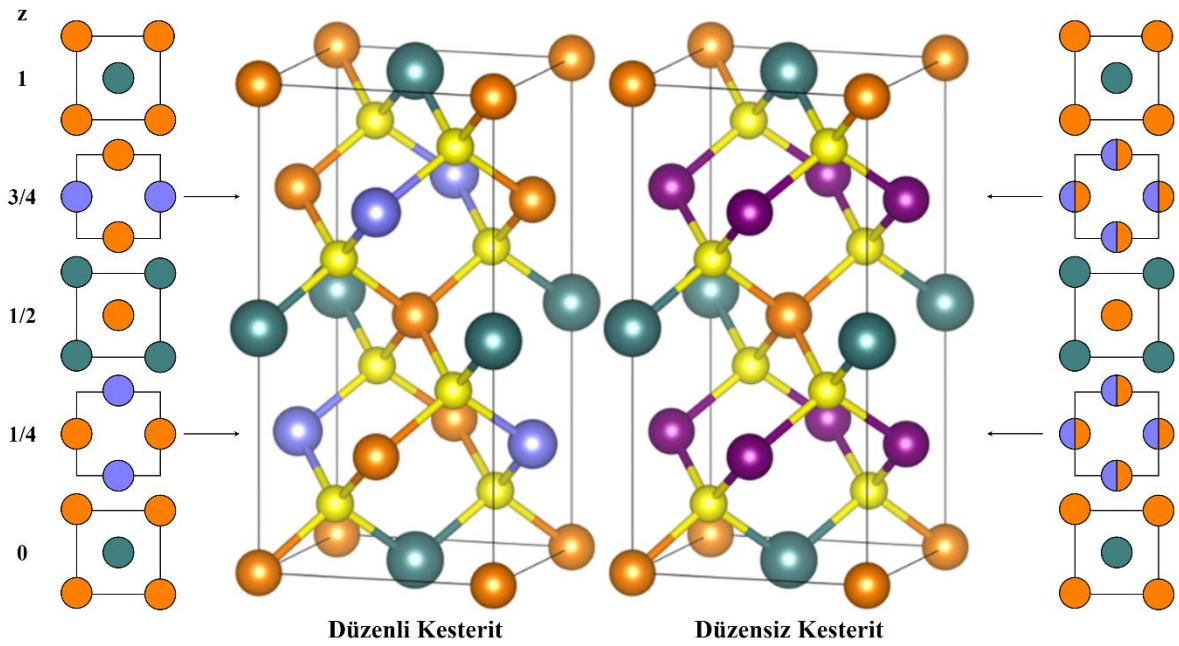
Şekil 11’de gösterildiği gibi yapısal farklılıkların Cu ve Zn katyonlarının farklı konumlarından kaynaklanmaktadır. Teorik çalışmalarda, oluşum enerjisi $-361.9 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak hesaplanan kesterit yapının, en kararlı yapı olduğu bildirilmiştir (Maeda vd., 2010). Stanit yapının oluşum enerjisi, KS yapının oluşum enerjisinden 1.3 meV/atom ila 2.8 meV/atom gibi oldukça küçük bir farkla daha fazladır (Maeda vd., 2010; Dimitrievska vd., 2017). Bu enerji farkının küçük olması nedeniyle, bu iki fazın aynı anda var olabileceği bildirilmektedir (Chen vd., 2009). Bununla birlikte, bir sonraki kararlı yapı eskebornite yapısının oluşum enerjisi, KS yapınınkinden 1.7 meV/atom kadar daha fazla olmasına karşın oluşma olasılığı daha düşüktür. PMCA yapısının oluşum enerjisi ise, KS yapının oluşum enerjisinden 7.8 meV/atom daha fazladır (Dimitrievska vd., 2017). Kübik sfalerit yapının ise yüksek sıcaklıklarda ($>876 \text{ }^\circ\text{C}$) oluşabileceği bildirilmiştir (Schorr ve Gonzalez-Aviles, 2009).



Şekil 11. CZTS olası kristal yapıları (a) Kesterit (b) Stanit (c) Düzensiz Kesterit (d) PMCA (e) Sphalerite (Zinc Blende).

Teorik ve deneysel çalışmalar, CZTS’nin daha kararlı yapısı olan kesterit yapıda kristalleştiğini göstermektedir. Kesterit tipi yapı, sırasıyla $z=0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ ve $\frac{3}{4}$ de Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-Sn ve Cu-Zn değişen katyon tabakaları ile karakterize edilir. Burada, bir Cu, Zn ile bir arada $2a (0, 0, 0)$ pozisyonunu işgal eder ve geriye kalan Cu ise $2c (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ ve $2d (0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$ boyunca sıralanarak uzay grubu $I\bar{4}$ simetrisini meydana getirmektedir. Hall vd. (1978), bu katyonların düzenli bir dağılımını tanımlarken, Schorr (2011) tarafından yapılan çalışmada $2c$ ve $2d$ yapısal bölgelerinde bir Cu/Zn katyon düzensizliğinin varlığı gözlemlendi (Schorr, 2011). Cu-Zn katmanları içinde, bakır ve çinkonun genel rastgele dağılımı olarak ifade edilen Cu/Zn katyon düzensizliği kristalografik olarak düzensiz-kesterit (DS-KS) CZTS yapısını oluşturmaktadır (Caballero vd., 2014). Bununla birlikte, önceki bazı çalışmalarda CZTS’nin stanit yapıya ait olduğu belirtilmesine rağmen, son çalışmalarla bu yapıların çeşitli derecelerde düzensizlikle beraber kesterit yapısına ait olduğu doğrulanmıştır (Katagiri vd.,

1997; Schorr, 2011; Zakhvalinskii vd., 2017). KS yapısında Cu-Zn düzlemlerinde düzensizlik varsa, ilgili yapı kristal kafes simetrisinin ST yapısı ile aynı özelliklere sahip $I\bar{4}$ simetrisinden $I\bar{4}2m$ simetrisine değişmesiyle tanımlanır (Lafond vd., 2012; Caballero vd., 2014). Ancak, fotovoltaik uygulamalar için CZTS'nin düzenli-kesterit fazının arzu edildiği bildirilmektedir (Caballero vd., 2014; Babichuk vd., 2019; Isotta vd., 2021) Bu yüzden, CZTS poliformlarının ve ikincil fazların varlığı gibi yapısal homojensizlikler, mevcut yapının mümkün olduğu kadar iyi tanımlanmasını çok önemli kılmaktadır.



Şekil 12. Cu-Zn düzlemlerinde düzenli kesterit ve düzensiz kesterit yapıları için Cu ve Zn kationlarının dağılımı (Schorr, 2011).

1.4.2. CZTS Safsızlıkları

İkincil Fazlar

Fotovaltaik aygıt performansı için arzu edilen yüksek kaliteli CZTS soğurucu tabakaların önündeki en önemli zorluklar, safsızlık içermeyen ve faz kararlılığı kontrol edilebilir ince filmler geliştirmektir. Ancak, Cu-Zn-Sn-S dörtlü sisteminin faz diyagramının temsili oldukça karmaşıktır. Burada, dört çeşit atom dört boyutlu bir faz diyagramı gerektirir ve bununla birlikte sıcaklık parametresi de ilave bir değişken getirmektedir.

Olekseyuk vd. (2004), denge bileşimi faz diyagramının sadece çok dar bir bileşim bölgesinin tek fazlı CZTS oluşumunu desteklediğini göstermiş ve sonraki yıllarda yapılan hem deneysel hem de teorik çalışmalar bu durumu doğrulamıştır (Olekseyuk vd., 2004; Scragg, 2010). Faz diyagramlarında, malzemenin elementel bileşimine bağlı olarak, ilgili bölgelerinde farklı ikincil fazlar beklenir (Şekil 16 ile ayrıntıları verilmektedir). Tek fazlı CZTS malzemesinin çok dar olan bileşim bölgesi stokiometrik bileşime karşılık gelir ve stokiometrik bileşimden küçük bir sapma, çöktürülen bileşikte CZTS fazına ek olarak ikili ve/veya üçlü ikincil fazların oluşumuna yol açacağını göstermektedir. Dolayısıyla, fotovoltaik uygulamalar üzerinde önemli etkiye sahip olan ikincil fazlar, çöktürülen tüm filmler de hemen hemen her zaman mevcuttur. Dar faz kararlılığı, belirli element bileşimlerinde ince filmlerin çöktürme/çöktürme sonrası süreçlerinde kaçınılmaz olarak ikincil fazların oluşmasını kolaylaştırır. Bu nedenle, elementel bileşim, fotovoltaik uygulamalar için CZTS ince filmlerin çöktürme koşullarını optimize etmede büyük önem arz etmektedir.

Literatürde, $Cu/(Zn+Sn)$ ve Zn/Sn oranları CZTS filmlerinin metal bileşimini temsil etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu oranlar bağımsız değildir ve belirli bir durumda stokiometriden sapsmaları açıkça göstermez. Stokiometrik CZTS için $Cu/(Zn+Sn)$, Zn/Sn ve $S/metal$ oranları “1” olması gerekmektedir. Birçok çalışmada, elementel bileşim oranı ile dönüşüm verimliliği arasında ilişki kurulmaktadır. Özellikle, $Cu/(Zn+Sn)$ oranı 0.75-0.95 ve Zn/Sn oranı 1.1-1.4 arasında olan Cu-fakir ve Zn açısından zengin stokiometrik olmayan soğurucu tabakalar ile yüksek performanslı güneş hücrelerinin elde edildiği sıklıkla bildirilmektedir (Sawant vd., 2020).

CZTS ince filmlerde oluşan ikincil fazlar, konumlarına ve opto-elektronik özelliklerine bağlı olarak fotovoltaik performansı için genel olarak zararlı olarak kabul edilir. Fotovoltaik uygulamalar için arzu edilmeyen ikincil fazlar, rekombinasyon merkezleri olarak hareket edebilecekleri gibi potansiyel bariyeri görevi görebildiklerinden hücrelerin iletkenliğini dolayısıyla verimini düşürürler. İkincil fazlar olarak, en temel olanları ZnS ve Cu_2SnS_3 (CTS) fazları başta olmak üzere CuS , Cu_2S , $Cu_{2-x}S$, SnS , SnS_2 , Sn_2S_3 , Cu_3SnS_4 , Cu_4SnS_4 , $Cu_4Sn_7S_{16}$ ve $Cu_2ZnSn_3S_8$ fazları olarak söylenebilir (Fernandes vd., 2011; Kumar vd., 2015; Bosson, 2018).

ZnS, sfalerit veya wurzite yapıya sahip CZTS malzemesinin temel ikincil fazlarından biri olan n-tipi bir yarıiletkenidir. Zn bakımından zengin yapıların yanı sıra Sn fakir ve Cu fakir yapılarda görülebilir. CZTS malzemesinden çok daha büyük bir bant aralığına ($E_g=3.54-3.68$ eV) sahip olduğundan yalıtkan görevi yapabilir ve bu nedenle, yük taşıyıcılarına karşı dirençli bir bariyer oluşturabilir. Ayrıca, hücrelerin seri direncini arttırdığı ve açık devre gerilimin azalttığı tespit edilmiştir (Kumar vd., 2015). ZnS, üretim sonrası sulu hidrojen klorür (HCl) çözeltisi ile aşındırılarak uzaklaştırılabilir ve bu işlemin fotovoltaj verimliliği önemli ölçüde arttırdığı tespit edilmiştir (Fairbrother vd., 2012).

CZTS malzemesinin temel ikincil fazlarından bir diğeri olan Cu_2SnS_3 , kübik, tetragonal veya monoklinik yapıya sahip, metalik özellik sergileyen p-tipi bir yarıiletkenidir (Wu vd., 2007; Berg vd., 2012). Zn bakımından fakir yapılarda ortaya çıkabilir. CZTS malzemesinden daha küçük bir bant aralığına sahip ($E_g=0.98-1.35$ eV) olduğundan rekombinasyon merkezi görevi görebilir (Kumar vd., 2015). Ayrıca, güneş hücrelerinde soğurucu tabaka malzemesi olarak kullanılmaktadır (Lokhande vd., 2016).

CuS ve Cu_2S , hegzagonal kristal yapısına sahip p-tipi yarıiletkenlerin bant aralıkları sırasıyla 1.55 eV ve 1.21 eV'dir (Kumar vd., 2015). CuS, hücreler içinde fotovoltaj verimliliği azaltan bir geçiş yolu (şönt) oluşturarak metalik bir iletken görevi görebilirken, Cu_2S güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak da araştırılan ve diğer ikincil fazlar kadar zararlı etkisi olmayan fazdır. Bununla birlikte, $Cu_{2-x}S$ olarak adlandırılan, bakır boşluğu nedeniyle dejenere olan ve bu sebeple, hücrede şönt (kısa devre) yolları oluşturabileceği için daha zararlı olan bir Cu-fakir varyasyonunu kolayca oluşturur. Cu-zengin ve Sn bakımından fakir yapılarda görülebilir. Bu fazlar, üretim sonrası sulu KCN çözeltisi ile aşındırılarak uzaklaştırılabilir (Nguyen vd., 2015; Bosson, 2018).

SnS, ortorombik yapısına sahip ($E_g=1.3$ eV) elektriksel iletkenliği n-tipi veya p-tipi olan bir yarıiletkenidir. Elektriksel iletkenliği p-tipi olan SnS, güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak da çalışılmaktadır. Bu nedenle diğer ikincil fazlar kadar zararlı bir etkisi yoktur. SnS₂, rhombohedral yapılı ($E_g=2.2$ eV) n-tipi bir yarıiletkenidir. SnS₂ ve n-tipi SnS fazları ikinci bir diyot oluşturabilir. Bu sebeple, yük taşıyıcılarını toplamaya engel olarak hareket edebilir ve güneş hücresinin performansını düşürürler. Sn₂S₃, ortorombik yapılı CZTS'den daha büyük bir bant aralığına ($E_g=2.1$ eV) sahiptir. Dolayısıyla, yük taşıyıcılarına

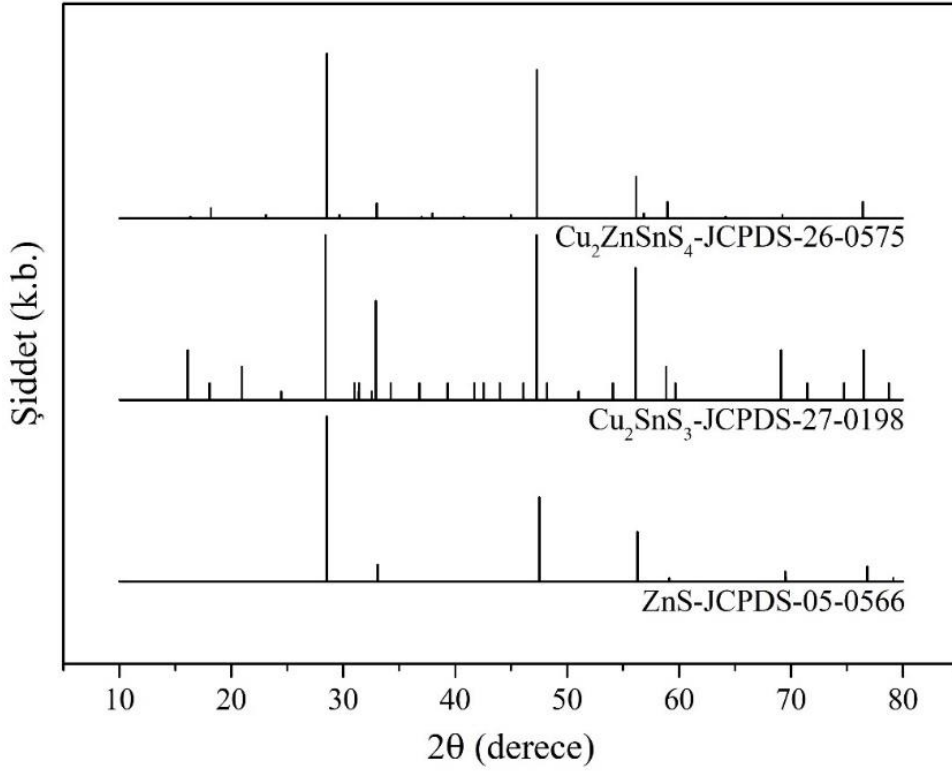
dirençli bir bariyer oluşturabilir. Bu fazlar, Cu-fakir ve Sn bakımından zengin koşullarda ortaya çıkabilir. Bu fazlar, üretim sonrası sulu KCN çözeltisi ile aşındırılarak uzaklaştırılabilir (Katagiri vd., 2008; Kumar vd., 2015).

Cu_3SnS_4 , Cu_2SnS_3 fazına çok benzer bir yapıya sahiptir. Bu sebeple, CZTS malzemesi üzerinde de benzer bir etki yaratır. Cu_4SnS_4 ise, bir güneş hücresinde soğurucu tabaka olarak da başarıyla kullanılmıştır ve bu nedenle CZTS üzerinde önemli ölçüde zararlı etkiye sahip olması beklenmemektedir. $Cu_4Sn_7S_{16}$, CZTS malzemesinde yaygın olarak bulunmaz, ancak n-tipi bir yarıiletken ve çok küçük bir bant aralığına sahiptir. Bu nedenle önemli ölçüde şönt oluşturur ve fotovoltaik verimliliği azaltır. $Cu_2ZnSn_3S_8$ yararlı soğurucu özelliklere sahip olabilir, ancak nadiren gözlemlendiğinden ve ayrıntılı olarak çalışılmadığından bu aşama hakkında çok az şey bilinmektedir (Bosson, 2018).

Cihaz performansını iyileştirmek için, film içindeki ikincil fazların varlığını ve konumunu saptamak önemlidir. Bu fazları belirledikten sonra, sentez sürecinde ikincil fazlardan kaçınmak veya onları kolayca çıkarılabilir hale getirmek için sentez sonrası işlemler (aşındırma vs.) uygulanabilir. Bu bağlamda, CZTS ince filmlerinin ikincil fazlarını belirlemek için genellikle x-ışının kırınım difraktometresi (XRD) ve Raman spektroskopisi birlikte kullanılmaktadır.

XRD analizi ile olası $Cu_{2-x}S$, SnS, SnS₂, Sn₂S₃ ve Cu_3SnS_4 ikincil fazlar, CZTS fazı ile birbirinden nispeten farklı kırınım desenlerine sahip olduğundan kolayca tanımlanabilir. Bununla birlikte, Şekil 13'te gösterildiği gibi sadece XRD kullanılarak ana ikincil fazlardan olan ZnS (kübik) ve Cu_2SnS_3 (monoklinik, kübik ve tetragonal) fazlarını CZTS fazından ayırt etmek, aralarındaki simetri ve örgü sabiti benzerliği nedeniyle kırınım desenleri örtüştüğünden oldukça zordur (Fernandes vd., 2011; Berg vd., 2014).

CZTS ince filmlerinin x-ışını kırınımı ile ikincil fazlarının belirlenmesi yukarıda belirtildiği gibi oldukça zordur. Bu sebeple, ikincil fazların belirlenmesinin yanı sıra faz sağlığı ve kristal kalitesini daha anlaşılır duruma getiren Raman spektroskopisi tekniği tercih edilmektedir. Tablo 1'de gösterildiği gibi CZTS fazı ve olası ikincil fazlarının yoğun olan Raman pikleri verilmektedir.



Şekil 13. Kesterit $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, monoklinik Cu_2SnS_3 ve kübik ZnS fazlarına ait kırınım desenleri.

Tablo 1

CZTS fazı ve olası ikili/üçlü fazların şiddetli Raman modlarının pik konumları

Faz	Raman Kayması (cm^{-1})	Kaynaklar
KS-CZTS	287, 302, 338 , 347, 366, 374	(Guc vd., 2016)
DS-CZTS	285, 331 , 350	(Valakh vd., 2013)
Monoklinik Cu_2SnS_3	290 , 352	(Berg vd., 2012)
Kübik Cu_2SnS_3	267, 303 , 356	(Fernandes vd., 2011)
Tetragonal Cu_2SnS_3	297, 337 , 352	(Fernandes vd., 2011)
Ortorombik Cu_3SnS_4	318	(Fernandes vd., 2011)
Cu_{2-x}S	264, 475	(Nilsen, 1969)
Kübik ZnS	275, 352	(Munce vd., 2007)
Ortorombik SnS	163, 189 , 220	(Price vd., 1999)
Hekzagonal SnS_2	215, 315	(Price vd., 1999)
Sn_2S_3	52, 60, 307	(Price vd., 1999)

Nokta Kusurlar ve Kusur-Kompleksler

İkincil fazlara ek olarak, CZTS malzemesinde başka çeşitli kusurlar gözlemlenmektedir. Farklı iyonik türlerin benzer yarıçapları, kusurların oluşumlarına yardımcı olmaktadır. Bu çeşitli kusurlar ters yerleşim (Cu_{Zn} , Zn_{Cu} , Cu_{Sn} , Sn_{Cu} , Zn_{Sn} ve Sn_{Zn}), boşluk (V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} ve V_{S}) ve arayer (Cu_i , Zn_i , Sn_i ve S_i) nokta kusurları ile kusur komplekslerini ($[\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$, $[2\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Sn}_{\text{Zn}}^{2+}]$, $[\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Cu}_i^+]$, $[\text{Cu}_{\text{Sn}}^{3-} + \text{Sn}_{\text{Cu}}^{3+}]$, $[\text{Zn}_{\text{Sn}}^{2-} + 2\text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$, $[\text{Zn}_{\text{Sn}}^{2-} + \text{Sn}_{\text{Zn}}^{2+}]$, $[\text{Zn}_{\text{Sn}}^{2-} + \text{Zn}_i^{2+}]$, $[\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$, $[2\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{Sn}_{\text{Zn}}^{2+}]$, $[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-} + \text{Sn}_{\text{Zn}}^{2+}]$) içerir. Bu nokta kusurları ve kusur kompleksleri, CZTS soğurucu malzemenin bant aralığı içinde sığ donör seviyeleri, sığ akseptör seviyeleri, orta-boşluk (mid-gap) durumları ve derin tuzak durumları oluşturur. Ayrıca, kompleks kusurlar, düzensiz yapı veya kimyasal stokiometri nedeniyle yerel bant aralığı dalgalanmalarına ve nokta kusurlarının neden olduğu bant yapısındaki yerel kimyasal potansiyel dalgalanmalarına neden olabilir (Chen vd., 2010a; Chen vd., 2010b; Chen vd., 2013).

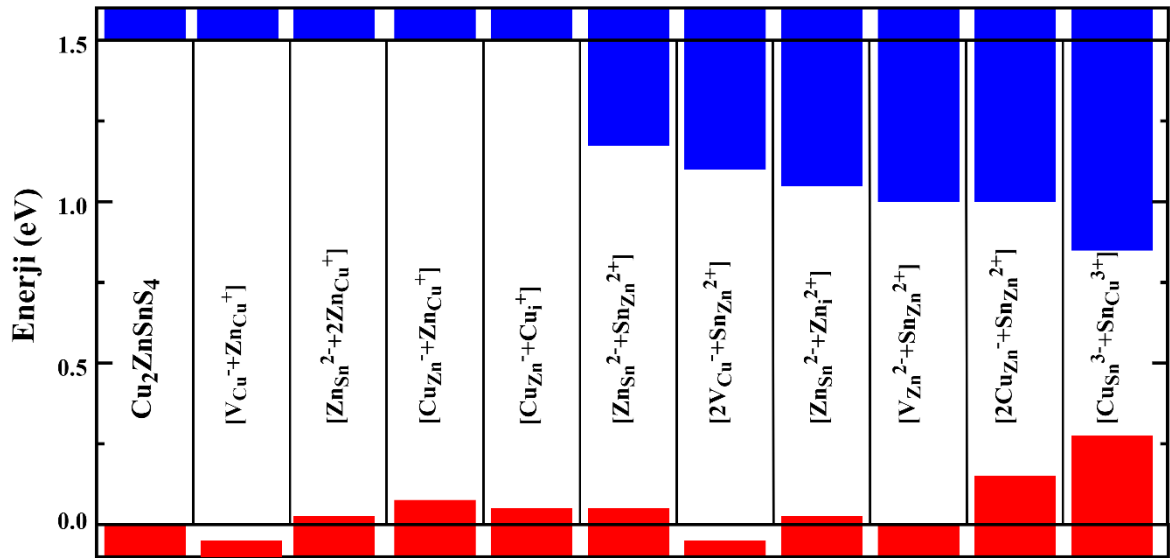
Nokta kusurlarına genellikle kristal örgü içindeki düzensizlik denir. Ters yerleşim kusuru, kristal örgüde bulunan Cu, Zn ve Sn katyonlarından birinin, diğer iki katyondan birinin yerine geçmesidir. Ara yer kusuru, kristal örgüde bulunan Cu, Zn, Sn veya S atomlarından herhangi birinin hatasız yapıda bulunduğu fazladan atomdur. Boşluk kusuru, kristal örgüde bulunan Cu, Zn, Sn veya S atomlarından herhangi birinin olması gereken yerdeki atomun eksikliğidir. Kusurların iyonizasyon enerji seviyeleri Şekil 14'te gösterilmektedir (Chen vd., 2013).

CZTS bileşeni Cu_{Zn} , Zn_{Cu} , Cu_{Sn} , Sn_{Cu} , Zn_{Sn} ve Sn_{Zn} ters yerleşim kusurlarının içermektedir. Zn_{Cu} ters yerleşim kusurları, CZTS malzemesinde deneysel olarak en yaygın kristal düzensizliği olarak bildirilir ve sıklıkla Cu_{Zn} ters yerleşim kusurlarıyla birlikte bulunurlar. Cu_{Zn} ters yerleşim kusuru, CZTS malzemesinin doğal olarak p-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olmasından sorumludur. Bununla birlikte, oluşturduğu akseptör seviyelerinin nispeten derin olması nedeniyle yüksek konsantrasyon durumunda hücrelerde en önemli kayıp mekanizması olduğu bildirilen tuzak destekli rekombinasyonu (Shockley-Read-Hall) teşvik etmektedir. Zn_{Cu} ters yerleşim kusurları ise, en sığ donör seviyelerinden birine sahip ve kendi içlerinde nispeten iyi huylu olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca, Zn_{Cu} ters yerleşim kusurlarının oluşum enerjileri atom başına 0.02 eV değerinden

CZTS bileşeni V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} ve V_S boşluk nokta kusurlarını da içermektedir. V_{Cu} bakır boşlukları, düşük oluşum enerjisine sahiptir ve kusur seviyeleri tüm akseptörler arasında en sığ olanı olduğu için yüksek verimlilikli güneş hücreleri elde etmek için Cu_{Zn} kusurlarından daha olumludur. Bu durum, en iyi hücre verimliliklerinin Cu-fakir ve Zn açısından zengin CZTS ile elde edildiği gerçeğiyle doğrulanır. Dolayısıyla, bakır boşluğu Cu_{Zn} ters yerleşim kusurundan daha yaygın olacaktır. Yüksek Cu/Zn katyon düzensizliği olan ince filmlerde bakır boşluklarının sadece diğer kusurlardan daha az zararlı olduğu değil, aynı zamanda bant aralığını aktif olarak 0.2-0.3 eV arttırdığı hesaplanmıştır. Bu durumda, genellikle yerel potansiyel dalgalanmaların neden olduğu düşüşü karşılayarak hücrenin açık devre gerilimini artırabilir. Bu nedenle, bakır boşlukları V_{Cu} , CZTS malzemesinin p-tipi davranışını sağlamak için tercih edilen akseptör kusurudur. Ancak, çöktürülen CZTS malzemesinin, bakır boşlukları baskın olacak şekilde stokiometrisinin ayarlanması gereklidir. V_{Zn} çinko boşlukları, nispeten derin kusur seviyesine sahip ve kolay bir şekilde oluşturulabildiğinden oluşumlarını en aza indirmek için dikkat edilmelidir. V_{Sn} kalay boşlukları, en derin akseptör seviyesine sahip olduğundan kaçınılmalıdır. V_S kükürt boşlukları ise kararsız olarak hesaplanmıştır. Bu yüzden, pratikte bir kusur seviyesine katkıda bulunmazlar (Chen vd., 2013; Xiao vd., 2015; Yu ve Carter, 2016a; Yu ve Carter, 2016b; Sahu vd., 2021).

CZTS bileşeni nokta kusurlarından Cu_i , Zn_i , Sn_i ve S_i arayer kusurlarını içermektedir. Bununla birlikte, S_i arayer kusuru akseptör kusuru iken diğer arayer kusurları donör kusurlarıdır. Cu_i bakır arayer kusurları, bir taraftan nispeten düşük kusur seviyesine sahipken diğer taraftan oldukça yüksek oluşum enerjisine sahiptir. Bu nedenle, önemli derecede oluşması beklenmemektedir. Zn_i çinko arayer kusurları, bakır arayer kusurlarından çok daha derin kusur seviyesine sahiptir. Dolayısıyla, aygıt performansı için önemli derecede daha zararlı olur. Ancak, oldukça yüksek oluşum enerjisine sahip olmaları nedeniyle önemli derecede oluşmaları beklenmemektedir. Sn_i kalay arayer kusurları, oldukça derin kusur seviyelerine sahiptir. Bu yüzden, bu kusurlardan da kaçınılması gerekir. Ancak, bu durumdan oldukça yüksek oluşum enerjileri sayesinde yaygın olma ihtimalleri düşük olacaktır. S_i kükürt arayer kusurları ise değerlerini bulmak zor olduğundan nadiren dikkate alınır (Chen vd., 2013; Sahu vd., 2021).

Kompleks kusurlar, CZTS malzemesindeki donör ve akseptör nokta kusurlarının varlığı nedeniyle yakın uzaysal yakınlıkta zıt yüklü belirli nokta kusurları oluştuğunda oluşan kendi kendini kompenzasyon eden yük-nötr kusurlardır. Kompleks kusurların oluşum enerjisi bireysel kusurlarından daha düşüktür. Bununla birlikte, kusur komplekslerinin birleşik enerji seviyeleri, yük kompenzasyonu nedeniyle bireysel kusurlarından çok daha sığdır. Bu nedenle, bireysel derin kusur seviyelerini pasifleştirdikleri ve tuzak destekli rekombinasyonunu azalttıkları için genellikle faydalıdır. Bununla birlikte, bant aralığını önemli ölçüde azaltabildikleri için zararlı da olabilirler. Kusur seviyeleri ve bant aralığı üzerindeki etkileri Şekil 15'te gösterilmektedir (Chen vd., 2013; Bosson, 2018).

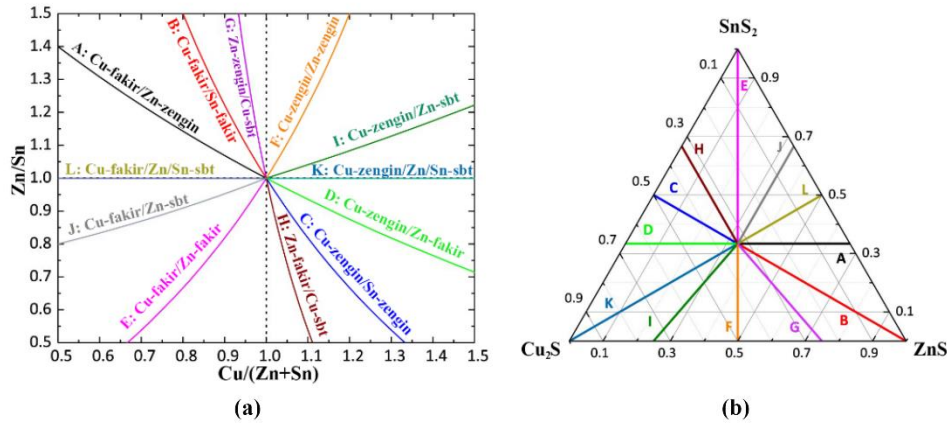


Şekil 15. CZTS içindeki farklı kusur komplekslerinin neden olduğu hesaplanan değerlik bandı (kırmızı çizgiler) ve iletim bandı (mavi çizgiler) kaymaları (Chen vd., 2013; Bosson, 2018).

[CuZn⁻ + ZnCu⁺] kusur kompleksi, bant aralığını biraz azaltır. Yüksek yoğunlukta, bant kenarı sarkmalarına katkıda bulunur ve açık devre gerilimini düşürür. [VCu⁻ + ZnCu⁺] kompleksi ise bant aralığını artırır, ancak genellikle onu azaltan [CuZn⁻ + ZnCu⁺] kompleksleri ile ilişkilidir. Birinin varlığı, yakın mesafedeki diğerinin oluşum enerjisini düşürür. Bu sebeple, bu iki kompleks, Cu-fakir CZTS malzemelerde bant aralığını dengeler. Ayrıca, [VCu⁻ + ZnCu⁺] kompleksleri, CZTS malzemesindeki CuZn ve ZnCu ters yerleşim kusurlarının rastgele dağılımını sınırlar ve böylelikle filmlerde uzun menzilli düzeni destekler (Paris vd., 2014; Paris vd, 2015). Cu bakımından zengin CZTS malzemelerde [2CuZn⁻ + SnZn²⁺] kompleksi yaygın iken, açık devre gerilimi üzerinde önemli derecede

olumsuz etkiye sahiptir (Chen vd., 2012). Diğer yandan, nispeten iyi huylu $[Cu_{Zn}^- + Cu_i^+]$ kompleksi bant aralığında çok küçük bir azalmaya yol açar. Ancak, nispeten yüksek oluşum enerjisi bu komplekslerin normal şartlar altında yaygın olmalarının önüne geçer. CZTS malzemesinde, genellikle düşük konsantrasyonlarda bulunan komplekslerden biri olan $[Zn_{Sn}^{2-} + Sn_{Zn}^{2+}]$ bant aralığını önemli ölçüde azaltır (Chen vd., 2013). Başka bir kompleks olan $[Cu_{Sn}^{3-} + Sn_{Cu}^{3+}]$ da CZTS malzemesinin bant aralığını önemli ölçüde azaltır. Ancak, genellikle yalnızca düşük konsantrasyonlarda bulunur (Chen vd., 2010). Zararlı etkisi olmadığı bildirilen komplekslerden $[Zn_{Sn}^{2-} + 2Zn_{Cu}^+]$ bant aralığında küçük bir azalmaya neden olur. Bununla birlikte, kompleks oluşturmayan bireysel nokta kusurlarının (Zn_{Sn} ve Zn_{Cu}) yukarıda bahsedildiği gibi çok zararlı olan derin kusur seviyeleri vardır. Özellikle Cu-fakir, Zn-zengin malzemede yaygındır. $[2V_{Cu}^- + Sn_{Zn}^{2+}]$ ve $[V_{Zn}^{2-} + Sn_{Zn}^{2+}]$ kompleksleri ise oluşum enerjileri çok yüksek olduğu için önemli konsantrasyonlarda oluşması olası değildir (Chen vd., 2013).

Literatürde stokiyometrik olmayan (stokiyometri-dışı) bileşimin belirli nokta kusurlarına karşılık gelen kusur kompleksleri bildirilmiştir. Bu korelasyon, ilk olarak Lafond vd. (2012) tarafından önerilen stokiyometri-dışı model çerçevesinde ifade edilir ve stokiyometri-dışı türler A-L arasında adlandırılarak verilir (Lafond vd., 2012; Gurieva vd., 2015; Elisa vd., 2016; Gurieva vd., 2018; Schorr vd., 2020). Bu kusur komplekslerinin dahil edilmesiyle oluşturulabilen CZTS türü ve katyonik bileşimler Şekil 16'da gösterilmektedir. Ayrıca, Tablo 2'de stokiyometri dışı CZTS türleri, ilgili kompozisyon ve nokta kusurları bir arada verilmektedir.



Şekil 16. CZTS için (a) katyon oranı grafiğindeki ve (b) üçlü faz diyagramındaki stokiyometri-dışı türlere genel bakış (Schorr vd., 2020).

Tablo 2

Kesterit tipi CZTS için stokiyometri-dışı türlere genel bakış (Schorr vd., 2020)

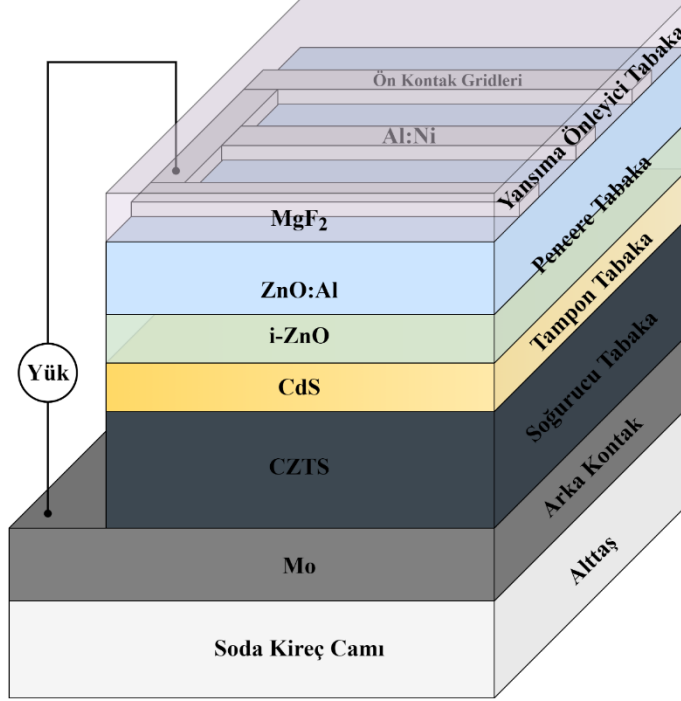
CZTS Türü	Kompozisyon	Nokta Kusuru
A	Cu-fakir, Zn-zengin, Sn-sbt.	$V_{Cu} + Zn_{Cu}^{2+}$
B	Cu-fakir, Zn-zengin, Sn-fakir	$2Zn_{Cu}^{2+} + Zn_{Sn}^{2+}$
C	Cu-zengin, Zn-fakir, Sn-zengin	$2Cu_{Zn}^{+} + Sn_{Zn}^{4+}$
D	Cu-zengin, Zn-fakir, Sn-sbt.	$Cu_{Zn}^{+} + Cu_i$
E	Cu-fakir, Zn-fakir, Sn-zengin	$2V_{Cu} + Zn_{Sn}^{2+} / Sn_{Cu}^{4+} + V_{Cu} + V_{Zn}$
F	Cu-zengin, Zn-zengin, Sn-fakir	$Zn_{Sn}^{2+} + 2Cu_i^{+} / Cu_{Sn}^{+} + Cu_i^{+} + Zn_i^{2+}$
G	Cu-sbt., Zn-zengin, Sn-fakir	$Zn_{Sn}^{2+} + Zn_i^{2+}$
H	Cu-sbt., Zn-fakir, Sn-zengin	$Sn_{Zn}^{4+} + V_{Zn}$
I	Cu-zengin, Zn-sbt., Sn-fakir	$Cu_{Sn}^{+} + 3Cu_i^{+}$
J	Cu-fakir, Zn-sbt., Sn-zengin	$Sn_{Cu}^{4+} + 3V_{Cu}$
K	Cu-zengin, Zn/Sn = 1 = sbt.	$Cu_{Zn}^{+} + Cu_{Sn}^{+} + 4Cu_i^{+}$
L	Cu-fakir, Zn/Sn = 1 = sbt.	$Zn_{Cu}^{2+} + Sn_{Cu}^{4+}$

1.4.3. CZTS Güneş Hücresi Yapısı

İnce film güneş hücreleri, ince film formunda birkaç farklı malzeme tabakasının bir araya getirilmesiyle meydana gelir. Hücreyi oluşturan tabakaların her biri farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Bu durumda her katman farklı kristal yapıya, mikro yapıya, örgü sabitine, elektron ilgisine, iş fonksiyonuna, termal genleşme katsayısına, difüzyon katsayısına, kimyasal ilgiye, taşıyıcı mobilitesine ve mekanik adezyona sahip olacaktır. Bu sebeplerle, tabakaların her birinin davranışı ara yüzeyde elektriksel ve optoelektronik özelliklerini değiştirecek gerilimlere, kusurlara ve ara yüzey durumlarına, yüzey rekombinasyon merkezlerine, foton yansımalarına/iletimine/saçılmasına, birbiri içerisine difüzyona (interdifüzyona) ve kimyasal değişikliklere neden olabilmektedir. Tüm bu durumlar çerçevesinde, her bir tabakanın fiziksel özellikleri ve bir aradaki uyumu aygıtın performansını etkilediğinden seçilecek olan malzemeler çok önemlidir (Chopra vd., 2004).

CZTS ince film güneş hücrelerinin en yaygın yapısında soda kireç camı alttaş üzerine Mo arka kontak, p-tipi CZTS soğurucu tabaka, n-tipi CdS tampon tabakası, yüksek dirence

sahip ZnO (i-ZnO) pencere tabakası, ZnO:Al (AZO) saydam iletken oksit tabaka, Al:Ni grid üst kontak tabaka ve yansıma önleyici tabaka (MgF_2) tercih edilmektedir (Şekil 17).



Şekil 17. Tipik bir güneş hücre yapısının kesit görüntüsü.

CZTS güneş hücreleri, büyük ölçüde p-n heteroekleminde meydana gelmektedir. Aygıt yapısı ele alındığında, pencere katmanı yüksek oranda n-tipi katkılı olduğundan uzay yükü bölgesinin (SCR) soğurucu tabakaya doğru uzanır. Diğer yandan, pencere tabakasının bant aralığı soğurucu tabakadan daha yüksek ve tampon kalınlığı çok daha ince olduğundan, görünür ışığın çoğunlukla CZTS tabakası tarafından soğurulur. Bu nedenle, soğurucu tabakanın yanındaki ara yüzeylerin yanı sıra soğurma kalitesi, cihaz performansı için çok önemlidir. İdeal durumda, CZTS/Mo ara yüzeyinin (veya tavlanmış CZTS filmlerinin CZTS/MoS_x ara yüzeyinin) daha az kusurlu olması ve omik davranış göstermesi beklenmektedir. Böylece, çoğunluk yük taşıyıcılarının arka kontağa sorunsuz bir şekilde ilerlemelerini ve azınlık yük taşıyıcıların da yüksek rekombinasyon hızı olmadan toplanması sağlanabilir. CZTS/tampon ara yüzeyi ile ilgili olarak, azınlık taşıyıcıların rekombinasyonu için enerji bariyerini artırabileceği sivri uç (spike) benzeri küçük bir iletim band ofseti tercih edilir. Böylece, güneş hücresinin açık devre gerilimini iyileştirebilir (Ren, 2017).

1.4.4. CZTS Çöktürme Süreçleri

CZTS ince filmleri, doğru atomik oran (elementel bileşim) ve örgü eşleştirme (kristal yapı) için yüksek gereksinimlere ihtiyaç duyan çok bileşikli bir yarıiletken olduğundan, işlemin tekrarlanabilirliği zayıftır ve yüksek verimli hücrelerin performansı düşüktür. Bu durum, CZTS ince filminin yapısal özellikleri başta olmak üzere fiziksel özelliklerinin tam olarak anlaşılmasından kaynaklı CZTS'nin malzeme özellikleri ile aygıt performansı arasındaki ilişki doğru bir şekilde açıklanamamaktadır. Tüm bu etkenler, CZTS ince film güneş hücrelerinin ticarileşmesinin önündeki engeller olarak görülmektedir ve bu durum uzun vadeli gelişimini sınırlamıştır (Song vd., 2014).

CZTS soğurucu tabakasının arzu edilen fiziksel özelliklerinin tam olarak tanımlanabilmesi için yoğun araştırma ve geliştirme çalışmaları sonucu birçok farklı üretim tekniği denenmiş ve geliştirilmiştir. Bu geliştirilen tekniklerin tercih edilmesinde tekrarlanabilirlik, geniş alanlara çöktürme imkânı, yüksek çöktürme hızı, düşük maliyetli hammaddelerin kullanılması, düşük maliyetli ekipman içeren ve düşük enerji tüketimi sunması önemlidir. Çöktürme teknikleri, genel olarak vakumlu ve vakum gerektirmeyen çöktürme teknikleri olarak sınıflandırılabilir.

Vakumlu teknikler, optimize edilmiş basınç ve sıcaklık altında sıçratma yoluyla veya hedef kaynakların sırasıyla buharlaştırılması veya eş-buharlaştırılması yoluyla bir alttaş üzerine bileşiği oluşturan atomlarının çöktürülmesine dayanan tekniklerdir. Bu teknikler ile yüksek vakum altında çöktürme işlemi gerçekleştirildiği için gelişmiş ekipmanlara gereksinim duyan teknikler olarak adlandırılabilirler. Bu teknikler iyi tekrarlanabilirlik, stokiyometrinin kolay kontrolü ve yüksek homojenliğe sahip yüksek kaliteli film üretimi gibi avantajlara sahiptirler. CZTS ince filmler sıçratma, termal buharlaştırma, elektron demeti buharlaştırma, kimyasal buhar çöktürme (veya vakumsuz) ve darbeli lazer biriktirme gibi vakum tabanlı teknikler ile çöktürülmüştür (Suryawanshi vd., 2013; Paranthaman vd., 2016).

Son yıllara kadar, CZTS ince film üretimi ve aygıt olarak kullanımına yönelik çalışmalar farklı vakumlu teknikler ile gerçekleştirilmiştir. Günümüze gelindiğinde, vakum gerektirmeyen düşük maliyetli teknikler ince film güneş hücreleri çalışmalarında başarılı bir

şekilde uygulanmaktadır. Vakumlu teknikler genellikle yüksek maliyetli, düşük malzeme kullanımı ve çok yüksek enerji tüketimine sahipken, vakum gerektirmeyen teknikler düşük maliyetli, daha az enerji tüketen ve geniş alanlarda kaliteli ince filmler çöktürülmesine olanak sağlar. Bu nedenle, kullanımı oldukça basit ve vakumsuz ortamda kolay değiştirilebilir işlem parametrelerine sahip düşük maliyetli tekniklerin avantajları göz önüne alındığında, yüksek verim sağlayan CZTS malzemelerinin bol ve erişilebilir olarak elde edilebilmeleri için her zaman tercih edilme sebepleridir. CZTS ince filmleri elektrodepozisyon, sol-jel döndürmeli kaplama, sprej piroliz ve serigrafi baskı (screen printing) gibi vakum gerektirmeyen çeşitli teknikler ile çöktürülmüştür (Suryawanshi vd., 2013).

Bu tekniklerin bazıları ile tek-aşamalı ya da iki-aşamalı olarak CZTS ince filmleri üretilebilir (Paranthaman vd., 2016). Tek-aşamalı çöktürme süreci, CZTS malzemesini kristalleştirmek için yüksek sıcaklık şartlarında bileşenlerinin eş zamanlı olarak alttaş üzerine çöktürülmesi ile gerçekleşmektedir. İki-aşamalı çöktürme süreci ise, ilk olarak genellikle düşük sıcaklıkta bir öncü filmin çöktürülmesi ve ardından yüksek sıcaklık altında kükürt atmosferinde ısıl işleminin uygulanması yoluyla gerçekleşmektedir. Kükürtleme ya da diğer adıyla sülfürleme olarak bilinen bu işlemde, kükürt kaynağı olarak toz kükürt (S) veya hidrojen sülfür (H₂S) gazı kullanılabilir. Soğurucu tabaka olarak, CZTS ince filmleri genellikle yüksek sıcaklık altında (500-600 °C) (Pal vd., 2019) kristalleştiği için hemen hemen her teknikte öncü film çöktürüldükten sonra kükürtleme işlemi yapılmaktadır. Tek-aşamalı çöktürme sürecinde ise ısıl işlem aşaması ortadan kaldırılarak, üretim zamanı ve maliyeti düşürüldüğü için ticari açıdan iki-aşamalı çöktürme sürecine kıyasla daha üstün kabul edilebilir.

Tüm bu veriler çerçevesinde CZTS ince filmlerinin düşük maliyetli çöktürme teknikleri ile elde edilebilir olması, doğada bol bulunan ve zehirli olmayan elementler içermesiyle çevre dostu olması ve umut veren aygıt performansına sahip olması nedeniyle bu malzemenin fiziksel özellikleri hakkında daha ayrıntılı ve tanımlayıcı bilgilerin elde edilmesi, CIGS ince filminden sonra gelecek vaat eden bir fotovoltaik malzeme olarak ticarileşmesinin önünü açacaktır.

CZTS ince filmlerinin tek-aşamalı süreç ile vakum gerektirmeyen ultrasonik spre y piroliz (USP) tekniği kullanılarak çöktürülebilmesi, çöktürme sürecinin karmaşıklığını büyük ölçüde azalttığı için kükürtleme sürecinin ortadan kaldırılmasına imkân sağlayabilir. Bununla birlikte hem üretim sürecinde enerji tüketimi hem de kullanılan kimyasalların toksisitesi ile çevre dostu bir çöktürme süreci gerçekleştiği için karbon emisyonunu da azaltmaktadır. Ayrıca, USP tekniğinin özellikle vakum tabanlı tekniklere kıyasla düşük maliyetli ve kolay kullanımı bu tekniğin güvenli, kontrol edilebilir, enerji tasarrufu sağlayan ve çevre dostu bir ince film çöktürme tekniği olması dikkat çekmektedir.

Bu çalışmada, stokiyometrik olmayan CZTS ince filmler toksik olmayan ve düşük maliyetli malzemeler kullanılması, yine düşük maliyetli, geniş alanlara kaplama olanağı sağlayan ve kolay kullanım ile dikkat çeken ultrasonik spre y piroliz (USP) tekniği ile farklı altaş sıcaklıklarında cam altaşlar üzerine çöktürülmüştür. Bu çalışma iki konuya odaklanmaktadır: Birincisi stokiyometrik olmayan (Cu-fakir ve Zn-zengin) KS-CZTS filmlerinin ikincil işlemler (kükürtleme, aşındırma vs.) olmadan elde edilmesidir. İkincisi, yüksek performanslı CZTS güneş hücreleri elde etmek adına hazırlanan filmlerde olası ikincil fazlar ve Cu/Zn katyon düzensizliğini ayrıntılı olarak araştırmaktır. Bildiğimiz kadarıyla USP ile çöktürülen filmlerde hem KS-CZTS fazının hem de Cu/Zn katyon düzensizliğinin araştırılması konusunda gerçekleştirilen çok az çalışma vardır. Bu doğrultuda, altaş sıcaklığına bağlı olarak çöktürülen CZTS ince filmlerinin yapısal özelliklerinin yanı sıra optik, elektriksel değişimleri de incelenmiştir. Böylelikle, güneş hücrelerinde dönüşüm verimliliğinin artırılması yönündeki çalışmalara katkı sağlayacağını düşündüğümüz farklı altaş sıcaklıklarında çöktürülen CZTS ince filmlerin fiziksel özellikleri detaylıca incelenmiştir.

İKİNCİ BÖLÜM

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

CZTS ince filmleri, özellikle son on yıldır fotovoltaik uygulamalar için araştırmacıların odağı haline gelmiştir ve yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada, çöktürülen CZTS ince filmlerinin, fiziksel özelliklerinin incelenmesi ve yorumlanması aşamasında literatürde yapılan benzer çalışmalardan faydalanılmıştır. Bu bölümde, CZTS ince filmleri üzerine literatürde yer alan bazı çalışmalar yer almaktadır.

2.1. CZTS Filmleri Üzerine Yapılan Önceki Çalışmalar

Khare vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada, kuantum hapsinin optik soğurma spektrumundaki etkisini gözlemleyebilmek için kristalit büyüklüğü 2 nm ile 7 nm arasında değişen CZTS nano-boyutlu kristalleri basit bir sentez ile elde etmişlerdir. XRD analizleri kristalit büyüklüğünün bir fonksiyonu olarak incelendiğinde, kırınım desenlerinin KS-CZTS fazı ile uyumlu olduğu ancak düşük kristalit büyüklükleri nedeniyle yarı pik genişliklerinin nispeten geniş olduğu ifade edilmiştir. KS-CZTS yapısının daha kesin tanımlanabilmesi için Raman analizleri gerçekleştirilmiş ve dört farklı kristalit büyüklüğü için yalnızca 336 cm^{-1} fonon frekansında tek bir Raman modu saptanmıştır. Bu pikin konumunun, bulk CZTS malzemesinde 338 cm^{-1} fonon frekansında beklenen değeri ile uyumlu olduğu ileri sürülmüştür. Bununla birlikte olası Cu_2S , ZnS ve SnS_2 fazlarının sırasıyla 472 cm^{-1} , 351 cm^{-1} ve 315 cm^{-1} fonon frekanslarında olmasının beklendiği ancak Raman spektrumlarında tespit edilemediği ifade edilmiştir. Raman piklerinin yarı pik genişliklerinin ise bulk CZTS malzemesinde gözlemlenenlerden daha geniş olduğu ve bu tür genişliğin daha önce de bildirilen nano-boyutlu kristaller içindeki fonon hapsi etkisine atfedildiği bildirilmiştir. Ayrıca, azalan kristalit büyüklüğü ile genişlemenin arttığı ve bu durumun genellikle CZTS malzemelerde gözlemlenen ancak Raman spektrumlarında tespit edilemeyen ZnS ve SnS_2 Raman piklerinin varlığını tespitini engelleyebildiği ifade edilmiştir. Bu nedenle, nano-boyutlu kristal filmler tavlansak 338 cm^{-1} fonon frekansında tek bir keskin pik gözlemlenirken ZnS veya SnS_2 için beklenen fonon frekanslarında algılanabilir bir Raman saçılması tespit edilememiştir. Böylelikle, nano-boyutlu kristallerin KS-CZTS'ye ait olduğu ancak spektrumlarda diğer sülfid fazlarının tespit edilememesinin bu fazlara ait Raman saçılmasının saptama limiti içinde bulunmamasından kaynaklanmış olabileceği ileri

sürülmüştür. CZTS nano-boyutlu kristallerin optik analizleri incelendiğinde ise optik bant aralıklarının, kristalit büyüklüğü 2 nm ($E_g \sim 1.8$ eV) ila 2.5 nm ($E_g \sim 1.63$ eV) olan filmlerin güçlü kuantum hapsi nedeniyle daha yüksek enerjilere doğru kaydığı ancak 5 nm ($E_g \sim 1.5$ eV) ila 7 nm ($E_g \sim 1.5$ eV) büyüklüğündeki kristalitlerden oluşan filmler için daha düşük enerjilere kaydığı bildirilmiştir. Genel olarak, optik olarak uyarılmış elektron-hol çifti nano-boyutlu kristal sınırı içindeyse, bulk bir yarıiletkenin optik geçişlerinin daha yüksek enerjiye kayacağı söylenmiş ve CZTS için Bohr eksiton yarıçapının $\sim 2.5-3.3$ nm arasında olduğunun tahmin edildiği belirtilmiştir. Bu nedenle, kristalit büyüklüğü yaklaşık 3 nm'den küçük nano-boyutlu kristallerin deneysel gözlemlerle tutarlı kuantum hapsi etkileri sergilediği ileri sürülmüştür (Khare vd., 2011).

