

Isıl Buharlaştırma Yöntemi ile Elde Edilen CZTS Filmlerinin İncelenmesi

Remzi Aydın

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Ekim 2017

Characterization of CZTS Films Produced by Thermal Evaporation Technique

Remzi Aydın

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

October 2017

Isıl Buharlaştırma Yöntemi ile Elde Edilen CZTS Filmlerinin İncelenmesi

Remzi Aydın

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Katıhal Fiziği Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. İdris AKYÜZ

Bu tez çalışması 2015-909 kodlu proje kapsamında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir.

Ekim 2017

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Remzi AYDIN'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Isıl Buharlaştırma Yöntemi ile Elde Edilen CZTS Filmlerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca oybirliği ile değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. İdris AKYÜZ

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. İdris AKYÜZ

Üye : Doç. Dr. A. Şenol AYBEK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Salih KÖSE

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. İdris AKYÜZ danışmanlığında hazırlamış olduğum “Isıl Buharlaştırma Yöntemi ile Elde Edilen CZTS Filmlerinin İncelenmesi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 12/10/2017

Remzi AYDIN

ÖZET

Günümüzde fotovoltaik güneş hücresi uygulamalarında sıklıkla soğurucu tabaka olarak kullanılan CdTe ve CuInGaS_{(e)2} gibi yarıiletken malzemelerin In ve Ga gibi nadir bulunan ve pahalı olan, Cd ve Se gibi zararlı olan elementler içermesi üzerinde durulması gereken bir sorundur. Bu durum uzun vadede, yeni ve alternatif soğurucu tabaka arayışları için araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Doğada bol bulunan, zararlı olmayan ve maliyeti düşük elementlerden oluşan Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) yarıiletken filmleri kendilerine has özellikleri ile bu soruna çözüm olabilecek potansiyele sahiptirler. CZTS filmleri birçok özelliği ile umut vaat eden malzemeler olmalarına karşın, CZTS tabanlı güneş hücresi aygıtların verimliliklerinin artırılması için bu malzeme ile ilgili iyileştirmeler yapılması gerekmektedir. Bu tez çalışmasında; güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak kullanılabilir CZTS yarıiletken filmlerinin ısı buharlaştırma yöntemi ile üretimi ve optimizasyonu amaçlanmıştır. CZTS filmleri iki aşamalı bir süreç ile elde edilmiştir. İlk aşamada, bir ısı buharlaştırma sistemi kullanılarak öncül kaplamalar (ZnS/Sn/Cu) üretilmiştir. İkinci aşamada ise kamara tip bir fırın içerisinde sülfürleme işlemi uygulanarak CZTS filmlerinin üretimi tamamlanmıştır. Elde edilen yarıiletken filmlerin yapısal, optik, yüzeysel ve elektriksel özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu incelemelerde, X-ışınları kırınımı, Raman Spektroskopisi, UV-VIS Spektroskopisi, Spektroskopik Elipsometri, Atomik Kuvvet Mikroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskopisi ve Dört-üç tekniği gibi yöntemler kullanılmıştır. Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen analizler sonucunda; önümüzdeki yıllarda ticarileşme aşamasına geçilmesi beklenen CZTS tabanlı güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak kullanılabilir CZTS filmlerinin üretim parametreleri konusunda önemli çıktılar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) filmleri, ısı buharlaştırma, sülfürleme, fotovoltaik güneş hücreleri, soğurucu tabaka.

SUMMARY

It is a problem which needs to be addressed that the semiconductor materials such as CdTe and CuInGaS_{(e)2} frequently used in photovoltaic solar cell applications as absorber layers contain In and Ga which are rare/expensive, Cd and Se which are harmful. In the long run, this case has attracted the attention of researchers to search for new and alternative absorber layers. Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) films which are consisting of elements abundant in nature, low cost and non-harmful have the potential to be a solution to this problem with their unique properties. Despite being a promising material with many features, improvements regarding this material need to be made to increase the efficiency of CZTS based solar cell devices. In this thesis, production and optimization of CZTS films which may be used as absorber layers in solar cells have been aimed. CZTS films have been obtained by a two-step process. In the first step, precursor coatings (ZnS/Sn/Cu) have been produced using a thermal evaporation system. In the second stage, the production of CZTS films has been completed by applying a sulfurization process in a furnace. Structural, optical, surface and electrical properties of the obtained films have been investigated in detail with the help of X-ray diffraction, Raman spectroscopy, UV-VIS Spectroscopy, spectroscopic ellipsometry, atomic force microscopy, scanning electron microscopy and four-point probe techniques. As a result of the studies carried out within the scope of this thesis; significant outputs have been obtained about the production parameters of CZTS films that can be used as absorbing layers in CZTS-based solar cells, which are expected to be commercialized in the coming years.

Keywords: Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) films, thermal evaporation, sulfurization, photovoltaic solar cells, absorber layer.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam ve öğrenimim süresince yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen, bilgilerini sürekli yenileyerek yenilikçi fikirleri ile her zaman beni destekleyen, sadece bilimsel konularda değil hayatta her türlü konuda araştırma yapmayı seven, bana karşı daima sevgi ve şefkatini gösteren, bana inanmaktan ve güvenmekten hiçbir zaman vazgeçmeyen, bilimsel etkinliklere katılmam konusunda bana destek veren, engin tecrübelerinden yararlandığım, öğrencisi olmaktan onur ve gurur duyduğum, değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. İdris AKYÜZ'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenimim ve çalışmalarım süresince bana zaman ayıran, bilimsel bilgi ve tecrübelerine sık sık başvurduğum ve ayrıca bana vermiş olduğu moral ve motivasyon için değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ferhunde ATAY' a teşekkürlerimi sunarım.

X-ışını kırınım desenlerinin ve soğurma spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. A. Şenol AYBEK'e, Dr. Hilal RÜZGAR'a ve Arş. Gör. Esra ZEYBEKOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Raman ölçümlerinin alınmasında yardımcı olan Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Özgür ALVER'e ve Arş. Gör. Dr. Özge BAĞLAYAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı **2015-909** kodlu proje kapsamında destekleyen “Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü” ne teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bütün öğrenim hayatım boyunca benim için her türlü fedakârlığı yapan, büyük bir sabır, destek ve özveriyle benim bugünlere gelmemi sağlayan sevgili anne ve babama teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	6
3. MATERYAL VE YÖNTEM	26
3.1. Giriş	26
3.2. CZTS Filmlerinin Üretiminde Kullanılan Teknikler	27
3.3. Isıl Buharlaştırma Yöntemi	29
3.4. CZTS Filmlerinin Elde Edilmesi	31
3.4.1. Öncül kaplamaların hazırlanması	31
3.4.2. Sülfürleme süreci	35
3.5. CZTS Filmlerinin Analizinde Kullanılan Teknikler	38
3.5.1. Elementel Analiz	39
3.5.2. X-Işınları Kırınımı Tekniği	41
3.5.3. Raman Spektroskopisi	44
3.5.4. UV-VIS Spektroskopisi	46
3.5.5. Spektroskopik Elipsometri Tekniği	49
3.5.6. Elektriksel Özellikler	52
3.5.7. Yüzey İnceleme Teknikleri	55
<u>3.5.7.1. Taramalı elektron mikroskobu</u>	56

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.5.7.2. Atomik kuvvet mikroskopu	57
3.6 Analizlerde Kullanılan Ölçüm Cihazları	60
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	65
4.1.Giriş	65
4.2. Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi Analizleri	65
4.3. X-Işını Kırınımı Analizleri	67
4.4.Raman Spektroskopisi Analizleri	69
4.5. UV-VIS Spektroskopisi Analizleri.....	71
4.6. Spektroskopik Elipsometri Analizleri	72
4.7. Yüzeysel Özelliklerin İncelenmesi	74
4.8. Elektriksel Özdirenç	78
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	80
5.1. Sonuç	80
5.2. Öneriler	83
KAYNAKLAR DİZİNİ	86

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Fotovoltaik güneş hücresi teknolojisinde yaygın olarak kullanılan malzemelerin doğadaki bulunma oranları	4
1.2. PV güneş hücrelerinde kullanılan soğurucu tabakalar için minimum ham malzeme maliyetleri	5
2.1. (a) Kesterit ve (b) Stanit kristal yapıların gösterimi	6
2.2. CZTS filmlerinde görülen üçlü faz diyagramı	7
2.3. 2001-2014 yılları arasında, CZTS _(e) filmleriyle ilgili yapılan yıllık yayın sayıları	14
3.1. PVD Handy/2T dirençli ısı buharlaştırmasisteminin fotoğrafı	31
3.2. Paslanmaz çelik vakum kazanı ve vakum kazanının iç görünümü	32
3.3. CZT öncül kaplama geometrisi ve kaplama kalınlıkları	34
3.4. PVD Handy/2T dirençli ısı buharlaştırma sistemi ile elde edilen CZT öncül kaplamaları	34
3.5. Sülfürleme işleminde kullanılan kamara tip fırın	36
3.6. (a) Deneme aşamasında kullanılan 300cm ³ 'lük şale, (b) Deneme aşamasında başarısızlık yaşanan bazı filmler	37
3.7. (a) T450, T500 ve T550 kodlu numunelerin üretiminde kullanılan 7cm ³ 'lük deney tüpü, (b) Sülfürleme işleminin başarı ile gerçekleştirilmesi sonucunda elde edilen CZTS filmleri	38
3.8. EDX sisteminde karakteristik X-ışınları ve Auger elektronlarının oluşumu	40
3.9. CZTS, ZnS ve Cu ₂ SnS ₃ için XRD desenleri	45
3.10. (a) Yarıiletkenlerde soğurma spektrumu ve (b) temel soğurma olayı	47
3.11. Yarıiletkenlerde (a) direkt (b) indirekt geçiş süreçleri.....	48
3.12. Optik metot ile direkt bant aralıklı yarıiletkenlerde optik bant aralığının belirlenmesi	49

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.13. Spektroskopik elipsometri tekniğinde polarize ışığın numune yüzeyinden yansıması	50
3.14. Dört uç tekniği ile öz direnç ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi	55
3.15. Taramalı Elektron Mikroskopunun şematik diyagramı	57
3.16. Atomik Kuvvet Mikroskopunun şematik gösterimi	58
3.17. X-ışını kırınım desenlerinin alınmasında kullanılan Bruker Advance D8 cihazı	60
3.18. Raman spektroskopisi analizlerinde kullanılan Bruker Senterra Dispersive Raman Microscope cihazı	61
3.19. Shimadzu SolidSpec-3700 UV-VIS-NIR Spectrophotometer cihazı	61
3.20. OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre cihazının fotoğrafı	62
3.21. Lucas Labs Pro 4 - Keithley 2601 A System Sourcemeter dört uç sistemi	63
3.22. SEM görüntülerinin alınmasında ve EDX analizlerinde kullanılan JEOL JSM-5600LV taramalı elektron mikroskobu	63
3.23. Park Systems XE-100 Atomik Kuvvet Mikroskobu	64
4.1. CZTS filmlerinin XRD desenleri	67
4.2. CZTS filmlerinin Raman spektrumları	70
4.3. CZTS filmleri için (a) soğurma spektrumları ve (b) optik bant aralığının belirlenmesi	71
4.4. CZTS filmleri için Δ spektrumları	73
4.5. CZTS filmleri için n ve k spektrumları	73
4.6. CZTS filmleri için AFM görüntüleri	75
4.7. CZTS filmleri için (a) 1000x ve (b) 5000x büyütmede elde edilen SEM görüntüleri	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. CZTS _(e) tabanlı aygıtlarda günümüze kadar elde edilen bazı verimlilik değerleri ..	8
3.1. Sadece sülfür anyonu içeren CZTS filmleri ile oluşturulan fotovoltaik güneş hücreli aygıtlarında öne çıkan bazı verimlilik değerleri	28
3.2. ZnS, Sn ve Cu öncül kaplamalarının üretiminde kullanılan deneysel parametreler	33
4.1. ZnS/Sn/Cu yapısındaki öncül kaplamalar için EDX analizi sonuçları	65
4.2. CZTS filmleri için EDX analizi sonuçları	66
4.3. CZTS filmleri için bazı yapısal parametreler	68
4.4. CZTS filmleri için optik bant aralığı değerleri	72
4.5. CZTS filmleri için model parametreleri	74
4.6. CZTS filmleri için pik-vadi (R_{pv}), rms (R_q) ve ortalama (R_a) pürüzlülük değerleri	75
4.7. CZTS filmleri için elektriksel özdirenç değerleri	78

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Absorbans, amper
Å	Angstrom
A_k, B_k	Urbach parametreleri
A_n, B_n, C_n	Cauchy parametreleri
c	Işık hızı
d	Kalınlık, düzlemler arası mesafe
D	Kristalcik boyutu
d_0	Deformasyon olmadığı durumda düzlemler arası mesafe
dk	Dakika
e	Elektronun yükü
E_b	Bant kenarını temsil eden enerji
E_c	İletim bandı alt sınırı
E_g	Yasak enerji aralığı
eV	Elektron volt
E_v	Valans bandı üst sınırı
h	Planck sabiti
I	Standart şiddet, akım
J_{sc}	Kısa devre akımı
k	Sönüm katsayısı, düzeltme çarpanı
keV	Kilo elektron volt
L	Kontaklar arası mesafe
ℓ	Kontak uzunluğu
mg	Miligram
n	Kırılma indisi, yansıma mertebesi, elektron taşıyıcı yoğunluğu
n_f, n_c	Filmin ve cam alttaşın kırılma indisleri
nm	Nanometre

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
ρ	Hol taşıyıcı yoğunluğu
\tilde{R}_p, \tilde{R}_s	Kompleks yansıma katsayısı
rad	Radyan
R_q, R_a, R_{pv}	Pürüzlülük
sccm	Dakika başına standart kübik santimetre
V	Volt
V_{oc}	Açık devre voltajı
θ	Bragg açısı
μ	Mobilite
μ_e, μ_p	Elektron ve hol mobilitesi
ν	Frekans
ϕ	Gelme açısı
Ψ, Δ	Elipsometrik parametreler
%	Yüzde
α	Lineer soğurma katsayısı
β	Yarı pik genişliği
λ	Dalgaboyu
ρ	Özdirenç, kompleks yansıma katsayılarının oranı
σ	Elektriksel iletkenlik
Ωcm	Ohm santimetre
$\langle e \rangle$	Makrogerilme
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
μm	Mikrometre
2θ	Kırınım açısı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
CIGS _(e)	CuInGaS _{(e)2}
CVD	Kimyasal Buhar Çöktürme
CZTS	Cu ₂ ZnSnS ₄
CZTS _(e)	Cu ₂ ZnSnS _{(e)4}
CZTSe	Cu ₂ ZnSnSe ₄
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi
FWHM	Yarı maksimumdaki tam genişlik
JCPDS	Toz Kırınım Standartları Komitesi
KCN	Potasyum siyanür
MSE	Ortalama Karesel Hata
NREL	Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
PV	Fotovoltaik
PVD	Fiziksel Buhar Çöktürme
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SILAR	Sıralı İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu
SLG	Soda-Kireç-Camı
UV	Mor Ötesi
VIS	Görünür
WCPEC	Dünya Fotovoltaik Enerji Dönüşümü Kongresi
XRD	X-ışınları kırınımı

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde enerjinin üretimi büyük ölçüde fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Fosil yakıtların yanması neticesinde ortaya çıkan gazların çevreye yaptığı tahribatlar ve olumsuz etkiler, dünya genelinde hükümetleri ve bilim dünyasını alternatif enerji kaynakları arayışına yöneltmiştir. Ayrıca fosil yakıt kaynaklarının tükenmeye başlamasıyla patlak veren enerji krizi de alternatif enerji kaynaklarının kullanılma çabası üzerinde etkili olmuştur. Yenilenebilir enerji kaynaklarına duyulan ilgi yukarıda sıralanan nedenler ve özellikle fosil tabanlı enerji kaynaklarının fiyatlarında yaşanan yükselmeler ile birlikte yoğun bir şekilde artmıştır. Bunun dolaylı sonucu olarak avrupa ve dünya ekonomisi, alternatif enerji kaynakları içerisinde tükenmez ve ücretsiz enerji kaynağı olarak görülen güneş enerjisi teknolojisine yönelerek bu alanda yatırımlar yapmaya başlamışlardır.

Günümüzde üzerinde en çok durulan güneş enerjisi teknolojisi fotovoltaik (PV) güneş hücrelerine dayanmaktadır. Fotovoltaik güneş hücreleri üzerine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Güneş enerjisi teknolojisinde ilk sırada silisyumdan üretilen birinci nesil güneş hücreleri bulunmaktadır. Günümüzdeki fotovoltaik endüstrisi ağırlıklı olarak kristal silisyum veya polikristal silisyum teknolojilerine dayalıdır. Ancak buradaki soğurucu tabakanın indirekt bant aralığına sahip olması ve yeterli miktarda soğurma yapabilmesi için kalın yapılması gerekliliği bu teknolojinin dezavantajları arasındadır (Suryawanshi vd., 2013). Yapılan çalışmalar ve araştırmalar bu teknolojiye alternatif olacak yeni üretim teknikleri ve materyaller bulma yolunda ilerlemektedir. Bu yeni teknoloji ikinci nesil güneş hücreleri olarak adlandırılan ince film teknolojisidir.

İnce filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak, kaplanacak malzemenin atomlarının (veya moleküllerinin) bir alttaş üzerine fiziksel veya kimyasal süreçlerle kontrol edilen yoğunlaşmasıyla ince bir tabaka halinde oluşturulan ve kalınlıkları tipik olarak 1 µm civarında olan yarıiletken malzemelerdir (Chopra ve Kaur, 1983).

Hızla gelişen teknoloji ile birlikte ince filmlerin kullanım alanları da giderek artmaktadır. Günümüzde ince filmler elektronik cihazların ve opto-elektronik endüstrisinin temelini oluşturmakta olup, günlük hayatımızda kullanmakta olduğumuz bilgisayar, cep telefonu, hesap makinesi gibi çoğu cihazda bu malzemelere rastlamamız mümkündür. Farklı amaçlara hizmet eden ince filmler çeşitli özellikleri dikkate alınarak sayamayacağımız kadar çok teknolojik uygulamada kullanılmaktadır.

Günümüzde anorganik malzemelerle yapılan güneş hücrelerinin esnek olmaması, uygulama alanlarının kısıtlı olması ve pahalı olması gibi nedenler bilim dünyasını farklı malzeme arayışlarına sürüklemiş, bu da üçüncü nesil güneş hücresi teknolojisini doğmasına sebep olmuştur. Üçüncü nesil güneş hücresi teknolojisi genel olarak kendi içerisinde ikiye ayrılmaktadır. İlki organik güneş hücreleri olup, bunlara organik denilmesinin sebebi hücrelerin üretiminde kullanılan malzemeler içerisinde karbon atomunun bulunmasıdır. Esnek ve ilk iki nesle göre ucuz malzemelerden üretilebilirler. Ancak verimlilikleri hem ilk iki nesle göre oldukça düşüktür hem de ışık altında ve su buharında/oksijende hızlı bir şekilde kaliteleri düşmekte olup, açık hava ortamında dayanıksızdırlar (Kroon, vd., 2007). Üçüncü nesil içerisinde yer alan diğer bir uygulama ise yarıiletkenlerin uygun şekilde üst üste eklenmesi ile oluşturulan tandem güneş hücreleridir. Birden çok aktif katmana sahip tandem güneş hücrelerinin yapılış amacı, her katmanı farklı dalga boyuna duyarlı olacak şekilde tasarlayarak ışık spektrumunun daha geniş kısmından yararlanmayı sağlamaktır. Böylece tek katmanlı bir güneş hücresine göre daha fazla verimlilik elde edilmiş olur. Katmanlar, organik, inorganik veya organik/inorganik (hibrit) olabilir (Prall, 2005).

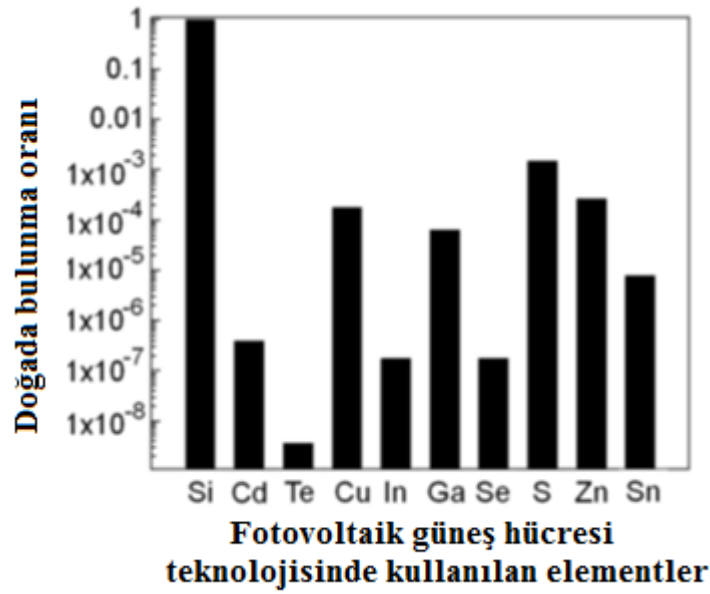
İkinci nesil güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak adlandırılan ve enerji dönüşümünün başladığı bölge olan bir yarıiletken tabaka bulunmaktadır. Bir güneş hücresinin kalbidir diyebileceğimiz bu tabakanın güneş hücrelerinin verimliliği üzerinde çok önemli bir etkisi vardır.

Günümüzde ticari olarak kullanılan ikinci nesil güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak $\text{CuInGaS}_{(e)2}$ ($\text{CIGS}_{(e)}$) ve CdTe tabanlı güneş hücreleri kullanılmakta olup, bu malzemelere dayanan aygıt verimlilikleri sırasıyla %22,6 ve %22,1 mertebelerine ulaşmış durumdadır (NREL, 2016). Bununla birlikte, bu malzemelerin bir takım dezavantajları da bulunmaktadır. Bu dezavantajlar $\text{CIGS}_{(e)}$ ve CdTe tabanlı güneş hücrelerinde kullanılan In,

Ga, Te, Se ve Cd gibi elementlerin toksik olması, maliyetlerinin yüksek olması ve nadir bulunması gibi nedenler olup, bu durum uzun vadede bu tip hücrelere olan ilgiyi azaltmaktadır. Ayrıca CIGS_(e) ve CdTe tabanlı güneş hücrelerinde ticarileşme limitlerine de ulaşılmış olması, bu malzemelere alternatif yeni soğurucu tabakaların çalışılması gerekliliğini göstermektedir (Suryawanshi vd., 2013; Atwater ve Polman, 2010; Green vd., 2011; Vasekar, 2013; Green, 2006; Anderson vd., 1998). Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için CIGS_(e) filmlerindeki indiyum elementi yerine Zn ve Sn elementleri getirilerek ve Se yerine S elementi kullanılarak oluşturulan Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) filmlerinin bu filmlere benzer performanslar sergileyebileceği öne sürülmüş ve alternatif bir malzeme olarak tercih edilebileceği literatürdeki çalışmalar sayesinde ortaya çıkmıştır.

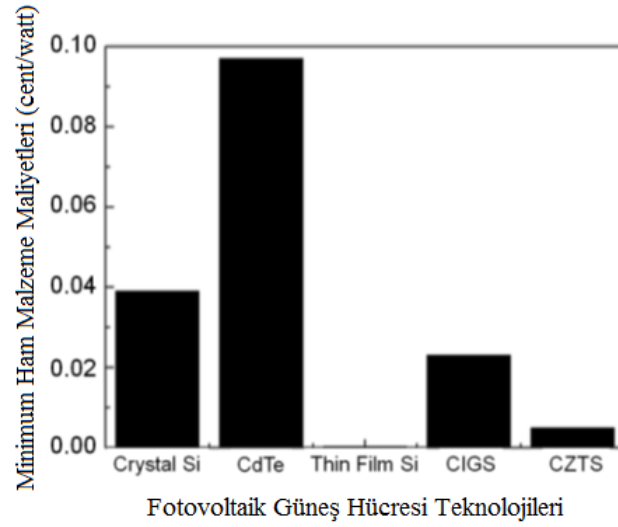
Ayrıca Shockley-Queisser teorisine göre, CZTS tabanlı aygıtlarda güç dönüşüm verimliliğinin yaklaşık %32,2 civarında olacağı ön görülmüştür. Bu durum CZTS tabakaları ile bilimsel aşamada gidilecek daha çok yolun olduğunu ve bu malzeme üzerine detaylı araştırmalar yapılması gerekliliğini ortaya koymaktadır (Suryawanshi vd., 2013). Şu an CZTS filmlerinin verimlilikleri CIGS_(e) ve CdTe gibi ticari olarak kullanılan soğurucu tabakalara göre düşük olsa da, bu filmler yapılan araştırmaların artması ile ileride ticarileşebilecek verimlilik değerlerine ulaşmayı mümkün kılacak umut vaat eden malzemelerdir.

Daha önce de belirtildiği gibi, CIGS_(e) ve CdTe tabanlı güneş hücrelerinde kullanılan In, Ga, Te ve Se elementlerin doğada nadir bulunmaları da bu malzemeler için önemli bir dezavantajdır. Bu noktada, bu elementlerin doğadaki bulunma oranlarını veren Şekil 1.1 incelendiğinde, Zn ve Sn elementlerinin yer kabuğunda In elementine göre sırasıyla ~1500 ve ~45 kat daha fazla olduğu görülmektedir. Bu açıdan bakıldığında, CZTS filmlerinin fotovoltaik teknolojilerinde kullanımının CIGS_(e) ve CdTe tabanlı filmlere göre daha avantajlı olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 1.1. Fotovoltaik güneş hücresi teknolojisinde yaygın olarak kullanılan malzemelerin doğadaki bulunma oranları (Jiang ve Yan, 2013).

Şekil 1.2’de Wadia ve arkadaşları tarafından birçok farklı inorganik PV malzemesi için hesabı yapılan minimum ham malzeme maliyetleri, yaygın olarak kullanılan PV teknolojileri için verilmiştir. CZTS filmlerinin, CIGS_(e) ve CdTe’e göre çok daha az bir maliyetinin olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ticarileşmiş güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak kullanılan CdTe ve CIGS_(e) gibi malzemelerin içerisinde In ve Ga gibi nadir ve pahalı elementlerin bulunmasıdır. PV güneş hücresinde kullanılacak CZTS filmleri için ham malzeme maliyeti 0.005 cent/watt olarak belirtilmiştir (Wadia vd., 2009).



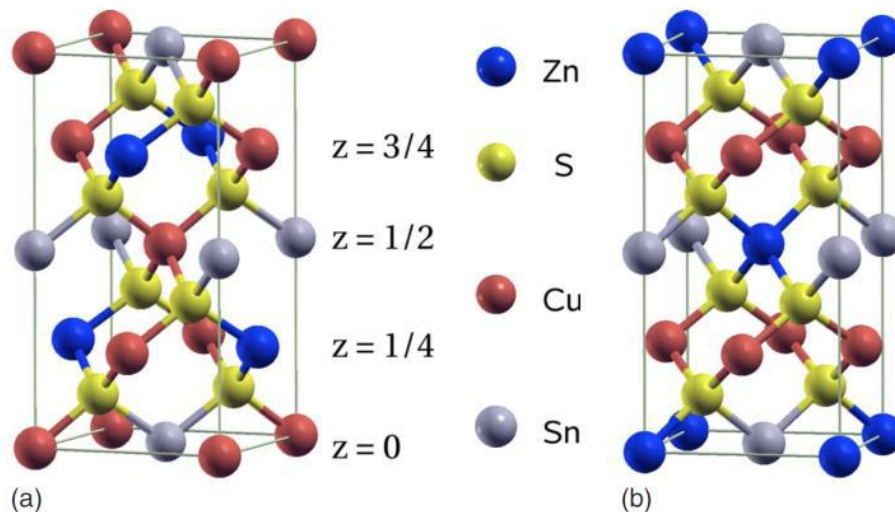
Şekil 1.2. PV güneş hücrelerinde kullanılan soğurucu tabakalar için minimum ham malzeme maliyetleri (Jiang ve Yan, 2013).

CIGS_(e) ve CdTe tabanlı güneş hücrelerinde kullanılan In, Ga, Cd ve Te gibi elementlerin toksik olması da bu teknoloji için bir başka dezavantajdır. Bu durum toksik olmayan elementlerden oluşturulmuş alternatif bir malzeme olarak Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) filmlerinin önemini artırmaktadır. Toksik olmayan elementler içeren CZTS filmleriyle oluşturulmuş bir güneş hücresinde tampon tabaka olarak Cd içermeyen bir malzeme kullanıldığı da düşünüldüğünde, tamamen zararlı elementlerden arındırılmış bir güneş hücresi üretilmesi fikri gelecekteki uygulamalar ve çevresel sorunlar açısından oldukça olumlu gözükmemektedir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) filmleri, $\text{CuInGaS}_{(e)2}$ filmlerindeki III. grup elementleri olan In ve Ga yerine, periyodik tablonun II. grup elementi olan Zn ile IV. grup elementi olan Sn getirilmesi ve Se anyonu yerine S elementi kullanılması sonucu oluşan malzemelerdir (Malerba, 2014).

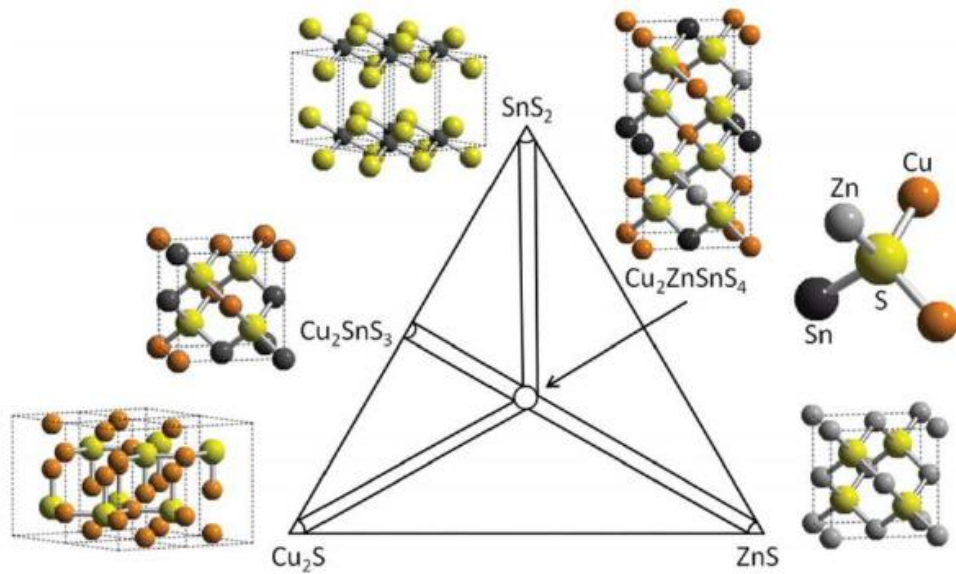
$\text{CIGS}_{(e)}$ filmleri kalkopirit yapıda kristalleşirken, CZTS filmleri ise kristal yapı olarak kesterit yapı veya stanit yapıda karşımıza çıkmaktadır (Stanbery, 2002; Siebentritt, 2012). Kesterit ve stanit yapı prensipte birbirine çok benzemekle beraber, Cu ve Zn atomlarının yerleşimlerinden kaynaklanan bir fark söz konusudur. Bu farklılık Şekil 2.1’de de görüldüğü üzere kesterit yapıda hücrenin köşelerinde bakır bulunur iken stanit yapıda çinkonun bulunmasıdır. Genelde, CZTS filmleri termodinamik olarak stanit yapı ile kıyaslandığında daha kararlı olan kesterit yapıda karşımıza çıkmaktadır (Schorr, 2007).



Şekil 2.1. (a) Kesterit ve (b) Stanit kristal yapılarının gösterimi (Paier vd., 2009).

CZTS filmlerinde, kendine özgü karmaşık yapısından dolayı ortaya çıkan ve aygıt uygulamalarında verimliliği düşüren bazı problemler üzerinde çok çaba sarf edilmesi gerekmektedir. Şekil 2.2’de gösterildiği üzere CZTS filmlerinde termodinamik kararlılık penceresinin çok dar olmasından dolayı tamamen tek fazlı bir malzeme elde edilmesi çok zordur. Buna ek olarak, CZTS’nin içerisinde bulunan Sn elementinin yüksek sıcaklıklarda

uçucu özelliğinin olması sülfürleme esnasında Sn'nin yapıdan uzaklaşmasına ve malzeme stokiometrisinin bozulmasına sebep olmaktadır. Yine sülfürleme aşamasında uygun şartlar sağlanamadığında ortaya çıkabilecek faz ayrışmaları ikincil fazların yani CZTS yapısı içinde istenmeyen bileşiklerin oluşmasına neden olur. Bu ikincil fazların oluşması fotovoltaik hücrenin verimliliğini olumsuz yönde etkiler. İkincil fazlardan en zararlıları Cu_xS_y ve $\text{Cu}_{2-x}\text{Sn}_x\text{S}_3$ bileşikler olup, bu bileşikler malzemeye yüksek iletkenlik kazandırarak (şönt yolları aracılığıyla) açık devre voltajının, V_{oc} , azalmasına neden olur (Malerba, 2014; Kumar vd., 2015).



Şekil 2.2 CZTS filmlerinde görülen üçlü faz diyagramı (Du vd., 2014).

