T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

I_2-II-IV-VI_4 NANOKRİSTAL BİLEŞİK YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİN YAPISAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Zeynep KİŞNİŞCİ

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Aralık-2018

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

DOKTORA TEZİ

I_2-II-IV-VI_4 NANOKRİSTAL BİLEŞİK YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİN YAPISAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Zeynep KİŞNİŞCİ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL
İkinci Danışman: Prof. Dr. Nihat TUĞLUOĞLU

2018, 101 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL
Prof. Dr. Oğuz DOĞAN
Prof. Dr. Haluk ŞAFAK
Prof. Dr. Serdar KARADENİZ
Prof. Dr. İbrahim KARABULUT

Bu çalışma, Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ve $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) nanokristal bileşik yarıiletken ince filmlerin yapısal ve optiksel özelliklerini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan ince filmlerin yapısal özellikleri, x-ışını kırınımı (XRD), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Spektroskopik ölçümler yardımıyla filmlerin optik özellikleri belirlenmiştir. Bu amaçla spin kaplama yöntemi kullanılarak CZTS ve CZTSe ile kaplanmış ince filmlerin optik ölçümleri (transmitans ve yansıma) yakın morötesi, görünür ve yakın kırmızıötesi spektral bölgede gerçekleştirilmiştir. Yapılan transmitans ölçümleri sonucunda direkt band aralıklı olan CZTS ve CZTSe yarıiletken ince filmlerin optik band aralıkları belirlenmiştir. Transmitans ve yansıma spektrumlarından yararlanılarak numunelerin kırılma indisi, dielektrik sabiti v.b. optik parametreleri tayin edilmiştir. Bunun yanı sıra, kırılma indisi verileri kullanılarak dispersiyon analizi yapılmış ve numunelere ait dispersiyon parametreleri hesaplanmıştır. Her iki malzeme için belirlenen optik band aralığı değerleri literatürde verilen değerlere yakın çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bileşik yarıiletkenler, CZTS, CZTSe, dielektrik sabiti, kırılma indisi.

ABSTRACT

Ph.D THESIS

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF I_2-II-IV-VI_4 NANOCRYSTALLINE COMPOUND SEMICONDUCTOR THIN FILMS

Zeynep KİŞNİŞCİ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN PHYSICS

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL
Second Advisor: Prof. Dr. Nihat TUĞLUOĞLU

2018, 101 Pages

Jury
Assoc. Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL
Prof. Dr. Oğuz DOĞAN
Prof. Dr. Haluk ŞAFAK
Prof. Dr. Serdar KARADENİZ
Prof. Dr. İbrahim KARABULUT

This study was performed to determine structural and optical properties of Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ve $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) nanocrystalline compound semiconductor thin films. Structural properties of thin films were characterized using x-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM). Optical properties of films were determined with spectroscopic measurements. For this purpose, optical measurements (transmittance and reflectance) of thin films coated with CZTS ve CZTSe by using spin coating method were performed in near ultraviolet, visible and near infrared spectral regions. Optical band gaps of CZTS ve CZTSe semiconductor thin films having direct band gaps were determined by means of transmittance measurements. By using transmittance and reflectance spectra, optical parameters of these materials such as refractive index, dielectric constant were calculated. In addition, by using the refractive index results, dispersion analysis was performed and related dispersion parameters were obtained. Optical band gaps obtained for both materials were near at the literature values.

Keywords: Compound semiconductors, CZTS, CZTSe, dielectric constant, refractive index.

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Doktora tezi olarak sunulmuştur.

Bu tezin hazırlanmasında bilgi ve tecrübesini benden esirgemeyen, bana manevi destek sağlayan ve beni bu konuda motive eden danışmanım sayın Doç. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL'e teşekkür ederim. Ayrıca tez çalışmam ile ilgili önerileri ve tez süresince göstermiş olduğu desteği ve ilgisinden dolayı ikinci danışmanım olan Prof. Dr. Nihat TUĞLUOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bilimsel katkı ve yardımlarını esirgemeyen, göstermiş olduğu ilgi, anlayış ve güler yüzünden ötürü sayın hocam Prof. Dr. Haluk ŞAFAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez izleme komitemde bulunan sayın Prof. Dr. Serdar KARADENİZ'e tez süresince gösterdiği yardım ve nezaketten dolayı çok teşekkür ederim.

Ayrıca sentezlemiş olduğu malzeme ile tezime katkıda bulunan, bu çalışmanın özellikle deneysel aşamalarında bilgilerini paylaşan Doç. Dr. Faruk Özel'e teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, maddi desteklerinden dolayı Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü'ne şükranlarımı sunarım.

Zeynep KİŞNİŞCİ
KONYA-2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **3**

3. Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ve $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) **16**

3.1. Optik Özellikler 16
3.2. Yapısal Özellikler 17
3.3. Elektriksel Özellikler 21

4. İNCE FİLM KAPLAMA YÖNTEMLERİ **24**

4.1. Fiziksel Buharlaştırma Yöntemi (PVD) 24
4.1.1. Termal buharlaştırma yöntemi 25
4.1.2. Saçtırma yöntemi 27
4.2. Kimyasal Buharlaştırma Yöntemi (CVD) 30
4.2.1. Sol-jel yöntemi 32

5. IŞIK İLE MADDE ETKİLEŞİMİ **34**

5.1. Yarıiletkenler 34
5.2. Yansıma ve Kırınım 36
5.3. Band-Band Geçişler 39
5.3.1. Direkt geçiş 39
5.3.2. İndirekt geçiş 41
5.4. Eksiton Soğurması 42
5.5. Safsızlık Soğurması 45
5.6. Serbest Taşıyıcı Soğurması 47

6. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ **51**

6.1. X-Işını Kırınımı (XRD) 51
6.2. Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi (EDS) 52
6.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) 54
6.4. Spektroskopik Ölçümler 56

7. MATERYAL VE YÖNTEM **58**

8. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 61

8.1. Yapısal Analiz Sonuçları 61
8.1.1. XRD sonuçları 61
8.1.2. EDS analizi 64
8.1.3. TEM sonuçları 66
8.2. Spektroskopik Ölçüm Sonuçları 68
8.2.1. Optik sabitlerin belirlenmesi 74
8.2.2. Dispersiyon analizi sonuçları 82

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 86

KAYNAKLAR 89

ÖZGEÇMİŞ 99

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A : Amper
Å : Angstrom
Al : Alüminyum
AlAs : Alüminyum arsenik
AlP : Alüminyum fosfit
c : Işık hızı
cm : Santimetre
^{0}C : Santigrat derece
CdTe : Kadmiyum tellür
Cu : Bakır
d : Malzeme kalınlığı
eV : Elektronvolt
E_d : Dispersiyon enerjisi
E_g : Yasak enerji aralığı
E_0 : Tek osilatör enerjisi
GaAs : Galyum arsenik
GaP : Galyum fosfor
Ge : Germanyum
h : Planck sabiti
I : Akı yoğunluğu
I_0 : Gelen ışık şiddeti
I_t : Geçen ışık şiddeti
InP : İndiyum fosfit
K : Kelvin
k : Sönüm katsayısı
μm : Mikrometre
n : Kırılma indisi
n_0 : Statik kırılma indisi
nm : Nanometre
P : Momentum
R : Yansıma
S : Sülfür
Se : Selenyum
Si : Silisyum
Sn : Kalay
T : Transmitans
V : Volt
Zn : Çinko
α : Soğurma katsayısı
λ : Dalgaboyu
ε : Dielektrik sabiti
ν : Frekans
π : Pi sayısı
Ω : Ohm
ω : Açısal frekans

Kısaltmalar

APCVD : Atmosferik basınçlı kimyasal buhar biriktirme
CVD : Kimyasal buhar biriktirme
DC : Doğru akım
EDS : Enerji dağıtıcı x-ışını spektroskopisi
FTO : Flor katkılı kalay oksit
HR-TEM : Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
IR : Kızılötesi
ITO : İndiyum kalay oksit
İB : İletim bandı
LECVD : Lazer destekli kimyasal buhar biriktirme
LPCVD : Düşük basınçlı kimyasal buhar biriktirme
PECVD : Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme
PLD : Lazerle buharlaştırma
PVD : Fiziksel buhar biriktirme
RF : Radyo frekans
SEM : Taramalı elektron mikroskobu
TEM : Geçirimli elektron mikroskobu
UV : Morötesi
VB : Valans bandı
VIS/NIR : Görünür bölge/yakın kırmızıötesi
XRD : X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji genel olarak 100 nm ve daha küçük boyutta malzemeleri araştıran ve son yıllarda büyük ilgi gören bir bilim dalıdır. Nanoboyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar; nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır (Gürmen ve Ebin, 2008). Nanometre boyutlarındaki inorganik bileşikler nanokristal olarak adlandırılmakta ve güneş pili, tıp, elektronik gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Nanokristallerin en yaygın kullanım alanlarından biri olan güneş pilleri, güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren yarıiletken aygıtlardır. Nanokristallerle üretilen güneş pilleri, geleneksel Si güneş pilleri kadar verimli olmasa da düşük maliyetli olması sebebiyle son yıllarda büyük ilgi görmekte ve bu tür güneş pillerinin ileriki zamanlarda daha yüksek verimliliğe ulaşacağı öngörülmektedir.