Patel vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada, CZTS ince filmleri elde etmek için, Cu konsantrasyonunun (0.015 M) sabit tutulup Zn, Sn ve S konsantrasyonlarının değiştirilerek sırasıyla $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , SnCl_4 ve tiyoüre sulu kaynaklarının kullanıldığı püskürtme çözeltileri hazırlanmıştır. İnce filmler, 593 ± 5 K alttaş sıcaklığında, hazırlanan püskürtme çözeltilerinin soda kireç cam alttaşlar üzerine spreylenmesiyle elde edilmiştir. Önceki *ab initio* çalışmalarında, güneş hücreleri için saf CZTS soğurucu ince filmlerinin oluşum bölgesinin, faz diyagramının dar bir bölgesi ile sınırlı olduğu öne sürülmüştür. Bu nedenle, stokiometrik olmayan çöktürme koşullarını tercih ettiklerini bildirmişlerdir. Dolayısıyla, çöktürülen ince filmlere ek kükürtleme işlemi uygulanmadığı ve üç elementin (Zn, Sn ve S) eksik ya da fazlalığının örgü-gerinimi, optik bant aralığı ve Hall mobilitesi üzerine etkisi incelenmiştir. XRD verilerinin Williamson-Hall (W-H) analizinden hem Zn hem de Sn bakımından zenginleştirilmiş filmler için $\sim 5-6 \times 10^{-3}$ mertebesinde büyük bir homojen olmayan basma tipi örgü-gerinimi gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, Sn açısından fakir ve S açısından zengin ince filmlerde $\sim 2-3 \times 10^{-3}$ mertebesinde çekme gerinim tipi ortaya çıktığı bildirilmiştir. Optik analizler incelendiğinde, ince filmlerin stokiometriye yakın çöktürme koşullarında optik bant aralığı 1.45 eV olarak tespit edilmiştir. Ayrıca S ve Zn ile zenginleştirilmiş ince filmler için $\sim 87-92$ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ aralığında Hall mobilitesi gözlenmiştir. Yapılan çalışmada, spreylenmesiyle elde edilen ince filmlerin farklı büyüklüklerde örgü-gerinimi meydana getireceği ve bu durumun büyük oranda CZTS ile birlikte var olan ZnS , Cu_xS ve SnS_2 gibi ikincil fazlardan kaynaklanabileceği bildirilmiştir. Sonuç olarak tüm bu değerlendirmeler çerçevesinde, Zn ve S açısından zengin püskürtme çözeltileri ile

çöktürülen CZTS ince filmlerinin üstün opto-elektronik özellikler gösterdiği ileri sürülmüştür (Patel vd., 2012).

Arul vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada, solvotermal tekniği ile sentezlenen organik fotovoltaik güneş hücrelerinde kullanılacak KS-CZTS nano-küreciklerin (çapı nm mertebesinde ölçülen küresel parçacık), güçlü kuantum hapsi etkilerine ilişkin analizler bildirilmiştir. Yüksek çözünürlüklü TEM görüntülerinin, KS fazının (112) düzlemine karşılık gelen CZTS nano-küreciklerin varlığını gösterdiği ifade edilmiştir. Bununla birlikte, XRD deseninde görülen kırınım piklerinin (112), (220) ve (312) kristal düzlemlerine karşılık gelen sırasıyla $2\theta \sim 28.5^\circ$, 47.6° ve 56.3° civarında üç geniş pik noktası ile ortaya çıktığı ve bu doğrultuda tetragonal kesterit fazında CZTS oluşumunun doğrulandığı ifade edilmiştir. Ayrıca, CZTS nano-küreciklerin ortalama kristalit büyüklüğü Scherrer formülü ile ~ 3.26 nm olarak tespit edilmiştir. XPS analizleri ile elde edilen CZTS malzemesindeki elementlerin oksidasyon durumlarını incelemek için Zn 2p, Cu 2p, Sn 3d ve S 2p çekirdek seviyelerinin yüksek çözünürlüklü spektrumları alınmıştır. Cu 2p çekirdek seviyesinin bağlanma enerjileri 931.6 eV ($2p_{3/2}$) ile 950.9 eV ($2p_{1/2}$) bulunmuş ve 19.3 eV'lik pik ayrılma enerjisi ile Cu elementinin +1 oksidasyon durumuna atfedilmiştir. Zn 2p çekirdek seviyesinin bağlanma enerjileri, Zn elementinin +2 oksidasyon durumuna atfedilen 22.8 eV'lik bir pik ayrılma enerjisi ile 1021.5 eV ($2p_{3/2}$) ve 1044.3 eV ($2p_{1/2}$) olarak belirlenmiştir. Sn 3d çekirdek seviyesinin bağlanma enerjilerinin 486.2 eV ($3d_{5/2}$) ve 494.6 eV ($3d_{3/2}$) olduğu ve 8.4 eV'lik pik ayrılma enerjisi Sn elementinin +4 oksidasyon durumuna atfedilmiştir. Ayrıca, 1.9 eV pik ayrılma enerjisine sahip 161.2 eV ($2p_{3/2}$) ve 163.1 eV ($2p_{1/2}$) bağlanma enerjili S 2p çekirdek seviyesinin ise sülfid fazında 160 eV ve 164 eV arasındaki S elementi ile tutarlı olduğu bildirilmiştir. XPS analizleri ile malzemelerin kabul edilebilir derecede literatürle uyum içerisinde olan CZTS nano-küreciklerin elde edildiği ileri sürülmüştür. Optik analizleri incelendiğinde ise soğurma spektrumlarının daha yüksek enerjiye kaydığı gözlemlenmiştir ve CZTS nanosferlerinin bant aralığı 1.84 eV olarak hesaplanmıştır. Bu durum, CZTS nano-parçacıklarının ortalama kristalit büyüklükleri (~ 3.26) ile tahmini eksiton Bohr yarıçapı (2.5 nm ila 3.4 nm) dikkate alındığında güçlü kuantum hapsi etkisi gösterdiği ve bu nedenle soğurma kenarının daha yüksek enerjiye kaydığı ileri sürülmüştür (Arul vd., 2013).

Valakh vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada ise bulk CZTS kristal filmleri, tipik olarak uygulanan CZTS ince film büyütme sıcaklıklarına kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda (1280 K) Bridgmen tekniği ile elde edilmiştir. Farklı Cu ve Zn katyon içeriğine sahip bulk CZTS malzemelerinin yüzey bölgelerine ait Raman spektrumlardaki farklılıklar, katyon alt örgüsündeki istatistiksel düzensizlik etkilerine atfedilmiştir. Cu ve Zn alt örgülerindeki bu düzensizlik, kristal simetrisinin kesterit tipi $I\bar{4}$ uzay grubundan $I\bar{4}2m$ uzay grubuna geçişini başlatabileceği ifade edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda çöktürülen CZTS kristallerinin karakterizasyonu neticesinde, kesterit ve düzensiz kesterit fazları ile sonuçlanan farklı Cu/(Zn + Sn) bileşim oranına sahip bölgelerin bir arada bulunduğu söylenmiştir. 331 cm^{-1} fonon frekansındaki $I\bar{4}2m$ simetrisine sahip düzensiz fazın varlığı, 337 cm^{-1} fonon frekansındaki ana A-simetri kesterit modu pikinden daha düşük bir frekansta baskın genişlemiş bir A-simetri görünümünde ortaya çıktığı bildirilmiştir. Bu fazlar arasındaki küçük bağlanma enerjisi farkı nedeniyle bir fazdan diğerine geçişin CZTS malzemesinin optik uyarılmasıyla gerçekleşebileceği varsayılmıştır. Bu nedenle, farklı uyarma koşulları altında ölçülen Raman spektrumlarının analizi gerçekleştirilmiştir. Spektrumlarda, CZTS malzemesinde bu tür optik olarak indüklenen yapısal geçişin varlığına dair ilk deneysel kanıtların elde edildiği ileri sürülmüştür. CZTS malzemesinde, hem 337 cm^{-1} hem de 331 cm^{-1} fonon frekansları civarında sırasıyla ana kesterit ve düzensiz kesterit Raman pikleri tanımlanmıştır. Sonuç olarak, her iki fazın bir arada var olabileceği Raman spektrumlarında görülmüştür (Valakh vd., 2013).

Bhosale vd. (2015) tarafından yapılan çalışmada CZTS ince filmleri, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ alttaş sıcaklığında soda kireç camı (SLG) ve flor katkılı kalay oksit (FTO) alttaşlar üzerine spreylendirme tekniği ile çöktürülmüştür. Püskürtme çözeltisinin hazırlanması aşamasında CZTS bileşenleri olarak kullanılan bakır klorür (0.15-0.30 M), çinko klorür (0.1 M), kalay klorür (0.1 M) ve tiyoüre (0.8 M) kaynakları 30 ml saf su içinde çözdürülmüştür. Burada, püskürtme sırasında kükürt kaybını telafi etmek için fazla miktarda tiyoüre kullanılmıştır. Püskürtme çözeltisi, taşıyıcı gazı basınçlı hava ile 2 ml/dk akış hızında alttaşlar üzerine püskürtülmüştür. Yapılan çalışmada, bakır konsantrasyonunun yüksek alttaş sıcaklığında ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$) çöktürülen CZTS ince filmlerinin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu bağlamda, bakır konsantrasyonu 0.15 M ila 0.25 M (0.05 M'lik adımlarla) aralığında değiştirilmiştir. XRD desenleri incelendiğinde (112), (200), (220) ve (312) kristal düzlemlerine ait kesterit fazda kristalleşen yapıların gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Bununla birlikte, kırınım desenlerinden Cu-fakir ince filmi düşük şiddetli kırınım pik noktaları gösterirken Cu konsantrasyonu arttıkça nispeten daha şiddetli ve daha keskin kırınım pik noktalarının ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Raman analizleri incelendiğinde nispeten düşük yoğunluklu Cu_2SnS_3 fazına ait pikler tespit edilmesine karşın çöktürülen ince filmlerin CZTS fazına ait olduğu bildirilmiştir. Morfolojik özellikler incelendiğinde ise Cu konsantrasyonu 0.15 M'den 0.25 M'ye arttırıldıkça kristalit büyüklüğünün artış gösterdiği hesaplanmıştır. Bununla birlikte, ince filmlerin optik bant aralığı değerleri 1.61 eV, 1.52 eV ve 1.45 eV hesaplanmış ve bakır konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak bant aralığının azaldığı ileri sürülmüştür. Ayrıca, farklı bakır konsantrasyonlarına sahip ince filmler ile fotoelektrokimyasal hücreler üretildiği ve 0.25 M bakır konsantrasyonuna sahip ince filmlerden %1.09 verimlilik alındığı bildirilmiştir. Bununla birlikte, diğer güneş hücre parametreleri olan kısa devre akımı (I_{sc}), açık devre gerilimi (V_{oc}) ve dolum faktörü (FF) değerleri ise sırasıyla 8.88 mA/cm², 510 mV ve %23 olarak hesaplanmıştır (Bhosale vd., 2015).

Khalate vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada spreylendirme tekniği ile çöktürülen CZTS ince filmlerinin yapısal, morfolojik, elementel ve optik özellikleri üzerine farklı alttaş sıcaklığının (300 °C, 325 °C, 350 °C ve 375 °C) etkisi incelenmiştir. Püskürtme çözeltisi için Cu, Zn, Sn ve S kaynağı olarak 0.025 M bakır klorür, 0.025 M çinko klorür, 0.025 M kalay klorür ve 0.2 M tiyoüre alınmış ve su içerisinde çözdürülerek püskürtme çözeltisi hazırlanmıştır. CZTS ince filmlerinin elementel analizlerinden farklı alttaş sıcaklıklarında çöktürülen ince filmlerin Cu/(Zn+Sn) oranı 0.75-0.88 aralığında tespit edilirken Zn/Sn oranı ise 1-1.45 aralığında tespit edilmiştir. Bu bağlamda, Cu-fakir ve Zn-zengin ince filmler elde edildiği ileri sürülmüştür. Bununla birlikte, artan alttaş sıcaklığı ile kükürt içeriğinin biraz arttığı gözlemlenmiştir. Bu durumun V_s boşluklarını azalttığı ve dolayısıyla CZTS ince filmlerin kristal kalitesini arttırdığı anlamına geldiği bildirilmiştir. Ancak, daha yüksek alttaş sıcaklıklarında Sn ve Zn elementlerinin uçucu etkisinin, çöktürülen ince filmlerde Cu-zengin duruma yol açtığı ifade edilmiştir. Bu nedenle, CZTS'yi oluşturan bileşenlerin atomik yüzdelilerinin alttaş sıcaklığına oldukça bağlı olduğu ifade edilmiştir. İnce filmlerin XRD desenleri incelendiğinde ise pik konumlarının sırasıyla (112), (220) ve (312) kristal düzlemlerine karşılık gelen $2\theta \sim 28.49^\circ$, 47.40° ve 56.25° civarında kırınım desenlerine ve kesterit fazda kristalleşen polikristal yapıya sahip oldukları bildirilmiştir. Bu bağlamda, ikincil işlem uygulamadan CZTS ince filmler sentezlenebileceği ifade edilmiştir. Ayrıca, kırınım desenlerinden (112) yönelimine ait pikin, en yüksek şiddete sahip olduğu tespit

edilmiştir. Bu yönetime ait pikin, artan alttaş sıcaklığı ile şiddetinin arttığı yarı pik genişliğinin ise azaldığı dolayısıyla kristalliğinin iyileştiği bildirilmiştir. Ancak alttaş sıcaklığı 375 °C iken pik şiddetinin azalarak yarı pik genişliğinin genişlemeye uğradığı gözlemlenmiştir. Bu durumda, filmlerin kristalliğinin kötüleşmeye başladığı bildirilmiştir. Örgü parametreleri $a = 5.42 \text{ \AA}$ ve $c = 10.84 \text{ \AA}$ olmak üzere $c/2a = 0.99$ olarak tespit edilmiştir. Bu oran "1" değerine oldukça yakın olduğu için birim hücrenin tetragonal yapıya sahip olduğu ifade edilmiştir. Scherrer formülü kullanılarak hesaplanan kristalit büyüklükleri ise alttaş sıcaklığının 300 °C'den 350 °C'ye artmasıyla ~5 nm civarından ~14 nm civarına arttığı görülmüştür. Ancak 375 °C alttaş sıcaklığında kristalit büyüklüğünün ~7 nm civarına düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca, kusur yoğunluğu hakkında bilgi veren dislokasyon yoğunluğu değerleri hesaplanmış ve kristalit büyüklüğü en yüksek olan 350 °C alttaş sıcaklığında çöktürülen filmde en az olması nedeniyle iyi kristalliği onayladığı aktarılmıştır. Tüm CZTS ince filmlerin alttaş sıcaklığı ile gevşeyen basma gerinim tipi gösterdiği ifade edilmiştir. Bu bağlamda, örgü-gerinim gevşemesinin (112) düzleminin düzlemler arası mesafesinin genişlemesi ile tutarlı olmasının yanı sıra kusur oluşumunu indüklediği ifade edilmiştir. Bununla birlikte, örgü-geriniminin yüksek alttaş sıcaklıklarında çöktürülen ince filmlerde gevşeyebildiği ve dolayısıyla düşük alttaş sıcaklıklarında çöktürülen ince filmlere kıyasla daha az miktarda kusur içerebileceği bildirilmiştir. Raman spektrumlarında incelendiğinde tüm ince filmlerde 328 cm^{-1} civarında pik tespit edilmiş ve bu pikin kesterit fazının ait olduğu ileri sürülmüştür. Bununla birlikte, SnS, SnS₂, CuS, Cu₂S ve β -ZnS gibi olası ikili fazlara Raman spektrumlarında rastlanmadığı ifade edilmiştir. FE-SEM görüntüleri incelendiğinde yüzey morfolojisinin büyük ölçüde alttaş sıcaklığına bağlı olduğu ve 300 °C alttaş sıcaklığında çöktürülen ince filmlerin iyi tanımlanmış kristalitler (tanecikler) içermediğini ancak daha yüksek alttaş sıcaklıklarda (>300 °C) çöktürülen ince filmlerde iri kristalitli yoğun bir yapı gözlemlenmiştir. CZTS ince filmdeki kristalin kalitedeki artış, daha yüksek substrat sıcaklığında komşu kristalitlerin iyi ayrışması ve aglomerasyonundan (yığın) kaynaklandığı bildirilmiştir. Bu durum, daha az kristalit sınırına sahip büyük kristalitlerden dolayı kristalit sınırlarında foto-oluşumlu taşıyıcıların rekombinasyonunu azalttıkları ve aygıt performansı için yararlı olduğu ifade edilmiştir. Optik özellikler incelendiğinde ise 300 °C, 325 °C, 350 °C ve 375 °C sıcaklıklarda çöktürülen ince filmlerin bant aralıkları sırasıyla 1.57 eV, 1.55 eV, 1.49 eV ve 1.52 eV olarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerler, basma geriniminin etkisi nedeniyle daha düşük alttaş sıcaklıklarında daha yüksek olduğu, daha yüksek alttaş sıcaklıklarında ise basma geriniminin

gevşemesi ile örgünün genişlediği ve ardından ince filmlerin bant aralığını azalttığı belirtilmiştir. Bununla birlikte, 350 °C alttaş sıcaklığında çöktürülen CZTS ince filmi 1.49 eV ile nispeten optimum bant aralığı değerine (1.49 eV) sahip olduğu ifade edilmiştir. Yapılan değerlendirmeler neticesinde, 350 °C alttaş sıcaklığında çöktürülen ince filmin güneş hücre uygulaması için uygun yapısal, morfolojik ve optik özellikler gösterdiği ileri sürülmüştür (Khalate vd., 2017).

Valdés vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada CZTS ince filmleri CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 ve $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ tuzlarının sulu çözeltileri ile hazırlanan püskürtme çözeltilerinin spray piroliz tekniği ile 350 °C alttaş sıcaklığında cam alttaşlar üzerine püskürtülmesi ile elde edilmiştir. Metal hidroksitlerin çökmesini önlemek ve çözeltinin pH değerini 1.5 yapmak için HCl damlaları ilave edilmiştir. Bununla birlikte, farklı kimyasal bileşimlere sahip CZTS ince filmleri elde etmek için bakır ve çinko tuzlarının konsantrasyonu değiştirilmiştir. Stokiyometriye kıyasla 15 kat gibi yüksek tiyoüre konsantrasyonu seçilerek oksidasyonun en aza indirilmesi ve çöktürme sırasında kükürt buharlaşmasının telafi edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca çöktürülen filmlerin bir kısmına kristalleşme seviyesini arttırmak için kükürt buharı altında 500 °C de 1 saat boyunca ısı işlem uygulanmıştır. Yapılan çalışmada, x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ve çok dalgaboylu Raman spektroskopisi (yakın IR, görünür ve UV lazerlerle) CZTS ince filmlerinin etkili bir şekilde oluştuğunu göstermek için kesit analizleri ile yüzey ve bulk kimyasal bileşimi üzerine araştırma gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, kimyasal bileşim ve kristal yapı üzerindeki kükürtleme işleminin etkisi incelenmiştir. Çöktürülen ince filmlerin bulk bileşiminin, başlangıçta belirlenen katyonlar arasındaki oranları yansıttığı tespit edilmiştir. Buna karşılık, çöktürülen filmlerin en dış katmanının (son 10 nm) bileşimi farklı katyonik oranlara daha az bağımlı olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, ince filmlerinin en dıştaki yüzeyinin yüksek kalay ve çinko konsantrasyonu ile düşük kükürt konsantrasyonu gösterirken, bakır açısından oldukça fakir olduğu bildirilmiştir. XPS tarafından tespit edilen kimyasal bileşimdeki bu uyumsuzluk, filmin enine kesiti boyunca bir dereceye kadar element ayrımı ve/veya istenmeyen ikincil fazların oluşumunu ifade ettiği bildirilmiştir. Bu durumun çok dalgaboylu Raman spektroskopisi kullanılarak doğrulandığı ifade edilmiştir. İnce filmlerin yüzeyindeki (en dıştaki 100 nm) ZnS ve ZnO gibi ikincil fazlar UV-Raman spektroskopisi ile tespit edilmiştir. VIS-Raman spektroskopisi ise 331 cm^{-1} civarındaki Raman modunun varlığını ortaya koymuştur. Bu durumun Cu ve Zn

katyonlarının rastgele dağılımıyla ilgili düzensiz kesterit yapısını VIS-Raman spektroskopisi ile ortaya çıkarabildiği bildirilmiştir. Çöktürülen CZTS ince filmlerinin yakın IR-Raman spektrumları (ve haritaları) ile kullanılan püskürtme çözeltisinden bağımsız olarak her bir CZTS ince filminin bulk içinde eşit olarak dağıldığını gözlemlenmiştir. Kükürt buharında ısıtılardan sonra ise yüzey bileşimi stokiyometrik formüle daha yakın hale gelmesine karşın bulk bileşimi ile karşılaştırıldığında önemli farklılıklar tespit edilmiştir. Bu doğrultuda, yakın IR kullanan Raman haritaları ince filmin büyük bölümünde CZTS oluşumunu gösterirken, UV-Raman spektrumları ise yüzeyde bulunan ikincil fazların kükürtleme işleminden sonra hala kaldığını göstermiştir. Kükürtleme işleminin ince filmlerin büyük bölümünün bileşimi üzerinde önemli bir etkisi olmasa bile, kristallik seviyesi ve bileşim homojenliği oldukça iyileşmiştir. Sprey piroliz ile elde edilen kesterit ince filmlerin fotovoltaik cihazlara dahil edilmesi amaçlanırken ikincil fazların aşındırılmasının önemine vurgu yapılmıştır. Bununla birlikte, Cu-fakir ve Zn-zengin CZTS ince filmleri, uygun bileşime sahip püskürtme çözeltisi hazırlanarak sprey piroliz tekniği ile oldukça etkili bir şekilde çöktürülebileceği ileri sürülmüştür. Stokiyometrik formülden bu sapmanın (stokiyometrik olmayan), CZTS ince filmlerinin PV aygıtlarına entegrasyonu ile dönüştürme verimliliği artışının kanıtlandığı bildirilmiştir (Valdés vd., 2018).

Babichuk vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada Mo/Zn/Cu/Sn gibi özel çöktürme sırasını takiben doğru akım magnetron çöktürme tekniği ile üretilen ve farklı argon atmosferi basınçlarında (950, 460 ve 50 mbar) kükürtlenen CZTS ince filmleri düzensizlik seviyesi (derecesi) ve ikincil fazların kontrolüne odaklanarak incelenmiştir. Raman spektrumları ($\lambda_{\text{lazer}}=514.5$ nm) incelendiğinde E ve B modlarına atfedilen 252, 271, 348, 354 ve 370 cm^{-1} fonon frekansları civarındaki zayıf katkılı bantlar ile A simetri modu olarak tanımlanan 287 ve 338 cm^{-1} fonon frekanslarında iki baskın bant bildirilmiştir. Spektrumlara Lorentzian ters evrişim pikleri yerleştirilerek en şiddetli 338 cm^{-1} fonon frekansı bandının düşük frekansında yaklaşık 331 cm^{-1} fonon frekansı civarında düzensiz kesterit fazına ait daha zayıf bir bant tespit edilmiştir. Raman spektrumlarından düzensiz kesterit fazını belirlemek, Zn_{Cu} ters yerleşim ve V_{Cu} boşluk gibi içsel yapısal kusurların miktarını tespit etmek için bir yaklaşım önerildiği ifade edilmiştir. Bu bağlamda, CZTS yapısının düzensizlik seviyesi 331 cm^{-1} civarındaki düzensiz kesterit faz bandı ile 338 cm^{-1} civarındaki düzenli kesterit faz bandı arasındaki şiddet oranından (I_{331}/I_{338}) tahmin edilmiştir. Bu oran azalan argon atmosferi şartlarında sırasıyla 0.068, 0.075 ve 0.08 olarak belirlenmiştir. Analizler

değerlendirildiğinde, argon atmosferi şartlarının kristalite seviyesi yüksek CZTS ince filmler elde etmek için ikincil fazları ve düzensizlik seviyesini kontrol etmede önemli olduğunu bildirmişlerdir. 50 mbar seviyesinde, tüm bileşenlerin CZTS oluşumuna tamamen katıldığı ve düşük düzensizlik seviyesine sahip olduğu tek fazlı CZTS elde edildiği ileri sürülmüştür. 460 ve 950 mbar seviyesinde ise daha yüksek iletkenliğe sahip kristalit büyüklüğü artış göstermesine karşın $Cu_{2-x}S$ ve ZnS ikincil fazları ve uzaysal homojensizlikler içerdiği bildirilmiştir (Babichuk vd., 2019).

Sawant vd. (2020) tarafından yapılan çalışmada CZTS ince filmleri, sprej piroliz tekniği kullanılarak 400 °C altta sıcaklığında elde edilmiştir. CZTS ince filmlerinin yapısal, morfolojik, elementel, optik ve foto-elektrokimyasal hücre performansı üzerindeki püskürtme çözeltisini oluşturan elementlerin molaritesinin ve film kalınlığının etkileri araştırılmıştır. XRD analizleri ile (112) tercihli yönelimli tetragonal polikristal yapıya sahip kesterit faza ait CZTS ince filmlerinin elde edildiği ve ortalama kristalit büyüklüğünün ~26 nm civarında hesaplandığı bildirilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde film yüzeylerinin düzgün, yoğun ve kompakt bir oluşum sergiledikleri ifade edilmiştir. Optimize edilmiş koşullar (kalınlık 1.541 μm , elemental bileşim oranı $Cu/(Zn+Sn)=0.97$ ve $Zn/Sn=1.04$) altında çöktürülen CZTS ince filmlerinin optik analizleri, güneş hücresinin soğurucu tabakası olarak kullanımına uygun yüksek soğurma katsayısı ($>10^4 cm^{-1}$) ile direkt optik bant aralıklı 1.55 eV olarak tespit edilmiştir. CZTS çalışma elektrotunun kalınlığa bağlı foto-elektrokimyasal performansı 1.541 μm kalınlığındaki film için incelenmiştir. Hücre parametreleri kısa devre akımı (I_{SC}), açık devre gerilimi (V_{OC}), dolum faktörü (FF) ve güç dönüşüm verimliliği (η) sırasıyla 11.12 mA/cm², 570 mV, %42 ve %2.7 olarak hesaplanmıştır. Burada iyi kristal yapısı, makul kristalit büyüklüğü ve elementlerin uygun elementel bileşiminin (Cu zayıf bileşim) dönüşüm verimliliğini arttırmış olabileceği bildirilmiştir. Yapılan çalışmada çöktürülen CZTS ince filmlerinin, CZTS tabanlı ince film güneş hücrelerinin soğurucu tabakası olarak kullanılabileceğine dair fikir verdiği ifade edilmiştir. (Sawant vd., 2020).

Xu vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada CZTS ince filmler, radyo frekansı (RF) magnetron çöktürme tekniği ile elde edilmiştir ve sonrasında 5 °C/dk, 20 °C /dk, 35 °C /dk, 50 °C/dk olan farklı ısıtma hızlarında kükürtleme işlemi uygulanmıştır. 532 nm uyarma dalgaboylu lazer ışık kaynağı ile elde edilen Raman spektrumları incelendiğinde 287, 338

ve 374 cm^{-1} fonon frekanslarının kesterit CZTS ince filmlerin A simetri modu olarak tanımlanan üç ana bandına ait olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, spektrumlarda 303 , 314 ve 474 cm^{-1} fonon frekanslarında tespit edilen küçük piklerin sırasıyla kübik Cu_2SnS_3 , hegzagonal SnS_2 ve hegzagonal Cu_{2-x}S ikincil fazlarına atandığı bildirilmiştir. Burada, ikincil fazların düzensizlik seviyesini (derecesini) tahmin etmek için ikincil faz bandının düzenli faz bandına göre şiddetlerinin oranı hesaplanmıştır. Bununla birlikte 303 , 314 ve 474 cm^{-1} civarında yer alan piklerin düzensiz bantlara karşılık geldiği, 338 cm^{-1} civarında yer alan baskın pikin ise düzenli bandı temsil ettiği bildirilmiştir. Bu nedenle, farklı fazların düzensizlik seviyelerini belirlemek için I_{303}/I_{338} (0.055 - 0.022 aralığında), I_{314}/I_{338} (0.033 - 0.045 aralığında) ve I_{474}/I_{338} (0.034 - 0.068 aralığında) hesaplanmıştır. Düşük düzensizlik değerlerinin mevcut koşullar altında elde edilen CZTS ince filmlerinin daha az safsızlıklara sahip olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca, CZTS ince filmlerinin düzensizlik seviyelerini daha fazla incelemek için Raman spektrumlarına Lorentz ters evrişim pikleri yerleştirilmiştir. Spektrumlarda en şiddetli 338 cm^{-1} bandına yakın olan 331 cm^{-1} civarında zayıf bir bant tespit edilmiştir. Bu bandın, önceki çalışmalarda bildirilen araştırmalara dayandırılarak kesterit yapısındaki düzensizlik seviyesini değerlendirmede kullanılabilceği ifade edilmiştir. Dolayısıyla, artan ısıtma hızına göre I_{331}/I_{338} oranı sırasıyla 0.031 , 0.048 , 0.064 ve 0.082 olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada ince filmlerin kalitesini kontrol etmek, yüksek kaliteli düzenli kesterit CZTS için ikincil fazların oluşumunu ve düzensizlik seviyesini (derecesi) önlemek için kükürtleme işlemi sırasında ısıtma hızının önemi incelenmiştir. Gerçekleştirilen analizler sonucu $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızla ısıtılan filmler en düşük düzensizlik seviyesine sahipken, diğer ısıtma hızlarında kükürtlenen filmler daha yüksek elektriksel iletkenliklerine sahip olmasına rağmen Cu_{2-x}S ve Cu_2SnS_3 gibi ikincil fazların varlığından dolayı daha yüksek düzensizlik seviyesine sahip oldukları bildirilmiştir (Xu vd., 2021).

Bouzide vd. (2022) tarafından yapılan çalışmada CZTS ince filmleri, sprey destekli kimyasal buhar çöktürme tekniği ile $350 \text{ }^\circ\text{C}$ altta sıcaklığında farklı hacimlerde hazırlanan (20 , 30 ve 40 ml) püskürtme çözeltileri kullanılarak çöktürülmüştür. Püskürtme çözeltisi Cu, Zn, Sn ve S kaynağı olarak sırasıyla 0.02 M bakır klorür dihidrat [$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], 0.01 M çinko asetat [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$], 0.01 M kalay klorür dihidrat [$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] ve 0.08 M tiyoüre [$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$] kimyasal tuzlarının $40 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa ayarlanan manyetik karıştırıcı ile 45 dakika deiyonize (DI) su içinde çözdürülmesiyle gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte çöktürülen

filmlerin kristalleşme seviyesini iyileştirmek için Ar atmosferi ve 500 °C sıcaklık altında 60 dk boyunca kükürtleme işlemi uygulanmıştır. XRD analizleri çöktürülen ince filmlerin kesterit yapısının (112), (200), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen (112) baskın yönelimli geniş pik noktaları bildirilmiştir. Kükürtleme işleminden sonra mevcut pikler keskin ve daha şiddetli hale gelmiştir. Kristalit büyüklükleri çöktürülen filmlerde ~10-15 nm aralığında kükürtlenen filmlerde ise ~60-65 nm aralığında hesaplanmıştır. Çöktürülen filmler için CZTS kesterit fazının varlığı 332 cm⁻¹ fonon frekansında ana Raman pikinin varlığı ile doğrulanmıştır ve kükürtleme sonrası bu ana Raman piki 338 cm⁻¹ civarında tespit edilmiştir. Ayrıca, CZTS yapısının kesterit fazına karşılık gelen ana Raman piki A₁ titreşim moduna atfedilirken çöktürülen filmler için düşük dalga sayısına kaymasının kafes gerinimi ile açıklanabileceği bildirilmiştir. Çöktürülen filmlerde olası diğer piklerin varlığı ise tespit edilmemesine karşın kükürtlenen filmlerin kesterit fazına ait 211, 286 ve 368 cm⁻¹ civarında pikler tespit edilmiştir. Çöktürülen ince filmlerin bant aralığı 1.40 eV ile 1.43 eV arasında iken kükürtleme sonrası kristallik seviyesinin iyileştiği ve bant aralıklarının 1.44 ile 1.50 eV arasında değiştiği görülmüştür. Kükürtleme sonrası bant aralığının artışının yanı sıra kuantum hapsi etkisine atfedilen hem kükürtleme öncesi hem de kükürtleme sonrası kristalit büyüklüğünün artmasıyla bant aralığında azalma olduğu tespitinde bulunmuşlardır. SEM görüntüleri incelendiğinde çöktürülen filmlerin kristal özelliği olmayan aglomere (küçük parçacıkların birbirine yapışması) parçacıklarının homojen olmayan dağılımına sahip olduğu ve bazı boşluklar/oyuklar ve karnabahar benzeri görünümünün var olduğu ve kükürtleme sonrası filmlerin yüzey morfolojilerinin değiştiği ve hemen hemen homojen hale geldiği gözlenmiştir. EDS analizleri ile Cu/(Zn+Sn) ve Zn/Sn katyon oranlarının, çöktürülen filmler için neredeyse stokiometrik olduğu ancak kükürtleme sonrası Cu-fakir ve Zn-zengin CZTS ince filmlerinde soğurucu tabaka olarak kullanımına uygun olduğunu ileri sürmüşlerdir. Hall etkisi ölçümleri ile kükürtleme öncesi ve sonrası tüm CZTS ince filmlerinin p-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca taşıyıcı konsantrasyonları, özdirenç değerleri ve mobiliteleri çöktürülen filmler için sırasıyla 3.23x10¹⁸-7.02x10¹⁸ cm⁻³, 0.236-0.446 Ωcm ve 2.0-6.2 cm²/V.s arasında kükürtlenen filmlerde ise sırasıyla 3.1x10¹⁸-6.8x10¹⁸ cm⁻³, 0.199-0.262 Ωcm ve 3.5-10.1 cm²/V.s arasında tespit edilmiştir. Elektriksel özellikler çerçevesinde düşük taşıyıcı mobilitesi malzemede mevcut olan safsızlıklar ve çeşitli kusurlarla ilgili rekombinasyon merkezleri ile ilişkilendirilmiştir (Bouzida vd., 2022).

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

Bilimsel ve teknolojik ilerlemenin temel yapı taşlarından, geniş uygulama alanına sahip yarıiletken ince filmler farklı tekniklerle büyütülebilmektedir. Ayrıca uygulama alanlarındaki farklılıklar, ince filmlerin fiziksel özelliklerine bağlı olarak değişebilmektedir. Bu sebeple, yarıiletken ince filmlerin arzu edilen uygulama alanlarına göre fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik gerçekleştirilen bilimsel çalışmalarda kullanılan üretim tekniği ve karakterizasyon yöntemleri oldukça büyük öneme sahip olmaktadır.

Bu çalışmada, ince filmlerin çöktürülmesi için ultrasonik sprey piroliz (USP) tekniği kullanılmıştır. Çöktürülen ince filmlerin yapısal, yüzeysel, optiksel ve elektriksel özellikleri sırasıyla x-ışını kırınım difraktometresi (XRD), Raman spektroskopisi, x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS), UV-Vis spektrofotometresi, sıcak uç tekniği ve iki uç elektriksel ölçüm tekniği kullanılarak analiz edildi.

Bu bölümde, ince filmlerin çöktürme sürecinde kullanılan üretim tekniği ile fiziksel özelliklerinin incelenmesi aşamasında tercih edilen karakterizasyon teknikleri hakkında detaylı bilgi ve çöktürülen filmlerin analizlerinde kullanılan ölçüm cihazları verilmektedir.

3.1. Sprey Piroliz Tekniği

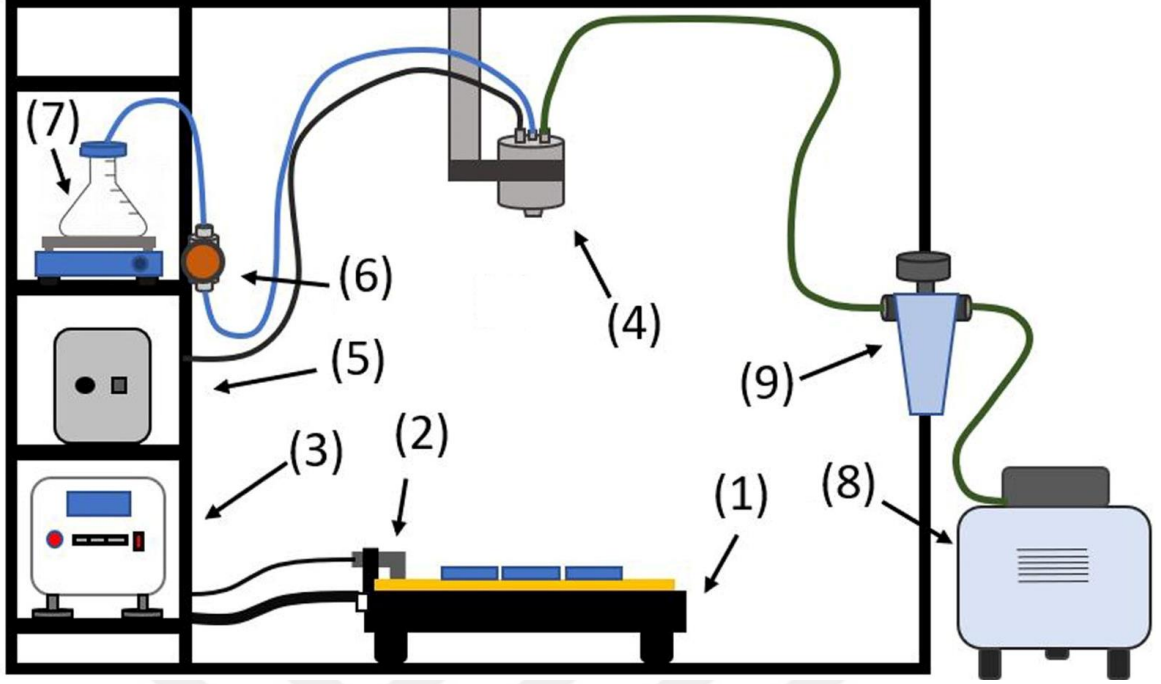
Sprey piroliz (SP) tekniği, çöktürülmek istenilen malzemenin bileşenlerine uygun kimyasal tuzların farklı konsantrasyonlarında ve hacimlerinde hazırlanan çözeltilerinin (su, alkol, su+alkol ... vs.), önceden ısıtılmış altaşlar (cam, silisyum, seramik ... vs.) üzerine belirli bir akış hızı ve süresince püskürtülmesi esasına dayanır.

Sprey piroliz, 1980'lerde püskürtme çözeltileri hazırlanan toz ve ince film malzemeleri (homojen kompozit ve çeşitli nanoyapılı fonksiyonel malzemeler) sentezlemek için kullanılan basit ve kontrol edilebilir önemli bir teknoloji olarak biliniyordu (Perednis ve Gauckler, 2005). Tekniğin yaklaşık 40 yıllık gelişimi yarıiletken ince filmlerin, süper iletken tozların, çok bileşenli seramiklerin, katalizörlerin ve elektrot malzemelerinin üretiminde

yaygın olarak kullanılmasına yol açmıştır (Leng vd., 2019). Bu tekniğin kullanılmasında basit olması, ekonomik olarak ucuz ekipmanları içermesi, enerji ihtiyacının az olması, vakum gerektirmemesi, püskürtme çözeltisine farklı atomların kolaylıkla katılabilmesi ve püskürtülen malzemelerin çeşitliliği gibi avantajlara sahip olması önemli rol oynamıştır (Bilgin, 2003). SP tekniğinin geliştirmesi ve bu teknik ile ince filmlerin çöktürülmesi üzerine güneş hücresi malzemelerinden saydam iletken oksit malzemelere kadar on yıllar boyunca çeşitli çalışmalar bildirilmiştir. Günümüze gelindiğinde mineral oksitler, metal oksitler, kalkojenitler ve süper iletken ince film malzemeleri çöktürmek için çekici bir teknik haline dönüşmüştür (Vijayan vd., 2022).

Sprey piroliz, diğer birçok ince film büyütme tekniğinden farklı olarak basit ve nispeten uygun maliyetinin yanı sıra önemli avantajlara sahiptir. En önemli avantajı üretilen malzemelerin özelliklerinin, püskürtme şartlarının uygun bir şekilde ayarlanması ile kontrol edilebilir ve değiştirilebilir olması söylenebilir. Akış hızı ve akış süresinin kolaylıkla kontrol edilebilmesi, geniş alttaş ısıtıcı sıcaklık aralığı (~100-500), alttaş malzeme çeşitliliği, alttaş boyutları ve yüzey profili üzerinde neredeyse hiçbir kısıtlama olmaması gibi avantajlar yer almaktadır. Ayrıca, yüksek kaliteli kimyasallar ve alttaşlara gereksinim duyulmaması güneş hücre endüstrileri için ticarileşme durumunda büyük bir avantaj sağlayabilir (Patil, 1999). Bu teknikle silikatlı, metalik, payreks camlar, seramik, plastik ve polimer alttaşlar kullanılabilir. Bununla birlikte, SP bazı dezavantajlara sahiptir. Üretilen filmlerin homojen kalınlıklı malzemeler olmaması, yüksek pürüzlülüğe sahip olmaları, metal ve tek kristal ince filmlerin elde edilememesidir (Bilgin, 2003; Akyüz, 2005).

Sprey piroliz tekniği temelde atomizer, püskürtme çözeltisi, alttaş ısıtıcısı ve sıcaklık kontrol cihazından oluşur. Şekil 18'de ultrasonik SP tekniğinin şematik diyagramı verilmektedir.



Şekil 18. Ultrasonik sprey piroliz sisteminin şematik gösterimi (1) ısıtıcı plaka, (2) termoçift, (3) sıcaklık kontrol cihazı, (4) ultrasonik atomizer, (5) ultrasonik jeneratör, (6) akış hız ölçer, (7) manyetik karıştırıcı ve püskürtme çözelti kabı, (8) kompresör, (9) basınç regülatörü.

3.1.1. Sprey Piroliz Tekniği ile Film Çöktürme Süreçleri

Sprey piroliz ile film oluşumu sırasında, sıralı veya aynı anda meydana gelen çok fazla süreç vardır ve bu yüzden basit bir şekilde modellenmesi mümkün değildir. Bu süreçleri anlamak, ince filmlerin kalitesini iyileştirmeye yardımcı olacaktır. Bu bağlamda, SP kullanılarak ince film malzemeleri çöktürme işlemi üç temel süreç altında açıklanabilir. Bunlar püskürtme çözeltisinin atomizasyonu, oluşan damlacıkların taşınımı ve damlacıkların altaş üzerinde ayrışma süreçleridir (Perednis, 2003; Perednis ve Gauckler, 2005; Filipovic vd., 2013).

Çöktürme süreçlerinden birincisi olan püskürtme çözeltisinin atomizasyonu, SP tekniğindeki ilk adımdır. SP teknikleri, literatürde sprey, sprey piroliz, sprey kaplama ve kimyasal püskürtme gibi genel isimlerle bilinmesinin yanı sıra püskürtme çözeltisinin atomizasyon türünü belirleyen atomizer başlığının türüne göre özel isimlerle anılmaktadır. Atomizasyon işleminde farklı atomizerler tercih edilmektedir. Genellikle hava-basınçlı, elektrostatik ve ultrasonik atomizerler kullanılmaktadır. Püskürtme çözeltisinin hava

akımına maruz bırakıldığı hava-basınçlı atomizeri kullanan teknik hava-basınçlı sprej piroliz tekniği olarak adlandırılır. Püskürtme çözeltilisinin yüksek bir gerilime maruz bırakıldığı elektrostatik atomizerleri kullanan teknik elektrostatik sprej piroliz tekniği olarak adlandırılır. Püskürtme çözeltilisinin ultrasonik frekanslara maruz bırakıldığı ultrasonik atomizerleri kullanan teknik ise ultrasonik sprej piroliz tekniği olarak adlandırılır. Tüm bu tekniklerde kullanılan atomizerlerle, hazırlanan püskürtme çözeltilisinin damlacık formunda belirli bir hızda alttaş yüzeyine doğru gönderilmesi amaçlanır. Oluşan damlacık boyutu, atomizasyon hızı ve damlacıkların başlangıç hızı çöktürülecek filmin kalitesini belirler (Perednis ve Gauckler, 2005).

Hava-basınçlı atomizasyon, püskürtme çözeltilisinin bir hava akımına maruz bırakılarak ince bir yarıktan geçirilmesi esasına dayanan en geleneksel atomizasyon yöntemidir. Hava basıncının artırılması ile üretilen ortalama damlacık boyutunda doğrudan bir azalmaya neden olurlar. Bununla birlikte, atomizerin ağzında yer alan yarı damlacık boyutunu etkileyen bir diğer etkidir. Ancak püskürtme çözeltilisinde herhangi bir kirlilik, katı parçacık vs. oluşması bu yarığın tıkanmasına neden olabilir. Bu sınırlama, atomizer ağzında yer alan yarığın küçük olmasını engeller ve diğer atomizer türlerine göre daha büyük boyutlarda damlacıkların oluşmasına neden olur (Rajan ve Pandit, 2001).

Elektrostatik atomizasyon, ince bir kapiler borunun içerisinden geçirilen püskürtme çözeltilisinin yüksek gerilime (1 kV-20 kV) maruz bırakılmasıyla gerçekleştirilir. Böylelikle püskürtme çözeltilisinin yüzeyinde oluşan kesme gerilimini kullanarak oldukça küçük damlacıklar oluşturulur. Damlacık boyutunu püskürtme çözeltilisinin iletkenliği, yüzey gerilimi, viskozitesi gibi fiziksel özellikleri ve uygulanan elektriksel gerilim belirler. Damlacık boyut dağılımı, diğer atomizasyon yöntemleriyle oluşturulan damlacıklardan daha dardır. Atomizasyon sürecinde damlacık boyutu 0.1-10 µm, atomizasyon hızı 0.01-1 ml/dk ve damlacık hızı 0.01-0.2 m/s olmaktadır. Ayrıca, yüklü damlacıklar uzayda kendi kendine dağıldığından, parçacıkların yeniden birleşmesine yol açmaz. Bununla birlikte, bazı önemli sınırlamalar bulunmaktadır. Püskürtme çözeltilisinin elektriksel olarak iletken olması ve nispeten düşük verimliliğe yol açan oldukça düşük ve sabit bir hızda atomizerin beslenmesi gereklidir (Leng vd., 2019).

Ultrasonik atomizerler, yüksek ultrasonik frekanslarda bir piezoelektrik seramik levhanın hızlı titreşimini sağlayan elektromekanik bir güç kaynağına bağlıdır. Böylelikle, püskürtme çözeltisinin ultrasonik dalgalar yardımıyla atomize edilmesi sağlanır. Damlacık boyutu, artan ultrasonik frekansla birlikte küçülür. Atomizasyon sürecinde damlacık boyutu 1-100 µm, atomizasyon hızı <10 ml/dk ve damlacık hızı 0.2-0.4 m/s olmaktadır. Boyut dağılımı, hava-basınçlı atomizelere göre dardır. Ultrasonik atomizer, laboratuvar ölçeğinde en uygun damlacık üretici olarak gösterilmektedir. Ultrasonik atomizerlerin diğer türlere göre en büyük avantajları arasında düşük maliyet, basit yapı, sağlam kararlılık, düzgün boyut dağılımı ve damlacıkların yüksek küreselliği yer alır. Bununla birlikte, ultrasonik titreşimin düşük enerjisi nedeniyle ultrasonik atomizasyon kesintiye uğrayabilir ve nispeten düşük verimlilikle çalışmasına yol açabilir. Benzer şekilde yüksek viskoziteli çözeltileri atomize edilemeyebilir (Avvaru vd., 2006; Leng vd., 2019). Bununla birlikte, ultrasonik atomizasyon sırasında püskürtme çözeltisinin ayrışma mekanizmasını açıklayan iki temel hipotez vardır: kavitasyon hipotezi ve kapiler hipotezi. Kavitasyon hipotezi çözeltinin hem yüzeyinde hem de bulk bölgesindeki atomların damlacık oluşumunda etkili olduğu genellikle yüksek frekans (0.1-5 MHz) ve yüksek enerji yoğunluklu durumlar için geçerlidir. Kapiler hipotezi ise çözeltinin sadece yüzeyindeki atomların damlacık oluşumunda rol aldığı kavitasyon hipotezinin aksine daha düşük frekanslı (20-100 KHz) durumlar için geçerlidir (Rajan ve Pandit, 2001; Sarıca, 2017).

Çöktürme süreçlerinden ikincisi olan oluşan damlacığın taşınması süreci, damlacık atomizerden ayrıldıktan sonra atomizer tarafından belirlenen bir başlangıç hızı ile ortamdan geçişi ile başlar. Burada damlacıklar, mümkün olduğu kadar çok damlacığın altaşlara ulaşması amacıyla taşınır. Damlacıklar ortamda ilerlerken, üzerine aynı anda etki eden ve yolunu tanımlayan dört kuvvet vardır. Bu kuvvetler yerçekimi, elektriksel, termoforetik ve Stokes kuvvetidir. Damlacıklar ortamda hareket ederken, Şekil 19'da gösterilen fiziksel ve kimyasal değişiklikler meydana gelmektedir.

Yerçekimi kuvveti, damlacığın kütesine bağlı aşağı doğru çekilmesini sağlayan kuvvettir. Bu kuvvet, küçük damlacıkların tamamen buharlaşmadan önce altaşlara ulaşmasına izin vermeyecek kadar zayıf, daha büyük damlacıkların ise damlacık taşınımının arkasındaki baskın kuvvettir. Elektriksel kuvvet, damlacık ilerleme yörüngesini belirleyen ilave bir elektriksel kaynak içeren SP teknikleri için geçerlidir. Hava-basınçlı atomizerler

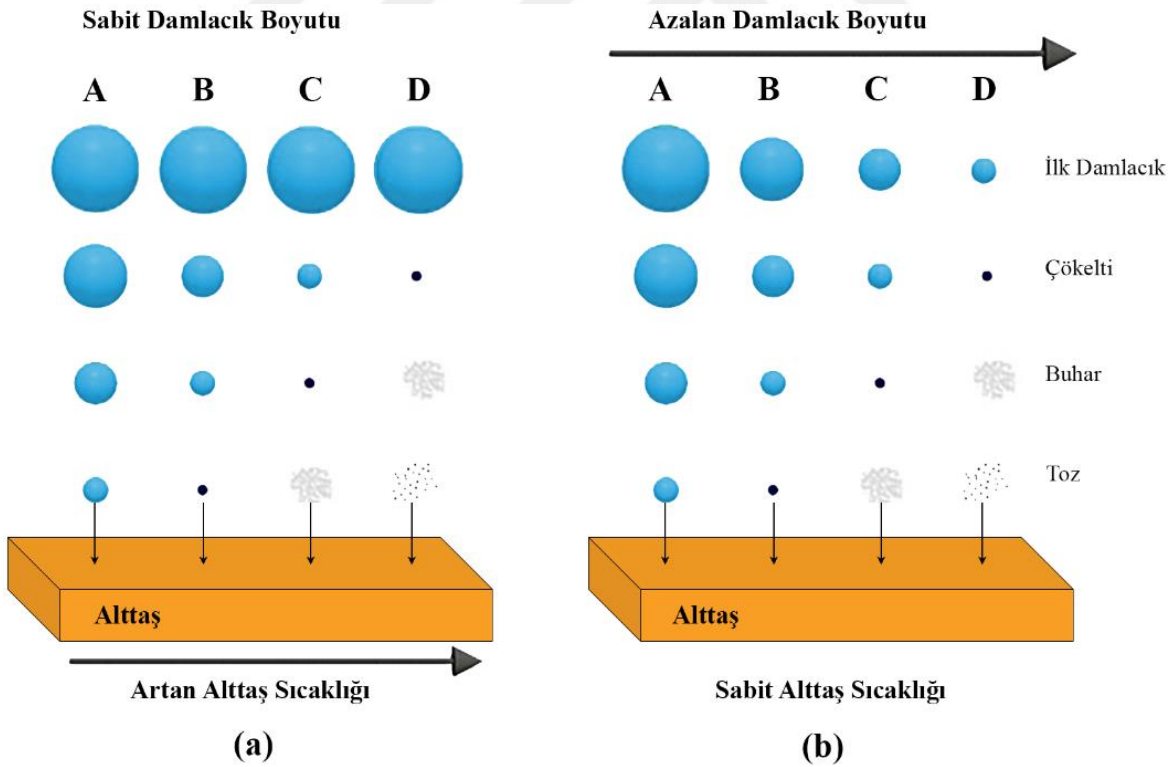
ilave elektriksel kuvvet katkısı içermediğinden damlacık taşınımı yerçekimi kuvveti ve başlangıç hızı ile yürütülürken, elektrostatik ve ultrasonik atomizerler sağladıkları ilave elektriksel kaynak etkisiyle damlacık taşınımında ana unsur olarak elektriksel kuvvet tarafından yürütülmektedir. Stokes kuvveti, ortamdaki hava direncinden dolayı damlacıkların maruz kaldığı sürtünme kuvvetidir. Stokes kuvvetinde, parçacığın hız ve boyut faktörlerinin önemli olduğu ve bu sebeplerle yüksek hızda hareket eden büyük damlacıklar için en büyük geciktirme kuvvetine maruz kalmasına yol açacaktır. Termoforetik kuvvet, damlacıkların ısıtılmış alttaşlara yaklaştıkça hızlarını önemli ölçüde düşürmesine neden olan geciktirici bir kuvvettir. Isıtılmış alttaşlara yakın olduğunda hava akışının zorlamalı konveksiyon soğutma etkisinden dolayı hava sıcaklığının dik bir şekilde arttığı açıktır. Termoforetik kuvvet, damlacık taşınım ortamındaki sıcaklık değişimine bağlı olduğundan, damlacık hareketi üzerinde alttaşlar ile ~5-7 mm uzaklıkta baskın iken bu bölge dışında hiçbir etkisinin olmayacağı sonucuna varılabilir. Termoforetik kuvvet, baskın kuvvetin yerçekimi olduğu hava-basınçlı sprey teknikleri sistemleri için geçerlidir. Bununla birlikte, ilave elektriksel kaynakların kullanıldığı sprey teknikleri için elektriksel kuvvet genellikle termoforetik kuvvetten daha güçlüdür (Perednis ve Gauckler, 2005; Filipovic vd., 2013).