CZTS oluşumunda karşılaşılan diğer bir problem ise kristal kusurlarıdır. Soğurucu tabakanın üretimi esnasında meydana gelebilen bu kusurlar tuzak olarak davranırlar ve malzeme içerisindeki yüklerin serbestçe dolaşmasını engelleyerek (elektron ve hollerin birleşmesi aracılığıyla) açık devre voltajının (V_{oc}) ve devamında da hücre verimliliğinin düşmesine sebep olmaktadır (Malerba, 2014). Bu kusurlardan en yaygın olanı “antisite” kusurlarıdır. Atomik çapları birbirine yakın olan iki farklı atomun yapıda birbirinin yerine yerleşmesi sonucu ortaya çıkan bu kusurların bir başka olumsuz etkisi de yapıda bant sarkmalarının (band tail) oluşmasına neden olmalarıdır. Bu durum optik bant aralığının değişimine neden olarak aygıt verimliliğini olumsuz yönde etkilemektedir (Gökmen vd., 2013; Hages vd., 2016).

Daha önce de belirtildiği gibi CIGS_(e) ve CdTe tabanlı güneş hücreleri, ince film fotovoltaik pazarında öne çıkmış durumdadır. Ancak bu teknolojiye kullanılan yarıiletken malzemelerin doğada nadir bulunan ve toksik olan elementler içermesi bilim insanlarını alternatif malzeme arayışına yöneltmektedir. Bu noktada CIGS_(e) yapısına benzer özellikler sergileyen CZTS_(e) filmleri dikkat çekmektedir. Bu yapılar saf sülfür anyonu içeren CZTS veya sülfür-selenür anyonlarını birlikte içeren CZTSSe şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Çizelge 2.1’ de CZTS_(e) tabanlı aygıtlarda günümüze kadar elde edilen bazı verimlilik değerleri verilmiştir. Sülfür-selenür içeren CZTSSe filmleri için şimdiye kadar elde edilen en yüksek verimlilik değeri %12,6 olarak belirlenmiştir (Wang, vd., 2014). Saf sülfürden oluşan yapılar için ise şimdiye kadar elde edilen en yüksek verimlilik değeri %9,2’dir (Green vd., 2016; Tajima vd., 2015). Bu durum Se içeren CZTSSe filmlerini teknolojik olarak daha çekici kılmaktadır. CZTSSe filmlerinde anyon bileşimine bağlı olarak bant aralığı değerleri 1,0 ile 1,5 eV arasında değişmektedir.

Çizelge 2.1. CZTS_(e) tabanlı aygıtlarda günümüze kadar elde edilen bazı verimlilik değerleri (Green vd., 2016).

Malzeme	Verimlilik (%)	Alan (cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	Doluluk Faktörü (%)	Test Merkezi-Tarih	Çalışmayı Üstlenen Kurum
CZTS	9,1 ± 0,2	0,2409	0,701	20,84	62,5	AIST-2014 ARALIK	Toyota Merkezi Araştırma ve GeliştirmeLab.
CZTS	7,6 ± 0,1	1,067	0,6585	20,43	56,7	NREL-2016 NİSAN	New South Wales Üniversitesi
CZTSSe	9,8 ± 0,2	1,115	0,5073	31,95	60,2	Newport-2016 NİSAN	IMRA Europe
CZTSSe	12,6 ± 0,3	0,4209	0,5134	35,21	69,8	Newport-2013 TEMMUZ	IBM

Selenür içeren (CZTSSe) ve saf sülfür (CZTS) yapılar arasında kusur mekanizmaları açısından da farklılıklar vardır. S ve Se atomlarının kesterit yapıdaki CZTS_(e) tabanlı güneş hücrelerindeki rolü üzerine yapılan bir çalışmada anyon bileşiminin parçacık boyutu ve gerilmeler üzerinde önemli bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Se zengini yapılarda parçacık boyutunun daha homojen olduğu ve daha az gerilme içeren soğurucu yapılar elde edildiği görülmüştür. Sülfür zengini yapılarda ise öncül kaplamalarda ikili bileşiklerin oluşum sürecinin daha düşük oluşum enerjisi ile gerçekleşebilmesi nedeni ile parçacık boyutlarının daha büyük olduğu görülmüştür. Bu durumun, tane sınırları gibi kusur yoğunluklarının az olması nedeni ile ışık yoluyla oluşturulan yük taşıyıcılarının rekombinasyon oranını azaltabileceği belirtilmiştir (Dimitrievska vd., 2014).

CZTSSe filmleri şimdiye kadar buharlaştırma (Erkan vd., 2015), saçtırma (Li vd., 2015; Pawar vd., 2015), pulslu laser biriktirme (Jin vd., 2016) ve bazı çözelti bazlı üretim teknikleri ile (Xin vd., 2014; Haass vd., 2015; Larramona vd., 2015) üretilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde Se içeren CZTSSe filmleri ile daha yüksek verimlilik değerleri elde edilebildiği görülmektedir. Bourdais ve arkadaşları S/Se anyonik dağılımının ve Cu/Zn katyonik düzensizliğinin açık devre voltajı ve fotovoltaiik aygıt performansına etkileri üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir (Bourdais vd., 2016). 2016 yılında Hsieh tarafından yapılan bir çalışmada CZTSSe filmleri ile ilgili olarak alkali metal katkılama işleminin verimliliğe etkileri incelenmiştir (Hsieh vd., 2016). 2016 yılında Tai ve arkadaşları S/(S+Se) oranlarını değiştirerek bant aralığı 1,0-1,5 eV arasında değişen CZTSSe yapıları için seri direnç etkilerine odaklanarak fotovoltaiik aygıtın doluluk faktörü üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir (Tai vd., 2016). 2017 yılında ise Cai ve arkadaşları S içeren öncül kaplamaların daha sonra selenürlenmesi ile CZTSSe filmlerini elde etmişlerdir. Selenürleme işleminin soğutma aşamasında ortama H₂S gazı vererek yüzeyin sülfür ile modifikasyonunu sağlamaya çalışmışlardır. Yüzey sülfürleme sonucunda filmlerin bileşimi, morfolojisi ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır (Cai vd., 2017). 2017 yılında Lin ve arkadaşları saçtırma yöntemi ile elde ettikleri öncül kaplamaları değişen oranlarda Se/S tozları içeren ortamlarda sülfürleme ve selenürleme işlemlerine tabi tutarak CZTSSe filmlerini elde etmişlerdir. S/(S+Se) oranı 0,21 den 1,00'a artırıldığında elde edilen filmlerin bant aralığı değerlerinin 1,06 eV'dan 1,45 eV'a arttığını belirlemişlerdir. Çalışmalarında en iyi fotovoltaiik performansın S/(S+Se) oranının 0,46 olduğunda elde edildiğini belirtmişlerdir (Lin vd., 2017).

Bu çalışmalardan da görüldüğü gibi CZTSSe filmleri farklı yöntemlerle elde edilmektedir ve bu soğurucu tabakalarla oluşturulan güneş hücrelerine olan ilgi büyüktür. Verimlilik açısından da şu ana kadar elde edilen filmler içerisinde rekor verimliliğe sahip olmaları Se içeren CZTSSe filmleri üzerindeki çalışmaları popüler kılmaktadır. Se içeren yapıların verimlilik olarak daha üst seviyelerde kalmasının sebepleri arasında şunları sayabiliriz;

- i) Se içeren yapılarda, sadece saf sülfür içeren yapılara göre bant sarkmaları daha küçük olmaktadır (Westley vd., 2012; Islam vd., 2015).
- ii) Kesterit yapılarda tehlikeli kusurlar olarak bilinen ($2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$) kümelenmeleri ile Sn_{Zn} ve $V_{\text{S(e)}}$ kusurlarının oluşum enerjisi Se içeren yapılarda daha yüksektir. Böylece Se içeren yapılarda bu kusurlardan kaçınılabılır (Chen vd., 2013).
- iii) Kesterit güneş hücresi yapılarında, soğurucu tabaka ile hetero-eklem oluşturacak olan tampon tabaka olarak kullanılan en popüler malzeme CdS'dür. Saf sülfür içeren CZTS filmlerinin CdS ile olan örgü uyumsuzluğu (lattice mismatching) %7 civarında iken, bu değer saf selenür CZTSe için % 2.4 civarındadır. Bu durumda CZTSSe/CdS gibi bir heteroeklemde daha iyi bir ara yüzey uyumu sağlanacaktır ve aygıt performansını olumsuz yönde etkileyebilecek faktörlerden kaçınılacaktır.
- iv) Aygıt yapısında CZTS kullanıldığında, soğurucu tabaka ile arka kontak arasında bir hol bariyerinin oluşacağı ancak Se içeren yapılarda bu bariyerin daha küçük kalacağı belirtilmiştir. Bu durum saf sülfür CZTS güneş hücrelerinde aygıt yapısında yüksek bir seri direnç etkisine sebep olarak verimliliğin düşmesine sebep olacaktır (Crovetto, 2016).

Yukarıda bahsedilen noktalar değerlendirildiğinde, Se içeren kesterit yapıların bilim insanlarının çalışma motivasyonu ve aygıt performansı açısından şu anda saf sülfür CZTS güneş hücrelerine göre bir adım önde olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, kesterit güneş hücrelerinde kullanılan CZTS malzemesini alternatif bir soğurucu tabaka haline getiren en

önemli özellikleri doğada bol bulunan ve toksik olmayan elementler içermeleridir. Se içeren güneş hücrelerinde, selenyumun yüksek oranlarda kullanıldığında toksik olarak kabul edilmesi, orta ve uzun vadedeki fotovoltaik uygulamalarda problem teşkil edecektir. Ayrıca selenyum elementi sülfüre göre doğada daha az bulunan bir elementtir. Yüksek güç gerektiren fotovoltaik uygulamalarda “Se kıtlığı” nedeni ile problemler yaşanabilir. Bunlara ek olarak, saf S kullanılan yapılarda her ne kadar popüler tampon tabakası olan CdS ile bir örgü uyumsuzluğu olsa da, Cd’un toksik bir malzeme olması kesterit hücrelerde yeni tampon tabaka arayışlarını da tetikleyecektir. Gelecekteki fotovoltaik uygulamalarda CdS tampon tabakasının alternatif malzemelerle, örneğin ZnO ve ZnS gibi, değiştirilmesi fikri bu örgü uyumsuzluğu probleminin saf S içeren yapılar için artık önemli olmayacağını bir göstergesidir. Ayrıca bant aralığı açısından bakıldığında, sadece sülfür anyonu içeren CZTS filmleri ($E_g \sim 1,5$ eV) Si’un bir partneri olarak tandem güneş hücresi uygulamalarında kullanıma uygundur. Sonuç olarak, doğada bol bulunan ve toksik olmayan elementler içeren fotovoltaik güneş hücrelerinin geliştirilmesi açısından, soğurucu tabaka olarak saf sülfür CZTS filmlerinin kullanımı, uzun vadede daha anlamlı ve gerçekçi görünmektedir.

CZTS filmleri ilk olarak 1967 yılında Nitsche tarafından üretilmiştir (Nitsche, 1967). CZTS hetero-ekleminin fotovoltaik etkisi ise ilk defa Japonya’daki Shinshu Üniversitesinde ITO ve Nakazawa tarafından 1988 yılında keşfedilmiştir. Bu çalışmada, saçırma tekniği kullanılarak CZTS filmleri elde edilmiş olup bu malzemenin p-tipi bir iletkenlik gösterdiği, direkt bant aralığının 1,45 eV olduğu ve soğurma katsayısı değerinin ise 10^4 cm⁻¹ olduğu belirlenmiştir (Ito ve Nakazawa, 1988).

1997 yılında, Katagiri ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışma ile elektron demetiyle buharlaştırma yöntemi kullanılarak elde edilen CZTS filmlerinden üretilen güneş hücrelerinde 400mV’luk açık devre voltajı ve %0,66’lık verimlilik değeri elde edilmiştir (Katagiri vd., 1997). Aynı yıl, Stuttgart Üniversitesinden Friedlmeier ve grubu tarafından benzer bir güneş hücresi yapısı için %2,3 değerinde verimlilik rapor edilmiştir (Friedlmeier vd., 1997).

Katagiri ve arkadaşları tarafından 2001 yılında %2,62 ve Katagiri tarafından 2005 yılında %4,53 verimlilik değerlerine ulaşılmıştır. 2003 yılının Mayıs ayında Osaka’da yapılan 3. WCPEC (3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion) konferansında Katagiri ve grubu tarafından, sülfürleme aşaması için önerdikleri yeni bir sistemi kullanarak elde ettikleri %5,45’lik bir verimlilik değeri rapor edilmiştir (Katagiri vd., 2003).

2007 yılında, Fukuoka’da düzenlenen “17. Fotovoltaik Bilim ve Mühendislik Konferansı” kapsamında Nagaoka Teknik Üniversitesi, Saga Üniversitesi, Wakayama Ulusal Teknoloji Üniversitesi, Toyohashi Teknoloji Üniversitesi ve Wakayama Endüstriyel Teknoloji Merkezi gibi kurumlardaki birçok grup tarafından CZTS ile ilgili sunumlar gerçekleştirilmiştir. Bu yıldan sonra, CZTS’nin iyi bir soğurucu malzeme adayı olarak kullanımı fikri yaygınlaşmaya başlamıştır.

İlerleyen yıllarda yine Katagiri’nin başında olduğu grup tarafından üretim koşulları ve pencere tabakaları geliştirerek verimlilik değeri % 7’ ye ulaşan güneş hücreleri elde edilmiştir (Katagiri vd., 2009). Aynı yıllarda, verimliliklerde gözlenen hızlı artışlar bu konuda çalışan bilim insanlarının dikkatini çekmiştir ve 2009 yılına kadar vakum tabanlı depolama teknikleri ile üretilen CZTS ve CZTSSe filmleri, çözültiden büyütme teknikleri ile de üretilmeye başlanmıştır (Guo vd., 2009; Steinhagen vd., 2009).

Todorov ve arkadaşları tarafından IBM Thomas J. Watson araştırma merkezi adresli çalışmalarda, CZTSSe filmleri çözülti bazlı tekniklerle üretilmiş ve bu malzemelerle geliştirilen güneş hücrelerinden 2010 yılında %9,6’nın üzerinde, 2013 yılında ise %11,1 değerinde verimlilik değerleri elde edilmiştir (Todorov vd., 2010; Todorov vd., 2013).

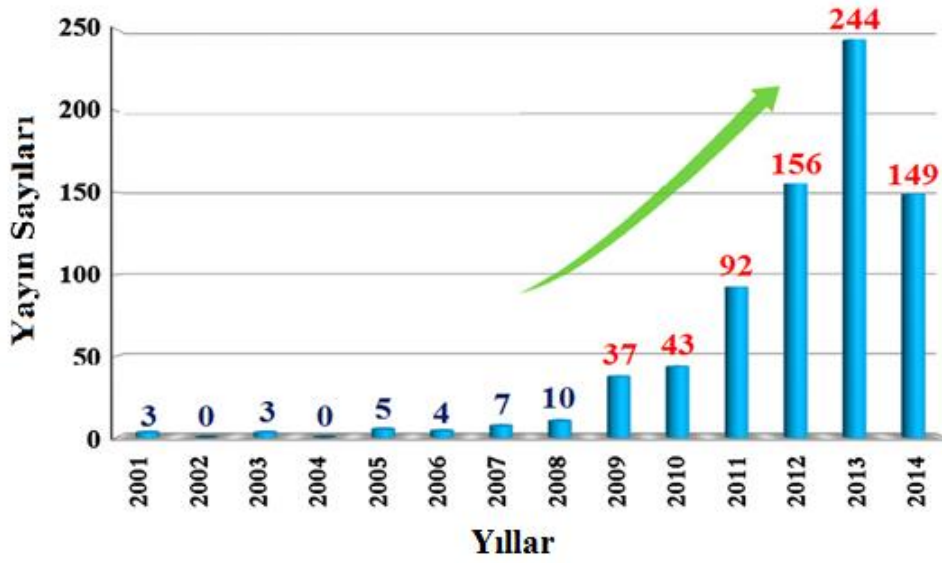
2013 yılında SOLAR FRONTIER, IBM ve Tokyo Ohka Kong firmaları tarafından yürütülen ortak proje kapsamında, IBM Thomas J. Watson araştırma merkezinde çözülti bazlı yöntemler ile CZTSSe tabanlı bir güneş hücresinde %12,6’lık bir verimlilik elde edilmiştir. Bu değer 0,4 cm²’lik bir CZTSSe filminde şimdiye kadar ulaşılan en yüksek verimlilik değeridir (Wang vd., 2014).

2016 yılının Nisan ayında, Avusturalya'daki New South Wales üniversitesinin İleri Fotovoltaik Merkezinde, Xiaojing Hao liderliğinde bir grup tarafından yapılan çalışmada 1cm^2 'lik bir CZTS hücresinde, NREL (National Renewable Energy Laboratory) tarafından da onaylanan %7,6 gibi bir verimlilik değeri elde edilmiştir. Fotovoltaik konusundaki nitelikli çalışmaları ile bilinen, özellikle Si güneş hücrelerinde öncülük eden ve Xiaojing Hao'nun bu kurumdaki danışmanı olan Martin Green, CZTS filmlerinin mavi dalga boylarına silisyumdan daha iyi tepki verdiğini belirterek CZTS filmlerinin kristal Silisyum (c-Si) güneş hücreleri ile birlikte tandem uygulamalarda da yer bulabileceğini belirtmiştir.

Buna ek olarak, Hao tarafından iki durum önemle vurgulanmıştır:

- i) CIGS_(e) ve CdTe teknolojilerinde verimlilik artışı için uygulanan akılcı yöntemlerin CZTS filmlerinde de kullanımı CZTS'nin verimlilik yol haritasında önemli bir yer tutmaktadır.
- ii) CZTS filmlerinin zararsız çevresel profili ve esnek uygulamalara adapte edilebilme potansiyeli göz önüne alındığında, binaya entegre fotovoltaik sistemler gibi, yeni uygulama alanlarının doğması ve bu alanda çalışmaların artması beklenen bir durumdur.

Fotovoltaik güneş hücresi uygulamaları için umut vaat eden bir malzeme haline gelen CZTS_(e) filmlerinin üretimi için birçok metot ve parametre geliştirilmiştir. CZTS_(e) filmleriyle ilgili yapılan yıllık yayın sayıları Şekil 2.3'te grafiksel olarak gösterilmiştir. Buradan da görülebileceği gibi 2001 yılından 2009 yılına kadar oldukça az olan çalışmaların, 2009 yılında bir ivme kazandığı ve son yıllarda yayın sayılarının çok fazla arttığı dikkat çekmektedir.



Şekil 2.3. 2001-2014 yılları arasında CZTS_(e) filmleriyle ilgili yapılan yıllık yayın sayıları (Thomson, 2014).

CZTS üzerine yakın dönemde yapılan çalışmalarda üzerinde durulan parametreler; sülfürleme sıcaklığı, sülfürleme sıcaklığının artış hızı, sülfürleme süresi, sülfürleme ortamı, sülfür miktarı ve CZTS yapısında bulunan elementlerin oranıdır. Yakın dönemde yapılan bazı çalışmalar kısaca aşağıda verilmiştir.

CZTS filmlerini elde etmek için literatürde pek çok farklı teknik kullanılmaktadır. Bu tekniklerden biri olan magnetron saçtırma tekniğinin kullanıldığı bir çalışmada, CZTS filmlerini oluşturmak için Cu/Zn/Sn sıralamasında öncül kaplamalar elde edilmiş ve sonrasında sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. Öncül kaplamaların kalınlıkları ve özelliklerinin değiştirilmesi ile filmlerin son bileşim hali kontrol edilmeye çalışılmıştır. Ayrıca sülfürleme sıcaklığının filmlerin morfolojisi ve yapısal özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Çalışmada iki aşamalı bir süreç kullanılarak soğurucu CZTS filmleri elde edilebilmiştir. Ancak film kalitesinin iyileştirilmesi, daha kompakt bir tabaka elde edilmesi ya da soğurucu tabakanın arka kontağa daha iyi tutunabilmesi için daha fazla çalışma yapılması gerektiği vurgulanmıştır. Ayrıca Cu_{2-x}S fazının yok edilebilmesi için metalik öncül kaplamaların kompozisyonlarının değiştirilebileceği veya kimyasal bir yüzey işleminin (KCN çözeltisinin) uygulanabileceği ileri sürülmüştür (Fernandes vd., 2009).

Uygun sülfür miktarı CZTS filmlerinin oluşumu için hayati bir önem taşıdığından literatürde sıklıkla çalışılan parametreler arasındadır. Hoffman tarafından, 2009 yılında bu tür bir çalışma gerçekleştirilmiş ve bu çalışmada CZT öncül kaplamalarını elde etmek üzere Zn, Cu ve Sn elementleri ısıl buharlaştırma tekniği ile molibdenyum kaplanmış kuvars alttaşlar üzerine oluşturulmuştur. Daha sonrasında sülfürleme için elementel sülfür (sülfür tozları) kullanılarak bir petri kabı içerisinde sülfürleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca toksik olması nedeni ile H₂S kullanılan bir sülfürleme sürecine başvurulmamıştır. Hoffman aslında başlangıçta 4-7 mg arasında değişen sülfür miktarlarını kullanmıştır. Ancak X-ışınları kırınım desenlerine baktığında Cu ve Zn'nun yapıda sülfürlenmeden kaldığını ve sülfürün yapıya giremediğini belirlemiştir. Ayrıca SEM görüntülerinden de CZTS yapısının kristallendiğine dair bir veriye ulaşamamıştır. Bu nedenle sülfür miktarını 30 mg'a çıkartma fikri doğmuştur. Sülfürleme işlemi için yaklaşık 400 g ağırlığında bir kütle petri kabı üzerine konularak buharlaşan sülfürün petri kabının üst kapağını kaldırması engellenmiştir. Yine bu çalışmada metal oranı (Cu/Zn+Sn) 0,85 ile 0,96 arasında, Zn/Sn oranı ise 1,05 ile 1,30 arasında olacak şekilde bir seçim yapılmıştır (Hoffman, 2009).

Elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi kullanılarak yapılan bir çalışmada ZnS, Cu ve Sn öncül kaplamaları SLG (soda-lime-glass) cam alttaşlar üzerine elde edilmiştir. Sülfürleme işlemi ise 550 °C'de bir saat süreyle yapılmış ve dakikada 10 °C 'lik bir artış hızı kullanılmıştır. Bu çalışmada ZnS/Sn/Cu geometrisine sahip öncül kaplamadaki, Sn tabakasının ZnS üzerinde damlacık şeklinde kusurlar bırakması ile pürüzlü bir yüzeyin oluşmasına neden olduğu vurgulanmıştır. Bu nedenle ZnS/Cu/Sn/Cu yapısındaki bir öncül kaplama geometrisinin daha düzgün yüzeylere imkân sağlayabileceği düşünülmüştür. Bunun yanında çalışmada SnS'nin buharlaşmasına ya da yüksek sıcaklıklarda CZTS'nin bozulmasına bağlı olarak Zn ve Sn kayıplarının olduğu belirtilmiş ve sülfürlemenin yapıldığı ortamın hacminin küçültülerek bu metal kayıplarının giderilebileceği ileri sürülmüştür (Biccari vd., 2011).

Bir başka çalışmada Cu, Zn, Sn öncül kaplamalarını elde etmek için elektro kaplama yöntemi kullanılmış ve 12 dk süre ile 585 °C'de bir sülfürleme işlemi uygulanmıştır. Bu şekilde verimlilikleri % 6,7- %7,3 arasında değişen CZTS güneş hücreleri elde edilebilmiştir (Ahmed vd., 2012).

Literatürdeki çalışmalar içinde sülfürleme aşamasında hem sadece metalik öncül kaplamaların bulunduğu hem de sülfür içeren öncül kaplamaların bulunduğu çalışmalar da bulunmaktadır. Buna benzer bir çalışmada, metalik öncül kaplamaların yanında yaklaşık %15 oranında sülfür içeren öncül kaplamalar kullanılarak sülfürleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sülfürleme aşamasında metalik öncül kaplamalarının kullanıldığı durumda daha fazla Sn kaybının meydana geldiği belirlenmiştir. Bunun sebebinin ise sülfür içeren öncül kaplamalarda sülfürleme esnasında CZTS çekirdeğinin daha erken oluşmasının bu tip yapılarda Sn'nin difüzyonunu yavaşlattığı ve Sn kaybını azalttığı öngörülmüştür. Çalışmada elde edilen güneş hücrelerinde en yüksek verimlilik değerlerinin Zn zengini ve Cu fakiri yapılarda elde edildiği ve stokiyometrik malzemelerin kullanıldığı durumda ise aygıt performansının zayıf olduğu belirtilmiştir (Bjorkman vd., 2012). Shin ve grubu mikrodalga destekli öncül kaplama tozlarının sülfürlenmesi sonucunda CZTS nano-kristallerini elde etmişler ve Cu konsantrasyonuna göre bir çalışma yapmışlardır. Cu konsantrasyonunun artışına göre CZTS nano-kristallerin bant aralıklarının 1,65eV'dan 1,28 eV'a düştüğünü belirtmişlerdir (Shin vd., 2012).

Literatürde farklı geometrilere öncül kaplamaların sülfürlenmesi sonucu CZTS filmlerinin üretimi denenmekte olup, bu tip çalışmaların sayısı giderek artmaktadır. Bu çalışmalardan bir tanesinde, ekonomik bir yöntem olan SILAR metodu ile iki farklı yapıdaki öncül kaplamanın (sıralama olarak Cam/ZnS/Cu₂SnS_x ve Cam/Cu₂SnS_x/ZnS yapıları) sülfürlenmesi sonucunda CZTS filmleri elde edilmiştir. Bileşimlerinde metal oranlarının hemen hemen stokiyometrik olarak ayarlanmasına rağmen, elde edilen CZTS filmlerinin sülfür zengini olduğu rapor edilmiştir. Bu durumun sülfürleme esnasındaki yüksek sülfür basıncından kaynaklandığı öngörülmüştür (Su vd., 2012).

Alttaş sıcaklığı filmlerin yüzeye daha rahat tutunmasını ve homojen bir yapının oluşmasını sağladığından dolayı önemli bir parametre olup, literatürde sıklıkla çalışılan bir konudur. Touati ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bu tür bir çalışmada parametre olarak alttaş sıcaklığı kullanılmış ve alttaş sıcaklığının filmlerin yapısal özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada fiziksel buhar depolama tekniğinde kullanılmak üzere katı bir CZTS hedef malzemesi hazırlanarak öncül kaplamalar vakumda buharlaştırma tekniği ile üretilmiş ve ilave bir sülfürleme aşaması ile CZTS filmleri elde

edilmiştir. Daha sonrasında yapılan incelemelerde artan alttaş sıcaklığı ile beraber kristal boyutlarının da arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca daha yüksek alttaş sıcaklığında elde edilen yapılarda Cu oranının azaldığı tespit edilmiştir (Touati vd., 2013).

Yapılan çalışmalarda sülfürleme işleminin daha kaliteli olması için, bu işlem genellikle kuvars fırın içerisinde gerçekleştirilmektedir. Sülfürleme aşamasının bu şekilde yapıldığı bir araştırmada, CZT öncül kaplamaları Cu, Zn ve Sn metallere saçırtma tekniği kullanılarak üretilmiştir. Daha sonra elde edilen öncül kaplamalar kuvars bir fırın içerisinde H₂S ortamında bir sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. H₂S akış hızı 12,5 sccm olarak belirlenmiş ve bir kütle akış kontrolcüsü vasıtası aracılığı ile kontrol edilmiştir. Öncelikle fırın 10 dk içerisinde 400 °C'ye kadar ısıtılmış daha sonraki 10 dk içerisinde ise 550 °C'ye kadar ısıtılmış ve 25 dk bu sıcaklıkta bekletildikten sonra kendiliğinden oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiştir. Bu şekilde elde edilen filmlerin optik bant aralığı değeri 1,5 eV olarak belirlenmiştir (Muhunthan vd., 2013).

Sülfürleme sıcaklığı CZTS filmlerinin oluşumunda çok büyük öneme sahip bir parametredir ve bu yüzden literatürde sıklıkla çalışılan konular arasında yer almaktadır. Kahraman ve arkadaşları tarafından yapılan bu tür bir çalışmada sol-jel spin kaplama metodu kullanılarak kuvars cam alttaşlar üzerine CZTS filmleri elde edilmiş ve yine vakumlu bir kuvars tüp fırın içerisinde elementel sülfür kullanılarak sülfürleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada sülfürleme sıcaklığının CZTS filmlerinin yapısal, morfolojik, bileşimsel ve optik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sülfürleme sıcaklığı arttırıldığında filmlerin kristalleşme seviyelerinde bir artış görülmüştür. Ayrıca filmlerin optik bant aralıklarının sülfürleme sıcaklığının artışı ile beraber 2,27 eV'dan 1,32 eV'a değiştiği, genelde homojen olarak dağılmış tanelerden oluştuğu ve Cu fakiri olduğu belirlenmiştir (Kahraman vd., 2013).

Sülfürleme sıcaklığı üzerine yapılan diğer bir çalışmada CZT öncül kaplamaları Sn/Cu/ZnS diziliminde ısı buharlaştırma ile hazırlanmış ve (N₂+H₂S) atmosferinde 360-560 °C arasında değişen sıcaklıklarda sülfürlemeye tabi tutulmuştur. 500 °C'nin altındaki sıcaklıklarda sülfürlemeye tabi tutulan ince filmlerde bazı safsızlık fazlarının görüldüğü ve kristal boyutunun düşük olduğu belirlenmiştir. Sülfürleme sıcaklığı arttırıldığında ise elde edilen filmlerin (112) yöneliminde bir tercihli yönelime sahip olduğu ve daha büyük kristal

boyutları ile yüksek yoğunluklu oluşabildiği tespit edilmiştir. Ayrıca sülfürleme sıcaklığının arttırılması ile beraber elde edilen filmlerin optik bant aralıklarının fotovoltaj için kullanılabilir bir yarıiletkenin değerine daha çok yaklaştığı rapor edilmiştir (Zhang vd., 2013).

Yine sülfürleme sıcaklığı üzerine Jiang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Zn/Sn/Cu tabakalarının 350 – 575 °C arasında sülfürlenmesi işlemi sonucunda CZTS filmleri elde edilmiştir. 500 °C’de sülfürleme işlemine tabi tutulan filmlerde ikincil fazların oluşmadığı ve bu filmlerin stokiometriye oldukça yakın oldukları belirlenmiştir. Elde edilen filmlerin optik bant aralıkları 1,5 eV olarak bulunmuştur (Jiang vd., 2013).

Literatürde sıklıkla karşılaştığımız Cu fakiri CZTS filmleri yine bir çalışmada reaktif saçırma yöntemi ile üretilmiş olup, bu çalışmada öncül kaplamalar Mo kaplanmış SLG alttaşlar üzerine Cu/Zn/Sn geometrisinde kaplanmıştır. Daha sonra sülfür atmosferi altında 500 °C’de tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan incelemelerde filmlerin kesterit yapıya sahip olduğu belirlenmiştir (Muhunthan vd., 2014).

Kimyasal buhar depolama yöntemi ile CZTS filmlerini elde eden Ansari ve arkadaşları, X-ışınları kırınım desenlerini kullanarak filmlerin (112) tercihli yönelime sahip ve tetragonal yapıda olduklarını belirlemişlerdir. X-ışını ve Raman çalışmalarını birlikte değerlendirerek CZTS filmlerinin 325 °C’lik alttaş sıcaklığında elde edilebileceğini söylemişlerdir. Daha yüksek sıcaklıklarda çalıştıklarında ise $Cu_{2-x}S$ ve SnS_2 gibi ikincil fazların devreye girdiğini ve CZTS filmlerinin optik bant aralığı değerinin arttığını gözlemlemişlerdir. Optik bant aralığı değerinde meydana gelen bu artışın $Cu_{2-x}S$, SnS_2 gibi ikincil fazların bulunmasına ve CZTS fazında sülfür eksikliği olmasına bağlı olduğunu ifade etmişlerdir (Ansari vd., 2014).

Sülfürleme sıcaklığının artış hızı, CZTS filmlerinin oluşumunda ve aygıt verimliliğinin arttırılmasında önemli bir parametredir. Bu tür bir çalışmada, sıcaklık artış hızının yüksek olmasının tane boyutlarında artışa sebep olduğu belirlenmiştir. Diğer yandan sülfürleme işlemi esnasında sıcaklık artış hızının düşük olduğu durumlarda ise tane boyutlarına bir etki olmadığı hatta bu durumun ikincil fazların oluşumuna sebep olduğu belirlenmiştir. Her iki sülfürleme işlemi de 550 °C’ de iki saat sürede gerçekleştirilmiştir.

Sıcaklık artış hızları ise 2 °C/dk ve 20 °C/dk olarak seçilmiştir. Çalışmada sülfürleme parametrelerinin optimizasyonu ile sülfürleme işlemi sonrasında filmlerin yüzeyindeki pürüzlülüğün azaltılabileceği ileri sürülmüştür (Khalil vd., 2014).

Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ince filmlerin oluşumunda öncül aşamalardan sonra kısa süre sülfürleme yapılması (yani hızlı sülfürleme yapılması) durumunun incelendiği bir çalışmada, saçtırma tekniği ile elde edilen Sn/Zn/Cu geometrisindeki öncül kaplamalar çok kısa süre ile H_2S ortamında bir sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. Hızlı sülfürleme işlemine tabi tutulan ve 30 dk süre ile 580 °C’de süflürlenen filmler ile elde edilen aygıtta maksimum verimlilik değerini % 3,8 olarak belirlemişlerdir (Emrani vd., 2015).