Bakır, çinko, kalay, sülfür (veya selenyum) elementlerinin birleşmesi ile oluşturulan ince film güneş hücreleri (CZTS/CZTSe) % 11,1'lik dönüşüm verimlilikleri ile silikon tabanlı güneş hücrelerine göre daha düşük verimlilik değerlerine sahiptirler. Bununla birlikte kullanılan malzemelerin doğada bol bulunması Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ve $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) ince filmleri avantajlı hale getirmektedir.

Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ve $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) yarıiletkenleri, aygıt teknolojisinde çeşitli uygulamalarıyla ilgi çekici fiziksel özelliklere sahiptir. Bu özellikleri arasında yasak enerji aralığı (CZTS~1.5 eV, CZTSe~1.0-1.5 eV) (Babu ve ark., 2010; Siebentritt ve Schorr, 2012; Jiang ve ark., 2013; Liu ve ark., 2013a) ile yüksek soğurma katsayısı ($\alpha \sim 10^4\ cm^{-1}$) (Ito ve Nakazawa, 1988; Mitzi ve ark., 2011; Liu ve ark., 2013b) dikkat çekendir. CZTS ve CZTSe ince filmler, buharlaştırma (Tanaka ve ark., 2006; Repins ve ark., 2012; Shin ve ark., 2013), saçtırma (Jimbo ve ark., 2007; Luckert ve ark., 2011; Shin ve ark., 2011), lazer biriktirme (Moriya ve ark., 2007; Pawar ve ark., 2010a), sol-jel (Miyamoto ve ark., 2008; Su ve ark., 2014), spin kaplama (Wang ve ark., 2014), hot injection (Guo ve ark., 2009), püskürtme (Kumar ve ark., 2009) ve elektrokimyasal depolama (Pawar ve ark., 2010b) gibi birçok yöntemle deneysel olarak elde edilir ve hazırlanır.

Kadmiyum tellür (CdTe), $CuInSe_2$ (CIS), $CuInGa(S,Se)_2$ (CIGS) ince film malzemeler son zamanlarda güneş pili üretiminde büyük oranda kullanılmaktadır. Ancak bu malzemelerde kullanılan tellür, indiyum ve galyum elementleri doğada az bulunmaktadır. Bu da ileriki yıllarda bu malzemelerin bulunmasında sıkıntıya sebep

olacaktır ve fiyatının artacağı tahmin edilmektedir. Bunun yanı sıra kadmiyum tellür zehirli bir madde olduğundan kullanımına dikkat edilmelidir. Bu tür sorunlardan dolayı araştırmacılar CIGS malzemesine kristal ve band yapısı bakımından benzer özellikte farklı malzemeler araştırmaya başlamışlardır. I_2–II–IV–VI_4 grubu Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ve $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe), In ve Ga yerine çinko (Zn) ve kalay (Sn) gelmesiyle oluşan ve CIGS malzemesinin yerine kullanılabilen yeni nesil bir malzemedir. Bakır, çinko, kalay, kükürt/selenyum elementlerinden oluşan bu malzemeler verimli optik özelliklerinden dolayı ince film güneş pillerinde soğurucu katman olarak kullanılmaktadır. Ayrıca CZTS ve CZTSe ince filmler, güneş pili üretiminde en önemli özelliklerden biri olan düşük maliyette üretime sahiptirler. Bütün bu olumlu özelliklerine rağmen şuan için bu malzemelerle elde edilen güneş pili verimi henüz düşük değerlerdedir ancak ileride verimin yükselmesi ve bu tip güneş pillerinin kullanımının ticari alanda artması beklenmektedir. Bunun için de daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında, hot injection yöntemiyle sentezlenen CZTS ve CZTSe nanokristalleri spin kaplama yöntemiyle ince film olarak kaplanmıştır. Malzemelerin yapısal (XRD, TEM analizleri) ve optik özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Literatürde daha önce yapılan çalışmalara ek olarak kırılma indisi, dielektrik katsayısı gibi optik sabitler hesaplanmış ve dispersiyon analizi gerçekleştirilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Cu_2ZnSnS_4 (CZTS)

CZTS ilk olarak 1988 yılında bir güneş pili malzemesi olarak araştırılmıştır (Ito ve ark.). Atom demeti ile saçtırma yöntemi kullanılarak kaplanan ve p-tipi iletkenliğe sahip bu CZTS ince filmin, 1.45 eV luk optik band aralığı enerjisi ve 1×10^4 cm^{-1} den büyük soğurma katsayısı ile güneş pilleri için uygun optik özelliklere sahip olduğu görülmüştür (Ito ve Nakazawa, 1988).

Sonraki yıllarda Katagiri ve ark. (1997) yaptıkları çalışmada CZTS filmleri, elektron demeti ile buharlaştırma yöntemiyle hazırlamışlardır. Yapılan bu çalışmada malzemenin optik band aralığı enerjisi 1.45 eV, soğurma katsayısı $10^4 cm^{-1}$ mertebesinde ve iletkenlik tipi p-tipi olarak bulunmuştur. CZTS film kullanılarak üretilen güneş pilinin açık devre gerilimi 400 mV, verimi ise % 0.66 olarak bulunmuştur (Katagiri ve ark., 1997).

Önceki yaptıkları çalışmada CZTS ince film ile yaptıkları güneş pili ile % 0.66 verim elde eden Katagiri ve ark. (2001), soda-lime cam alttabaka üzerine elektron demeti ile buharlaştırılmış prekürsörlerin buhar faz sülfürizasyonu yöntemiyle oluşturduğu CZTS ince filmleri bir soğurma tabakası olarak kullanarak Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo-SLG'den oluşan yeni bir çeşit ince film güneş pili üretmişlerdir. Bu güneş pili % 2.62 verimlilik ile CZTS için o zamana kadar bulunan en iyi sonucu vermiştir (Katagiri ve ark., 2001b).

Katagiri (2005) yılında ürettiği CZTS güneş pili ile daha önce elde ettiği % 2.62 olan verimi % 4.53'e yükseltmiştir. (Katagiri, 2005). CZTS ince filmi Cu, Sn ve ZnS'yi ardışık olarak vakum buharlaştırma ile kaplayarak üretmiştir.

Tanaka ve ark. (2006), CZTS ince filmleri kuartz cam alttabaka üzerine kaynak elementlerin buharlaştırılmasıyla kaplamışlardır. Kaplama, alttabaka sıcaklığı 400 ^0C ve 600 ^0C arasında gerçekleştirilmiştir. Elektron prob mikro analiz sonuçlarından CZTS ince filmlerin bütün alttabaka sıcaklıklarında hemen hemen stokiyometrik elde edildiği belirlenmiştir. X-ışını kırınımından CZTS ince filmin kesterit bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Taramalı elektron mikroskop sonuçlarından ise alttabaka sıcaklığının artmasıyla tanecik boyutunun arttığı gözlenmiştir. Ayrıca CZTS ince filmler, ince film güneş pili üretiminde uygun olan p-tipi özellik göstermişlerdir (Tanaka ve ark., 2006).

Tanaka ve ark. (2007) yılında yaptıkları çalışmada ise CZTS ince filmleri sol-jel metoduyla hazırlamışlardır. Hazırladıkları CZTS ince filmlerin kimyasal oluşumlarının stokiyometrik ve enerji band aralığının 1.49 eV olduğunu kaydetmişlerdir (Tanaka ve ark., 2007).