Çöktürme süreçlerinden üçüncüsü ise damlacıkların alttaş üzerinde ayrışması olarak ifade edilmektedir. Damlacıklar ısıtılmış ortamda ilerlerken damlacık boyutuna ve ortam sıcaklığına bağlı olarak çözücünün buharlaşması, çökelti oluşumu ve oluşan fiziksel formların buharlaşması gibi süreçler meydana gelmektedir. Bu süreçler özellikle ince filmlerin morfolojileri ve kristalleşmeleri üzerinde etkilidir. Şekil 19'da bu süreçlerin şematik gösterimi verilmektedir.

Şekil 19(a) incelendiğinde, en düşük alttaş sıcaklığı olan A süreci, damlacıktaki tüm çözücüü buharlaştıracak sıcaklığa sahip olmadığı için damlacık alttaşa ulaşarak sıçrar ve ayrışır. A süreci ile çöktürülen ince filmler, yüzey tutunması zayıf, gözenekli ve amorf yapıda oluşma eğilimindedir. Alttaş sıcaklığının arttığı B sürecinde, damlacık ilerlerken çözücü tamamen buharlaşarak oluşan kuru çökelti alttaşa ulaşarak çarpar ve ayrışır. B süreci ile çöktürülen ince filmler, istenmeyen partiküllerin oluşması yüzey pürüzlülüğünün artmasına neden olur. Alttaş sıcaklığının daha da arttığı C sürecinde ise çözücü, damlacık alttaşa ulaşmadan önce buharlaşarak katı çökelti erir ve alttaşın yakın çevresinde ayrışmadan

buharlaşır. Ardından, kimyasal buhar çöktürme (CVD) benzeri gerçekleşen bir süreçle heterojen reaksiyona girmek için alttaşa yayılır. C süreci ile çöktürülen ince filmler, arzu edilen yoğun ve yüksek kaliteli filmlerdir. Alttaş sıcaklığı en yüksek olan D sürecinde ise, damlacık alttaşlara ulaşmadan önce buharlaşır ve buhar fazında bir kimyasal reaksiyondan sonra katı (toz) parçacıklar oluşur. Bu homojen reaksiyon toz formunda kristalitler halinde yoğunlaşmaya başlayarak alttaşa ulaşır. D süreci ile çöktürülen ince filmler, A sürecine benzer zayıf yüzey tutunması, film yüzeyinde katı parçacıkların oluşması ve toz şeklinde yüzeyin kaplanması ile sonuçlanır. Şekil 19(b)'de verilen sabit alttaş sıcaklığının azalan damlacık boyutuna göre değişimini veren süreçler incelendiğinde ise, artan alttaş sıcaklığındaki süreçlerin değişimine benzer aynı sonuçların elde edildiği görülmektedir.

Tüm süreçler içerisinde C süreci arzu edilen ince film çöktürme koşullarını yerine getirmektedir. Bununla birlikte, damlacıkların boyutu ne kadar homojen olursa tekniğin parametrelerini C sürecine benzer çöktürme işlemi için optimize etmek mümkündür.



Şekil 19. Damlacıkların atomizer ile alttaş arasında (a) artan alttaş sıcaklığına (b) azalan damlacık boyutuna göre taşınım süreçlerinin gösterimi (Filipovic vd., 2013).

3.1.2. Sprey Piroliz Tekniğinde Deneysel Parametreler

Sprey piroliz tekniğinde; püskürtme çözeltisinin hazırlanışı, alttaş sıcaklığı, çözelti akış hızı, püskürtme süresi, atomizer başlığı ile alttaş arasındaki mesafe, alttaş cinsi, taşıyıcı gaz ve basıncı gibi deneysel parametreler çöktürülmek istenen filmlerin fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu sebeple, çöktürülecek filmlerin kalitesi ve özellikleri büyük ölçüde tekniğin parametrelerine bağlıdır.

Püskürtme çözeltisinin hazırlanışı, deneysel süreçlerin en önemli parametrelerinden biridir. Çözücü, kimyasal tuz türü, kimyasal tuzun konsantrasyonu, katkı maddeleri ve ortam şartları püskürtme çözeltisinin fiziksel/kimyasal özelliklerinin etkiler. Çöktürülecek filmlerin püskürtme çözeltisinin bileşenleri arzu edildiği gibi ayarlanabilir. Bununla birlikte filmlerin morfolojisi ve özelliklerini etkiler. Ayrıca, püskürtme çözeltisi içerisine çeşitli katkı atomları için uygun elementleri içeren kimyasal tuzlar katılarak filmlerin fiziksel özellikleri önemli ölçüde değiştirilebilir.

Alttaş sıcaklığı, püskürtme çözeltisinin atomizasyonu dışında tüm film çöktürme süreçlerinde aktif rol oynamaktadır. İdeal alttaş sıcaklığı, Şekil 19(a)'da verilen süreçlerde anlatıldığı gibi, yüksek kaliteli filmlerin oluştuğu CVD benzeri (C süreci) reaksiyonların gerçekleştiği sıcaklıktır. Film morfolojisini ve özelliklerini belirleyen ana parametredir. Alttaş sıcaklığı ne kadar yüksek olursa (D süreci), filmler o kadar pürüzlü ve gözeneklidir. Diğer yandan alttaş sıcaklığı ne kadar düşük olursa (A süreci), filmlerde çatlamlar meydana gelir. Ayrıca filmlerin kalınlığı, alttaş sıcaklığı yüksek olduğunda kalın, düşük olduğunda daha ince olması beklenir (Bilgin, 2003; Akyüz, 2005). Bununla birlikte çöktürülen filmlerin kristallliğini, faz bileşimini ve diğer fiziksel özelliklerini de etkiler (Perednis, 2003). Püskürtme çözeltisinin etkisinden bağımsız alttaş sıcaklığı en önemli deney parametresi olarak kabul edilir.

Çözelti akış hızı, alttaş sıcaklığına benzer şekilde filmlerin morfolojileri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Akış hızının yüksek olması (A süreci) alttaş sıcaklığının kontrolünü zorlaştırırken filmlerde çatlamlar meydana gelir. Akış hızının düşük olması (D süreci) ise damlacıkların alttaşlara ulaşmadan buharlaşmalarına ve film yüzeyinde katı parçacık oluşumlarına rastlanmasına neden olur. Ayrıca akış hızının yüksek olması film kalınlığını artırırken, düşük olması film kalınlığının azalmasına yol açmaktadır. Bununla

birlikte, akış hızında ani değişimler alttaş sıcaklığının dalgalanmasına neden olmaktadır (Bilgin, 2003).

Püskürtme süresi, film kalınlıkları ve dolayısıyla fiziksel özellikler üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu sürenin uzun olması film kalınlığını artırırken, kısa olması ise film kalınlığının azalmasına sebep olmaktadır.

Atomizer başlığı ile alttaş arasındaki mesafe, tekniğin diğer önemli parametrelerinden bir diğeridir. Aralarındaki mesafenin kısa olması çöktürme hızının artmasına, çöktürülecek yüzey alanının küçülmesine, daha kalın filmlerin oluşmasına ve hava akışının soğutucu etkisinin artışı ile alttaş sıcaklığının kontrolünün zorlaşmasına neden olacaktır. Daha uzun mesafelerde ise alttaşa ulaşan damlacık miktarı azalmakta, alttaş sıcaklığı artmakta ve daha ince filmler elde edilmektedir. Sonuç olarak, uygun olmayan uzaklık alttaş sıcaklığının kontrolünü zorlaştırmaktadır (Perednis, 2003; Akyüz, 2005; Sarıca, 2017).

Daha önce bahsedildiği gibi alttaş malzeme çeşitliliği (silikatlı, metalik, payreks camlar, seramik, plastik, polimer ... vs.) ve alttaş boyutlarında neredeyse hiçbir kısıtlama getirmemektedir.

Taşıyıcı gaz ve basıncı, atomizer tarafından üretilen damlacıkları alttaşa ulaştırmak için kullanılmaktadır. Genellikle, taşıyıcı gaz olarak sıkıştırılmış hava (0.5-1.5 bar) ya da püskürtme süresince ortamdaki havanın uzaklaştırılması ve olası başka elementlerle etkileşimi engellemek için azot gazı (0.1-0.2 kg/cm²) tercih edilmektedir (Akyüz, 2005).

3.2. Filmlerin Yapısal Özelliklerin Karakterizasyonu

Katılar atomik düzene, bağlanma enerjisine, geometrik ve fiziksel/kimyasal özelliklerine göre sınıflandırılabilir. Bu bağlamda katılar atomik düzenin, kısa ya da uzun mesafede olmadığı amorf katılar ve yapı boyunca periyodik bir düzene sahip olduğu kristal katılar olmak üzere ikiye ayrılır. Bununla birlikte, kristal katılar da tek kristal ve polikristal olarak ikiye ayrılır. Tek kristalde atomlar tüm kristal boyunca bir yönde periyodik düzende sıralanır. Polikristal katılar ise düzenli sıralanış tüm yapı içinde tane sınırları olarak

adlandırılan sınırlarla çevrili farklı kristal yönelimlerine sahip tek kristal tanelerin bir araya geldiği malzemelerdir.

Bir malzemenin karakterizasyonu için malzeme atomlarının kristal yapılarının ayrıntılı olarak anlaşılması gerekmektedir. Günümüzde, malzemenin mikro-yapısını görüntülemeye yüksek çözünürlüğe sahip elektron, alan iyon ve tünelleme mikroskopları kullanılmaktadır. Ancak bilinmeyen kristal yapıların fazlarını belirlemek ve yapısal parametrelerini tespit etmek için kırınım teknikleri tercih edilmektedir (Ibach ve Lüth, 2009).

Kristal yapısını tayin etmede x-ışınları, nötron ve elektron kırınımı tercih edilmektedir. Kristalin yapısına ve kullanılan dalga dalgaboyuna bağlı olarak farklı kırınım desenleri elde edilebilir. Ancak kristale ait kırınım deseni elde edebilmek için gelen ışının dalgaboyu, düzlemler arası mesafe ile kıyaslanabilir mertebede olması gerekmektedir. Bu doğrultuda, genellikle laboratuvar ölçeğinde kırınım deseninin elde edilmesi ve kristal yapıların analizi için dalgaboyu 0.5-2.5 Å arasında değişen x-ışını kaynakları kullanılmaktadır. Ayrıca x-ışınlarının, nötronlara kıyasla daha kolay elde edilmesi ve elektron kırınımı gibi vakuma gereksinim duymaması gibi avantajları nedeniyle katıların kristal yapılarını incelemeye en çok kullanılan kırınım tekniği olarak dikkat çekmektedir (Cullity, 1956; Kittel, 2005).

3.2.1. X-ışınları ile Yapısal Analiz

X-ışınlarının Oluşumu

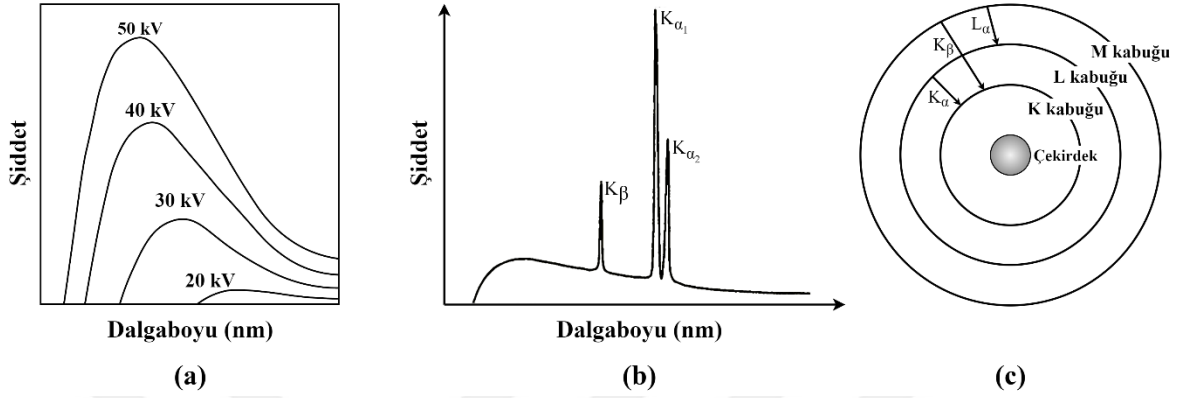
X-ışınlarının oluşumu, bir kaynak ile genellikle metalik bir hedefin elektronlarla bombardıman edilmesinden kaynaklanır. X-ışınları, genellikle x-ışını tüpü veya sinkrotron kaynakları ile oluşturulur. X-ışını tüpü, yüksek enerjili elektronların metal bir hedefe bombardımanı ile elektromanyetik ışımaya yapan geleneksel x-ışını kaynağıdır. Diğer taraftan, sinkrotron kaynakları yüksek enerjili elektronların bir dairesel cisim çevresinde hapsedildiği ve dairesel yörüngede hareket ettiklerinde merkeze doğru ivmelenerek elektromanyetik ışımaya yapan çok daha gelişmiş bir x-ışını kaynağıdır. İki kaynak kıyaslandığında, sinkrotron kaynaklar termal kayıpların en az ve parlak olduğu, geleneksel x-ışını kaynakları ise termal kayıpların fazla yaşandığı ve parlaklığının hedef malzemenin termal özellikleri ile sınırlı

olduğu kaynaklardır. Ancak, sinkrotron kaynağının hem yapım hem de bakım maliyeti göz önüne alındığında, ortalama bir araştırma laboratuvarı için aşırı derecede pahalı olacaktır. Bu nedenle, kristal yapı analizi için yeterli görülen x-ışını tüpleri kaynak olarak tercih edilmektedir (Pecharsky ve Zavalij, 2003).

Tipik bir x-ışını tüpünün temel ekipmanları elektron kaynağı, yüksek hızlandırıcı gerilim ve hedef metali içerir. Elektronların kinetik enerjilerinin birçoğu hedef metalin bombardımanı sırasında hızla yavaşlarken, hedef metale çarptıktan sonra enerjilerinin bir kısmını metale aktarırlar ve bu aktarılan enerjinin bir kısmı ise ısı olarak yayılır. Bu sebeple hedef metalin erimesini engellemek adına su ile soğutulur. Hedef metalin ısınmasının sebebi, hedef metale gelen elektronların yavaşlaması değil, hedef metale çarptıktan sonra enerjilerinin bir kısmını metale aktarmaları ve bu aktarılan enerjinin bir kısmının ısı olarak yayılması Genellikle toprak potansiyelinde tutulan anot (hedef metal) ve kırımım çalışması için 30 kV-50 kV aralığında negatif gerilimde tutulan katot olmak üzere iki elektrot bulunmaktadır. Oluşan x-ışınlarının içinden geçtiği pencere çok düşük soğurma gerçekleştirilmesi gerektiği için genellikle berilyumdan yapılır.

Bir x-ışını tüpünde hızlandırılan elektronların hedef metali bombardımanı sonucunda sürekli x-ışınları ve karakteristik x-ışınları olarak adlandırılan iki tip emisyon meydana gelir. Şekil 20(a) incelendiğinde hedefe bombardıman eden elektronların hızlı bir şekilde yavaşlaması sonucu yayınlanan sürekli x-ışınları görülmektedir. Yayınlanan ışımaların belirli bir dalgaboyu olmamakla birlikte emisyon spektrumu süreklidir. Bununla birlikte, sürekli x-ışını dalgaboyunun dağılımı anodun yapıldığı malzemeden bağımsız olup hızlanan gerilime bağlıdır. X-ışını kırımım analizinde sürekli spektrum istenmeyen bir durumdur. Diğer yandan, hedefi bombardıman eden elektronlar yeterli enerjiye sahipse, hedef metal atomuna bağlı iç kabuk elektronlarının dış yörüngelere uyarılmasına veya bu iç kabuklardan elektron sökerek elektron iyonlaşmasına sebep olur. Atomun üst kabuklarından elektronların bu iç kabuktaki boşluklara elektronik geçişleri sırasında ışımaya yayınlanır. Yayınlanan ışımalar karakteristik x-ışınları olup belli bir dalgaboyunun ışınması yani emisyon spektrumu süresizdir (Şekil 20(b)). Ancak, Şekil 20(b)'de verilen emisyon spektrumu incelendiğinde, sürekli emisyonuna neden olan sürekli x-ışınlarının etkisinin olduğu görülmektedir. Bu durum, elektron sökmeye yeterli enerjisi olmayan hızlandırılan elektronların hedef atomları arasındaki çarpışma ve etkileşimler sonucu yayınlanan ışımalarından kaynaklanır. Diğer bir

ifadeyle, Şekil 20(c)'de gösterildiği gibi uyarılan elektronlar eski haline dönerken, Şekil 20(b)'deki gibi sürekli spektruma ek olarak üstüne binmiş şekilde keskin çizgili karakteristik x-ışını emisyonu gerçekleşir (Cullity, 1956; Aydoğan, 2014).



Şekil 20. (a) Bir sürekli spektrum için anot ve katot arasında uygulanan gerilime bağlı dalgaboyu-şiddet değişimi (b) Hızlandırılan elektronlarla bombardıman yapılan bakır anodunun emisyon spektrumu (K serisi, K α_2 ve daha şiddetli K α_1 ile daha zayıf K β geçişlerinden oluşmaktadır) (c) Bir hedef metal atomunun enerji seviyelerinde K α , K β ve L α elektronik geçişleri (oklar emisyon sürecini ifade etmektedir).

Bragg Kırınım Yasası

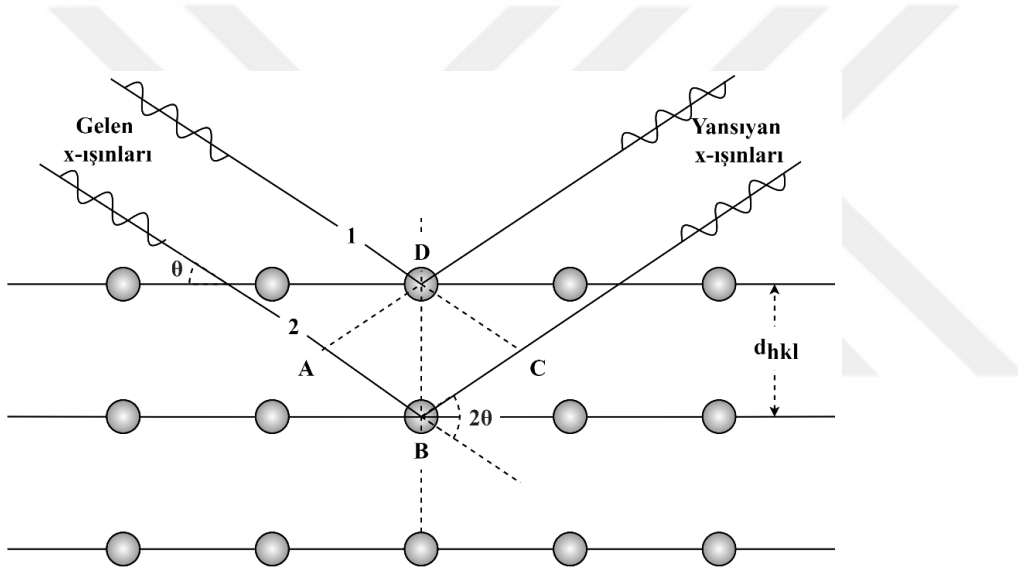
Bir kristalde kırınım oluşabilmesi için gerekli geometrik şartlar W.L. Bragg tarafından sunulmuştur. Kristal bir malzeme üzerine x-ışınları düşürülürse, gelen x-ışınları kristaldeki paralel düzlemlerindeki atomlar tarafından saçılarak yansıtılır. Her düzlem, gelen x-ışının oldukça küçük bir kısmını saçarak yansıtırken, saçılmayan x-ışınları bir alt düzlem atomları tarafından saçılarak yansıtılır. Şekil 21'de gösterildiği gibi paralel düzlem takımı içindeki farklı düzlemler tarafından yansıyan ışınlar yapıcı girişim verecek şekilde üst üste geldiklerinde kırınım desenleri meydana gelir (Kittel, 2005; Dikici, 2013).

Saçılan x-ışınlarının yapıcı girişim oluşturabilmesi için saçılmanın ardışık düzlemler tarafından meydana getirilmesi ve bu ardışık düzlemlerden saçılan ışınların aynı fazda olmaları gerekmektedir. Bu bağlamda, Şekil 21'de gösterildiği gibi d düzlemler arası mesafeli paralel örgü düzlemlerine sahip bir kristalin "1" ve "2" ile gösterilen x-ışını demetleri için, $AB+BC$ yol farkının dalgaboyunun tam katlarına eşit olması gerekir. Bu

durum, kristal örgünün periyodik oluşunun bir sonucu olduğunu ifade eden ve Bragg yasası olarak bilinen,

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\sin\theta \quad (3.1)$$

bağıntısı ile verilmektedir. Bragg yasasına göre λ dalgaboylu x-ışını, düzlemler arası mesafe d olan paralel düzlemlere, (3.1) eşitliğini sağlayan x-ışının kristal yüzeyi ile yaptığı açı olan θ ile gelirse saçılan x-ışınları yapıcı girişim gerçekleştirirler. Burada, θ Bragg açısı olarak bilinir. Ayrıca, n ifadesi malzemelerde genel olarak “1” alınan kırınım mertebesidir ve bu mertebe büyüdükçe kırınımına uğrayan x-ışınının şiddeti azalır (Kittel, 2005; Dikici, 2013).

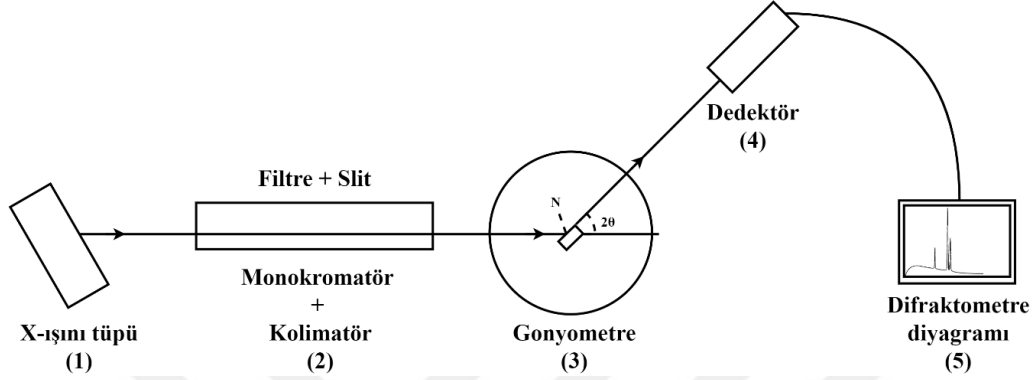


Şekil 21. Kristalin atomik düzlemlerinden x-ışınlarının yansıması ile ilgili Bragg yasasının geometrik gösterimi.

X-ışını Kırınım Difraktometresi

Şekil 22, x-ışını kırınım yönteminin uygulandığı bir x-ışını kırınım difraktometresi (XRD) cihazının temel bölümlerini göstermektedir. Bu bölümler, x-ışınlarının oluşturulduğu x-ışını tüpü (1), monokromatik x-ışınlarının daraltıldığı kolimatör (2), merkezde incelenecek malzemenin yerleştirildiği gonyometre (3), x-ışınlarının şiddetini kaydeden geiger cihazı ya da sintilasyon sayıcısı (4) ve sayaç bir x-ışını konisini kestiğinde x-ışınlarındaki şiddetin değişikliğini bir kaydedicinin milimetrik kâğıda işlediği kâğıt difraktometre diyagramından (5) oluşmaktadır. İstenilen dalgaboyundaki x-ışını verecek şekilde ayarlanmış XRD

cihazının gonyometresinin merkezine örnek yerleştirilmektedir. Sonrasında gonyometrenin kapağı kapatılır ve çalıştırılır. Diyagramda ilk 2θ açısı kaydedilir ve işlem ayarlanan 2θ açısı aralığında gerçekleşir. XRD cihazından alınan kırınım desenlerini veren diyagramın apsisinde 2θ , ordinatında ise x-ışınlarının bağıl şiddeti bulunur (Göymen ve Demirel, 2013).



Şekil 22. Tipik bir x-ışını kırınım difraktometresinin şematik gösterimi.

DeneySEL olarak, kırınım deseninin Bragg yasasına uygun oluşturulabilmesi için deney süresince gelen x-ışının dalgaboyunun ve/veya gelme açısının değiştirilmesi gerekir. Bu iki parametrenin değiştirilmesi esasına dayanan Laue, döner kristal ve toz (Debye-Scherrer) kırınım olarak bilinen üç farklı x-ışını kırınım metodu kullanılmaktadır. Bu metotlardan, Laue metodu gelme açısı sabit iken sürekli dalgaboylarında, döner kristal metodu ise gelme açısı değişken iken monokromatik x-ışınları ile kırınım desenlerinin elde edildiği tek kristal malzemeleri inceleyen metotlardır. Polikristal malzemelerin incelendiği ve gelme açısı değişken iken monokromatik x-ışınlarının kullanıldığı metot ise toz kırınım metodudur. Debye-Scherrer metodu olarak da bilinen bu metotta, incelenecek malzeme toz haline getirilir ve bir cam çubuğa yapıştırılarak x-ışını demeti içine konulmaktadır. Tesadüfi yönelime sahip toz parçacıklarından bazıları, Bragg yasasına uygun belirli açılarda kırınım uğrayacaktır. Bu metot ile dalgaboyu bilindiği için düzlemler arası mesafe (d) hesaplanabilir. Ayrıca, bu metodun en büyük avantajı, tek kristal kullanılmadan polikristal malzemelerin kırınım desenlerine ulaşmamıza imkân tanınmasıdır (Aydoğan, 2014).

Tüm bu anlatılanlar çerçevesinde XRD kırınım desenleri ile düzlemler arası mesafe, yapılanma katsayısı, kristal sistemi, örgü parametreleri, kristalit büyüklüğü, dislokasyon yoğunluğu ve örgü-gerinimi gibi yapısal parametreler belirlenebilmektedir.

Polikristal filmlerin tane (kristalit) sınırları ile çevrili, rastgele kristalografik yönelimlere sahip, çok sayıda tek kristallerden oluşur. Ancak, rastgele kristalitler az ya da çok miktarda aynı kristalografik yönelime sahip olabilirler. Bir polikristalin, çok sayıda kristalitinin aynı yönelime sahip olma durumu tercihli yönelim olarak isimlendirilir (Cullity, 1956). (hkl) düzlemlerinin tercihli yönelim büyümesi, kırınım piklerinin her biri için aşağıda verilen eşitliğe uygun olarak yapılanma katsayısı (TC) hesaplanarak tespit edilir.

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{1 / N \left[\sum I_{(hkl)} / I_{0(hkl)} \right]} \quad (3.2)$$

Burada $I_{(hkl)}$ ilgili kırınım pikine ait şiddet değeri, $I_{0(hkl)}$ JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) kartından alınan standart şiddet değeri ve N ise kırınım piklerinin sayısını ifade etmektedir. TC, polikristal ince filmlerin tercihli veya rastgele büyümesini ifade eder. Tüm (hkl) düzlemleri için $TC_{(hkl)} \cong 1$ ise, filmler JCPDS referans kartına benzer olarak rastgele yönelime sahipken, $TC_{(hkl)} > 1$ olduğunda ise belirli bir $[hkl]$ doğrultusunda kristalitlerin yoğun olduğunu diğer bir deyişle tercihli yönelime sahip olduğunu gösterir. $0 < TC_{(hkl)} < 1$ aralığında ise, belirtilen doğrultuda tercihli yönelime sahip kristalitlerin olmadığını gösterir. $TC_{(hkl)}$ arttıkça, kristalitlerin (hkl) düzlemine dik doğrultudaki tercihli büyümesi o kadar büyük olur (Romero vd., 2006).

Filmlerin sahip oldukları kristal sistemlerine bağlı olarak birim hücrenin örgü parametreleri (a , b ve c), Miller indisleri (hkl) ve düzlemler arası mesafe (d) arasında geometrik bağıntı vardır. Tetragonal kristal yapıya sahip malzemeler için $a=b \neq c$ olup düzlemler arası mesafe ve örgü sabitleri,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.3)$$

eşitliği ile hesaplanabilir. Tetragonal kristal yapıda örgü eksenlerinin birbiri ile yaptıkları açılar; α , β ve θ ise birbirine diktir. Ayrıca, iyi bilinen Debye-Scherrer bağıntısı ile filmlerin kristalit büyüklüğü (D) hesaplanabilir.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.4)$$

Burada K (0.94) şekil faktörü, λ kullanılan x-ışınının dalgaboyu, β (rad) yarı pik genişliği (FWHM) ve θ (rad) Bragg açısını ifade etmektedir (Scherrer ve Debye, 1918; Cullity, 1956). Ayrıca, kristalleşme seviyeleri hakkında bilgi verebilecek dislokasyon yoğunluğu, kristalde meydana gelen kısmi kaymalar sonucu oluşan çizgisel kusur dislokasyonunun bir ölçüsüdür. Diğer bir ifadeyle, dislokasyonun birim hacim başına düşen uzunluğu olarak tanımlanan D kristalit büyüklüğüne bağlı dislokasyon yoğunluğu (δ),

$$\delta = \frac{n}{D^2} \quad (3.5)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanabilir. Malzemenin kristalleşme seviyesinin küçük δ değerlerinde iyileştiği ve minimum δ değeri için $n=1$ alınır (Williamson ve Smallman, 1956; Akyüz, 2005).

Kırınım piklerinin genişlikleri XRD cihazının çözünürlüğü, kristalit büyüklüğü ve örgü-gerinimi nedeniyle genişler. Cihaz kaynaklı genişleme, yapısal özellikleri bilinen referans malzemenin kırınım pikleri ile malzemenin kırınım piklerinin genişlikleri arasında yapılan düzeltme ile ortadan kaldırılabilir. Kristalit büyüklüğü, tutarlı bir şekilde kırınım yapan bölgenin boyutunun bir ölçüsüdür. Örgü-gerinimi ise, örgü dislokasyonu gibi kristal kusurlarından kaynaklanan örgü sabitlerinin dağılımının bir ölçüsüdür. Kırınım piklerinin yarı pik genişliğinin bir ölçüsü olarak örgü-gerinimi (ε),

$$\varepsilon = \frac{\beta_{(hkl)}}{4 \tan\theta} \quad (3.6)$$

eşitliği ile hesaplanabilir. Ayrıca kırınım pikinin genişlemesine hem kristalit büyüklüğünün hem de gerinimin yaptığı katkının birbirinden bağımsız olduğunu varsayarsak, pike ait yarı pik genişliği eşitlik 3.4 ve 3.6'nın toplamı olarak yazılabilir.

$$\beta_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} + 4\varepsilon\tan\theta \quad (3.7)$$

Eşitlik 3.7 yeniden düzenlenirse,

$$\beta_{(hkl)}\cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin\theta \quad (3.8)$$

bağıntısı yazılabilir. Eşitlik 3.7 ve 3.8 Williamson-Hall (W-H) denklemleri olarak bilinir. Bütün kristalografik yönelimlerdeki gerinimin homojen olduğunu varsayarak eşitlik 3.7'ye göre $\beta\cos\theta \sim 4\varepsilon\sin\theta$ grafiğine çizdirilen lineer doğrunun, y-eksenini kestiği noktadan yararlanılarak kristalit boyutu, eğiminden yararlanılarak örgü-gerinim değeri hesaplanabilir (Mote vd., 2012).

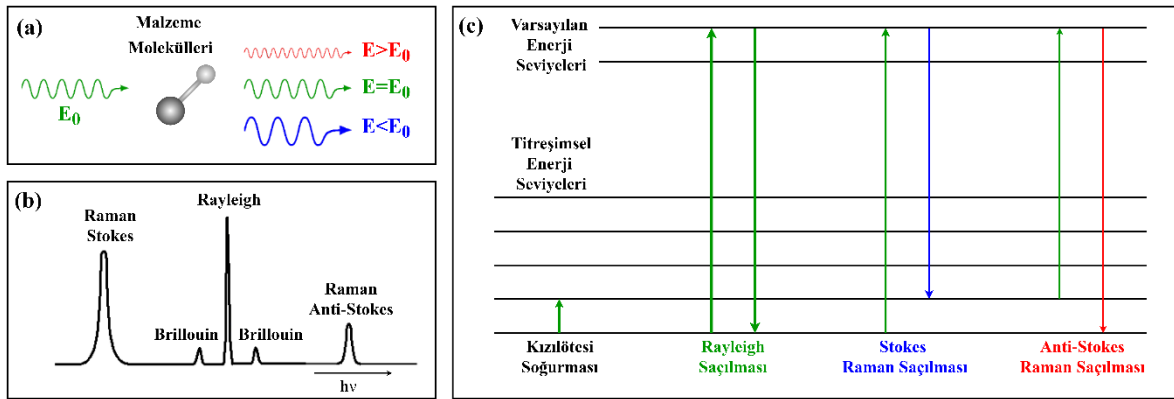
3.2.2. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, bu çalışmada çöktürülen filmlerin kristal yapısını araştırmak ve özellikle ikincil fazları tanımlamak için XRD analizlerinden elde edilen bilgileri desteklemek amacıyla kullanılmıştır. Bu teknik hem organik hem de inorganik malzemeleri titreşim, dönme ve diğer düşük frekans modlarını kullanarak tanımlayabilen ve katıların kristalliğini ölçebilen optik bir tekniktir. Temel olarak, monokromatik lazer ışını ile bir malzemenin moleküllerinin etkileşmesi sonucu meydana gelen elastik olmayan saçılmaları incelemektedir.

Fotonlar bir malzeme ile etkileştiğinde elastik ve elastik olmayan türde iki farklı saçılma gerçekleşebilir. Malzemenin yüzeyine gelen fotonların saçılması, genellikle gelen ve saçılan fotonun enerjisinin aynı olduğu elastik saçılma türü şeklinde olmaktadır ve bu saçılma Rayleigh saçılması olarak adlandırılır. Bununla birlikte, gelen fotonun çok küçük bir kısmı da malzemenin moleküllerinin hareketini değiştirmelerinden kaynaklı elastik olmayan türde saçılma ile sonuçlanmaktadır ve bu saçılma da Raman saçılması olarak adlandırılır. Dolayısıyla, Raman saçılmasında gelen ve saçılan foton enerjisinin farklı olduğu ve Raman kayması olarak adlandırılan bu farkın saçılmaya neden olan bir molekülün titreşim enerjisine eşit olduğu sonucu çıkarılmaktadır. Ayrıca, Şekil 23'te görüldüğü gibi saçılan fotonun

enerjisi gelen ışığın enerjisinden küçük ise Stokes tipi Raman kayması, büyük ise anti-Stokes tipi Raman kayması gerçekleşir. Stokes tipinde, gelen foton enerjisinin bir kısmını örgüye fonon olarak aktarırsa düşük enerjili bir foton oluşurken, anti-Stokes tipinde ise ters bir işlemle foton bir fononu soğurarak enerjisini daha da artırması şeklinde gerçekleşir. Bununla birlikte, Stokes kayması, anti-Stokes kaymasından daha şiddetlidir ve bu yüzden genellikle Raman ölçümlerinde Stokes kayması görüntülenir. Diğer yandan, gelen fotonların optik fononlarla etkileşimi bahsedildiği gibi Raman saçılması iken akustik (ses dalgaları ile oluşturulan) fononlarla etkileşim ise Brillouin saçılması olarak adlandırılır. Şekil 23'te gösterildiği gibi optik fononlar, akustik fononlardan daha yüksek enerjilere sahip oldukları için daha yüksek foton enerjisi kaymasına neden olurlar.

Raman spektroskopisi ölçümleri sırasında malzeme üzerine bir lazer ışını gönderilir. Zayıf saçılan ışık veya sinyal (Raman saçılması), Rayleigh saçılması yapan çıkarmak için bir çift monokromatörden geçirilir ve bir foto-dedektör tarafından Raman kaymalarına ait dalgalı boyları kaydedilir. Saçılan ışığın (Raman saçılmasının) şiddeti çok zayıf olduğundan, bu ölçüm yalnızca lazer gibi şiddetli monokromatik bir ışık kaynağı kullanıldığında pratik hale gelmektedir. Bununla birlikte ölçümde lazer gücünün malzemenin ısınması ve yapısal bozulmaya neden olabilecek etkilerden dolayı genellikle 5 mW altında tutulması gerekmektedir.



Şekil 23. Raman spektroskopisinde (a) ışığın moleküller tarafından saçılması, (b) saçılan ışığın kayma oranına göre enerji dağılımı, (c) saçılma mekanizmalarının enerji seviyesi diyagramı.

Raman spektroskopisi tekniğinde, değişen dalgalarda lazer ışığının kullanılması ile malzemenin farklı derinliklerde profilini çıkarmak mümkündür. Günümüzde yarıiletken malzemelerin birçoğu, Raman spektroskopisi ile karakterize edilebilmektedir. Moleküller için karakteristik olan Raman bantları analiz edilir ve tanımlama için saçılan ışığın dalgalarda bilinen dalgalarda eşleştirilir. Kristal yapısı, kusurlar, kimyasal bileşim, yapıdaki farklı yönelimli düzlemler ölçümlerinde farklı kaymalara yol açar. Bunun yanı sıra Stokes çizgisinin yoğunluğu, genişliği, simetrisi ve Raman kaymasına bağlı olarak kristal ile amorf yarıiletkenler birbirinden ayırt edilebilir (Schroder, 2006; Aydoğan, 2015).

3.3. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi

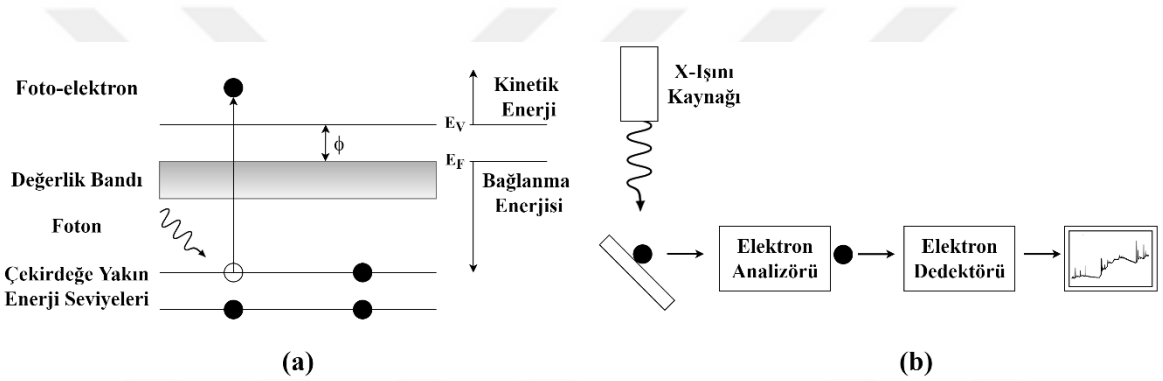
X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), bir malzemenin yüzey kimyasını analiz etmek için kullanılan bir tekniktir. Bu sebeple, bir malzeme içindeki elementlerin temel bileşimini, ampirik formülünü, kimyasal durumunu ve elektronik durumunu tanımlamaya izin verir. Bu çalışmada, çöktürülen filmleri oluşturan elementlerin oksidasyon durumları ve buna bağlı olarak ikincil faz oluşumlarını yorumlamak için XPS analizi gerçekleştirilmiştir.

XPS tekniğinin, çalışma prensibi fotoelektrik etkiye dayanmaktadır. Bu teknikte, x-ışını, malzemenin çekirdek seviyesindeki elektronlarla etkileşime girer. Malzemeye gönderilen x-ışını fotonlarının enerjileri (1 ila 2 keV) bağlanma enerjisinden daha büyük olduğunda elektronlar, fotoemisyon ile herhangi bir yörüngeden koparılabilir. Koparılan fotoelektronların kinetik enerjileri, uygun elektron enerjisi analizörü ile ölçülmektedir. Böylece, elde edilen veriler bilgisayara aktarılarak XPS spektrumu ölçülmüş olur. Şekil 24(a)'da fotoemisyon işleminin enerji-bant diyagramı ve Şekil 24(b)'de XPS tekniğinin şematik şekli gösterilmektedir. Bağlanma enerjisi (E_b), koparılan fotoelektronların kinetik enerjisi (E_{KE}) ile gelen x-ışını enerjisi ($h\nu$) arasındaki enerji farkı ve spektrometre iş fonksiyonu (ϕ_{sp} , ~3-4 eV) ile tanımlanır. Bu bağlamda, bir spektrometre ile ölçülen fotoelektronların kinetik enerjisi ile bağlanma enerjisi arasındaki ilişki,

$$E_b = h\nu - E_{KE} - \phi_{sp} \quad (3.9)$$

bağıntısı ile verilebilir. Gelen x-ışınının enerjisi monokromatik olmalıdır. Bununla birlikte, spektrometre ve malzeme, Fermi seviyelerini aynı hizaya getirmeye zorlayarak

bağlanır. Bu yüzden, Fermi enerjisi metallerde iyi tanımlanmasına karşın özellikle yarıiletken ve yalıtkanlarda malzemeden malzemeye değişiklik gösterebildiğinden XPS verilerinin analizi dikkatli yapılmalıdır. Ayrıca, XPS düşük fotoelektron enerjisi (<1 keV) nedeniyle, koparılan fotoelektronlar yakın yüzeyden (0.5-5 nm) gerçekleştiğinden yüzeye duyarlı bir analizdir. Her atom çekirdek elektronu için karakteristik bir bağlanma enerjisine sahiptir. Elektron bağlanma enerjisi kimyasal çevresinden etkilendiğinden, elementlerin kimyasal bağlarının bileşimi hakkında bilgi almak için XPS kullanılır. Bu teknikte elementler ve bileşikler, XPS spektrumundaki enerji pik noktalarının konumuna göre belirlenmektedir. Bu bağlamda, element ve bileşikler, bağlanma enerjilerine ilişkin referans ve deneysel verilerin karşılaştırılmasıyla tanımlanır (Schroder, 2006).



Şekil 24. (a) XPS tekniğinde elektronik süreçlerin şematik gösterimi. (b) Tipik bir XPS tekniğinin şematik gösterimi.

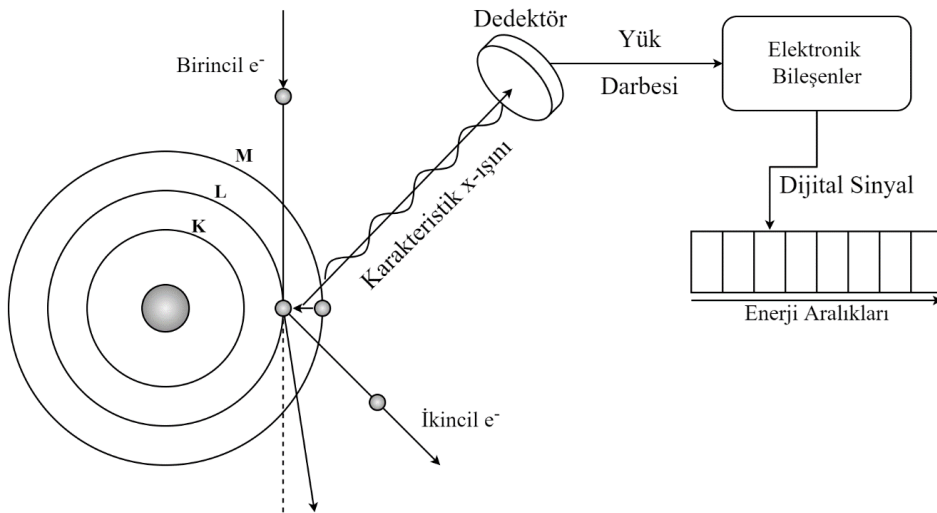
Atomlardaki enerji seviyeleri kuantumlu oldukları için fotoelektron kinetik enerji dağılımlarında ayırık enerji bantları oluşur. XPS analizinde, çekirdek seviyeleri, bu geçişleri birbirinden ayırt edebilmek için kuantum mekaniğindeki nl_j terminolojisi ile tanımlanmaktadır. Bu terminolojiye göre n (1, 2, 3, ...) baş kuantum sayısı, l ($0 \rightarrow s$, $1 \rightarrow p$, $2 \rightarrow d$, ...) orbital açısal momentum kuantum sayısı ve j ($|l+s|$, elektronun spin kuantum sayısı $s \rightarrow \pm 1/2$) toplam açısal momentum kuantum sayısını temsil etmektedir. Orbital açısal momentum kuantum sayısı sıfıra eşit olduğunda tekli XPS piki oluşur. Sıfırdan büyük olduğunda ise elektron açısal momentumun etkileşmesinin sonucu olarak spin-yörünge ayrılması ($l-s$ eşleşmesi) olarak bilinen ikili XPS piklerinin oluşmasına yol açar. Bununla birlikte j değeri, bir p orbitalinden gelen elektron için $1/2$ veya $3/2$, bir d orbitalinden gelen elektronlar için $3/2$ veya $5/2$ ve bir f orbitalinden gelen elektronlar için $5/2$ veya $7/2$ değerlerine sahip olabilirler. Ayrıca, her spin durumunun dejenereliğine ($2j + 1$) bağlı olarak,

pik noktalarının belirli alan oranları vardır. Bu bağlamda, j değerleri yerine yazılırsa bu oranlar p , d ve f orbitalleri için sırasıyla 1:2, 2:3 ve 3:4 olmaktadır.

3.4. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi

Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS), malzemenin kimyasal bileşiminin nitel analiz ile element cinsinin, nicel analizinin gerçekleştirildiği bir tekniktir. Bu çalışmada, çöktürülen filmlerin stokiyometrilerinin araştırılması ve katyon oranlarının belirlenmesi için EDS analizi gerçekleştirilmiştir.

EDS tekniği, x-ışınları veya elektronlar gibi bir enerjik parçacık demetinin malzeme ile etkileşmesi sonucu düşük enerji seviyelerinden elektronları uyarması ile yayınlanan x-ışınının ölçülmesine dayanmaktadır. EDS analizi, genellikle elektron demetinin kullanıldığı taramalı elektron mikroskopunda (Bölüm 3.5.1) gerçekleştirilir. Bu teknikte, malzeme ile etkileşen elektron demeti, malzemenin iç kabuk (düşük enerjili seviye) elektronunu kopartır. Koparılan elektronun boşluğu, dış kabuklardan (yüksek enerjili seviye) bir elektron tarafından yeniden doldurulur. Örneğin, Şekil 25'te gösterildiği gibi L kabuğundan koparılan elektronun yerine M kabuğundan L kabuğuna düşen bir elektron sonucu iki enerji seviyesi arasındaki enerji farkını x-ışını olarak yayımlar. Bir atomdaki iki enerji seviyesi arasındaki enerji farkı yani x-ışınının enerjisi, belirli bir element için karakteristiktir.



Şekil 25. Karakteristik x-ışınlarının oluşumu ve algılama.

Şekil 25’te gösterildiği gibi EDS için karakteristik x-ışınlarının detekte etmenin yolu, alan etkili bir transistörde yük darbeleri üreten ve daha sonra işlenerek enerjilerine göre yarıklara (slots) atanmasına dayanır. EDS spektrumu, iç kabuk elektronlarının durumları arasındaki karakteristik enerji farklılıklarına göre enerji konumlarındaki x-ışını çizgilerinden meydana gelmektedir (Abou-Ras vd., 2016).

3.5. Filmlerin Morfolojik Karakterizasyonu

Malzemelerin yüzeysel özellikleri, başta optik ve elektriksel özellikleri olmak üzere bazı fiziksel özellikleri üzerinde önemli etkilere sahiptirler. İnce film malzemeler mikron ve mikron-altı ölçekte tam anlamıyla homojen değildir. Bu bağlamda, özellikle ince film tabakalarının sırayla çöktürüldüğü eklem uygulamaları düşünüldüğünde ara yüzeylerin mikro/nano yapısı aygıtın performansını önemli ölçüde etkileyecektir. Bu nedenlerle, ince filmlerin yüzey özelliklerinin uygun tekniklerle karakterizasyonu gerekmektedir (Abou-Ras vd., 2016). Bu bağlamda, makro-yapıların incelendiği optik mikroskop gibi düşük çözünürlüklü tekniklerin yerine mikro/nano-yapıların incelendiği yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopisi ve taramalı uç mikroskopisi teknikleri tercih edilmektedir.

Bu çalışmada, yüzey özelliklerinin araştırılmasında bir elektron mikroskopisi tekniği olan taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve bir taramalı uç mikroskopisi olan atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır.

3.5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu, ince film malzemelerin yüzey morfoloji görüntülerini elde etmek için en yaygın kullanılan tekniklerinden biridir. Yüksek çözünürlükleri sayesinde yüzey topografyaları hakkında nanometre mertebesinde bilgi verir (Abou-Ras vd., 2016). Bunun yanı sıra, malzeme döndürülerek malzemenin ya da malzeme içindeki farklı ara yüzey bölgelerinin kesit görüntüleri de elde edilebilir. Ayrıca, taramalı elektron mikroskoplarının bir çoğu, enerji dağılımlı x-ışını dedektörleri ile donatılarak ince filmlerin elementel bileşim analizi yapılmaktadır. Bununla birlikte, SEM tekniğinin analiz olanakları, görüntüleme ve elementel analizin ötesine geçerek malzemeyi oluşturan kristal/kristalit

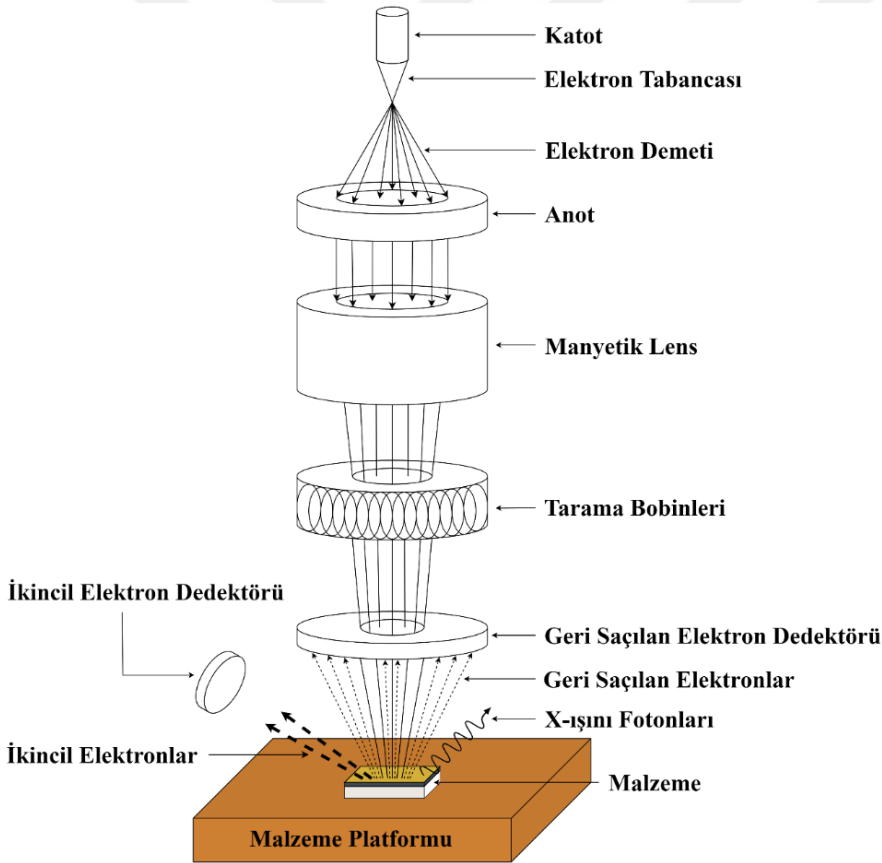
yapıların geometrisi hakkında bilgi edinilebileceği gibi yüzeylerin elementel haritası da oluşturulabilir. Bu çalışmada, çöktürülen filmlerin yüzey morfoloji görüntülerinin yanı sıra kesit SEM görüntüleri ile elde edilerek filmlerin kalınlık değerleri belirlenmiştir.

SEM tekniği, malzemenin büyütülmüş bir görüntüsünü elde etmek için yüksek enerjili elektron demetinin malzeme yüzeyinde küçük bir noktaya çarptırılması ile meydana gelen etkileşme sonucu ortaya çıkan sinyal değişimini dikkate almaktadır (Schroder, 2006). Şekil 26'da gösterildiği gibi tipik bir SEM sistemi, elektron demeti kaynağı olan elektron tabancası, elektronları malzemeye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot levha, elektron demeti yoğunlaştırma/odaklama için kullanılan mercekler, elektron demetinin malzeme yüzeyini uygun taraması için saptırıcı tarama bobinleri, malzemenin yerleştirildiği hazne ve elektronların malzeme etkileşmesi sonucu elde edilecek yüzey topografisi için gerekli sinyalleri kaydeden dedektörler ile sinyalleri görüntüye dönüştüren bölümlerin olduğu görüntüleme sisteminden meydana gelmektedir. Bu teknikte elektronların, malzemenin içerisine nüfuz etme derinliğini belirleyen hızlandırma gerilimi (1-50 kV) ile ayarlanan elektron demetinin enerjisi ve elektron demeti içerisinde saniyede bulunan elektron sayısını etkileyen elektron demeti akımı önemli iki parametredir (Abou-Ras vd., 2016).