Hong ve grubu ise sülfürleme işlemi ile ilgili biraz daha detaylı bir çalışma yaparak iki farklı sülfürleme tipinin CZTS filmlerinin özelliği üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Sülfürleme tiplerinden birincisinde ticari bir fırın, diğesinde ise hızlı tavlama sistemleri kullanarak CZTS filmlerini elde etmişlerdir. Ticari fırının kullanıldığı sistemde yoğun bir mikro yapı elde edilebilmiş ancak birçok çatlağın oluştuğu görülmüş ve ikincil fazlara rastlanılmıştır. Hızlı termal tavlama yapılan durumda ise yine yoğun mikro yapının elde edilebildiğini, çatlaklardan yoksun bir yapı ortaya çıktığını ve çok az miktarda ikincil fazların görülebileceğini belirtmişlerdir (Hong vd., 2015).

Literatürde öncül kaplamalar genelde aşama aşama istiflenerek oluşturulmaktadır. Ancak bu bir zorunluluk değil, tercih meselesi olup tek bir aşamada da öncül kaplamalar yapılabilmektedir. Yine alışılmışın dışında öncül kaplamaları istifleyerek gerçekleştirmek yerine dörtlü bir bileşik malzemesini tercih eden Bras ve grubu farklı tavlama sıcaklıklarında elde ettikleri numuneler ile ilgili soğurucu malzemenin morfolojisi ve bileşim düzeni üzerine çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında saçtırma tekniği ile öncül kaplamaları elde ettikten sonra tavlama işlemini yüksek basınç altında H_2S ortamında gerçekleştirmişlerdir. Filmlerinin kristalleşmelerinin 550°C’deki alttaş sıcaklığına kadar iyileştiğini söylemişlerdir. Ancak elde ettikleri güneş hücresi yapılarında 510°C üzerindeki sıcaklıklarda da güneş hücresi performansında düşüş yaşandığını belirtmişlerdir (Bras vd., 2015).

Alttaş sıcaklığının film oluşumu üzerindeki etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada CZTS filmleri kimyasal püskürtme (spray pyrolysis) tekniği ile 200-450 °C arasında değişen alttaş sıcaklıklarında üretilmiştir. 200 °C' den 350 °C' ye kadar olan sıcaklıklarda ikincil fazların oluşmadığı uygun özelliklere sahip filmler elde edilmiştir. Ancak 400 ve 450 °C alttaş sıcaklığında yapılan çalışmalarda ikincil fazların özellikle film kalitesini etkilediği dikkat çekmiştir. Elde edilen filmler içerisinde 350 °C'de elde edilen filmin en iyi öz direnç değerine sahip olduğu rapor edilmiştir (Swami vd., 2015).

Alvarez ve arkadaşları Zn, Cu ve Sn yığınlarından oluşan bir tabakayı sülfür atmosferinde tavlarken CZTS filmlerini elde etmişlerdir. Konulan sülfür miktarını değiştirerek basıncı kontrol etmişler ve kapalı bir odacık içerisinde basınca göre CZTS filmlerindeki değişiklikleri incelemişlerdir. Düşük basınçlarda sentezlenen CZTS filmlerinin genelde homojen tabakalardan oluştuğunu ancak yüksek basınçlarda elde edilen filmlerde hekzagonal SnS₂ çökmelerinin meydana geldiğini görmüşlerdir. Ayrıca soğutma hızı üzerine de bir çalışma gerçekleştirmişler ve bu çalışmanın sonucunda soğutma hızının film stokiyometrisini önemli derecede etkilediğini ancak morfoloji ile ilgili önemli bir değişim yaratmadığını görmüşlerdir (Alvarez vd., 2016).

Tavlama sıcaklığı, tavlama süresi, tavlama hızı ve tavlama atmosferi gibi parametrelerin etkilerinin incelendiği bir araştırmada, N₂ atmosferinde 10 °C/dk artış hızında 300 °C'de 60 dk süre ile tavlanan filmlerin 1,4 eV bant aralığı değerine sahip kesterit yapıda oluştuğu rapor edilmiştir (Chaudhari vd., 2016).

Cheng ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada CZTS filmleri sol-jel metodu ve devamında sülfürleme işlemi kullanılarak elde edilmiştir. Sülfürleme süresi ve H₂S konsantrasyonu kontrol edilerek filmlerin özellikleri incelenmiştir. Sülfürleme süresi ve H₂S konsantrasyonu arttırıldığında kesterit yapıdaki (112) pikinin şiddetinin arttığı belirlenmiştir. Ayrıca CZTS filmlerindeki stokiyometrik oranların öncül kaplamalardakinden farklı olduğu ve bu durumun sülfürleme işlemi esnasında meydana gelen Sn kaybına bağlı olduğu saptanmıştır. Ayrıca artan sülfürleme süresi ile beraber filmlerin elektriksel öz direnç ve mobilite değerlerinin arttığı ve taşıyıcı konsantrasyonunun

azaldığı belirlenmiştir. 90 dk süre ile % 5'lik H₂S konsantrasyonunda sülfürleme işlemi neticesinde 1,41 eV optik bant aralığı, 3,64Ω.cm öz direnç değeri ile en iyi opto-elektronik özelliğe sahip filmler elde edilmiştir (Cheng vd., 2016).

Saçtırma yönteminin kullanıldığı bir başka çalışmada ise sülfürleme sıcaklığının artırılması durumunda elementel bileşimlerde çok küçük bir değişim meydana geldiği, malzeme kristallliği ve taşıyıcı mobilitesi ile beraber optik bant aralığının geliştirilebildiği vurgulanmıştır. Özellikle 500 °C'de elde edilen CZTS filmlerinin optik ve elektriksel özellikleri bakımından gelişmiş özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir (Huang vd., 2016).

Daha önceden de söylediğimiz üzere aygıt verimliliği üzerinde olumlu etki yaratan Cu fakiri yapılar üzerine yapılan araştırmaların sayısı giderek artmaktadır. CZTS filmlerinde Cu bileşimi miktarının yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerindeki etkileri araştırıldığı bu tür bir çalışmada; Cu fakiri, stokiyometrik ve Cu zengini olan üç grup numune elde edilmiştir. Bu çalışmada öncül kaplamaları elde etmek için magnetron saçtırma tekniği kullanılmış ve devamında da bir sülfürleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, Cu bileşiminin artması ile beraber ikincil fazların oluşum şeklinde farklılıklar meydana geldiği belirtilmiştir. Çalışmada Cu fakiri numunelerde SnS fazının asıl ikincil faz olarak devreye girdiği, Cu zengini olan numunelerde ise SnS fazının kaybolarak Cu₂SnS₃ fazının daha düşük optik bant aralığı değerlerine sebep olarak meydana geldiği belirtilmiştir. Ayrıca Cu zengini olan yapılarda CZTS soğurucu filmlerinde tane büyümelerinin daha fazla olduğu bununla beraber Mo arka kontakla CZTS filmleri arasında bazı çatlakların meydana geldiği belirtilmiştir (Li vd., 2017).

CZTS filmlerindeki ikincil fazların oluşum mekanizmasının farklı Cu bileşimi içeren filmler için bir incelemesinin yapıldığı diğer bir araştırmada, filmlerin yüzeyinde genelde Cu zengini durumlarda daha çok pürüzlülük olduğu ve Cu_{2-x}S şeklinde ikincil fazların ön yüzeylerde olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber ikincil bir faz olarak ZnS'ün de filmin hem ön hem de arka yüzeylerinde stokiyometriden sapma yaratarak çökeltme şeklinde olduğu saptanmıştır (Chen vd., 2017).

Khalate ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada alttaş sıcaklığı olarak 300-375 °C arasındaki sıcaklıklar seçilerek CZTS filmleri kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak üretilmiştir ve bu sıcaklıklarda kesterit yapıda ve ikincil faz içermeyen CZTS filmlerinin oluşturulabildiği belirlenmiştir. Bu filmlerde bant aralığı değerlerinin güneş hücresi uygulamaları için uygun olduğu ve 1,57-1,49 eV arasında değiştiği belirtilmiştir (Khalate vd., 2017).

Llamas ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada CZTS filmleri hızlı termal buharlaştırma tekniği ile ve devamında Ar atmosferinde tavlama işlemi ile elde edilmiştir. Bu çalışmada tavlama esnasındaki ısıtma hızı bir parametre olarak kullanılmıştır. Düşük ısıtma hızlarının elementlerin yapı içerisinde daha iyi difüze olmasını sağladığı ancak tek fazlı bir kesterit malzeme elde etmekte problem yarattığı belirtilmiştir. Bu malzemelere daha çok SnS fazı ikincil faz olarak ortaya çıkmıştır ve bu durumun elde edilen CZTS güneş hücrelerinde verimliliği sınırladığı belirtilmiştir. Buna ek olarak bu çalışmada geliştirilen hücrelerdeki açık devre voltajını iyileştirmek amacı ile ZnO ya da ZnS tampon tabakaların başarılı olarak kullanıldığı da dikkat çekmektedir (Llamas vd., 2017).

Daha önce de belirtildiği üzere öncül kaplama olarak elementel metaller veya ikili bileşikler yerine farklı malzemeler hazır şekilde kullanılabilir. Bu tür çalışmalardan birinde Cu_2SnS_3 şeklinde üçlü bir yapı ile ZnS katmanı birlikte kullanılarak CZTS filmleri elde edilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada öncelikle Cu_2SnS_3 (CTS) tabakası ve ZnS tabakası buharlaştırma yöntemi ile cam alttaşlar üzerine üretilmiştir. Daha sonrasında bir sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu numunelerde $Cu/Sn=1,7$ ve $Cu/Sn=2,1$ şeklinde farklı stokiyometrilere 350-450 °C aralığındaki alttaş sıcaklıklarında denenmiştir. Sülfürleme işlemi içinse 500 °C'de bir saat süre ile bir işlem uygulanmıştır. Bu öncül kaplamalar olarak kullanılan üçlü öncül kaplamanın yani Cu_2SnS_3 'ün dördü bileşik olan CZTS karakteristikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. (112) yöneliminin ana kristal yönelimi olduğu ve tane boyutlarının 40-56 nm arasında değiştiği görülmüştür. Cu fakiri olan bileşiklerde bu değerler daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yapıdaki Cu miktarı artırıldığında filmlerin optik bant aralığı değerlerinde bir azalma olduğu belirlenmiştir (Robles vd., 2017).

Daha önceki yıllarda yapılan birkaç çalışmadan bahsettiğimiz çözelti bazlı tekniklerde CZTS ve benzeri soğurucu tabakalar da sık kullanılmakta olup, son yıllarda rekor verimlilik değerlerinin elde edilmesiyle bu tür çalışmaların sayısı giderek artmaktadır. Yine bu tür çözelti bazlı bir teknik kullanılarak üretilen CZTS filmlerinin sülfürleme aşamasında, sülfür zengini bir ortam yaratmak amacı ile her 30 dk'da bir sülfür tozları azalanların yerine ilave edilmiştir. Bu durum sayesinde filmlerin büyük tanelerden oluştuğu Mo arka kontak ile CZTS ara yüzeyinde çatlakların yer almadığı ve CZTS filmlerinde ikincil fazların bulunmadığı belirlenmiştir. Bu şekilde elde edilen hücre parametrelerine bakıldığında da %5,8'lik bir dönüşüm verimliliği elde edildiği görülmektedir. Ayrıca sülfür zengini ortamlarda çalışılması sayesinde güneş hücresi parametrelerinin iyileştirilmesi ile beraber sülfürleme süresinin de kısaltılabileceği belirtilmiştir (Wu vd., 2017).

Daha önceki çalışmalarda da ifade ettiğimiz üzere sülfürleme sıcaklığının artış hızı CZTS filmlerinin oluşumunda ve aygıt verimliliğinin artırılmasında önemli bir parametredir. Ayrıca sıcaklık artış hızı araştırmalarına bakıldığında bu parametrenin filmin tane boyutları ile yakından ilişkili olduğu görülmüştür. Soğurucu tabakalarda tane boyutunun büyük olmasının aygıt verimliliğine büyük katkı sağlamasından dolayı yine literatürde yapılan çalışmalarda tane boyutu sıklıkla incelenmektedir. Sıcaklık artış hızının, tane boyutunu nasıl etkilediğinin araştırıldığı bu tür bir çalışmada, Cu, Sn ve Zn metalik hedefler saçtırma yöntemi ile kaplanmış ve daha sonra iki farklı süreçle sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu süreçlerden bir tanesinde hızlı/yüksek sıcaklıkta kristalizasyon yöntemi kullanılmıştır. Böylece oldukça düzgün yüzeylere sahip kompakt ve büyük tanelerden oluşan filmler elde edilebilmiştir. Bu filmlerle geliştirilecek hücrelerde yüksek açık devre voltajı değerleri elde edebilmenin mümkün olduğu belirtilmiştir (Yang vd., 2017).

Yine aynı tür bir çalışmada CZTS filmleri için sülfürleme sürecinde sıcaklık için düşük bir artış hızı kullanıldığında, filmlerin tane boyutlarının daha büyük olduğu fakat büyük tane boyutlarının film yüzeyinin düzgün olmasını engellediği belirtilmiştir. Filmlerin istenilen kompozisyonlarda ve tek fazlı olarak üretilmemesinin sebebi olarak ise kullanılan öncül kaplamalardaki uygun bileşim seçimi ve sülfürleme esnasında seçilen sıcaklık profili ile ilgili olduğu belirtilmiştir (Zhi vd., 2017).

CZTS filmleri ile ilgili olarak bugüne dek yapılan tüm çalışmalar ışığında, bu filmler yaklaşık 1,5 eV civarındaki optik bant aralığı değerleri ve yine yaklaşık olarak 10^4 cm^{-1} civarındaki yüksek soğurma katsayıları gibi özellikleri ile fotovoltaik güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak kullanılan $\text{CIGS}_{(e)}$ ve CdTe gibi malzemelere alternatif olabilecek umut vaat eden malzemeler olarak görülmektedirler (Suryawanshi vd., 2013).

Günümüz ince film fotovoltaik endüstrisinde soğurucu tabaka olarak, $\text{CIGS}_{(e)}$ ($\text{CuInGaS}_{(e)2}$) ve CdTe gibi malzemeler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Fakat popüler olan $\text{CIGS}_{(e)}$ ve CdTe tabanlı güneş hücrelerinde kullanılan indiyum, galyum, tellür, selenyum ve kadmiyum gibi elementlerin toksik olması, maliyetlerinin yüksek olması ve nadir bulunması gibi dezavantajları vardır. Ayrıca bu malzemelerde sorun teşkil eden diğer önemli bir konu ise $\text{CIGS}_{(e)}$ ve CdTe tabanlı güneş hücrelerinde ticarileşme limitlerine de ulaşılmış olmasıdır. Tüm bu sebepler göz önüne alındığında, $\text{CIGS}_{(e)}$ ve CdTe gibi malzemelere alternatif olabilecek yeni soğurucu tabakaların geliştirilmesi gerekmektedir (Suryawanshi 2013; Atwater ve Polman, 2010; Green vd., 2011; Vasekar, 2013; Green, 2006).

Bu noktada yukarıda belirttiğimiz dezavantajları ortadan kaldıracak bir malzeme olarak $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) filmleri karşımıza çıkmaktadır. Doğada bol bulunan, zararlı olmayan ve maliyeti düşük elementlerden oluşan $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) yarıiletken filmleri kendilerine has özellikleri ile bu soruna çözüm olabilecek potansiyele sahiptirler. CZTS filmleri birçok özelliği ile umut vaat eden malzemeler olmalarına karşın, bu malzeme ile $\text{CIGS}_{(e)}$ ve CdTe tabanlı güneş hücrelerindeki verimlilik değerlerine henüz ulaşamamıştır. Bu nedenle, CZTS filmlerinin üretim süreçlerinde geliştirmeler yapılması ve CZTS tabanlı güneş hücresi aygıtlarının verimliliklerinin artırılması gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında; güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak kullanılacak CZTS yarıiletken filmlerinin ısı buharlaştırma yöntemi ile üretimi ve optimizasyonu amaçlanmıştır. Yapılan çalışmalarda, S ve Se anyonlarını bir arada içeren CZTSSe yapıları ile rekor verimlilik değerleri elde edilmiş olsa da, Se elementinin yüksek oranlarda toksik olması da bir problem teşkil etmektedir. Bu nedenle, bu tez çalışmasında sadece sülfür anyonu içeren CZTS yapıları elde edilerek bunların özellikleri ortaya konulmaya çalışılmıştır.

Bu çalışmada, CZTS filmlerinin iki aşamalı bir süreç ile elde edilmesi hedeflenmiştir. İlk aşamada, ısı buharlaştırma sistemi kullanılarak öncül kaplamalar (Cu/Sn/ZnS) üretilmiştir. İkinci aşamada ise kamara tip bir fırın içerisinde sülfürleme işlemi uygulanarak CZTS filmlerinin üretimi tamamlanmıştır. Sülfürleme işlemi 450, 500 ve 550 °C sıcaklıklarda 1 saat süre ile uygulanmıştır. Bu şekilde, sülfürleme sıcaklığının CZTS filmlerinin özellikleri üzerindeki etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, elde edilen yarıiletken filmlerin yapısal, optik, yüzeysel ve elektriksel özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu incelemelerde, X-ışınları kırınımı (XRD), Raman Spektroskopisi, UV-VIS Spektroskopisi, Spektroskopik Elipsometri, Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve dört-uç tekniği gibi yöntemler kullanılmıştır.

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen üretim ve analizlerin sonucunda; önümüzdeki yıllarda ticarileşme aşamasına geçilmesi beklenen CZTS tabanlı güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak kullanılabilecek, ikincil faz içermeyen ve kesterit yapıda CZTS filmlerinin üretim parametreleri konusunda önemli çıktılar elde edilmesi hedeflenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Giriş

İnce film malzemeler günümüzde, optik, mekanik, manyetik, elektronik ve kimya gibi birçok teknolojik uygulama alanında önemli role sahiptirler. Bu malzemelerin üretiminde kullanılacak yöntemler teknolojiye kullanım potansiyellerini önemli derecede etkilemektedir. İnce film kaplama olarak adlandırılan bu yöntemler genelde fiziksel biriktirme ve kimyasal biriktirme olmak üzere iki gruba ayrılırlar. İnce film kaplama süreci, malzemenin bir alttaş üzerine birkaç angstromdan 1 mikrometreye kadar değişebilen kalınlıklarda uygulanmasına dayanır.

Kimyasal biriktirme süreçlerinde, uçucu bir sıvı öncülü, bir yüzey üzerinde kimyasal bir değişiklik sonucu biriktirilmiş bir kaplama oluşturur. Bu grupta en iyi örnek, bugün yarıiletken endüstrisinde en yüksek saflıkta ve en yüksek performanslı katı malzemeleri üretmek için kullanılan kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemidir.

Fiziksel Buhar biriktirme ise, malzemenin yüksek vakum altında bir kaynaktan salındığı ve termodinamik süreçler ile bir alttaşta taşındığı kaplama sürecidir. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) yöntemlerinden en yaygın iki tanesi buharlaştırma ve saçtırmadır.

Bu bölümde öncelikle günümüze kadar CZTS filmlerinin üretiminde kullanılan yöntemler değerlendirilecektir. Bu değerlendirme fotovoltaik güneş hücre performansları da göz önünde bulundurularak genişletilecektir. Daha sonra, bu tez çalışmasında kullanılan ısı buharlaştırma yöntemi hakkında bilgi verilecek ve CZTS filmlerinin üretiminde izlenen yol anlatılacaktır. Son olarak, elde edilen filmlerin karakterizasyonu için kullanılan yöntemlerden bahsedilecektir.

3.2. CZTS Filmlerinin Üretiminde Kullanılan Teknikler

CZTS filmlerini üretmek için kullanılan teknikler temelde vakum tabanlı ve çözelti tabanlı (vakum tabanlı olmayan) teknikler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Vakum tabanlı üretim teknikleri arasında en sık kullanılanlar saçtırma ve buharlaştırma teknikleridir. Çözelti tabanlı teknikler arasında ise, kimyasal püskürtme, sol-gel, elektro-biriktirme ve SILAR tekniklerini sayabiliriz.

CZTS filmleri daha önce de belirtildiği gibi, ilk olarak 1967 yılında Nitsche tarafından üretilmiştir. 1988 yılında ise Kentaro Ito ve Tatsuo Nakazawa tarafından CZTS filmleri atomik demet saçtırma tekniği ile dörtlü bileşiğe ait bir hedef kullanılarak üretilmiştir (Ito ve Nakazawa, 1988). Daha sonra 1997 yılında Hironori Katagiri ve grubu, iki aşamalı bir süreç ile CZTS filmlerini elde etmişlerdir. Bu çalışmada, ilk aşama olarak soda kireç cam (SLG) alttaşlar üzerine sırası ile 160 nm kalınlığında Zn tabakası, 230 nm kalınlığında Sn tabakası ve son olarak 180 nm kalınlığında bir Cu tabakası biriktirilmiştir. Her bir kaplamanın kalınlığı, uygun stokiometriyi sağlamak amacı ile her bir elementin atomik ağırlıkları ve yoğunlukları hesaba katılarak belirlenmiştir. İkinci aşamada ise, ilk aşamada elde edilen öncül kaplama yığını 500 °C' de N_2+H_2S (%5) atmosferinde ısıl işleme tabi tutulmuş ve CZTS filmleri elde edilmiştir (Katagiri vd., 1997). Yine Katagiri ve grubu tarafından 2001 ve 2005 yıllarında CZTS filmlerinin üretimiyle ilgili çalışmalar yayınlanmıştır (Katagiri vd., 2001; Katagiri vd., 2005). 2009 yılına kadar sadece vakum tabanlı depolama teknikleri ile üretilen CZTS filmleri, 2009 yılı itibarı ile çözüldüden büyütme teknikleri ile de üretilmeye başlanmıştır (Guo vd., 2009; Steinhagen vd., 2009). CZTS filmlerinin üretimi için genelde, öncül kaplamaların üretimi sonrasında sülfür ortamında ısıl işlemlerin de yapıldığı iki aşamalı bir süreç kullanılmıştır. Bazı çalışmalarda ise, tek aşamalı süreçler ile tavlama işlemine gerek duyulmadan eşzamanlı buharlaştırma tekniği ile CZTS filmlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir (Repins vd., 2013; Schubert vd., 2011).

CZTS filmlerinin üretiminde günümüze kadar kullanılan teknikler arasında; buharlaştırma (Erkan vd., 2015; Friedlmeier vd., 1997; Yoo vd., 2011; Kamoun vd., 2007; Katagiri vd., 2008; Seol vd., 2003; Tanaka vd., 2005; Oishi vd., 2008; Katagiri vd., 1997; Katagiri vd., 2001; Katagiri vd., 2008; Wang vd., 2011; Shin vd., 2011), saçtırma (Pawar

vd., 2015; Li vd., 2015; Seol vd., 2003; Ito ve Nakazawa, 1988; Tanaka vd., 1978; Seol vd., 2003), pulslu lazer biriktirme (Pawar vd., 2010; Moriya vd., 2007; Moriya vd., 2008), kimyasal püskürtme (Kamoun vd., 2007; Exarhos vd., 2014; Huang vd., 2013), elektro-biriktirme (Zhang vd., 2008; Scragg vd., 2008, Ennaoui vd., 2009; Jiang vd., 2014), SILAR (Su vd., 2012; Suryawanshi vd., 2016), sol-jel (Tanaka vd., 2007; Hsu vd., 2014; Moriya vd., 2005) gibi teknikleri sayabiliriz.

Sadece sülfür anyonu içeren CZTS filmleri ile oluşturulan fotovoltaik güneş hücresi aygıtlarında öne çıkan verimlilik değerleri Çizelge 3.1’ de verilmiştir. Bu çizelgeden de görüldüğü gibi, vakum tabanlı tekniklerle CZTS filmlerinin üretimi umut vaat eden aygıt verimliliklerine ulaşmak için uygundur. Bu tez çalışmasında da, CZTS filmlerinin üretiminde öncül kaplamaların hazırlanması için fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden birisi olan “Isıl Buharlaştırma Yöntemi” kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Sadece sülfür anyonu içeren CZTS filmleri ile oluşturulan fotovoltaik güneş hücresi aygıtlarında öne çıkan bazı verimlilik değerleri.

Kullanılan Teknik	Çalışmayı üstlenen firma/üniversite	Elde edilen güneş hücresinin verimliliği (%)	Kaynak
Saçtırma	Solar Frontier	9,2	(Hiroi vd., 2013)
Saçtırma	Toyota Merkezi Araştırma ve Geliştirme Lab.	9,1	Green vd., 2016; Tajima vd., 2014)
Saçtırma	New South Wale Üniversitesi	8,6	(Sun vd., 2016)
Buharlaştırma	IBM	8,4	(Shin vd., 2013)
Saçtırma	Upsala Üniversitesi	7,9	(Scragg vd., 2013)

3.3. Isıl Buharlaştırma Yöntemi

Isıl buharlaştırma yöntemi fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden bir tanesidir. Tüm fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinde olduğu gibi bu yöntemde de süreç temelde üç adımdan oluşmaktadır. Birinci aşamada kaplanacak katı bir madde buhar haline dönüştürülür. İkinci aşamada bu buhar fazı indirgenmiş bir basınç bölgesi boyunca kaynaktan bir alttaşa doğru taşınır. Son olarak üçüncü aşamada ise bir alttaş üzerinde ince film oluşturmak üzere yoğunlaşır.

Isıl buharlaştırma, yüksek vakum (10^{-7} mbar) altında çoğunlukla metal tabanlı malzemelerin elektrik akımı ile ısıtılarak buharlaştırılması işleminin yapıldığı ince film kaplama yöntemidir. Bu yöntem ile yapılan metal kaplama işleminin birçok uygulaması vardır. Yarıiletken malzemelerin metal kontaklarının yapılması, yüzey metal kaplama işlemleri bu yöntemle yapılan işlemlere örnek olarak verilebilir (Tarımcı ve Sarı, 2006).

Isıl buharlaştırma yönteminde bir alttaş üzerine arzu edilen kaplamanın yapılması için vakum teknolojisi kullanılır. Bu nedenle ısı buharlaştırma yöntemi vakum tabanlı bir teknik olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu yöntem ile birkaç angstrom ile birkaç mikrometre arasındaki kaplamalar tek bir malzeme veya ardışık tabakalar şeklinde kaplanmış çok katmanlı yapılar şeklinde elde edilebilir.

Vakum oluşturma yöntemi bu türden düzeneklerde neredeyse standarttır. Genellikle bir mekanik pompa, düzeneği atmosfer basıncından $10^{-2} - 10^{-3}$ mbar seviyesine indirmede kullanılır. Bu basınç değerinden yüksek vakuma gitmek için ise yüksek vakum pompaları olan difüzyon pompası veya turbo moleküler pompa kullanılır. Pratikliği ve ucuzluğu açısından genellikle difüzyon pompası tercih edilmektedir. Kaba vakum için kullanılan mekanik pompa aynı zamanda difüzyon pompasını pompalamada da kullanılacak şekilde yüksek vakum pompasının çıkışına bir vana yardımı ile bağlanır (Tarımcı ve Sarı, 2006).

Isıl buharlaştırma yöntemi, yüksek vakumlu bir kazan içerisinde bir katı malzemenin ısıtılması esasına dayanır. Bu yöntemde en önemli kavram buharlaştırılacak malzemelerin buhar basıncıdır. Verilen bir sıcaklıkta buhar fazının katı veya sıvı faz ile dengede olduğu basınç buhar basıncı olarak bilinir. Bu basıncın altında yüzey buharlaşması yoğunlaşmadan daha hızlıdır. Bu basıncın üzerinde ise yüzey buharlaşması yoğunlaşmaya göre daha yavaş olacaktır.

Isıl buharlaştırma yönteminde ısıtılan malzeme genelde erime noktasına kadar ısıtıldığı ve sıvı hale geldiği için kazanın alt tarafına yerleştirilir. Buharlaşan ve yükselen malzeme moleküllerini karşılamak üzere kullanılacak alttaşlar ise yüzeyleri buharlaştırma kaynağına dönük olacak şekilde bir tutucuya yerleştirilir. Buharlaştırılacak malzemenin yerleştirilmesi için sığağa dayanıklı materyallerden yapılmış molibden ya da tungsten kaşık (boat) şeklinde buharlaştırma kaynakları kullanılır. Malzeme yeterli sıcaklığa getirildiğinde vakum ortamı içerisinde bir buhar basıncı oluşacaktır. Kazan içerisinde bu şekilde harekete başlayan malzeme molekülleri ilerleyerek alttaşa ulaşacak ve burada yoğunlaşarak bir kaplama oluşturacaktır.

Bu yöntemde elde edilen kaplamaların safsızlığı, kazandaki artık gazların miktarına (ki bu durum daha iyi vakum alınarak giderilebilir), hedef malzemelerin saflığına ve buharlaştırma kaynaklarından gelebilecek kirliliklere bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca bu teknikte bir kuvars kristal monitör yardımı ile eş zamanlı olarak kalınlık ölçümü de sağlanabilmektedir.

Bu yöntemin dezavantajlarından birisi alaşım şeklinde kaplamaların oluşturulmasının zorluğudur. Alaşım şeklinde kaplamalar oluşturulmak istendiğinde, bileşenlerin farklı buharlaşma hızları sebebi ile istenilen stokiyostride film yapılarının elde edilmesi zorlaşmaktadır.

3.4. CZTS Filmlerinin Elde Edilmesi

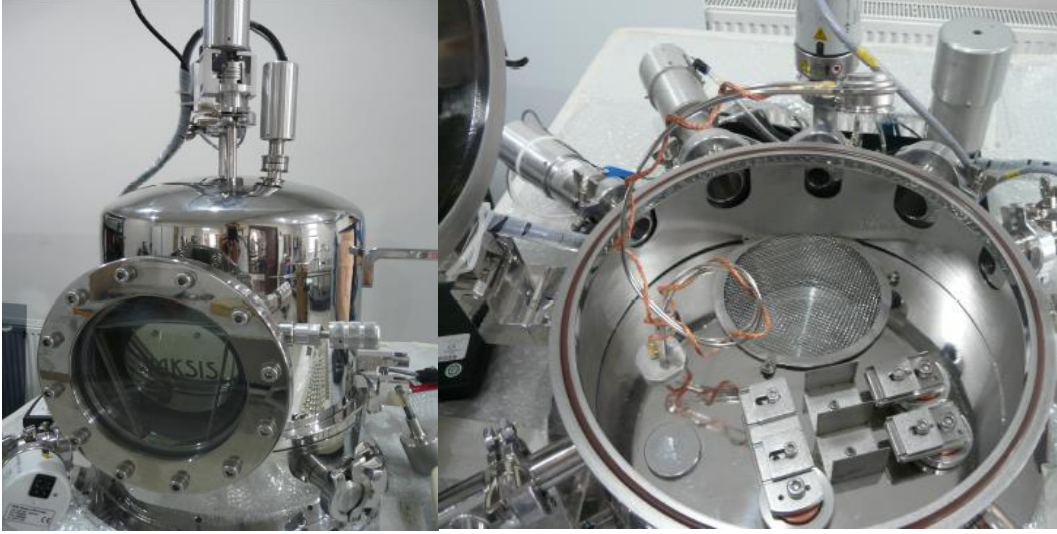
Bu tez çalışmasında, CZTS filmlerinin üretimi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada PVD Handy/2T Dirençli Isıl Buharlaştırma Sistemi ile öncül kaplamalar arzu edilen kalınlıklarda elde edilmiştir. İkinci aşamada ise bu öncül kaplamalar uygun şartlarda sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur.

3.4.1. Öncül kaplamaların hazırlanması

Bu çalışmada CZTS filmlerini üretmek için öncelikle PVD Handy/2T dirençli ısı buharlaştırma sistemi ile ZnS, Sn ve Cu öncül kaplamaları yapılmıştır. Öncül kaplamaların üretiminde kullanılan ısı buharlaştırma sisteminin fotoğrafı Şekil 3.1’ de, paslanmaz çelik vakum kazanının fotoğrafları ise Şekil 3.2’ de verilmiştir. Vakum sistemi için bir adet mekanik pompa ve bir adet difüzyon pompası kullanılmıştır. Vakum ölçümü bir adet soğuk katot ve iki adet pirani göstergesi ile sağlanmıştır. Kaplama kalınlığını ve hızını ölçmek için ise kuvars kristal kalınlık monitörü kullanılmıştır.



Şekil 3.1. PVD Handy/2T dirençli ısı buharlaştırma sisteminin fotoğrafı.



Şekil 3.2. Paslanmaz çelik vakum kazanı ve vakum kazanının iç görünümü.

Bu çalışmada buharlaştırma kaynağı olarak Mo kaşıklar, öncül kaplamalar için buharlaştırma malzemeleri olarak ise Cu (%99,99) ve Sn (%99,99) metal parçacıkları ile ZnS (%99,9) külçeleri kullanılmıştır.