Kamoun ve ark. (2007), CZTS fotovoltaik güneş pilini elde ederken en iyi hazırlama şartlarını belirlemek için püskürtme ile kaplanmış CZTS ince filmlerin sentez şartlarını ve birtakım özelliklerini araştırmışlardır. CZTS ince film, bakır klorür, çinko klorür, tin klorür ve tiyoüreden oluşan sulu çözeltinin püskürtme yöntemi ile ısıtılmış cam alttabaka üzerine farklı sıcaklıklarda kaplanmasıyla elde edilmiştir. CZTS filmin sentezleme şartlarını en uygun hale getirmek için iki dizi deney gerçekleştirilmiştir. İlk deneyde püskürtme süreci 30 dakikada, ikincisinde ise 60 dakikada sabitlenmiştir. Her iki deneyde de alttabaka sıcaklığı 553 ^{0}K'den 633 ^{0}K'ye değiştirilmiştir. XRD sonuçları en iyi kristalliliğin, alttabaka sıcaklığının 613^0 K'de ve püskürtme süresinin 60 dakikada iken elde edildiğini göstermiştir. CZTS filmin taneciklerini ve pürüzlerini belirlemek için atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Yapılan tavlamadan sonra da filmin yasak enerji aralığının bir güneş pili için en uygun değere yakın olan 1.5 eV olduğu belirtilmiştir (Kamoun ve ark., 2007).

Jimbo ve ark. (2007), tarafından hazırlanan CZTS ince film güneş pilinin, Cu/(Zn + Sn) oranı 0.87, güneş pili verimi %5.74, yasak enerji aralığı 1.45 eV olarak hesaplanmıştır (Jimbo ve ark., 2007).

Moriya ve ark. (2007), CZTS ince filmleri lazer biriktirme yöntemi ile üretmişlerdir. Filmin oluşumu Sn miktarı bakımından zengin ve yasak enerji aralığı yaklaşık 1.5 eV değerindedir. N_2 ortamında 500 ^{0}C de tavlanan CZTS film, bir güneş pili soğurucu malzeme için uygun optiksel özelliklere sahiptir. Ayrıca elde edilen filmin açık devre gerilimi 546 mV, kısa devre akımı 6.78 mA/cm^2, doluluk faktörü 0.48, verimi ise %1.74 değerindedir (Moriya ve ark., 2007).

Scragg ve ark. (2008), ürettikleri CZTS ince filmin p-tipi özellik gösterdiğini ve yasak enerji aralığının 1.49 eV olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca Cu oranının az olduğu oluşumun daha iyi optoelektronik özelliklere sahip olduğunu belirtmişlerdir (Scragg ve ark., 2008a).

Scragg ve ark. (2008), p-tipi CZTS soğurucu filmi, metalik prekürsörlerin elektrokaplama yöntemiyle molibden kaplı cam alttabaka üzerine kaplanmasının ardından bir sülfür ortamında tavlanmasıyla hazırlamışlardır. Polikristalin CZTS film, fotoelektrokimyasal yöntemlerle karakterize edilmiş ve sonuçta filmin 10^{16} cm^{-3}

mertebesinde katkı yoğunluğu ile p-tipi özellik gösterdiği, 1.49 eV yasak enerji aralığına sahip olduğu görülmüştür (Scragg ve ark., 2008b).

Katagiri ve ark (2008), ilk olarak % 0.66 olarak buldukları CZTS güneş pili verimini % 6.7'ye kadar çıkarmışlardır (Katagiri ve ark., 2008).

Araki ve ark. (2008), elektron demeti buharlaştırma ile Cu, Sn ve Zn'nin farklı kaplama sırasıyla altı farklı prekürsör hazırlamışlardır. Sonuç olarak Mo/Zn/Cu/Sn prekürsörü sülfürizasyonuyla üretilen CZTS ince film kullanılarak hazırlanan güneş pili 478 mV açık-devre gerilim, 9.78 mA/cm^2 kısa-devre akım, 0.38 doluluk faktörü, % 1.79'luk verim göstermiştir (Araki ve ark., 2008).

Araki ve ark. (2009), Cu-Zn-Sn elementlerini, elektrokimyasal depolama ile Mo kaplı cam alttabaka üzerine kaplamışlardır. CZTS film kullanılarak cam/Mo/CZTS/CdS/ZnO:Al/Al yapılı fotovoltaik pil üretilmiştir. En iyi fotovoltaik pil performansı Zn bakımından zengin numunelerle elde edilmiştir. Bu numune ile 540 mV'luk açık devre gerilimi, % 3.16'lık fotovoltaik pil performansına ulaşılmıştır (Araki ve ark., 2009a).

Fernandes ve ark. (2009), Cu/Zn/Sn elementlerini kullanarak DC magnetron saçtırma yöntemiyle oluşturdukları CZTS ince filmin büyütme, morfolojik ve yapısal karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. SEM/EDS, XRD ve Raman saçılması ile filmin yapısal özellikleri incelenmiştir. Sülfürizasyon sıcaklığının, filmlerin morfoloji, oluşum ve yapı üzerine etkisi araştırılmıştır (Fernandes ve ark., 2009).

Moritake ve ark. (2009), CZTS ince film güneş pilini oluşturan yarıiletken tabakaları vakumsuz şartlar altında üretmişlerdir. Sonuç olarak %1.61'lik verim ile o zamana kadar vakumsuz şartlar altında alınan en iyi sonucu elde etmişlerdir (Moritake ve ark., 2009).

Ennaoui ve ark. (2009), elektrokimyasal biriktirme ile kapladıkları Cu-Zn-Sn yapıya H_2S sülfürize edilerek CZTS ince film üretmişlerdir. En iyi güneş pili performansını Cu bakımından fakir malzemeyle elde etmişlerdir ve verimin % 3.4, yasak enerji aralığının ise 1.54 eV olduğunu bildirmişlerdir (Ennaoui ve ark., 2009).

Todorov ve ark. (2009), ipek baskı yöntemi kullanılarak cam alttabaka üzerine kapladıkları Cu_2ZnSnS_4 filmin yasak enerji aralığını 1.32–1.85 eV bulmuşlardır. Polimerik bağlayıcıların eklenmesinin film homojenliğini artırdığını fakat kristal büyümesini engellediğini belirtmişlerdir (Todorov ve ark., 2009).

Katagiri ve ark. (2009), CZTS filmleri iki bağımsız metodla hazırlamışlardır. Biri rf saçtırma yönteminin ardından sülfürize olmuş ortamda tavlama yapılarak

hazırlanmıştır ve bu yöntemle en son elde edilen verim % 6.7 değerindedir (Katagiri 2008). Diğer yöntem ise Cu, Sn, S ve ZnS elementlerini kaynak olarak kullanarak yapılan buharlaştırma tekniğidir (Katagiri ve ark., 2009).

Riha ve ark. (2009), hot injection yöntemiyle ürettikleri CZTS filmin yasak enerji aralığını 1.5 eV olarak bulmuşlardır (Riha ve ark., 2009).

Tanaka ve ark. (2009), CZTS güneş pili aygıtını soda-lime cam alttabaka üzerine tümüyle vakumsuz kaplama teknikleri ile hazırlamışlardır. Bu güneş pilinin açık-devre gerilimi, kısa devre akım yoğunluğu, doluluk faktörü ve verimi sırasıyla 390 mV, 7.8 mA/cm^2, 0.33 ve % 1.01 değerindedir. Bu çalışma o zamana kadar, bütün yarıiletken tabakaların vakumsuz şartlarda hazırlandığı CZTS ince film güneş pili üzerine yapılmış ilk çalışmadır (Tanaka ve ark., 2009).

Araki ve ark. (2009), tarafından CZTS ince filmler Mo kaplı cam alttabaka üzerine elektrolizle kaplama yöntemiyle hazırlanmıştır. Sülfür ile tavlama işlemi N_2 ortamında 300 ^{0}C, 400 ^{0}C, 500 ^{0}C, 600 ^{0}C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Sn miktarı zengin CZTS ince filmin kullanılmasıyla hazırlanan fotovoltaik pilin açık devre gerilimi 262 mV, kısa devre akımı 9.85 mA/cm^2 ve verimi % 0.98 olarak hesaplanmıştır (Araki ve ark., 2009b).