Malzeme yüzeyi ile elektron demeti (birincil elektronlar) arasındaki etkileşmeler sonucu ortaya çıkan sinyaller, ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, Auger elektronları ve karakteristik x-ışınları gibi farklı formlarda olabilirler. Bu bağlamda, SEM ile görüntü alınması, malzeme yüzeyi atomları tarafından yayılan ikincil elektronlar ve/veya geri saçılmış elektronlar ile sağlanmaktadır.

Birincil elektron demetinden malzemenin atomundaki bir elektrona enerji transferi, yani esnek olmayan saçılma, ikincil elektronların kendi atomlarından kopmasına neden olur. Ayrıca malzemeyi terk eden bu elektronlar ikincil elektron dedektörü tarafından malzemenin üzerinde tespit edilebilir. Malzeme yüzeyinin birkaç nanometre derinliğinden yayılan bu ikincil elektronlar, düşük enerjiye (0-50 eV) sahip oldukları için pozitif yüklü bir metal ızgara tarafından dedektöre doğru çekilirler (Şekil 26). Pürüzlü veya eğimli bölgelerden daha fazla ikincil elektron kaçabilir. Bu bağlamda, temelde malzeme topografisini görüntülemek için ikincil elektronlar kullanılır (Egerton, 2016).

Birincil elektron demetinin enerji kaybetmeden saçıldığı durum olan esnek saçılma ise geri saçılan elektronlar olarak adlandırılır. Bu elektronların yeterince yüksek açı ile saçılması meydana gelirken malzeme yüzeyinin üzerinde tespit edilebilmektedir. Şekil 26’da görüldüğü gibi geri saçılan elektron detektörü, birincil elektron demetinin etrafında bir halka oluşturur. Yüksek enerji (>50 eV) ile malzeme yüzeyinden yayılan bu elektronların gücü atomik kütleyle bağlıdır. Bu nedenle geri saçılan elektronlar, daha parlak görünen daha ağır elementler içeren bölgeler ile malzemenin kimyasal bileşimindeki uzamsal varyasyon hakkında bilgi verir (Egerton, 2016). Geri saçılan elektronlar ile ikincil elektronlardan elde edilen topografi görüntüleri kıyaslandığında, geri saçılan elektronların yatay çözünürlüğü oldukça kötü olmasına karşın malzeme yüzeyinin altında ve derin bölgelerden bilgi alınmasına imkân tanımaktadır (Abou-Ras vd., 2016).



Şekil 26. Tipik bir SEM tekniğinin şematik gösterimi.

Malzemelerin, SEM analizi ile sağlıklı yüzey topografisi için elektron demetinin malzeme yüzeyini düzgün taraması gerekmektedir. Malzeme yüzeyinin nemli olması, kirlilikler bulunması, yüzeyin iletken olmaması veya iletken olmayan bölgelere sahip olması

yük birikmesini artıracığı için elektronların sapmasına neden olmaktadır. Bu sebeple, düzgün tarama ve algılama engellenir. Bu nedenle, SEM analizinde malzemenin vakum altında buharlaşmayan, katı formunda temiz ve iletken yüzeylere sahip olması gerekmektedir. İletken olmayan yüzeyler/bölgeler; görüntüleri görmemize engel olmayacak incelikte, soğurulan elektronları toprağa iletebilecek kadar kalınlığa sahip bir iletken tabaka ile kaplanarak yüzeyin yük birikiminin azaltılması veya ortadan kaldırılması sağlanmaktadır (Bilgin, 2003). Kaplama süreci, daha küçük etkileşim hacmi ile daha yüksek sinyal oluşumu sonucu çözünürlüğü artıran Au, Au-Pd, Pt, Pt-Pd ve Ag gibi yüksek atom numaralı metaller ile gerçekleştirilmektedir (Schroder, 2006). Metal kaplama kalın yapıldığı takdirde analiz sonuçlarında karışıklığa neden olurken, iletken olmayan bölgeler ise SEM görüntülerinde beyazımsı renkte hatta parlak görünmektedir.

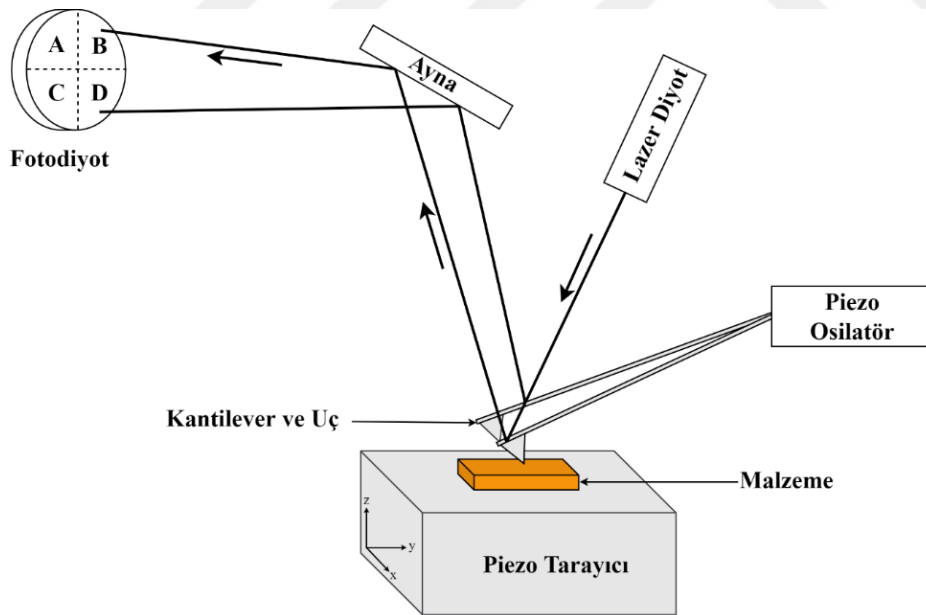
3.5.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu

Atomik kuvvet mikroskobu, malzeme yüzeyinin moleküler veya atomik yapıda topografik görüntüsünün yüksek çözünürlüklü ve hassasiyetle elde edildiği bir taramalı uç mikroskobu türüdür. İletkenlerin yanı sıra yalıtkan malzemeler için oldukça uygun bir teknik olan AFM, geleneksel elektron mikroskopisi tekniklerine kıyasla özel örnek hazırlama (metal kontak kaplama gibi), vakum altına alma gibi gerekliliklere ihtiyaç duymaz. Bu çalışmada, çöktürülen filmlerin yüzey morfolojileri ve ortalama pürüzlülük değerleri AFM tekniği ile incelenmiştir.

Tipik bir AFM tekniğinin temel bileşenleri, atomik boyutlara kadar sivriltilmiş bir uç (prob) bulunan kantilever (yay), lazer, konuma duyarlı bir fotodiyot ve piezoelektrik tarayıcıdan meydana gelir (Şekil 27).

Kantilever genellikle silikon (Si), silikon dioksit (SiO₂) veya silikon nitrat (Si₃N₄) malzemelerden yapılan ve tipik olarak 100 µm uzunluğa, 20 µm genişliğe ve 0.1 µm kalınlığa sahiptir. AFM, malzeme yüzeyine yakın ucun atomları ile malzeme yüzeyindeki atomlar arasında oluşan etkileşim kuvvetlerinin (elektrostatik, manyetik, kapiler, Van der Waals vs.) ölçümü esasına dayanır. Kuvvetler, uç ile malzeme arasındaki uzaklığa, malzemenin yapısına, uç geometrisine ve malzeme yüzeyi kirliliklerine bağlıdır. Uç ile yüzey arasında ortaya çıkan kuvvet (genellikle <math><10^{-9}</math> N), Hooke yasasına göre kantileverin

yay sabitine ve uç ile yüzey arasındaki uzaklığa bağlı karakterize edilebilir. Uç yüzeye yeterince yaklaştırıldığında oluşan etkileşim kuvvetleri (itici veya çekici) kantileverin bükülmesine yani sapsmasına neden olur ve piezoelektrik tarayıcı sayesinde uç tüm yüzeyi tarar. Tarayıcı, piezoelektrik malzemelerin doğası gereği gerilim uygulanırsa uzayıp kısılar ve hareketleri (x, y, z doğrultuları) hassas bir şekilde tespit eder. Kantilever üzerine odaklanan lazer ışını ile dört bölmeli fotodiyot dedektörüne geri yansıtılması sağlanır. Kantilever bükülmeleri yansıyan lazer ışınının fotodiyotun farklı bölmelerine düşmesine neden olur. Pozisyona duyarlı olan fotodiyot sayesinde, hassas bir şekilde kantilever bükülmelerinin ölçümü gerçekleştirilir. Ölçüm esnasında, uç ve malzeme yüzeyinin zarar görmemesi son derece önem arz etmektedir. Uç yüzey boyunca (x, y doğrultularında) hareket ederken, ucu yüzeyden (z doğrultusu) sabit bir mesafede tutmak için uç ve dedektör tarafından bir geri besleme mekanizması kullanılır. Tarama işlemi tamamlandığında, oluşturulan görüntü malzeme yüzeyinin topografik görüntüsünü verir. Atomik kuvvet mikroskopları topografik görüntüleme için temas, aralıklı temas ve temassız olmak üzere farklı modlarda çalışabilir.



Şekil 27. Tipik bir AFM tekniğinin şematik gösterimi.

Temas modunda, kantilever ucu belirli bir yükseklikte veya sabit bir kuvvet altında yüzeye fiziksel temas halinde yüzey boyunca sürüklenir. Uç ile malzeme yüzeyi arasındaki mesafede, uçtaki çekirdekler ile malzemedeki elektronlar arasındaki etkileşimden dolayı kısa erimli Coulomb ve Pauli itici kuvvetleri baskındır. Bu mod birçok malzeme için çok başarılı

olsa da ucun sürüklenme hareketinin neden olduğu yanal kuvvetler ve uç ile yüzey arasında olası oluşma ihtimali olan adhezyon kuvveti toplam kuvveti artırır ve malzemeye zarar vererek ölçüm verilerini bozabilir. Geri besleme mekanizmaları yardımıyla sabit bir kantilever bükülmesini korur ve uç ile malzeme arasındaki kuvvet sabit kalmasını sağlayarak yüzeyin topografik görüntüsünü verir.

Temassız modda, kantilever ucu malzeme yüzeyinin üzerinde tutularak malzemeye dokunmaz ancak tarama sırasında yüzeyin üzerinde rezonans frekansında salınım yapar. Genellikle temas moduna kıyasla uç yüzeyden 50-150 Å yukarıda tutulur. Uç ile yüzey arasındaki mesafede, çekici uzun erimli Van der Waals kuvvetleri baskındır. Bu kuvvetler temas modu kuvvetlerinden zayıf olduğu için polimer gibi yumuşak malzemelerin yüzey incelenmesinde tercih edilebilir. Bununla birlikte temassız mod, diğer modlara kıyasla düşük çözünürlük sağlar. Ayrıca, kuvvetlerin etkisinden kaynaklı genlik değişikliklerini izlemek için geri besleme mekanizmasını kullanır ve yüzey topografisi elde edilir.

Aralıklı temas modunda, kantileverin rezonans frekansına yakın frekansta salınımı ile ucun yüzeye aralıklı olarak temas ettirilmesi sağlanır. Bununla birlikte sürtünme, adhezyon, elektrostatik kuvvetler, pürüzlü yüzeylerde uçun teması ile malzemenin zarar görmesi ve temas modundaki diğer zorlukların üstesinden gelir. Uç ile malzeme arasındaki etkileşimler (çukur ya da tepeden geçişler gibi) salınımın frekansı ile genliğini etkiler. Geri besleme mekanizması ile tarama sırasında uç-malzeme etkileşimi sabit olacak şekilde salınım genliğinin sabit kalmasını sağlar. Aralıklı temas modu yumuşak, yapışkan veya kırılğan malzemeler için son derece uygundur. Çünkü diğer modlarda yapılan taramalarda kolayca hasar gören veya görüntülenmesi zor olan malzeme yüzeylerinin yüksek çözünürlüklü topografik görüntülenmesine izin verir (Schroder, 2006; Vilalta-Clemente vd., 2008; Aydoğan, 2014).

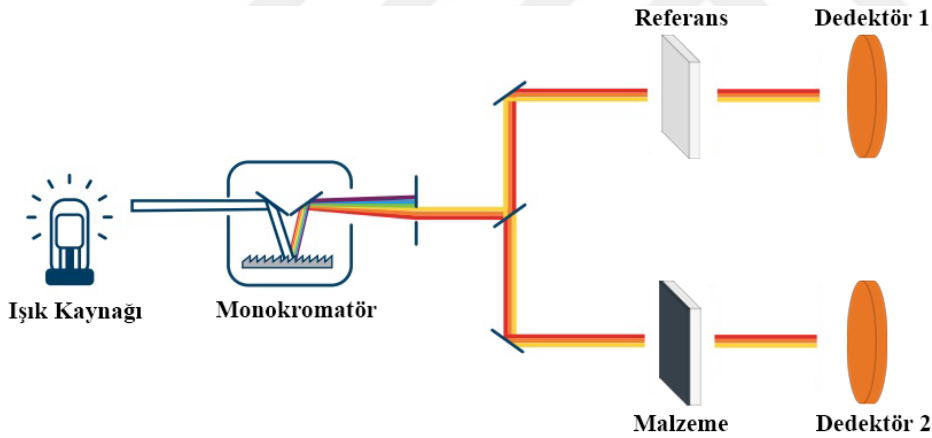
3.6. Filmlerin Optik Karakterizasyonu

Yarıiletken malzemelerin enerji bant yapılarının öğrenilmesi için malzemenin optik özelliklerinin araştırılması gerekir. Bir yarıiletken malzemeye ışık gönderildiğinde atomların elektronları ile ışığın etkileşmesi sonucu soğurma, geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi optik olaylar gerçekleşmektedir. Dolayısıyla, bir yarıiletken malzemenin ışıkla etkileşimi,

fotovoltaik ve optoelektronik gibi uygulama alanlarında olduğu kadar, yarıiletken malzeme özelliklerinin karakterizasyonu için de belirleyici bir öneme sahiptir. Bu çalışmada, çöktürülen filmlerin optik özelliklerinin analizi aşamasında morötesi-görünür (UV-Vis) spektrofotometresi tekniğinden yararlanılmıştır.

3.6.1. UV-Vis Spektrofotometresi

UV-Vis spektrofotometreler, Şekil 28'de gösterildiği gibi genellikle çift ışınlı bir optik sistem kullanır. Çift ışınlı sistemde, bir monokromatör ile yayılan ışık biri referans malzeme ışını diğeri çöktürülen malzemenin ışını olmak üzere ikiye ayrılır. Her ışın malzemelerin bulunduğu odacığa çeşitli ayna, ışın ayırıcı gibi optik bileşenler yardımıyla bölünerek ayrı optik yollardan girer. Aynı dalgaboyuna sahip iki ışın mevcut olduğundan, referans ve malzeme eş zamanlı ölçülebilir. Böylelikle, gerçekleşen optik olayların son derece hassas ölçümlerinin alınması sağlanır.



Şekil 28. Çift ışınlı bir UV-Vis spektrofotometresinin şematik gösterimi.

UV-Vis spektrofotometre tekniği, malzemenin ışıkla etkileşmesini elektromanyetik spektrumun mor-ötesi (UV) bölgesinden görünür bölgesine hatta bazen yakın kızılötesi (NIR) bölgesine kadar sağlayabilir ve bu etkileşimi farklı ışık kaynakları (W ve D₂ vs.) ile gerçekleştirebilir. Malzeme ile etkileşimi sonucunda soğurulan, geçirilen veya yansıtılan ışık tüm dalgaboylarında ölçülebilir. Yarıiletken malzemelerin enerji bant yapısını incelemek için en uygun ve en doğrudan yöntem ise soğurma spektrumunu elde etmektir (Pankove, 1975). Soğurma işleminde, enerjisi bilinen bir foton enerjisini malzeme içerisindeki elektrona aktararak bu elektronu düşük enerji seviyesinden daha yüksek enerji seviyesine

uyarır. UV-Vis spektrofotometresi gelen ışığın önüne yarıiletken malzeme yerleştirilmesi ile malzemedan geçen ışığın, bağıl şiddetinin dalgaboyunun fonksiyonu olarak incelenmesine izin verir. Böylelikle, ölçülen soğurma spektrumu aracılığıyla soğurma katsayısı, geçirgenlik, yansıtırlık, kırılma indisi ve dielektrik sabiti gibi bazı optik parametreler teorik olarak hesaplanabilir.

Işğın malzeme ile etkileşmesi sonucunda gerçekleşen optik süreçler gelen ışğın enerjisine diğeri bir deyişle dalgaboyuna bağılıdır (Grundmann, 2016). Bununla birlikte, ışğın boşlukta sahip olduğu hız (c) ile malzeme içerisinde ilerlerken sahip olduğu hız (v) birbirinden farklı olmaktadır. Bu farklı ortamlarda sahip oldukları hızların oranı (c/v) malzemenin kırılma indisini (n_0) verir. Ayrıca, yarıiletkenlerin optik özellikleri, kompleks kırılma indisi ile karakterize edilir (Sze ve Ng, 2007). Bir yarıiletken için kompleks kırılma indisi (n),

$$n = n_0 - ik \quad (3.10)$$

eşitliğı ile verilir. Burada n_0 kompleks kırılma indisinin reel kısmını verirken, sanal kısmında yer alan k ise sönüm katsayısını ifade etmektedir. Kırılma indisinin reel kısmı ise,

$$n_0 = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (3.11)$$

eşitliğı ile ifade edilir. Burada k sönüm katsayısı ve R yansıma katsayısıdır. Yansıma katsayısı, kırılma indisi ve sönüm katsayısı arasında aşağıdaki gibi bir ilişki söz konusudur.

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (3.12)$$

Malzemenin soğurma katsayısı (α) ile kompleks kırılma indisinin sanal kısmını oluşturan sönüm katsayısı (k) arasındaki ilişki,

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (3.13)$$

eşitliği ile verilir. Burada λ gelen ışığın dalgaboyunu ifade eder. Bu eşitlikler çerçevesinde, kompleks kırılma indisinin reel kısmı ışığın malzemede kırılmasını, sanal kısmı ise ışığın malzemede soğurulmasını ifade eder (Pankove, 1975). Kırılma indisi yüksek malzemeler, düşük kırılma indisine sahip malzemelere kıyasla daha yüksek bir yansımaya sahiptirler. Bununla birlikte, malzemedeki elektronların polarizasyon yetenekleri yüksek olursa, fotonlarla daha çok etkileşme anlamı taşıdığından daha fazla kırılmanın yaşanmasına yol açacaktır. Bu nedenle, malzemenin kırılma indisi ile dielektrik sabiti arasında bir ilişki vardır. Dielektrik gibi kolay polarizasyonun gerçekleştiği malzemeler yüksek kırınımına sahip olurlar (Askeland vd., 2011). Yarıiletken bir malzemenin kompleks dielektrik sabiti,

$$\varepsilon = (n + ik)^2 \quad (3.14a)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_{im} \quad (3.14b)$$

$$\varepsilon = (n^2 - k^2) + i(2nk) \quad (3.14c)$$

eşitlikleri ile verilir (Grundmann, 2016). Burada ε_r kompleks dielektrik sabitinin reel kısmını, ε_{im} ise sanal kısmını ifade etmektedir. Dielektrik sabiti, kristalin bant yapısına bağlı olmakla birlikte tespit edilebilmesi durumunda bant yapılarının tayininde faydalı bilgiler verir (Kittel, 2005).

Işığın soğurulma süreci, yarıiletken malzemeden geçerken ışığın enerjisini malzemeye aktarması ile gerçekleşen optik bir olaydır (Bölüm 3.6.2). Soğurulma sürecinde gelen ışığın şiddetinde (I_0), malzeme içerisinde ilerlerken aldığı mesafe (d) ile malzemenin soğurma katsayısına (α) bağlı olarak üstel bir azalma meydana gelir. Bu durum Lambert-Beer yasası olarak bilinen,

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (3.15)$$

eşitliği ile verilir. Bununla birlikte, malzemenin soğurma spektrumundan yararlanarak, deneysel olarak soğurma katsayısı,

$$\alpha = 2.303 \left(\frac{A}{d} \right) \quad (3.16)$$

eşitliği ile ifade edilir (Pankove, 1975; Grundmann, 2016). Bu bağlamda, eşitlik 3.16 ile verilen deneysel soğurma katsayısı, malzemenin sahip olduğu optik soğurmasına (A) ve kalınlığına (d) bağlı olarak tespit edilebilir.

Işığın geçirgenlik katsayısı ise, malzemedan geçen ışık şiddetinin (I) malzemeye gelen ışık şiddetine (I_0) oranı olarak tanımlanan başka bir optik olaydır. Malzemenin kalınlığı d , soğurma katsayısı α , yansıtma katsayısı R olmak üzere malzemenin I_0 şiddetine sahip bir ışık ile etkileştiği düşünülürse, ışık malzemenin ön yüzeyinden $(1-R)I_0$ kadarlık ışık şiddeti ile geçerken malzeme içerisinde ilerleyerek arka yüzeye ulaştığında ışığın şiddeti $(1-R)I_0e^{-\alpha d}$ kadar olur ve sadece $(1-R)^2I_0e^{-\alpha d}$ şiddetli ışık arka yüzeyden çıkar. Sonuç olarak, çoklu iç yansımaların da dikkate alınması ile toplam geçirgenlik (T) ifadesi,

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3.17)$$

eşitliği ile verilir. Ayrıca, eşitlik 3.17'de αd ifadesi büyük olduğunda, paydadaki ikinci terim ihmal edilebilir ve aşağıdaki gibi eşitlik yeniden düzenlenebilir.

$$T \approx (1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad (3.18)$$

Ayrıca, R ve d biliniyor ise, eşitlik 3.17 kullanılarak α bulunabilir. Eğer R bilinmiyor ise, farklı malzeme kalınlıklarına (x_1 ve x_2) sahip iki malzemenin geçirgenliği ölçülür. Böylece, α aşağıdaki eşitlik ile elde edilebilir.

$$\frac{T_1}{T_2} \approx e^{\alpha(x_2-x_1)} \quad (3.19)$$

Burada, $T_1=I_1/I_0$ ve $T_2=I_2/I_0$ olduğu için 3.19 eşitliğinde T_1/T_2 oranı yerine I_1/I_2 oranı kullanılabilir. Dolayısıyla gelen ışık şiddetinin (I_0) bilinmesine gerek yoktur (Pankove, 1975).

3.6.2. Yarıiletkenlerde Soğurma Süreçleri

Işık ile malzeme etkileşmesi sonucu ışınımdaki değişimlerin incelenmesi ile olası elektron geçişleri ve enerji seviyelerinin dağılımları hakkında bilgi sahibi olunabildiğinden bahsedilmişti (Bölüm 3.6.1). Bu bağlamda, soğurma spektrumu aracılığıyla bir yarıiletkenin enerji seviyelerinin dağılımı ve enerji bant yapıları incelenebilir.

Bir yarıiletkenin enerji bant yapısı dikkate alınarak foton-yarıiletken etkileşmesi sonucu olası geçişler; banttan banda, safsızlıklar arasında, safsızlıklar ve bantlar arasında, bir bant içindeki serbest taşıyıcıların geçişleri, eksiton geçişleri ve örgü/safsızlıkların titreşim durumlarından kaynaklı fonon geçişleri olabilir.

Yarıiletken malzeme ile etkileşen foton malzemenin bant aralığına eşit veya daha yüksek enerjiye sahip ise ($h\nu \geq E_g$) bir elektronu uyarır ve yerinde bir boşluk bırakarak değerlik bandından iletim bandına geçiş süreci meydana gelir. Bu süreç, temel soğurma olayı olarak adlandırılır ve süreç sonunda elektron-hol çifti oluşturulmuş olur. Soğurma spektrumunda, temel soğurma bölgesinde keskin bir artışla kendini gösteren bu olay yarıiletkenin bant aralığının belirlenmesinde kullanılabilir.

Temel soğurma sürecinde direkt ve indirekt bant geçişi olmak üzere iki farklı banttandır. Foton soğurulması sırasında, elektronun momentum korunumu sağlanmalıdır. Bu bağlamda geçişler bir enerji-momentum ($E-k$) uzayında ele alınırsa, değerlik bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu, direkt geçişli malzemelerde aynı k değerine sahip olduğundan enerji ve momentum korunurken, indirekt geçişli malzemelerde ise farklı k değerine sahip olduğundan enerji ve momentumun korunumu gereği foton soğurulmasına bir fononun salınımı ya da soğurulması eşlik eder. Soğurma kenarı civarında, soğurma bölgesi Tauc eşitliği olarak adlandırılan,

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (3.20)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada foton enerjisi $h\nu$, direkt geçişler için $E_S - E_I$ iken indirekt geçişler için E_{fn} fonon enerjisi olmak üzere $E_S - E_I \pm E_{fn}$ iken, A ise malzemenin kırılma indisi ile elektron/hol etkin kütlelerine bağlı olan bir sabittir. Ayrıca n değeri, izinli direkt geçişler için 2 değerini alırken izinsiz direkt geçişler için $2/3$ değerini almaktadır. İzinsiz geçişlerin ortaya çıkması çok daha az olası bir durumken, bu geçiş durumu fotonların küçük ama sonlu momentumunu hesaba katar (Pankove, 1975; Sze ve Ng, 2007).

Direkt bant geçişli yarıiletken malzemenin izinli geçişler için optik bant aralığı, soğurma spektrumu kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğinden belirlenir. Bu değişimin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği enerji değeri, yarıiletkenin optik bant aralığını verir. İndirekt bant geçişli yarıiletken malzemenin izinli geçişler için optik bant aralığı ise, $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$ değişim grafiği ile tespit edilebilir. Bu değişimin de lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği enerji değeri aracılığıyla, yarıiletken malzemenin optik bant aralığı ve fonon enerjisi hesaplanabilir.

Bir yarıiletkende bant aralığına eşit veya büyük enerjiye sahip fotonların soğurulması sonucu oluşabilen elektron-hol çiftleri, genellikle birbirinden bağımsız hareket ederler. Ancak bazı durumlarda elektron ve hol, aynen bir elektronun bir protona bağlanıp nötr hidrojen atomunu oluşturduğu gibi Coulomb etkileşimi nedeniyle bir arada kalarak eksiton olarak adlandırılan yeni nötr bir parçacık çifti oluşturabilirler. Bununla birlikte, eksitonlar kristal boyunca hareket edip enerji taşıyabilirler ancak yüksüz oldukları için elektriksel iletme katkıda bulunamazlar. Ayrıca, fotonun bir eksiton oluşturması için gerekli enerji, bağımsız bir elektron-hol çifti oluşturması için gerekenden daha küçüktür. Çünkü bu süreç, önce eksitonu oluşturmak ve daha sonra eksiton bağlanma enerjisine eşit enerji ile soğurulması sonucu elektron ve holün ayrılması olarak düşünülebilir. Bu nedenle, eksitonların enerji seviyeleri bant aralığı içinde, iletkenlik bant kenarının hemen altında yer alırlar ve eksitonlar tarafından soğurma olayı, oldukça düşük bağlanma enerjilerinden dolayı, çok düşük sıcaklıklarda alınan soğurma spektrumlarında gözlenebilir. Bununla birlikte, kuantum kuyusu yapılarında, elektron ve hol dalga fonksiyonlarının üst üste binmesini genişleten hapsetme etkileri nedeniyle eksiton oluşumu oldukça kolaylaşır.

Eksitonların iki temel türü vardır. Bunlardan biri, elektronun ve holün dalga fonksiyonunun zayıf bir şekilde örtüştüğü yani eksiton yarıçapının kristal atomunu kapsadığı genellikle yarıiletkenlerde görülen ve Wannier-Mott eksitonları olarak adlandırılan eksitonlardır. Diğeri ise, örgü sabiti mertebesinde küçük bir yarıçapa sahip genellikle yalıtkanlarda görülen ve Frenkel eksitonları olarak adlandırılan eksitonlardır (Kittel, 2005; Martínez-Duart vd., 2006).

İletim bandı veya valans bandı içerisinde serbest şekilde bulunan ve sadece bant içinde etkileşim gerçekleştiren taşıyıcılar serbest taşıyıcılar olarak adlandırılır. Malzeme ile etkileşime giren fotonun enerjisinin yarıiletkenin bant aralığından daha küçük olduğu durumlarda valans bandında bulunan elektronun uyarılarak iletim bandına geçmesi mümkün olmayacaktır. Bunun yerine gelen fotonun enerjisi, örgü fononlarının uyarılması ya da serbest elektronların uyarılması sonucu soğurulacaktır. İletim bandında veya valans bandında bulunan serbest taşıyıcılar fotonu soğurarak bant içerisinde daha yüksek enerjili durumlara geçerler ve bu süreç sürekli olarak kendini tekrarlar.

Yarıiletken malzeme ile etkileşen foton yeterli enerjiye sahip değil ise ($h\nu < E_g$), elektronu uyaramaz ve bu sebeple değerlik bandından iletim bandına geçiş süreci meydana gelmez. Bunun yerine foton soğurulması, bant aralığında yer alan yerelleşmiş safsızlık enerji seviyeleri arasında ya da bu safsızlık seviyeleri ile bantlar arasında gerçekleşir. Ayrıca soğurma, örgü titreşimlerinin (fononlar) uyarılması ve serbest taşıyıcıların aynı bant içerisinde daha yüksek enerji seviyelerine uyarılması şeklinde gerçekleşebilir.

Bir yarıiletken malzemenin soğurma sürecinde, değerlik bandından iletim bandına geçişler sonrası oluşan soğurma kenarının teorik olarak keskin bir artış vermesi beklenir. Ancak, pratikte genellikle üstel olarak artan bir soğurma kenarı gözlenir. Bu durum, yarıiletken malzemenin safsızlıkları, kusurları veya yapının düzensizlikleri gibi nedenlerden kaynaklanır. Bu sebeplerle, elektronik seviyeler bant kenarlarında bant aralığına doğru dalgalanmalara diğer bir deyişle sarkmalara yol açar. Bu dalgalanmaların ölçüsü Urbach enerjisi (E_U) olarak adlandırılır. E_U , a ve $h\nu$ arasında aşağıda verilen eşitliğe uygun ilişki söz konusudur.

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (3.21)$$

Burada α_0 bir sabit ve E_U ise Urbach enerjisini temsil etmektedir. Eşitlik 3.21'e uygun olarak çizdirilen $\ln\alpha \sim h\nu$ değişim grafiğinin lineer kısmının eğimi kullanılarak bulunabilir (Pankove, 1975).

3.7. Filmlerin Elektriksel Karakterizasyonu

Günümüz yarıiletken aygıt teknolojisinde, kullanılacak malzemenin uygulama alanına göre arzu edilen fiziksel özelliklerin başında elektriksel özellikleri gelmektedir. Yarıiletken malzemelerin elektriksel iletim mekanizmaları, özdirenç değerleri, taşıyıcı mobiliteleri ve elektriksel iletkenlik türü gibi bilgiler malzemenin kullanılacak alana uygunluğunu belirlemektedir.

Yarıiletken malzemeler ile metallerin taşıyıcı konsantrasyonları farklılık göstermektedir. Ancak, yarıiletken malzemelerin serbest taşıyıcılarının hareketi düşük elektrik alan altında metaller ile benzerlik taşır. Bu bağlamda, bir yarıiletken malzemenin serbest taşıyıcılarından pozitif yüklü bir holün düşük bir elektrik alan etkisi altında hareket denklemi,

$$\mathbf{F} = m_p^* \mathbf{a} = q\mathbf{E} \quad (3.22)$$

bağıntısı ile verilir. Burada \mathbf{F} kuvvet, m_p^* holün etkin kütlesi, \mathbf{a} ivme, q elementer yük ve \mathbf{E} elektrik alanıdır. Eşitlik 3.22'e göre sabit bir elektrik alan altında holün hızının lineer bir artış göstermesi beklenir. Bununla birlikte, bir yarıiletkendeki yüklü parçacık iyonize safsızlık atomları ve termal olarak titreşen örgü atomları (fononlar) ile yapılan çarpışmalar veya saçılma olayları sonucu enerjisinin çoğunu veya tamamını kaybeder. Parçacık yeniden çarpışma veya saçılma sürecine dahil olana kadar hızlanmaya ve enerji kazanmaya başlar ve bu süreç kendini tekrarlayarak devam eder. Bu süreç boyunca parçacık, düşük elektrik alanları için, elektrik alanıyla doğru orantılı olan ortalama bir sürüklenme hızı kazanır. Bir holün ortalama sürüklenme hızı ($v_{d,p}$),

$$\mathbf{v}_{d,p} = \mu_p \mathbf{E} \quad (3.23)$$

eşitliği ile verilir. Burada μ_p holün mobilitesi, birimi ise genellikle $cm^2V^{-1}s^{-1}$ alınır. Mobilite, bir parçacığın birim elektrik alanı başına ortalama sürüklenme hızı diğer bir ifadeyle parçacığın malzeme içerisindeki hareket kabiliyeti olarak tanımlanabilir. Eşitlik 3.23 aracılığıyla hollerden kaynaklanan sürüklenme akım yoğunluğu ($J_{d,p}$) ise,

$$\mathbf{J}_{d,p} = q p \mathbf{v}_{d,p} = q p \mu_p \mathbf{E} \quad (3.24)$$

bağıntısı ile verilir. Burada p hol konsantrasyonunu ifade eder. Hollerden kaynaklanan sürüklenme akımı, uygulanan elektrik alanı ile aynı yöndedir. Bununla birlikte, 3.22, 3.23 ve 3.24 eşitlikleri ile verilen tartışmalar elektron için de geçerlidir. Ancak elektron negatif yüklü olduğundan, elektronun net hareketi elektrik alan yönünün tersidir. Elektron hareketi zıt yönde olmasına rağmen, elektronlardan kaynaklanan sürüklenme akımı da uygulanan elektrik alanı ile aynı yöndedir.

Yarıiletkenlerde hem elektronlar hem de holler sürüklenme akımına yani elektriksel iletkenliğe katkıda bulunduğundan, elektron ve hol sürüklenme akım yoğunluklarının toplamı,

$$\mathbf{J}_d = q(\mu_n n + \mu_p p) \mathbf{E} \quad (3.25)$$

bağıntısı ile verilir. Burada J_d toplam sürüklenme akımı yoğunluğunu, n ve p sırasıyla elektron ve hol konsantrasyonunu ifade eder. Elektron ve hol mobiliteleri, eşitlik 3.25'de gösterildiği gibi, taşıyıcı sürüklenmesinin incelenmesinde önemli yarıiletken parametreleridir. Ayrıca eşitlik 3.22'de bir holün ivmesini elektrik alanı gibi bir kuvvetle ilişkilendirip yeniden düzenlenirse,

$$\mathbf{F} = m_p^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q \mathbf{E} \quad (3.26)$$

bağıntısı ile verilir. Burada \mathbf{v} , bir holün elektrik alandan kaynaklanan hızı ve rastgele termal hızı içermez. Eşitlik 3.26 ile etkin kütle ve elektrik alanının sabit olduğu varsayılırsa,

$$\mathbf{v} = \left(\frac{qt}{m_p^*} \right) \mathbf{E} \quad (3.27)$$

şeklinde düzenlenebilir. Yarıiletkende bir holün elektrik alanı uygulanmadığı durum, serbest bir elektron ile fonon ya da kristal kusurları arasındaki etkileşme, enerji ve momentum korunumuna uygun ardışık çarpışmalar olarak düşünülebilir. Holün hareket yörüngesi, rastgele termal hız vektörlerinin serisi olduğundan bu küçük hareketlerin ortalaması alınarak hesaplanır ve net yer değiştirmesi sıfır olur. Çarpışmalar arasında geçen ortalama süre ise τ_p kadardır. Küçük bir elektrik alanı uygulandığında ise, holün elektrik alanı ile aynı doğrultuda net bir sürüklenme hızı gözlenir. Holün net sürüklenme hızı, rastgele termal hız üzerinde küçük bir bozulmaya neden olurken çarpışmalar arasındaki süre ise önemli ölçüde değişmeyecektir. Bu sebeplerle, eşitlik 3.27 ile verilen t zamanı yerine çarpışmalar arasındaki ortalama süre olan τ_p kullanılırsa, bir holün ortalama sürüklenme hızı,

$$\mathbf{v}_{d,p} = \left(\frac{q\tau_p}{m_p^*} \right) \mathbf{E} \quad (3.28)$$

şeklinde yeniden düzenlenir. Hol mobilitesi ise 3.23 ve 3.28 eşitlikleri kullanılarak düzenlenirse,

$$\mu_p = \frac{\mathbf{v}_{d,p}}{\mathbf{E}} = \frac{q\tau_p}{m_p^*} \quad (3.29)$$

bağıntısı ile verilir. Bununla birlikte 3.26, 3.27, 3.28 ve 3.29 eşitlikleri ile verilen tartışmalar elektron için de geçerlidir. Bir yarıiletkende baskın olan ve taşıyıcı mobilitesini etkileyen iki saçılma mekanizması vardır. Biri fonon saçılması (örgü titreşimi) diğeri ise iyonize safsızlık saçılmasıdır. Elektron ve hol mobiliteleri, sıcaklık ve katkı konsantrasyonlarının fonksiyonlarıdır. Mobilite, çarpışmalar arasında geçen süreyle doğru orantılı olduğu için artan sıcaklıkla azalır. Çünkü, termal örgü titreşimleri ya da fononlar

artan sıcaklıkla birlikte artar. Benzer şekilde, safsızlıklar ve kusurlar elektron saçılmalarına (çarpışmalara) neden olur. Bu sebeple, mobilite artan safsızlık ve kusur konsantrasyonu ile azalır.

Eşitlik 3.25 ile verilen sürüklenme akım yoğunluğu aşağıdaki gibi elektriksel iletkenlik ile ilişkilendirilerek düzenlenebilir.

$$J_d = q(\mu_n n + \mu_p p)E = \sigma E \quad (3.30)$$

Burada σ , yarıiletken malzemenin iletkenliği iken birimi $(\Omega cm)^{-1}$ cinsinden verilir. Dolayısıyla, iletkenlik, elektron ile hol konsantrasyonlarının ve mobilitelerinin bir fonksiyonudur. Eşitlik 3.30'da verilen akım yoğunluğu ve elektrik alan sırasıyla birim alan ve birim uzaklık başına düzenlenirse,

$$J = \frac{I}{A} \quad (3.31)$$

$$E = \frac{V}{L} \quad (3.32)$$

bağıntıları ile potansiyel fark (V) aşağıdaki eşitlikler ile verilir.

$$\frac{I}{A} = \sigma \left(\frac{V}{L} \right) \quad (3.33a)$$

$$V = \left(\frac{L}{\sigma A} \right) I = IR \quad (3.33b)$$

Burada eşitlik 3.33(b), bir yarıiletken için Ohm yasası olacaktır. Bu durumda direnç için yarıiletken malzemenin geometrisi ile iletkenliğinin bir fonksiyonu olduğu sonucu ortaya çıkacaktır. Bununla birlikte iletkenliğin tersi, Ωcm cinsinden verilen öz dirençtir. Dolayısıyla, direnç aynı zamanda öz direncin de fonksiyonu olmaktadır. Bu bağlamda,

iletkenlik ve özdirenç arasındaki ilişki eşitlik 3.34 ile verilir ve Ohm yasası eşitlik 3.35 ile özdirenç cinsinden yeniden yazılabilir (Neamen, 2012; Grundmann, 2016).

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(\mu_n n + \mu_p p)} \quad (3.34)$$

$$V = \left(\frac{\rho L}{A} \right) I = IR \quad (3.35)$$

Yarıiletken malzemelerin elektriksel özdirenç değerleri Hall etkisi ölçümleri, iki uç elektriksel ölçüm tekniği, dört uç elektriksel ölçüm tekniği ve Van der Pauw tekniği gibi farklı tekniklerle bulunabilir. Hall etkisi ölçümleri malzemenin çoğunluk taşıyıcı konsantrasyonu ve çoğunluk taşıyıcı mobilitesinin ölçülmesine imkân tanıdığı için eşitlik 3.34 ile özdirenç hesaplanabilir. Bununla birlikte, Hall etkisi ölçümleri malzemeye uygun kontakların yapılamaması veya alttaşın iletken olması gibi durumlarda hatalı verilerin elde edilmesine neden olabilir. Yarıiletken malzemelerin elektriksel iletkenlik türü ise Hall etkisi ölçümlerinin yanı sıra sıcak uç gibi farklı teknikler kullanılarak tespit edilebilmektedir. Bu çalışmada, çöktürülen filmlerin elektriksel özdirenç değerleri iki uç elektriksel ölçüm tekniği ile gerçekleştirilirken, elektriksel iletkenlik türü ise sıcak uç tekniği ile tespit edilmiştir.

3.7.1. Metal Kontak İşlemi

Yarıiletken malzemenin elektriksel iletkenlik türü ve özdirenç değerlerinin incelenmesi için, öncelikle metal-yarıiletken kontakların yapılması ve I-V karakteristiklerinin elde edilmesi gerekmektedir.

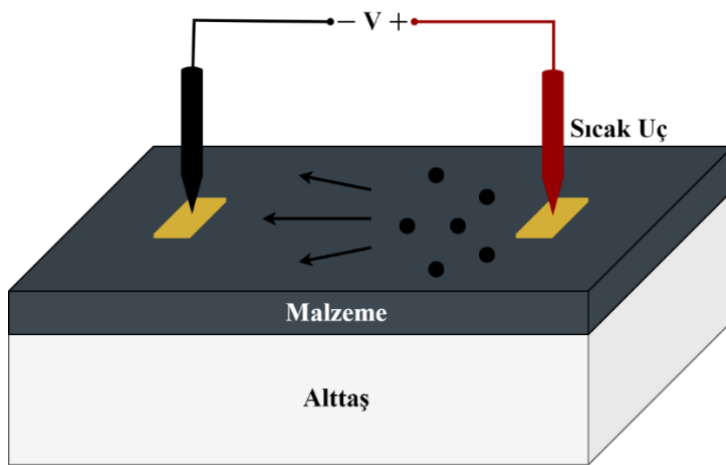
Metal-yarıiletken kontak oluşumunda, yarıiletken malzeme ile kontak olarak tercih edilen metal malzemenin oldukça küçük bir dirençle atomik boyutta temas etmesi istenir. Bununla birlikte, ideal kontaklar oluşturmak için, kontak olarak kullanılan metalin yüksek saflıkta ve yarıiletken malzeme yüzeyinin de yeterince temiz olması gerekmektedir.

Metal-yarıiletken arasında iki tip kontak oluşturulabilir. Biri Schottky kontak olarak bilinen lineer olmayan doğrultucu I-V karakteristiğine sahip kontak, diğeri ise lineer I-V

karakteristiğine sahip omik kontak olarak bilinen doğrultucu olmayan kontakır. Schottky kontağın doğrultucu özellikleri bir p-n eklemının özellikleri ile benzerlik gösterir. Omik kontak ise metal-yarıiletken arasında ihmal edilebilecek düzeyde dirence sahip olan kontakır. Bu sebeple, yarıiletken malzemenin I-V karakteristiğini bozmaz. Omik kontak yarıiletkenin elektriksel iletkenlik türüne göre, metalin iş fonksiyonunun (ϕ_m) yarıiletkenin iş fonksiyonundan (ϕ_s) küçük veya büyük olmasına bağlı olarak iki farklı şekilde oluşturulabilir. Metalin iş fonksiyonu, n tipi malzeme için yarıiletkenin iş fonksiyonundan küçük ($\phi_m < \phi_s$), p tipi malzemede ise yarıiletkenin iş fonksiyonundan büyük ($\phi_m > \phi_s$) olması durumunda omik kontak elde edilebilir.

3.7.2. Sıcak Uç Tekniği

Sıcak uç ya da diğer bilinen adıyla termoelektrik teknik ile yarıiletken malzemenin elektriksel iletkenlik türü belirlenebilir. Bu teknikte, bir sıcaklık gradyanı tarafından üretilen termal emk veya Seebeck geriliminin işareti yarıiletken malzemenin elektriksel iletkenlik türünü verir. Şekil 29’da gösterildiği gibi bir gerilimölçere bağlı iki prob malzeme yüzeyine yapılan metal kontaklarla temas halindedir. Problardan biri ısıtılırken diğeri oda sıcaklığında bırakılır. Böylece, sıcak prob civarında termal yolla oluşturulan taşıyıcıların soğuk proba yakın bölgelere doğru difüzyonu gerçekleşir ve bunun sonucunda problemler arasında potansiyel fark meydana gelir. Okunan bu potansiyel fark değerinin işareti iletkenlik türünü (n- veya p-) belirler.



Şekil 29. Sıcak uç tekniğinin şematik gösterimi.

Şekil 29’da n-tipi bir malzemede çoğunluk taşıyıcıların (elektronlar), sıcak metal kontakta soğuk metal kontakta doğru difüzyonu sonucunda sıcak metal kontak soğuk metal kontakta göre daha yüksek elektriksel potansiyele sahip olur ve pozitif (+) potansiyel fark ölçülür. Benzer şekilde, p-tipi malzeme için süreç tersine gelişen sıcak metal kontakta potansiyeli soğuk metal kontakta göre daha düşük olur ve negatif bir potansiyel fark oluşmasına yol açar. Sıcak uç tekniği, 10^{-3} ila $10^3 \Omega\text{cm}$ aralığında elektriksel öz dirence sahip yarıiletken malzemelerin iletkenlik türünü belirlemede son derece başarılı bir tekniktir (Schroder, 2006).

3.8.3. İki Uç Elektriksel Ölçüm Tekniği

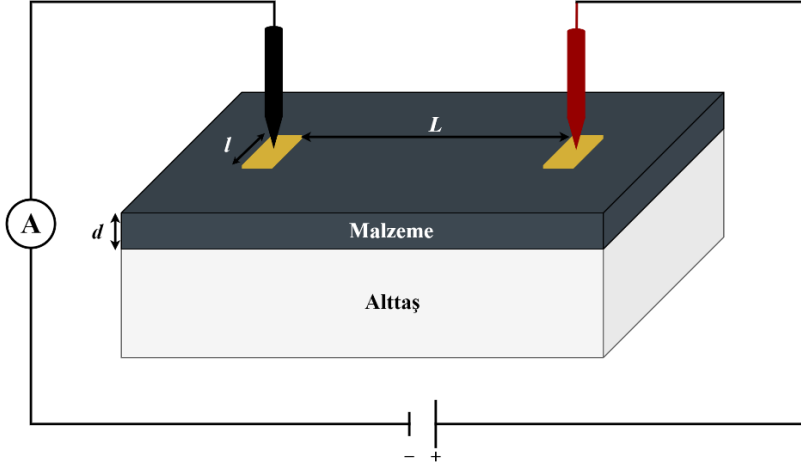
İki uç elektriksel ölçüm tekniği, malzeme yüzeyine yapılan kontaklardan gerilim uygulayarak aynı zamanda oluşan akımın ölçülmesine dayanan ve uygulaması oldukça kolay elektriksel ölçüm tekniklerinden biridir. Bununla birlikte, probaların direnci ve kontak direnci etkileri ölçülen verilerin yorumlanmasını biraz daha karmaşık hale getirir. Şekil 30’da gösterildiği gibi, metal kontaklar üzerinden kontaklar arasına uygulanan gerilime karşılık akım değeri (I-V) değişimlerinin ölçümü ile toplam direnç (R_M),

$$R_M = \frac{V}{I} = 2R_W + 2R_C + R_S \quad (3.36)$$

eşitliği ile hesaplanabilir. Burada R_W prob direnci, R_C kontak direnci ve R_S yarıiletken malzemenin direncidir. Eşitlik 3.36’da verilen prob dirençleri ve metal-yarıiletken arasındaki kontak dirençleri, yarıiletkenin malzemenin direncinin yanında oldukça düşük olduğu için ihmal edilebilir (Schroder, 2006). Bu durumda eşitlik 3.35 ile verilen ohm yasası ve I-V grafiklerinin eğimlerinden yola çıkılarak öz direnç (ρ) değerleri,

$$\rho = \left(\frac{\Delta V}{\Delta I} \right) \left(\frac{d \cdot l}{L} \right) \quad (3.37)$$

bağıntısı ile hesaplanabilir. Burada ΔV sürülen iki prob arasına uygulanan gerilim farkını, ΔI bu probalar arasından ölçülen akım değişimlerini, d yarıiletken malzemenin kalınlığını, l kontak uzunluğunu ve L ise kontaklar arası uzaklığı temsil etmektedir.



Şekil 30. İki uç elektriksel ölçüm tekniğinin şematik gösterimi.

3.8. Filmlerin Çöktürülmesi ve Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar

Bu tez çalışmasında, CZTS ince filmlerinin çöktürülmesi ve çöktürülen ince filmlerin yapısal, yüzeysel, optik ve elektriksel özellikleri farklı teknikler ve cihazlar kullanılarak incelenmiştir. Bu kısımda, elde edilen CZTS ince filmlerinin karakterizasyonu için kullanılan cihazların buldukları araştırma laboratuvarları ve marka/modelleri verilmektedir.

Cam alttaşların temizliğinin tamamlanması ve püskürtme çözeltisinin hazırlanmasının ardından CZTS ince filmlerinin çöktürülmesi aşamasına geçilmiştir. CZTS ince filmlerinin çöktürülmesi, ÇOMÜ Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarında bulunan ultrasonik sprey piroliz sistemi ile gerçekleştirilmiştir.

Farklı alttaş sıcaklıklarında çöktürülen CZTS ince filmlerin yapısal analizleri, ÇOMÜ ÇOBİLTUM bünyesinde bulunan PANalytical Empyrean Marka x-ışını kırınım difraktometre cihazı ile kırınım desenleri alınarak incelendi.

Raman analizi için, ODTÜ Fizik Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Peltier CCD kameralı Horiba-Jobin Yvon iHR550 Marka/model Raman spektroskopisi ile 532 nm dalgaboylu, 300 μ W güç ve 33 μ m demet çapında lazer kaynağı kullanılarak 200-500 cm^{-1} fonon frekans aralığında alınan Raman spektrumları ile incelenmiştir.

Filmlerin yapısal analizleri, Atatürk Üniversitesi DAYTAM bünyesinde mevcut Specs Flex-Mod marka x-ışını fotoelektron spektroskopisi ile incelenmiştir.

Filmlerin elementel analizleri, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi ARUM Merkezi Laboratuvarı'nda SEM bölümünde bulunan JEOL JSM 5600 marka/model taramalı elektron mikroskobuna bağlı EDS dedektörü aracılığıyla enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi ile incelenmiştir.

Filmlerin yüzey morfolojileri, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Yarıiletken Film Analiz Laboratuvarında bulunan Park System XE 100 Marka/model atomik kuvvet mikroskobu ile temassız modda alınan AFM görüntüleri ve Bursa Teknik Üniversitesi MERLAB bünyesinde bulunan Carl Zeiss/Gemini 300 Marka/model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak alınan SEM görüntüleri yardımıyla incelenmiştir.

Filmlerin kalınlık analizleri, Bursa Teknik Üniversitesi MERLAB bünyesinde bulunan Carl Zeiss/Gemini 300 Marka/model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak alınan cross-sectional SEM görüntüleri yardımıyla incelenmiştir.

Filmlerin optik özellikleri, Uludağ Üniversitesi Fizik Bölümü Güneş Gözesi Araştırma ve Karakterizasyon Laboratuvarı'nda bulunan Shimadzu UV-2600 Marka/model spektrofotometre kullanılarak 200-1400 nm dalgaboyu aralığında geçirgenlik ve soğurma spektrumları alınarak incelenmiştir.

Filmlerin elektriksel analizleri düzlemsel formda film yüzeylerine altın kontaklar kaplanarak ÇOMÜ Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Keithley 2400 Sourcemeter cihazı yardımıyla oda sıcaklığında karanlık ortamda 0-10V aralığında alınan akım-gerilim (I-V) karakteristikleri incelenerek gerçekleştirilmiştir. Altın kontaklar MTI marka mini plazma sıçratma sistemi kullanılarak film yüzeyine kaplanmıştır.

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu tez çalışmasında CZTS ince filmleri, farklı alttaş sıcaklıklarında (350 °C, 400 °C, 450 °C ve 500 °C) ultrasonik spreyl piroliz (USP) tekniği ile mikroskop cam alttaşlar üzerine çöktürülerek elde edilmiştir. Bu bölümde, CZTS ince filmlerinin deneysel süreçleri, fiziksel özelliklerinin incelenmesi ve yorumlanması yer almaktadır.

4.1. CZTS İnce Filmlerinin Deneysel Süreçleri

4.1.1. Alttaş Temizliği

Alttaşların temizliği film kalitesi açısından çok önemlidir. Öncelikle, cam alttaşlar 10 x 10 mm² ve 20 x 10 mm² boyutlarında cam kesici elmas ile kesilmiştir. Ardından ultrasonik banyo içerisinde dört aşamalı temizlik prosedürü uygulanmıştır. Her biri 10 dakika süren ve oda sıcaklığında gerçekleştirilen bu aşamalar; deterjanlı deiyonize (DI) su ile yıkama, sadece DI su ile yıkama, aseton-metanol ile yıkama ve DI su ile durulamadır. Ayrıca, aşamalar arasında cam alttaşlar akan DI su altında durulanmıştır. Cam alttaşlar sonrasında 100 °C sıcaklığa ayarlanan etüv içerisinde kurumaya bırakılmıştır. Böylece, cam/film ara yüzeyinde oluşabilecek kirliliklerin ve CZTS ince filmlerinin fiziksel özellikleri üzerine olumsuz yönde etkileyebilecek istenmeyen durumlarının en aza indirgenmesi hedeflenmiştir. Kesim ve alttaş temizliği tamamlandıktan sonra püskürtme çözeltisinin hazırlanması aşamasına geçilmiştir.