CZT öncül kaplamalarının oluşturulmasında metalik Zn yerine ZnS bileşiği seçilmiştir. Yüksek vakum altında öncül kaplama yapıldığında Zn elementinin kullanılması, bu elementin yüksek buhar basıncı nedeni ile üretim işlemini ve kalınlığın kontrolünü zorlaştırmaktadır. Ayrıca, ısı buharlaştırma sisteminin Zn ile kirletilmesi durumunda, daha sonra yapılacak olan farklı kaplama çalışmalarında Zn elementinin izlerine rastlama ihtimali de çok yüksektir. Bunun yanında, aynı Sn elementinde olduğu gibi Zn elementinde de sülfürleme aşamasındaki ısı işlem esnasında kayıp yaşanması sıklıkla rapor edilen bir olaydır (Weber vd., 2010; Katagiri vd., 2004; Redinger vd., 2011).

Buharlaştırma malzemeleri Mo kaşık içerisine yerleştirilerek termal buharlaştırma güç kaynağı ile Mo kaşık boyunca akım sürülmüştür. Akım, buharlaştırma malzemelerini ısıtmak amacı ile kademeli olarak arttırılmıştır. Böylelikle, malzemelerin buharlaşarak alttaş üzerine ince film formunda birikmesi sağlanmıştır. Alttaş olarak mikroskop camlar kullanılmıştır. Bu alttaşlar üretim öncesinde yüzey kirliliklerini gidermek üzere deiyonize su ile yıkanmıştır. Daha sonra alttaşlar ultrasonik banyoda 10 dk süreyle tutulmuştur.

Son olarak, alttaşlar etanol ve saf suda bekletildikten sonra kurutularak sistemdeki alttaş tutuculara yerleştirilmiştir. Buharlaştırma süreci ile ilgili deneysel parametreler Çizelge 3.2’de verilmiştir.

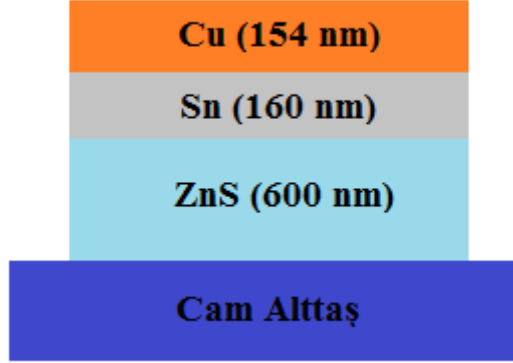
Çizelge 3.2. ZnS, Sn ve Cu öncül kaplamalarının üretiminde kullanılan deneysel parametreler.

PARAMETRE	ZnS	Sn	Cu
Büyütme Hızı (Å/s)	1,9	5,5	3,5
Kazan Basıncı (Torr)	$2,6 \times 10^{-6} - 1,5 \times 10^{-5}$	$4,5 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-5}$	$8,1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-5}$
Hedeflenen Kalınlık (nm)	600	160	154
Termal Güç Kaynağından Sürülen Akım (A)	125	115	103

CZTS filmlerinin üretimi için kullanılacak öncül kaplamalarda kullanılan katmanların kalınlıkları elde edilecek filmin stokiyometrisi üzerinde çok etkilidir. Bu nedenle arzu edilen stokiyometriye sahip CZTS filmleri elde etmek üzere, her bir element ve katman için malzeme stokiyometrisi değerlendirilerek ve molar ağırlık/yoğunluk değerleri kullanılarak, Cu fakiri yapılar elde etmek üzere, ZnS için 600 nm, Sn için 160 nm ve Cu için 154 nm kaplama kalınlığı hedeflenmiştir.

Daha önceki denemelerde Sn kaplaması gerçekleştirilmiş ve atmosfere çıkarıldığında kaplama üzerinde oksitlenme nedeni ile bozulmalar olduğu görülmüştür. Bu nedenle, ilk olarak ZnS tabakası kaplanmıştır. Daha sonraki kaplama aşamasında, Sn ve Cu buharlaştırma malzemeleri aynı kazan içerisinde iki ayrı buharlaştırma kaynağına yerleştirilmiş ve vakum ortamı bozulmadan önce Sn ve sonra Cu kaplamaları gerçekleştirilmiştir. Böylelikle Sn kaplaması atmosfere çıkarılmamış ve oksitlenme problemi giderilmiştir. Önerilen bu öncül kaplama geometrisi, sülfürleme aşamasında sıklıkla karşılaşılan bir problem olan Sn kaybının engellenmesi açısından da olumlu bir etki yaratacaktır.

CZTS filmlerinin öncül kaplamalarını elde etmek amacı ile Şekil 3.3'te görüldüğü üzere öncelikle 600 nm kalınlığında ZnS kaplaması yapılmıştır. Daha sonrasında ise ZnS öncül kaplamasının üzerine 160 nm Sn ve 154 nm kalınlığında Cu kaplamaları yapılarak “CZT” öncül kaplamalar elde edilmiştir. Elde edilen kaplamaların fotoğrafları Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.3. CZT öncül kaplama geometrisi ve kaplama kalınlıkları.



Şekil 3.4. PVD Handy/2T dirençli ısı buharlaştırma sistemi ile elde edilen CZT öncül kaplamaları.

3.4.2. Sülfürleme süreci

CZTS filmlerinin oluşumu için gerekli olan ikinci aşama sülfürleme aşamasıdır. CZTS filmlerinin üretiminde asıl problemimiz sülfürleme aşamasında ortaya çıkan ikincil fazlar olarak adlandırılan yapıların oluşumudur. Bu oluşan ikincil fazlara en güzel örnekler Cu_xS_y fazları ve Sn elementinin de yapıda istenmeyen şekilde yer alması ile oluşan Sn_xS_y ve Cu_2SnS_3 gibi yapılarıdır (Chalapathi vd., 2015; Surgina vd., 2015). Bu tür oluşumlar fotovoltaik uygulamalar için çok zararlı olmakta ve aygıtlarda verimliliği düşüren paralel yollar (shunt direnç) yaratarak yüksek iletkenliğe sahip fazları ortaya çıkarmaktadır. Diğer yandan bu durumun tersine, yüksek buhar basıncı nedeni ile genelde sülfürleme sırasında CZTS filmlerinde Sn kaybı da görülebilmektedir. Bu durum CZTS filmlerinin üretimi esnasında stokiometri kontrolünü ve faz kararlılığını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle tavlama esnasında Sn elementinin yapıdan uzaklaşma riski göz önüne alınarak; Sn elementi, Cu ve ZnS kaplamalarının arasına gelecek şekilde bir kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ara katmanda yer alacak Cu elementinin diğer metallere göre hareketliliğinin daha fazla olması nedeni ile sülfürleme esnasında üst yüzeye göç ederek yapıda çatlaklar oluşturabilme potansiyeli olduğu bilinmektedir (Fernandes vd., 2009). Bu tez çalışmasında, Cu elementi öncül kaplama geometrisinde en üst kısma kaplanarak bu etki azaltılmaya çalışılmıştır. Böylelikle ara katmanda Sn kullanılarak yukarıda bahsedilen iki olumsuz durumdan da kaçınmak istenilmiştir. Diğer bir ikincil faz olarak Cu_2SnS_3 (CTS) fazı da CZTS yapısında bir katı solüsyon olarak kalarak malzemenin bant aralığını azaltabilmekte ve iletkenlikte artışa neden olabilmektedir (Wagner ve Wiemhöfer, 1983; Nozaki vd., 1991; Wu vd., 2007). Bunlara ek olarak, çalışmamızda öncül kaplamada metalik Zn yerine ZnS kullanılması ile başlangıç yapılarımızda zaten belli bir miktar S (kükürt) yer alacak ve sülfürleme aşamasında CZTS oluşum reaksiyonuna katkı sağlayabilecektir (Malerba, 2014). Bu çalışmada uygulanan bu önlemler aracılığı ile sülfürleme aşamasında oluşabilecek ikincil fazların önüne geçilmeye çalışılmıştır.

Sülfürleme aşamasında, Şekil 3.5' te yer alan KRC marka kamara tip fırın kullanılarak farklı sülfürleme parametreleri ile birçok deneme gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler sonucunda ulaşılan bazı deneysel gözlem sonuçları şu şekildedir:

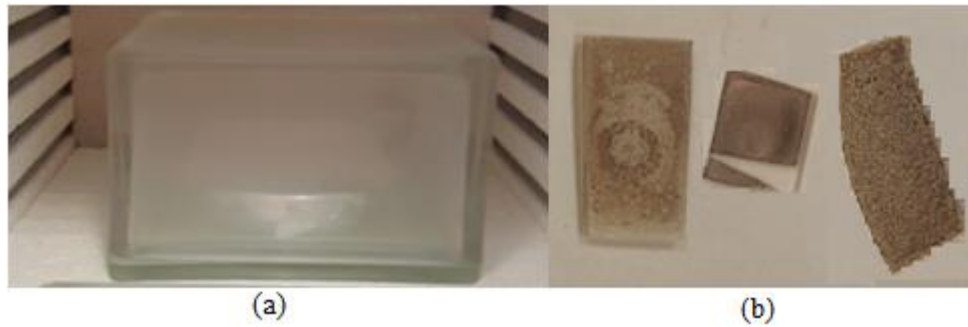


Şekil 3.5. Sülfürleme işleminde kullanılan kamara tip fırın.

Sülfürleme sürecinde ilk karşılaştığımız problem sülfürleme kabının hacmini belirlemek olmuştur. İlk denememiz Şekil 3.6 (a)' da görülen 300 cm^3 'lük şale içerisinde gerçekleştirilmiş ancak sülfür kaçıışı engellenemediğinden dolayı sülfür miktarı (sülfür buhar basıncı) yetersiz kalmış ve CZTS filmi oluşturulamamıştır. Daha sonrasında sülfürleme işlemi 100 cm^3 ' lük şale içerisinde gerçekleştirilmiş ancak yine aynı nedenden dolayı CZTS filmi elde edilememiştir. Şekil 3.6 (b)' de sülfürün yapıya giremediği ve bu yüzden sülfürleme işleminin gerçekleşmediği (muhtemelen oksitlenmiş) bazı numunelerimizin fotoğrafı verilmiştir. Bu problem, sülfürleme işlemini mümkün olduğunca küçük bir hacimde gerçekleştirerek çözülmeye çalışılmış ve Şekil 3.7 (a)' da gösterilen 7 cm^3 'lük vakumlu kapağa sahip deney tüpü kullanıldığında sülfürleme işlemi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sülfürün ortamdan uzaklaşmasını önlemek için ek bir önlem olarak vakumlu kapak alüminyum folyo ile sarılmıştır. Şekil 3.7 (b)' de elde edilen filmlerin fotoğrafları verilmiş olup, soğurucu tabaka adayı olarak CZTS filmlerinin, beklenildiği gibi gri-siyah renkte olduğu görülmektedir. İkinci karşılaştığımız problem sülfürleme hacmine benzer bir problem olan sülfür miktarıdır. Buradaki benzerliğin nedeni Cu/Sn/ZnS öncül kaplamalarının yeterli sülfür buharına maruz kalmamasıdır. Eğer öncül kaplamalar düşük miktarda sülfür kullanılarak sülfürleme işlemine tabi tutulurlar ise sülfür, sülfürlemenin

gerçekleştirildiği ortamı daha kısa zamanda terk etmekte, öncül kaplamalar kısmen de olsa hava ortamında tavlanmış olduklarından dolayı oksitlenmekte ve CZTS filmleri oluşmamaktadır. Bu nedenle denemelerde 25, 50, 100 ve 150 mg olmak üzere farklı miktarlarda sülfür kullanılmıştır. 100 mg sülfür miktarının yeterli olduğu saptandıktan sonra bu miktar referans alınarak diğer bir parametre olan uygun sülfürleme süresi belirlenmeye çalışılmıştır. Uygun sülfürleme süresinin yaklaşık 60 dk olduğu belirlendikten sonra bu parametre kullanılarak, soğutma hızı üzerinde denemeler gerçekleştirilmiştir. Farklı hızlarda soğutma işlemleri yapıldığında filmlerde çatlakların oluşması nedeniyle, filmlerin oda sıcaklığına kadar kendi kendine soğumaya bırakılmasının daha uygun olduğuna karar verilmiştir. Literatürde sülfürleme sıcaklığının artış hızı ile ilgili farklı rapor sonuçları bulunmaktadır. Genelde yapılan çalışmalarda ikincil fazlardan kaçınmak adına, bu hızın mümkün olduğunca yüksek olması gerektiği vurgulanmıştır. Bu tez çalışmasında da, kullanılan kamara tip fırının müsaade ettiği en yüksek artış hızı olan 50°C/dk değeri kullanılmıştır.

Yapılan tüm denemeler sonucunda, CZTS filmlerini üretmek üzere öncül kaplamalar 450, 500 ve 550 °C sıcaklıklarda, küçük hacimli bir deney tüpü içerisinde yaratılan sülfür atmosferinde, 100 mg elementel sülfür kullanılarak, 60 dk süre ile ısıl işleme tabi tutulmuşlardır. Süre sonunda ısıtıcı kapatılarak filmler kendi kendine oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra numuneler artan sülfürleme sıcaklığına göre T450, T500 ve T550 olarak kodlanmıştır.



Şekil 3.6. (a) Deneme aşamasında kullanılan 300cm³'lük şale, (b) Deneme aşamasında başarısızlık yaşanan bazı filmler.



Şekil 3.7. (a) T450, T500 ve T550 kodlu numunelerin üretiminde kullanılan 7cm³' lük deney tüpü, (b) Sülfürleme işleminin başarı ile gerçekleştirilmesi sonucunda elde edilen CZTS filmleri.

3.5. CZTS Filmlerinin Analizinde Kullanılan Teknikler

Fotovoltaik güneş hücresi uygulamalarında soğurucu tabaka olarak kullanılacak CZTS filmlerinde bulunan elementlerin dağılımı, filmlerin yüzeysel, yapısal, optik ve elektrik özellikleri aygıt verimliliği üzerinde oldukça büyük bir etkiye sahiptir. Bu nedenle bu bahsedilen özelliklerin detaylı analizlerinin yapılması, hem CZTS film yapısının daha iyi anlaşılması hem de gelecekteki çalışmalarda yapılacak optimizasyonlar açısından önem arz etmektedir.

Bu bölümde ısı buharlaştırma tekniği ile üretilen CZTS filmlerinin özelliklerinin incelenmesinde kullanılan analiz teknikleri hakkında bilgi verilmiştir. CZTS filmlerinde literatürde de en çok vurgulanan nokta, uygun stokiometriye sahip olmayan yapılarda ortaya çıkan kusurlar ve önlenmesi zor olan ikincil fazların oluşumudur. Bu tez çalışmasında elde edilen CZTS filmlerinin yapısında bulunabilecek bu tip kusurlarla ilgili anlamlı tartışmalar ortaya koymak amacı ile filmlerin elementel analizleri ve yapısal özelliklerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, elde edilen filmlerin elementel analizleri enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDX) ile gerçekleştirilmiş ve CZTS yapısında bulunan her bir elementin yüzde atomik ağırlıkları elde edilmiştir. CZTS filmlerinin yapısal özelliklerini ortaya koymak üzere X-ışını kırınımı (XRD) tekniği ile elde edilen XRD desenleri kullanılmıştır. Yapısal özelliklerle ilgili analizlerin değerlendirilmesinde Raman spektroskopisi verileri de tamamlayıcı nitelikte kullanılmıştır. CZTS filmlerinin soğurucu tabaka olarak güneş hücrelerinde bir ortak ile hetero-eklem halinde kullanımları durumunda, yüzey yapılanmaları da aygıt performansı açısından önemlidir. Bu nedenle taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) kullanılarak CZTS filmlerinin yüzeysel özellikleri değerlendirilmiştir. Fotovoltaik güneş hücresi uygulamalarında

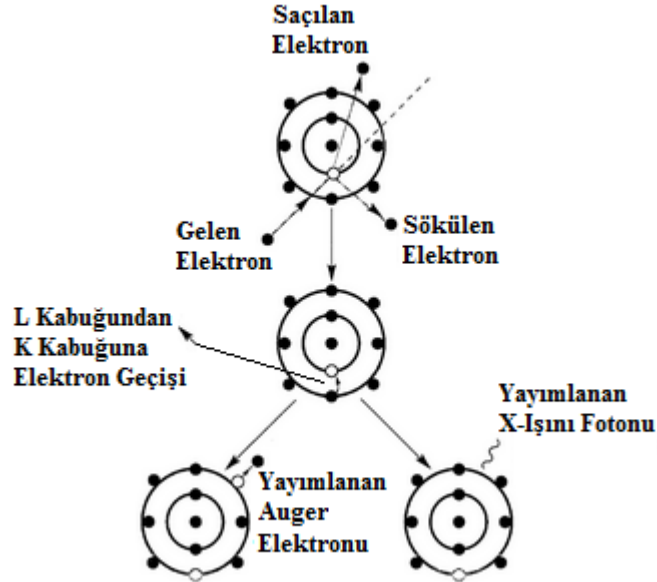
kullanılacak bir soğurucu tabaka için en önemli özelliklerden birisi de optik bant aralığı değeridir. UV-VIS spektrofotometre cihazı ile alınan soğurma ölçümleri kullanılarak, optik metot ile CZTS filmlerinin optik bant aralığı değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca CZTS filmlerinin uzun dalga boylarında kırılma indisi ve sönüm katsayısı gibi optik sabitleri de spektroskopik elipsometri tekniği ile belirlenmiştir. Son olarak, filmlerin elektriksel özdirenç değerleri dört-uç tekniği kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılan analiz teknikleri ve cihazlarla ilgili detaylı bilgiler ilerleyen kısımlarda anlatılmıştır.

3.5.1. Elementel Analiz

Günümüzde yarıiletken film analizinde sıklıkla kullanılan bir cihaz olan taramalı elektron mikroskopunda (SEM) yüzey görüntüleme işlemlerine ek olarak, elektron bombardımanı neticesinde karakteristik X-ışınları da yayınlanabilir. Numunelerden yayınlanan bu karakteristik X-ışınlarının analizi sonucunda, numunenin belirli bir bölgesinde bulunan elementlerin nitel ve nicel olarak tanımlamaları yapılabilir. SEM cihazına bir X-ışını detektörü ilavesi ile bu tip analizler gerçekleştirilebilir. Bu şekilde yapılan analizler Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi (EDX) olarak bilinir. Normal çalışma şartlarında EDX ile numunenin 1µm derinliğine kadar bilgi alınabilir (Goldstein, 2003).

EDX sisteminde karakteristik X-ışınlarının oluşumu şu şekildedir: taramalı elektron mikroskopunda hızlandırılan bir elektron demeti, numune atomlarına sıkı bağlı olan iç kabuk elektronları ile etkileşebilir. Bu durumda, bu kabuklardan bir elektron salınımı gerçekleşecek ve atom Şekil 3.8' de görüldüğü gibi uyarılmış durumdaki bir iyon haline geçecektir. Gelen elektron demeti, atomu en az E_K kadarlık bir enerji kaybetmiş olarak terk eder. Burada E_K , atomun K kabuğuna bağlı olan elektronun bağlanma enerjisidir. Atomu terk eden elektron etkileşmenin tipine göre birkaç eV ile birkaç keV arasında değişen kinetik enerjilere sahip olabilir. Artık atomun iç kabuğunda bir elektron eksiktir ve atom uyarılmış haldedir. Atom yaklaşık 1 piko saniye içerisinde en düşük enerjili olan temel durumuna dönecektir. Bu geçiş dış kabuk elektronlarının iç kabukta boş olan yörüngeyi doldurması ile gerçekleşecektir. Bu noktada EDX sistemini farklı kılan bir özellik devreye girer. Her bir element için elektron kabukları arasındaki enerji farkı kendine has ve karakteristiktir. Atomun gevşemesi yani

temel duruma dönmesi esnasında fazlalık enerji Şekil 3.8’ de görüldüğü gibi iki farklı yolla salınabilir. Bunlardan birincisi olan Auger sürecinde, fazlalık enerji bir başka dış kabuk elektronuna aktarılır ve onun kendine has kinetik enerjiye sahip bir elektron olarak atomdan ayrılmasını sağlar. İkinci durum olan karakteristik X-ışınları sürecinde ise fazlalık enerji, enerjisi kesin olarak tanımlanabilen bir foton olarak yayınlanır. Şekil 3.8’ de görülen örnekte, en içteki elektron kabuğu olan K kabuğunda meydana gelen boş enerji seviyesi bir üstteki kabukta (L kabuğu) yer alan elektronun bu seviyeye geçişi ile doldurulur. Böylece K kabuğu ve L kabuğu arasındaki enerji farkına eşit olacak seviyede bir X-ışını yayınlanır ve bu X-ışını K_{α} ışını olarak adlandırılır.



Şekil 3.8. EDX sisteminde karakteristik X-ışınları ve Auger elektronlarının oluşumu (Goldstein, 2003).

3.5.2. X-Işınları Kırınımı Tekniği

X-ışınları kırınımı tekniği maddenin kristal yapısını analiz etmek amacı ile kullanılan bir tekniktir. Bu teknik van Laue'nin 1912' de kristallerin X-ışınlarını, kristal yapısını ortaya koyacak tarzda kırınımına uğrattığını keşfetmesi ile başlar. Başlangıçta X-ışınları kırınımı sadece kristal yapının tayini için kullanılırdı. Ancak daha sonrasında metot sadece yapı tayininde değil kimyasal analiz, gerilme ölçümleri, faz dengelerinin analizi, kristalcik boyutlarının ölçülmesi ve bir kristalin doğrultularının tayini gibi uygulamalarda da kullanılmaya başlandı (Cullity, 1978).

Kristal yapıları inceleyebilmek için dalga boyları görünür ışığa göre çok daha küçük ve atomlar arası mesafe ile kıyaslanabilir mertebede olan elektromanyetik dalgalara veya madde dalgalarına ihtiyaç vardır (Blakemore, 1985; Kittel, 1996). X-ışınları, dalga boyları 0,1-100 Å arasında olan elektromanyetik dalgalar olup, dalga boylarının atomlar arası mesafe ile kıyaslanabilir olmasından dolayı kristal yapı analizinde kullanılmaktadırlar. 1895' de X-ışınlarının bulunması ile bilim adamları kristal yapıları atomik seviyelerde analiz edebilme fırsatı bulmuştur. Kristal yapı analizinde genellikle dalga boyları 1,0 Å – 2,5 Å olan X-ışınları kullanılır. Kırınımın gerçekleşmesi için Bragg şartı olan $\lambda \leq 2d$ sağlanmalıdır. Ayrıca dalga boyu X-ışınının dalga boyu kadar küçük olan nötronlar veya elektronlar kullanılarak da kristalin yapısı hakkında bilgi edinilebilir (Blakemore, 1985; Durlu, 1996).

Temelde X-ışını kırınımı, bir kristal düzlemine gönderilen X-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansması olayıdır. Burada her ne kadar kırınım olayı bir ayna düzleminden olan yansıma olayına benzetilse de, bu iki kavram arasında temel farklılıklar vardır. Bu farklılıkları şu şekilde özetleyebiliriz;

- i) Bir kristalin verdiği kırınım demeti, gelen demetin yolu üzerinde bulunan bütün kristal atomlarının saçtığı ışınları içerir. Görünür ışıktaki yansıma ise sadece ince bir yüzey tabakasında olur.
- ii) Monokromatik X-ışınlarının kırınımı sadece Bragg kanunun geçerli olduğu özel açılarda meydana gelir. Görünür ışığın yansması ise herhangi bir gelme açısında gerçekleşebilir.

- iii) Görünür ışığın iyi bir aynadan yansımaları hemen hemen yüzde yüz verim ile olur. Kırınımına uğramış X-ışını demetinin şiddeti ise gelen demetin şiddetine nazaran son derece zayıftır.

Bir kristal üzerine gelen X-ışını demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Bunun sonucu olarak da herhangi bir kırınım piki gözlenmez. Kırınım olabilmesi için yapıcı girişim şartının sağlanması gerekir. Başka bir deyişle kırınım olayı birbirini kuvvetlendiren saçılmaları anlatır. Kırınım olayının gerçekleşebilmesi için gerekli olan şartı ifade eden eşitlik ilk kez Bragg tarafından formüle edilmiştir. Bragg denklemi;

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

ile verilir. Bu denklemde λ gelen X-ışınının dalga boyunu, d düzlemler arasındaki mesafeyi, θ numune yüzeyi ile gelen X-ışını demeti arasındaki Bragg açısını ve n ise bir tam sayı olup yansımanın mertebesini verir.

Katıların kristal yapılarının incelenmesinde kullanılan en önemli teknikler arasında X-ışını kırınımı (XRD) tekniği yer alır. Filmlerin XRD desenleri kullanılarak kimyasal bileşim, kristalleşme seviyesi, tek kristal ya da polikristal durum, kristalografik yönelim, örgü parametreleri ve kristal boyutu gibi yapısal özellikler belirlenebilir. XRD tekniğinin en önemli avantajı malzemenin analiz edilirken herhangi bir hasar görmemesidir. Polikristal malzemelerin incelenmesinde toz kırınım metodu olarak adlandırılan metot kullanılır. Günümüzde kullanılan modern X-ışını cihazlarında kırınımına uğrayan ışının kırınım açısını ve şiddetini ölçmek için ışınım sayıcılar (detektörler) bulunur. Böylece kırınım açısı 2θ 'nın kırınımına uğrayan ışının şiddetine göre değişimini veren kırınım deseni elde edilir ve X-ışını kırınım desenleri Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) verilerinden yararlanılarak incelenir. XRD desenleri bir malzemenin karakteristik özelliğini ortaya koyar. XRD desenlerinden filmlerin kristalleşmelerinin iyi ya da kötü olduğunun anlaşılabilmesi için piklerin şiddetlerine ve genişliklerine bakılır. Eğer piklerin genişliği dar ve şiddetleri büyük yani pikler keskin ise filmlerin kristalleşmelerinin iyi olduğu, piklerin genişliği büyük ve şiddetleri küçük ise yani pikler yayvan ise filmlerin kristalleşmesinin iyi olmadığı anlaşılır (Cullity, 1978).

Pek çok katı malzemenin mikro-yapıları, birçok kristalciğin bir araya gelmesinden oluşur. Kristalcik, içerisinde atom dizilimlerinin özdeş olduğu malzemenin bir kısmıdır. Buna karşın atom diziliş yönelimi, her bitişik kristalcik için farklıdır. Kristalciklerin büyüklüklerinin ve yönelimlerinin; malzemenin elektrik, optik ve yapısal özellikleri üzerinde önemli etkileri vardır. Kristalcik sınırları, aynı kristal yapı içinde fakat değişik doğrultulardaki kristal bölgeleri birbirinden ayıran ve atomların düzgün yerleşmediği yüzeysel kusurlardır. Kristalcik boyutunun küçülmesi kristalcik sayısının ve kristalcik sınırlarının artmasına sebep olur. X-ışını kırınım deseninden yararlanarak kristalcik boyutlarının belirlenmesinde aşağıda verilen Scherrer formülü kullanılır (Schroder, 2006; Kaelble, 1967).

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.2)$$

Burada D kristalcik boyutu, β ilgili kristal yönü için radyan olarak yarı pik genişliği, θ Bragg açısı ve λ kullanılan X-ışınının dalga boyudur. Bir malzemedeki kristalcik boyutları küçülürse X-ışını kırınım desenindeki piklerde buna bağlı olarak bir genişleme söz konusu olur.

Bir malzeme için hesaplanan örgü sabiti değerleri JCPDS referans değerleri ile kıyaslandığında arada bir fark olması, malzemde bir deformasyon olduğunu gösterir. Bu durum kusurlardan veya amorf alttaş tarafından oluşturulan gerilmelerden kaynaklanabilir. Deformasyon düzgün ise (çekme veya sıkışma) makrogerilme olarak adlandırılır ve desendeki kırınım piklerinde kaymaya neden olur. Bu durumda birim hücre mesafeleri daha büyük ya da daha küçük olacaktır. Makro gerilme örgü parametrelerini değiştirerek piklerde kaymalar yaratır. Makro gerilme değeri;

$$\langle e \rangle = \frac{d-d_0}{d_0} \quad (3.3)$$

denklemleri ile hesaplanabilir. Burada $\langle e \rangle$ malzemedeki makro gerilmeleri, d deformasyon halinde düzlemler arası mesafeyi ve d_0 ise deformasyon olmadığı durumdaki düzlemler arasındaki mesafeyi göstermektedir (Vigil, 2000).

XRD desenlerinin incelenmesi ile kristal yapı hakkında bilgi edinilebilmesi yanında, bu desenlerden elde edilen veriler yardımı ile hesaplanan kristalcik boyutu ve makro gerilme gibi bazı yapısal değerler de kristal yapının aydınlatılmasında önemli rol oynarlar.

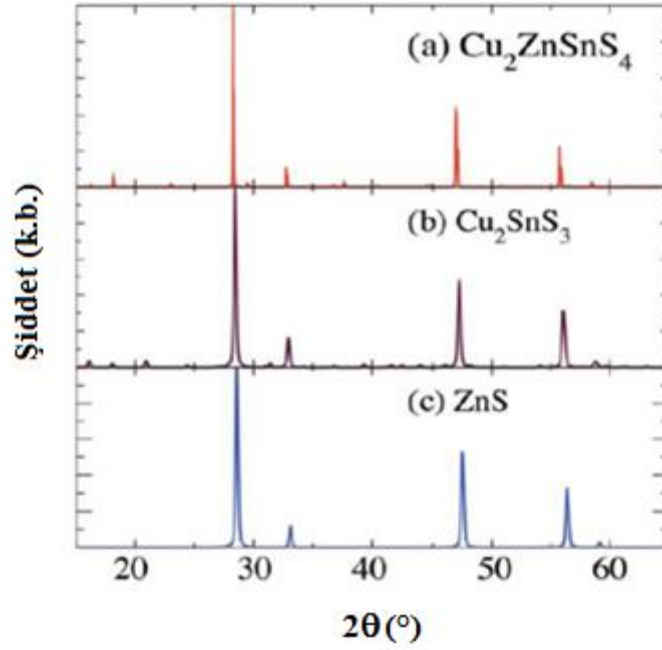
3.5.3. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi hem organik hem de inorganik türleri tespit edebilen ve katıların kristallenme kalitesini ortaya koyabilen bir spektroskopik tekniktir (Long, 1977). Bu teknik kullanılarak bir sistemdeki titreşim, dönme ve diğer düşük frekanslı modlar gözlemlenebilir. Özellikle Kimya alanında, moleküllerin tespit edilebildiği bir parmak izi sağlaması amacı ile yaygın bir şekilde kullanılır. Bunun yanında son dönemde yarıiletkenlerin incelenmesinde önemli kullanım alanı bulmakta olan bu tekniğin temeli, ilk olarak Raman tarafından 1928'de rapor edilen Raman etkisine dayanmaktadır (Raman ve Krishna, 1928). Raman spektroskopisi ölçümleri sırasında numuneye bir lazer demeti gönderilir ve saçılma sonucu Raman kaymasına uğrayan dalga boyları bir fotodetektör yardımı ile tespit edilir. Raman saçılmasına uğrayan ışığın şiddeti çok zayıftır. Bu nedenle bu tekniğin kullanışlı olabilmesi için lazer gibi bir yoğun monokromatik ışık kaynağının kullanımı gerekir (Schroder, 2006).

Raman spektroskopisi genelde görünür, yakın IR veya yakın UV bölgelerindeki bir lazerden sağlanan monokromatik ışığın inelastik saçılmasına (Raman saçılması) dayanan bir tekniktir. Lazer ışığı sistemdeki moleküler titreşimler, fononlar veya diğer uyarılmalarla etkileşir ve sonuçta lazer fotonlarının enerjilerinde yukarı veya aşağı doğru bir kayma meydana gelir. Enerjideki bu kaymalar sistemdeki titreşim modları hakkında bilgi verir (Gardiner, 1989). Raman kaymaları genelde, $[1/\text{uzunluk}]$ boyutunda olan ve direkt enerji ile ilgili bilgi veren dalga sayısı ile rapor edilir.

Bu tez çalışmasında Raman spektroskopisinden yararlanmamızın asıl amacı, özellikle ZnS ve Cu_2SnS_3 gibi ikincil fazların yapıdaki varlığının araştırılmasında XRD analizlerinin tek başına yetersiz kalmasıdır. Bunun nedeni; CZTS ile benzer simetri ve örgü sabitlerine sahip olan bu fazların kırınım piklerinin CZTS'ye ait pikler ile üst üste binmesidir. Bu durum Şekil 3.9' da verilen kırınım desenlerinde görülmektedir. Bu tip durumlarda, XRD analizlerine tamamlayıcı nitelikte Raman spektroskopisi analizlerinin

kullanılması ile daha sağlıklı ve güvenilir sonuçlar elde etme ve yorumlar yapma fırsatı doğacaktır. Sonuç olarak Raman spektroskopisi analizleri, literatürde de sıklıkla belirtildiği gibi, faz kararlılığının sağlanmasının oldukça zor olduğu CZTS filmlerinde muhtemel ikincil fazların varlığının tespit edilmesini de mümkün kılmakta ve XRD analizlerine tamamlayıcı bir katkı yapmaktadır (Long vd., 2016; Kannan vd., 2016; Kheraj vd., 2013; Nguyen vd., 2015).



Şekil 3.9. CZTS, ZnS ve Cu_2SnS_3 için XRD desenleri (Walsh, 2012).

Raman spektroskopisi ile farklı dalga boylarına sahip lazerler kullanarak numunenin farklı soğurma derinlikleri için belli bir bölgesine kadar incelenmesi mümkündür. Bu teknik tahribatsızdır ve numuneye temas gerektirmez. Çoğu yarıiletken, raman spektroskopisi ile karakterize edilebilir. Saçılan ışığın dalga boyları analiz edilir ve sonrasında piklerin tanımlaması için bilinen dalga boyları ile eşleştirme yapılır (Schroder, 2006).