Kumar ve ark. (2009), CZTS ince filmleri spray pyrolysis tekniği ile soda-lime cam alttabaka üzerine depolamışlardır. Alttabaka sıcaklığının, CZTS filmlerin büyütme üzerine etkisi araştırılmıştır. XRD çalışmaları, polikristal CZTS filmlerin, alttabaka sıcaklığının 643-683 K aralığında daha iyi kristallilik gösterdiğini ortaya çıkarmıştır. Elde edilen filmler, örgü parameteleri a=0.542 ve c=1.085 nm olan kesterit yapıda filmlerdir. Çeşitli alttabaka sıcaklıklarında hesaplanan band aralıkları 1.40 ile 1.45 eV arasında değişmektedir. Hazırlanan filmler, ortalama optik soğurma katsayısı 10^4 cm^{-1} den büyük değerlerde bulunan p-tipi elektriksel iletkenliğe sahip filmlerdir (Kumar ve ark., 2009).

Scragg ve ark. (2009), hazırladıkları CZTS malzemelerden Cu eksikliğinin verimli malzeme yapmak için daha uygun olduğunu belirtmişlerdir. Sülfür kaynağı olarak sülfür elementi ve H_2S kullanılarak tavlamanın farklı etkileri incelenmiştir ve H_2S ortamında yapılan tavlamanın filmin kristalitesini artırdığı sonucuna varılmıştır (Scragg ve ark., 2009).

Scragg ve ark. (2010), elektrokimyasal kaplama ile hazırladıkları Cu/Sn/Cu/Zn yapısını sülfür içeren ortamda tavlama yaparak CZTS film hazırlamışlardır. Oluşan

filmin oldukça üniform olduğu gözlenmiştir ve bu filmden hazırlanan güneş pili verimi % 3.2 olarak elde edilmiştir (Scragg ve ark., 2010).

Wang ve ark. (2010), Cu_2ZnSnS_4 güneş pilini termal buharlaştırma metodunu kullanarak üretmişlerdir. Elde ettikleri güneş pili verimi ise %6.8'dir. Aygıtın ayrıntılı elektriksel analizi gerçekleştirildiğinde, aygıt performansını kısıtlayan temel faktörlerin, yüksek seri direnç ve düşük açık devre gerilimi olduğunu belirtmişlerdir (Wang ve ark., 2010).

Liu ve ark. (2010), CZTS ince filmleri reaktif magnetron saçtırma yöntemi ile üretmişlerdir. Raman incelemesi ve XRD analizinden güçlü pikin (1 1 2) yöneliminde kristalleşme oluşumu gösterdiği ve tek bir CZTS faza sahip olduğu görülmüştür. Yapılan SEM analizi ile homojen bir film elde edildiği anlaşılmıştır. Optik analiz sonuçları ise 10^4 cm^{-1} den büyük soğurma katsayısına ve 1.52±0.01 eV band aralığına sahip olduğunu göstermiştir. CZTS filmin taşıyıcı yoğunluğu, özdirenç ve mobilitesi sırasıyla 3.9 x 10^{16} cm^{-3}, 5.4 Ωcm, ve 30 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ değerindedir ve iletkenlik tipi p-tipidir. Bu bahsettiğimiz optiksel ve elektriksel özellikler de ince film güneş pili aygıtların üretimi için son derece uygundur (Liu ve ark., 2010).

Todorov ve ark. (2010), ürettikleri CZTSSe tabanlı güneş pilinin % 9.6 verim gösterdiğini rapor etmişlerdir (Todorov ve ark., 2010).

Chan ve ark. (2010), CZTS ince filmleri elektrodepolama yöntemiyle kapladıktan sonra taşıyıcı gaz olarak Argon kullanarak, sülfür buharında 450 ^{0}C de 1 saatte, sülfürize etmiştir. XRD deneysel dataları filmin iyi kristalleşme özelliği gösteren kesterit yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Band aralığı 1.49 eV, soğurma katsayısı ise 10^4 cm^{-1} mertebesindedir. Bu sonuçlar elektron demeti yöntemi ile depolanmış elementlerin aynı sülfürizasyon süreçlerini takip ederek oluşturulan filmle karşılaştırılmıştır. Buna göre filmlerin aynı band aralıklarına sahip ancak elektron demeti ile kaplanan malzemenin elektrodepolama yöntemi ile kaplanan malzemeye göre biraz daha yüksek soğurma katsayısına sahip olduğu görülmüştür (Chan ve ark., 2010).

Weber ve ark. (2010), Cu–Zn–Sn–S malzeme sistemi ile Cu–Sn–S ve Sn–S alt sisteminden yüksek vakumda meydana gelen Sn kaybını araştırmışlardır. Buna göre buharlaşma oranının SnS, Cu_2SnS_3, Cu_4SnS_4, Cu_2ZnSnS_4 sıralamasına göre azaldığını belirtmişlerdir (Weber ve ark., 2010).

Yoo ve Kim (2010), metalik filmlerin sülfürizasyonu ile CZTS filmleri üretmişlerdir. Cu-Zn-Sn metalik filmler Cu oranları değiştirilerek Mo kaplı cam üzerine saçtırılmıştır. Cu-Zn-Sn metalik filmlerin sülfürizasyonu 570 ^{0}C de gerçekleştirilmiştir.

Cu bakımından zengin CZTS film $Cu_{2-x}S$ fazı göstermiştir Cu miktarı fakir olan ise bu fazı göstermemiştir. Bununla beraber her ikisi de herhangi bir ikincil faz göstermemiştir ve iyi bir kristalleşmeye sahiplerdir. Ayrıca SEM görüntüleri, Cu miktarı fakir CZTS filmlerin, daha düzgün film yüzeyine sahip olduğunu göstermiştir (Yoo ve Kim, 2010).

Pawar ve ark. (2010), Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ince filmleri elektrokimyasal depolama (elektrodepolama) yöntemiyle Mo kaplı cam ve ITO cam alttabaka üzerine oda sıcaklığında depolamışlardır. Bu CZTS filmin sentezi için prekürsör çözeltisinde kompleks yapıcı olarak trisodyum sitrat ve tartarik asit kullanılmıştır. CZTS ince filmin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri X-ışını kırınım metodu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), EDAX ve optiksel soğurma teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Polikristalik CZTS ince film, tavlama sonrası 550 ^{0}C de Ar ortamında bir saatte elde edilmiştir. Bu CZTS film oldukça düzgün, üniform ve yoğun topografi özelliği göstermiştir. EDAX sonuçları kaplanan ince filmin hemen hemen stokiyometrik olduğunu ortaya çıkarmıştır. CZTS ince filmin optik soğurmadan elde edilen yasak enerji aralığı ise 1.5 eV civarında hesaplanmıştır. Fotoelektrokimyasal (PEC) karakterizasyon, CZTS ince filmin fotoaktif olduğunu göstermiştir. Ayrıca yaptıkları çalışmadan, güneş pili uygulamalarında soğurucu malzeme sentezlemek için tek adım elektrodepolama yönteminin daha etkili ve uygun yol olduğu sonucuna varmışlardır (Pawar ve ark., 2010b).

Scragg ve ark. (2011), yaptıkları çalışmada CZTS film sentezi sırasında homojen film elde etmede temel problemin Sn kaybının kontrolü olduğunu belirtmişlerdir. Sn kaybı filmde bozulmaya ve SnS nin buharlaşmasına neden olmakta ancak tavlama işlemi boyunca CZTS yüzeyinin sabit kalması gerekmektedir. Bunun için en verimli CZTS aygıtların düşük sıcaklıkta depolama ve yüksek basınçta tavlama ile gerçekleştiğini belirtmişlerdir ve bunun başarılı bir şekilde tavlama gerçekleşmesine fayda sağladığını vurgulamışlardır (Scragg ve ark., 2011).

Fernandes ve ark. (2011), DC magnetron saçtırma yöntemi kullanarak Zn/Sn/Cu prekürsör tabakaların sülfürizasyonu ile CZTS film elde etmişlerdir. Ürettikleri SLG/Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/ZnO:Al/Al güneş pili %0.68 verim göstermiştir (Fernandes ve ark., 2011b).

Fernandes ve ark. (2011), ürettikleri CZTS ince filmin ikincil fazlarını ayrıntılı bir şekilde keşfetmek için farklı uyarım dalgaboyları kullanarak Raman analizini gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca güneş pili üzerinde ikincil fazların etkisinin geniş kapsamlı

çalışmalarının hali hazırdaki sonuçlardan daha ileriye götüreceğini belirtmişlerdir (Fernandes ve ark., 2011a).