4.1.2. Çözeltinin Hazırlanması

CZTS ince filmlerinin elementlerini içeren püskürtme çözeltisinin hazırlanması süreci Cu, Zn, Sn ve S kaynağı olarak sırasıyla 0.09 M bakır klorür dihidrat [CuCl₂.2H₂O], 0.06 M çinko asetat [Zn(CH₃CO₂)₂], 0.06 M kalay klorür dihidrat [SnCl₂.2H₂O] ve 0.5 M tiyüüre [CH₄N₂S] kimyasal tuzlarının çözündürülmesi ve neticesinde tek bir kap içerisinde birleştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak ise DI su kullanılmıştır. CZTS ince filmlerinin çöktürülmesi için kullanılan kimyasal tuz kaynakları ile ilgili bazı özellikler Tablo 3'te verilmektedir.

Tablo 3

CZTS ince filmlerini çöktürmek için kullanılan kimyasal tuz kaynakların listesi ve bazı özellikleri

Kimyasal Formülü	Kimyasal Adı	Marka	Molekül Ağırlığı (g/mol)
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Bakır klorür dihidrat	Merck	170.48
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	Çinko asetat	Isolab	219.49
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Kalay klorür dihidrat	Merck	225.63
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	Tiyöüre	Sigma-Aldrich	76.12

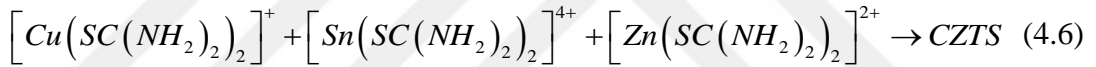
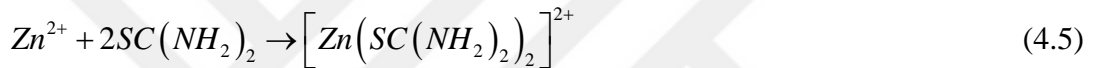
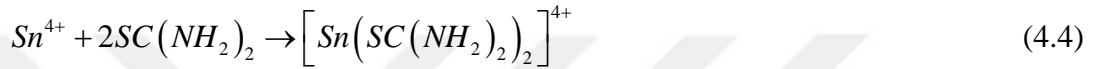
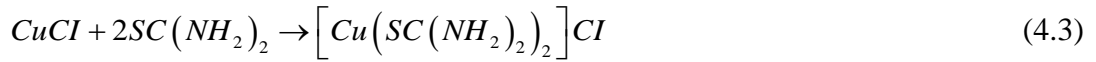
Güneş hücreleri için tercih edilen Cu-fakir ve Zn-zengin CZTS ince filmlerini çöktürmek için Cu, Zn, Sn ve S kaynaklarının çözelti içerisindeki molar oranları ideal stokiyometrik oran olan 2: 1: 1: 4 yerine 1.8: 1.2: 1.2: 10 olacak şekilde belirlenmiştir. Burada, kükürt kaynağının yüksek sıcaklıklarda uçucu özelliğinden dolayı aşırı miktarda tiyöüre kullanılmıştır. Benzer şekilde, Sn konsantrasyonunun stokiyometrik orandan daha yüksek seçilme sebebi ise yüksek alttaş sıcaklıklarında Sn kaybını telafi etmektir. Ek olarak, Sn kaynağının DI sudaki çözünürlüğünü arttırmak için üç damla hidrojen klorür (HCl) ilave edilmiştir.

4.1.3. İnce Filmlerin Ultrasonik Sprey Piroliz Tekniği ile Çöktürülmesi

Cam alttaşların temizliğinin tamamlanması ve püskürtme çözeltisinin hazırlanmasının ardından CZTS ince filmlerinin çöktürülmesi aşamasına geçilmiştir. CZTS filmlerin çöktürülmesi, ultrasonik sprej piroliz tekniği ile gerçekleştirilmiştir.

CZTS ince filmleri, USP tekniği ile hava ortamında çöktürülmüştür. Bölüm 3.1.2’de ayrıntıları verilen, filmlerin fiziksel özellikleri üzerinde önemli etkiye sahip olan püskürtme süresi, çözelti derişimi, çözelti akış hızı, taşıyıcı gaz, taşıyıcı gaz basıncı ve püskürtme başlığı ile alttaşlar arasındaki uzaklık gibi deneysel parametreler tüm ince filmlerin çöktürülmesi sırasında sabit tutulmuştur. Bu tez çalışmasında, CZTS ince filmlerinin fiziksel özellikleri üzerinde, püskürtme çözeltisinin etkisinden bağımsız en önemli etkiye sahip deney parametresi olarak kabul edilen alttaş sıcaklığını optimize etmek için ısıtıcı plaka sıcaklığı 350 °C, 400 °C, 450 °C ve 500 °C olarak ayarlanmıştır. Hazırlanan püskürtme çözeltisi sıcak alttaşlar üzerine püskürtüldüğü zaman, Bölüm 3.1.1’de verildiği gibi pirolitik

ayırır ve kimyasal türler aşağıda verilen CZTS film oluşum mekanizmasını (Seboui vd., 2014) izleyerek reaksiyona girer.



Temizliği tamamlanan cam alttaşlar, ısıtıcı plaka üzerine dikkatli bir şekilde yerleştirilerek püskürtme işlemine hazır hale getirilmiştir. CZTS ince filmleri, hazırlanan püskürtme çözeltisi 30 dk boyunca 5 ml/dk akış hızında cam alttaşlar üzerine püskürtülerek yukarıda verilen farklı alttaş sıcaklıklarında çöktürülmüştür. Deney süresince, alttaş sıcaklıklarının kontrolü ısıtıcı plakaya yerleştirilen J-tipi (demir-konstantan) termoçift ile sağlanmıştır. Çözelti kabında tortu oluşumunu önlemek için püskürtme çözeltisi, püskürtme öncesinde ve püskürtme süresi boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Çözeltinin atomizasyonunu sağlamak için 100 kHz frekansında çalışan ultrasonik başlık kullanılmıştır. Ultrasonik başlık ile ısıtıcı plaka arasındaki mesafe 30 cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak ise 1 atm basınçlı sıkıştırılmış hava kullanılmıştır. İnce filmlerin, çöktürme süreci tamamlandıktan sonra püskürtme odacığı içerisinde doğal soğumaya bırakılmıştır. Filmlerin fiziksel özelliklerinin araştırılması sürecinde kolaylık sağlaması amacıyla 350 °C, 400 °C, 450 °C ve 500 °C sıcaklıklarda çöktürülen filmlere sırasıyla CZTS-350, CZTS-400, CZTS-450 ve CZTS-500 kodları verilmiştir. İnce film çöktürme süreçlerine ait bazı deney parametreleri Tablo 4'te yer almaktadır.

Tablo 4

CZTS ince filmlerinin çöktürme parametreleri

Malzeme	Alttaş Sıcaklığı (°C)	Akış Hızı (ml.dk ⁻¹)	Püskürtme Süresi (dk)	Taşıyıcı Gaz Basıncı (atm)	Atomizer-Alttaş Mesafe (cm)	Molarite Cu:Zn:Sn:S (M)
CZTS-350	350					
CZTS-400	400					
CZTS-450	450	5	30	1	30	0.09:0.06:0.06:0.5
CZTS-500	500					

CZTS ince filmlerinin çöktürülmesinin ardından filmlerin yapısal, yüzeysel, optik ve elektrik özellikleri gibi fiziksel özellikleri incelenerek farklı alttaş sıcaklıklarının bu özellikler üzerine etkisinin araştırılması aşamasına geçilmiştir.

4.2. CZTS İnce Filmlerinin Analizleri

4.2.1. CZTS İnce Filmlerinin Yapısal Analizi

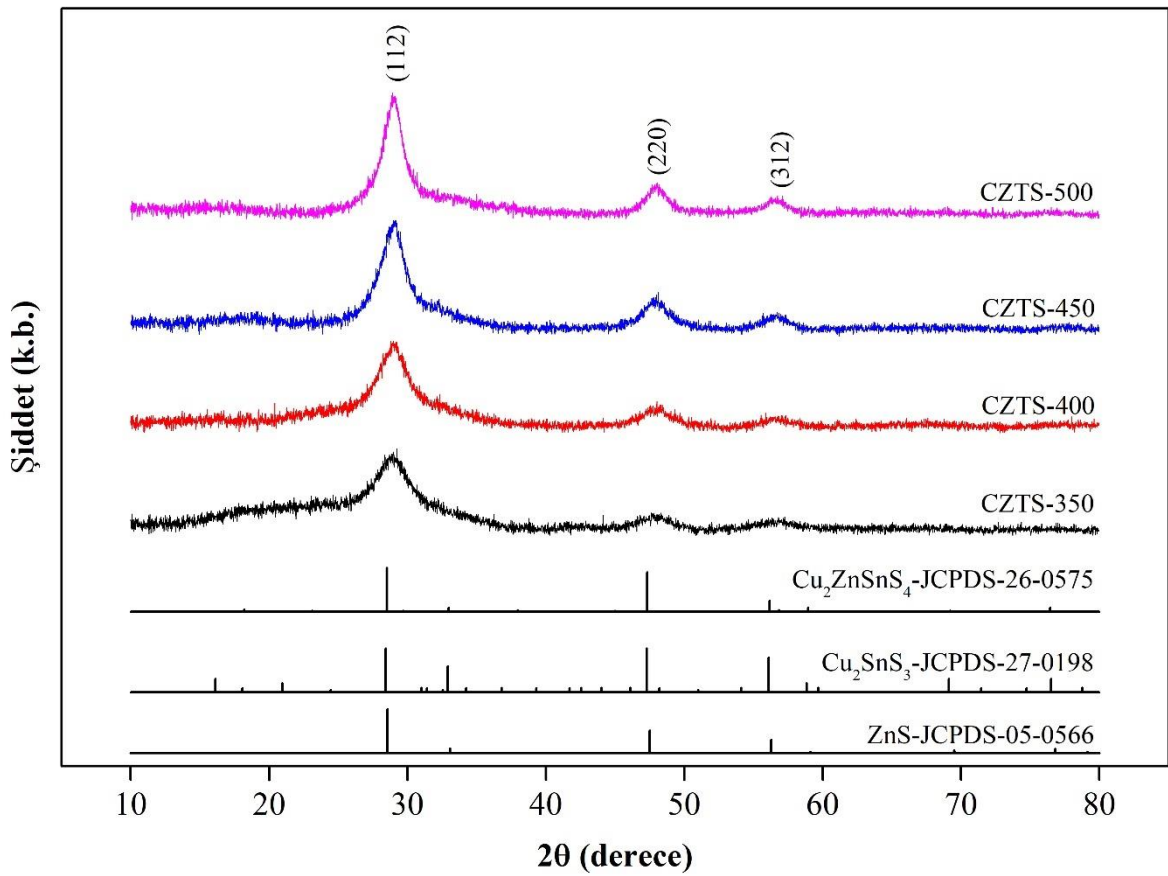
Çöktürülen ince filmlerin yapısal analizleri x-ışını kırınım difraktometresi ve Raman spektroskopisi ile incelenmiştir.

X-ışını Kırınım Difraktometresi Analizi

Farklı alttaş sıcaklıklarında çöktürülen CZTS ince filmlerin x-ışını kırınım desenleri 1.5405 Å dalgaboyuna sahip CuK_α ışını kullanılarak toz kırınım metodu ile $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ sınır değerleri arasında 0.013° adımlı tarama yapılarak alınmıştır. Elde edilen kırınım desenleri referans JCPDS kartları ile karşılaştırılmıştır. Desenler üzerinde görülen piklerin Miller indisleri ve ait oldukları kristal sistemleri belirlenmiştir. Şekil 31, 350 °C ile 500 °C arasında değişen alttaş sıcaklıklarında çöktürülen CZTS ince filmlerinin XRD desenlerini göstermektedir.

Şekil 31’de verilen XRD desenlerinde görülen kırınım pikleri, JCPDS kartları ile karşılaştırıldıklarında filmlerin tetragonal kesterit fazında kristalize olan polikristal CZTS’nin oluşumunu işaret etmektedir (JCPDS kart no: 26-0575). Bu referans kartlar yardımıyla, $2\theta \sim 28^{\circ}$, 47° ve 56° civarında görülen kırınım piklerinin sırasıyla (112), (220)

ve (312) kristal düzlemlerine karşılık geldiği ve literatürde farklı teknikler kullanılarak çöktürülen kırınım deseni değerleri ile kıyaslandığında iyi bir uyum içerisinde oldukları görülmektedir. XRD desenlerinde KS-CZTS fazına ait pik konumları dışında, olası ikincil fazlara (CuS , Cu_{2-x}S , SnS , SnS_2 ve Sn_2S_3 gibi) rastlanılmamıştır. Bölüm 1.4.2’de bahsedildiği üzere KS-CZTS ince filmlerinin ZnS (JCPDS kart no: 05-0566) ve Cu_2SnS_3 (CTS) (JCPDS kart no: 27-0198) fazları ile simetri ve örgü sabiti benzerliği nedeniyle kırınım desenleri örtüşmekte ve birbirlerinden ayırt etmek oldukça güçleşmektedir. Bu durum ayrıca Raman spektroskopisi analizi bölümünde tartışılmıştır.



Şekil 31. CZTS ince filmlerine ait XRD desenleri.

Kırınım desenleri üzerinde görülen piklere ait düzlemler arası mesafe (d), yarı pik genişliği ($FWHM$) değerleri ile birlikte Bölüm 3.2.1’de verilen ilgili eşitlikler kullanılarak hesaplanan yapılanma katsayısı (TC), Scherrer eşitliğine göre kristalit büyüklüğü (D), W-H metoduna göre kristalit büyüklüğü (D) ve örgü-gerinimi (ϵ) gibi bazı yapısal parametreler Tablo 5’te verilmektedir.

Tablo 5

CZTS ince filmlerinin kırınım açıları (2θ), Miller indisleri (hkl), yapılanma katsayısı (TC), düzlemler arası mesafe (d), yarı pik genişliği ($FWHM$), Scherrer bağıntısına göre kristalit büyüklüğü (D), W-H metoduna göre kristalit büyüklüğü (D) ve örgü-gerinimi (ϵ) değerleri

Malzeme	2θ (°)	(hkl)	TC	d (Å)	FWHM (rad)	Scherrer	W-H	$\epsilon \times 10^{-3}$
						D (nm)	D (nm)	
CZTS-350	28.84	(112)	1.49	3.0927	0.0491	3.04		
	47.86	(220)	0.40	1.8990	0.0524	3.02	3.20	2.13
	56.56	(312)	1.10	1.6257	0.0565	2.90		
CZTS-400	28.86	(112)	1.51	3.0910	0.0438	3.40		
	47.91	(220)	0.47	1.8971	0.0458	3.45	3.62	2.03
	56.58	(312)	1.02	1.6253	0.0509	3.22		
CZTS-450	28.88	(112)	1.45	3.0888	0.0368	4.05		
	47.95	(220)	0.51	1.8956	0.0406	3.90	4.27	1.89
	56.66	(312)	1.03	1.6230	0.0424	3.87		
CZTS-500	28.90	(112)	1.48	3.0864	0.0291	5.12		
	47.99	(220)	0.46	1.8938	0.0316	5.09	5.24	0.69
	56.73	(312)	1.05	1.6212	0.0327	5.03		

CZTS ince filmlere ait XRD desenlerinde görülen ve Tablo 5’te verilen üç pike ait yapılanma katsayıları eşitlik 3.2 yardımıyla hesaplanmıştır. Yapılanma katsayısı değerleri incelenirken, “ $TC \cong 1$ ” ise filmler rastgele dağılmış bir kristalit düzenine sahip olduğu, “ $TC > 1$ ” ise belirli bir $[hkl]$ doğrultusunda kristalitlerin tercihli yönelime sahip olabileceğinden bahsedilmiştir. Hesaplanan yapılanma katsayısı değerleri Tablo 5’te görüldüğü gibi, tüm filmlerde (112) ve (312) kristal düzlemlerine ait yönelimlerin “1” den büyük olduğu hesaplanmıştır. Bu bağlamda, tüm filmlerde tercihli yönelim yerine yapılanma katsayısı “1” den daha büyük ve XRD desenlerinde en şiddetli pik olarak tespit edilen (112) kristal düzleminde büyümenin baskın olduğu söylenebilir.

Eşitlik 3.3 yardımıyla CZTS ince filmlerinin a ve c örgü parametreleri ve $c/2a$ oranı hesaplanmıştır. Tablo 6 ile verilen hesaplanan örgü parametrelerinin, referans değerlere (JCPDS kart no: 26-0575; $a = 5.427$ Å, $c = 10.848$ Å) oldukça yakın olduğu ve Şekil 32’de gösterildiği gibi artan altta sıcaklığı ile nispeten azalış eğiliminde oldukları görülmektedir. Bununla birlikte, bazı çalışmalarda örgü parametrelerindeki değişimin CZTS yapısının

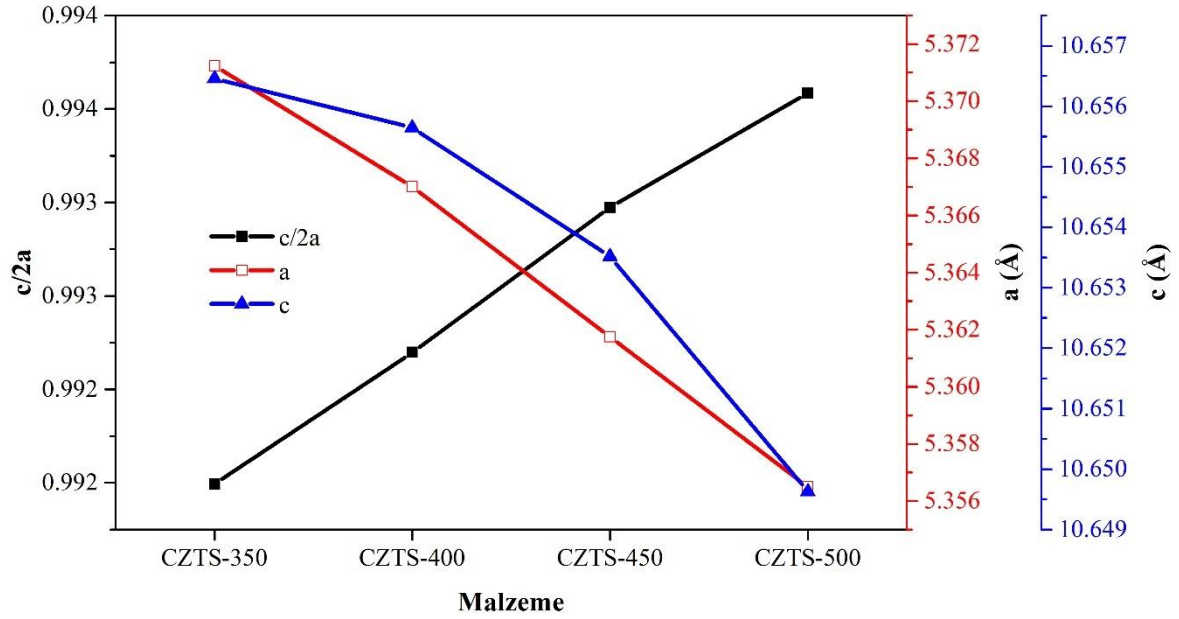
düzen-düzensizlik geçişine atfedilebileceği bildirilmiştir (Choudhari vd., 2022; Quennet vd., 2017). Quennet vd. (2017) tarafından yapılan hem deneysel hem de teorik çalışmada a ve c örgü parametrelerinin değişimi düzen-düzensizlik geçişi ile ilişkilendirilmiş ve yapısal düzenin iyileşmesiyle c örgü parametresinin azaldığı öne sürülmüştür. Ayrıca a örgü parametresinin deneysel olarak hafif sapmalar gösterdiği ancak teorik olarak azaldığı ifade edilmiştir. Benzer şekilde, Choudhari vd. (2022) tarafından yapılan diğer bir çalışmada, yapısal düzenin kötüleşmesi ve Cu-Zn (Cu_{Zn} , Zn_{Cu}) ters yerleşim kusurlarındaki artış ile c örgü parametresinin arttığı bildirilmiştir. Dolayısıyla, bu çalışmada artan alttaş sıcaklığı ile yapısal düzenin iyileşmesi ve CZTS ince filmlerinde Cu-Zn ters yerleşim kusur yoğunluğunun azalması sebebiyle örgü parametrelerinin azaldığı düşünülmektedir.

Tablo 6

CZTS ince filmlerinin düzlemler arası mesafe (d), örgü parametrelerinin (a ve c) deneysel ve referans değerleri ile tetragonal distorsiyon ($c/2a$) değerleri

Malzeme	Deneysel				JCPDS Kart No: 26-0575			
	d (Å)	a (Å)	c (Å)	$c/2a$	d (Å)	a (Å)	c (Å)	$c/2a$
CZTS-350	3.0927	5.371	10.656	0.991				
CZTS-400	3.0910	5.367	10.655	0.992				
CZTS-450	3.0888	5.361	10.653	0.993	3.1327	5.427	10.848	0.999
CZTS-500	3.0864	5.356	10.649	0.994				

Örgü parametrelerinin yanı sıra $c/2a$ oranı ise birim hücrede uzun eksen c 'nin kısa eksen a 'nın iki katı oranına karşılık gelen bir parametredir ve birlikten sapmayı temsil eder. Bu sapma, kristal yapının tetragonal distorsiyon parametresi olarak tanımlanır (Siebentritt ve Schorr, 2012; Olgar vd., 2021). Şekil 32'de görüldüğü gibi stokiometrik olmayan şartlarda çöktürülen CZTS ince filmlerinin, distorsiyon parametresinin 1'den küçük olduğu ve artan alttaş sıcaklığı ile $c/2a$ oranının 1'e yaklaşması örgü distorsiyonunun azaldığını ifade etmektedir. Bununla birlikte, bazı çalışmalarda distorsiyon parametresi, ince film malzemeler ($c/2a=0.998$) ile toz malzemeler ($c/2a=1.0015$) kıyaslandığında ince film malzemelerde 1'den küçük olduğu belirtilmektedir (Patel vd, 2012; Siebentritt ve Schorr, 2012). Dolayısıyla, CZTS ince filmlerin ikincil faz varlığı ve örgü-gerinimi etkileri ile toz malzemelerden daha az stokiometrik olduğu sonucunu ortaya koymaktadır.



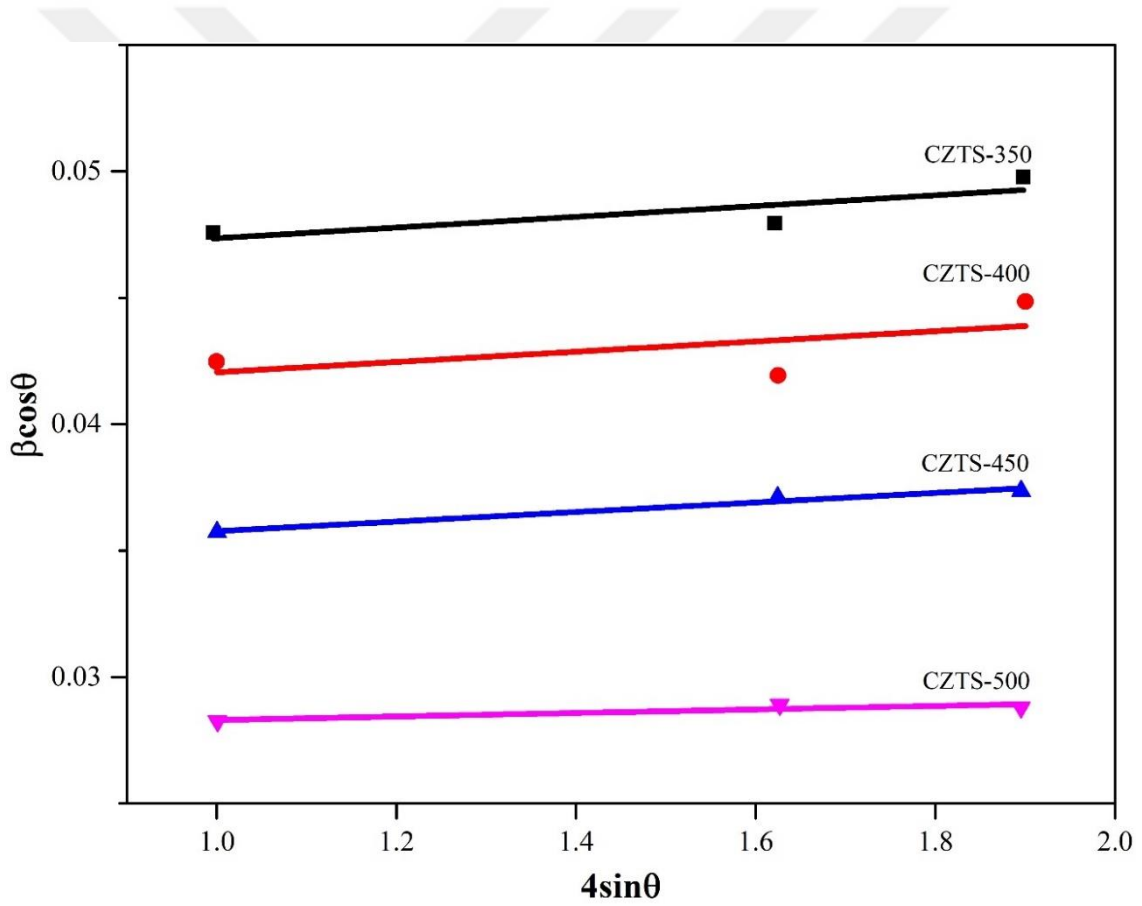
Şekil 32. CZTS ince filmlerinin örgü parametreleri (a ve c) ile tetragonal distorsiyon parametresinin ($c/2a$) değişimi.

XRD desenlerinden belirlenen FWHM değerleri artan sıcaklıkla birlikte azalış eğilimi sergilemiştir. Kırınım piklerinin FWHM değerlerindeki değişim, kristalit büyüklüğünde artan bir eğilime işaret etmektedir. İnce filmlerin kristalit büyüklükleri (D), XRD desenlerinde görülen üç kırınım piki dikkate alınarak eşitlik 3.5 yardımıyla hesaplanmıştır ve Tablo 5'te listelenmiştir. Hesaplanan kristalit büyüklüğünün tüm yönelimlerde artan alttaş sıcaklığı ile arttığı görülmektedir.

Ancak örgü-geriniminin de yarı pik genişliğinde genişlemeye yol açtığı bilinmektedir. Bu nedenle hem kristalit büyüklüğünün hem de gerinimin kırınım pikinin genişlemesine bağımsız olarak katkıda bulunduğu varsayılarak, çöktürülen ince filmlerin kristalit büyüklüğü ve örgü-gerinim değerleri Williamson-Hall (W-H) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.

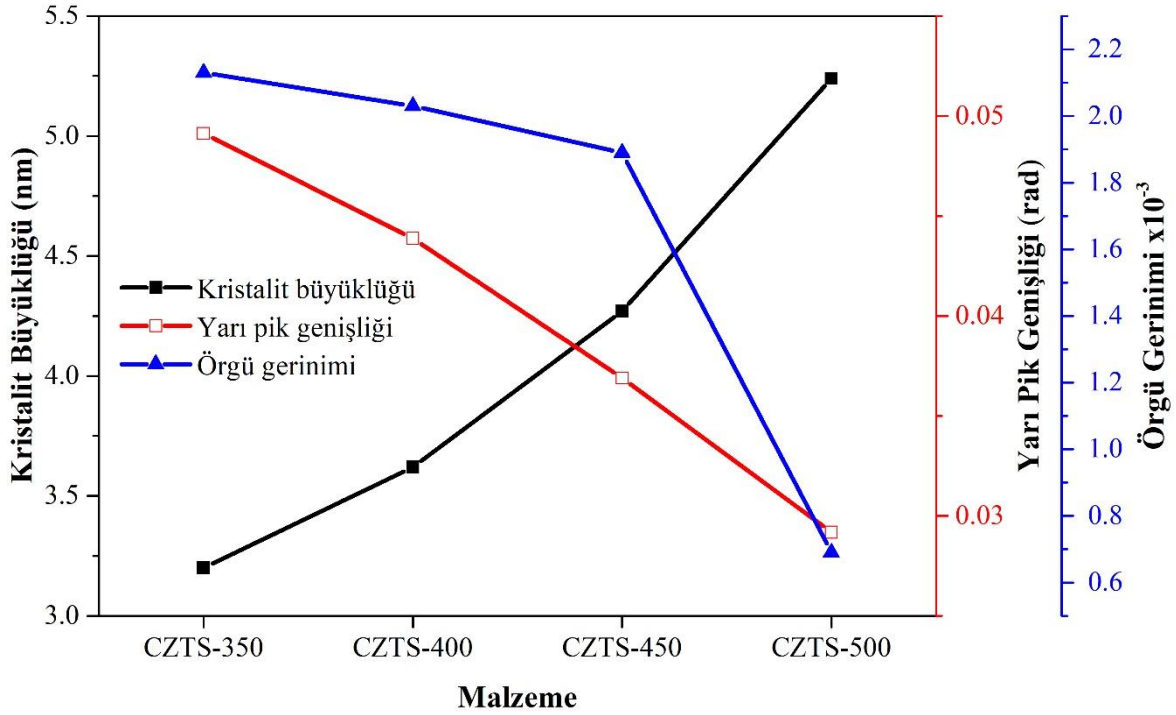
Tüm kristalografik yönelimlerdeki gerinimin homojen olduğu varsayılarak eşitlik 3.8 yardımıyla Şekil 33'te verilen $\beta \cos\theta \sim 4 \sin\theta$ grafiğine çizdirilen lineer doğrunun y-eksenini kestiği noktadan D kristalit büyüklüğü değeri, eğiminden ise ϵ örgü-gerinim değeri hesaplanmış ve Tablo 5'te listelenmiştir. W-H metodundan hesaplanan kristalit büyüklüğü değerlerinin artan alttaş sıcaklığı ile arttığı, örgü-geriniminin ise azaldığı görülmektedir.

Kristalit büyüklüklerindeki bu değişimin, Scherrer formülünden elde edilen değerlerle de iyi bir uyum içerisinde olduğu göze çarpmaktadır. Örgü-geriniminin azalması ile kristal oluşumlarının desteklendiği görülmüştür. Ayrıca, W-H grafiğinin eğim işaretinden malzemenin gerinim tipi tahmin edilebilir. Bu durumda eğim, pozitif işarete sahip olduğunda çekme gerinimi söz konusu iken negatif işarete sahip olduğunda ise basma geriniminden söz edilir (Olgar ve diğerleri, 2021). Şekil 33'te gösterildiği gibi çöktürülen ince filmlere ait W-H grafiklerinin eğim işaretinin pozitif olduğu ve filmlerde çekme geriniminin mevcut olduğu söylenebilir. Tablo 5 incelendiğinde ince filmlerin çekme gerinimindeki farklılıklar, daha önceki çalışmalarda da bildirildiği üzere stokiometrik olmayan bileşime bağlanabilir (Patel vd., 2012; Olgar vd., 2021).



Şekil 33. Williamson-Hall grafikleri.

Şekil 34'te, çöktürülen CZTS ince filmlerin XRD desenlerinden belirlenen FWHM değerleri ile birlikte hesaplanan kristalite büyüklükleri ve örgü-gerinimi değerlerinin altta sıcaklığı ile değişimleri görülmektedir. XRD analizlerine dayalı tüm bu değerlendirmeler CZTS ince filmlerinin yapısal özelliklerinin altta sıcaklık değişimi ile ilişkili olduğu ve artan altta sıcaklığının kristalleşmeyi iyileştirdiğini göstermektedir.



Şekil 34. CZTS ince filmlerinin kristalite büyüklüğü (D), yarı pik genişliği ($FWHM$) ve örgü-gerinim (ϵ) değerlerinin değişimi.

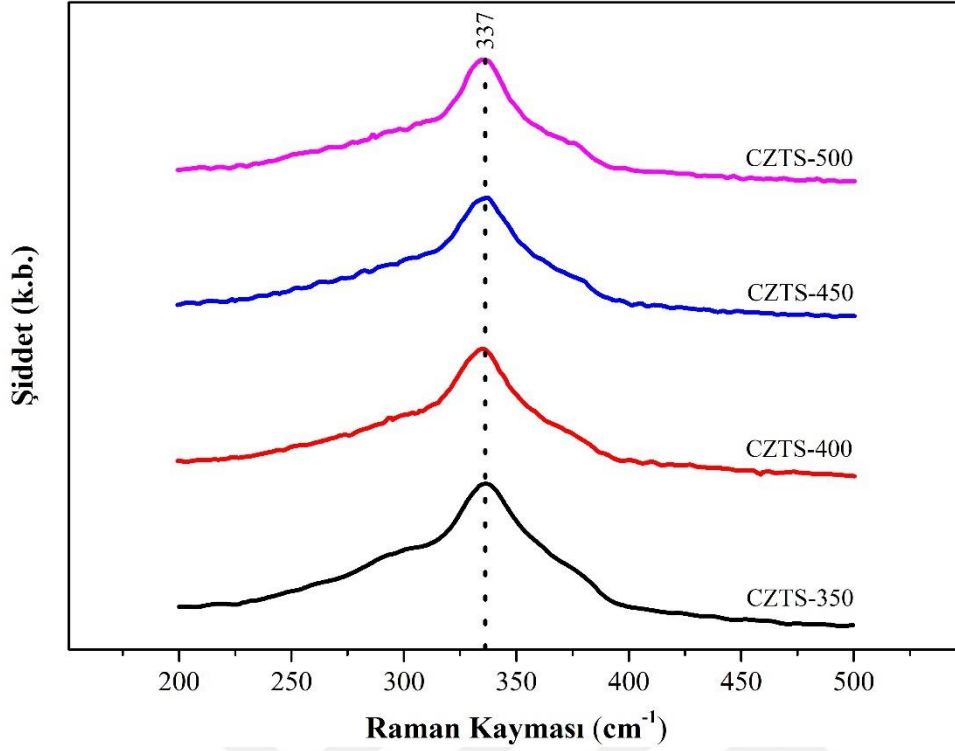
Raman Spektroskopisi Analizi

CTS poliformlarının (monoklinik, kübik ve tetragonal) ve ZnS fazlarının, Şekil 31'de gösterildiği gibi KS-CZTS fazına çok benzer x-ışını kırınım desenlerine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, daha önceden bahsedildiği gibi, aralarındaki simetri ve örgü sabiti benzerliği nedeniyle kırınım desenleri örtüştüğü için sadece XRD kullanılarak CZTS fazı ile ana ikincil fazlardan olan ZnS ve CTS (monoklinik, kübik ve tetragonal) fazlarını birbirinden ayırt etmek oldukça zordur (Berg vd., 2014; Babichuk vd., 2019). Dolayısıyla çöktürülen CZTS ince filmlerinin kristal yapısını daha detaylı araştırmak ve özellikle ikincil fazları tanımlayabilmek için bu çalışmada XRD tekniğini tamamlayıcı bir teknik olan Raman spektroskopisi analizi gerçekleştirilmiştir. Raman analizleri, CZTS malzemesinin optimum

Raman saçılma verimliliği için, yaklaşık 532 nm dalgaboylu, 300 μ W gücünde ve 33 μ m nokta çapında lazer ışığı kullanılarak 200-500 cm^{-1} fonon frekans aralığında Raman spektrumları alınarak incelenmiştir (Şekil 35). PeakFit v4.12 programı yardımıyla, Lorentzyen eğrilerinin elde edilen Raman spektrumlarına yerleştirilmesi neticesinde analizler gerçekleştirilmiştir. Burada, CZTS ince filmlerinin, kristallik seviyesi en şiddetli Raman modunun yarı pik genişliği (FWHM) kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca, Cu-Zn katyon düzensizliği ve ikincil fazların yapı içerisinde nispi yoğunlukları Lorentzyen eğrilerinin şiddetleri aracılığıyla hesaplanarak tartışılmıştır.

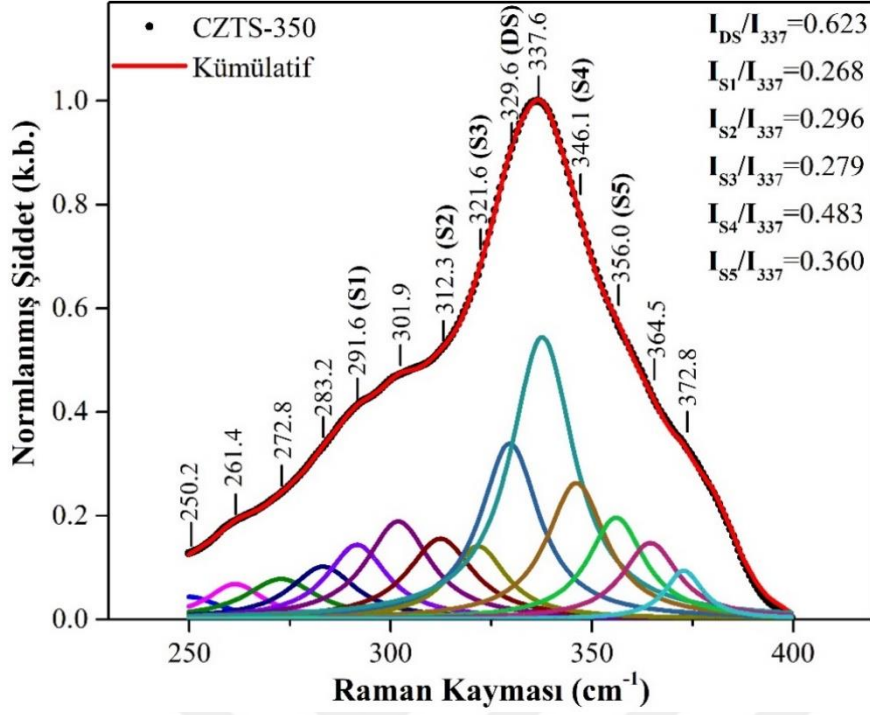
CZTS malzemesi birim hücre başına 8 atoma sahiptir. Bu nedenle, 27 titreşim modu olur (3 A modu, 12 B modu ve 12 E modu). Bu modlardan, 15 (3 A, 6 B ve 6 E modları) tanesi kesterit yapı için Raman aktif iken bunların içerisinde yalnızca 12 tanesi (6 B ve 6 E) IR-aktiftir ve bu da onların LO-TO (boyuna optik-enine optik) ayrılmasına yol açar. Ayrıca, bu modlardan ikisi (1 B ve 1 E) akustiktir. Kesterit yapının A modları yalnızca anyonların simetrik titreşiminden kaynaklanır ve en şiddetli Raman pik noktalarını vermektedir. B ve E modları ise hem anyon hem de katyon titreşimini içermektedir (Khare vd., 2012; Dimitrievska vd., 2014; Dimitrievska vd., 2017).

Şekil 35'te gösterildiği gibi ince filmlerin tüm Raman spektrumlarında 337 cm^{-1} fonon frekansı civarında geniş bir pik tespit edilmiştir. Bu geniş pik, KS-CZTS yapısına ait daha önceki hem deneysel hem de teorik çalışmalarda bildirilen fonon frekansı ile tutarlı olan temel A moduna atanmıştır (Fontané vd., 2012; Valakh vd., 2013; Dimitrievska vd., 2014; Dimitrievska vd., 2017). Spektrumlarda tespit edilebilen pik genişlemenin, yapıdaki düzensizliğin neden olduğu fonon korelasyon uzunluğundaki azalmaya bağlı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Gouadec ve Colomban, 2007). Ayrıca, başka herhangi bir pik açık bir şekilde tespit edilememiştir. Bu nedenle CZTS yapısının modlarını, ikincil fazlarını ve yapıdaki düzen-düzensizlik ilişkisini ayrıntılı araştırmak için normalize edilen Raman spektrumlarına Lorentzian ters evrişim eğrileri yerleştirilmiştir.

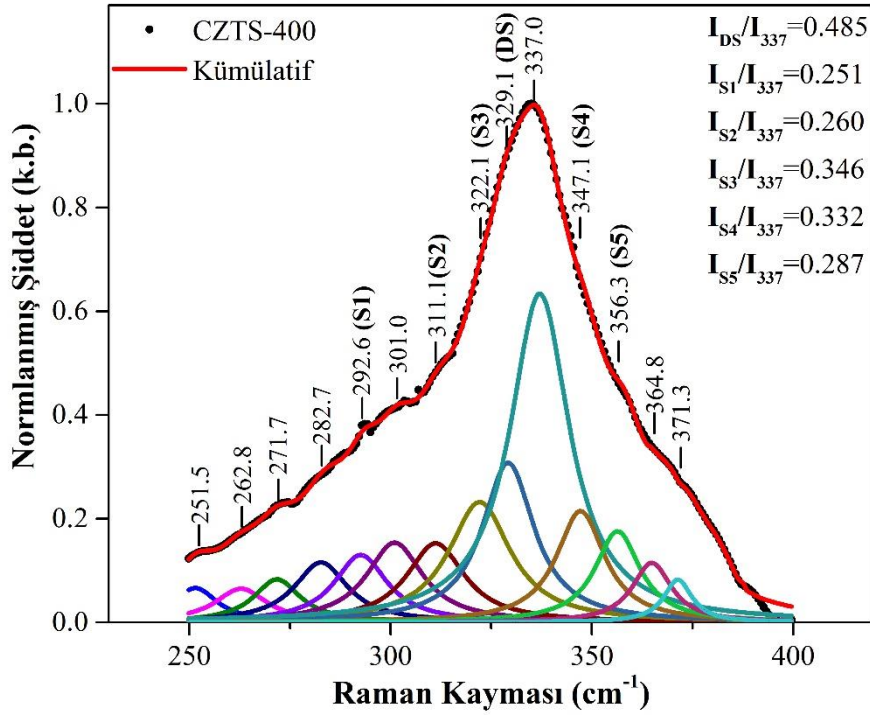


Şekil 35. CZTS-350, CZTS-400, CZTS-450 ve CZTS-500 ince filmlerine ait Raman spektrumları.

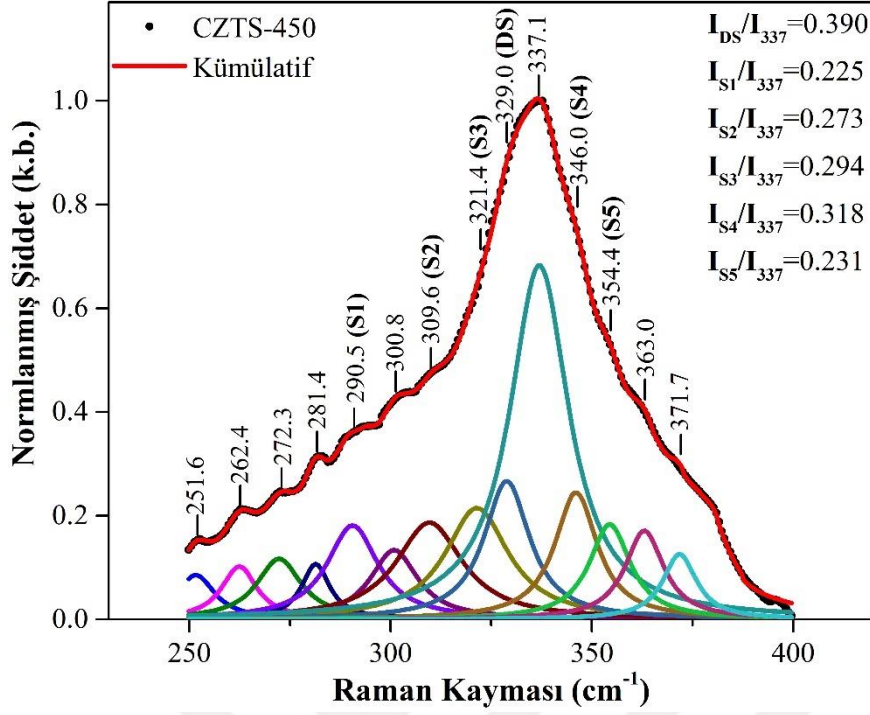
Normalize edilen ve ters evrişim piklerinin yerleştirildiği Raman spektrumları Şekil 36 ile Şekil 39 arasında verilmektedir. Bu spektrumlarda, kolaylık sağlaması açısından KS-CZTS fazına ait Raman modları dışında atanan modlar, ait oldukları pikin üzerine yazılan DS (DS-kesterit), S1 (monoklinik Cu_2SnS_3), S2 (hekzagonal SnS_2), S3 (ortorombik Cu_3SnS_4), S4 (kübik ZnS) ve S5 (kübik Cu_2SnS_3) kodları ile ifade edilmektedir. SnS ve Cu_{2-x}S fazlarının Raman modları sırasıyla $200\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ ve $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer almaktadır (Fernandes vd., 2011; Khare vd., 2012). İnce filmlere ait tüm spektrumlar incelendiğinde $200\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ ve $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ aralığında ters evrişim piklerinin oluşum izine rastlanmamıştır. Bununla birlikte diğer analizlerde de SnS ya da Cu_{2-x}S fazlarının oluşumu ile ilgili herhangi bir bulguya rastlanmamıştır. Bu nedenle, bu bölgeler dahil edilmemiş ve $250\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında ters evrişim gerçekleştirilmiştir. Normalize edilen Raman spektrumlarında olası CZTS fazları ve farklı şiddetlerdeki ikincil fazlar ile uyumlu 14 Raman titreşim modu tanımlanmıştır. Titreşim modları birbirleriyle benzer ilişki içerisinde olmasına karşın CZTS poliformları, ikili/üçlü (ikincil) fazların varlığı gibi yapısal homojensizlikler ve örgü parametrelerindeki küçük farklılıklar nedeniyle aynı titreşim moduna ait piklerde yaklaşık $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ 'lik kaymalar gözlenmektedir (Tablo 7).



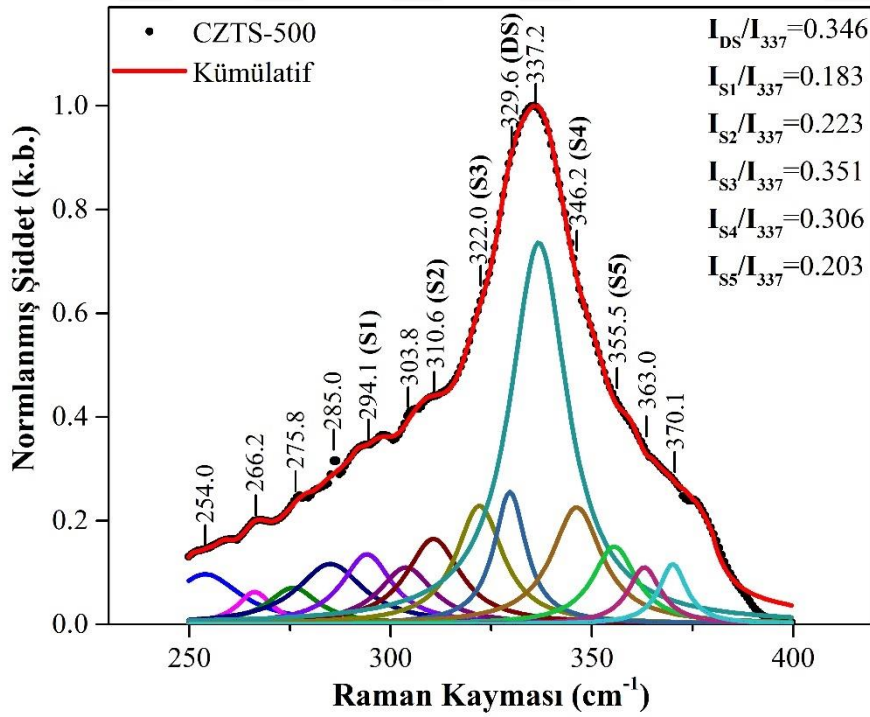
Şekil 36. CZTS-350 ince filmine ait Lorentzyen eğrileriyle çözümlenen Raman spektrumunun ters evrişim pik konumları, karşılık gelen değerleri ve pik şiddetleri yardımıyla hesaplanan düzensizlik oranları.



Şekil 37. CZTS-400 ince filmine ait Lorentzyen eğrileriyle çözümlenen Raman spektrumunun ters evrişim pik konumları, karşılık gelen değerleri ve pik şiddetleri yardımıyla hesaplanan düzensizlik oranları.



Şekil 38. CZTS-450 ince filmine ait Lorentzyen eğrileriyle çözümlenen Raman spektrumunun ters evrişim pik konumları, karşılık gelen değerleri ve pik şiddetleri yardımıyla hesaplanan düzensizlik oranları.



Şekil 39. CZTS-500 ince filmine ait Lorentzyen eğrileriyle çözümlenen Raman spektrumunun ters evrişim pik konumları, karşılık gelen değerleri ve pik şiddetleri yardımıyla hesaplanan düzensizlik oranları.

CZTS ince filmlerinin normalize edilen Raman spektrumlarının analizi neticesinde, tüm ince filmlerde 283 cm^{-1} ve 337 cm^{-1} fonon frekansları civarında görülen bantlar KS-CZTS yapısının A moduna atanmıştır (Dimitrievska vd., 2017). 329 cm^{-1} civarı fonon frekansında düzensiz-kesterit (DS-KS) fazı ile ilgili bir bant tespit edilmiştir. Bu bandın, CZTS yapısının düzenli-kesterit fazının en şiddetli Raman moduna atfedilen 337 cm^{-1} bandı ile aynı özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir (Valakh vd., 2013; Caballero vd., 2014). CZTS ince filmlerinde görülen 329 cm^{-1} bandının, stokiometrik olmayan filmlerde (Cu-fakir, Zn-zengin) tespit edilen yüksek konsantrasyonda Cu-Zn ters yerleşim kusurları nedeniyle katyon düzensizliğine atfedilmiştir (Caballero vd., 2014). Cu-Zn katmanları içinde, bakır ve çinkonun genel rastgele dağılımı olarak ifade edilen Cu/Zn katyon düzensizliği, kristalografik olarak DS-KS CZTS yapısını oluşturmaktadır (Bölüm 1.4.1). Bununla birlikte, önceki yapılan bazı çalışmalarda CZTS ince filmlerin stanit yapıya ait olduğu belirtilmesine rağmen, yapılan son çalışmalarla bu yapıların çeşitli derecelerde düzensizlikle birlikte kesterit yapısına ait olduğu doğrulanmıştır (Katagiri vd., 1997; Schorr, 2011; Zakhvalinskii vd., 2017). Dolayısıyla KS-CZTS ince filmlerinin düzensizliği, malzemenin kristal kalitesinin daha düşük olmasına yol açan çok sayıda kusurdan veya kristal örgüsünün yeni bir simetrisine yol açan katyonların yeniden düzenlenmesinden kaynaklanabilir. İnce filmlerde kusur yoğunluğunun artması, spektrumdaki tüm pik noktalarının önemli ölçüde genişlemesi ile sonuçlanmaktadır. Bu genişleme, en çok 337 cm^{-1} civarında olan A modunda fark edilmektedir. Bununla birlikte, 329 cm^{-1} bandı gibi Raman piklerinde önemli ölçüde düşük frekanslı asimetri gözlemlenebilir ve bu durumun fonon hapsedme etkilerine yol açan düşük kristal seviyesinden kaynaklandığı bildirilmiştir (Dimitrievska vd., 2017).

Yukarıda verilen modların yanı sıra normalize edilen spektrumlarda, fonon frekansları 252 cm^{-1} ve 372 cm^{-1} civarında olan düşük şiddetli bantlar KS-CZTS yapısının B (LO) moduna, 365 cm^{-1} civarında olan bant ise E (LO) moduna atanmıştır (Dumcenco ve Huang, 2013; Dimitrievska vd., 2016, 2017). 264 cm^{-1} civarındaki bandın $P\bar{4}2c$ uzay grubu yapısının A_1 moduna ait olduğu düşünülmektedir (Dimitrievska vd., 2017; Kumari vd., 2022). Bununla birlikte, 264 cm^{-1} civarındaki band, literatürdeki bazı çalışmalarda olduğu gibi bu çalışmada da $P\bar{4}2c$ yapısının uzay grubuna atanmasına karşın, Cu_{2-x}S ikincil fazının zayıf şiddetli bandı ile ilişkilendirildiği çalışmalar da bildirilmektedir (Fernandes vd., 2011; Dimitrievska vd., 2017). Ancak, çöktürülen ince filmlerin Raman spektrumlarında öncelikle 474 cm^{-1} civarında bulunması beklenen Cu_{2-x}S fazının en şiddetli bandına rastlanmadığı için,

264 cm^{-1} civarında gözlenen band Cu_{2-x}S fazına atanmamıştır. Raman spektrumlarında 274 cm^{-1} ve 347 cm^{-1} civarında tespit edilen bantlar ise ZnS fazına atfedilebilir (Babichuk vd., 2019). Diğer yandan, bu bantlar arasından 347 cm^{-1} civarındaki bant, literatürdeki bazı çalışmalarda KS-CZTS yapısının E (LO) moduna atanmıştır (Fontané vd., 2012; Caballero vd., 2014). Burada, rezonansız uyarma oldukça düşük Raman saçılım verimliliği sağladığından, CZTS yapısında ikincil fazların güvenilir bir şekilde belirlenmesini sağlamak için rezonans koşulları kullanılması önemlidir. Bu bağlamda, daha büyük bant aralığına sahip ZnS ($E_g \sim 3.6$ eV) fazının titreşim modlarının hassas tespiti için rezonans koşullarının sağlanabildiği 300-500 nm aralığındaki lazer kaynakları ile uyarılması gerekmektedir (Dimitrievska vd., 2014). Bu çalışmada, Raman spektroskopisi cihazı sadece 532 nm dalgaboylu lazer kaynağına sahip olduğundan ZnS fazı için rezonans uyarımı gerçekleştirilmeye izin vermemiştir. Ancak, KS-CZTS yapısının 337 cm^{-1} civarındaki ana A moduna atfedilen pikin omuz genişliğinin, oldukça geniş olması ZnS ve CTS fazına ait Raman modlarını içermesinin daha olası olduğunu düşündürmektedir. Dolayısıyla ters evrişim eğrilerinde görülen 274 cm^{-1} ve 347 cm^{-1} bantları ZnS ikincil fazına atanmıştır. 292 cm^{-1} , 302 cm^{-1} & 356 cm^{-1} , 312 cm^{-1} ve 321 cm^{-1} civarında tespit edilen diğer bantlar ise sırasıyla monoklinik CTS (Berg vd., 2012), kübik CTS (Chino vd., 2012), hekzagonal SnS_2 (Hu vd., 2013) ve ortorombik Cu_3SnS_4 (Wu vd., 2007; Fernandes vd., 2011) fazlarına ait olabilir. Ayrıca, 302 cm^{-1} , 312 cm^{-1} ve 321 cm^{-1} civarındaki bu bantların bazı çalışmalarda KS-CZTS yapısının sırasıyla A, B (TO) ve B (LO) modlarına atfedildiği çalışmalarda bulunmaktadır (Dumcenco ve Huang, 2013; Dimitrievska vd., 2016, 2017). Bu çalışmada, çöktürülen stokiometrik olmayan ince filmlerdeki olası ikincil fazlar dikkate alındığında, söz konusu pikler CZTS fazından ziyade ikincil fazlara atfedilmiştir.