3.5.4. UV-VIS Spektroskopisi

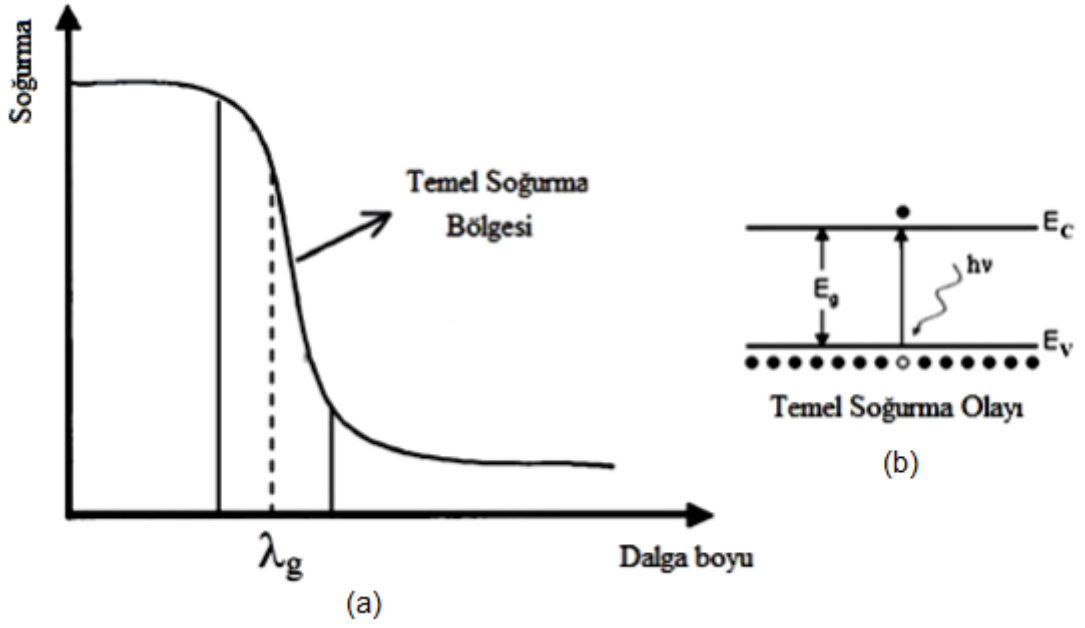
Bir yarıiletken malzemenin bant yapısını araştırmak için kullanılacak uygun ve direkt yol o malzemenin optik soğurma spektrumunu incelemektir. Soğurma spektrumu analizleri UV-VIS spektroskopisi ile yapılabilmektedir. Soğurma spektrumu kullanılarak bir malzemenin geçirgenlik, soğurma, yansıma ve optik bant aralığı gibi birçok parametresi belirlenebilmektedir (Essick ve Mather, 1993).

Herhangi bir ortam üzerine bir foton demeti gönderildiğinde fotonun enerjisi, bir elektronu daha yüksek bir enerji seviyesine uyarmak için yeterli ise soğurma olayı gerçekleşir. Aksi durumda, yani fotonun enerjisi yeterli değil ise foton malzeme içinde ilerleyerek malzemeyi geçebilir. Soğurma ölçümleri geniş bir dalga boyu aralığında yapılırsa, ortamdaki geçen ışınların bağıl şiddetleri ile dalga boyları arasındaki ilişki soğurma spektrumunu verir. Her malzemenin yayınladığı ve soğurduğu dalga boyunun kendine has olması yani diğer malzemelerden farklı olmasından dolayı soğurma spektrumları aracılığı ile bir yarıiletkenin bant yapısını inceleyip optik bant aralığını hesaplayabilmekteyiz. Yarıiletkenlerin bant yapısının belirlenmesinde kullanılan bu metot optik metot olarak adlandırılır (Essick ve Mather, 1993).

Bir UV-VIS (mor ötesi ve görünür bölge) spektrometre cihazı ışık kaynağı, bir monokromatör (dalga boyu seçicisi) ve detektörden oluşur. Detektörde elektrik sinyaline dönüşen optik sinyal bir kaydedici ya da galvanometre ile ölçülür. Bu cihazlarda ışık kaynağı olarak genellikle tungsten fitilli lambalar, ksenon ark lambaları, döteryum ve hidrojen lambaları kullanılır. Soğurmanın ölçülmesi sırasında, ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda ışık seçilerek örneğe gönderilir. Polikromatik ışıktan monokromatik ışık elde edilmesini sağlayan düzeneğe monokromatör (dalga boyu seçicileri) adı verilir. Monokromatör olarak prizma ya da optik ağ adını alan parçalar kullanılır. Daha sonra tek dalga boyuna ayrıştırılmış olan ve dalga boyu yani enerjisi bilinen ışık numune üzerine gönderilir (Hasançebi, 2006).

Cihazın çalışma prensibini daha iyi anlayabilmek için öncelikle ışık ile etkileşime giren yarıiletkendeki temel soğurma olayının nasıl gerçekleştiğini ifade etmemiz gerekir. Yarıiletken bir malzeme üzerine ışık düştüğünde eğer gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin

optik bant aralığına eşit veya ondan büyükse ($h\nu \geq E_g$), Şekil 3.10 (b)' de görüldüğü gibi valans bandındaki bir elektron bu fotonu soğurarak iletim bandına geçer ve bu olay temel soğurma olayı olarak adlandırılır. Şekil 3.10 (a)' da görüldüğü üzere temel soğurma olayı kendisini soğurma spektrumunda hızlı bir artış şeklinde gösterir ve bu bölge temel soğurma bölgesi olarak adlandırılır. Yarıiletken bir malzemenin optik bant aralığını belirlemek için temel soğurma bölgesi kullanılır (Pankove, 1971).



Şekil 3.10. (a) Yarıiletkenlerde soğurma spektrumu ve (b) temel soğurma olayı (Akyüz, 2000).

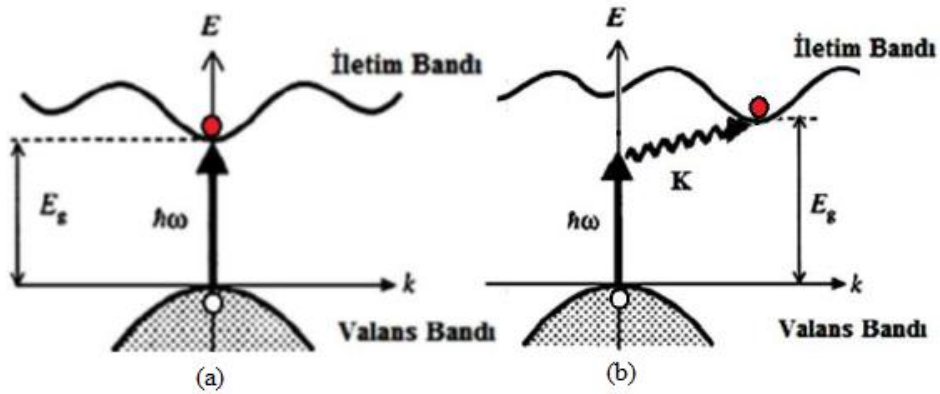
Temel soğurma olayında elektron geçişleri direkt ve indirekt geçiş olmak üzere ikiye ayrılır. Her iki geçişte de elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler, ancak geçişte kullanılan yollar farklıdır (Smith, 1959; McKelvey, 1966). Bu geçişleri kısaca şu şekilde ifade edebiliriz;

i) Direkt Geçiş

Şekil 3.11 (a)' da g3r3ld3đ3 3zere valans bandının 3st sınırı ile iletim bandının alt sınırı enerji-momentum uzayında aynı k değerinde ise direkt geçişler meydana gelir. Direkt geçişte valans bandındaki bir elektronun iletim bandına gecebilmesi için, enerjisi yarıiletkenin optik bant aralığına eşit ya da daha b3y3k olan bir fotonu soğurması gerekir. Bu durumda elektron valans bandından iletim bandına geçer ve valans bandında bir hol oluşur. Soğurulan fotonun dalga vekt3r3 çok k33k olduğu için, direkt geçişte elektron momentum değişimi yaşamaz (Kittel, 1996; Smith, 1990).

ii) İndirekt Geçiş

İndirekt geçişte ise direkt geçişten farklı olarak valans bandının 3st sınırı ile iletim bandının alt sınırı enerji-momentum uzayında aynı k değerinde değildir. Şekil 3.11 (b)' de g3r3ld3đ3 gibi, bu geçişte valans bandındaki bir elektron iletim bandına çıkabilmek ve enerji kazanabilmek için fotona ihtiyaç duyar. Bunun yanında elektronun momentum değişimi yaşaması için bir fonon soğurulması veya salınması gerekir (Mott ve Davis, 1971; Pankove, 1975).

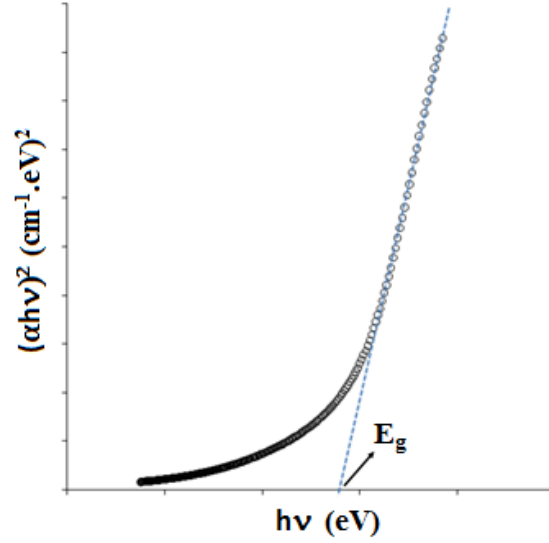


Şekil 3.11 Yarıiletkenlerde (a) direkt (b) indirekt geçiş s3releri.(Fox, 2001).

Bir yarıiletkenin soğurma katsayısı α ile foton enerjisi $h\nu$ arasındaki bağıntı;

$$\alpha h\nu \cong (h\nu - E_g)^n \quad (3.4)$$

ifadesi ile verilir (Omar, 1975). Burada n ; direkt izinli geçişler için 1/2 ve indirekt izinli geçişler için 2 değerini alan bir sabittir. Şekil 3.12' de gösterildiği üzere direkt geçişli bir yarıiletken malzemede $(\alpha h\nu)^2$ 'nin enerjiye ($h\nu$) karşılık çizilen grafiğinin lineer kısmının, enerji eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ ' da kestiği noktanın enerji değeri yarıiletken malzemenin optik bant aralığını verir ve bu metot optik metot olarak adlandırılır (Nag, 1980; Paraguay vd., 1999).



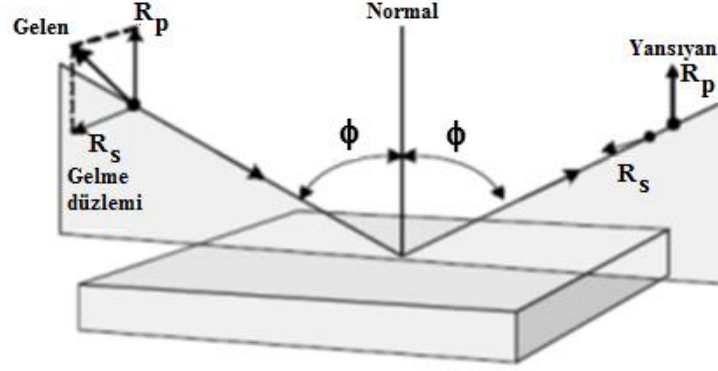
Şekil 3.12. Optik metot ile direkt bant aralıklı yarıiletkenlerde optik bant aralığının belirlenmesi.

3.5.5. Spektroskopik Elipsometri Tekniği

Elipsometri tekniği polarize ışık yardımı ile tüm katı maddelerin (metaller, yarıiletkenler, yalıtkanlar olmak üzere) dielektrik özellikleri, tabaka kalınlıkları, optik sabitleri (kırılma indisi ve sönüm katsayısı) gibi birçok özelliğini belirlemekte kullanılan bir tekniktir. Ayrıca, malzemeye zarar vermeyen ölçüm teknikleri arasında olmasından dolayı günümüzde sıklıkla kullanılan teknikler arasındadır (Horland, 2005; Tompkins ve Irene, 2005).

Birçok çeşidi olmasına rağmen Şekil 3.13' te gösterildiği üzere elipsometri tekniğinde genel olarak numune yüzeyi üzerine polarizör aracılığıyla (lineer polarize) kutuplanmış bir ışık dalgası gönderilerek ışığın incelenen optik sistemle etkileşmesi sağlanır. Bu etkileşme monokromatik ve kutuplanma durumu belli olan ve istenilen gelme açısı altında gönderilen ışığın, optik bakımdan farklı olan ortamların sınır yüzeyine düşürülmesi

ile kutuplanma durumunu değiştirir ve ışık belli bir açı ile sınır yüzeyinden yansır veya geçer. Detektörlerden okunan sonuçlar incelenerek istenilen özellikler hakkında bilgi edinilir.



Şekil 3.13. Spektroskopik elipsometri tekniğinde polarize ışığın numune yüzeyinden yansıması (Schroder, 2006).

Elipsometri tekniği ile elde edilen deneysel veri genellikle elipsometrik parametreler olarak bilinen Psi (ψ) ve Delta (Δ) parametreleri ile ifade edilir ve bu parametreler ile gelme düzlemine paralel kutuplanmış olan kompleks yansımaya katsayısı \tilde{R}_p ve dik kutuplanmış olan kompleks yansımaya katsayısı \tilde{R}_s arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir (Legaya vd., 2007).

$$\rho = \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} = \tan \psi e^{i\Delta} = f(n_f, n_c, \phi, d, \lambda, k) \quad (3.5)$$

Kompleks yansımaya katsayısı oranı ρ , filmin ve alttaşın kırılma indisleri (n_f ve n_c), ışığın gelme açısı (ϕ), malzeme kalınlığı (d), ışığın dalgaboyu (λ) ve sönüm katsayısının (k) bir fonksiyonudur.

Eşitlik 3.5'ten kompleks yansımaya katsayılarının genliklerinin oranı ile ψ parametresi arasında;

$$\tan \psi = \frac{R_p}{R_s} \quad (3.6)$$

şeklinde bir ifade elde edilebilir (Legaya vd., 2007).

\tilde{R}_p ve \tilde{R}_s arasındaki faz farkı ise ikinci elipsometrik parametre olan Δ değerini verir ve

$$\Delta = \Delta_p - \Delta_s \quad (3.7)$$

şeklinde verilir. Δ terimi, ölçümleri çok hassas hale getiren faz bilgileri içerir (Schroder, 2006; Fujiwara, 2003).

Elipsometrik parametreler direkt olarak elipsometreden okunan büyüklükler değildir. Elipsometre üzerinden okunan \tilde{R}_p ve \tilde{R}_s değerlerinden elipsometrik parametreler Ψ ve Δ 'ya geçiş yapabilmek için kullanılan çeşitli hesap teknikleri bulunmaktadır. Ψ ve Δ terimlerinden kırılma indisi veya kalınlık gibi parametrelerin elde edilebilmesi için ise incelenecek yapı hakkında bilgi veren bir optik model tanımlamak gerekir. Bu optik model yüzeye ait n , k ve d gibi teorik bilgileri içerir ve optik modeldeki bilinmeyen parametrelerden kalınlık ve model parametreleri değiştirilerek deneysel verilere en uygun olana yaklaşılmaya çalışılır. Ayrıca regresyon algoritmaları deneysel veri ile model arasındaki farkı en aza indirmek için kullanılır. Film kalınlığını ve optik sabitleri belirlemek için, ölçülen değerler ve teorik model arasında en iyi uyum (fitting) sağlanmalıdır (Legaya vd., 2007).

Bu amaçla yaygın olarak kullanılan bir model Cauchy modelidir. Cauchy modeli malzemenin geçirgen olduğu bölgede kullanılan bir model olup, kırılma indisi için Cauchy denklemi (Tompkins ve Irene, 2005);

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (3.8)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, A_n , B_n ve C_n modelde kullanılan Cauchy parametreleri olarak bilinir. Spektrumda sönüm katsayısının sıfır olmadığı ve az da olsa soğurmanın olduğu bölgeler bulunabilir. Bu durumda Cauchy modeline sönüm katsayısını tanımlayan bir denklem eklemek gerekir. Bu denklem Urbach denklemi olarak bilinir. Urbach denklemi malzemenin az bir soğurmaya sahip olduğu bölgede sönüm katsayısını temsil eder ve (Fujiwara, 2003);

$$k(\lambda) = A_k e^{B_k(E - E_b)} \quad (3.9)$$

ifadesi ile verilir. Burada A_k ve B_k Urbach parametreleri olup, E ve E_b ise sırası ile gelen ışığın enerjisini ve bant kenarına karşılık gelen enerjiyi temsil eder.

3.5.6. Elektriksel Özellikler

Katı malzemeler oda sıcaklığında elektriksel özdirençlerine göre metaller (10^{-6} - 10^{-4} Ωcm), yarıiletkenler (10^{-4} - 10^{10} Ωcm) ve yalıtkanlar ($\geq 10^{10}$ Ωcm) olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Bu malzemeler içerisinde yarıiletkenlerin özdirenci, bazı sıcaklık aralığında metallere benzer davranış sergiler iken, bazı sıcaklıklarda da (mutlak sıfıra yaklaşıldığında) yalıtkanlara benzer davranış gösterirler (Caferov, 1998).

Yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğe hem valans bandındaki holler hem de iletim bandındaki elektronlar katkıda bulunur ve bir yarıiletken malzemenin toplam iletkenliği,

$$\sigma = (ne\mu_e + pe\mu_h) \quad (3.10)$$

şeklinde ifade edilir. Burada n ve p sırası ile elektronların ve hollerin konsantrasyonunu, μ_e ve μ_h ise elektronların ve hollerin mobilitelerini temsil etmektedir (Hook ve Hall, 1999). Mobilité serbest parçacıkların elektrik alanında hareket edebilme yeteneği olarak tanımlanabilir.

Bir malzemenin özdirencini (ρ), elektriksel iletkenliğe (σ) bağlı olarak aşağıdaki şekilde ifade edebiliriz.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{e(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (3.11)$$

Görüldüğü gibi özdirenc değerleri bir yarıiletken malzemenin taşıyıcı yoğunluğu ve mobilité değerleri kullanılarak hesaplanabilir. Katkılı malzemelerde, çoğunluk taşıyıcı yoğunluğunun azınlık taşıyıcı yoğunluğundan çok yüksek olduğu durumlarda, sadece

çoğunluk taşıyıcı yoğunluğunun ve çoğunluk taşıyıcılarının mobilitesinin bilinmesi de yeterli olabilir. Ancak genelde taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite ölçümleri her zaman mümkün olmamakta ve kolaylıkla bilinmemektedir. Bu nedenle özdirenç belirlemek için alternatif teknikler de değerlendirilebilir. Bu durumda karşımıza yarıiletken malzemelerin özdirenç ölçümleri için yaygın olarak kullanılan iki uç ve dört uç olarak adlandırılan teknikler çıkmaktadır. Malzemeden akım geçerken, belirli bir bölgeden alınan elektriksel potansiyel farkı ölçümleri, bu tekniklerin temelini oluşturur.

İki uç tekniği, genellikle yüksek özdirence sahip yarıiletkenlerin özdirençlerinin veya iletkenliklerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu teknikte iki metal kontağa sahip yarıiletken malzeme, ampermetre ve güç kaynağından oluşan basit bir elektrik devresi ile kontaklar arasına uygulanan voltaja karşılık akım değeri belirlenir. Elde edilen akım voltaj (I-V) değişim grafiğinin eğimi ve;

$$\rho = \frac{\Delta V}{\Delta I} \frac{d.l}{L} \quad (3.12)$$

ile verilen denklem kullanılarak özdirenç değeri hesaplanır. Burada; ΔV ve ΔI sırası ile voltaj ve akım değişimlerini, d malzemenin kalınlığını, l her bir kontakın uzunluğunu ve L ise iki kontak arası uzaklığı göstermektedir.

İki-uç yönteminde akım ve gerilim ölçümleri için aynı uçların kullanılması ölçüm sonuçlarında güvenilirliği azaltmaktadır. Her bir ucun hem akım hem de gerilim ucu olarak kullanılması durumunda iki uç arasında okunan toplam direnç, numunenin direnci yanında, kontak, ölçüm ucu (probe) ve saçılan direnç terimlerini de içerecektir. Böyle bir ölçüm düzeneği ile inceleme altındaki numunenin düşük dirence sahip olması durumunda gerçek direnç değerini sağlıklı olarak belirlemek mümkün değildir. Bu durumda dört uç adı verilen teknik kullanılarak malzemenin özdirenci belirlenebilir.

Dört uç tekniği ilk olarak Wenner tarafından 1916 yılında yerin özdirencini ölçmek amacı ile geliştirilmiştir (Wenner, 1915). Dört uç ölçümleri jeofizikte Wenner metodu olarak da bilinmektedir. 1954 yılında Valdes yarıiletken tabakaların özdirenç ölçümü için bu metodu geliştirmiştir (Valdes, 1954). Burada numuneye değen uçlar genelde lineer olarak

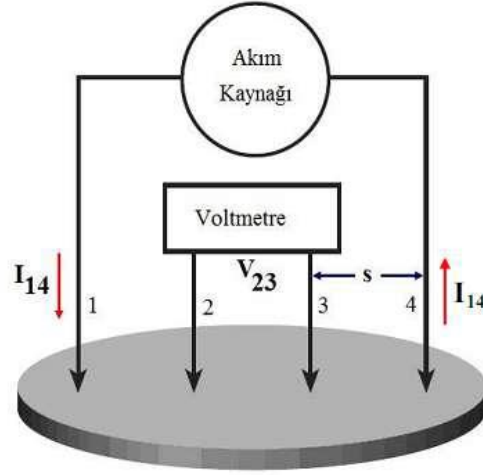
bir sıra halinde ve kontaklar arası mesafeler eşit olacak şekilde sıralanırlar. Fakat farklı konfigürasyonlarının da olduğu durumlar mümkündür (Wieder, 1979).

Dört uç tekniğinde uçlardan ikisi akım kaynağı olarak kullanılırken, diğer ikisi gerilimi ölçmek için kullanılır. Gerilimi ölçmek için kullanılan bağlantı yolunda her ne kadar kontak ve ölçüm ucu (probe) dirençleri bulunsa da, bu yoldan geçecek akım gerilimölçerin yüksek direnci ($\sim 10^{12} \Omega$ veya daha yüksek) nedeni ile çok çok düşük kalacaktır. Bu durumda bu bağlantı yolu üzerindeki gerilim düşmeleri ihmal edilebilecek kadar küçük olacak ve bu uçlardan elde edilecek gerilim sadece malzemeden akım geçmesi nedeniyle oluşacaktır. Burada dikkat edilmesi gereken nokta gerilimin ölçüldüğü uçlar arasındaki numune direncinin, gerilim değerini ölçen cihazın iç direncine göre çok küçük olması gerektiğidir. Aksi durumda ölçüm cihazından da akım geçeceği için cihaz ve numune paralel bağlı iki direnç gibi çalışacaktır. Bu durum, ölçümün hatalı olmasına yol açacaktır. Yalıtkan olan numunelerde direnç çok büyük olduğundan daha dikkatli olunması gerekir.

Şekil 3.14' te elektriksel öz direnç ölçümünde kullanılan dört uç tekniğinin şematik gösterimi verilmektedir. Bu yöntemde küçük alanlı dört kontak, numunenin düzlemsel yüzeyine yerleşmektedir. İki dış (1 ve 4) kontakta akım (I_{14}) geçirilir ve iki iç (2 ve 3) kontak arasındaki gerilim (V_{23}) ölçülür. Ölçümler numunenin ısınmaması için düşük akımlarda (μA -mA) gerçekleştirilir (Caferov, 1998). Birbirinden eşit uzaklıkta yerleşen dört kontak sistemi kullanıldığında numunenin öz direnci;

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} d k \quad (3.13)$$

formülü ile hesaplanabilir. Burada ρ numunenin öz direnci, V ölçülen gerilim, I sürülen akım, d malzeme kalınlığı ve k ise düzeltme çarpanıdır. k ; kenar etkileri, kalınlık etkileri ve uç yerleştirme etkileri gibi düzeltmeleri yapar.



Şekil 3.14. Dört uç tekniği ile öz direnç ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi.

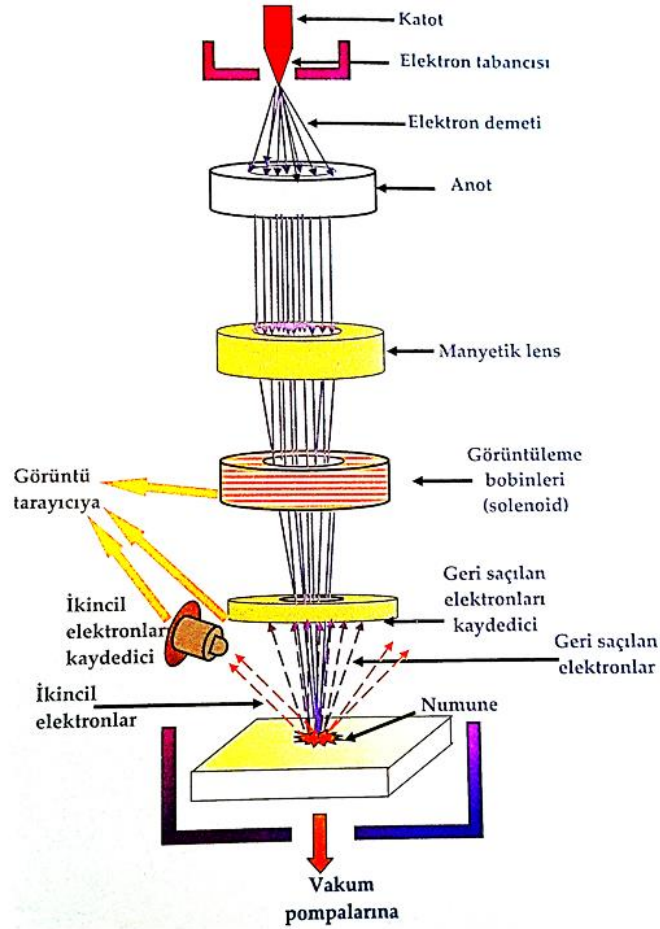
3.5.7. Yüzey İnceleme Teknikleri

Yeni malzemelerin elde edilebilmesi ve bu malzemelerden en yüksek verimin alınabilmesinde, malzemenin yüzey özelliklerinin bilinmesinin katkısı oldukça büyüktür. Üretilen malzemelerin yüzey özellikleri elektrik ve optik parametreleri önemli derecede etkilediğinden dolayı, malzemelerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi aynı zamanda malzemelerin elektrik ve optik gibi diğer fiziksel özelliklerinin yorumlanmasına da katkı sağlamaktadır.

Günümüzde yüzey ayrıntılarını detaylı olarak incelemek mümkün olup bu incelemelerde genellikle taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmaktadır.

3.5.7.1. Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobunda görüntü odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak elde edilir. Bu şekilde elektronlarla numune atomlarının etkileşmesi sonucunda numunenin yüzey yapılanması ve bileşimi hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller elde edilebilir. SEM’ de elde edilen sinyaller arasında ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, karakteristik X-ışınları ve auger elektronları gibi sinyalleri sayabiliriz. Bu sinyaller arasında en çok kullanılanı ikincil elektronlardır. Bir numunenin farklı bölgelerinden ayrılacak ikincil elektronların analizi numune yüzeyinin yapılanmasına ve özelliklerine bağlı olduğu için genellikle ikincil elektron görüntüleri numune yüzeylerinin analizinde kullanılmaktadır. İkincil elektronlar yanında diğer sinyaller kullanılarak yine numunenin yüzey durumu ve bileşimi hakkında bilgi edinme şansı da vardır. Bir taramalı elektron mikroskobu genelde bir elektron tabancası, bir mercek sistemi, tarama bobinleri, elektron toplayıcısı ve katot ışınları tüpünden oluşmaktadır. Genellikle çoğu numune için kullanılan elektron enerjisi 10-30 keV arasında değişmektedir. Optik mikroskoplarla kıyaslandığında elektron mikroskoplarında elektronların kullanılmasının iki tane temel avantajı vardır. Bunlardan birincisi elektron dalga boyları, foton dalga boylarından çok daha küçük olduğu için numunelerde çok daha fazla büyütme elde etme şansımız vardır. İkincisi ise optik mikroskoba göre elektron mikroskobunda nüfuz derinliği çok daha yüksektir (Aydoğan, 2014). Bir taramalı elektron mikroskobu sisteminin basit bir geometrisi Şekil 3.15’ te verilmiştir.

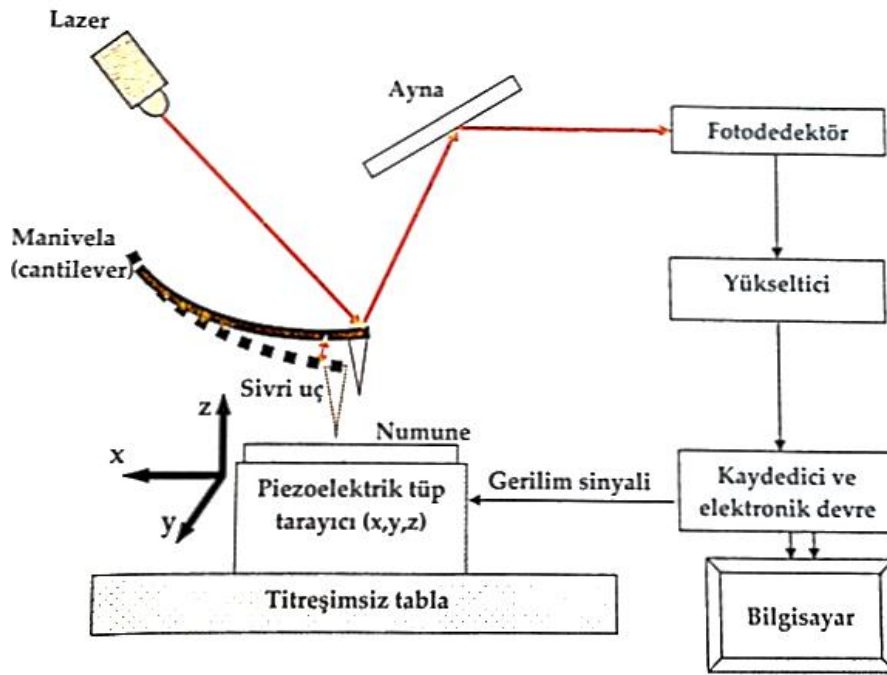


Şekil 3.15. Taramalı elektron mikroskobunun şematik diyagramı (Aydoğan, 2014)

3.5.7.2. Atomik kuvvet mikroskobu

Taramalı uç mikroskopisinde elektron mikroskopisinden farklı olarak bir elektron demeti yerine numune yüzeyini tarayan bir fiziksel uç (tip) vasıtası ile yüzey taraması ve görüntü alma işlemi gerçekleştirilir. Numune yüzeyi ile uç arasında mesafeyi kontrol eden bir geri besleme devresi kullanılır. Yani sivri fiziksel uç ile numune arasındaki etkileşmelerden ortaya çıkan sinyaller analiz edilir. Aslında taramalı uç mikroskopisinin başlangıcı 1982 yılında G.Binning ve H.Rohrer adlı iki araştırmacının 1986 yılında geliştirdikleri cihazla Nobel ödülüne layık görülmesi ile başlamıştır. Taramalı uç mikroskopları tarayıcı fiziksel uç ve numune arasındaki etkileşmenin durumuna göre farklı isimlerle adlandırılabilir. Örneğin sivri uç ve numune arasındaki kuvvetlerin etkin olduğu sistem atomik kuvvet mikroskobu olarak bilinir. Geleneksel taramalı tünel mikroskobunda

sadece iletken yüzeyler taranabilirken, atomik kuvvet mikroskopunda hem iletken hem de iletken olmayan yüzeylerin incelemesi yapılabilir. AFM’ de numune yüzeyine çok yakın bir sivri metalik uç ile yüzeyin taranması işlemi gerçekleştirilir. AFM’ de bu sivri uç ile numune yüzeyi arasındaki itme ve çekme kuvvetlerinin ölçülmesi ile analiz yapılır. Bu teknikte ölçülen kuvvet oldukça küçüktür (genellikle 10^{-9} Newtondan daha küçük). Aslında kaydetme mekanizmasında kuvvet direkt olarak okunmaz, bunun yerine bir lazer kaynağı yardımı ile fiziksel ucun bağlı olduğu “cantilever” adı verilen bir yayın esnemesine bağlı olarak bilgiler elde edilir. Bir bakıma AFM sivri bir uç ile bir numunenin yüzeyinin yükseklik haritasını çıkarmak için fiziksel olarak yüzeyi hissederek bilgi alır. AFM’ de numune ya sabit yükseklikte ya da sabit kuvvet modunda tutulabilir (Aydoğan, 2014). Basit bir atomik kuvvet mikroskopunun şematik gösterimi Şekil 3.16’ da verilmiştir.



Şekil 3.16. Atomik Kuvvet Mikroskopunun şematik gösterimi (Aydoğan, 2014).

AFM’ de görüntü elde etmek için etkileşmelerin kullanılma tarzı “mod” ifadesi ile isimlendirilir ve temelde görüntüleme modları statik (contact) ve dinamik (non-contact) olmak üzere iki gruba ayrılır. Görüntüleme modları araştırmacıya çeşitlilik sunar ve verilen bir deneysel şart göz önünde bulundurularak mikroskop istenilen mod seçilerek kullanılır.