Riha ve ark. (2011), hot injection yöntemi kullanarak sentezledikleri CZTS nanokristalleri, dip-casting yöntemi ile flor katkılı kalay oksit (FTO) alttabaka üzerine kaplamışlardır. Yapılan fotoelektrokimyasal karakterizasyon p-tipi foto tepki ortaya çıkarmıştır. Arka kontakta azınlık taşıyıcı düfüzyonu ve rekombinasyonu, üretilen pilin temel kayıp mekanizmasıdır. Düşük sıcaklıkta yapılan tavlama işlemi, Zn bakımından zengin ve stokiyometrik CZTS nanokristallerden yapılan filmler için fotoakımlarda önemli artışa sebep olmaktadır (Riha ve ark., 2011a).

Riha ve ark. (2011), CZTS malzemeyi yüksek sıcaklıkta Se buharında tavlamışlardır ve Se miktarının artışının örgü parametrelerinin ve elektriksel iletkenliğin artmasına, band aralığının biraz azalmasına neden olduğunu gözlemlemişlerdir (Riha ve ark., 2011b).

Tanaka ve ark. (2011), sol-jel sülfürizasyon metoduyla büyütülmüş CZTS ince filmlerin özelliklerini incelemişlerdir. Cu/(Zn+Sn) kimyasal oluşum oranını 0.73'den 1.00'a değiştirmişler ve Zn/Sn oranı sabitini 1.15 olarak korumuşlardır. Cu/(Zn+Sn)=0.80 çözelti kullanılarak hazırladıkları CZTS tabakalı güneş pili % 2.03 ile elde edilen en yüksek verime ulaşmıştır (Tanaka ve ark., 2011).

Xin ve ark. (2011), CZTS nanokristalleri sentezledikten sonra flor katkılı kalay oksit (FTO) cam alttabaka üzerine spin kaplama yoluyla kaplamışlardır. Ardından CZTS nanokristallerine selenizasyon uygulayarak elde ettikleri CZTSSe güneş pilinin verimi %7.37 olarak kaydedilmiştir (Xin ve ark., 2011).

Schubert ve ark. (2011), molibden kaplı soda lime cam üzerine ZnS, Sn, Cu ve S kaynaklarını kullanarak buharlaştırma yöntemiyle Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) tabanlı güneş pili üretmişlerdir. Bu güneş pilinin verimi % 4.1, açık devre gerilimi ise 541 mV değerindedir (Schubert ve ark., 2011).

Yoo ve ark. (2011), CZTS ince filmleri püskürtme pirolizi yöntemi ve Cu-Zn-Sn metalik filmlerin sülfürizasyonu yöntemi olmak üzere iki farklı yöntem kullanarak büyütmüşler ve sonuçları karşılaştırmışlardır. Püskürtme pirolizi yöntemi hava ortamında ultrasonik püskürtme sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Diğer yöntem ise Cu/Sn/Zn/cam, Cu/Sn/Cu/Zn/cam ve Sn/Cu/Zn/cam yapılarının yüksek vakum odasında saçtırılması ile gerçekleştirilmiştir. Püskürtme ile yapılan filmler diğer yöntemle karşılaştırıldığında iyi bir kristalleşme göstermemişlerdir. Ancak püskürtme yöntemi ile kaplanmış filmlere ek olarak diğer yöntemde yapılan sülfürizasyon işlemleri

uygulandığında CZTS film kalitesinin arttığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar, püskürtülmüş filmlere ek uygulanan sülfürizasyon yöntemin, CZTS filmlerin özellikle düşük maliyetli üretimleri açısından iyi bir yöntem olduğunu ortaya çıkarmıştır (Yoo ve Kim, 2011).

Todorov ve ark. (2011), hidrazin sulu çözelti kullanılarak kaplanan $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ filmle elde edilen güneş pili veriminin % 8.1 olduğunu kaydetmişlerdir (Todorov ve ark., 2011).

Mitzi ve ark. (2011), CZTSSe yapısının, yüksek soğurma katsayısı ($>10^4$ cm^{-1}) ve 1-1.5 eV yasak enerji aralığına sahip direkt band yapısı ile uygun fotovoltaik özelliklere sahip olduğunu belirtmişlerdir (Mitzi ve ark., 2011).

Shin ve ark. (2011), Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ince filmleri cam alttabaka üzerine farklı metalik prekürsörleri kullanarak saçtırma yöntemi ile kaplamışlardır. Cu, SnS_2 ve ZnS hedeflerinden oda sıcaklığında Cu/SnS_2/ZnS/cam, ZnS/Cu/SnS_2/cam ve SnS_2/ZnS/Cu/cam olmak üzere farklı yapılar oluşturulmuştur. XRD, Raman analizi, x-ışını fotoelektron spektroskopisi çalışmaları, Cu/SnS_2/ZnS/cam sırası ile hazırlanan CZTS ince filmin ikincil fazlar olmayan tek kesterit kristal yapıya sahip olduğunu göstermiştir. ZnS/Cu/SnS_2/cam ve SnS_2/ZnS/Cu/cam sıralı CZTS ince film ise $Cu_{2-x}S$, SnS_2 ve SnS gibi ikincil fazlara sahiptir. Cu/SnS_2/ZnS/cam, ZnS/Cu/SnS_2/cam ve SnS_2/ZnS/Cu/cam yapılar kullanılan CZTS ince filmlerin yasak enerji aralıkları sırasıyla 1.45 eV, 1.35 eV ve 1.1 eV değerindedir (Shin ve ark., 2011)

Shin ve ark. (2012), Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) nanokristallerini iki adımlı süreçte sentezlenmiştir. İlk adımda CZTS nanokristal tozları, bakır, çinko, kalay ve sülfür elementleri içeren sulu çözeltiden mikrodalga ışınlama ile 10 dakika 700 W da elde edilmiştir. İkinci adımda ise CZTS nanokristalleri, H_2S (%5) + N_2 (%95) ortamında 550 ^0C de 1 saatte tavlanarak sülfürize edilmiştir. Elde edilen CZTS nanokristallerin yapısal, termal ve optik özellikleri incelenmiştir. X-ışını kırınım metodu (XRD), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve x-ışını fotoelektron spektroskopisi sonuçları CZTS nanokristallerin Cu_2SnS_3, ZnS, CuS ve SnS ikincil fazlarına sahip olmadığını göstermiştir. Enerji dağıtıcı X-ışını sonuçları (EDX), CZTS nanokristallerinin Cu ve Zn miktarı bakımından zengin S bakımından fakir olduğunu göstermiştir. UV-görünür bölge spektrometre sonuçları ise CZTS nanokristallerinin soğurma katsayısının görünür bölgede 10^4 cm^{-1} üzerinde olduğunu ve yasak enerji band aralığının fotovoltaik uygulamalar için ideal bir değer olan 1.5 eV civarında olduğunu göstermiştir (Shin ve ark., 2012b).

Platzer-Björkman ve ark. (2012), CZTS ince filmleri saçtırma yöntemiyle hazırlamışlardır. Yapılan çalışmalara göre CZTS güneş pili iki türlü oluşumda en iyi verimi göstermiştir. Bunlar Zn oranı zengin ve Cu oranı fakir, Sn oranı zengin oluşumlardır. Cu oranı zengin oluşumdan elde edilen güneş pili yapısının verimi ise %3.2 dir (Platzer-Bjorkman ve ark., 2012).

Xu ve ark. (2012), FTO cam alttabaka üzerine kaplı CZTS mikroküreler kullanılarak meydana getirdikleri güneş pili verimini %3.73 olarak hesaplamışlardır (Xu ve ark., 2012).

Guo ve ark. (2012), Ge ile destekleyerek CZTSSe güneş pili verimini artırmaya yönelik çalışma yapmışlardır. Bunun için ön çalışma olarak Ge ve Sn oranlarını ayarlamaya çalışmışlardır. Ge ile beraber oluşturdukları CZTGeSSe güneş pili % 8.4 kadar iyi bir verim göstermiştir (Guo ve ark., 2012).

Shin ve ark. (2013), termal buharlaştırma yöntemiyle ürettikleri, ince soğurucu tabakalı (600nm) Cu_2ZnSnS_4 güneş pili verimini % 8.4 elde etmişlerdir. Çok ince soğurucu tabaka kalınlığı olmasına rağmen iyi bir kısa devre akım değeri elde etmişlerdir (Shin ve ark., 2013).