Yukarıda ilgili fazlara atanan Raman modları çerçevesinde Cu/Zn katyon düzensizliğine sahip DS-KS fazının tespit edilmesi, KS-CZTS yapısına dahil olmayan Cu_2SnS_3 ve ZnS ikincil fazlarının belirlenmesi nispeten yapıda eksik CZTS oluşumunun söz konusu olduğunu düşündürmektedir.

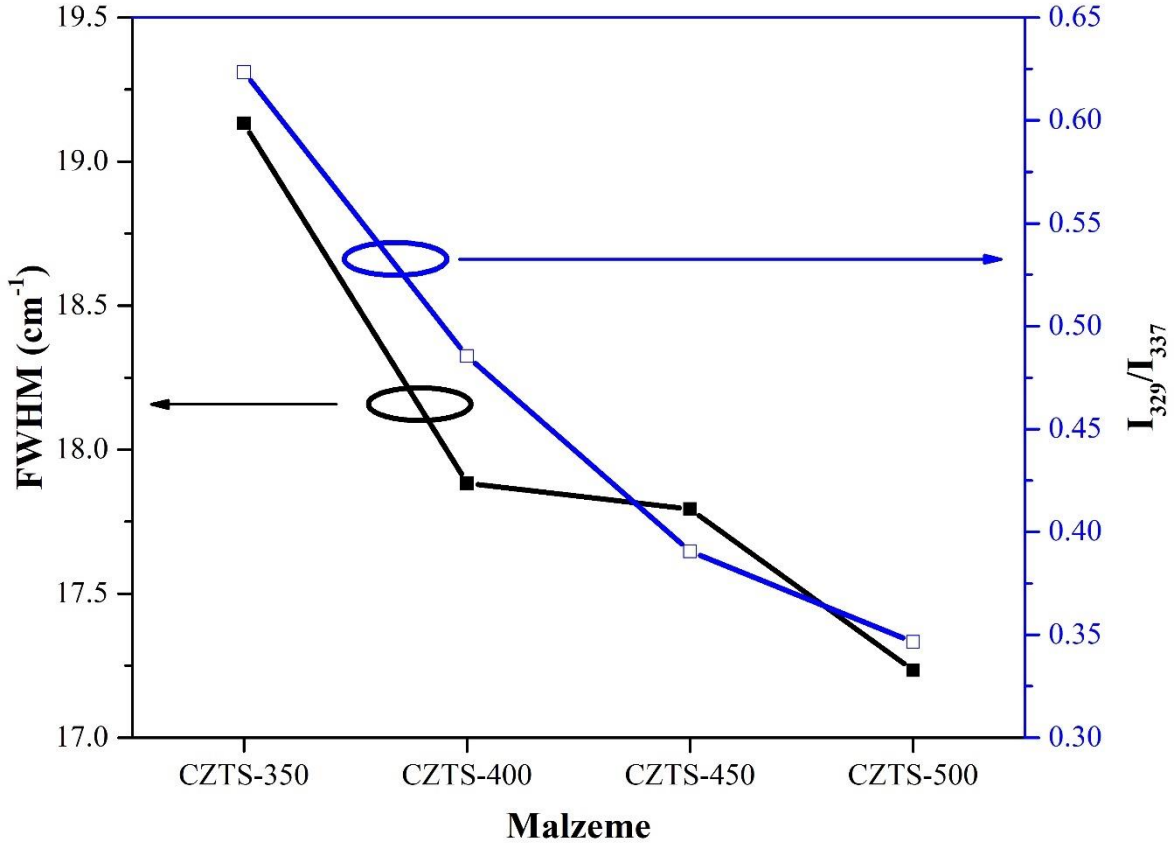
Tablo 7

Lorentzyen eğrileriyle çözümlenen Raman spektrumlarının ters evrişim piklerine karşılık gelen değerleri ile olası ait oldukları yapı ve modları

Pik No	CZTS-350	CZTS-400	CZTS-450	CZTS-500	CZTS Yapısı	Olası İkincil Faz	Olası Mod
1	250.2	251.5	251.6	254.0	$\bar{1}\bar{4}$	-	B (LO)
2	261.4	262.8	262.4	266.2	$P\bar{4}2c$	-	-
3	272.8	271.7	272.3	275.8	-	Kübik ZnS	-
4	283.2	282.7	281.4	285.0	$\bar{1}\bar{4}$	-	A
5	291.6	292.6	290.5	294.1	$\bar{1}\bar{4}$	Monoklinik Cu_2SnS_3	E (TO)
6	301.9	301.0	300.8	303.8	$\bar{1}\bar{4}$	Kübik Cu_2SnS_3	A
7	312.3	311.1	309.6	310.6	$\bar{1}\bar{4}$	Hekzagonal SnS_2	B (TO)
8	321.6	322.1	321.4	322.0	$\bar{1}\bar{4}$	Ortorombik Cu_3SnS_4	B (LO)
9	329.6	329.1	329.0	329.6	$\bar{1}\bar{4}2m$	-	DS-KS
10	337.6	337.2	337.1	337.2	$\bar{1}\bar{4}$	-	A
11	346.1	347.1	346.0	346.2	$\bar{1}\bar{4}$	Kübik ZnS	E (LO)
12	356.0	356.3	354.4	355.5	-	Kübik Cu_2SnS_3	-
13	364.5	364.8	363.0	363.0	$\bar{1}\bar{4}$	-	E (LO)
14	372.8	371.3	371.7	370.1	$\bar{1}\bar{4}$	-	B (LO)

CZTS ince filmlerindeki Cu/Zn katyon düzensizlik seviyesi (derecesi), DS-KS faz bant şiddetinin (329 cm^{-1}) düzenli-KS faz bant şiddetine (337 cm^{-1}) oranı (I_{329}/I_{337}) ile tespit edilmiştir (Caballero vd., 2014; Scragg vd., 2014; Babichuk vd., 2019; Xu vd., 2021). I_{329}/I_{337} oranı, Şekil 40 ile gösterildiği gibi CZTS-350, CZTS-400, CZTS-450 ve CZTS-500 ince filmleri için sırasıyla 0.623, 0.485, 0.390 ve 0.346 hesaplanmıştır. Katyon düzensizliği seviyesindeki azalma, daha yüksek sıcaklıklarda çöktürülen ince filmler için düzenli-KS oluşumunun arttığını göstermiştir. Ayrıca, CZTS ince filmlerinin kristalleşme seviyelerini araştırmak için düzenli-KS fazına ait en şiddetli Raman modu olan 337 cm^{-1} bandına ait pikin FWHM'leri tüm ince filmler için belirlenmiştir. Burada, FWHM değerlerinin artan alttaş sıcaklığı ile 19.133 cm^{-1} değerinden 17.234 cm^{-1} değerine monoton bir düşüş sergilediği görülmüştür (Şekil 40). Bu düşüş, alttaş sıcaklığındaki artışın CZTS ince filmlerinin kristalleşmesini iyileştirdiğini ve bunun XRD sonuçlarıyla uyumlu olduğunu göstermiştir. Diğer yandan ince filmlerin stokiyo-metrilerine bağlı element oranları düzen-düzensizlik

geçişleri ve faz kararlılığı ile doğrudan ilişkilidir (Babichuk vd., 2019). Bu kapsamda elementel analiz bölümünde verilen Cu/(Zn+Sn) ve Cu/Zn katyon oranları sırasıyla 1'den küçük ve yaklaşık 1.5 olarak bulunmuştur. Bu nedenle, stokiyometrik olmayan oran, filmlerin yapısı içerisinde düzenli/düzensiz KS, ST ve diğer poliformların aynı anda varlığına neden olabilir.



Şekil 40. CZTS filmlerine ait I_{329}/I_{337} düzensizlik oranı ile 337 cm^{-1} 'e karşılık gelen ters evrişimlerin yarı pik genişlik değerleri.

Çöktürülen ince filmlerdeki olası ikincil fazların düzensizlik seviyeleri de Cu/Zn katyon düzensizlik seviyesinin hesaplanmasına benzer şekilde tespit edilerek nicelleştirilmiştir. Bu bağlamda, normalize edilen Raman spektrumları aracılığıyla tespit edilen ve ilgili olası ikincil faza atfedilen 292 cm^{-1} (S1), 312 cm^{-1} (S2), 321 cm^{-1} (S3), 346 cm^{-1} (S4) ve 356 cm^{-1} (S5) fonon frekansı civarında bulunan bantların şiddeti sayesinde, ikincil faz şiddetinin düzenli-KS faz şiddetine oranı hesaplanmıştır. Böylelikle, Tablo 8'de listelendiği gibi hesaplanan oranlar sırasıyla I_{292}/I_{337} , I_{312}/I_{337} , I_{321}/I_{337} , I_{346}/I_{337} ve I_{356}/I_{337} şeklinde verilmiştir.

Tablo 8

CZTS ince filmlerinin DS-KS pik şiddetinin ve ikincil faz pik şiddetlerinin ayrı ayrı CZTS'nin ana A modu 337 cm^{-1} pik şiddetine göre hesaplanan düzensizlik oranları; 329 cm^{-1} için I_{329}/I_{337} (DS-KS CZTS), 292 cm^{-1} için I_{292}/I_{337} (S1→ monoklinik CTS), 312 cm^{-1} için I_{312}/I_{337} (S2→ hekzagonal SnS_2), 321 cm^{-1} için I_{321}/I_{337} (S3→ ortorombik Cu_3SnS_4), 346 cm^{-1} için I_{346}/I_{337} (S4→ kübik ZnS) ve 356 cm^{-1} için I_{356}/I_{337} (S5→ kübik CTS)

Malzeme	I_{329} / I_{337}	I_{292} / I_{337}	I_{312} / I_{337}	I_{321} / I_{337}	I_{346} / I_{337}	I_{356} / I_{337}
CZTS-350	0.623	0.268	0.296	0.279	0.483	0.360
CZTS-400	0.485	0.251	0.260	0.346	0.332	0.287
CZTS-450	0.390	0.225	0.273	0.294	0.318	0.231
CZTS-500	0.346	0.183	0.223	0.351	0.306	0.203

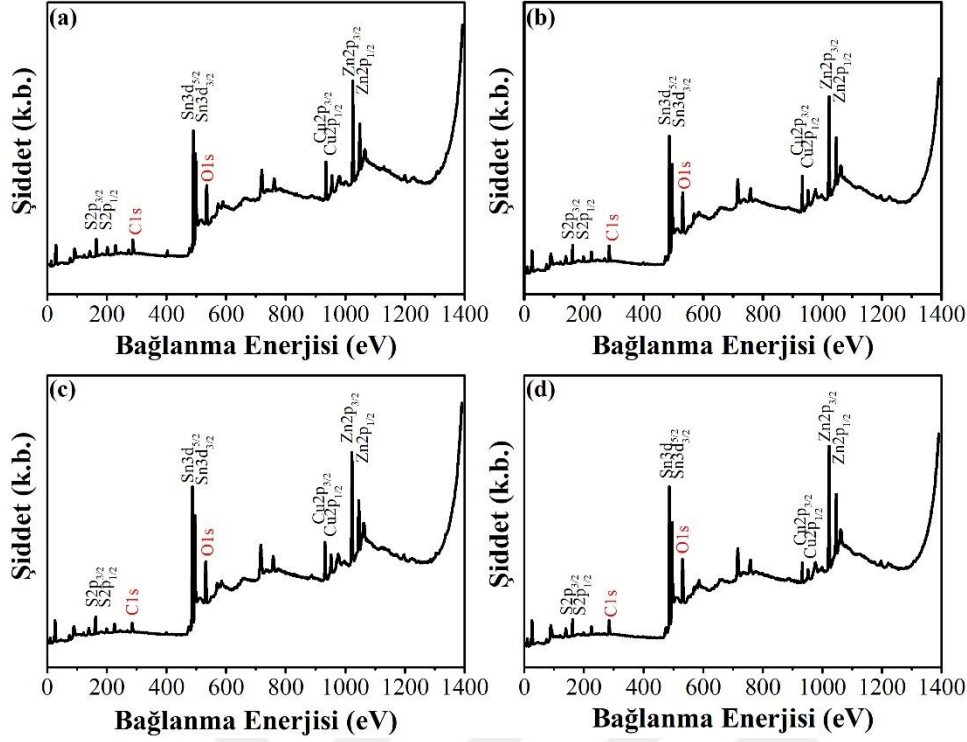
I_{292}/I_{337} oranı CZTS-350, CZTS-400, CZTS-450 ve CZTS-500 için sırasıyla 0.268, 0.251, 0.225, 0.183 olarak bulunmuştur. Bu nedenle, monoklinik CTS fazının düzensizlik seviyesinin artan alttaş sıcaklığı ile azaldığı söylenebilir. Bununla birlikte, CTS fazının kübik yapı poliformu ve kübik ZnS fazının düzensizlik seviyesi ile ilgili I_{356}/I_{337} ve I_{346}/I_{337} oranlarında da benzer bir eğilim gözlemlenmiştir. CTS poliformlarının ve ZnS fazlarının artan alttaş sıcaklığı ile azalma eğilimi, bu fazların KS-CZTS bileşiğinin oluşumuna daha fazla katıldıklarını düşündürmektedir. Hekzagonal SnS_2 fazının düzensizlik seviyesi değerlerini veren I_{312}/I_{337} oranı ise CZTS-350, CZTS-400, CZTS-450 ve CZTS-500 için sırasıyla 0.296, 0.260, 0.273, 0.223 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, ortorombik Cu_3SnS_4 'ün düzensizlik seviyesi değerlerini veren I_{321}/I_{337} oranı, artan alttaş sıcaklığı ile 0.279, 0.346, 0.294, 0.351 olarak hesaplanmıştır. Bu varyasyonlar, elementel analiz bölümünde verildiği üzere Cu/Sn oranının yanı sıra çöktürülen ince filmlerdeki Sn element miktarındaki değişim ile ilgili olabilir. Tablo 10 ile verilen Cu/Sn oranındaki değişimler ile I_{321}/I_{337} oranları arasında da bir korelasyon olduğu gözlemlenmiştir. Burada, Sn miktarındaki ve Cu/Sn oranındaki değişiklikler, kükürt formundaki olası farklılaşma ile ilişkili oluşumları ve yüksek Cu içeriğine sahip ortorombik Cu_3SnS_4 'ün düzensizlik seviyesini etkilediği düşündürmektedir. Tüm bu değerlendirmeler neticesinde, düzensizlik seviyelerindeki değişim, ince filmlerde artan alttaş sıcaklığı ile ikincil faz içeriğinin azaldığını ve çöktürülen CZTS-500 ince filminin daha düşük ikincil faz içeriğine sahip olduğunu düşündürmektedir. Bununla birlikte, literatürde yer alan çalışmalarda farklı ikincil fazlara ait düzensizlik seviyeleri ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca bu çalışmalarda, CZTS filmlerine

uygulanan ikincil işlemlerden (kükürtleme, aşındırma vs.) sonra düzensizlikte yaklaşık 10 kata varan iyileşmeler sağlandığı bildirilmektedir (Fernandes vd., 2011; Babichuk vd., 2019; Xu vd., 2021).

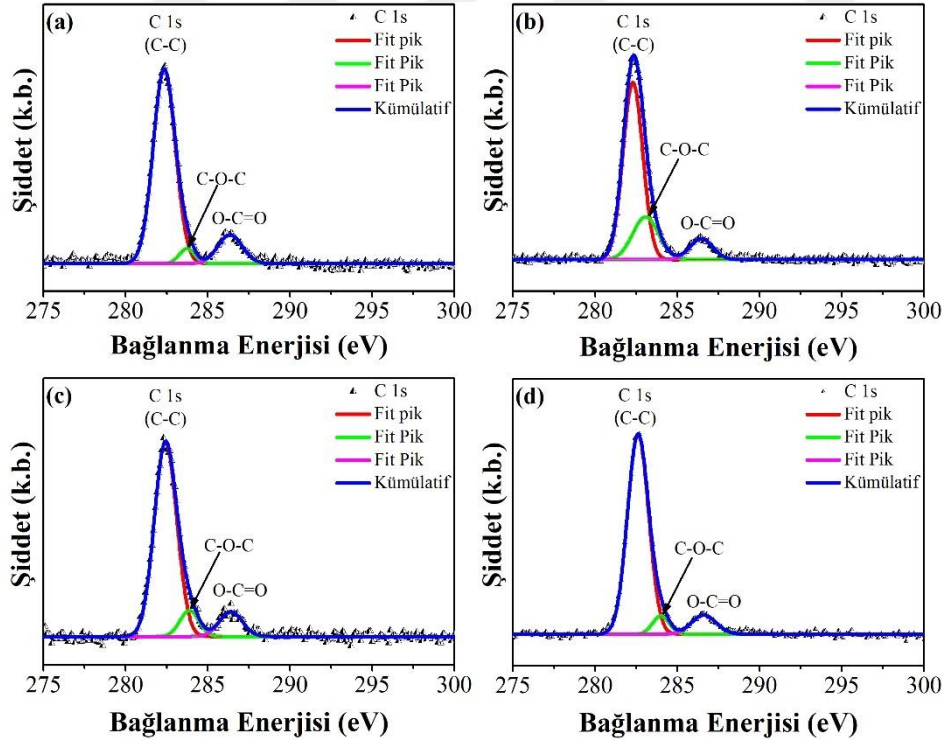
4.2.2. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi Analizi

CZTS bileşimini oluşturan elementlerin etkileşim ve oksidasyon durumlarını araştırmak için x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz için, 1486.6 eV uyarma enerjili AlK α anoda sahip XPS tekniği kullanılmıştır. Ayrıca, XPS spektrumları, analizör geçiş enerjisi 40 eV ve adım boyutu 0.1 eV değerlerine ayarlanarak elde edilmiştir. XPS analizinde, çöktürülen her bir CZTS ince filmine ait genel yüzey spektrumları alınmıştır. Ayrıca ince filmlerin bileşimini oluşturan ilgili elementlerin Cu 2p, Zn 2p, Sn 3d, S 2p çekirdek seviyelerine ait bandların bağlanma enerjileri, yüksek çözünürlüklü spektrumların alınması ile tespit edilmiştir. Bununla birlikte, XPS spektrumlarının tümü, yüksek çözünürlükte taranan C 1s bandlarının 284.8 eV değerine ayarlanması ile düzeltilmiştir. Ölçülen XPS spektrumlarından tespit edilebilen pikler Origin 2020 (9.7) programı ile seçilmiş ve Gauss eğrilerinin spektrumlara yerleştirilmesi ile analizler gerçekleştirilmiştir. Bu analizler ile ilgili elementin bağlanma ve pik ayrılma (Δ) enerjilerinin hassas bir şekilde belirlenmesi amaçlanmıştır.

Çöktürülen CZTS ince filmlerine ait genel yüzey spektrumları Şekil 41 ile verilmektedir. Tüm ince filmlerin XPS spektrumları incelendiğinde, beklenildiği üzere bakır (Cu), çinko (Zn), kalay (Sn), kükürt (S), oksijen (O) ve karbon (C) atomlarına ait piklere rastlanmıştır. Yüksek çözünürlükte alınan C 1s çekirdek seviyesine ait XPS spektrumları Şekil 42 ile verilmektedir. Bu spektrumlara Gauss ters evrişim piklerinin yerleştirilmesi ile C 1s çekirdek seviyesinin bağlanma enerjisi değerinin hassas bir şekilde tespit edilmesi sağlanmıştır. Spektrumlar incelendiğinde, C 1s spektrumunda ~282.8 eV civarında C-C bağlarının yanı sıra yüzeydeki kirliliklerden kaynaklı olduğu düşünülen ~284 eV civarında C-O-C bağları ile ~286.5 eV civarında O-C=O bağlarını temsil eden pikler saptanmıştır. Bu bağlardan, O-C=O bağlarının şiddeti altta sıcaklığının artması ile azalırken C-O-C bağlarının şiddetinin ise değişkenlik göstererek CZTS-400 ince filmde en yüksek şiddete sahip olduğu görülmüştür.

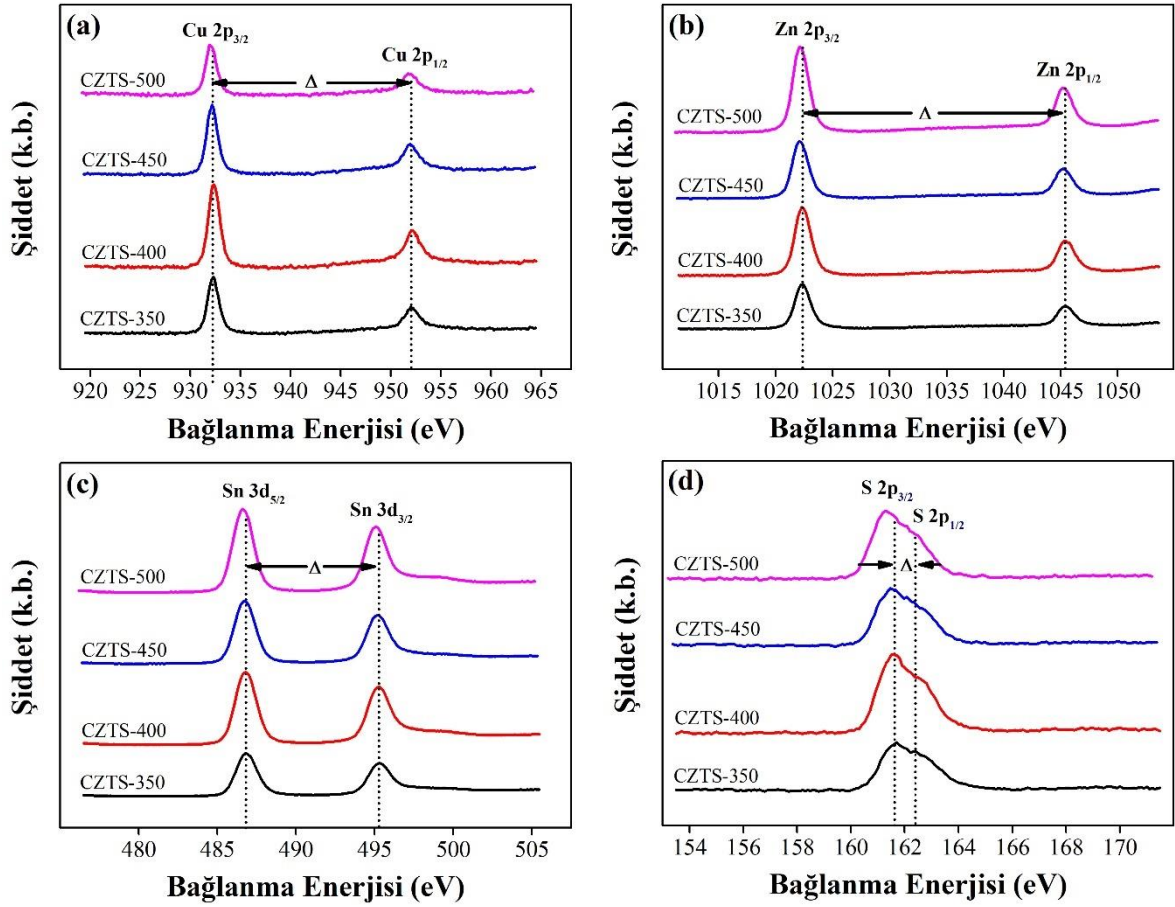


Şekil 41. (a) CZTS-350, (b) CZTS-400, (c) CZTS-450 ve (d) CZTS-500 ince filmlerine ait XPS genel yüzey spektrumları.



Şekil 42. CZTS ince filmlerinin Gauss pik yerleştirme fonksiyonu ile çözümlenen (a) CZTS-350, (b) CZTS-400, (c) CZTS-450 ve (d) CZTS-500 filmlerine ait C 1s bandının yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları ile ters evrişim pikleri.

CZTS ince filmlerini oluşturan her bir elemente ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları ise Şekil 43 ile verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde artan altta sı sıcaklığı ile genel anlamda pik şiddetlerinin nispeten artış gösterdiği söylenebilir. Bununla birlikte, Şekil 44 ile Şekil 47 arasında, çöktürülen her bir film için Cu, Zn, Sn ve S elementlerine ait spektrumlara Gauss ters evrişim piklerinin yerleştirilmesi ile elde edilen şekiller yer almaktadır. Bu şekillerde ilgili elementin bağlanma ve pik ayrılma enerjileri gösterilmekte ve bu enerji değerleri ayrıca Tablo 9 ile verilmektedir.



Şekil 43. CZTS ince filmlerinin (a) Cu 2p, (b) Zn 2p, (c) Sn 3d ve (d) S 2p bantlarının yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.

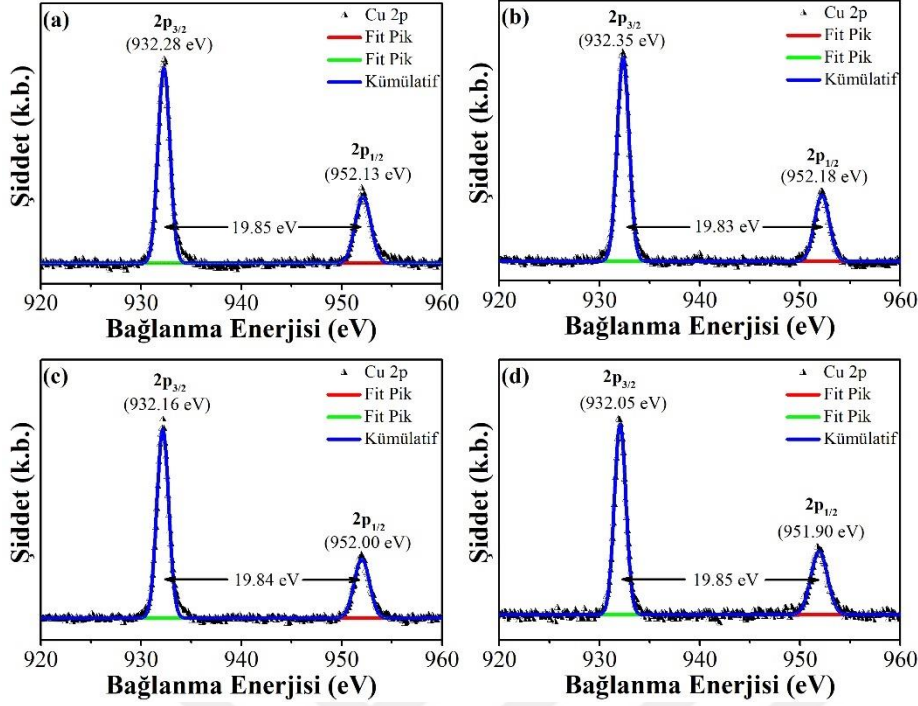
İnce filmlerin CZTS bileşenini oluşturan elementlerin bağlanma enerji değerlerinin benzerliğinden dolayı CZTS-500 ince filminin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları tartışılmıştır.

Şekil 47(a)'da Cu 2p çekirdek seviyesinin bağlanma enerjileri 932.05 eV ile 951.90 eV ve pik ayrılma enerjisi değeri 19.85 eV olarak tespit edilmiştir (Valdés vd., 2018). Ayrıca, daha yüksek bağlanma enerjisi pozisyonunda hiçbir uydu (satellite) pik noktası gözlemlenmemiş ve bu da Cu elementinin yalnızca +1 oksidasyon durumunda bulunduğunu göstermiştir. Bu durum, ince filmlerde olası Cu²⁺ ve CuO bileşiklerinin fazlarının olmadığını düşündürmektedir (Valdés vd., 2018; Ramírez-Ceja vd., 2021). XRD ve Raman analizlerinde hem CuO bileşiklerinin hem de Cu_{2-x}S ikincil fazlarının tespit edilememesi bu düşüncüyü desteklemektedir.

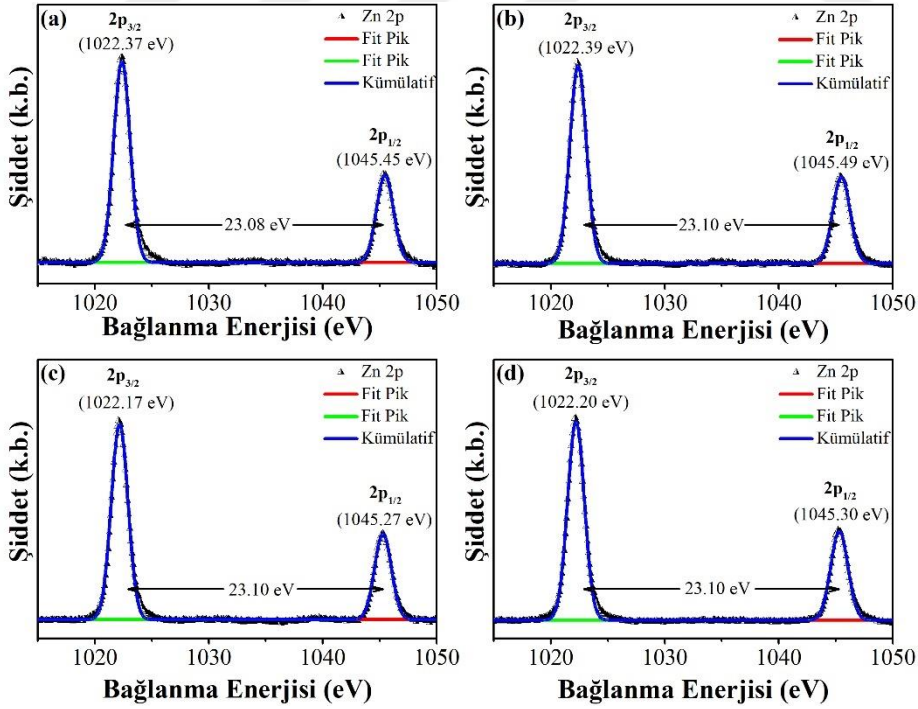
Şekil 47(b)'de, Zn 2p çekirdek seviyesinin bağlanma enerjileri, Zn elementinin (Gordillo vd., 2014; Valdés vd., 2018) +2 oksidasyon durumuna karşılık gelen 23.1 eV değerine sahip bir pik ayrılma enerjisi ile 1022.2 eV ve 1045.3 eV olarak belirlenmiştir.

Şekil 47(c)'den, Sn 3d çekirdek seviyesinin bağlanma enerjilerinin 486.63 eV ve 495.08 eV olduğu ve 8.45 eV değerine sahip pik ayrılma enerjisinin Sn elementinin +4 oksidasyon durumunu işaret ettiği belirlenmiştir (Moholkar vd., 2011; Ramírez-Ceja vd., 2021). Daha yüksek bağlanma enerjisi olan 498.73 eV civarında ise başka bir pik noktası tespit edilmiş ve bu pikin başka çalışmalarda da bildirildiği gibi Zn LMM Auger pikine ait olduğu düşünülmektedir (Şekil 47(c)) (Calderón vd., 2015; Xu vd., 2017; Garza-Hernández vd., 2020; Ramírez-Ceja vd., 2021).

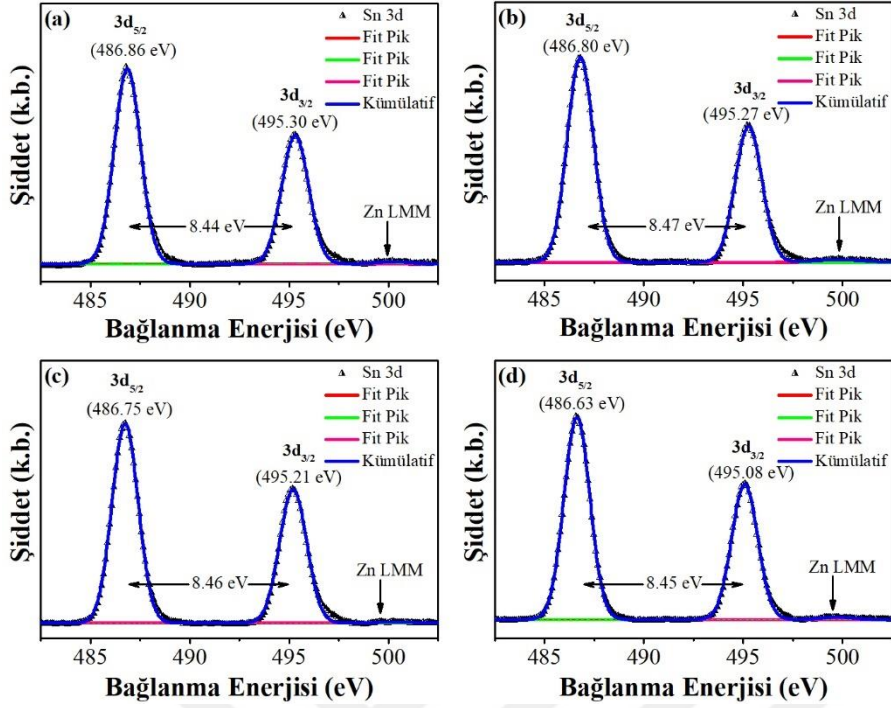
Şekil 47(d)'de, kükürt-metal bağlarının S 2p spektrumundaki iki pik noktasının bağlanma enerjilerinin 161.29 eV ve 162.39 eV (Moholkar vd., 2011; Xu vd., 2017) olduğu tespit edilmiştir. 1.1 eV değerine sahip bir pik ayrılma enerjisi ile S elementinin -2 oksidasyon durumunda olduğu belirlenmiştir. Buna ek olarak, 163.02 eV civarında tespit edilen pik noktasının, Hernandez ve diğerleri tarafından belirtildiği gibi S-S temel durum bağına ait olduğu düşünülmektedir (Garza-Hernández vd., 2020). Bunun yanı sıra, elementel S ve sülfat bileşiklerine atadıkları piklerin çevre koşullarından kaynaklanan oksidasyon türleri olduğunu ve yüzey temizlendiğinde sadece kükürt-metal bağlarıyla ilgili piklerin tespit edildiği bildirilmiştir (Garza-Hernández vd., 2020) (Şekil 47(d)).



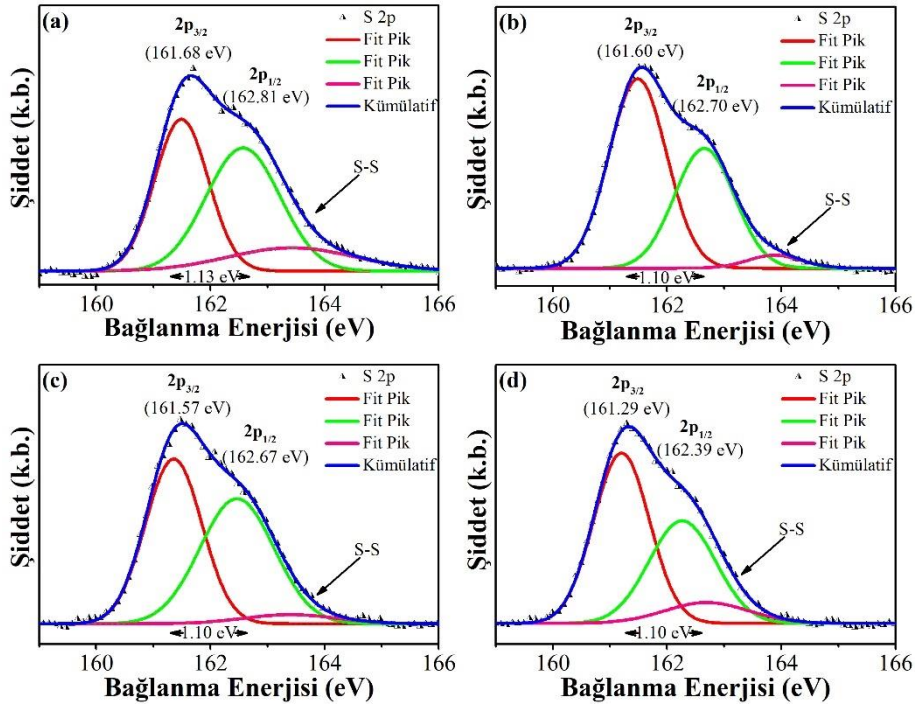
Şekil 44. CZTS ince filmlerinin Gauss pik yerleştirme fonksiyonu ile çözümlenen (a) CZTS-350, (b) CZTS-400, (c) CZTS-450 ve (d) CZTS-500 filmlerine ait Cu 2p bandının yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarının ters evrişim pik konumları ve bağlanma enerjileri.



Şekil 45. CZTS ince filmlerinin Gauss pik yerleştirme fonksiyonu ile çözümlenen (a) CZTS-350, (b) CZTS-400, (c) CZTS-450 ve (d) CZTS-500 filmlerine ait Zn 2p bandının yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarının ters evrişim pik konumları ve bağlanma enerjileri.



Şekil 46. CZTS ince filmlerinin Gauss pik yerleştirme fonksiyonu ile çözümlenen (a) CZTS-350, (b) CZTS-400, (c) CZTS-450 ve (d) CZTS-500 filmlerine ait Sn 3d bandının yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarının ters evrişim pik konumları ve bağlanma enerjileri.



Şekil 47. CZTS ince filmlerinin Gauss pik yerleştirme fonksiyonu ile çözümlenen (a) CZTS-350, (b) CZTS-400, (c) CZTS-450 ve (d) CZTS-500 filmlerine ait S 2p bandının yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarının ters evrişim pik konumları ve bağlanma enerjileri.

XPS analizleri neticesinde belirlenen, CZTS bileşimini oluşturan elementlerin bağlanma ve pik ayrılma enerjisi değerleri Tablo 9’da verilmektedir. Tablo 9’da verilen bu değerlerin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, spektrumlardaki olası kimyasal kaymaların, net yük değişimiyle sonuçlanan bir elektron transferiyle sonuçlanacağı da bildirilmektedir (Moholkar vd., 2011). Buna göre, farklı CZTS ince filmlerinin aynı elementlerinin bağlanma enerjilerindeki kaymaların ihmal edilebilir olması ya da hiç olmaması faz değişikliği olmadığını işaret etmektedir. Ancak Raman analizleri bölümünde tartışılan yapısal homojensizlikler (ikincil fazlar vs.) düşünüldüğünde XPS analizi ile faz değişikliğine rastlanmaması, XPS tekniğinde koparılan fotoelektronların oldukça yakın yüzeyden (0.5-5 nm) gerçekleşmesinden kaynaklanmış olabileceğini düşündürmektedir. Çünkü, XPS tekniği yüzeye duyarlı bir analizdir ve bu doğrultuda CZTS ince filmlerinin yüzeyinde ikincil fazlara rastlanmadığı söylenebilir. Sonuç olarak, XPS analizleri, CZTS bileşimini oluşturan elementlerin oksidasyon durumlarının $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bileşiminin kimyasal yapısı ile uyumlu olduğunu ve CZTS fazının oluşumunu doğruladığını göstermiştir.

Tablo 9

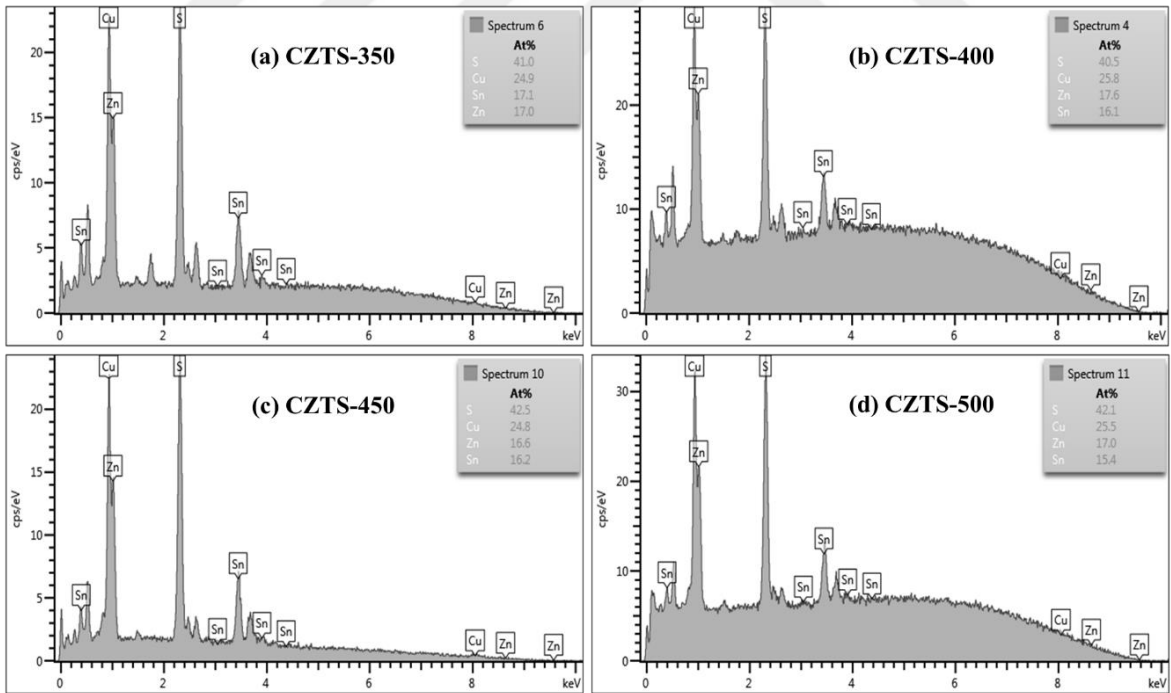
CZTS ince filmlerine ait Cu 2p, Zn 2p, Sn 3d ve S 2p bantlarının yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarının Gauss pik yerleştirme fonksiyonu ile çözümlenmesinden hesaplanan bağlanma enerjisi ve pik ayrılma (Δ) değerleri

Malzeme	Cu (eV)			Zn (eV)			Sn (eV)			S (eV)		
	2p _{3/2}	2p _{1/2}	Δ	2p _{3/2}	2p _{1/2}	Δ	3d _{5/2}	3d _{3/2}	Δ	2p _{3/2}	2p _{1/2}	Δ
CZTS-350	932.28	952.13	19.85	1022.37	1045.45	23.08	486.86	495.30	8.44	161.68	162.81	1.13
CZTS-400	932.35	952.18	19.83	1022.39	1045.49	23.10	486.80	495.27	8.47	161.60	162.70	1.10
CZTS-450	932.16	952.00	19.84	1022.17	1045.27	23.10	486.75	495.21	8.46	161.57	162.67	1.10
CZTS-500	932.05	951.90	19.85	1022.20	1045.30	23.10	486.63	495.08	8.45	161.29	162.39	1.10

4.2.3. CZTS İnce Filmlerinin Elementel Analizi

CZTS ince filmlerinin elementel analizleri, taramalı elektron mikroskopuna bağlı enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) dedektörü ile alınan spektrumlar aracılığıyla incelenmiştir. Şekil 48 (a-d)’de filmlere ait EDS spektrumları yer almaktadır. Bu spektrumların analizi ile katyon oranlarının belirlenmesi ve stokiyometrilerinin araştırılması gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda, ince filmlerin elementel bileşim değerleri ile bileşim oranları Tablo 10’da verilmektedir.

Stokiyometrik CZTS için Cu/(Zn+Sn), Zn/Sn ve S/Metal (S/M) oranları bire, Cu/Zn ve Cu/Sn oranları ise ikiye eşit olmalıdır. Cu/(Zn+Sn) oranı 0.75-0.95 ve Zn/Sn oranı 1.1-1.4 arasında olan, diğer bir ifadeyle, Cu-fakir ve Zn-zengin stokiyometrik olmayan soğurucu tabakalar ile yüksek performanslı CZTS tabanlı güneş hücrelerinin elde edildiği sıklıkla bildirilmektedir (Sawant vd., 2020). Bu amaçla, ince filmler, Bölüm 4.1.2’de ayrıntıları verildiği üzere aynı şartlar altında stokiyometrik olmayacak şekilde hazırlanan püskürtme çözeltileri ile farklı alttaş sıcaklıklarında çöktürülmüştür. Tablo 10’da görüldüğü gibi Şekil 48(a-d) ile verilen EDS spektrumlarından alınan veriler çerçevesinde, artan alttaş sıcaklığı ile Cu/(Zn+Sn) oranı sırasıyla 0.73, 0.77, 0.76, 0.79 ve Zn/Sn oranı sırasıyla 0.99, 1.09, 1.02, 1.10 olarak tespit edilmiştir. Bu doğrultuda, yüksek performanslı güneş hücreleri elde etmek adına Cu-fakir ve Zn-zengin yapıları elde etmek için CZTS-400 ve CZTS-500 kodlu ince filmlerinin elementel bileşimlerinin uyumlu olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, CZTS-350 ve CZTS-450 ince filmlerinin ise Cu-fakir olarak elde edilmesine karşın Zn açısından zengin stokiyometriye sahip olmadıkları için stokiyometrik çerçevede güneş hücre uygulamaları için yüksek verimlilik elde etmede uygun olmayabileceği söylenebilir.



Şekil 48. (a) CZTS-350, (b) CZTS-400, (c) CZTS-450 ve (d) CZTS-500 ince filmlerine ait EDS spektrumları.

Tablo 10

CZTS ince filmlerinin EDS spektrumlarından elde edilen elementel bileşim değerlerine bağlı hesaplanan nispi bileşim oranları

Malzeme	%Cu	%Zn	%Sn	%S	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	Cu/Sn	Cu/Zn	S/Metal
Teorik	25.0	12.5	12.5	50.0	1.00	1.00	2.00	2.00	1.00
Deneysel	12.6	8.45	8.45	70.4	0.75	1.00	1.50	1.50	2.38
CZTS-350	24.9	17.0	17.1	41.0	0.73	0.99	1.46	1.46	0.69
CZTS-400	25.8	17.6	16.1	40.5	0.77	1.09	1.60	1.46	0.68
CZTS-450	24.8	16.6	16.2	42.5	0.76	1.02	1.53	1.49	0.74
CZTS-500	25.5	17.0	15.4	42.1	0.79	1.10	1.66	1.50	0.73

Stokiyometrik olmayan (stokiyometri-dışı) bileşimin, daha önce bahsedildiği gibi belirli nokta kusurlarına karşılık geldiği ve bununla birlikte literatürde tanımlanan yapıdaki kusur komplekslerinin tespit edilebildiği bildirilmektedir (Bölüm 1.4.2). Bu çalışmada, stokiyometrik olmayan CZTS filmlerinin stokiyometri-dışı türleri ve nokta kusur atamaları stokiyometri-dışı model çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Schorr vd. (2020) tarafından verilen katyon oranı grafiğine (Şekil 16(a)) göre CZTS-350 ve CZTS-450 ince filmleri L-türü (Cu-fakir, Zn/Sn=1), CZTS-400 ve CZTS-500 ince filmleri ise A-türü (Cu-fakir, Zn-zengin) çizgi bölgelerine karşılık gelmektedir.

Şekil 16(a)'da gösterilen kayon oranı grafiğinde yer alan L-türü çizgi bölgesinde Sn_{Cu} ters yerleşim kusurları, Zn_{Cu} ters yerleşim kusurları ve V_{Cu} boşluk kusurlarının diğer nokta kusurlarına göre daha yaygın olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, literatürde yer alan çalışmalarda L-türü çizgi bölgesinde bildirilen olası bu kusur komplekslerinin ince filmlerin fiziksel özellikleri üzerine etkisi konusunda değerlendirmeler yapılmamıştır. A-türü çizgi bölgesinde ise Zn_{Cu} ters yerleşim kusurları ile V_{Cu} boşluk kusurlarının diğer nokta kusurlarına göre daha yaygın olduğu söylenebilirken bu nokta kusurları da $[\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$ kusur komplekslerini oluşturabilir. Daha önce bahsedildiği gibi $[\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$ kompleksi bant aralığının artmasına yol açar, ancak genellikle onu azaltan $[\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$ kompleksleri ile ilişkili oldukları için birinin varlığı, yakın mesafedeki diğerinin oluşum enerjisini düşürür. Bu sebeple, bu iki kompleks, Cu-fakir CZTS malzemelerde bant aralığını dengeler. Ayrıca, kusur komplekslerinin oluşum enerjisi, bireysel nokta kusurlarının oluşum enerjisinden daha düşüktür (Sahu vd., 2021).

Bu çalışmada, yukarıda anlatılanlar çerçevesinde çöktürülen CZTS ince filmlerde yaygın olarak Cu-Zn ters yerleşim kusurlarından kaynaklanan $[V_{Cu}^- + Zn_{Cu}^+]$ ve $[Cu_{Zn}^- + Zn_{Cu}^+]$ komplekslerinin oluştuğu düşünülmektedir. $[V_{Cu} + Zn_{Cu}^+]$ komplekslerinin Cu-Zn ters yerleşim kusurlarının rastgele dağılımını kısıtladığı ve CZTS yapısında uzun menzilli düzeni arttırdığı bildirilmiştir (Paris vd., 2014, Paris vd., 2015). Bununla birlikte, Schorr vd. (2020) azalan stokiyometri-dışı (stokiyometrik bileşimden uzaklaşma) ile nokta kusur konsantrasyonunun azaldığı ifade edilmiştir (Schorr vd., 2020). Çöktürülen ince filmlerin, alttaş sıcaklığındaki artış ile stokiyometrik bileşime nispeten yaklaştığı söylenebilir ve bu durumun genel anlamda ince filmlerin kusur konsantrasyonunda azalışa yol açtığı düşünülmektedir. Ayrıca tüm filmler için S/M oranı birden küçük bulunmuştur. Bu, tuzaklar veya rekombinasyon merkezleri olarak hareket eden derin donör V_s boşluklarının meydana gelmiş olabileceği anlamına gelir (Chen vd., 2013; Sahu vd., 2021).

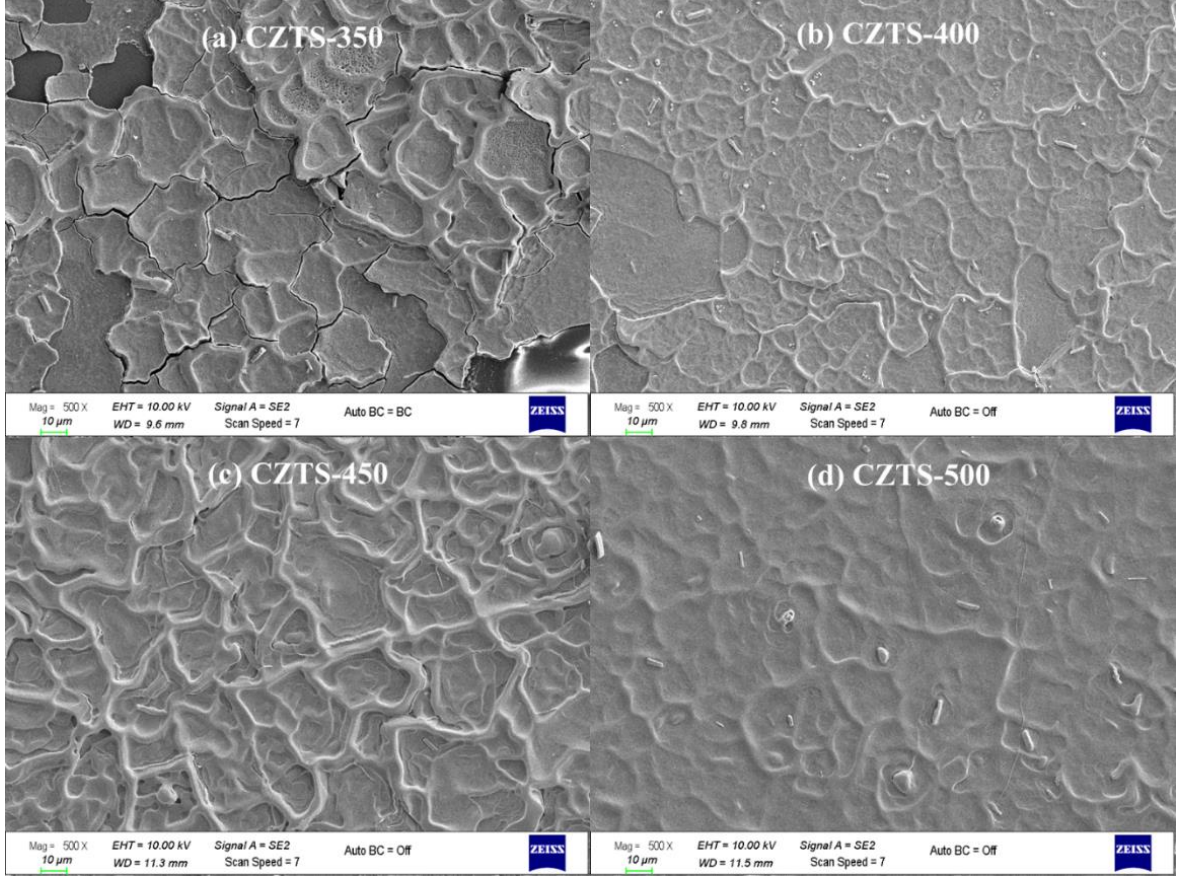
Stokiyometri-dışı model çerçevesinde en yüksek verimlilikli güneş hücrelerinin A-türü bileşim çizgisi çevresi ile B- ve L- türleri arasında elde edildiği birçok çalışmada bildirilmiştir (Choudhari vd., 2020; Sawant vd., 2020; Schorr vd., 2020). Bu çalışmada, EDS analizleri sonucunda CZTS-500 ince filminin çöktürülen filmler arasında yüksek verimli güneş hücreleri için optimum özelliklere sahip olduğu düşünülmektedir.