Statik modda, uç numune ile yumuşak bir “fiziksel kontak” yapar yani malzeme ile uç birbirine temasta bulunur. Uçun malzeme yüzeyine teması esnasında kontak kuvvetler yayın eğilmesine neden olur ve statik uç sapması bir geri besleme sinyali olarak kullanılarak malzemenin yüzey haritası çıkarılır. Ancak statik bir sinyalin ölçümü gürültü ve sürüklenmeden etkileneceği için, sapma sinyalini desteklemek üzere düşük sertlikte (< 1 N/m) bir yay kullanılır. Yani yayın yay sabitinin numune atom bağının etkin yay sabitinden daha düşük olması gerekir. Bu teknikte diğer bir önemli nokta ise numune yüzeyinin yakınlarındaki çekici kuvvetlerin çok etkili olması durumunda uçun numune yüzeyine saplanma riskinin olmasıdır. Bundan dolayı statik modda tüm kuvvetlerin itici olduğu kontak bölgede çalışılır ve bu yüzden bu tekniğe “kontak mod” adı verilir. Tarama işlemi süresince uç ile yüzey arasındaki kuvvetin sabit bir sapma sağlayarak değişmez kalmasının sağlanması sonucu uçun numune yüzeyine saplanmasının önüne geçilmiş olunur. Böylelikle hem uca hem de numune yüzeyine zarar vermekten kaçınılmış olunur (Oura vd., 2003).

Dinamik modda ise uç-numune mesafesi yaklaşık 50-150 Å mertebesindedir. Bu durumda uç, zayıf çekici kuvvetlere maruz kalır. Bu çekici kuvvet kontak moddaki kuvvetlerden daha zayıftır ve yüzey yükseklik değişimine daha az duyarlıdır. Bu yüzden bu modda yüzey incelemesi için kontak moddakinden farklı bir mekanizma kullanılır. Yay, rezonans frekansına yakın bir frekansta titreştirilir. Titreşim genliği, faz ve rezonans frekansı uç-numune etkileşme kuvvetleri nedeni ile değişir. Titreşimdeki bu değişiklikler numunenin karakteristiği hakkında bilgi verir. Dinamik modda ölçümler dış titreşimlerden, uç ve yay kalitesinden çok etkilenir (Oura vd., 2003).

3.6 Analizlerde Kullanılan Ölçüm Cihazları

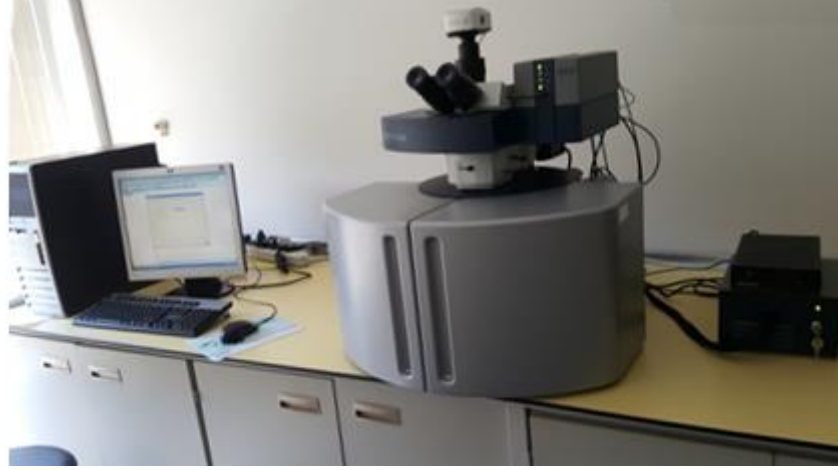
Bu tez çalışmasında elde edilen CZTS filmlerinin yapısal, yüzeysel, optik ve elektrik özellikleri farklı teknikler ve cihazlar kullanılarak incelenmiştir. Bu kısımda, elde edilen CZTS filmlerinin karakterizasyonu için kullanılan cihazlar tanıtılmıştır.

CZTS filmlerinin yapısal özelliklerini incelemek için XRD desenleri Şekil 3.17' de gösterilen Bruker Advance D8 cihazında $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ dalga boylu $\text{CuK}\alpha$ ışını kullanılarak toz metodu ile $15^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığında alınmıştır. Bu desenler yardımı ile filmlerin kristalleşme seviyeleri araştırılmış ve bazı yapısal parametreler hesaplanarak yapısal özellikler analiz edilmiştir.



Şekil 3.17. X-ışını kırınım desenlerinin alınmasında kullanılan Bruker Advance D8 cihazı.

Bu çalışmada Raman analizleri için Şekil 3.18' de görülen Bruker Senterra Dispersive Raman Microscope cihazı kullanılmıştır. Lazer kaynağı olarak literatürde de CZTS filmleri için yaygın olarak tercih edilen 532 nm dalgaboyuna sahip ve 10 mW gücünde yeşil lazer kullanılmıştır.



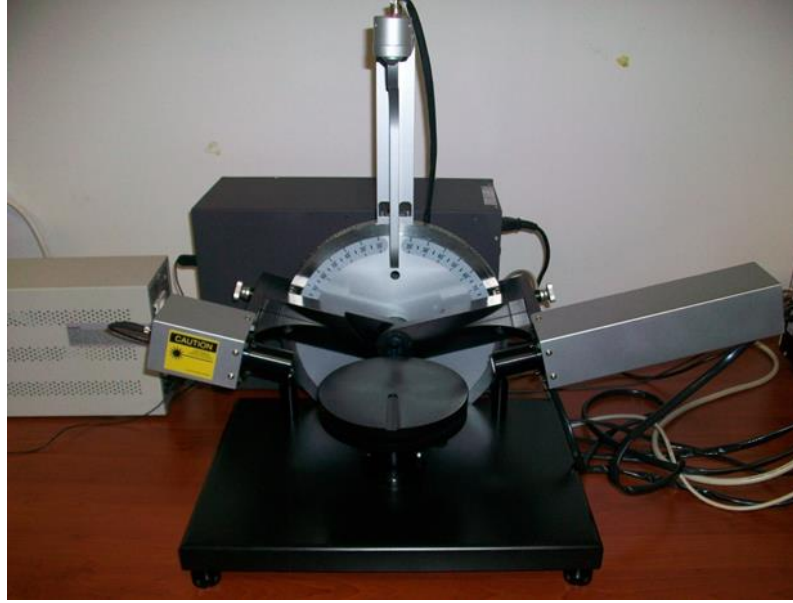
Şekil 3.18. Raman spektroskopisi analizlerinde kullanılan Bruker Senterra Dispersive Raman Microscope cihazı.

CZTS filmlerinin soğurma spektrumlarının alınması için Şekil 3.19’ da verilen “Shimadzu SolidSpec-3700 UV-VIS-NIR Spectrophotometer” cihazı kullanılmıştır. Soğurma ölçümlerinden yararlanılarak optik metot ile tüm filmlerin optik bant aralığı (E_g) değerleri belirlenmiştir.



Şekil 3.19. Shimadzu SolidSpec-3700 UV-VIS-NIR Spectrophotometer cihazı.

Üretilen CZTS filmlerinin kalınlıklarını ve optik sabitlerini (kırılma indisi ve sönüm katsayısı) belirlemek için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Yarıiletken Film Analiz Laboratuvarında bulunan “OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre” cihazı kullanılmıştır. 75° gelme açısında yapılan ölçümler sonucunda deneysel elipsometrik parametreler (Ψ ve Δ) elde edilmiştir. OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre cihazının fotoğrafı Şekil 3.20’ de verilmiştir.



Şekil 3.20. OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre cihazının fotoğrafı.

Üretilen CZTS filmlerinin elektriksel özdirenç değerleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Yarıiletken Film Analiz Laboratuvarında bulunan “Lucas Labs Pro 4 - Keithley 2601A System Sourcemeter” cihazı kullanılarak dört-uç yöntemi ile belirlenmiştir. Belirtilen cihazın fotoğrafı Şekil 3.21’ de verilmektedir.



Şekil 3.21. Lucas Labs Pro 4 - Keithley 2601 A System Sourcemeter dört uç sistemi.

CZTS filmlerinin yüzey özelliklerini incelemek ve elementel analizlerini yapmak için Şekil 3.22’ de görülen JEOL JSM-5600LV taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.



Şekil 3.22. SEM görüntülerinin alınmasında ve EDX analizlerinde kullanılan JEOL JSM-5600LV taramalı elektron mikroskobu.

CZTS filmlerinin 3 boyutlu yüzey görüntüleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Yarıiletken Film Analiz Laboratuvarında bulunan ve Şekil 3.23’ te verilen “Park Systems XE 100 model” atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile “kontakt” modda, 1 Hz tarama hızında, hava ortamında, oda sıcaklığında alınmıştır. Yay ve uç Si’den yapılmıştır ve

yay sabiti 40 N/m'dir. Ayrıca pik-vadi, ortalama ve rms pürüzlülük (R_{pv} , R_a ve R_q) değerleri "XEI version 1.7.1" yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Tüm filmler için görüntüler 20 x 20 μm alanlı bölgeler taranarak alınmıştır ve pürüzlülük değerleri de tüm taranan bölge üzerinden belirlenmiştir.



Şekil 3.23. Park Systems XE-100 Atomik Kuvvet Mikroskobu.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Yarıiletken malzemelerin teknolojik uygulamalarda kullanılabilmesi için yapısal, optik, elektriksel ve yüzeysel özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Uygulamada kullanılacak malzeme seçiminde kristal kusurları, bant yapıları, optik bant aralığı, kırılma indisi, elektriksel özdirenç, pürüzlülük ve yüzey yapılanması gibi kavramlar önem kazanmaktadır. Bu bölümde, elde edilen CZTS filmlerinin yapısal, optik, elektriksel ve yüzeysel özellikleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır. Bu incelemelerde, X-ışınları kırınımı (XRD), raman spektroskopisi, UV-VIS spektroskopisi, spektroskopik elipsometri, atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve dört-uç tekniği gibi yöntemler kullanılmıştır.

4.2. Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi Analizleri

Elde edilen CZTS filmlerindeki elementlerin atomik oranlarını belirlemek amacı ile EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sülfürleme aşaması öncesinde elde edilen öncül kaplamalardaki (CZT) elementel dağılımlar da analiz edilmiştir. Bu değerler ve sülfürleme sonrası elde edilen CZTS filmleri için Cu, Sn, Zn ve S elementlerinin dağılımları sırası ile Çizelge 4.1' de ve Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. ZnS/Sn/Cu yapısındaki öncül kaplamalar için EDX analizi sonuçları.

Atomik %				Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	Cu/Sn
Cu	Zn	Sn	S			
34,39	20,16	26,03	19,41	0,74	0,77	1,32

Çizelge 4.2.CZTS filmleri için EDX analizi sonuçları.

Numune	Atomik %				Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	Cu/Sn
	Cu	Zn	Sn	S			
T450	17,16	12,38	17,09	53,36	0,58	0,72	1,00
T500	17,61	13,12	17,42	51,86	0,58	0,75	1,01
T550	18,50	11,62	14,76	55,12	0,70	0,79	1,25

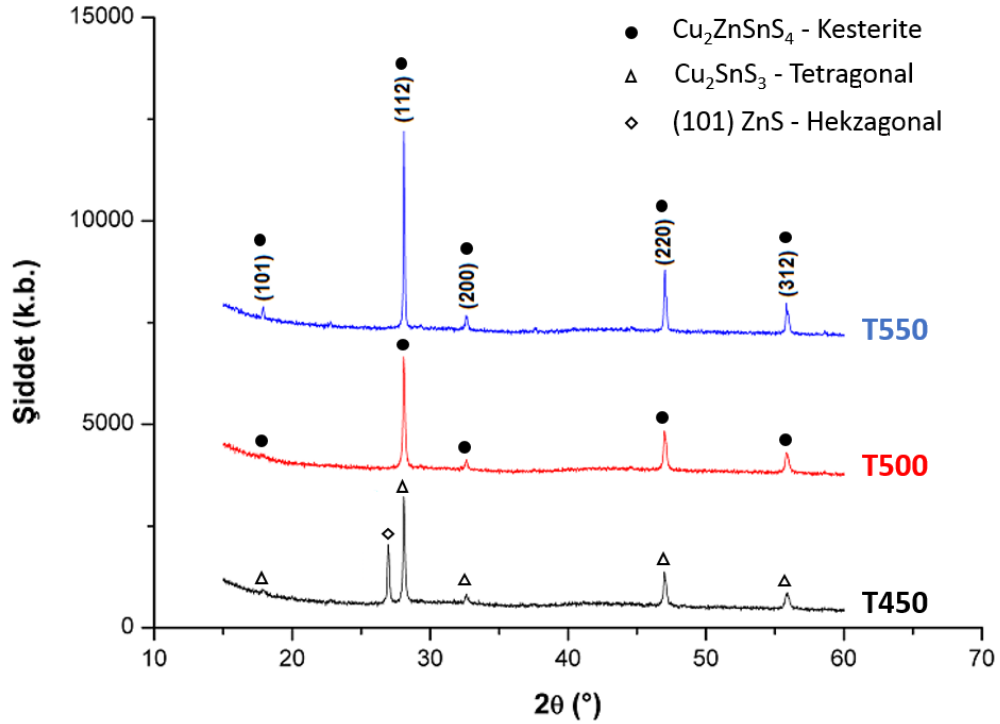
Çizelge 4.1’ de ZnS/Sn/Cu yapısındaki öncül kaplamalar için elementel analiz sonuçları görülmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi CZTS filmlerinin elde edilmesi sürecinde gerçekleştirilen sülfürleme işleminde çok sık görülen Sn kaybı problemini önlemek amacı ile sülfürleme işlemi öncesinde öncül kaplama geometrisi Sn miktarı daha fazla olacak şekilde ayarlanmıştır. Çizelge 4.1’ deki elementel analiz sonuçları, arzu ettiğimiz stokiyostride öncül kaplamalar elde edildiğini doğrulamaktadır. Ayrıca fotovoltaik güneş hücresi uygulamalarına batığımızda genelde CZTS soğurucu tabakalar için Cu fakiri yapıların ön plana çıktığı ve yüksek performans sergilediği bilinmektedir. Bu nedenle çalışmamızdaki öncül kaplamalarda Cu miktarının normal stokiyostrinin daha altında olduğu “Cu fakiri” yapılar elde etmek hedeflenmiştir. Çizelge 4.1’de verilen Cu/(Zn+Sn) oranının birden küçük olması öncül kaplamalarda bu hedefe ulaşıldığını göstermektedir.

Çizelge 4.2’ de farklı sülfürleme sıcaklıklarında elde edilen numunelerin atomik oranları verilmiştir. Çizelge 4.2 incelendiğinde ilk dikkat çeken nokta 550 °C’de sülfürleme işleminin gerçekleştirildiği T550 numunesinde yüksek miktarda Sn kaybının olmasıdır. Bu durum tez çalışmamız kapsamında daha önce de beklenen ve önlemleri alınan bir durumdur. Yine Çizelge 4.2’ nin geneline bakıldığında, Cu ve Zn atomik oranlarının sıcaklıkla fazla değişmediği dikkat çekmektedir. Ancak, sülfürleme sıcaklığının en yüksek olduğu T550 numunesinde Cu/(Zn+Sn) oranının 0,70 ile en yüksek değerde olduğu söylenebilir. Buna ek olarak sıcaklık arttırıldığında Cu ve Zn elementlerinin yapıda daha baskın hale gelmeye başladığını da söyleyebiliriz.

4.3. X-Işını Kırınımı Analizleri

CZTS filmlerinin yapısal özellikleri üzerine sülfürleme sıcaklığının etkisini görmek amacıyla tüm filmlerin X-ışını kırınımı (XRD) desenleri yardımı ile kristalleşme seviyeleri araştırılmış ve bazı yapısal parametreler hesaplanarak, yapısal özellikler analiz edilmiştir.

Artan sülfürleme sıcaklığına göre T450, T500 ve T550 kodlu filmlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.1’ de verilmiştir. Yine filmlerin XRD analizleri sonucunda, filmlerde görülen tercihli yönelim olan (112) düzlemi için, elde edilen veriler ve bazı yapısal parametreler Çizelge 4.3’ te verilmiştir. Bu çizelgelerde 2θ (kırınım açısı), kristal sistemleri, d (elde edilen filmler için düzlemler arası mesafe), d_0 (deformasyon olmayan durumda düzlemler arası mesafe), $\langle e \rangle$ (makro gerilme), $FWHM$ (yarı pik genişliği, β) ve D (kristalcik boyutu) değerleri görülmektedir.



Çizelge 4.3. CZTS filmleri için bazı yapısal parametreler (PDF: 00-026-0575).

Numune	Kristal sistemi	2θ (°)	d (Å)	d_0 (Å)	$\langle e \rangle$ ($\times 10^{-2}$)	β (rad) ($\times 10^{-3}$)	D (nm)
T450	Cu_2SnS_3 - <i>Tetragonal</i> (PDF:01-089-4714)	28,1103	3,1719	3,1501	0,691	2,598	55,0
T500	<i>CZTS-Kesterit</i>	28,1070	3,1722	3,1362	1,149	2,605	54,9
T550	<i>CZTS-Kesterit</i>	28,1132	3,1716	3,1362	1,127	2,291	62,4

Şekil 4.1' de verilen XRD desenlerinde dikkat çeken ilk nokta, 450 °C'de sülfürleme işlemine tabi tutulan T450 numunesinde, pik şiddetlerinin diğer numunelere göre düşük olması ve $2\theta=26,97^\circ$ 'de ekstra bir pikin ortaya çıkmasıdır. Cu_2SnS_3 (CTS) fazları genellikle kübik, tetragonal ve monoklinik şeklinde ortaya çıkmaktadır. Faz oluşumu katyonların dizilimi ve sıcaklığa bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Tetragonal ve monoklinik fazlar genellikle 750 °C' nin altında kararlı olan düşük sıcaklık fazlarıdır. Kübik faz ise 750 °C nin üzerinde kararlı olan yüksek sıcaklık fazıdır. Literatürde tetragonal CTS fazının yüksek sıcaklık kübik ve düşük sıcaklık monoklinik fazlar arasında bir ara faz olduğu da vurgulanmaktadır (Lokhande vd., 2016). Saf kesterit yapıda CZTS filmlerinin hazırlanması ZnS ve Cu_2SnS_3 gibi ikincil fazların oluşumu sebebiyle zor bir süreçtir (Robles vd., 2017). CZTS filmlerinin oluşumu esnasında daha basit bir sülfür fazı olan Cu_2SnS_3 ' ün oluşumu da gözlenmektedir (Tiwari vd., 2013; Cheng vd., 2011). XRD analizi kübik CTS, tetragonal CTS ve monoklinik CTS fazlarının örgü sabitlerinin oldukça benzer olması sebebiyle bu konuda bir ayırım yapma imkânı vermemektedir. Bu tip durumlarda XRD analizlerinin Raman spektroskopisi analizleri ile birlikte değerlendirilmesi önem arz etmektedir. Bu nedenle, bir sonraki kısımda bahsedeceğimiz Raman spektroskopisi analizleri ve optik bant aralığı değerleri, T450 numunesi için XRD desenleri ile birlikte değerlendirilmiştir. Bunun sonucunda, T450 numunesi için XRD deseninde görülen piklerin Tetragonal- Cu_2SnS_3 (CTS) şeklinde bir üçlü faza ait olduğu belirlenmiştir (PDF: 01-089-4714). $2\theta=26,97^\circ$ 'de ortaya çıkan ve diğer numunelerde bulunmayan pikin ise (101) ZnS hekzagonal fazına ait olduğu saptanmıştır (PDF: 01-089-2191). 450 °C'de gerçekleştirilen sülfürleme işleminde, sıcaklığın kesterit-CZTS faz oluşumu için yetersiz kaldığı ve ZnS- Cu_2SnS_3 şeklinde faz ayrışmalarının yapıda ikincil fazlar oluşturduğu gözlenmiştir. Sülfürleme sıcaklığı 500 ile

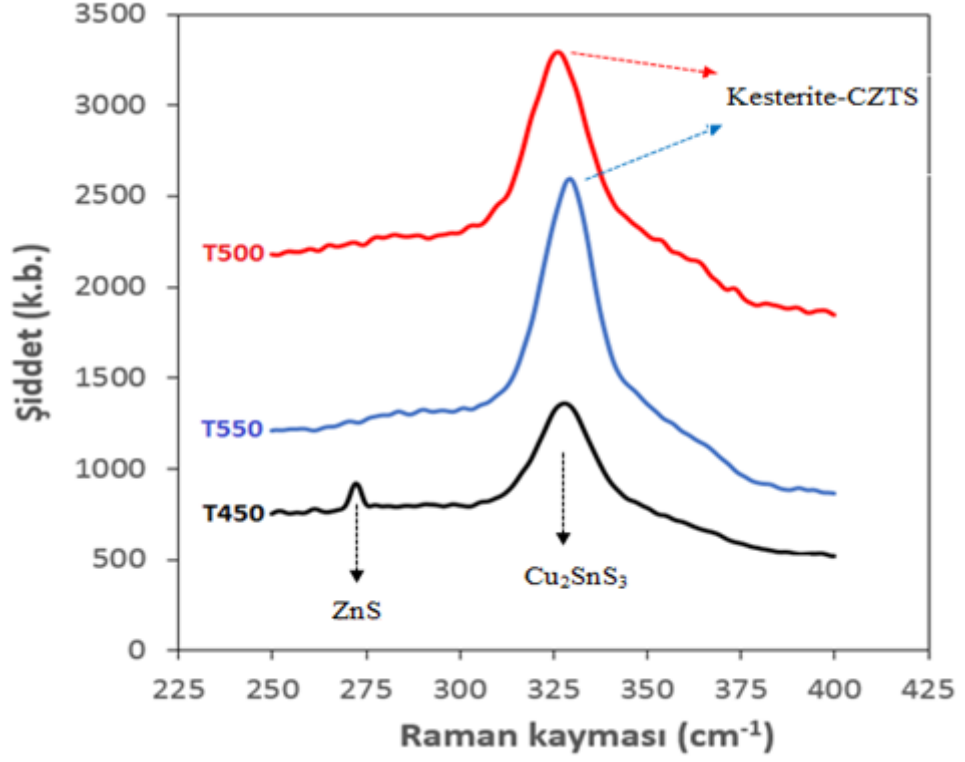
550 °C' ye çıkarıldığında ise bu numuneler için Cu_2SnS_3 şeklindeki üçlü fazın ZnS fazları ile bir araya gelebildiği ve (112) yönelimli kesterit-CZTS filmlerinin rahatlıkla oluşabildiği dikkat çekmektedir. Bazı yapısal parametrelerin verildiği Çizelge 4.3 incelendiğinde ise 500 ve 550 °C' de sülfürleme işlemine tabi tutulan T500 ve T550 numunelerinde $\sim 28^\circ$ 'de ortaya çıkan pikin CZTS kesterit yapıyı işaret ettiği görülmektedir. Sülfürleme sıcaklığının düşük kaldığını düşündüğümüz T450 numunesinde ise Cu_2SnS_3 şeklinde tetragonal yapıda bir üçlü fazın yapıda baskın olduğu dikkat çekmektedir. CZTS kesterit yapıdaki filmlerin analizlerinin yapıldığı toz kırınım dosyası *PDF:00-026-0575*'tir. 550 °C' de elde edilen T550 numunesinde hem kesterit yapıda CZTS filmlerinin ikincil fazlardan ayrılmış olarak elde edildiği hem de yarı pik genişliklerinin oldukça küçük olduğu dikkat çekmektedir. Bu numunede 62,4 nm ile kristalcik boyutunun en yüksek olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, CZTS filmlerinin oluşumu esnasında, faz ayrımlarının, ZnS, Cu_2SnS_3 gibi olası ikincil fazların engellenmesi ve tane büyümesinin etkin olarak gerçekleşmesi için sülfürleme işlemlerinin 500 °C ile üzerindeki sıcaklıklarda yapılmasının uygun olacağını düşünmekteyiz.

4.4. Raman Spektroskopisi Analizleri

XRD analizlerinde, özellikle kesterit yapıdaki CZTS filmlerinin kırınım pikleri ile bu filmlerin üretiminde ortaya çıkabilecek ZnS, Cu_2SnS_3 gibi ikincil fazlara ait pikler üst üste binmekte ve ayırt edilememektedirler. Bunun sebebi ZnS, Cu_2SnS_3 ve CZTS fazlarının kırınım piklerinin genelde birbirine çok yakın açılarda ortaya çıkması ve XRD cihazlarının bu ayrımları ortaya koyacak nitelikte bir çözünürlüğe sahip olmamasıdır. Bu noktada, XRD analizleri ile yapı analizinin sağlıklı olarak gerçekleştirilmesi mümkün değildir. Bu soruna çözüm getirmek amacıyla çalışmamızda X-ışınları kırınımı tekniğini tamamlayıcı nitelikte olan Raman spektroskopisi analizlerine gerek duyulmuştur.

CZTS filmleri için Raman spektrumları Şekil 4.2' de verilmiştir. Özellikle 450 °C' de sülfürleme işlemine tabi tutulan T450 numunesinin X-ışınları kırınım deseninde ortaya çıkan ikincil ZnS fazının varlığı Raman spektroskopisi analizlerinde de görülmüştür. Yaklaşık 272 cm^{-1} dalga sayısında ortaya çıkan pik T450 numunesi için ZnS fazına aittir (Xiong vd., 2004; Reyes vd., 2014). Yine X-ışınları kırınımı ve Raman analizleri ortak değerlendirilerek yaklaşık 327 cm^{-1} ' de ortaya çıkan pikin, T450 numunesi için CZTS kesterit yapısından

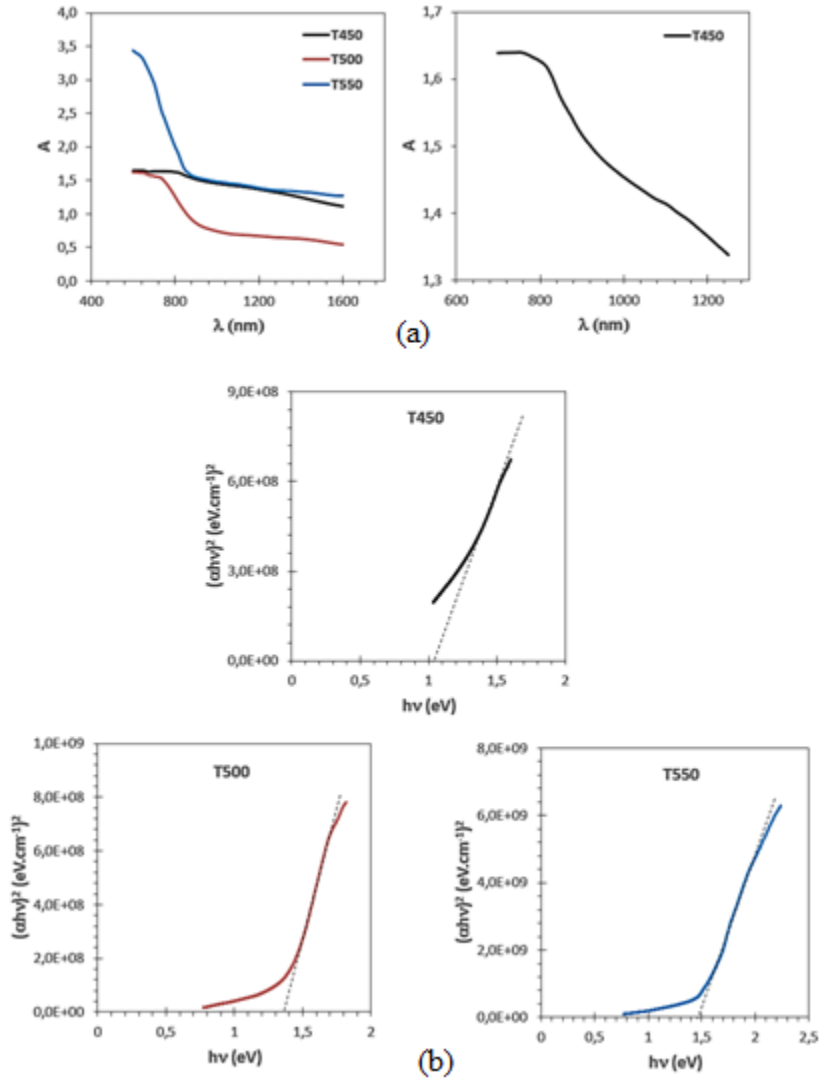
ziyade Cu_2SnS_3 tetragonal yapısına ait olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak, daha yüksek sıcaklıklarda üretilen T500 ve T 550 numuneleri için ikincil fazlar etkisini kaybetmiştir. Bu numunelerde görülen şiddetli pikin kesterit-CZTS fazına ait olduğu hem XRD hem de Raman analizleri sonucunda değerlendirilmiştir.



şekil 4.2. CZTS filmlerinin Raman spektrumları.

4.5. UV-VIS Spektroskopisi Analizleri

Fotovoltaik güneş hücrelerinde kullanılacak soğurucu tabakaların yüksek soğurma katsayısına ve uygun optik bant aralığı değerlerine sahip olması beklenir. Bu tez çalışmasında üretilen CZTS filmlerinin soğurma spektrumları alınarak optik metot yardımı ile optik bant aralığı değerleri belirlenmiştir. Elde edilen CZTS filmleri için soğurma spektrumları ve optik bant aralığının belirlenmesinde kullanılan $(ah\nu)^2 \sim h\nu$ grafikleri, Şekil 4.3' te ve bu grafikler yardımı ile elde edilen optik bant aralığı değerleri ise Çizelge 4.4' te verilmiştir.



Şekil 4.3. CZTS filmleri için (a) soğurma spektrumları ve (b) optik bant aralığının belirlenmesi.

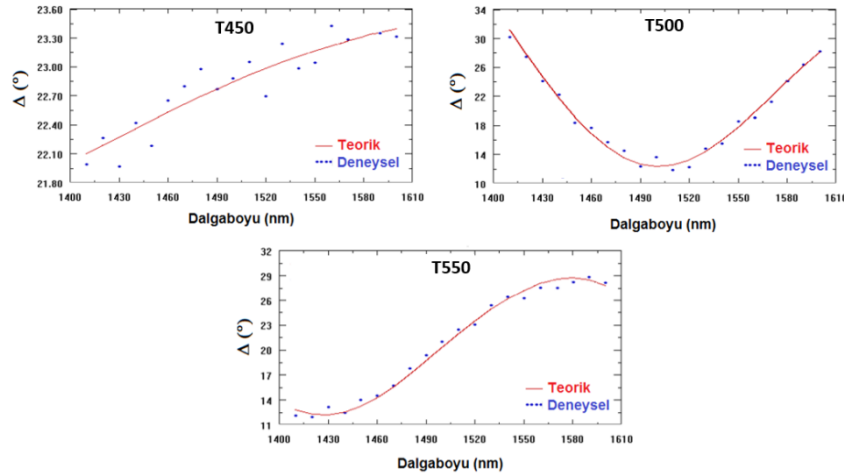
Çizelge 4.4. CZTS filmleri için optik bant aralığı değerleri.

Numune	E_g (eV)
T450	1,03
T500	1,36
T550	1,48

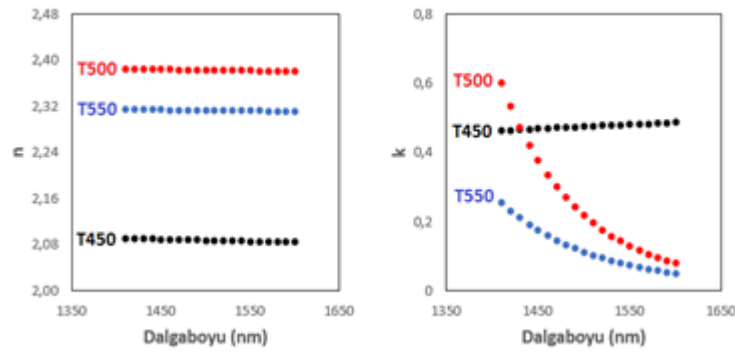
Çizelge 4.4' te görüldüğü gibi, yüksek sıcaklıklarda sülfürleme işlemine tabi tutulan T500 ve T550 numunelerinde optik bant aralığı değerleri 1,36 ve 1,48 eV olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte Şekil 4.3' te görülen T450 numunesine ait soğurma spektrumuna bakıldığında, keskin artışın olduğu bir bölge net olarak dikkat çekmemektedir. Bu nedenle Şekil 4.3' te görüldüğü gibi T450 numunesine ait olan soğurma spektrumu ayrı bir grafik olarak değerlendirilmiştir. Burada soğurma kenarının yaklaşık 750-1250 nm arasında kendini gösterdiği dikkat çekmektedir. Bu bölgede hesaplanan optik bant aralığı değeri ise yaklaşık 1,03 eV' dur. Bu durum gerek X-ışını kırınım analizleri gerekse Raman spektrumları göz önüne alındığında T450 numunesinde tetragonal-Cu₂SnS₃ fazının oluştuğunun bir başka göstergesidir. Tetragonal-Cu₂SnS₃ fazının optik bant aralığının 1,00-1,35 eV aralığında olduğu literatürden bilinmektedir (Chino vd., 2012; Fernandes vd., 2010). Bununla birlikte yapıda yer alan kusur durumlarının etkisi ile bu faza ait optik bant aralığı değerinin ~1 eV olarak rapor edildiği birçok çalışma da mevcuttur (Bodeux vd., 2015; Miyata vd., 2015).