Tanaka ve ark. (2013) üç boyutlu CZTS güneş pili üretmişlerdir. CZTS yüzeyi üzerindeki çatlakların azalmasıyla tavlama yapılarak kısa devre akım yoğunluğu artırılmıştır. Üç boyutlu CZTS güneş pili için o zamana kadar en yüksek değer olan % 1.13'lük verim elde etmişlerdir (Tanaka ve ark., 2013).

Fernandes ve ark. (2013), CZTS filmin üzerine farklı sülfürizasyon sürelerinin etkilerini incelemiştir. Bunun için 10, 30 ve 60 dakika zaman aralıkları hesaba katılmıştır. Bu parametre değişiminin soğurucu malzemenin özellikleri ve güneş pili performansı üzerine etkisi araştırılmıştır. Aynı zamanda filmin yapısı, morfolojisi ve kalınlığı analiz edilmiştir. Malzemenin elektriksel iletkenliğini, sıcaklığa bağlı ölçerek soğurucu malzemenin elektriksel karakterizasyonu araştırılmıştır. Bu çalışma 10 dakikadan 60 dakikaya çıkarılan sülfürizasyon süresi için aktivasyon enerjisinin 10 meV'den 54 meV'e arttığını göstermiştir (Fernandes ve ark., 2013).

Todorov ve ark. (2013), CZTSSe tabanlı güneş pilinden % 11'lik büyük bir verim elde etmeyi başarmışlardır. Bunun yanı sıra doluluk faktörü, kısa devre akım gibi aygıt özelliklerini artırmışlardır (Todorov ve ark., 2013).

Wang ve ark. (2014), hidrazin çözeltisi yaklaşımı kullanılarak hazırladıkları CZTSSe filmleri Mo kaplı soda lime cam üzerine kaplamışlardır. Sonuçta elde ettikleri CZTSSe güneş pili verimi % 12.6'ya ulaşmıştır (Wang ve ark., 2014).

Scragg ve ark. (2014), CZTS malzemesinin son zamanlarda güneş pilleri için çok ilgi çekici olmasına rağmen açık devre gerilimi değerinin düşük olması sebebiyle elde edilen verimin sınırlı olduğunu bildirmiştir. Bunun olası sebebinin ise Cu ve Zn katyonları arasındaki düzensizlik olduğunu belirtmiştir. Bu çalışmalarında bunun üstesinden gelmek için araştırmalar yapmışlardır çünkü bu yüksek kalitede malzeme sentezi için büyük önem taşımaktadır ve CZTS tabanlı güneş pili performansının yükselmesini sağlamaktadır (Scragg ve ark., 2014).

Miskin ve ark. (2015), Cu_2ZnSnS_4 nanoparçacıkları hot injection yöntemiyle sentezlemişlerdir ve $Cu_2ZnSn(S,Se)(_4)$ soğurucu malzeme kullanılarak oluşturdukları güneş pili verimini % 9.0 olarak elde etmişlerdir (Miskin ve ark., 2015).

Vanalakar ve ark. (2015), CZTS filmleri lazer biriktirme yöntemiyle elde etmişlerdir. Bu yöntem basit, çok amaçlı deneysel bir yöntemdir. Yüksek kalitede film elde etmek için uygundur. Lazer biriktirme yöntemi ile oluşturdukları CZTS güneş pili verimini % 5 olarak kaydetmişlerdir. Ancak bu verim saçtırma, sol-jel, elektrodepolama gibi yöntemlere göre düşüktür. Yüksek verim elde edebilmek için malzeme sentezi ayrıntılı olarak bilinmelidir ve malzeme teorik olduğu kadar deneysel olarak da çalışılmalıdır (Vanalakar ve ark., 2015).

Tao ve ark. (2016), elektrolizle kaplanmış Cu-Zn-Sn-S prekürsörlerinin sülfürizasyonu ile CZTS ince film üretmişlerdir. Cu (II) iyonlarının konsantrasyonunun CZTS soğurucu malzemenin özelliklerine etkisini ve meydana gelen güneş pili performansına etkisini araştırmışlardır. Sonuçlar, Cu (II) konsantrasyonunun artmasının, soğurucu malzemenin kristalleşmesini artırdığını ve önemli oranda ZnS ikincil fazı azalttığını ve böylece güneş pili performansının yükseldiğini göstermektedir. Ancak Cu (II) konsantrasyonunun biraz daha artması CZTS malzemesinin kristal kalitesini azaltır ve CuS_x ikincil faz oluşur bu da güneş pili aygıtının verimini olumsuz etkilemektedir (Tao ve ark., 2016).

Pu ve ark. (2017), CZTS güneş pili aygıtı verimini % 6.9 olarak elde etmişlerdir (Pu ve ark., 2017).

$Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe)

Wibowo ve ark. (2007), CZTSe ince filmleri RF magnetron saçtırma yöntemi ile hazırlamışlardır. 150 ^{0}C alttabaka sıcaklığında büyütülen p-tipi CZTSe film 10^4 cm^{-1} olan yüksek soğurma katsayısına, 1.56 eV band aralığına, 1.482 Ωcm özdirence ve $1x10^{19}$ cm^{-3} taşıyıcı konsantrasyonuna sahiptir (Wibowo ve ark., 2007a).

Wibowo ve ark. (2007), CZTSe ince filmleri lazer biriktirme yöntemini kullanarak üretmişlerdir. CZTSe filmler p-tipi iletkenlik göstermiş, soğurma katsayıları 10^4-10^5 cm^{-1}, band aralığı 1.5 eV, taşıyıcı konsantrasyonu 10^{17}-10^{18} cm^{-3} mertebesinde hesaplanmıştır. Bu sonuçlar lazer biriktirme yönteminin, Cu_2-II-IV-VI_4 ince filmlerin büyütülmesinde verimli bir teknik olduğunu göstermiştir (Wibowo ve ark., 2007b).

Babu ve ark. (2008), alttabaka sıcaklığı ve tavlamanın $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) ince filmlerin büyütme üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Alttabaka sıcaklığı 523-673 K aralığında seçilmiştir ve tavlama sıcaklığı 723 K'de tutulmuştur. Filmlerin x-ışını kırınımı (XRD) paternleri, 523 K ve 573 K sıcaklığında kaplanan filmlerde, $Cu_{(2-x)}Se$ ikincil fazların ortaya çıktığını göstermiştir. Tek faz polikristal $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) ince filmler 623 K'de elde edilmiştir. 673 K'de kaplanan CZTSe filmlerde ZnSe ikincil fazların varlığı görülmüştür. Kaplanan CZTSe ince filmlerin direkt band aralıkları sıcaklığa bağlı olarak 1.40 eV-1.65 eV arasında değişmektedir. Ayrıca XRD sonucunda, hazırlanan CZTSe filmler kesterit yapıdadır ve örgü parametreleri a=0.568 nm ve c=1.136 nm'dir. Tavlanan filmlerin optik soğurma sonuçları, Cu içeriğinin azalmasıyla band aralığının hafif bir şekilde arttığını göstermiştir. Filmlerin özdirenci sıcaklığa bağlı olarak 0.02 Ωcm'den 2.6 Ωcm'ye değişim göstermektedir (Babu ve ark., 2008).

Zoppi ve ark. (2009), güneş pili uygulamalarında kullanmak için, $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) polikristalin ince filmleri, magnetron saçtırılmış Cu(Zn,Sn)'nin selenizasyonu ile üretmişlerdir. Elde ettikleri (ITO)/ZnO/CdS/CZTSe/Mo yapılı güneş pili %3.2 verim göstermiştir (Zoppi ve ark., 2009).

Guo ve ark. (2009), hazırladıkları CZTSe güneş pili verimini % 0.74 olarak kaydetmişlerdir (Guo ve ark., 2009).

Salome ve ark. (2009), DC magnetron saçtırma yöntemi ile Mo kaplı cam üzerine büyüttükleri CZTSe ince filmlerin selenizasyonunu gerçekleştirmişlerdir ve selenizasyon sıcaklığının filmler üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Son olarak elde ettikleri filmleri, SEM/EDS, XRD ve Raman analizi ile incelemişlerdir (Salome ve ark., 2009).

Wei ve ark. (2010), CZTSe nanokristalleri hot injection yöntemiyle sentezlemişler ve yaptıkları optiksel ölçümlerden yararlanarak band aralığı değerini 1.52 eV hesaplamışlardır (Wei ve ark., 2010).