4.2.4. CZTS İnce Filmlerinin Morfolojik Analizi

CZTS ince filmlerinin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu aracılığıyla filmlerin yüksek büyütmelede alınan ve Şekil 49'da verilen yüzey görüntüleri ile incelenmiştir. Ayrıca film kalınlıklarının belirlenmesi için Şekil 50'de verilen kesit SEM görüntüleri alınmıştır. Ayrıca, SEM görüntülerine ek olarak atomik kuvvet mikroskobu ile temassız modda alınan AFM görüntüleri (Şekil 52) ile morfolojik analizler desteklenmiş ve ortalama yüzey pürüzlülük değerleri (R_a) XEI version 1.7.1 yazılımı kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 53).

SEM Görüntüleri

Çöktürülen ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 49(a-d)'de verilmektedir.

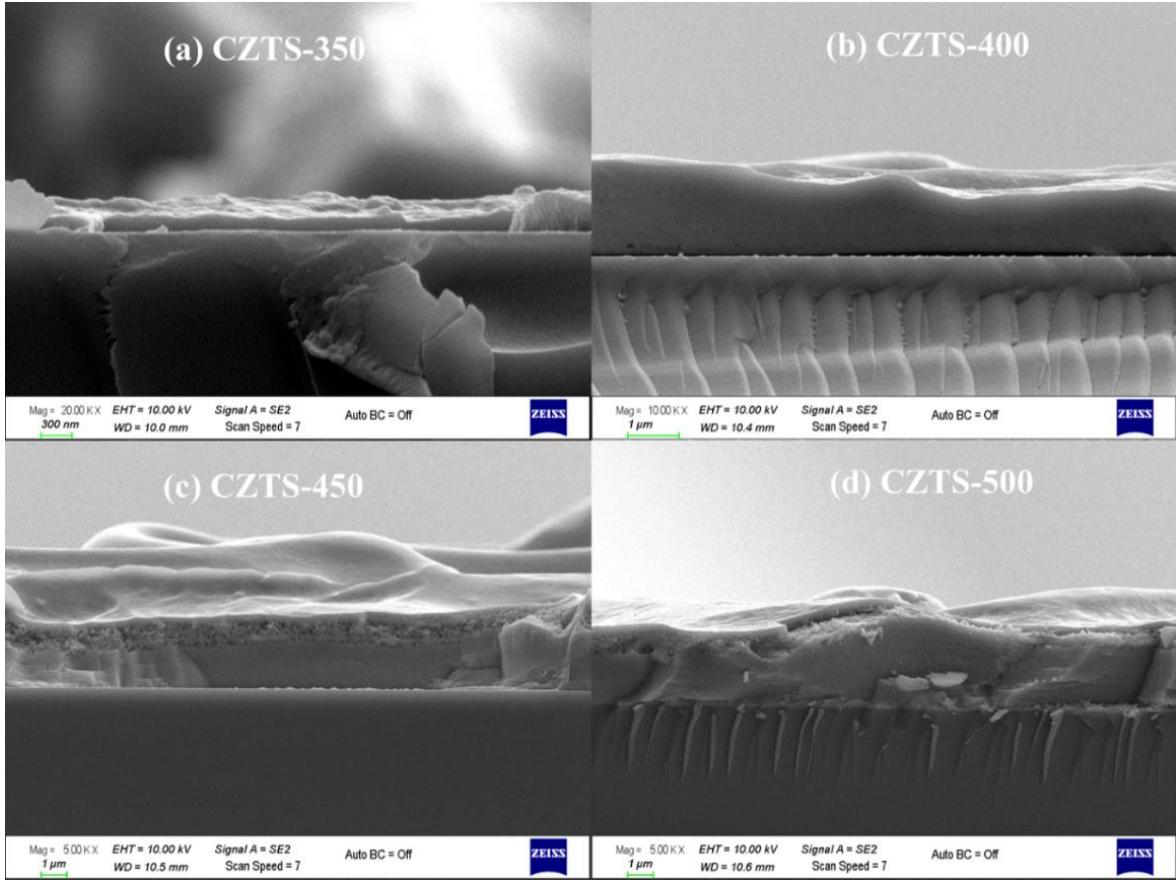


Şekil 49. (a) CZTS-350, (b) CZTS-400, (c) CZTS-450 ve (d) CZTS-500 ince filmlerine ait x500 büyütme yüzey SEM görüntüleri.

Şekil 49(a)'da yer alan en düşük alttaş sıcaklığında çöktürülmüş CZTS-350 ince filmi dikkat çekmektedir. CZTS-350 ince filmine ait SEM görüntüsünden yüzey tutunması zayıf ve bazı çatlaklar ile boşluklar oluştuğu görülmektedir. Ancak, alttaş sıcaklığının artmasıyla yüzey tutunmasının iyileştiği tespit edilmiştir. Şekil 49(b-d)'de verilen CZTS-400, CZTS-450 ve CZTS-500 ince filmlerinin yüzeylerinin, çatlak oluşumu olmadan hemen hemen homojen bir şekilde oluştuğu görülmektedir. Bunlara ek olarak, SEM görüntüleri, ince filmlerin yüzeyi boyunca ağ şeklinde oluşumların var olduğunu göstermektedir. Wang vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada hem spreysel piroliz ile çöktürülen ince filmlerde hem de çöktürülen ince filmlere ikincil (kükürtleme) işlem uygulandığında benzer oluşumlar gözlemlenmiştir. Bu tür morfoloji oluşumunun reaktiflerin eşit olmayan dağılımından ve

kullanılan çözücünün film yüzeyinden buharlaşmasından kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir (Wang vd., 2021). Bununla birlikte, ağ şeklindeki oluşumların yükseklik ile yoğunluğu CZTS-350 ve CZTS-450 ince filmlerinde en fazla iken CZTS-500 ince filmde en az olduğu tespit edilmiştir.

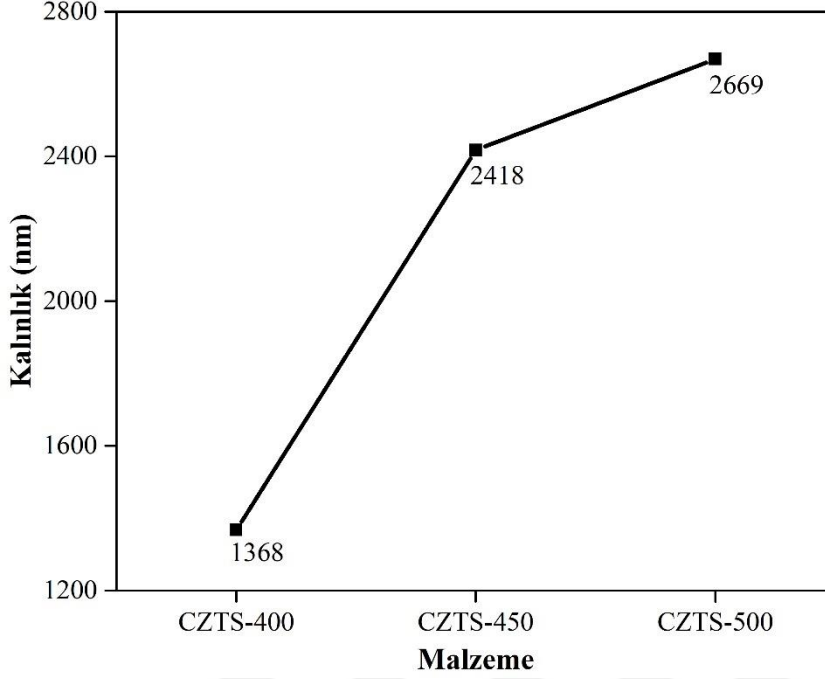
İnce filmlerin kalınlıklarını belirlemek için alınan kesit görüntüleri Şekil 50(a-d)'de yer almaktadır.



Şekil 50. (a) CZTS-350, (b) CZTS-400, (c) CZTS-450 ve (d) CZTS-500 ince filmlerine ait kesit SEM görüntüleri.

Kalınlık değerleri, kesit görüntülerinin 5 farklı bölgesinden alınan değerlerin aritmetik ortalaması ile tespit edilmiştir. CZTS ince filmlerinin kalınlık değerlerinin değişimi Şekil 51'de verilmektedir. İnce filmlerin ortalama kalınlıkları CZTS-400, CZTS-450 ve CZTS-500 için sırasıyla 1368 nm, 2418 nm ve 2669 nm olarak hesaplanmıştır. Daha önce tartışıldığı gibi, CZTS-350 ince filmlerinin düzensiz morfolojisi diğer bir ifadeyle zayıf

yüzey tutunması ve kayda değer boşluk oluşumları, bu filmlerin kalınlıklarının belirlenmesini engellemiştir.

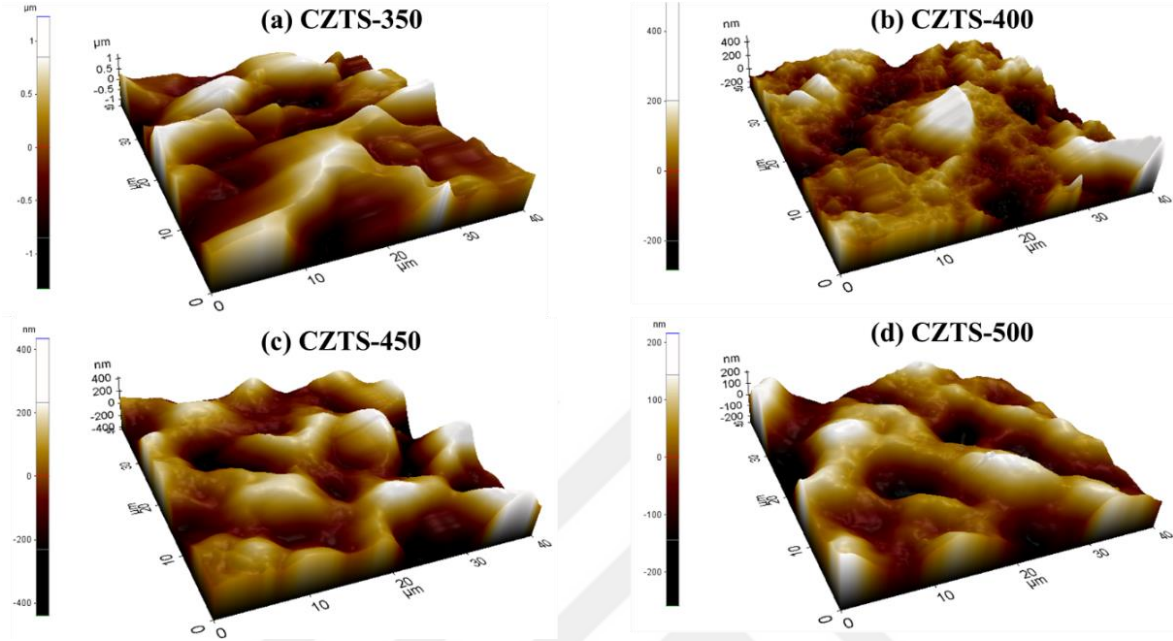


Şekil 51. CZTS ince filmlerinin kalınlık değerlerinin değişimi.

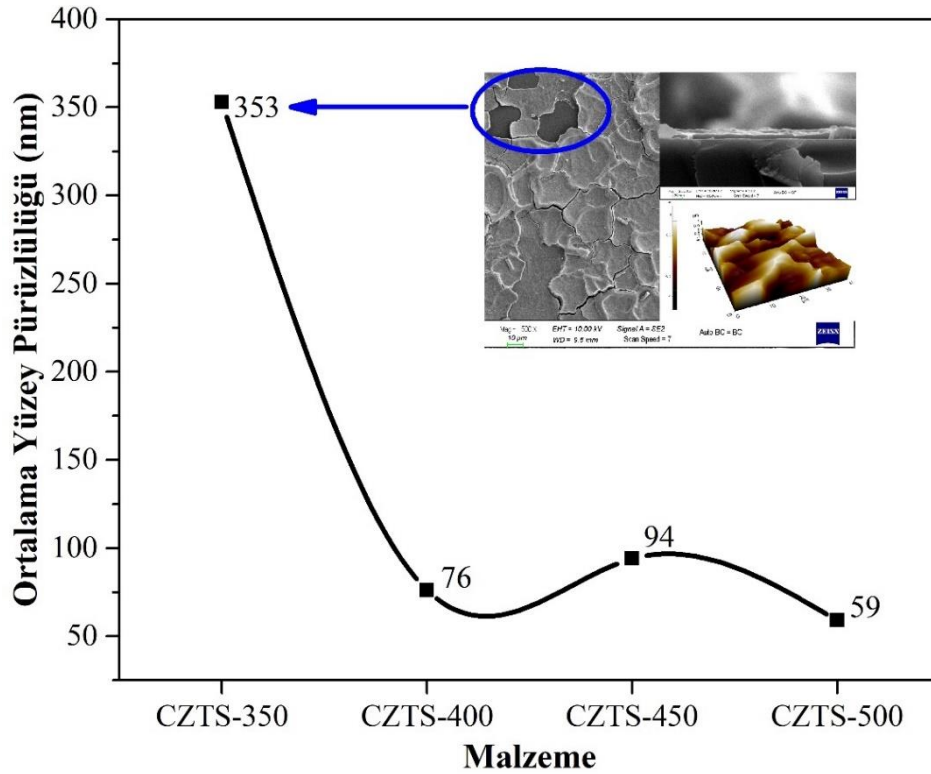
AFM Görüntüleri

Çöktürülen ince filmlerin AFM görüntüleri Şekil 52(a-d)'de verilmektedir. AFM görüntüleri incelendiğinde tüm filmlerde karanlık ve parlak bölgelerin varlığı dikkat çekmektedir. Karanlık bölgeler film yüzeylerinde çukurların oluşumunu temsil ederken, parlak bölgeler ise ada tipi büyüme mekanizmasının bir sonucu olabilecek parçacıkların üst üste istiflenmesinden kaynaklanan tepelerin oluşumunu temsil etmektedir. Ayrıca, Şekil 53'te gösterildiği gibi çöktürülen ince filmlerin ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_a) değerlerinin değişimi görülmektedir. Artan alttaş sıcaklığı ile CZTS-350, CZTS-400, CZTS-450 ve CZTS-500 ince filmlerinin ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri sırasıyla 353 nm, 76 nm, 94 nm ve 59 nm olarak belirlenmiştir. CZTS-350 ince filmlerinin yüzey morfolojilerindeki bozulma AFM görüntülerinden de görülmektedir. Burada, CZTS-350 ince filminin yüksek pürüzlülüğünün Şekil 49(a)'da verilen SEM görüntüsünden görüldüğü gibi zayıf yüzey tutunmasına bağlı deformasyonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. 400 °C ve üzerindeki alttaş sıcaklıklarında USP tekniği ile çöktürülen ince filmlerin ortalama pürüzlülük

değerlerinde göze çarpan bir değişim olduğu ve 100 nm değerinin altında pürüzlülük değerlerine sahip CZTS ince filmlerinin elde edilebileceği açıkça görülmüştür.



Şekil 52. (a) CZTS-350, (b) CZTS-400, (c) CZTS-450 ve (d) CZTS-500 ince filmlerine ait AFM görüntüleri.

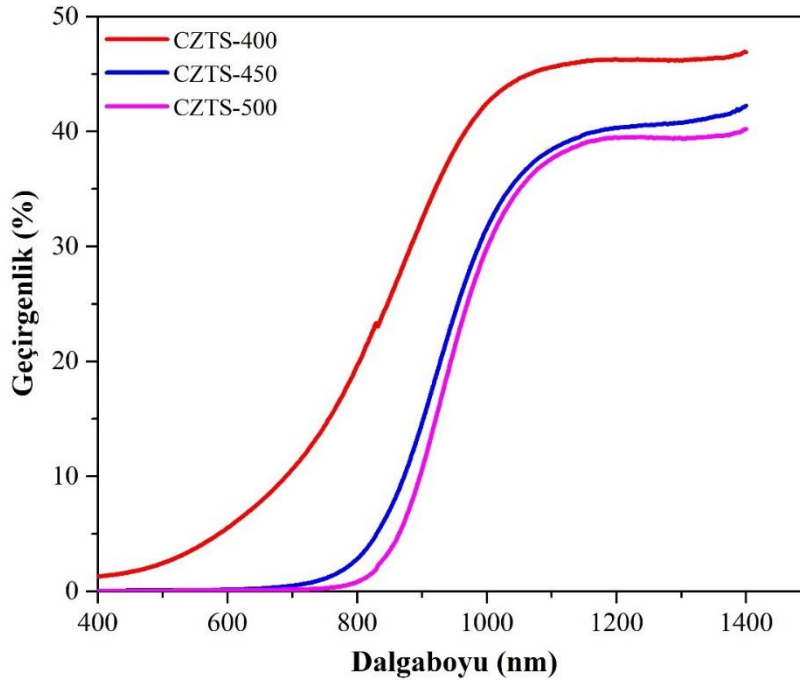


Şekil 53. CZTS ince filmlerine ait pürüzlülük (R_a) değerlerinin değişimi.

4.2.5. CZTS İnce Filmlerinin Optik Analizi

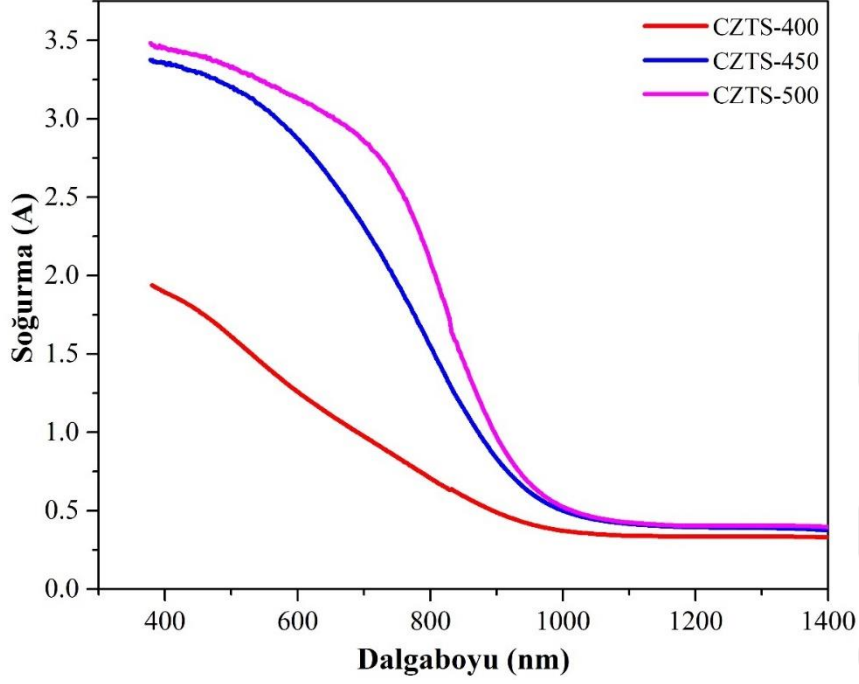
Farklı alttaş sıcaklıklarında çöktürülen ince filmlerin optik özellikleri morötesi-görünür (UV-Vis) spektrofotometresi kullanılarak 400-1400 nm dalgaboyu aralığında alınan geçirgenlik ve soğurma spektrumları aracılığıyla incelenmiştir. Bu spektrumlar aracılığıyla ince filmlerin optik bant aralıkları ve Urbach parametreleri tespit edilmiştir. Ancak, SEM analizlerinde belirtildiği gibi CZTS-350 ince filmi bazı çatlaklar ve boşluklarla birlikte zayıf yüzey tutunmasına sahip olduğu için bu filmlerin optik ve elektriksel analizleri gerçekleştirilmemiş olup yalnızca CZTS-400, CZTS-450 ve CZTS-500 ince filmlerinin elektriksel ve optik özellikleri hakkında değerlendirmeler yapılmıştır.

Şekil 54'te ince filmlere ait geçirgenlik spektrumları verilmektedir. Geçirgenlik spektrumları incelendiğinde, ince filmlerin 900-1400 nm dalgaboyu aralığında ~%40 ortalama geçirgenliğe sahip olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, optik geçirgenlik artan alttaş sıcaklığı ile azalmıştır. Optik geçirgenlikteki değişim, temelde filmlerin kalınlığı ile ilişkilidir.

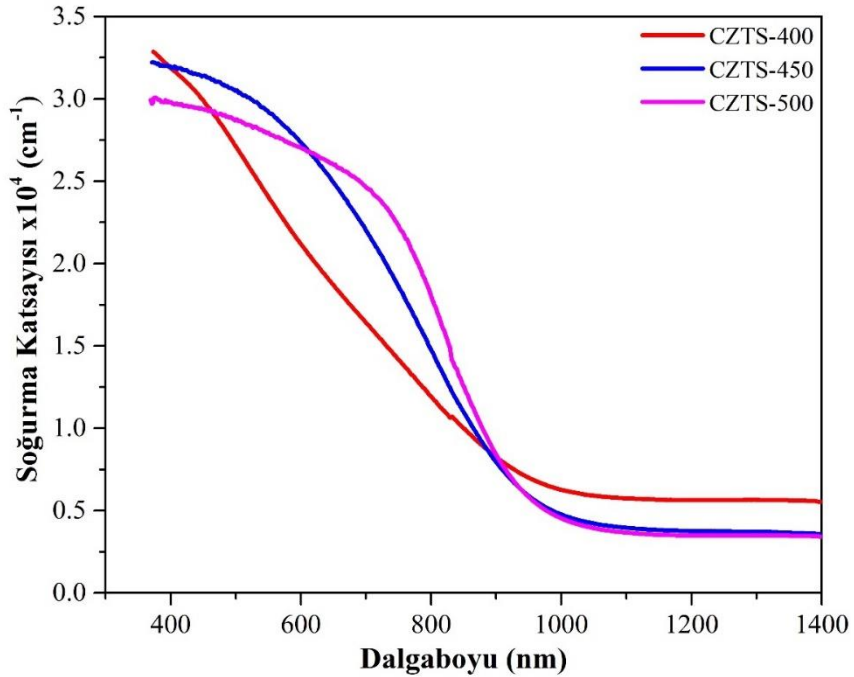


Şekil 54. CZTS ince filmlerine ait geçirgenlik spektrumları.

Şekil 55'te ince filmlere ait soğurma spektrumları verilmektedir. Bununla birlikte, Şekil 56'da ince filmlere ait eşitlik 3.16 kullanılarak hesaplanan soğurma katsayısı (α) spektrumları verilmektedir. Şekil 56 incelendiğinde, tüm filmler için ~400-800 nm aralığında 10^4 cm^{-1} değerinden yüksek olduğunu yansıtmaktadır.

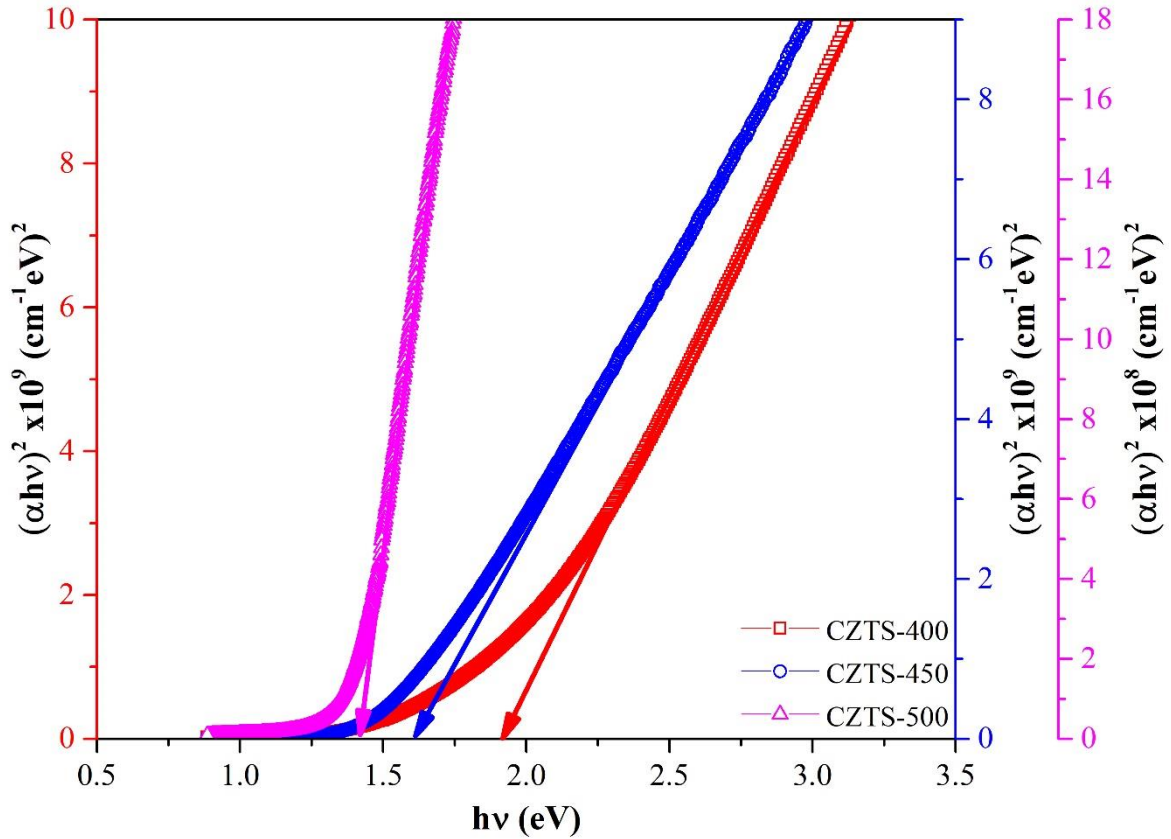


Şekil 55. CZTS ince filmlerine ait soğurma spektrumları.



Şekil 56. CZTS ince filmlerine ait soğurma katsayısı spektrumları.

Çöktürülen ince filmlerin optik bant aralıklarını belirlemek için eşitlik 3.20 ile verilen Tauc bağıntısına uygun olarak $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafikleri çizdirilmiş ve Şekil 57’de verilmiştir. $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafiklerinin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği nokta kullanılarak ince filmlerin optik bant aralıkları belirlendi. Bu bağlamda CZTS-400, CZTS-450 ve CZTS-500 ince filmlerinin optik bant aralıkları sırasıyla 1.89 eV, 1.61 eV ve 1.42 eV olarak hesaplandı.

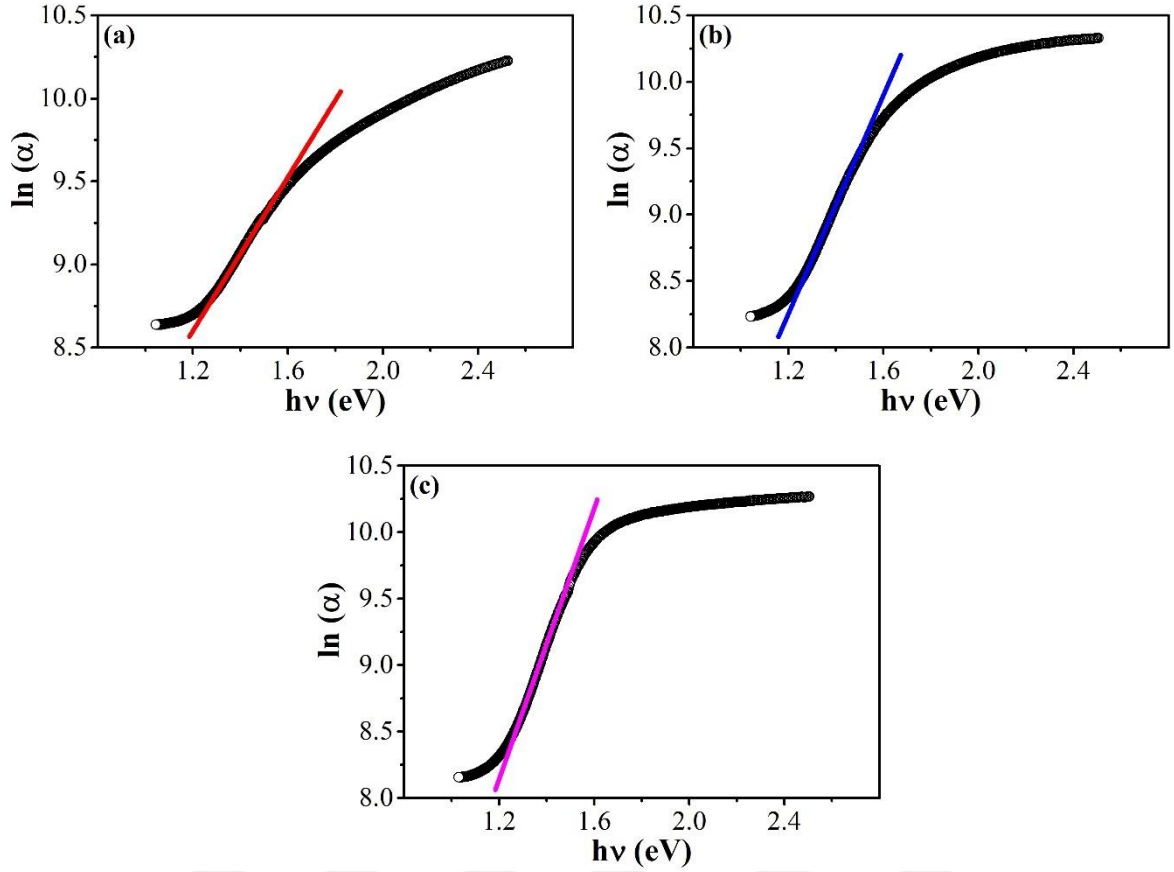


Şekil 57. CZTS ince filmlerine ait $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafikleri.

Tüm filmler için optik bant aralığı değerleri, literatürde yer alan çalışmalar ile iyi bir uyum içindedir. CZTS-500 ince filminin yasak enerji aralığı ise, tek eklemlili güneş hücresi için ideal optik bant aralığı değerine (~ 1.4 eV) sahiptir (Arul vd., 2013; Zhuk vd., 2019). CZTS-400 ve CZTS-450 ince filmlerinin optik bant aralığı değerlerinin ise CZTS-500 ince filminden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durumun, güçlü kuantum hapsi etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü yapısal analizler çöktürülen ince filmlerin kristalit büyüklüğünün CZTS için Bohr eksiton yarıçapına (~ 2.5 - 3.4 nm) oldukça yakın olduğunu göstermiştir (Khare vd., 2011; Arul vd., 2013; Mkawi vd., 2014). Benzer şekilde, Khare vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada CZTS nano-boyutlu kristallerin optik bant aralıklarının,

kristalit büyüklüğü 2 nm ila 2.5 nm olan filmlerin güçlü kuantum hapsi nedeniyle daha yüksek enerjilere doğru kaydığını ve bununla birlikte 5 nm ila 7 nm büyüklüğündeki kristalitlerden oluşan filmler için daha düşük enerjilere kaydığını bildirilmiştir. Arul vd. (2013) tarafından başka bir çalışmada ise 3.26 nm kristalit büyüklüğüne sahip filmin 1.84 eV optik bant aralığı ile yüksek enerjilere kaydığını aktarılmıştır (Arul vd., 2013). Bununla birlikte bu çalışmada, CZTS-400 ve CZTS-450 ince filmlerinin kristalit büyüklükleri (3.40 nm ve 4.05 nm) CZTS malzemesinin Bohr eksiton yarıçapına çok yakın olduğundan güçlü kuantum hapsi etkisiyle nispeten daha büyük optik bant aralıkları ortaya çıkabilir. Ancak, CZTS-500 ince film için kristalit büyüklüğünde (5.12 nm) artış meydana gelmesi kuantum hapsi etkisinin kaybolmasına neden olduğu ve optik bant aralığını 1.42 eV değerine azalttığını düşündürmektedir.

Çöktürülen ince filmlerin bant aralığı içerisindeki yerleşmiş seviyelerin genişliğini temsil eden ve bant sarkmalarının bir ölçüsü olarak ifade edilen Urbach enerjilerini belirlemek için eşitlik 3.21'e uygun olarak çizdirilen $\ln(\alpha) \sim h\nu$ grafikleri çizdirilmiş ve Şekil 58 (a-d)'de verilmiştir. Şekil 58'de verilen $\ln(\alpha) \sim h\nu$ değişim grafiklerinin lineer kısmının eğimleri kullanılarak ince filmlerin Urbach enerjileri belirlenmiştir. CZTS-400, CZTS-450 ve CZTS-500 için Urbach enerjileri sırasıyla 438 meV, 250 meV ve 200 meV olarak bulunmuştur. Bu durum, artan alttaş sıcaklığı ile noktasal (elementel analiz bölümünde değerlendirilen $Zn_{Cu} / Cu_{Zn} / Sn_{Cu}$ ters yerleşim kusurları, V_{Cu} bakır boşlukları ve olası kusur kompleksleri) ve yapısal (XRD analiz bölümünde değerlendirilen dislokasyon ve örgügerinimi) kusurların yoğunluğunun azalmasının bir sonucudur. Çünkü Urbach enerji değerlerinin azalışı yapısal kusurlarla ilişkili olarak daha az yerleşmiş durum olduğunu gösterir (Ramírez-Ceja vd., 2021). Bununla birlikte, literatürde yer alan çalışmalarda, bant sarkmalarının Cu/Zn katyon düzensizliğinin azalışı ile ilişkili olduğunu bildiren çalışmalar olmasına karşın, esas olarak Cu/Zn katyon düzensizliğinden kaynaklanmadığını bildiren çalışmalar da mevcuttur (Malerba vd., 2017; Larsen vd., 2020). Tablo 11'de ince filmlere ait soğurma katsayısı, optik bant aralığı ve Urbach enerji değerleri verilmektedir.



Şekil 58. (a) CZTS-400, (b) CZTS-450 ve (c) CZTS-500 ince filmlerine ait $\ln(\alpha) \sim hv$ grafikleri.

Tablo 11

CZTS ince filmlerinin soğurma katsayısı (α , 400-800 nm aralığında), optik bant aralığı (E_g) ve Urbach enerjisi (E_U) değerleri

Malzeme	α (cm^{-1})	E_g (eV)	E_U (meV)
CZTS-400	2.17×10^4	1.89	438
CZTS-450	2.59×10^4	1.61	250
CZTS-500	2.65×10^4	1.42	200

4.2.6. CZTS İnce Filmlerinin Elektriksel Analizi

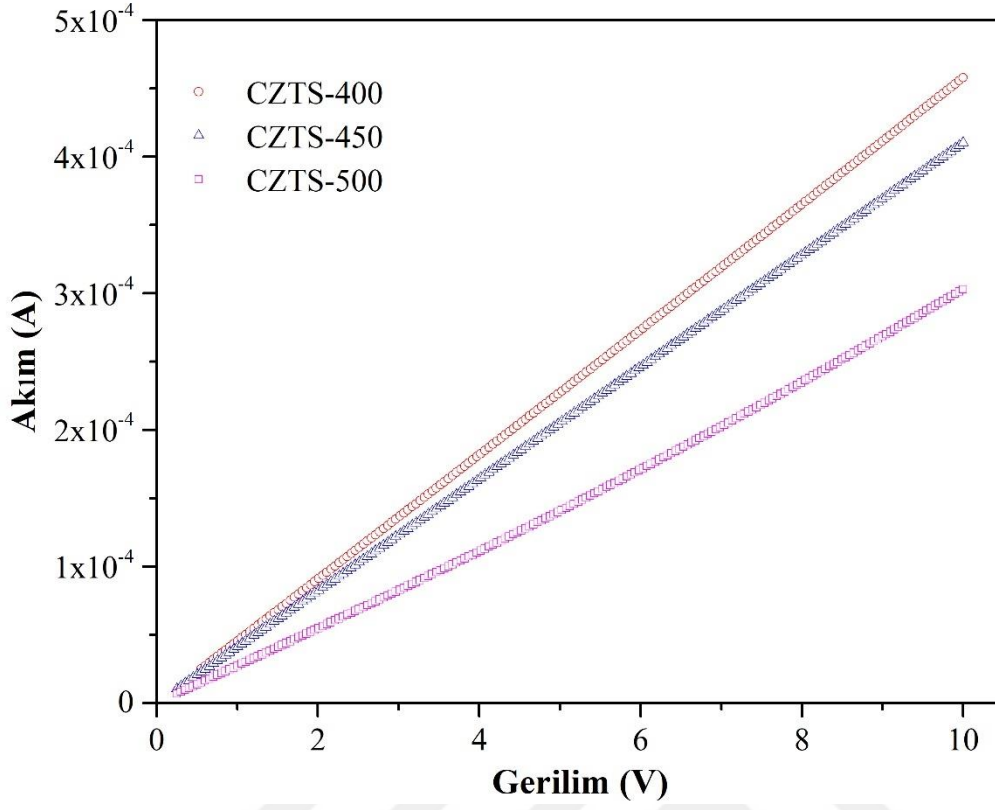
Çöktürülen CZTS ince filmlerinin elektriksel analizlerinin gerçekleştirilmesi sürecinde öncelikle elektriksel iletkenlik türü tespit edilmiş ve akabinde ise özdirenç değerlerini belirlemek için akım-gerilim (I-V) ölçümü gerçekleştirilmiştir. İnce filmlerin elektriksel iletkenlik türü sıcak uç tekniği ile belirlenmiştir. İnce filmlere ait özdirenç değerlerinin tespiti aşamasında ise öncelikle film yüzeyine MTI marka mini plazma sıçratma

tekniki kullanılarak düzlemsel formda altın kontakların kaplanması ile malzeme ölçüme hazır hale getirilmiştir. Burada, omik iletimin sağlanması için CZTS ($\phi_{CZTS} \sim 4.75$ eV) (Kim vd., 2015) ile Au ($\phi_{Au} \sim 5.2$ eV) (Kim vd., 2011) arasındaki iş fonksiyonu uyumu ($\phi_m > \phi_s$, Bölüm 3.7.1) dikkate alınmıştır. Ardından, ince filmlerin I-V karakteristiklerinin elde edilmesi için Keithley 2400 Sourcemeter cihazı kullanılmış ve oda sıcaklığında karanlık ortamda 0-10V aralığında iki uç elektriksel ölçüm tekniği ile alınan I-V karakteristikleri alınmıştır.

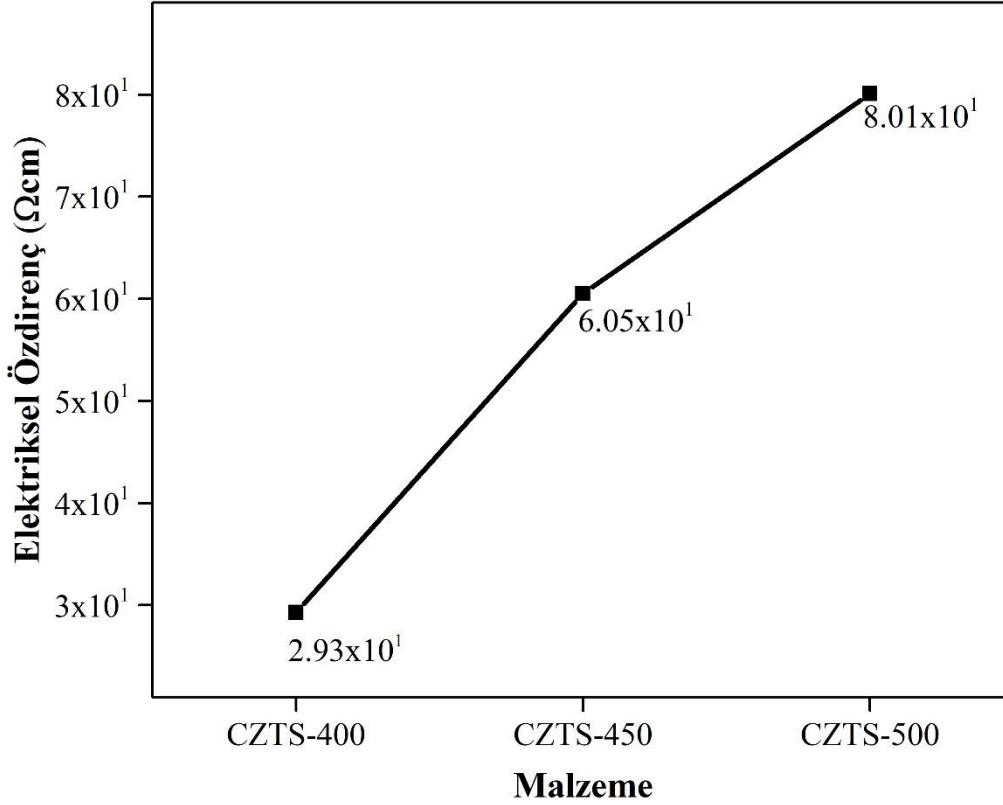
Çöktürülen tüm CZTS ince filmlerinin *p*-tipi elektriksel iletkenliğine sahip olduğu gözlemlenmiştir. *p*-tipi elektriksel iletkenliğin kaynağı, düşük oluşum enerjileri nedeniyle kendiliğinden oluşan Cu_{Zn} ters yerleşim ve V_{Cu} boşluk gibi akseptör kusurlarının varlığıdır (Kumar vd., 2015). Cu_{Zn} ters yerleşim kusuru, V_{Cu} boşluk kusurundan daha düşük oluşum enerjisine sahip olduğundan, konsantrasyonunun daha yüksek olması beklenir ve bu nedenle *p*-tipi elektriksel iletkenliğin ana kaynağının Cu_{Zn} ters yerleşim kusurları olduğu düşünülür (Khemiri vd., 2020). Buna ek olarak, V_{Cu} kusur enerji seviyeleri tüm akseptörler arasında en sık olanıdır ve güneş hücrelerinin verimliliğini artırmaya yardımcı olur (Khemiri vd., 2020; Schorr vd., 2020; Sahu vd., 2021). Bu, önceki bölümlerde belirtildiği gibi Cu-fakir ve Zn açısından zengin stokiometrik olmayan CZTS ile yüksek hücre verimlerinin elde edilmesi gerçeğiyle doğrulanır.

Şekil 59'da farklı alttaş sıcaklıklarında çöktürülen CZTS-400, CZTS-450 ve CZTS-500 ince filmlerine ait I-V karakteristikleri verilmektedir. I-V karakteristikleri incelendiğinde, ince filmlerin akım değerlerinin uygulanan gerilim ile lineer olarak değiştiği görülmektedir. Ayrıca, alttaş sıcaklığının artışı, ince filmlerden geçen akım miktarının nispeten azaldığını göstermektedir.

Şekil 59 ile verilen I-V grafiklerinin eğimlerinden yola çıkılarak öz direnç (ρ) değerleri eşitlik 3.37 yardımı ile hesaplanmıştır. Filmlerin elektriksel öz direnç değerleri 400 °C, 450 °C ve 500 °C'de çöktürülen ince filmler için sırasıyla $2.93 \times 10^1 \Omega cm$, $6.05 \times 10^1 \Omega cm$ ve $8.01 \times 10^1 \Omega cm$ olarak tespit edilmiştir. Şekil 60, artan alttaş sıcaklığı ile öz direnç değerlerinin değişim grafiğini göstermektedir.



Şekil 59. CZTS ince filmlerine ait I-V eğrileri.



Şekil 60. CZTS ince filmlerine ait elektriksel özdirenç değişim grafikleri.

Bu çalışmada ulaşılan elektriksel özdirenç değerlerinin literatürdeki çalışmalarla uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Khalate vd., 2017; Bouzida vd., 2022). Diğer yandan, Raman analizlerinden de gösterildiği gibi, CZTS ince filmlerinde artan alttaş sıcaklığı ile ikincil fazların etkinliği azalmıştır. Bununla birlikte, artan alttaş sıcaklığı ile ince filmlerin elektriksel özdirençin azalması beklenirken, beklenilenin aksine özdirençin nispeten arttığı görülmektedir. Yarıiletken malzemelerdeki elektriksel özdirenç serbest taşıyıcı konsantrasyonuna ve taşıyıcı mobilitesine bağlıdır. Bu açıdan bakıldığında, artan alttaş sıcaklığı ile kristalit büyüklüğündeki gözlenen hafif genişleme, özdirençteki artışın mobilite ile ilişkili olmaktan ziyade, taşıyıcı konsantrasyonu ile ilişkili olabilir. Bilindiği gibi kristalit büyüklüğündeki genişleme saçılma merkezi görevi gören kristalit (tane) sınırlarının azalması anlamına gelmektedir. Bu nedenle, elektrik özdirençindeki artışın nedeni, artan alttaş sıcaklığı ile taşıyıcı konsantrasyonundaki olası azalmadan kaynaklanıyor olabilir.

Taşıyıcı konsantrasyonundaki olası düşüş, akseptör olarak görev yapan ve valans bandına yakın enerji seviyesine sahip olan V_{Cu} kusurlarının azalması ile ilgili olabilir. Bu nedenle, diğerleri arasında en yüksek elektriksel özdirenç değerine sahip olan CZTS-500 ince filmi, daha yüksek miktarda $Cu/(Zn+Sn)$ oranına sahiptir ve bu da akseptör olarak hareket eden V_{Cu} kusurlarının sayısının azaldığı anlamına gelebilir (Sahu vd., 2021). Böylelikle serbest taşıyıcı konsantrasyonunun azalmasına ve elektriksel özdirenç değerlerinde bir artışa neden olmuş olabilir. Tablo 12’de özdirenç değerlerinin hesaplanmasında kullanılan bazı geometrik parametreler ile ince filmlere ait elektriksel özdirenç ve elektriksel iletkenlik değerleri verilmektedir.

Tablo 12

CZTS ince filmlerinin yüzeylerine yapılan metal kontakların uzunlukları (l), kontaklar arası mesafeleri (L) ve CZTS ince filmlerinin elektriksel özdirenç (ρ) ve elektriksel iletkenlik (σ) değerleri

Malzeme	Kontakt Uzunluğu (cm)	Kontaklar Arası Mesafe (cm)	Elektriksel Özdirenç ($\times 10^1 \Omega \text{cm}$)	Elektriksel İletkenlik ($\times 10^{-2} (\Omega \text{cm})^{-1}$)
CZTS-400	1.07	0.1	2.93	3.41
CZTS-450	1.08	0.1	6.05	1.65
CZTS-500	0.90	0.1	8.01	1.25

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

Günlük hayatımızda, günün başlangıcından bitimine kadar neredeyse her anında enerji kullanımı söz konusudur. Ayrıca, tüm modern toplumların işlevselliği enerjiye erişebilirliğe dayanmaktadır. Sanayi, ulaşım, dijital yönetim ve küresel iletişim gibi gereksinimler yeterli bir enerji kaynağı olmadan düşünülemez. Bununla birlikte, iklim değişikliğinin olumsuz etkilerinden kaçınmak ve giderek daha fazla enerjiye bağımlı hale gelen toplumun ihtiyaçlarını karşılamaya devam etmek önemli bir gerekliliktir. Bu noktada, dünyanın enerji talebinin fosil enerji kaynaklarından karşılanması hem çevreye verdiği zarar hem de tükenebilir olması nedeniyle alternatif enerji kaynaklarına olan ilgiyi ve bilimsel araştırmaların önemini arttırmaktadır. Bu yüzden küresel ölçekte enerji ihtiyacını karşılamak için düşük maliyetli, sürdürülebilir ve çevre dostu enerji kaynakları aramak esastır. Bu noktada, fotovoltaik güneş hücreleri en umut verici çevre dostu enerji kaynağı olarak dikkat çekmekte olup araştırmaların odağındadır.

Bu çalışmada, fotovoltaik güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak kullanılan CZTS ince filmleri vakum gerektirmeyen düşük maliyetli çöktürme tekniği ile kükürtleme, aşındırma gibi ikincil işlem gerektirmeden elde edilmesi esas alınmıştır. Ayrıca, CZTS bileşiğinin doğada bol bulunabilir ve zehirli olmayan elementler içermesiyle çevre dostu olması ve umut veren aygıt performansına sahip olması dikkat çekmiştir. Bu nedenle, CZTS malzemesinin fiziksel özellikleri hakkında daha ayrıntılı ve tanımlayıcı bilgilerin elde edilmesi, CIGS ince filminden sonra gelecek vaat eden bir fotovoltaik malzeme olarak ticarileşmesinin önünü açacaktır.

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada doğada bolca bulunan elementler içeren CZTS ince filmler düşük maliyetli ve geniş alanlara kaplama olanağı sağlayan ultrasonik spreysel piroliz tekniği ile farklı alttaş sıcaklıklarında mikroskop cam alttaşlar üzerine çöktürülmüştür. Yüksek verimlilikli güneş hücreleri için önerilen Cu-fakir ve Zn-zengin stokiometrik olmayan CZTS ince filmleri elde etmek için Cu, Zn, Sn ve S kaynaklarının konsantrasyonları sırasıyla 1.8: 1.2: 1.2: 10 olarak seçilmiştir. Kalay ve kükürt kaynağının stokiometrik orandan

yüksek seçilmesinin sebebi ise yüksek alttaş sıcaklıklarında uçucu özellikler taşımaları nedeniyle olası kayıpları telafi etmeye çalışmaktır. CZTS ince filmlerinin fiziksel özellikleri üzerinde önemli etkiye sahip olan alttaş sıcaklığının etkisini araştırmak ve optimize etmek için ısıtıcı plakanın sıcaklığı 350 °C, 400 °C, 450 °C ve 500 °C olarak ayarlanmıştır. İnce filmlerin fiziksel özellikleri üzerinde önemli etkiye sahip diğer büyütme parametreleri olan püskürtme süresi, çözelti derişimi, çözelti akış hızı, taşıyıcı gaz cinsi, taşıyıcı gaz basıncı ve püskürtme başlığı ile alttaşlar arasındaki uzaklık gibi deneysel parametreler tüm ince filmlerin çöktürülmesi sırasında sabit tutulmuştur. Böylelikle, yüksek verimlilikli güneş hücre uygulamaları için önerilen uygun deneysel parametreler (özellikle Cu-fakir ve Zn-zengin yapılar için) başarı ile optimize edilmiştir.

CZTS ince filmlerin yapısal özellikleri x-ışını kırınım difraktometresi ile alınan kırınım desenleri aracılığıyla incelenmiştir. XRD desenlerinde görülen kırınım pikleri, tetragonal kesterit fazında kristalize olan polikristal CZTS ince filmlerin oluşumunu işaret etmiştir. Ayrıca, XRD desenlerinde KS-CZTS fazına ait pik konumları dışında CuS, Cu_{2-x}S, SnS, SnS₂ ve Sn₂S₃ gibi olası ikincil fazlara ait kırınım pikine rastlanmamıştır. Bununla birlikte, XRD desenlerinde görülen üç pikin ayrı ayrı yapılanma katsayıları hesaplanmış ve tüm ince filmlerde yapılanma katsayısı birden daha büyük olan (112) kristal düzleminde büyümenin baskın olduğu tespit edilmiştir. CZTS ince filmlerinin a ve c örgü parametrelerinin referans değerlerine oldukça yakın olduğu ve artan alttaş sıcaklığı ile nispeten azalış eğiliminde oldukları görülmüştür. Örgü parametrelerinin yanı sıra kristal yapının tetragonal distorsiyon parametresi olarak, birlikten sapmayı ifade eden, $c/2a$ oranı hesaplanmıştır. Stokiyometrik olmayan şartlarda çöktürülen CZTS ince filmlerinin, distorsiyon parametresinin 1'den küçük olduğu ve artan alttaş sıcaklığı ile $c/2a$ oranının 1'e yaklaştığı, diğer bir ifade ile distorsiyonunun azaldığı görülmüştür. Bununla birlikte, tüm ince filmlerin yarı pik genişliği değerleri artan alttaş sıcaklığı ile azalış eğilimi sergilemiş ve bu durum kristalit büyüklüğünde artan bir eğilimi işaret etmiştir. Ayrıca, örgü-geriniminin yarı pik genişliğinde genişlemeye yol açtığı bilindiğinden hem kristalit büyüklüğünün hem de örgü-gerinimin kırınım pikinin genişlemesine bağımsız olarak katkıda bulunduğu varsayılarak W-H metodu ile çöktürülen ince filmlerin kristalit büyüklükleri hesaplanmış ve Scherrer formülünden elde edilen değerlerle iyi bir uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Ayrıca örgü-gerinim değerlerinin azalması kristal oluşumlarının iyileştiği görüşünü desteklemektedir. Ek olarak, ince filmlerde çekme gerinim tipinin mevcut olduğu tespit

edilmiştir. İnce filmlerin çekme gerinimindeki küçük farklılıkların ise stokiyometrik olmayan bileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir. XRD analizleri kapsamında yapılan bu değerlendirmeler çerçevesinde, CZTS ince filmlerinin yapısal özelliklerinin altta sıcaklık değişimi ile ilişkili olduğu ve artan altta sıcaklığının kristalleşmeyi iyileştirdiği söylenebilir.