4.6. Spektroskopik Elipsometri Analizleri

Bu tez çalışmasında, elde edilen CZTS filmleri için kalınlık değerlerinin ve optik sabitlerin (kırılma indisi ve sönüm katsayısı) belirlenmesi için spektroskopik elipsometri tekniği kullanılmıştır. Literatürde bilinen Cauchy-Urbach modeli kullanılarak elde edilen Δ spektrumları Şekil 4.4' te, kırılma indisi ve sönüm katsayısı spektrumları Şekil 4.5' te ve model parametreleri ise Çizelge 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.4. CZTS filmleri için Δ spektrumları.



Şekil 4.5. CZTS filmleri için n ve k spektrumları.

Şekil 4.4 incelendiğinde teorik ve deneysel veriler arasında beklenen uyumun sağlandığı, ancak T450 numunesinde deneysel verilerin dağınık olduğu dikkat çekmektedir. Bu durumun spektroskopik elipsometri tekniğinin yüzeye duyarlı bir teknik olmasından dolayı, T450 numunesinde ışığın polarizasyon durumunu etkileyebilecek homojen olmayan yüzey durumlarından ya da tane sınırlarından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Genel olarak, sülfürleme işleminin yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirildiği T500 ve T550' de deneysel verilerin daha kararlı olması, bu numuneler için yüzeyin düzleştiğini işaret etmektedir. Daha önce de belirttiğimiz gibi tüm filmler için spektroskopik elipsometri analizleri sonucunda alınan Δ değerleri Cauchy-Urbach modeli kullanılarak bir fitleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu fitleme işlemi sonucunda filmlerin kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerleri belirlenmiştir. Şekil 4.5' teki kırılma indisi değerlerine bakıldığında, sülfürleme işleminin yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirildiği T500 ve T550 numunelerinde kırılma indisi değerinin yüksek olduğu dikkat çekmektedir. Şekil 4.5' teki sönüm katsayısı değerlerine

bakıldığında ise filmlerde soğurmanın az olduğu bölgede çalışıldığı için beklenildiği gibi sönüm katsayısı değerlerinin bu dalga boyu aralığında düşük kaldığı görülmektedir.

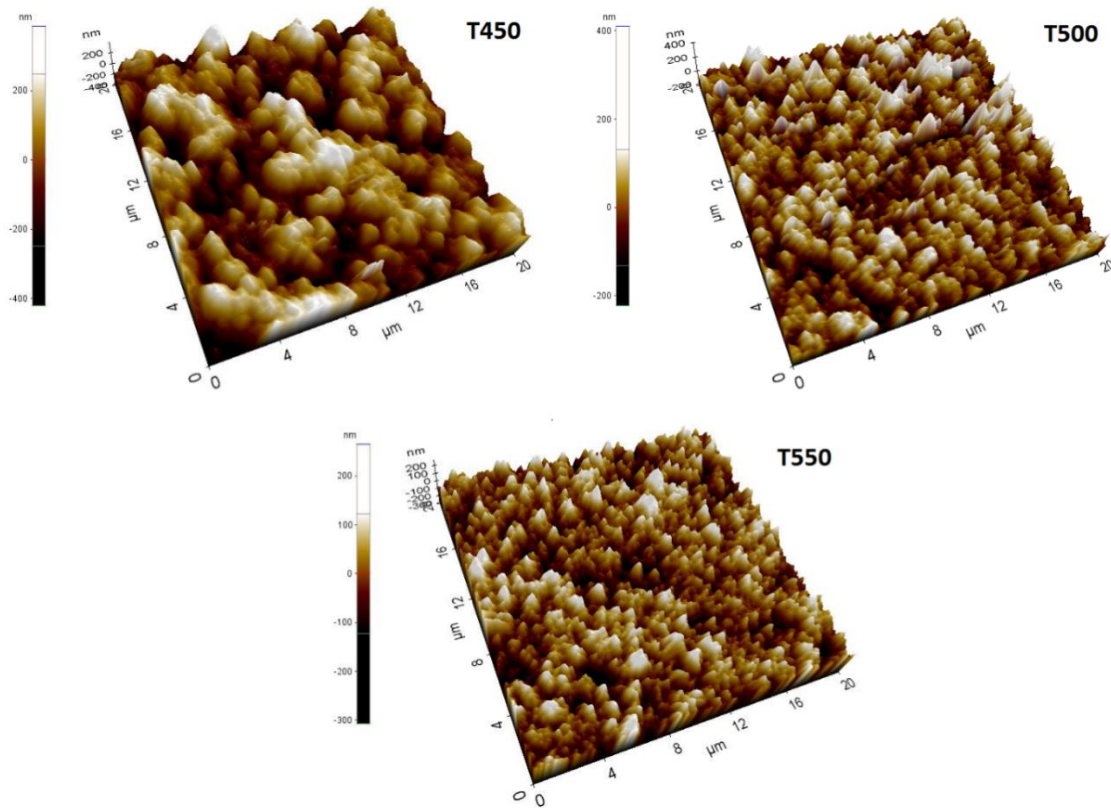
Çizelge 4.5. CZTS filmleri için model parametreleri.

Numune	d (nm)	A _n	B _n (nm) ²	C _n (nm) ⁴	A _k	B _k (eV) ⁻¹	MSE	n _{ort}	k _{ort}
T450	1089	2,069	0,0253	0,0411	4,4 x10 ⁻¹	-0,460	0,03	2,089	0,477
T500	1009	2,371	0,0239	0,0131	1,3 x10 ⁴	19,201	0,51	2,384	0,254
T550	991	2,303	0,0220	0,0082	7,9 x10 ²	15,439	0,38	2,314	0,125

Çizelge 4.5' te ise spektroskopik elipsometri analizleri sonucunda Cauchy-Urbach modeli kullanılarak yapılan fitleme işlemine ait model parametreleri verilmektedir. Film kalınlıklarının yaklaşık 1 µm civarında olduğu belirlenmiştir. Tüm filmler için uygulanan fitleme işlemlerinde MSE değerlerinin birden küçük olduğu da görülmektedir. Daha önce söylediğimiz gibi ortalama kırılma indisi değerlerinin de, Çizelge 4.5' te görüldüğü üzere sülfürleme için kullanılan sıcaklığın yükseltilmesi ile arttığı belirlenmiştir.

4.7. Yüzeysel Özelliklerin İncelenmesi

Fotovoltaik güneş hücresi uygulamalarında kullanılacak soğurucu tabakalar, tampon tabaka ve pencere tabakaları ile eklem haline getirilmektedir. Bu durumda CZTS filmlerinin yüzey özellikleri eklem kalitesini önemli derecede etkileyecek ve aygıt verimliliğinde rol oynayacaktır. Elde edilen filmlerin yüzey morfolojilerini incelemek üzere üç-boyutlu atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri alınmıştır. Bu görüntüler Şekil 4.6' da verilmiştir. Ayrıca, güneş hücresi uygulamasında önem teşkil eden pürüzlülük değerleri de analiz edilerek Çizelge 4.6' da verilmiştir.



Şekil 4.6. CZTS filmleri için AFM görüntüleri.

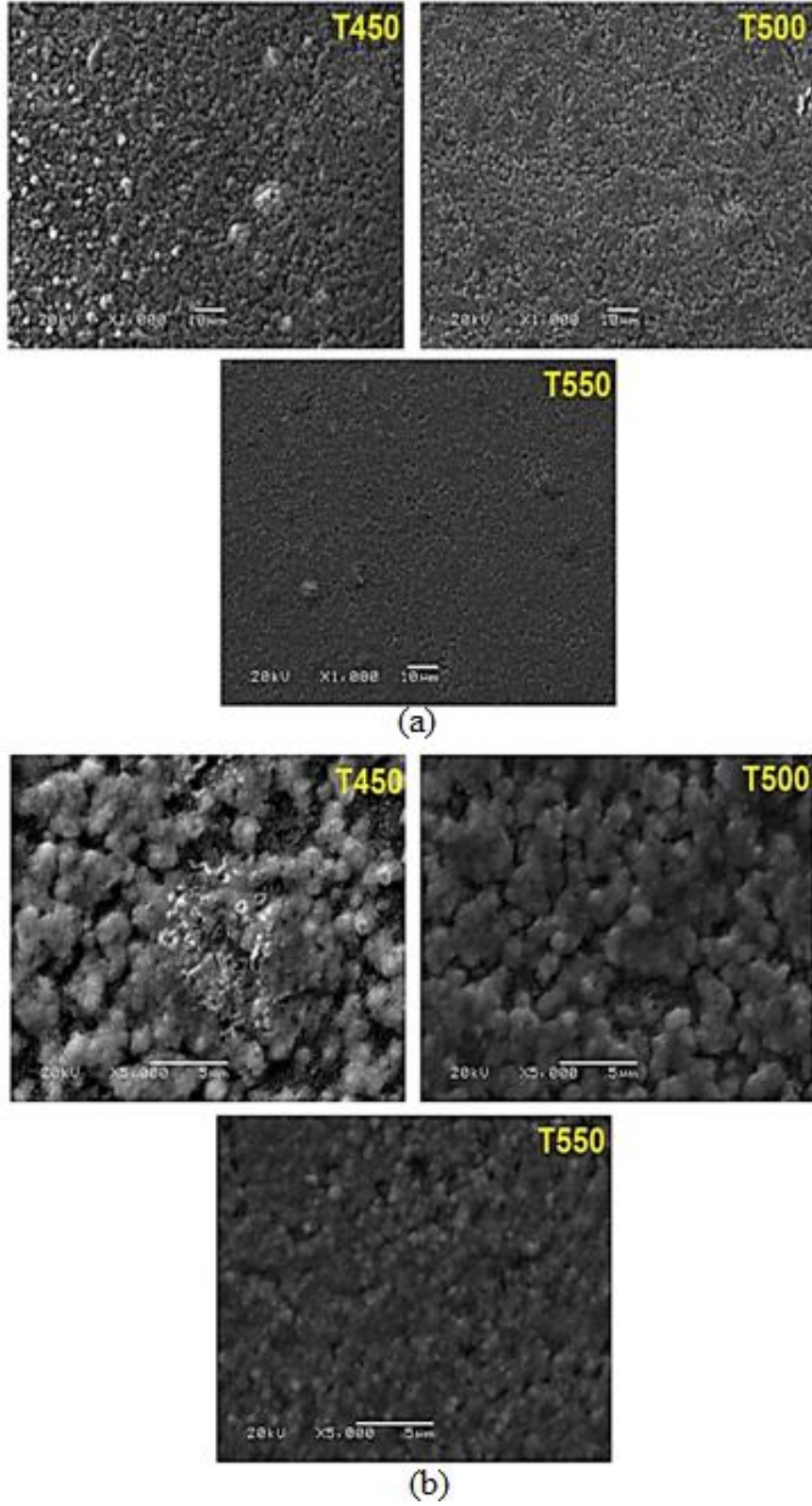
Çizelge 4.6. CZTS filmleri için pik-vadi (R_{pv}), rms (R_q) ve ortalama (R_a) pürüzlülük değerleri.

NUMUNE	R_{pv} (nm)	R_q (nm)	R_a (nm)
T450	807	127	104
T500	633	67	53
T550	572	62	49

Şekil 4.6' daki AFM görüntüleri incelendiğinde düşük sülfürleme sıcaklığında elde edilen T450 numunesinin yüzeyinin homojen bir dağılım sergilemediği ve çatlak/boşluklar içerdiği dikkat çekmektedir. Artan sülfürleme sıcaklığı ile birlikte, özellikle T550 numunesinde daha küçük parçacıklardan oluşmuş, yüzeye daha iyi tutunmuş ve sıkı bir yapının baskın hale geldiği dikkat çekmektedir. Çizelge 4.6' daki pürüzlülük değerlerine bakıldığında, özellikle yüksek sıcaklıklarda yapılan sülfürleme işlemlerinde filmlerin daha kompakt bir yapıda oluştuğu R_{pv} (pik-vadi pürüzlülük) değerlerinden anlaşılmaktadır.

Bunun yanında, özellikle güneş hücresi uygulamalarında dikkat çeken ve önemli bir parametre olan R_q (rms pürüzlülük) değerlerine bakıldığında, T500 ve T550 numuneleri için bu değerlerin azaldığı dikkat çekmektedir. Sonuç olarak, yüksek sülfürleme sıcaklığı için elde edilen filmlerin yüzey morfolojilerinde iyileşme sağlanabileceğini düşünmekteyiz.

Atomik kuvvet mikroskobu analizlerine ek olarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri de CZTS filmlerinin yüzey özelliklerinin incelenmesi için kullanılmıştır. Şekil 4.7' de CZTS filmleri için 1000x büyütme ve 5000x büyütmede elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir. Düşük sıcaklıklarda yapılan sülfürleme işleminin ileride bir hetero-eklem ortak ile birlikte kullanılacak CZTS soğurucu tabakası için bir dezavantaj teşkil edeceği gerçektir. Bir pn eklemi oluşumunda p-tipi bir malzemenin yüzey morfolojisi oldukça önem arz ettiği için özellikle yüksek sıcaklıkta yapılan sülfürleme işlemleri ile elde edilmiş filmlerin ön plana çıkacağını düşünmekteyiz. Bu bilgiler ışığında SEM görüntülerine bakıldığında, özellikle T450 numunesinin yüzeyinde reaksiyonun tamamlanmadığını gösteren farklı oluşumlar olduğu belirlenmiştir. Bu durum daha önce X-ışınları kırınımı ve Raman spektroskopisi analizleri ile değerlendirilmişti. Daha önceki kısımlarda bu numunenin kesterit-CZTS yapıdan ziyade Cu_2SnS_3 şeklinde bir üçlü faz şeklinde oluştuğu, ZnS fazının ayrılmış bir faz olarak kaldığı ve CZTS oluşumuna katılmadığı belirtilmişti. Ancak sülfürleme sıcaklığı arttırıldığında özellikle T500 ve T550 numunelerinde ikincil fazlardan arınmış filmlerin elde edilmesi ile yüzeyin daha sıkı bir yapıya sahip olduğu ve homojen bir özellik kazandığını söyleyebiliriz.



Şekil 4.7. CZTS filmleri için (a) 1000x ve (b) 5000x büyütmede elde edilen SEM görüntüleri.

4.8. Elektriksel Özdirenç

Elde edilen CZTS filmlerinin elektriksel özelliklerinin, filmlerin yapısal özellikleri (ikincil fazlar, kusurlar, vb.) ile ilişkisi hakkında fikir edinebilmek amacı ile özdirenç ölçümleri dört-uç tekniği ile alınmıştır. Her bir numunenin beş farklı bölgesinden alınan ölçümlerin ortalamaları ile belirlenen özdirenç değerleri Çizelge 4.7' de verilmiştir.

Çizelge 4.7. CZTS filmleri için elektriksel özdirenç değerleri.

Numune	Sürülen akım	Özdirenç (Ωcm)
T450	50 nA	$2,14 \times 10^3$
T500	50 nA	$2,51 \times 10^2$
T550	10 μA	$1,25 \times 10^{-1}$

Çizelge 4.7' de ilk dikkati çeken nokta, T550 numunesinin özdirenç değerinin diğer iki filme göre düşük olduğudur. Fotovoltaik güneş hücresi uygulamalarında soğurucu tabaka olarak kullanılacak CZTS filmlerinde arzu edilen özdirenç $\sim 10^0$ - 10^{-1} Ωcm mertebesindedir. Ancak T550 numunesinde elektriksel özdirenç değerinin bilinen limitin altlarında olması bir dezavantaj teşkil edebilir. Çünkü bir soğurucu tabaka için düşük özdirenç değerleri durumunda fotovoltaik güneş hücresi uygulamalarında akım için şönt (paralel) yollar oluşması sebebiyle aygıt verimliliği açısından olumsuz etkiler ortaya çıkacaktır.

Diğer yandan T450 numunesinin tüm filmler içerisinde en yüksek özdirenç değerine sahip olduğu görülmektedir. CZTS filmlerinin üretiminde birçok araştırmacı tarafından kaçınılmak istenen Cu ve Sn ile ilgili ikincil fazlar, yapıda iletkenliği arttırarak çok düşük özdirenç değerlerine sebep olmaktadır. Ancak çalışmamızda T450 numunesinin özdirenç değerinin, tehlikeli ikincil fazların öngördüğü gibi düşük değil yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum Cu_xS_y ve Sn_xS_y gibi tehlikeli fazların yapıda yer almadığını işaret etmekle birlikte, T450 numunesinde birleşemeyen (ayrışmış) faz olarak kalan yüksek dirençli ZnS oluşumlarının elektriksel özelliklerde etkin olduğunu göstermektedir. T500 numunesinde beklenenden daha yüksek olarak gözlenen özdirenç değerinin ise, CZTS filmlerinde Cu fakiri olan yapılarda görülen ve dolaylı olarak hol yoğunluğunu azaltabilecek olan Zn_{Cu} antisite kusurlarının artmış olmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Bu numune için ayrışmış faz olarak kalan herhangi bir ZnS oluşumuna rastlanılmamıştır. Sonuç olarak,

550 °C'nin altındaki sıcaklıklardaki sülfürleme işlemlerinde, yapıda kalabilecek olan ZnS fazlarının (T450 için) veya Cu fakiri olarak elde edilen CZTS yapılarında (T500 için) antisite kusurlarının, özdirenci beklenenden daha yüksek mertebeye çektiğini düşünmekteyiz. Bu durumun etkisi T450 numunesinde çok daha net olarak görülmektedir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda (550 °C) sülfürleme işlemi ile söz konusu ZnS yapılanmalarının CZTS oluşumuna katılması ile, kesterit-CZTS yapının tam olarak gerçekleşmesi sonucu, bu tip özdirenç arttırıcı nitelikteki ZnS fazının yapıdaki etkinliğini yitirdiğini, bununla beraber yapıda artan Cu oranı ile Zn_{Cu} kusur sayısının da azaldığını ve uygulamalar için daha arzu edilen özdirenç değerine ulaşıldığını düşünmekteyiz.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuç

Fotovoltaik güneş hücreleri uygulamalarında soğurucu tabaka olarak kullanılacak CZTS (Cu, Zn, Sn, S) filmlerinin üretimi ve karakterizasyonunun hedeflendiği bu tez çalışmasında, ilk olarak PVD Handy/2T Dirençli Isıl Buharlaştırma Sistemi ile ZnS/Sn/Cu yapısında öncül kaplamalar ardışık olarak farklı kalınlıklarda elde edilmiştir. Daha sonra sülfürleme sürecine geçilmiş ve sülfürleme sıcaklığı olarak 450, 500 ve 550 °C seçilerek CZTS filmleri oluşturulmuştur. Bu şekilde elde edilen numuneler, sülfürleme sıcaklığının artışına göre T450, T500 ve T550 olarak kodlanmıştır. Soğurucu tabaka olarak beklenildiği gibi CZTS filmlerinin gri-siyah renkte olduğu görülmüştür.

Sülfürleme aşaması sonrasında elde edilen CZTS filmlerinde yüzey morfolojilerini araştırmak amacı ile AFM ve SEM görüntüleri alınmış ve stokiyometriye uygun bir dağılımın elde edilip edilmediğini görmek için EDX ile elementel analizler gerçekleştirilmiştir. Kristal yapı, X-ışını kırınım desenleri kullanılarak araştırılmış ve XRD analizlerine tamamlayıcı olması açısından Raman spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizlere ek olarak, optik özellikleri belirlemek için soğurma spektrumları alınmış ve optik metot ile optik bant aralığı değerleri belirlenmiştir. Spektroskopik elipsometri tekniği ile film kalınlıkları ve kırılma indisi/sönüm katsayısı gibi optik sabitler ve dört-uç tekniği ile de filmlerin elektriksel öz direnç değerleri belirlenmiştir.

CZTS filmlerinin elde edilme sürecinde gerçekleştirilen sülfürleme işleminde çok sık görülen Sn kaybı problemini önlemek amacı ile sülfürleme işlemi öncesinde öncül kaplama geometrisi ayarlanmıştır. ZnS/Sn/Cu yapısındaki öncül kaplamalar için elementel analiz sonuçları arzu edilen stokiyometride öncül kaplamalar elde edildiğini doğrulamaktadır. Fotovoltaik güneş hücresi uygulamalarına bakıldığında, genelde CZTS soğurucu tabakalar için Cu fakiri yapıların ön plana çıktığı ve yüksek performans sergilediği bilinmektedir. Bu nedenle çalışmamızdaki öncül kaplamalarda Cu miktarının normal stokiyometrinin daha altında olduğu “Cu fakiri” yapılar elde edilmesi hedeflenmiştir. EDX analizleri sonucunda tüm numuneler için Cu/(Zn+Sn) oranının birden küçük olması bu hedefe ulaşıldığını

göstermektedir. Bu sonuç, CZTS filmlerinde Cu elementine bağlı ikincil fazların ortaya çıkmaması açısından bu tez çalışmasının önemli bir çıktısıdır. Çünkü bu fazlar fotovoltaik uygulamalarda aygıt performansını olumsuz yönde etkilemektedir.

Farklı sülfürleme sıcaklıklarında elde edilen numunelerin atomik oranları incelendiğinde 550 °C’de sülfürleme işleminin gerçekleştirildiği T550 numunesinde yüksek miktarda Sn kaybının olduğu görülmüştür. Ancak, bu durum tez çalışmamız kapsamında daha önce de beklenen ve önlemleri alınan bir durumdur. EDX analizlerinin geneline bakıldığında, Cu ve Zn atomik oranlarının sıcaklıkla fazla değişmediği ve sülfürleme sıcaklığının en yüksek olduğu T550 numunesinde Cu/(Zn+Sn) oranının 0,70 ile en yüksek değerde olduğu belirlenmiştir. Buna ek olarak, sıcaklık arttırıldığında Sn kaybı ile beraber, Cu ve Zn elementlerinin yapıda daha baskın hale gelmeye başladığını da söyleyebiliriz.

CZTS filmleri ile çalışan araştırmacıların sıklıkla karşılaştığı önemli bir problem CZTS, Cu₂SnS₃ ve ZnS yapılarının simetri ve örgü sabiti olarak birbirine çok benzemeleri ve XRD desenlerindeki pik çakışmaları nedeni ile ayırt edilmelerinde zorluklar yaşanmasıdır. Tez çalışmasındaki sonuçların daha sağlıklı ve anlamlı olması açısından her film için XRD analizlerine ek olarak, Raman spektroskopisi analizleri gerçekleştirilerek bu karmaşa giderilmeye çalışılmıştır. XRD ve Raman analizlerinin birlikte değerlendirilmesi sonucunda, T450 numunesi için XRD deseninde görülen piklerin Tetragonal-Cu₂SnS₃ (CTS) şeklinde bir üçlü faza ve $2\theta=26,97^\circ$ ’de ortaya çıkan pikin ise (101) ZnS hekzagonal fazına ait olduğu belirlenmiştir. 450 °C’de gerçekleştirilen sülfürleme işleminde, sıcaklığın kesterit-CZTS faz oluşumu için yetersiz kaldığı ve ZnS-Cu₂SnS₃ şeklinde faz ayrışmalarına neden olduğu gözlenmiştir. Sülfürleme sıcaklığı 500 ile 550 °C’ ye çıkarıldığında ise bu numuneler için Cu₂SnS₃ şeklindeki üçlü fazın ZnS fazları ile bir araya gelebildiği ve (112) yönelimli kesterit-CZTS filmlerinin rahatlıkla oluşabildiği belirlenmiştir.

Fotovoltaik güneş hücrelerinde kullanılacak soğurucu tabakaların yüksek soğurma katsayısına ve uygun optik bant aralığı değerlerine sahip olması beklenir. Bu çalışmada üretilen CZTS filmlerinin soğurma spektrumları alınarak optik metot yardımı ile optik bant aralığı değerleri belirlenmiştir. Sülfürleme sıcaklığının yetersiz kaldığını düşündüğümüz T450 numunesinde, soğurma kenarının daha uzun dalga boylarına kaydığı ve optik bant aralığının düşük olduğu belirlenmiştir. 500 ve 550°C sıcaklıkta sülfürlenen T500 ve T550

numunelerinde ise, CZTS filmleri için arzu edilen optik bant aralığı değerlerine yaklaşıldığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, bu numuneler için literatürde belirlenen ve arzu edilen ~1,5 eV değerine göre biraz daha düşük kalan optik bant aralığı değerlerinin yapıda kaçınılmaz olan boşluk/aradurum gibi kusur durumlarının yarattığı bant sarkmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. 550°C’de sülfürleme işlemine tabi tutulan ve 1,48 eV optik bant aralığına sahip T550 numunesinde bu etkinin en az seviyeye indiğini düşünmekteyiz.

Bu tez çalışmasında, elde edilen CZTS filmlerinin kalınlıklarının ve optik sabitlerinin (kırılma indisi ve sönüm katsayısı) belirlenmesi için spektroskopik elipsometri tekniği kullanılmıştır. Literatürde bilinen Cauchy-Urbach modeli kullanılarak elde edilen Δ spektrumları için deneysel ve teorik veriler arasında tüm numuneler için iyi bir uyum sağlanmıştır. Sülfürleme işleminin yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirildiği T500 ve T550 numunelerinde kırılma indisi değerinin yüksek olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen filmlerin yüzey morfolojilerini incelemek üzere üç-boyutlu AFM görüntüleri alınmıştır. Ayrıca, güneş hücresi uygulamasında önem teşkil eden pürüzlülük değerleri de analiz edilerek değerlendirilmiştir. AFM görüntüleri incelenerek düşük sülfürleme sıcaklığında elde edilen T450 numunesinin yüzeyinin homojen bir dağılım sergilemediği ve çatlak/boşluklar içerdiği belirlenmiştir. Artan sülfürleme sıcaklığı ile birlikte, özellikle T550 numunesinde daha küçük parçacıklardan oluşmuş, yüzeye daha iyi tutunmuş ve sıkı bir yapının baskın hale geldiği dikkat çekmektedir. Sonuç olarak, yüksek sülfürleme sıcaklığında elde edilen filmlerin yüzey morfolojilerinde iyileşme sağlanabileceğini düşünmekteyiz. Benzer yüzey yapılanmalarının etkisi SEM görüntülerinde de kendini göstermiştir. SEM görüntülerine bakıldığında, özellikle T450 numunesinin yüzeyinde reaksiyonun tamamlanmadığını gösteren farklı oluşumlar olduğu belirlenmiştir. Ancak sülfürleme sıcaklığı arttırıldığında özellikle T500 ve T550 numunelerinde ikincil fazlardan arınmış filmlerin elde edilmesi ile yüzeyin daha sıkı bir yapıya sahip olduğu ve homojen bir özellik kazandığı görülmüştür. Bu çalışma kapsamında elde edilen CZTS filmlerinin elektriksel özelliklerinin, filmlerin yapısal özellikleri ile ilişkisi hakkında fikir edinebilmek amacı ile dört-uç tekniği ile elektriksel özdirenç ölçümleri alınmıştır. 550 °C’nin altındaki sıcaklıklardaki sülfürleme işlemlerinde, yapıda kalabilecek olan ZnS fazlarının veya Zn_{Cu} antisite kusurlarının, özdirenci beklenenden daha yüksek mertebeye çekebileceği değerlendirilmiştir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda (550°C)

sülfürleme işlemi ile söz konusu ZnS yapılanmalarının CZTS oluşumuna katılması sonucu kesterit-CZTS yapının tam olarak gerçekleşmesi ile, bu tip özdirenç artırıcı nitelikteki ZnS fazının yapıdaki etkinliğini yitirdiği ve uygulamalar için daha uygun özdirenç değerine ulaşılabileceği sonucuna varılmıştır. Bu kapsamda bakıldığında, sülfürleme sıcaklığının en yüksek olarak seçildiği ve yapısal/optik karakteri ile uygun özellikler sergileyen T550 numunesi, diğer numunelere göre uygun özdirenç değeri ile soğurucu tabaka uygulamalarında en iyi alternatif olarak görülmektedir.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışmasındaki öncelikli hedefimiz, In ve Ga gibi nadir bulunan ve pahalı olan, Cd gibi zararlı olan elementleri içeren ve günümüzde ticarileşme aşamasına gelmiş CdTe ve CIGS_(e) gibi popüler soğurucu yarıiletken malzemelerle oluşturulan fotovoltaik güneş hücresi uygulamalarına alternatif olabilecek yeni bir malzemeyi geliştirmektir. Bu malzeme doğada bol bulunan, zararlı olmayan ve maliyeti düşük elementlerden oluşan Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) yarıiletken bileşiği olarak seçilmiştir. Bu malzemenin üretilmesi için, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Yarıiletken Film Üretim Araştırma Laboratuvarında bulunan ısı buharlaştırma sistemi kullanılmıştır. İlk olarak, öncül kaplamalar ZnS/Sn/Cu yapısında elde edilmiş ve sonrasında bir sülfürleme işlemi yapılarak CZTS filmleri elde edilmiştir. İki aşamalı bir süreç sonunda elde edilen filmlerin özellikleri üzerinde, sülfürleme sıcaklığının değiştirilmesi ile, soğurucu tabaka uygulamaları için bir optimizasyon çalışması yapılmıştır. Bu tez çalışmamız özellikle iki noktaya dikkat çekmektedir:

- i) Bu çalışmada literatürde de sıklıkla vurgulanan ve sülfürleme esnasında ortaya çıkan Sn kaybının önlenmesi amacı ile öncül kaplama geometrisinde Sn kaplaması, ZnS ve Cu kaplamaları arasına yerleştirilmiş ve öncül kaplama stokiyometrisine uygun olarak Sn kaybının az olacağı şekilde bir kaplama yapılmaya çalışılmıştır. Elemental analiz değerlendirmeleri ile bu hedefe ulaşılabildiği görülmüştür.
- ii) Literatürde güneş hücresi uygulamalarında daha yüksek performans sağladığı düşünülen Cu fakiri yapılar elde etmek bu çalışmadaki ikinci amacımızdır. Cu fakiri yapılara ilave olarak sülfürleme işlemlerimiz sonucunda “yüksek derecede Cu fakiri”

yapılar da elde edilebildiği, birçok çalışmada ortaya çıkan Cu elementine ait ikincil fazların çalışmamızda hiçbir şekilde ortaya çıkmadığı ve filmlerin yine kesterit-CZTS yapıda ve arzu edilen optik bant aralığı değerlerinde elde edilebildiği görülmüştür.

450 °C sıcaklıkta sülfürleme işlemine tabi tutulan T450 numunesinde faz ayrışmaları sonucu, Cu_2SnS_3 ve ZnS fazlarının ortaya çıktığı ve filmlerin yüzey morfolojilerinin çatlaklar ve boşluklar içerdiği görülmüştür. Bu numunede arzu edilen tek fazlı kesterit-CZTS yapısı elde edilememiştir ve bu yapının elde edilmesi için en az 500 °C ve üzerinde bir sülfürleme işleminin gerçekleştirilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

Elde edilen filmler içinde 550 °C' de elde edilen T550 numunesinin ön plana çıktığı, yapısal olarak tek fazlı kesterit-CZTS oluşumu sergilediği, yüzey özelliklerinin sıkı bir yapılanma gösterdiği ve yüzeye tutunmanın başarılı olarak gerçekleştiği görülmüştür. Bunun yanında, bu numunenin optik bant aralığı değeri olarak uygun olduğu da dikkat çekmektedir. Bu numunenin tek dezavantajı elektriksel özdirenç ölçümleri sonucunda özdirençin beklenen limitin altlarında olmasıdır. Bu durumun giderilmesi için farklı alternatifler denenebilir. Bunlar arasında yapıdaki sülfür miktarının değiştirilmesini, sülfürleme sıcaklığının değiştirilmesini ve sülfürlemenin yapıldığı hücre hacminin değiştirilmesini sıralayabiliriz. Buna ilave olarak, elde edilen filmlerin farklı atmosferlerde ısıtılma işlemine tabi tutulması sonucunda özdirenç değerlerinin optimize edilebileceğini düşünmekteyiz.

Bu tez çalışmasında elde edilen CZTS soğurucu tabakaların önümüzdeki yıllarda oldukça popüler malzemeler haline geleceğini düşünmekteyiz. Shockley-Quessier teorisine göre, CZTS tabanlı aygıtlarda güç dönüşüm verimliliğinin yaklaşık % 32,2 civarında olacağı öngörülmektedir. Şu anda ise CZTS tabanlı aygıtlar için (saf S anyonu içeren yapılar) rekor verimlilik değeri %9'un üzerindedir (Dimitrievska vd., 2014, Green vd., 2016). Bu durum CZTS tabakaları ile ilgili bilimsel çalışmaların yapılması için daha çok yolun olduğunun ve bu malzeme üzerine detaylı incelemelerin yapılması gerektiğinin bir göstergesidir. Şu an CZTS tabanlı güneş hücrelerinin verimliliği, popüler olan $\text{CIGS}_{(e)}$ ve CdTe gibi ticari olarak kullanılan soğurucu tabaka tabanlı aygıtlara göre az olsa da, CZTS filmleri bu tez çalışmasında da ortaya konulan özellikleri ile ileride ticarileşme limitlerine ulaşabilecek

özelliklere sahip, umut vaat eden malzemeler olarak dikkat çekmektedir. Bunun yanında, CZTS yapısında kullanılan Zn ve Sn elementlerinin doğada özellikle CIGS_(e) tabanlı aygıtlarda kullanılan In elementine göre çok daha fazla olduğunu göz önüne aldığımızda, CZTS filmlerinin uzun vadede büyük ölçekli fotovoltaik uygulamalar için maliyet açısından da oldukça arzu edilen malzeme adayları olduğunu söyleyebiliriz. Farklı fotovoltaik güneş hücrelerini ham malzeme maliyetleri açısından değerlendirdiğimizde, gerek şu an fotovoltaik pazarının % 90'ına hâkim olan kristal-Si, gerekse CdTe ve CIGS_(e) teknolojilerine göre yine CZTS teknolojisinin uygun olduğunu söyleyebiliriz. Bu durum maliyetin de göz önüne alındığı güneş enerjisi uygulamalarında bu malzemeye verilmesi gereken önemin bir başka göstergesidir.