Guo ve ark. (2010), CZTS nanokristallerin selenizasyonu ile CZTSe güneş pili üretmişlerdir. Ürettikleri güneş pili %7.2'lik yüksek bir verime ulaşmıştır (Guo ve ark., 2010).

Repins ve ark. (2012), % 9.15'lik verime sahip $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) güneş pili üretmişlerdir. CZTSe soğurucu malzeme, Cu, Zn, Sn, Se elementlerinden oluşan dört kaynağın termal olarak buharlaştırılmasıyla büyütülmüştür (Repins ve ark., 2012).

Siebentritt ve ark. (2012), hazırladıkları CZTS ve CZTSe ince filmin yasak enerji aralıklarını sırasıyla 1.5 eV ve 1.0 eV olarak hesaplamışlardır (Siebentritt ve Schorr, 2012).

Bag ve ark. (2012), CZTSSe kesterit güneş pili verimini % 10.1 olarak hesaplamışlardır (Bag ve ark., 2012).

Shin ve ark. (2012), CZTSe güneş pilini, termal buharlaştırma yöntemi ile Mo kaplı cam üzerine büyütülen filmlerin daha sonra Se ortamında tavlanmasıyla hazırlamışlardır. Hazırladıkları güneş pili verimi % 8.9 verime ulaşmıştır (Shin ve ark., 2012a).

Guo ve ark. (2014), elektro depolama ile CZTSe malzeme sentezlemişlerdir. Elektro depolama yöntemiyle hazırlanan CZTSe güneş pilleri arasında en iyi verim olan % 7'lik verim elde etmişlerdir. Bütün kesterit aygıtlar arasında 18 ns olan en uzun azınlık taşıyıcı yaşam süresini ölçmüşlerdir (Guo ve ark., 2014).

Li ve ark. (2015), CZTSe güneş pilindeki arayüzey $MoSe_2$ tabakasının kalınlığının uygun hale getirildiğinde, CZTSe güneş pili veriminin önemli bir oranda artarak %8.7 olduğunu kaydetmişlerdir (Li ve ark., 2015).

Hages ve ark. (2016), güneş pillerinde kulanılan CZTSe soğurucu malzemeye Ag alaşımlamışlar ve bu yeni malzemenin optoelektronik ve malzeme özelliklerini incelemişlerdir. Ag nin kesterit CZTSe yapısına birleşmesinin faydaları araştırılmıştır ve $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) malzemesine göre $(Ag,Cu)_2ZnSnSe_4$ (ACZTSe) malzemesinde tanecik boyutunun ve azınlık taşıyıcısı hayat süresinin arttığı, kusur oluşumunun azaldığı sonucuna varılmıştır (Hages ve ark., 2016).

Yao ve ark. (2017), düşük Se buhar basıncında, Sn kaybı olmadan parametreleri düzgün bir şekilde kontrol ederek hazırladıkları CZTSe güneş pili veriminin % 8.2 kadar bir değere ulaşabildiğini göstermişlerdir (Yao ve ark., 2017).

Li ve ark. (2017), CZTSe ince filmlerin kusur durumları ve taşıyıcı yoğunluğunu uygun hale getirerek güneş pili verimini arttırmaya yönelik çalışmalar yapmışlardır. İnce filmlerin faz özellikleri, kusur durumları, taşıyıcı yoğunluğu, Zn/Sn oranı 0.75-1.27 değerleri arasında ayarlanarak kontrol edilmiştir. Kapasitans-voltaj ölçümlerinden yararlanarak CZTSe güneş pilinin taşıyıcı yoğunluğu, tüketim bölgesi, kusur durumları karakterize edilmiştir. Yaptıkları çalışmada, değişen Zn/Sn oranlarıyla CZTSe güneş pili parametrelerinin nasıl etkilendiğini açıklamışlardır. Buna göre güneş pilinin açık devre gerilimi (V_{oc}), Zn/Sn oranının artmasıyla artış göstermiştir. Derin düzeydeki kusurlar Zn miktarı bakımından fakir CZTSe güneş pilinde meydana gelmiştir. Çalışmanın neticesinde CZTSe güneş pili için uygun Zn/Sn oranının 1.0'e yakın olduğu bulunmuştur. Zn/Sn=1.02 olduğunda CZTSe güneş pili %10.2 ile en iyi verimi vermektedir (Li ve ark., 2017).

3. Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ve $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe)

3.1. Optik Özellikler

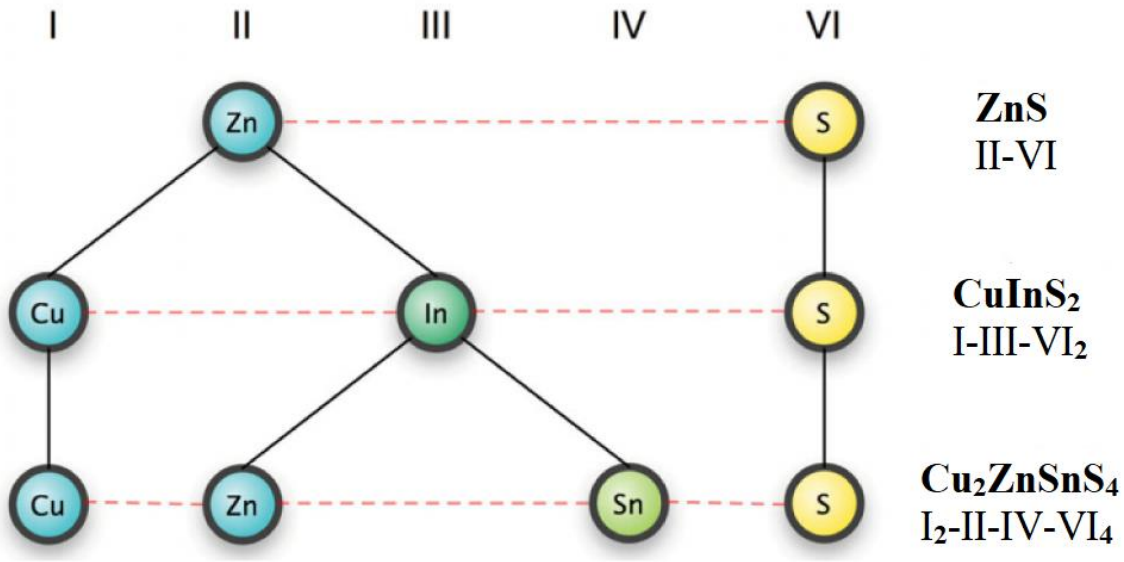
$Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) gibi ince film kalkojen malzemeler güneş pili uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır. CIGS, % 20 verim ile en yüksek verimli ince film güneş hücresidir (Jackson ve ark., 2011; Jackson ve ark., 2014). Ancak In ve Ga doğada çok bulunmayan pahalı malzemelerdir. Son yıllarda I_2-II-IV-VI_4 grubu dörtlü yarıiletkenler, CdTe ve $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) malzemelere alternatif olarak kullanılmaktadır. Çünkü bu dörtlü grup yarıiletkenler bol miktarda bulunur, ucuzdur ve zehirli değildir (Katagiri ve ark., 2009). Bu dörtlü grup arasında Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ve $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) yarıiletkenleri ucuz üretimleri, uygun yasak enerji aralığı (CZTS~1.5 eV, CZTSe~1.0-1.5 eV) ve yüksek soğurma katsayısına sahip olması ($\alpha \sim 10^4\ cm^{-1}$) ile gelecek için umut vaat eden malzemelerdir. Kumar ve ark. Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) filmleri püskürtme yöntemiyle hazırlamışlar ve ince filmin karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir (Kumar ve ark., 2009). Çalışmanın neticesinde CZTS ince filmin yasak enerji aralığını 1.40 - 1.45 eV aralığında, soğurma katsayısını ise 4 x 10^4 cm^{-1} olarak hesaplamışlardır. Patel ve ark. ise oda sıcaklığında klorid kullanarak Successive Ionic Layer Adsorption Reaction (SILAR) yöntemiyle CZTS filmleri depolamışlardır (Patel ve ark., 2015). Hazırladıkları ince filmin yasak enerji aralığını ve soğurma katsayısını sırasıyla 1.5 eV ve yaklaşık 10^4 cm^{-1} olarak bulmuşlardır. Dhakal ve ark., bir başka yöntemle büyüttükleri CZTS ince film güneş pilinin optik özelliklerini incelemişlerdir. Saçtırma metodu ile büyüttükleri ince filmin hesapladıkları yasak enerji aralığı ve soğurma katsayısı sırasıyla 1.52 eV ve 5 x 10^4 cm^{-1} değerindedir (Dhakal ve ark., 2014). Pawar ve ark., hızlı termal işleme (RTP) ile hazırladıkları Cu_2ZnSnS_4 soğurucu yarıiletkenin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Oluşturdukları CZTS yarıiletkenin yasak enerji aralığını 1.50 eV civarında kaydetmişlerdir (Pawar ve ark., 2014). Tanaka ve ark. CZTS ince filmleri sol jel yöntemi kullanarak hazırlamışlardır. Elde ettikleri filmin yasak enerji aralığı 1.49 eV olarak kaydedilmiştir (Tanaka ve ark., 2007). P-tipi özellik gösteren CZTSe ince filmler Fan ve ark. tarafından RF magnetron saçtırma yöntemi ile hazırlanmıştır. 400^0'de tavladıkları CZTSe filmlerin yasak enerji aralığını 1.48 eV olarak kaydetmişlerdir (Fan ve ark., 2015). Kim ve ark., tek faz üretilen CZTSe ince filmin yasak enerji aralığını