CZTS ince filmlerinin yapısını detaylı araştırmak ve özellikle ikincil fazları tanımlayabilmek için XRD tekniğini tamamlayıcı bir teknik olan Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Alınan Raman spektrumlarına Lorentzyen eğrilerinin yerleştirilmesi ile analizler gerçekleştirilmiştir. Raman spektrumlarında olası CZTS fazları ve farklı şiddetlerdeki ikincil fazlar ile uyumlu 14 Raman titreşim modu tanımlanmıştır. Titreşim modları birbirleriyle benzer ilişki içerisinde olmasına karşın CZTS polifomları, ikili/üçlü fazların varlığı gibi yapısal homojensizlikler ve örgü parametrelerindeki küçük farklılıklar nedeniyle filmlerde aynı titreşim moduna ait piklerde yaklaşık $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 'lik kaymalar gözlenmiştir. Ayrıca CZTS yapısının düzenli-kesterit fazının, Cu/Zn katyon düzensizliğinden kaynaklı düzensiz-kesterit fazı ile birlikte kristalleştiği tespit edilmiştir. KS-CZTS ince filmlerinin düzensizliği, malzemenin daha düşük kristal kalitesine yol açan çok sayıda kusurdan veya kristal örgüsünün yeni bir simetrisine yol açan katyonların yeniden düzenlenmesinden kaynaklanabilmektedir. Raman analizleri, elde edilen KS-CZTS yapısının hem Cu/Zn katyon düzensizliğinin neden olduğu DS-KS fazını hem de eksik bir KS-CZTS oluşumunu işaret eden $\text{Cu}_2\text{SnS}_3/\text{ZnS}$ ikincil fazlarını içerdiğini göstermiştir. Diğer yandan ince filmlerin stokiyometrilere bağlı element oranlarının düzen-düzensizlik geçişleri ve faz kararlılığı ile doğrudan ilişkili olduğu ve bu nedenle, stokiyometrik olmayan orana sahip ince filmlerde aynı anda düzenli/düzensiz KS, ST ve diğer polifomların varlığına yol açtığı görülmüştür. Ayrıca, CZTS ince filmlerinin kristalite seviyesini araştırmak için en şiddetli Raman modunun yarı pik genişliğindeki değişim incelenmiş ve artan altta sıcaklığı ile yarı pik genişliğinin azalış eğilimi göstermesi, CZTS ince filmlerinin kristalleşmesinin arttığını göstermiştir. Bu sonucun XRD analizleri ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, KS-CZTS yapısında Cu/Zn katyon düzensizliği ve ikincil fazların düzensizlik seviyeleri nicelleştirilmiştir. Bu bağlamda katyon düzensizliği seviyesinin artan altta sıcaklığı ile azalması daha yüksek sıcaklıklarda çöktürülen ince filmler için düzenli-KS miktarının arttığını işaret etmektedir. İkincil fazlardan tespit edilen olası CTS polifomlarının ve ZnS fazlarının düzensizlik seviyeleri ise artan altta sıcaklığı ile azalma eğilimi içinde oldukları ve bu fazların artan altta sıcaklığı ile KS-CZTS yapısının

oluşumuna katıldıkları düşünülmüştür. Bu bağlamda, düzensizlik seviyelerindeki azalma, daha az miktarda ikincil faz içeriğine bağlandığı için çöktürülen tüm filmler içerisinde 500 °C alttaş sıcaklığında çöktürülen ince filmin daha düşük ikincil faz içeriğine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

CZTS bileşimini oluşturan elementlerin etkileşim ve oksidasyon durumlarını araştırmak için XPS analizi gerçekleştirilmiştir. Tüm ince filmlerin XPS spektrumları incelendiğinde beklenildiği üzere bakır (Cu), çinko (Zn), kalay (Sn), kükürt (S), oksijen (O) ve karbon (C) atomlarına rastlanmıştır. Yüksek çözünürlüklü C 1s spektrumlarında yüzeydeki kirliliklerden kaynaklı olduğu düşünülen C-O-C bağları ile O-C=O bağlarını temsil eden pikler saptanmıştır. Bu bağlardan, O-C=O bağlarının şiddeti alttaş sıcaklığının artması ile azalırken C-O-C bağlarının şiddetinin ise değişkenlik göstererek CZTS-400 ince filmde en yüksek şiddete sahip olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, ince filmleri oluşturan tüm elementlere ait yüksek çözünürlüklü spektrumlarına Gauss ters evrişim piklerinin yerleştirilmesi ile ilgili elementlerin bağlanma ve pik ayrılma enerjileri tespit edilmiştir. Bu bağlamda, CZTS bileşimini oluşturan elementlerin, bu değerlerinin literatürde bildirilen değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca farklı CZTS ince filmlerinin aynı elementlerinin bağlanma enerjileri, kimyasal kaymaların ihmal edilebilir olması ya da herhangi bir kayma olmamasından dolayı faz değişikliğinin de olmadığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, Raman analizlerinde yapısal homojensizliklerin tespit edilmesine karşın XPS analizinde faz değişikliğine rastlanmaması, aslında XPS tekniğinde koparılan fotoelektronların yüzeye oldukça yakın bölgelerden (0.5-5 nm) kaynaklandığı için olabileceğini düşündürmektedir.–Dolayısıyla, XPS tekniğinin yüzeye duyarlı bir analiz olması nedeniyle CZTS ince filmlerinin bulk yapısından ziyade yüzeyinde herhangi ikincil bir faza rastlanmadığı anlamı taşıdığı söylenebilir. Bu değerlendirmeler çerçevesinde XPS analizleri, CZTS bileşimini oluşturan elementlerin oksidasyon durumlarının, Cu_2ZnSnS_4 yapısı ile uyumlu olduklarını göstermiş ve CZTS fazının oluşumunu doğrulamıştır.

EDS analizi ile filmleri oluşturan elementlerin katyon oranları belirlenmiş ve stokiyo metrikleri araştırılmıştır. EDS spektrumlarından alınan veriler çerçevesinde, artan alttaş sıcaklığı ile $Cu/(Zn+Sn)$ oranının sırasıyla 0.73, 0.77, 0.76, 0.79 olduğu ve Zn/Sn oranının sırasıyla 0.99, 1.09, 1.02, 1.10 olduğu tespit edilmiştir. Bu doğrultuda, yüksek performanslı güneş hücreleri için Cu-fakir ve Zn açısından zengin yapıları elde etmede

CZTS-400 ve CZTS-500 ince filmlerinin elementel bileşimlerinin uyumlu olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, CZTS-350 ve CZTS-450 ince filmlerinin ise Cu-fakir olarak elde edilmesine karşın Zn açısından zengin stokiyometriye sahip olmadıkları için stokiyometrik çerçevede güneş hücresi uygulamaları için uygun olmayabileceği söylenebilir. Ayrıca stokiyometrik olmayan CZTS filmlerinin stokiyometri-dışı türleri ve nokta kusur atamaları stokiyometri-dışı model çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Katyon oranı grafiğine göre CZTS-350 ve CZTS-450 ince filmlerinin L-türü (Cu-fakir, Zn/Sn=1), CZTS-400 ve CZTS-500 ince filmlerinin ise A-türü (Cu-fakir, Zn-zengin) çizgi bölgelerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, stokiyometri-dışı model çerçevesinde CZTS-400 ve CZTS-500 için Zn_{Cu} ters yerleşim ve V_{Cu} boşluk kusurlarının daha baskın olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde, CZTS-350 ve CZTS-450 için Sn_{Cu} ters yerleşim, Zn_{Cu} ters yerleşim ve V_{Cu} boşluk kusurları diğer nokta kusurlarına göre daha yaygın olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, CZTS ince filmlerde yaygın olarak $[V_{Cu}^- + Zn_{Cu}^+]$ ve $[Cu_{Zn}^- + Zn_{Cu}^+]$ komplekslerinin mevcut olduğu düşünülmektedir. Burada, literatür ile kıyaslanarak, $[V_{Cu}^- + Zn_{Cu}^+]$ komplekslerinin Cu-Zn ters yerleşim kusurlarının rastgele dağılımını kısıtladığı ve CZTS yapısında uzun menzilli düzeni arttırdığı sonucuna varılmıştır. Çöktürülen ince filmlerin, altaş sıcaklığındaki artış ile stokiyometrik bileşime nispeten yaklaştığı söylenebilir ve bu durumun ince filmlerin kusur konsantrasyonunda azalışa yol açtığını düşündürmektedir. Diğer yandan, tüm filmler için S/M oranı birden küçük bulunmuştur. Bu, tuzaklar veya rekombinasyon merkezleri olarak hareket eden ve derin donör seviyesi oluşturan V_s boşluklarının meydana gelmiş olabileceğini düşündürmektedir. EDS analizleri ile stokiyometri-dışı model çerçevesinde en yüksek verimli güneş hücrelerinin A-tipi bileşim çizgisi çevresi ile B- ve L- türleri arasında elde edildiği çıkarımı birleştirildiğinde diğer çöktürülen filmlere kıyasla 500 °C altaş sıcaklığında çöktürülen ince filmin yüksek verimlilikli güneş hücreleri için optimum özelliklere sahip olduğu düşünülmektedir.

Morfolojik özellikleri araştırmak için CZTS ince filmlerine ait SEM görüntüleri ile yüzey özellikleri incelenmiştir. Burada, en düşük altaş sıcaklığında çöktürülen CZTS-350 ince filmine ait SEM görüntüsünden yüzey tutunması zayıf ve bazı çatlaklar ile boşluklar oluştuğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, altaş sıcaklığının artmasıyla yüzey tutunmasının iyileştiği ve filmlerin yüzeylerinin çatlak oluşumu olmadan hemen hemen homojen bir şekilde oluştuğu görülmüştür. Ayrıca, film kalınlıklarının belirlenmesi için alınan kesit

görüntülerinden faydalanılmıştır. CZTS-350 ince filmlerinin düzensiz morfolojisi, diğer bir ifadeyle, zayıf yüzey tutunması ve kayda değer boşluk oluşumları, bu filmin kalınlığının belirlenmesini engellemiştir. Bununla yanı sıra, CZTS-400, CZTS-450 ve CZTS-500 ince filmlerinin ortalama kalınlıkları sırasıyla 1368 nm, 2418 nm ve 2669 nm olarak tespit edilmiş; film yüzeyleri boyunca boşluk oluşmadığı ve neredeyse homojen morfolojilere sahip oldukları gözlemlenmiştir.

SEM görüntülerinin yanı sıra ince filmlerin morfolojik özellikleri AFM görüntüleri ile desteklenmiştir. Artan alttaş sıcaklığı ile CZTS-350, CZTS-400, CZTS-450 ve CZTS-500 ince filmlerinin ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri sırasıyla 353 nm, 76 nm, 94 nm ve 59 nm olarak belirlenmiştir. CZTS-350 ince filmlerinin yüzey morfolojilerindeki bozulma AFM görüntülerinde de görülmüştür. CZTS-350 ince filminin yüksek pürüzlülüğünün, zayıf yüzey tutunmasına bağlı deformasyonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. 400 °C ve üzerindeki alttaş sıcaklıklarında çöktürülen ince filmlerin ortalama pürüzlülük değerlerinde göze çarpan bir değişim olduğu ve 100 nm değerinin altında pürüzlülük değerlerine sahip CZTS ince filmlerinin USP tekniği ile elde edilebileceği gösterilmiştir.

Optik analizler çerçevesinde, geçirgenlik spektrumları incelendiğinde, ince filmlerin 900-1400 nm dalgaboyu aralığında ~%40 ortalama geçirgenliğe sahip olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, optik geçirgenlik artan alttaş sıcaklığı ile azalış eğilim göstermiştir ve bu değişimin temelde filmlerin kalınlığı ile ilgilidir. İnce filmlerin soğurma katsayısı spektrumları incelendiğinde ise tüm filmler için ~400-800 nm aralığında 10^4 cm^{-1} değerinden yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca, CZTS-400 ($E_g=1.89 \text{ eV}$) ve CZTS-450 ($E_g=1.61 \text{ eV}$) ince filmlerinin kuantum hapsi etkisi nedeniyle daha yüksek dalgaboyu değerlerine kaydığı görülmüştür. Ancak, CZTS-500 ince filmleri için kuantum hapsi etkisinin ortadan kalktığı ve tek eklemlili güneş hücresi için ideal optik bant aralığı değerine (~1.4 eV) sahip olduğu görülmüştür. Bununla birlikte ince filmlerin, bant kenarı sarkmalarının bir ölçüsü olan Urbach enerji değerlerinin 438-200 meV aralığında artan alttaş sıcaklığı ile azaldığı ve bu azalış eğiliminin Cu/Zn katyon düzensizliğinin azalması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Elektriksel analizler neticesinde çöktürülen tüm ince filmlerin p-tipi elektriksel iletkenlik gösterdiği belirlenmiştir. 400°C, 450°C ve 500°C alttaş sıcaklıklarında çöktürülen

ince filmlerin elektriksel özdirenç değerleri ise sırasıyla $2.93 \times 10^1 \Omega \text{cm}$, $6.05 \times 10^1 \Omega \text{cm}$ ve $8.01 \times 10^1 \Omega \text{cm}$ olarak hesaplanmıştır. Artan alttaş sıcaklığının ince filmlerin elektriksel özdirencini azaltmasını beklememize rağmen, beklenenin aksine özdirenci hafifçe arttırdığı tespit edilmiştir. Elektrik özdirencindeki artışın nedeni, artan alttaş sıcaklığı ile taşıyıcı konsantrasyonundaki olası azalmadan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Bu düşüş, akseptör olarak görev yapan ve valans bandına yakın enerji seviyesine sahip olan V_{Cu} kusurlarının azalması ile ilgili olabilir. Bu nedenle, diğerleri arasında en yüksek elektriksel özdirenç değerine sahip olan CZTS-500 ince filmi, daha yüksek miktarda $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ oranına sahiptir ve bu da akseptör olarak hareket eden V_{Cu} kusurlarının sayısının azaldığı anlamına gelebilir. Böylelikle serbest taşıyıcı konsantrasyonunun azalmasına ve elektriksel özdirenç değerlerinde bir artışa neden olmuş olabilir.

Bu veriler çerçevesinde, çöktürülen stokiometrik olmayan CZTS ince filmlerinde Cu/Zn kation düzensizliği ve ikincil faz miktarının alttaş sıcaklığına bağlı olduğu görülmüştür. Çöktürülen diğer filmler ile kıyaslandığında, CZTS-500 kodlu ince filminin ikincil işlemlere gerek kalmadan daha iyi KS-CZTS elde etmek için optimum fiziksel özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Diğer bir ifadeyle, CZTS-500 ince filminin diğer filmlere kıyasla yapısal özelliklerinin daha iyi bir kesterit kristalleşme seviyesine, Cu-fakir ve Zn-zengin olması bakımından optimum bir bileşime, kabul edilebilir bir morfolojiye, güneş spektrumu ile uyumlu 1.42 eV'lik bir optik bant aralığı ve makul elektriksel özdirenci ile optimum fiziksel özelliklere sahip olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca, CZTS ince filmleri USP tekniği kullanılarak tek-aşamalı süreç ile (kükürtleme, aşındırma vs. uygulanmaksızın) cam alttaşlar üzerine başarı ile çöktürülmüştür.

5.1. Öneriler

Bu çalışmanın motivasyonu ikincil işlem gerektirmeden güneş hücresi uygulamaları için optimum fiziksel özelliklere sahip CZTS ince filmlerinin düşük maliyetli ve kimyasal çözelti esaslı bir teknik ile üretilmesi olarak ifade edilmiştir.

Literatürde yer alan çalışmalardan bilindiği üzere ikincil işlem uygulamaları gerek fiziksel teknikler gerekse kimyasal tekniklerle elde edilmiş bütün CZTS ince filmlerine uygulanmaktadır. Bu çalışmada da her ne kadar CZTS-500 ince filmlerinin, diğer filmlere

kıyasla optimum özellik sergilese bile yine de ikincil işlem uygulamasının, sahip olduğu bu özellikleri daha da iyileştirip iyileştiremeyeceği önemli bir araştırma sorusu olacaktır. Bu doğrultuda farklı kimyasallar ile ikincil fazların uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar, farklı ortamlarda ısıl işlem uygulanması, kükürtleme işleminin gerçekleştirilmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilebilir.

Diğer yandan bu çalışmada fiziksel özellikleri optimize edilen CZTS ince filmler, farklı alttaşlar üzerine (örneğin n-Si) çöktürülerek oluşturulacak aygıt performansları incelenebilir.

Ayrıca superstrate veya substrate mimaride bir güneş hücresine uygulanarak fotovoltaik performansları analiz edilebilir.

Bu tez çalışması neticesinde elde edilen bulguların, yukarıda bahsedilen çalışmalar için iyi bir referans oluşturabileceğini söyleyebiliriz.

KAYNAKÇA

- Abou-Ras, D., Kirchartz, T. ve Rau, U. (2016). *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells* (Second Edit.). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.: Weinheim, Germany.
- Adachi, S. (2015). *Earth-Abundant Materials for Solar Cells: Cu₂-II-IV-VI₄ Semiconductors* (First Edit.). John Wiley & Sons, Ltd.: United Kingdom.
- Akyüz, İ. (2005). CdO filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine Al katkılama ve tavlama işlemlerinin etkileri. Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Arul, N. S., Yun, D. Y., Lee, D. U. ve Kim, T. W. (2013). Strong quantum confinement effects in kesterite Cu₂ZnSnS₄ nanospheres for organic optoelectronic cells. *Nanoscale*, 5(23), 11940–11943. doi:10.1039/c3nr03892k.
- Askeland, D. R., Fulay, P. P. ve Wright, W. J. (2011). *The Science and Engineering of Materials* (Sixth Edit.). Cengage Learning: Stamford, USA.
- Avvaru, B., Patil, M. N., Gogate, P. R. ve Pandit, A. B. (2006). Ultrasonic atomization: Effect of liquid phase properties. *Ultrasonics*, 44(2), 146–158. doi:10.1016/j.ultras.2005.09.003.
- Aydoğan, Ş. (2014). *Katıhal Fiziği* (İkinci Baskı). Nobel Akademik Yayıncılık: Ankara.
- Aydoğan, Ş. (2015). *Katıhal Elektroniği* (Birinci Baskı). Nobel Akademik Yayıncılık: Ankara.
- Babichuk, I. S., Semenenko, M. O., Golovynskyi, S., Caballero, R., Datsenko, O. I., Babichuk, I. V., ... Leon, M. (2019). Control of secondary phases and disorder degree in Cu₂ZnSnS₄ films by sulfurization at varied subatmospheric pressures. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 200(February), 109915. doi:10.1016/j.solmat.2019.109915.
- Berg, D. M., Arasimowicz, M., Djemour, R., Gütay, L., Siebentritt, S., Schorr, S., ... Dale, P. J. (2014). Discrimination and detection limits of secondary phases in Cu₂ZnSnS₄ using X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Thin Solid Films*, 569(C), 113–123. doi:10.1016/j.tsf.2014.08.028.
- Berg, D. M., Djemour, R., Gütay, L., Siebentritt, S., Dale, P. J., Berg, D. M., ... Pe, A. (2012). Raman analysis of monoclinic Cu₂SnS₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 100(May), 192103. doi:10.1063/1.4712623.
- Bhosale, S. M., Suryawanshi, M. P., Kim, J. H. ve Moholkar, A. V. (2015). Influence of

- copper concentration on sprayed CZTS thin films deposited at high temperature. *Ceramics International*, 41(7), 8299–8304. doi:10.1016/j.ceramint.2015.02.124.
- Bilgin, V. (2003). ZnO filmlerinin elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri üzerine kalay katkısının etkisi. Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Bosson, C. J., Birch, M. T., Halliday, D. P., Knight, K. S., Gibbs, A. S. ve Hatton, P. D. (2017). Cation disorder and phase transitions in the structurally complex solar cell material $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(32), 16672–16680. doi:10.1039/c7ta03603e.
- Bosson, C. J., Birch, M. T., Halliday, D. P., Tang, C. C., Kleppe, A. K. ve Hatton, P. D. (2017). Polymorphism in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and new off-stoichiometric crystal structure types. *Chemistry of Materials*, 29(22), 9829–9839. doi:10.1021/acs.chemmater.7b04010.
- Bosson, C. J. (2018). Understanding $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a photovoltaic absorber for the future of solar electricity. Ph.D. thesis, Durham University, Durham, United Kingdom.
- Bouzida, S., Battas, M., Benamar, E. B., Schmerber, G., Dinia, A., Abd-Lefdil, M. ve Regragui, M. (2022). Effect of volume of the solution and sulfurization on properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films fabricated by spray assisted chemical vapour deposition method. *Materials Research Innovations*, 26(3), 127–133. doi:10.1080/14328917.2021.1904627.
- Caballero, R., Garcia-Llamas, E., Merino, J. M., León, M., Babichuk, I., Dzhagan, V., ... Valakh, M. (2014). Non-stoichiometry effect and disorder in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films obtained by flash evaporation: Raman scattering investigation. *Acta Materialia*, 65, 412–417. doi:10.1016/j.actamat.2013.11.010.
- Calderón, C., Gordillo, G., Becerra, R. ve Bartolo-Pérez, P. (2015). XPS analysis and characterization of thin films $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ grown using a novel solution based route. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 492–498. doi:10.1016/j.mssp.2015.05.064.
- Chen, S., Gong, X. G., Walsh, A. ve Wei, S. (2009). Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights. *Applied Physics Letters*, 94(4), 041903. doi:10.1063/1.3074499.
- Chen, S., Gong, X. G., Walsh, A. ve Wei, S. H. (2010a). Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Applied Physics Letters*, 96(2), 4–7. doi:10.1063/1.3275796.

- Chen, S., Yang, J. H., Gong, X. G., Walsh, A. ve Wei, S. H. (2010b). Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 81(24), 35–37. doi:10.1103/PhysRevB.81.245204.
- Chen, S., Walsh, A., Gong, X. G. ve Wei, S. H. (2013). Classification of lattice defects in the kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ earth-abundant solar cell absorbers. *Advanced Materials*, 25(11), 1522–1539. doi:10.1002/adma.201203146.
- Chen, S., Wang, L. W., Walsh, A., Gong, X. G. ve Wei, S. H. (2012). Abundance of $\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}$ and $2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}$ defect clusters in kesterite solar cells. *Applied Physics Letters*, 101(22), 1–5. doi:10.1063/1.4768215.
- Chino, K., Koike, J., Eguchi, S., Araki, H., Nakamura, R., Jimbo, K. ve Katagiri, H. (2012). Preparation of Cu_2SnS_3 Thin Films by Sulfurization of Cu/Sn Stacked Precursors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51(10 PART 2), 10NC35. doi:10.1143/JJAP.51.10NC35.
- Chopra, K. L., Paulson, P. D. ve Dutta, V. (2004). Thin-film solar cells: An overview. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12(2–3), 69–92. doi:10.1002/pip.541.
- Choudhari, N. J., George, S. D. ve Raviprakash, Y. (2022). Influence of sulfurization time and Cu-ZnS-Sn stack order on the properties of thermally evaporated CZTS thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(8), 5341–5350. doi:10.1007/s10854-022-07729-5.
- Choudhari, N. J., Raviprakash, Y., Bellarmine, F., Ramachandra Rao, M. S. ve Pinto, R. (2020). Investigation on the sulfurization temperature dependent phase and defect formation of sequentially evaporated Cu-rich CZTS thin films. *Solar Energy*, 201(December 2019), 348–361. doi:10.1016/j.solener.2020.03.007.
- Chung, T. Y., Wang, C. H., Chang, K. J., Chen, S. Y., Hsieh, H. H., Huang, C. P. ve Arthur Cheng, C. H. (2014). Evaluation of the spatial distribution of series and shunt resistance of a solar cell using dark lock-in thermography. *Journal of Applied Physics*, 115(3). doi:10.1063/1.4862297.
- Colinge, J.-P. ve Colinge, C. A. (2002). *Physics of Semiconductor Devices* (First Edit.). Kluwer Academic Publishers: New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow.
- Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.: Boston.

- Dharmadasa, I. M. (2018). *Advances in: Thin-Film Solar Cells* (Second Edi.). Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.: Singapore.
- Dikici, M. (2013). *Katıhal Fiziği* (Üçüncü Baskı). Seçkin Yayıncılık: Ankara.
- Dimitrievska, M., Fairbrother, A., Fontané, X., Jawhari, T., Izquierdo-Roca, V., Saucedo, E. ve Pérez-Rodríguez, A. (2014a). Multiwavelength excitation Raman scattering study of polycrystalline kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Applied Physics Letters*, *104*(2), 021901. doi:10.1063/1.4861593.
- Dimitrievska, M., Fairbrother, A., Pérez-Rodríguez, A., Saucedo, E. ve Izquierdo-Roca, V. (2014b). Raman scattering crystalline assessment of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films for sustainable photovoltaic technologies: Phonon confinement model. *Acta Materialia*, *70*, 272–280. doi:10.1016/j.actamat.2014.02.035.
- Dimitrievska, Mirjana, Fairbrother, A., Saucedo, E., Pérez-Rodríguez, A. ve Izquierdo-Roca, V. (2016). Secondary phase and Cu substitutional defect dynamics in kesterite solar cells: Impact on optoelectronic properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *149*, 304–309. doi:10.1016/j.solmat.2016.01.029.
- Dimitrievska, Mirjana, Boero, F., Litvinchuk, A. P., Delsante, S., Borzone, G., Perez-Rodriguez, A. ve Izquierdo-Roca, V. (2017). Structural Polymorphism in “Kesterite” $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: Raman Spectroscopy and First-Principles Calculations Analysis. *Inorganic Chemistry*, *56*(6), 3467–3474. doi:10.1021/acs.inorgchem.6b03008.
- Dumcenco, D. ve Huang, Y. S. (2013). The vibrational properties study of kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals by using polarization dependent Raman spectroscopy. *Optical Materials*, *35*(3), 419–425. doi:10.1016/j.optmat.2012.09.031.
- Egerton, R. F. (2016). *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM* (Second Edit.). Springer Nature: Switzerland. doi:10.4324/9780203645444-14.
- Elisa, L., Rios, V., Neldner, K., Gurieva, G. ve Schorr, S. (2016). Existence of off-stoichiometric single phase kesterite. *Journal of Alloys and Compounds*, *657*, 408–413. doi:10.1016/j.jallcom.2015.09.198.
- Fahrenbruch, A. L. ve Bube, R. H. (1983). *Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion*. Academic Press: New York.
- Fairbrother, A., García-Hemme, E., Izquierdo-Roca, V., Fontané, X., Pulgarín-Agudelo, F. A., Vigil-Galán, O., ... Saucedo, E. (2012). Development of a selective chemical Etch to improve the conversion efficiency of Zn-rich $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells. *Journal*

- of the American Chemical Society, 134(19), 8018–8021. doi:10.1021/ja301373e.
- Fernandes, P. A., Salomé, P. M. P. ve Da Cunha, A. F. (2011). Study of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by Raman scattering. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(28), 7600–7606. doi:10.1016/j.jallcom.2011.04.097.
- Filipovic, L., Selberherr, S., Mutinati, G. C., Brunet, E., Steinhauer, S., Köck, A., ... Schrank, F. (2013). Modeling spray pyrolysis deposition. *Lecture Notes in Engineering and Computer Science*, 2 LNECS, 987–992.
- Friedlmeier, M., Wieser, N., Walter, T., Dittrich, H., Schock, H.W. (1997). Heterojunctions based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films, in *14th European PVSEC*.
- Fontané, X., Izquierdo-Roca, V., Saucedo, E., Schorr, S., Yukhymchuk, V. O., Valakh, M. Y., ... Morante, J. R. (2012). Vibrational properties of stannite and kesterite type compounds: Raman scattering analysis of $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, 539, 190–194. doi:10.1016/j.jallcom.2012.06.042.
- Garza-Hernández, R., Lugo-Loredo, S. ve Aguirre-Tostado, F. S. (2020). The role of copper during the growth of stoichiometric $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ by successive ionic layer adsorption and reaction method. *Ceramics International*, 46(4), 5185–5192. doi:10.1016/j.ceramint.2019.10.265.
- Giraldo, S., Jehl, Z., Placidi, M., Izquierdo-Roca, V., Pérez-Rodríguez, A. ve Saucedo, E. (2019). Progress and Perspectives of Thin Film Kesterite Photovoltaic Technology: A Critical Review. *Advanced Materials*, 31(16), 1806692. doi:10.1002/adma.201806692.
- Gordillo, G., Calderón, C. ve Bartolo-Pérez, P. (2014). XPS analysis and structural and morphological characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown by sequential evaporation. *Applied Surface Science*, 305, 506–514. doi:10.1016/j.apsusc.2014.03.124.
- Gouadec, G. ve Colomban, P. (2007). Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53(1), 1–56. doi:10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.001.
- Göymen, G. ve Demirel, B. (2013). *Katı Hale Giriş*. Gazi Kitapevi: Ankara.
- Green, M. A. (1982). *Solar Cells: Operating Principles Technology and System Applications*. Prentice-Hall: United States of America. doi:10.1063/1.3060985.
- Green, M. A., Dunlop, E. D., Siefert, G., Yoshita, M., Kopidakis, N., Bothe, K. ve Hao, X.

- (2022). Solar cell efficiency tables (Version 61). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 31(1), 3–16. doi:10.1002/pip.3646.
- Green, M. A., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E. D., Levi, D. H., Hohl-Ebinger, J. ve Ho-Baillie, A. W. H. (2017). Solar cell efficiency tables (version 50). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 25(7), 668–676. doi:10.1002/pip.2909.
- Grundmann, M. (2016). *The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Nanophysics and Applications* (Third Edit.). Springer Science+Business Media: Switzerland. doi:10.1007/978-3-319-23880-7.
- Guc, M., Levchenko, S., Bodnar, I. V., Izquierdo-Roca, V., Fontane, X., Volkova, L. V., ... Pérez-Rodríguez, A. (2016). Polarized Raman scattering study of kesterite type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals. *Scientific Reports*, 6(January), 1–7. doi:10.1038/srep19414.
- Gurieva, G, Dimitrievska, M., Zander, S. ve Schorr, S. (2015). Structural characterisation of $\text{Cu}_{2.04}\text{Zn}_{0.91}\text{Sn}_{1.05}\text{S}_{2.08}\text{Se}_{1.92}$, 591(6), 588–591. doi:10.1002/pssc.201400307.
- Gurieva, Galina, Valle Rios, L. E., Franz, A., Whitfield, P. ve Schorr, S. (2018). Intrinsic point defects in off-stoichiometric $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: A neutron diffraction study. *Journal of Applied Physics*, 123(16), 161519. doi:10.1063/1.4997402.
- Hall, S. R., Szymanski, J. T. and Stewart, J.M. (1978). Kesterite, $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$, and stannite, $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$, structurally similar but distinct minerals. *Canadian Mineralogist*, 16(2), 131-137.
- Hiroi, H., Sakai, N. ve Sugimoto, H. (2011). Cd-free $5 \times 5 \text{ cm}^2$ -sized $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ submodules. *37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2719–2722. IEEE: Seattle, Washington, USA. doi:978-1-4244-9965-6/11.
- Hu, X., Song, G., Li, W., Peng, Y., Jiang, L., Xue, Y., ... Hu, J. (2013). Phase-controlled synthesis and photocatalytic properties of SnS , SnS_2 and SnS/SnS_2 heterostructure nanocrystals. *Materials Research Bulletin*, 48, 2325–2332. doi:10.1016/j.materresbull.2013.02.082.
- Ibach, H. ve Lüth, H. (2009). *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science* (Fourth Edit.). Springer Science+Business Media: Berlin Heidelberg.
- Isotta, E., Syafiq, U., Ataollahi, N., Chiappini, A., Malerba, C., Luong, S., ... Scardi, P. (2021). Thermoelectric properties of CZTS thin films: Effect of Cu-Zn disorder. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(23), 13148–13158. doi:10.1039/d1cp01327k

- Ito, K. ve Nakazawa, T. (1988). Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(11R), 2094–2097. doi:10.1143/JJAP.27.2094.
- Katagiri, H., Sasaguchi, N., Hando, S., Hoshino, S., Ohashi, J. ve Yokota, T. (1997). Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 49(1–4), 407–414. doi:10.1016/S0927-0248(97)00119-0.
- Katagiri, H., Jimbo, K., Yamada, S., Kamimura, T., Maw, W. S., Fukano, T., ... Motohiro, T. (2008). Enhanced conversion efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by using preferential etching technique. *Applied Physics Express*, 1(4), 0412011–0412012. doi:10.1143/APEX.1.041201.
- Katagiri, H., Jimbo, K., Maw, W. S., Oishi, K., Yamazaki, M., Araki, H. ve Takeuchi, A. (2009). Development of CZTS-based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 517(7), 2455–2460. doi:10.1016/j.tsf.2008.11.002.
- Kato, T., Hiroi, H., Sakai, N., Muraoka, S. ve Sugimoto, H. (2012). Characterization of front and back interfaces on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cells. *27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 2236–2239. Frankfurt, Germany. doi:10.4229/27thEUPVSEC2012-3CO.4.2.
- Khalate, S. A., Kate, R. S., Kim, J. H., Pawar, S. M. ve Deokate, R. J. (2017). Effect of deposition temperature on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films. *Superlattices and Microstructures*, 103, 335–342. doi:10.1016/j.spmi.2017.02.003.
- Khare, A., Himmetoglu, B., Johnson, M., Norris, D. J., Cococcioni, M. ve Aydil, E. S. (2012). Calculation of the lattice dynamics and Raman spectra of copper zinc tin chalcogenides and comparison to experiments. *Journal of Applied Physics*, 111(8), 083707. doi:10.1063/1.4704191.
- Khare, A., Wills, A. W., Ammerman, L. M., Norris, D. J. ve Aydil, E. S. (2011). Size control and quantum confinement in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals. *Chemical Communications*, 47(42), 11721–11723. doi:10.1039/c1cc14687d.
- Khemiri, N., Chamekh, S. ve Kanzari, M. (2020). Properties of thermally evaporated CZTS thin films and numerical simulation of earth abundant and non toxic CZTS/Zn(S,O) based solar cells. *Solar Energy*, 207, 496–502. doi:10.1016/j.solener.2020.06.114.
- Ki, W. ve Hillhouse, H. W. (2011). Earth-abundant element photovoltaics directly from soluble precursors with high yield using a non-toxic solvent. *Advanced Energy*

- Materials*, 1(5), 732–735. doi:10.1002/aenm.201100140.
- Kim, B., Choi, S. H., Zhu, X. ve Frisbie, C. D. (2011). Molecular Tunnel Junctions Based on π -Conjugated Oligoacene Thiols and Dithiols between Ag, Au, and Pt Contacts: Effect of Surface Linking Group and Metal Work Function. *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 19864–19877.
- Kim, G. Y., Jo, W., Lee, K. D., Choi, H.-S., Kim, J. Y., Shin, H.-Y., ... Han, M. (2015). Optical and surface probe investigation of secondary phases in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films grown by electrochemical deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 139, 10–18. doi:10.1016/j.solmat.2015.03.003.
- Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics* (Eighth Edit.). John Wiley & Sons: United States of America.
- Kodigala, S. R. (2014). *Thin Film Solar Cells from Earth Abundant Materials: Growth and Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ Thin Films and Their Solar Cells*. Elsevier Inc.: London, UK.
- Kumar, M., Dubey, A., Adhikari, N., Venkatesan, S. ve Qiao, Q. (2015). Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS-Se solar cells. *Energy and Environmental Science*, 8(11), 3134–3159. doi:10.1039/c5ee02153g.
- Kumari, N., Kumar, J. ve Ingole, S. (2022). Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films obtained by sulfurization under different sulfur-vapor pressures in a sealed ambient. *Solar Energy*, 231(August 2021), 484–495. doi:10.1016/j.solener.2021.11.028.
- Lafond, A., Choubrac, L., Guillot-Deudon, C., Deniard, P. ve Jobic, S. (2012). Crystal Structures of Photovoltaic Chalcogenides, an Intricate Puzzle to Solve: the Cases of CIGSe and CZTS Materials. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 638(15), 2571–2577. doi:10.1002/zaac.201200279.
- Larsen, J. K., Scragg, J. J. S., Ross, N. ve Platzer-Björkman, C. (2020). Band Tails and Cu–Zn Disorder in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cells. *ACS Applied Energy Materials*, 3(8), 7520–7526. doi:10.1021/acsaem.0c00926.
- Lee, T. D. ve Ebong, A. U. (2017). A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70(December 2016), 1286–1297. doi:10.1016/j.rser.2016.12.028.
- Leng, J., Wang, Z., Wang, J., Wu, H. H., Yan, G., Li, X., ... Guo, Z. (2019). Advances in nanostructures fabricated: Via spray pyrolysis and their applications in energy storage and conversion. *Chemical Society Reviews*, 48(11), 3015–3072.

doi:10.1039/c8cs00904j.

- Lokhande, A. C., Chalapathy, R. B. V., He, M., Jo, E., Gang, M., Pawar, S. A., ... Kim, J. H. (2016). Development of Cu_2SnS_3 (CTS) thin film solar cells by physical techniques: A status review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 153, 84–107. doi:10.1016/j.solmat.2016.04.003.
- Maeda, T., Nakamura, S. ve Wada, T. (2010). Phase stability and electronic structure of in-free photovoltaic semiconductors, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ by first-principles calculation. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1165, 137–143.
- Malerba, C., Biccari, F., Ricardo, C. L. A., Valentini, M., Chierchia, R., Müller, M., ... Mittiga, A. (2014). CZTS stoichiometry effects on the band gap energy. *Journal of Alloys and Compounds*, 582, 528–534. doi:10.1016/j.jallcom.2013.07.199.
- Malerba, C., Valentini, M. ve Mittiga, A. (2017). Cation disorder in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films: effect on solar cell performances. *Solar RRL*, 1(9), 1700101. doi:10.1002/solr.201700101.
- Martínez-Duart, J. M., Martín-Palma, R. J. ve F. Agulló-Rueda. (2006). *Nanotechnology for Microelectronics and Optoelectronics* (First Edit.). Elsevier B.V.: Great Britain.
- Mertens, K. (2019). *Photovoltaics – Fundamentals, Technology, and Practice* (Second Edit.). John Wiley & Sons Ltd.: Germany
- Mkawi, E. M., Ibrahim, K., Ali, M. K. M., Farrukh, M. A. ve Mohamed, A. S. (2014). Dependence of the properties of copper zinc tin sulfide thin films prepared by electrochemical deposition on sulfurization temperature. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25(2), 857–863. doi:10.1007/s10854-013-1657-5.
- Moholkar, A. V., Shinde, S. S., Babar, A. R., Sim, K. U., Kwon, Y. bin, Rajpure, K. Y., ... Kim, J. H. (2011). Development of CZTS thin films solar cells by pulsed laser deposition: Influence of pulse repetition rate. *Solar Energy*, 85(7), 1354–1363. doi:10.1016/j.solener.2011.03.017.
- Moholkar, A. V, Shinde, S. S., Babar, A. R., Sim, K., Kee, H., Rajpure, K. Y., ... Kim, J. H. (2011). Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown by PLD : Solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(27), 7439–7446. doi:10.1016/j.jallcom.2011.04.074.
- Mote, V., Purushotham, Y. ve Dole, B. (2012). Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 6(1), 2–9. doi:10.1186/2251-7235-6-6.

- Munce, C. G., Parker, G. K., Holt, S. A. ve Hope, G. A. (2007). A Raman spectroelectrochemical investigation of chemical bath deposited Cu_xS thin films and their modification. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 295(1–3), 152–158. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.08.045.
- Neamen, D. A. (2012). *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles* (Fourth Edit.). The McGraw-Hill Companies: New York.
- Nguyen, T. T. T., Shin, H. Y., Kim, G. Y., Kim, J. R., Jo, W., Yoon, S., ... Kim, J. Y. (2015). Raman scattering studies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films: Local distribution of the secondary phase Cu_{2-x}S and the effect of KCN etching on Cu_{2-x}S . *Journal of the Korean Physical Society*, 66(1), 117–122. doi:10.3938/jkps.66.117.
- Nilsen, W. G. (1969). Raman spectrum of cubic ZnS. *Physical Review*, 182(3), 838–850. doi:10.1103/PhysRev.182.838.
- Nitsche, R., Sargent, D. F. ve Wild, P. (1967). Crystal growth of quaternary 122464 chalcogenides by iodine vapor transport. *Journal of Crystal Growth*, 1(1), 52–53. doi:10.1016/0022-0248(67)90009-7.
- Olekseyuk, I. D., Dudchak, I. V. ve Piskach, L. V. (2004). Phase equilibria in the Cu_2S -ZnS- SnS_2 system. *Journal of Alloys and Compounds*, 368(1–2), 135–143. doi:10.1016/j.jallcom.2003.08.084.
- Olgar, M. A., Altuntepe, A., Erkan, S. ve Zan, R. (2021). Fabrication of Cu-rich CZTS thin films by two-stage process: Effect of gas flow-rate in sulfurization process. *Journal of Molecular Structure*, 1230, 129922. doi:10.1016/j.molstruc.2021.129922.
- Pal, K., Singh, P., Bhaduri, A. ve Thapa, K. B. (2019). Current challenges and future prospects for a highly efficient (>20%) kesterite CZTS solar cell: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 196(February), 138–156. doi:10.1016/j.solmat.2019.03.001.
- Pankove, J. I. (1975). *Optical process in semiconductors*. Dover Publications: New York.
- Paranthaman, M. P., Wong-Ng, W. ve Bhattacharya, R. N. (2016). *Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells*. Springer Science+Business Media: Switzerland.
- Paris, M., Choubrac, L., Lafond, A., Guillot-Deudon, C. ve Jobic, S. (2014). Solid-state NMR and Raman spectroscopy to address the local structure of defects and the tricky issue of the Cu/Zn disorder in Cu-poor, Zn-rich CZTS materials. *Inorganic Chemistry*, 53(16), 8646–8653. doi:10.1021/ic5012346.
- Paris, M., Larramona, G., Bais, P., Bourdais, S., Lafond, A., Choné, C., ... Dennler, G.

- (2015). 119 Sn MAS NMR to Assess the Cationic Disorder and the Anionic Distribution in Sulfoselenide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ Compounds Prepared from Colloidal and Ceramic Routes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(48), 26849–26857. doi:10.1021/acs.jpcc.5b08938.
- Patel, M., Mukhopadhyay, I. ve Ray, A. (2012). Structural, optical and electrical properties of spray-deposited CZTS thin films under a non-equilibrium growth condition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(44), 445103. doi:10.1088/0022-3727/45/44/445103.
- Patil, P. S. (1999). Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics*, 59(3), 185–198. doi:10.1016/S0254-0584(99)00049-8.
- Pecharsky, V. K. ve Zavalij, P. Y. (2003). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer Science+Business Media: United States of America.
- Perednis, D. (2003). Thin film deposition by spray pyrolysis and the application in solid oxide fuel cells. Ph.D. Thesis. Swiss Federal Institute of Technology Zürich, Zürich.
- Perednis, D. ve Gauckler, L. J. (2005). Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, 14(2), 103–111. doi:10.1007/s10832-005-0870-x.
- Price, L. S., Parkin, I. P., Hardy, A. M. E., Clark, R. J. H., Hibbert, T. G. ve Molloy, K. C. (1999). Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tin Sulfides (SnS , Sn_2S_3 , and SnS_2) on Glass. *Chem. Mater.*, 11, 1792–1799.
- Pu, A., Ma, F., Yan, C., Huang, J., Sun, K., Green, M. ve Hao, X. (2017). Sentaurus modelling of 6.9% $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ device based on comprehensive electrical & optical characterization. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 160(October 2016), 372–381. doi:10.1016/j.solmat.2016.10.053.
- Quennet, M., Ritscher, A., Lerch, M. ve Paulus, B. (2017). The order-disorder transition in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: A theoretical and experimental study. *Journal of Solid State Chemistry*, 250(March), 140–144. doi:10.1016/j.jssc.2017.03.018.
- Rajan, R. ve Pandit, A. B. (2001). Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomisation. *Ultrasonics*, 39(4), 235–255. doi:10.1016/S0041-624X(01)00054-3.
- Ramírez-Ceja, D., González, L. A. ve Pech-Canul, M. (2021). $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles synthesized via reaction media with glycine. *Ceramics International*, 47(4), 5071–5078. doi:10.1016/j.ceramint.2020.10.085.
- Ren, Y. (2017). Annealing of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin films: A study of secondary compounds

- and their effects on solar cells. *Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 1476*. Acta Universitatis Upsaliensis: Uppsala.
- Rey, G., Weiss, T. P., Sandler, J., Finger, A., Spindler, C., Werner, F., ... Siebentritt, S. (2016). Ordering kesterite improves solar cells: A low temperature post-deposition annealing study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 151, 131–138. doi:10.1016/j.solmat.2016.02.014.
- Romero, R., Leinen, D., Dalchiele, E. A., Ramos-Barrado, J. R. ve Martín, F. (2006). The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 515(4), 1942–1949. doi:10.1016/j.tsf.2006.07.152.
- Sahu, M., Minnam Reddy, V. R., Park, C. ve Sharma, P. (2021). Review article on the lattice defect and interface loss mechanisms in kesterite materials and their impact on solar cell performance. *Solar Energy*, 230(June), 13–58. doi:10.1016/j.solener.2021.10.005.
- Saliba, M., Matsui, T., Seo, J. Y., Domanski, K., Correa-Baena, J. P., Nazeeruddin, M. K., ... Grätzel, M. (2016). Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy and Environmental Science*, 9(6), 1989–1997. doi:10.1039/c5ee03874j.
- Sarıca, E. (2017). Fotovoltaik güneş hücrelerinde kullanılabilecek n-CdS:F ve p-PbS:Ag ince filmlerinin üretimi ve karakterizasyonu. Doktora Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale.
- Sawant, J. P., Pathan, H. M. ve Kale, R. B. (2020). Photoelectrochemical properties of spray deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photoelectrode: Enhancement in photoconversion efficiency with film thickness. *ES Energy & Environment*, 10, 73–79. <https://dx.doi.org/10.30919/esee8c933>.
- Scherrer, P. ve Debye, P. (1918). Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Klasse*, 2, 98–100.
- Schorr, S. ve Gonzalez-Aviles, G. (2009). In-situ investigation of the structural phase transition in kesterite. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 206(5), 1054–1058. doi:10.1002/pssa.200881214.
- Schorr, S. (2011). The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray

- diffraction study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6), 1482–1488. doi:10.1016/j.solmat.2011.01.002.
- Schorr, S., Gurieva, G., Guc, M., Dimitrievska, M., Pérez-Rodríguez, A., Izquierdo-Roca, V., ... Merino, J. M. (2020). Point defects, compositional fluctuations, and secondary phases in non-stoichiometric kesterites. *Journal of Physics: Energy*, 2(1), 012002. doi:10.1088/2515-7655/ab4a25.
- Schroder, D. K. (2006). *Semiconductor Material and Device Characterization* (Third Edit.). John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA. doi:10.1002/0471749095.
- Scragg, J. J. (2010). Studies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films prepared by sulfurisation of electrodeposited precursors. Ph.D. Thesis. University of Bath, United Kingdom.
- Scragg, J. J. S., Choubrac, L., Lafond, A., Ericson, T. ve Platzer-Björkman, C. (2014). A low-temperature order-disorder transition in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Applied Physics Letters*, 104(4), 041911. doi:10.1063/1.4863685.
- Scragg, J. J. S., Larsen, J. K., Kumar, M., Persson, C., Sandler, J., Siebentritt, S. ve Platzer Björkman, C. (2016). Cu-Zn disorder and band gap fluctuations in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$: Theoretical and experimental investigations. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 253(2), 247–254. doi:10.1002/pssb.201552530.
- Seboui, Z., Gassoumi, A. ve Kamoun-Turki, N. (2014). Evolution of sprayed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26, 360–366. doi:10.1016/j.mssp.2014.05.004.
- Selyshchev, O., Havryliuk, Y., Valakh, M. Y., Yukhymchuk, V. O., Raievska, O., Stroyuk, O. L., ... Zahn, D. R. T. (2020). Raman and X-ray photoemission identification of colloidal metal sulfides as potential secondary phases in nanocrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Photovoltaic Absorbers. *ACS Applied Nano Materials*, 3(6), 5706–5717. doi:10.1021/acsanm.0c00910.
- Shah, A., Torres, P., Tscharnner, R., Wyrsh, N. ve Keppner, H. (1999). Photovoltaic technology: The case for thin-film solar cells. *Science*, 285(5428), 692–698. doi:10.1126/science.285.5428.692.
- Shang, S., Wang, Y., Lindwall, G., Kelly, N. R., Anderson, T. J. ve Liu, Z. K. (2014). Cation disorder regulation by microstate configurational entropy in photovoltaic absorber materials $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(43), 24884–24889. doi:10.1021/jp508840s.
- Shin, B., Gunawan, O., Zhu, Y., Bojarczuk, N. A., Chey, S. J. ve Guha, S. (2013). Thin film

- solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21(1), 72–76. doi:10.1002/pip.1174.
- Siebentritt, S. ve Schorr, S. (2012). Kesterites-a challenging material for solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(5), 512–519. doi:10.1002/pip.2156.
- Soga, T. (2006). *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion* (First edit.). Elsevier B.V.: Amsterdam, The Netherlands.
- Solanki, C. S. (2015). *Solar Photovoltaic: Fundamentals, Technologies and Applications* (Third Edit.). PHI Learning Private Limited.: Delhi.
- Song, X., Ji, X., Li, M., Lin, W., Luo, X. ve Zhang, H. (2014). A review on development prospect of CZTS based thin film solar cells. *International Journal of Photoenergy*, 2014, 1–11. doi:10.1155/2014/613173.
- Sugimoto, H., Hiroi, H., Sakai, N., Muraoka, S. ve Katou, T. (2012). Over 8% efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ submodules with ultra-thin absorber. *38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2997–3000. IEEE: Austin, TX, USA. doi:10.1109/PVSC.2012.6318214.
- Sun, K., Yan, C., Liu, F., Huang, J., Zhou, F., Stride, J. A., ... Hao, X. (2016). Over 9% efficient kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell fabricated by using $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ buffer layer. *Advanced Energy Materials*, 6(12), 4–9. doi:10.1002/aenm.201600046.
- Suryawanshi, M. P., Agawane, G. L., Bhosale, S. M., Shin, S. W., Patil, P. S., Kim, J. H. ve Moholkar, A. V. (2013). CZTS based thin film solar cells: A status review. *Materials Technology*, 28(1–2), 98–109. doi:10.1179/1753555712Y.0000000038.
- Sze, S. M. ve Ng, K. K. (2007). *Physics of Semiconductor Devices* (Third Edit.). John Wiley & Sons.: United States of America.
- The National Renewable Energy Laboratory (NREL). (2022, 13 Aralık). Erişim adresi: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- Timmo, K., Kauk-Kuusik, M., Pilvet, M., Raadik, T., Altosaar, M., Danilson, M., ... Ernits, K. (2017). Influence of order-disorder in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ powders on the performance of monograin layer solar cells. *Thin Solid Films*, 633, 122–126. doi:10.1016/j.tsf.2016.10.017.
- Tiong, V. T. (2014). Hydrothermal synthesis and characterisation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Ph.D. Thesis. Queensland University of Technology, Australia.
- Valakh, M. Y., Kolomys, O. F., Ponomaryov, S. S., Yukhymchuk, V. O., Babichuk, I. S.,

- Izquierdo-Roca, V., ... Bodnar, I. V. (2013). Raman scattering and disorder effect in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, 7(4), 258–261. doi:10.1002/pssr.201307073.
- Valdés, M., Pascual-Winter, M. F., Bruchhausen, A., Schreiner, W. ve Vázquez, M. (2018). Cross-Section analysis of the composition of sprayed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by XPS, EDS, and multi-wavelength Raman spectroscopy. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 215(24), 1–10. doi:10.1002/pssa.201800639.
- Vijayan, K., Vijayachamundeeswari, S. P., Sivaperuman, K., Ahsan, N., Logu, T. ve Okada, Y. (2022). A review on advancements, challenges, and prospective of copper and non-copper based thin-film solar cells using facile spray pyrolysis technique. *Solar Energy*, 234(402), 81–102. doi:10.1016/j.solener.2022.01.070.
- Vilalta-Clemente, A., Gloystein, K. ve Frangis, N. (2008). Principles of Atomic Force Microscopy (AFM). *Proceedings of Physics of Advanced Materials Winter School*, 1–10.
- Walsh, A., Chen, S., Wei, S. H. ve Gong, X. G. (2012). Kesterite thin-film solar cells: Advances in materials modelling of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Advanced Energy Materials*, 2(4), 400–409. doi:10.1002/aenm.201100630.
- Wang, F., Peng, X., Sun, Y., Chen, J., Ju, J., Jin, Y., ... Dou, X. (2021). Influences of rapid thermal annealing on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film fabricated by spraying approach. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(6), 7153–7161. doi:10.1007/s10854-021-05424-5.
- Williamson, G. K. ve Smallman, R. E. (1956). III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray Debye-Scherrer spectrum. *Philosophical Magazine*, 1(1), 34–46. doi:10.1080/14786435608238074.
- Wu, C., Hu, Z., Wang, C., Sheng, H., Yang, J., Xie, Y., ... Xie, Y. (2007). Hexagonal Cu_2SnS_3 with metallic character : Another category of conducting sulfides. *143104-2 Wu et al. Appl. Phys. Lett.*, 91, 143104. doi:10.1063/1.2790491.
- Xiao, W., Wang, J. N., Zhao, X. S., Wang, J. W., Huang, G. J., Cheng, L., ... Wang, L. G. (2015). Intrinsic defects and Na doping in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: A density-functional theory study. *Solar Energy*, 116, 125–132. doi:10.1016/j.solener.2015.04.005.
- Xu, Jiangtao, Shang, S., Yang, J., Liu, J. ve Jiang, S. (2021). Effect of sodium-doping on the performance of CZTS absorb layer: Single and bifacial sodium-incorporation method. *Solar Energy*, 221(April), 476–482. doi:10.1016/j.solener.2021.04.063.

- Xu, Jiangtao, Yang, J., Jiang, S. ve Shang, S. (2021). Secondary phases and disorder degree investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films. *Ceramics International*, 47(3), 4135–4142. doi:10.1016/j.ceramint.2020.09.290.
- Xu, Jun, Hu, Z., Zhang, J., Xiong, W., Sun, L., Wan, L., ... Lee, C.-S. (2017). $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ nanocrystals: room-temperature synthesis and efficient photoelectrochemical water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(48), 25230–25236. doi:10.1039/C7TA06628G.
- Yu, K. ve Carter, E. A. (2016a). Determining and controlling the stoichiometry of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaics: The physics and its implications. *Chemistry of Materials*, 28(12), 4415–4420. doi:10.1021/acs.chemmater.6b01612.
- Yu, K. ve Carter, E. A. (2016b). Elucidating structural disorder and the effects of Cu vacancies on the electronic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Chemistry of Materials*, 28(3), 864–869. doi:10.1021/acs.chemmater.5b04351.
- Yu, P. Y. ve Cardona, M. (2010). *Fundamentals of Semiconductors. Materials Science and Engineering C*, Graduate Texts in Physics (Fourth Edit., C. 28). Springer: Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-00710-1.
- Zakhvalinskii, V. S., Nguyen, T. T. H., Pham, T. T., Dang, N. T., Piliuk, E. A. ve Taran, S. V. (2017). Structural, Optical and Electrical Conductivity Properties of Stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Journal of Electronic Materials*, 46(6), 3523–3530. doi:10.1007/s11664-017-5297-z.
- Zhuk, S., Wong, T. K. S., Tyukalova, E., Guchhait, A., Seng, D. H. L., Tripathy, S., ... Dalapati, G. K. (2019). Effect of TaN intermediate layer on the back contact reaction of sputter-deposited Cu poor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and Mo. *Applied Surface Science*, 471(October 2018), 277–288. doi:10.1016/j.apsusc.2018.11.227.