Bu tez çalışmasında önümüzdeki yıllarda ticarileşme aşamasına geçilmesi beklenen CZTS tabanlı güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak kullanılacak filmlerin sülfürleme sıcaklığı parametresi ile değerlendirilmesi sonucunda, film özellikleri detaylı deneysel analizlerle ortaya konulmuştur ve literatürde bu filmlerle ilgili yapılacak gelecek çalışmalara yol gösterici nitelikte çıktılar elde edilmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ahmed, S., Reuter, K.B., Gunawan, O., Guo, L., Romankiw, L.T., Deligianni, H., 2012, A High Efficiency Electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cell *Advanced Energy Materials* 2, 253–259.
- Akyüz, I., 2000, Püskürtme tekniği ile elde edilen $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Alvarez, A., Exarhos, S., Mangolini, L., 2016, Tin disulfide segregation on CZTS films sulfurized at high pressure, 165, 41-44.
- Andersson, B. A., Azar, C., Holmberg, J., Karlsson, S., 1998, Material constraints for thin-film solar cells *Energy*, 23(5), 407-411.
- Ansari, M.Z., Khare, N., 2014, Structural and optical properties of CZTS thin films deposited by ultrasonically assisted chemical vapour deposition, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47, 185101.
- Atwater, H. A., & Polman, A., 2010, Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials*, 9(3), 205-213.
- Aydoğan, Ş., 2014, Katıhal Fiziği, Nobel Yayın Dağıtım.
- Biccari, F., Chierchia, R., Valentini, M., Mangiapane, P., Salza, E., Malerba, C., Ricardo, C.L.A., Mannarino, L., Scardi, P., Mittiga, A., 2011, Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells by sulfurization of evaporated precursors, Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Organizers of European Materials Research Society (EMRS) Conference: Symposium on Advanced Inorganic Materials and Concepts for Photovoltaics.
- Bjorkman, C.P., Scragg, J., Flammersberger, H., Kubart, T., Edoff, M., 2012, Influence of precursor sulfur content on film formation and compositional changes in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films and solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 98, 110–117.
- Blakemore, J.S., 1985, *Solid State Physics*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Bodeux, R., Leguay, J., Delbos, S., 2015, Influence of composition and annealing on the characteristics of Cu_2SnS_3 thin films grown by cosputtering at room temperature, *Thin Solid Films* 582, 229–232.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bourdais, S., Choné, C., Delatouche, B., Jacob, A., Larramona, G., Moisan, C., Lafond, A., Donatini, F., Rey, G., Siebentritt, S., Walsh, A., Dennler, G., , 2016, Is the Cu/Zn Disorder the Main Culprit for the Voltage Deficit in Kesterite Solar Cells, *Advanced Energy Materials*, vol. 6, 1502276.
- Bras, P., Sterner, J., Björkman, C., 2015, Influence of hydrogen sulfide annealing on copper–zinc–tin–sulfide solar cells sputtered from a quaternary compound target, *582*, 233–238.
- Caferov, T., 1998, *Yarıiletken Fiziği-1*, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 200s.
- Cai, C.H., Wei, S.Y., Huang, W.C., Hsu, C.H., Ho, W.H., Lai, C.H., 2017, Efficiency enhancement of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells by S-modified surface Layer, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 162, 21–29.
- Chaudhari, S., Kannan P.K., Dey, S.R., 2016, Investigation of optimum annealing parameters for formation of dipcoated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film, *Thin Solid Films*, 612, 456–462.
- Chen, G., Wang, W., Zhanga, J., Chena, S., Huanga, Z., Formation mechanism of secondary phases in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ growth under different copper content, *Materials Letters*, 186, 98–101.
- Chen, S., Walsh, A., Gong, X.G, 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, 1522-1539.
- Cheng, A.J., Manno, M., Khare, A., Leighton, C., Campbell, S.A., Aydil, E.S., 2011, Imaging and phase identification of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films using confocal Raman spectroscopy, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 29, 051203–051214.
- Cheng, S., Long, B., Zheng, O., Yu, J., Jia, H., 2016, Effects of sulfurization time and H_2S concentration on electrical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films prepared by sol–gel method, *73*, 140–144.
- Chino, K., Koike, J., Eguchi, S., Araki, H., Nakamura, R., Jimbo, K., Katagiri, H., 2012, Preparation of Cu_2SnS_3 Thin Films by Sulfurization of Cu/Sn Stacked Precursors, *Japanese Journal of Applied Physics* 51, 10NC35.
- Chopra, L., Kaur, I., 1983, *Thin film device applications*, Plenum press. New York 1s.
- Crovetto, A., 2016, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells: Physics and technology by alternative tracks, Thesis for Doctor of Philosophy Degree Technical University of Denmark Submitted.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cullity, B.D., 1978, Elements of X-Ray Diffraction, 2nd Ed., Addison-Wesley Publishing, Massachusetts, USA.
- Gardiner, D. J., 1989, Practical Raman Spectroscopy, Springer-Verlay, ISBN-13: 978-038750254-0, ISBN: 0-387-50254-8, p.276.
- Dimitrievska, M., Xie, H., Fairbrother, A., Fontané, X., Gurieva, G., Saucedo, E., Pérez-Rodríguez, A., Schorr, S., Izquierdo-Roca, V., 2014, Role of S and Se atoms on the microstructural properties of kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ thin film solar cells, Phys. Chem. Chem. Phys., 105, p.031913.
- Du, H., Yan, F., Young, M., To, B., Jiang, C. S., Dippo, P., Kuciauskas, D., Chi, Z. H., Lund, E. A., Hancock, C., Hlaing, O. O. W. M., Scarpulla, M. A., Teeter, G., 2014, Journal of Applied Physics, 115, p.173502.
- Durlu, T.N., 1996, Katıhal Fiziğine Giriş, Bilim Yayınları, Ankara, Türkiye.
- Emrani, A., Rajbhandari, P.P., Dhakal, T.P., Westgate, C.R., 2015, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells fabricated by short-term sulfurization of sputtered Sn/Zn/Cu precursors under an H_2S atmosphere, 577, 62–66.
- Ennaoui, A., Lux-Steiner, M., Weber, A., Abou-Ras, D., Kötschau, I., Schock, H.-W., Schurr, R., Hölzing, A., Jost, S., Hock, R., J. Schulze, J., Kirbs, A., 2009, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells from electroplated precursors: Novel low-cost perspective, Thin Solid Films, 517, 2511–2514.
- Erkan, E., Chawla, V., Repins, I., Scarpulla, M., 2015, Inter play between surface preparation and device performance in CZTSSe solar cells: Effects of KCN and NH_4OH etching, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 136, 78–85.
- Essick, J.M., Mather, R.T., 1993, Characterization of a bulk semiconductor's band gap via a near-absorption edge optical transmission experiment, Am. J. Phys., 61(7), 646-649.
- Exarhos, S., Bozhilovbc, K.N., Mangolini, L., 2014, Spray pyrolysis of CZTS nanoplatelet, Chem. Commun., vol. 50, 11366-11369.
- Fernandes, P.A., Salomé, P.M.P., Cunha. A.F., 2009, Growth and Raman scattering characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, ScienceDirect, 517, 2519–2523.
- Fernandes, P.A., Salomé, P.M.P., Cunha. A.F., 2010, A study of ternary Cu_2SnS_3 and Cu_3SnS_4 thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors, Journal of Physics D: Applied Physics, 43, 215403.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fox, M., 2001, Optical properties of Solids, Oxford Master Series in Condensed matter Physics, Oxford University Press, p.305.
- 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.
- Fujiwara, H., 2003, Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications, John Wiley & Sons Ltd, Published by Maruzen Co. Ltd, Tokyo, Japan.
- Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R., 2003, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Plenum Press New York, 1-597.
- Gökmen, T., Gunawan, O., Todorov, T. K., ve Mitzi, D. B., 2013, Band tailing and efficiency limitation in kesterite solar cells, Applied Physics Letters, vol. 103, p.103506.
- Green, M. A., 2006, Consolidation of thin-film photovoltaic technology: The coming decade of opportunity. Progress in Photovoltaics, 14(5), 383-392.
- Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., & Warta, W., 2011, Solar cell efficiency tables (version 37). Progress in Photovoltaics, 19(1), 84-92.
- Green, M.A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E.D., 2016, Solar cell efficiency tables (version 48), Prog. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 24, 905-913.
- Guo, Q., Hillhouse, H. W., Agrawal, R., 2009, Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystal Ink and Its Use for Solar Cells, Journal of the American Chemical Society, vol. 131, no. 33, 11672 - 11673.
- Yoo, H., Kim, J., 2011, Comparative study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ film growth, Solar Energy Materials & Solar cells 95, 239-244.
- Haass, S.G., Diethelm, M., Werner, M., Bissig, B., Romanyuk, Y.E., Tiwari., A.N., 2015, 11.2% Efficient Solution Processed Kesterite Solar Cell with a Low Voltage Deficit, Advanced Energy Materials, vol. 5, 1500712.
- Hages, C. J., Carter, N. J., ve Agrawal, R., 2016, Generalized quantum efficiency analysis for non-ideal solar cells: Case of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, Journal of Applied Physics, vol. 119, no. 1, p. 014505.
- Hasançebi, Ö., 2006, Sol-jel yöntemiyle hazırlanan bakır oksit ince filmlerin elektriksel, yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hiroi, H., Sakai, N., Kato, T., Sugimoto, H., 2013, High voltage $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ submodules by hybrid buffer layer, IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) (IEEE), 0863-0866.
- Hoffman, R., 2009, Materials for CZTS photovoltaic devices, Nanofabrication center University of Minnesota-Twin cities, Minneapolis MN., p.82-83.
- Hong, C.V., Shin, S.V., Gurav, K.V., Vanalakar, S.A., Yeo, S.C., Yang, H.S., Yun, C.H., Kim, C.H., 2015, Comparative study on the annealing types on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and their application to solar cells, 334, 180–184.
- Hook, J.R., Hall, H.E., 1999, Katihal Fiziği, (Çevirenler: Köksal, F., Altunbaş M., Dinçer, M., Başaran, E.) Literatür Yayıncılık, İstanbul, 467.
- Horland, G.T., Eugene, A.T., Handbook ellipsometry 1nd ed., William Andrew, Springer, 237-239.
- Hsieh, Y.T., Han, Q., Jiang, C., Song, T.B., Chen, H., Meng, L., Zhou, H., Yang, Y., 2016, Efficiency Enhancement of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells via Alkali Metals Doping, Advanced Energy Materials, vol. 6, 1502386.
- Hsu, C.J., Duan, H.S., Yang, W., Zhou, H., Yang, Y., 2014, Benign Solutions and Innovative Sequential Annealing Processes for High Performance $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ Photovoltaics Advanced Energy Materials, 4, 1301287.
- Huang, S., Luo, W., Zou, Z., 2013, Band positions and photoelectrochemical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by the ultrasonic spray pyrolysis method, J. Phys. D: Appl. Phys. 46, 235108.
- Huang, X., Feng, J., Chen, W., Wu, J., Lin, H., Cheng, O., Yun, D., Zhang, F., 2016, Fabrication and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films for photovoltaic application by low-cost single target sputtering process, 126, 84-90.
- Islam, M.M., Halim, M.A., Sakurai, T., Sakai, N., Kato, T., Sugimoto, H., Tampo, H., Shibata, H., Niki, S., Akimoto, K., 2015, Determination of deep-level defects in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin-films using photocapacitance method, Applied Physics Letters, 106, 243905.
- Ito, K. ve Nakazawa, T., 1988, Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 27, no. Part 1, No. 11, 2094 – 2097.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Jiang, F., Ikeda, S., Harada, T., Matsumura, M., 2014, Pure Sulfide $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film Solar Cells Fabricated by Preheating an Electrodeposited Metallic Stack, *Advanced Energy Materials*, 4, 1301381.
- Jiang, M., Yan, X., 2013, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film Solar Cells: Present Status and Future Prospects, *Solar Cells - Research and Application Perspectives*, INTECH Open Access Publisher.
- Jianga, F., Shena, H., 2013, Fabrication and photovoltaic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{i-a-Si/n-a-Si}$ thin film solar cells, *Applied Surface Science*, 280, 138–143.
- Jin, X., Yuan, C., Zhang, L., Jiang, G., Liu, W., Zhu, C., 2016, Pulsed laser deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ thin film solar cells using quaternary oxide target prepared by combustion method, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 155, 216–225.
- Kaelble, E.F., 1967, *Handbook of X-rays for diffraction, emission, absorption and microscopy*, McGraw-Hill, New York, p.25.
- Kahraman, S., Podlogarb, M., Bernik, S., Çetinkara, H.A., Güder, H.S., 2013, Effects of the sulfurization temperature on sol gel-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, 39, 9285–9292.
- Kamoun, N., Bouzouita, H., Rezig, B., 2007, Fabrication and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *Thin Solid Films*, 515, 5949-5952.
- Kannan, G., Manjulavalli, T. E., Chandrasekaran, J., 2016, Influence of solvent on the properties of CZTS nanoparticles. *Procedia Engineering*, 141, 15 – 22.
- Katagiri, H., 2005, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells, *Thin Solid Films*, 480–481, 426–432.
- Katagiri, H., Jimbo, K., Maw, W.S., Oishi, K., Yamazaki, M., Araki, H., Takeuchi, A., 2009, Development of CZTS-based thin film solar cells, *Thin Solid Films*, vol. 517, 2455–2460.
- Katagiri, H., Jimbo, K., Moriya, K., Tsuchida, K., 2003, *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Osaka, 2874.
- Katagiri, H., Saitoh, K., Washio, T., Shinohara, H., Kurumadani, T., Miyajima, S., 2001, Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 65, 141-148.
- Katagiri, H., Sasaguchi, N., Hando, S., Hoshino, S., Ohashi, J., 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*, vol. 49, p. 407 - 414.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Khalate, S.A., Kate, R.S., Kim, J.H., Pawar, S.M., 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.
- Khalil, M.I., Bernasconi, R., Magagnin, L., CZTS layers for solar cells by an electrodeposition-annealing route, *Electrochimica Acta*, 145, 154–158.
- Kheraj, V., Patel, K.K., Patel, S.J., Shah, D.V., 2013, Synthesis and characterisation of Copper Zinc Tin Sulphide (CZTS) compound for absorber material in solar-cells. *Journal of Crystal Growth* 362, 174–177.
- Kittel, C., 1996, *Katıhal Fiziğine Giriş*, (çev: B. Karaoğlu), Güven Yayınları, İstanbul.
- Kroon, J.M., Veenstra, S.C., Sloof, L.H., Verhees, W.J.H., Koetse, M.M., Sweelssen, J., SCHOO, H.F.M., Beek, W.J. E., Wienk, M.M., Janssen, R.A.J., Yang, X., Loos, J., Mihailetchi, V.D., Blom, P.W.M., Knol, J., Hummelen, J.C., 2007, Nanocrystalline dye-sensitized solar cells having maximum performance. *Progress in Photovoltaics, Research and Applications*, 15, 1-8.
- Kumar, M., Dubey, A., Adhikari, N., Venkatesan, S., and Qiao, Q., 2015, Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS–Se solar cells, *Energy Environment Science.*, vol. 8, no. 11, 3134 – 3159.
- Larramona, G., Levchenko, S., Bourdais, S., Jacob, A., Choné, C., Delatouche, B., Moisan, C., Just, J., Unold, T., Dennler, G., 2015, Fine-Tuning the Sn Content in CZTSSe Thin Films to Achieve 10.8% Solar Cell Efficiency from Spray-Deposited Water–Ethanol-Based Colloidal Inks, *Advanced Energy Materials*, vol. 5, 1501404.
- Legaya, G., Markeya, L., Meunier-Prestb, R. and Finota, E., 2007, Measurements of thickness dispersion in bilayers by scanning force microscopy and comparison with spectroscopic ellipsometry analysis, *Ultramicroscopy*, 107, 1111–1117.
- Li, J., Zhang, Y., Wang, H., Wu, L., Wang, J., Liu, W., Zhou, Z., He, Q., Sun, Y., 2015, On the growth process of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ absorber layer formed by selenizing Cu-ZnS-SnS precursors and its photovoltaic performance, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 132, 363–371.
- Li, X., Cao, H., Dong, Y., Yue, F., Chen, Y., Xiang, P., Sun, L., Yang, P., Chu, J., 2017, Investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films with controllable Cu composition and its influence on photovoltaic properties for solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 694, 833-840.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lin, Y.P., Hsieh, T.E., Chen, Y.C., Huang, K.P., 2017, Characteristics of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ thin-film solar cells prepared by sputtering deposition using single quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ target followed by selenization/sulfurization treatment, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 162, 55–61.
- Llamas, E.G., Merino, J.M., Gunder, R., Neldner, K., Greiner, D., Steigert, A., Giraldo, S., Roca, V.I., Saucedo, E., León, M., Schorr, S., Caballero, R., $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells grown by fast thermal evaporation and thermal treatment, *Solar Energy*, 141, 236–241.
- Lokhande, A.C., Chalapathy, R.B.V., He, M., Jo, E., Gang, M., Pawar, S.A., Lokhande, C.D., Kim, J.H., 2016, Development of Cu_2SnS_3 (CTS) thin film solar cells by physical techniques: A status review, 153, 84–107.
- Long, B., Cheng, S., Zheng, Q., Yu, J., 2016, Effects of sulfurization time and H_2S concentration on electrical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films prepared by sol–gel method. *Materials Research Bulletin*, 73, 140–144.
- Long, D.A., 1977, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York.
- Malerba, C., 2014, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and solar cells: material and device characterization, Doctoral Thesis, Published in Trento (Italy) by University of Trento,
- McKelvey, J.P., 1996, *Solid state and semiconductor physics*, Harper & Row Ltd.
- Miyata, Y., Nakamura, S., Akaki, Y., 2015, Effects of H_2S annealing on Cu-Sn-S thin films prepared from vacuum evaporated Cu-Sn precursor, *Phys. Status Solid, C* 12, No. 6, 765–768.
- Moriya, K., Tanaka, K., Uchiki, H., 2005, Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by photo-chemical deposition, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, no. 1 B, pp. 715–717.
- Moriya, K., Tanaka, K., Uchiki, H., 2007, Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cell prepared by pulsed laser deposition, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 9 A, 5780–5781.
- Moriya, K., Tanaka, K., Uchiki, H., 2008, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films annealed in H_2S atmosphere for solar cell absorber prepared by pulsed laser deposition, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 1, 602–604.
- Mott, N.F ve Davis, E.A., 1971, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, London.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Muhunthan, N., Singh, O.P., Singh, S., Singh, V.N., 2013, Growth of CZTS Thin Films by Cosputtering of Metal Targets and Sulfurization in H₂S, Research Article, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy Volume 2013, 1-7.
- Muhunthan, N., Singh, O.P., Thakur, M.K., Karthikeyan, P., Singh, D., Saravanan, M., Singh, V. N., 2014, Interfacial Properties of CZTS Thin Film Solar Cell, Research Article Hindawi Publishing Corporation Journal of Solar Energy, 1-8.
- Nag, B.R., 1980, Electron transport in compound semiconductors, Springer- Verlag, Berlin Heidelberg, New York, p.461.
- Nguyen, T.T.T., Shin, H., Kim, G.Y., Kim, J.R., Jo, W., Yoon, S., 2015, Raman Scattering Studies of Cu₂ZnSnS₄ 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.
- Nitsche, R., Sargent, D.F., Wild, P., 1967, Crystal growth of quaternary chalcogenides by iodine vapour transport, Journal of Crystal Growth, 1, 122464.
- Nozaki, H., Shibata, K., Ohhashi, N., 1991, Metallic hole conduction in CuS. Journal of Solid State Chemistry, 91, 306–311.
- Nrel, 2016, <https://www.nrel.gov/pv/>, erişim tarihi: 07.10.2016.
- Oishi, K., Saito, G., Ebina, K., Nagahashi, M., Jimbo, K., Maw, W. S., Katagiri, H., Yamazaki, M., Araki, H., Takeuchi, A., 2008, Growth of Cu₂ZnSnS₄ thin films on Si (100) substrates by multisource evaporation, Thin Solid Films, 517, 1449–1452.
- Omar, M.A., 1975, Elementary solid state physics, Principles and Applications, Addison-Wesley Publishing Company, USA, p.669.
- Oura, K., Lifshits, V.G., Saranin, A.A., Zotoz, A.V., Katayama, M., 2003, Surface science, Sprinegr, Osaka and Vladivostak, 19-37, 159-168.
- Pankove, J.I., 1971, Optical process in semiconductors, Solid State Physical Electronics Series, Prentice-Hall, N.J., p.422.
- Paraguay, D, F., Estrada, L, W., Acosta, N. D.R., Andrade, E. and Yoshida, M.M., 1999, Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, Thin Solid Films, 350, 192-202.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pawar, S.M., Inamdar, A., Gurav, V., Shin, S.W., Gwak, J., Jo, Y., Yun, J., Pak, H., Kwon, S., Kim, H., Kim, J.H., Im, H., 2015, Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ thin film solar cell by single step sulfo-selenization of stacked metallic precursors, *Current Applied Physics*, vol. 15, 59-63.
- Pawar, S.M., Moholkar, A.V., Kim, I.K., Shin, S.W., Moon, J.H., Rhee, J.I., Kim, J.H., 2010, Effect of laser incident energy on the structural, morphological and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films, *Current Applied Physics*, 10, 565–569.
- Prall, H.J., 2005, Tandem Solar Cells, Thesis, Linz Institute for Organic Solar Cells, Austria.
- Raman, C.V., Krishna, K.S., March 1928, A New Type of Secondary Radiation, *Nature* 121, 501–502.
- Repins, I.L., Moutinho, H., Choi, S.G., Kanevce, A., Kuciauskas, D., Dipko, P., Beall, C.L., Carapella, J., DeHart, C., Huang, B., Wei, S.H., 2013, Indications of short minority-carrier lifetime in kesterite solar cell, *Journal of Applied Physics*, 114, 084507.
- Reuters, T., 2014, Published article per year with title or topic on CZTS. Data from Thomson Reuters Web of Knowledge.
- Reyes, J.D., Castillo-Ojeda, R., Martínez-Juárez, J., Zaca-Moran, O., Flores-Mena, J.E., Galván-Arellano, M., 2014, Growth and characterization of ZnS nanofilms grown by RF magnetron sputtering on GaAs, *International Journal Of Circuits, Systems And Signal Processing*, Vol:8, 15-21.
- Robles, V., Guillén, C., Trigo, J.F., Herrero, J., 2017, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films obtained by sulfurization of evaporated Cu_2SnS_3 and ZnS layers: Influence of the ternary precursor features, *Applied Surface Science* 400, 220–226.
- Schorr, S., 2007, Structural aspects of adamantane like multinary chalcogenides, *Thin Solid Films*, 515(15), 5985-5991.
- Schroder, D.K., 2006, Semiconductor material and device characterization, Third Edition A Wiley-Interscience Publication by John Wiley & Sons, Inc IEEE Press.
- Schubert, B.A., Marsen, B., Cinque, S., Unold, T., Klenk, R., Schorr, S., Schock, H.W., 2011, CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) thin film solar cells by fast coevaporation, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19, 93-96.
- Scragg, J.J., Dale, P.J., Peter, L.M., 2008, Towards sustainable materials for solar energy conversion: Preparation and photoelectrochemical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, *Electrochemistry Communications*, 10, 639-642.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Scragg, J.J., Kubart, T., Wałtjen, J.T., Ericson, T., Linnarsson, M.K., Platzer-Björkman, C., 2013, Effects of back contact instability on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ devices and processes, *Chemistry of Materials*, 25, 3162-3171.
- Seol, J., Lee, S., Lee, J., Nam, H., Kim, K., 2003, Electrical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by rf magnetron sputtering process, *Solar Energy Materials & Solar cells* 75, 155-162.
- Shin B., Gunawan, O., Zhu, Y., Bojarczuk, N.A., Chey, S.J., Guha, S., 2011, 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.
- Shin, B., Gunawan, O., Zhu, Y., Bojarczuk, N.A., Chey, S.J., 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, 72-76.
- Shin, S.W., Han, J.H., Park, C.Y., Kim, S.R., Park, Agawane, G.L., Moholkar, A.V., Yun, J.H., Jeong, C.H., Lee, J.Y., Kim, J.H., 2012, A facile and low cost synthesis of earth abundant element $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) nanocrystals: Effect of Cu concentrations, *Journal of Alloys and Compounds*, 541, 192–197.
- Siebentritt, S., & Schorr, S., 2012, Kesterites - a challenging material for solar cells. *Progress in Photovoltaics*, 20(5), 512-519.
- Smith, R.A., 1959, *Semiconductors*, Cambridge University Press, New York, 494 p.
- Smith, W.F., 1990, *Principles of materials science and engineering*, McGraw-Hill, Inc., USA, p.864.
- Stanbery, B. J., 2002, Copper indium selenides and related materials for photovoltaic devices. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 27(2), 73-117.
- Steinhagen, C., Panthani, M. G., Akhavan, V., Goodfellow, B., Koo, B., Korgel, B. A., 2009, Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals for use in low-cost photovoltaics, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, p. 12554–12555.
- Su, Z., Yan, C., Sun, K., Han, Z., Liu, F., Liu, J., Lai, Y., Li, J., Liu, Y., 2012, Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing stacked precursor thin films via successive ionic layer adsorption and reaction method, *Applied Surface Science*, 258, 7678–7682.
- Suryawanshi, M. P., Agawane, G. L., Bhosale, S. M., Shin, S. W., Patil, P. S., Kim, J. H., & Moholkar, A. V., 2013, CZTS based thin film solar cells: a status review. *Materials Technology*, 28(1/2), p.98-109.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Suryawanshi, M.P., Shin, S.V., Ghorpade, U.V., Gurav, K.V., Hong, C.W., Patil, P.S., Moholkar, A.V., Kim, J.H., 2016, Improved solar cell performance of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films prepared by sulfurizing stacked precursor thin films via SILAR method, *Journal of Alloys and Compounds*, 671, 509-516.
- Swami, S.K., Chaturvedi, N., Kumar, A., Dutta, V., 2015, Effect of deposition temperature on the structural and electrical properties of spray deposited kesterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) films, *Solar Energy* 122, 508–516.
- Tai, K.F., Gunawan, O., Kuwahara, M., Chen, S., Mhaisalkar, S.G., Huan, C.H.A., Mitzi, D.B., 2016, Fill Factor Losses in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ Solar Cells: Insights from Physical and Electrical Characterization of Devices and Exfoliated Films, *Advanced Energy Materials*, vol. 6, 1501609.
- Tajima, S., Asahi, R., Isheim, D., Seidman, D.N., Itoh, T., Hasegawa, M., Ohishi, K., 2014, Atom-probe tomographic study of interfaces of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic cells., Citation: *Applied Physics Letters*, 105, 093901.
- Tajima, S., Itoh, T., Hazama, H., Ohishi, K., Asahi, R., 2015, Improvement of the open-circuit voltage of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells using a two-layer structure, *Applied Physics Express*, 8, 082302.
- Tanaka, K., Moritake, N., Uchiki, H., 2007, Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 91, 1199–1201.
- Tanaka, T., Nagatomo, T., Kawasaki, D., Nishio, M., Guo, Q., Wakahara, A., Yoshida, A., Ogawa, H., 2005, Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by hybrid sputtering, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66, 1978-1981.
- Tarımcı, Ç., Sarı, H., 2006, *Vakum Tekniği*, Seçkin Yayıncılık, s. 117-120.
- Tiwari, D., Chaudhuri, T.K., Shripathi, T., Deshpande, U., Rawat, R., 2013, Non-toxic, earth-abundant 2% efficient Cu_2SnS_3 solar cell based on tetragonal films direct-coated from single metal-organic precursor solution, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 113, 165–170.
- Todorov, T.K., Reuter, B.K., Mitzi, D.B., 2010, High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber, *Advanced Energy Materials*, 22, E156–E159..
- Todorov, T.K., Tang, T., Bag, S., Gunawan, O., Gökmen, T., Zhu, Y., Mitzi, D.B., 2013, Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells, *Advanced Energy Materials*, 3, 34–38.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tompkins, H.G. and McGahan, W.A., 1999, Spectroscopic ellipsometry and reflectometry. Wiley-Interscience, New York, p.248.
- Touati, R., Ben Rabeh, M., Kanzari, M., 2013, Structural and Optical Properties of the New Absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Grown by Vacuum Evaporation Method, ScienceDirect E-MRS Spring Meeting 2013 Symposium D - Advanced Inorganic Materials and Structures for Photovoltaics, Strasbourg, France.
- Valdes, L.B., 1954, Resistivity Measurements on Germanium for Transistors, Proc. IRE 42, 420–427.
- Vasekar, P. S., & Dhakal, T. P., 2013, Thin Film Solar Cells Using Earth-Abundant Materials: INTECH Open Access Publisher.
- Vigil, O., Vaillant, L., Cruz, F., Santana, G., Morales-Acevedo, A., Contreras-Puente, G., 2000, Spray pyrolysis deposition of cadmium-zinc oxide thin films, Thin Solid Films, 361-362, 53-55.
- Wadia, C., Alivisatos, A. P., & Kammen, D. M., 2009, Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment, Environmental Science & Technology, 43(6), 2072-2077.
- Wagner, R., Wiemhöfer, H. D., 1983, Hall effect and conductivity in thin films of low temperature chalcocite Cu_2S at 20°C as a function of stoichiometry. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 44, 801–805.
- Walsh, A., Chen, S., Wei, S.H., Gong, X.G., 2012, Kesterite thin-film solar cells: Advances in materials modelling of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Adv. Energy Mater., 2(4), 400–409.
- Wang, K., Gunawan, O., Todorov, T., Shin, B., Chey, S. J., Bojarczuk, N. A., 2011, Structural and elemental characterization of high efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells, Applied Physics Letters, 98, 051912-0519123.
- Wang, W., Winkler, M.T., Gunawan, O., Gökmen, T., Todorov, T.K., Zhu, Y., Mitzi, D.B., 2014, Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency, Advanced Energy Materials, vol. 4., 1301465.
- Weber, A., Mainz, R., Schock, H.W., 2010, On the Sn loss from thin films of the material system Cu-Zn-Sn-S in high vacuum, J. Appl. Phys. 107, 013516.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wenner, F., 2015, A Method of Measuring Earth Resistivity, Bulletin of the Bureau of Standards 12, p.469–478.
- Westley Miller D., Warren, C.W., Gunawan, O., Gökmen, T., Mitzi, D.B., Cohen, J.D., 2012, Electronically active defects in the $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ alloys as revealed by transient photocapacitance spectroscopy, Applied Physics Letters, 101, 142106.
- Wieder, H.H., 1979, Four Terminal Nondestructive Electrical and Galvanomagnetic Measurements, in Nondestructive Evaluation of Semiconductor Materials and Devices (Zemel, J.N., ed.), Plenum Press, New York, p. 67–104.
- Wu, C., Hu, Z., Wang, C., Sheng, H. J., Yang and Y. Xie., 2007, Hexagonal $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_3$ with metallic character: Another category of conducting sulfides. Applied Physics Letters, 91, 143104.
- Wu, S.H., Wang, Y.Y., Huang, K.T., Shih, C.F., Chang, C.W., Li, C.C., Chan, S.W., 2017, Sulfur-rich sulfurization and solution stability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells fabricated by 2-Methoxyethanol-based process, Journal of Alloys and Compounds 703, 309-314.
- Xin, H., Katahara, J.K., Braly, I.L., Hillhouse., H.W., 2014, 8% Efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells from Redox Equilibrated Simple Precursors in DMSO, Advanced Energy Materials, vol. 4, 1301823.
- Xiong, Q., Wang, J., Reese, O., Voon, L.C.L.Y., Eklund., P.C., 2004, Raman Scattering from Surface Phonons in Rectangular Cross-sectional w-ZnS Nanowires, Nanoletters, Vol:4 No: 10, 1991-1996.
- Yang, M., Ma, X., Jiang, Z., Li, Z., Liu, S., Lu, Y., Wang, S., 2017, The $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell with high open circuit voltage, Physica B, 509, 50–54.
- Zhang, J., Long, B., Cheng, S., Zhang, W., 2013, Effects of Sulfurization Temperature on Properties of CZTS Films by Vacuum Evaporation and Sulfurization Method, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy, 1-6.
- Zhang, X., Shi, X., Ye, W., Ma, C., Wang, C., 2008, Electrochemical deposition of quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films as potential solar cell material, Applied Physics A., 94, 381–386.
- Zhi, J., Shurong, W., Zhishan, L., Min, Y., Sijia, L., Yilei, L., Qichen, Z., Ruiting, H., 2017, Effects of temperature-time profile on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films and cells based on sulfur-contained precursors, Materials Science in Semiconductor Processing, 57, 239–243.