1.06 eV, soğurma katsayısını ise 10^4 cm^{-1}'in üzerinde bulmuşlardır (Kim ve Amal, 2011; Abusnina, 2016).

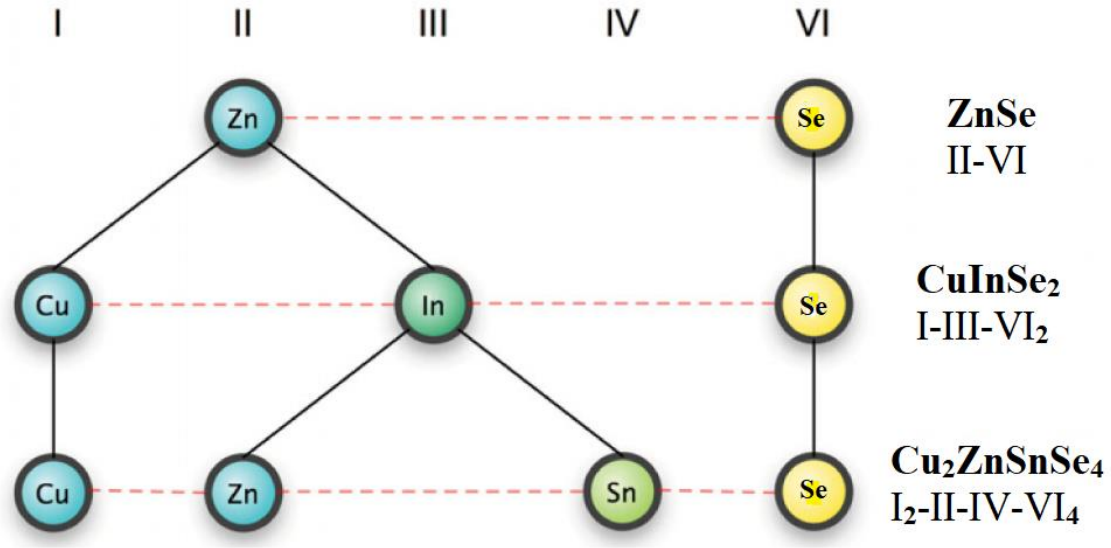
CZTS ve CZTSe malzemeler p-tipi özellikleriyle ince film güneş pillerinde soğurucu olarak kullanılmaktadır. CZTS ve CZTSe nanokristal bileşik yarıiletken ince filmler, termal buharlaştırma, saçtırma, sol jel yöntemi, hot injection, lazerle buharlaştırma, spin kaplama gibi birçok yöntemle büyütülebilmektedir. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında spin kaplama yöntemi, uygun maliyetli, elde edilişi kolay, güvenli, basit ve hızlı bir şekilde gerçekleştirlen bir yöntemdir. Şimdiye kadar CZTS ince film güneş pili verimi % 12.6 ya ulaşmıştır. Bu yüksek verimli güneş pili hidrazin çözelti kullanılarak spin kaplama ile hazırlanmıştır (Wang ve ark., 2014; Abusnina, 2016).

3.2. Yapısal Özellikler

Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) dörtlü grup bileşik yarıiletken, çinko sülfür (ZnS) gibi II-VI grup bileşiklerinden türetilmektedir. Zn yerine Cu ve In gelmesiyle I-III-VI_2 grubu $CuInS_2$ (CIS) yarıiletkeni oluşmaktadır. In atomunun yarısı ile II grubu atomu Zn ve diğer yarısı ile IV grubu atomu Sn yerdeğiştirerek Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) yarıiletken bileşiği üretilmektedir. $Cu_2ZnSnSe_4$ bileşiği de buna benzer şekilde CuInSe bileşiğinden türetilmektedir. Şekil 3.1 ZnS bileşiğinden CZTS yarıiletkenin türetimini, Şekil 3.2 ZnSe bileşiğinden CZTSe yarıiletkenin türetimini göstermektedir (Abusnina, 2016).



Şekil 3.1. ZnS bileşiğinden CZTS türetim şeması (Walsh ve ark., 2012)



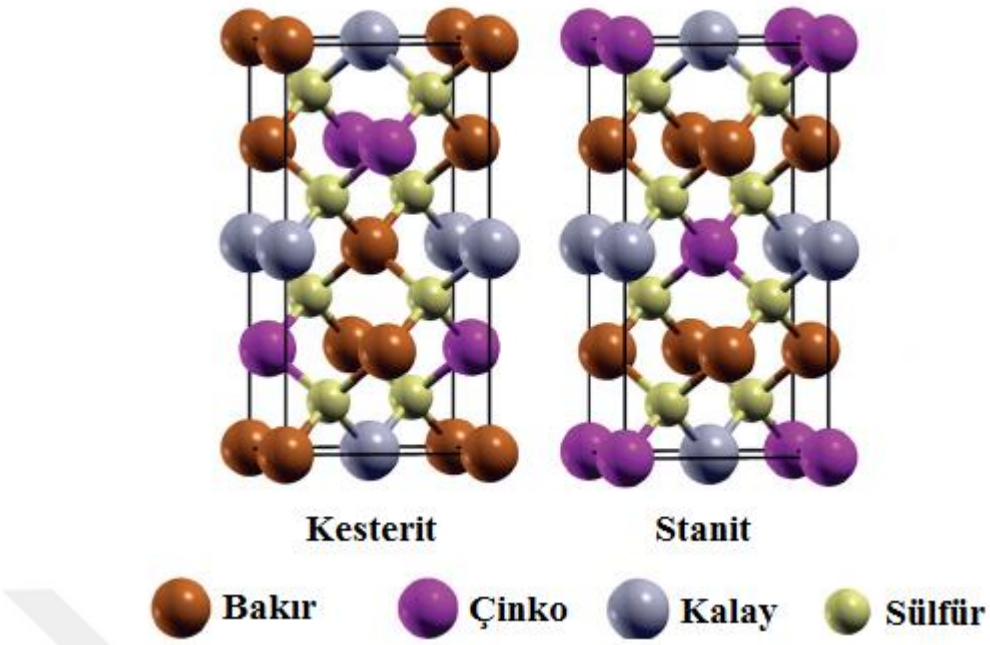
Şekil 3.2. ZnSe bileşiğinden CZTSe türetim şeması (Walsh ve ark., 2012)

Teorik olarak hesaplanan ve deneysel olarak belirlenen CZTS ve CZTSe bileşik yarıiletkenler için literatürde bulunan kristal örgü sabiti değerleri Çizelge 3.1 de verilmiştir. Kesterit ve stanit yapıdaki CZTS ve CZTSe yarıiletkenler için tetragonal birim hücrenin "a" örgü sabiti 5.4 Å mertebesindedir ve c/a oranı 2'ye yakın değerdedir (Abusnina, 2016).

Çizelge 3.1. CZTS ve CZTSe yarıiletkenleri için deneysel ve teorik örgü sabitleri (Abusnina, 2016)

	Yapı	a (Å)	c (Å)	Yıl
Hesaplanan	Kesterit CZTS	5.47	10.92	2009
		5.45	10.89	2009
		5.51	11.23	2009
		5.33	10.66	2010
		5.35	10.73	2015
	Kesterit CZTSe	5.73	11.43	2010
	Stanit CZTS	5.458	10.96	2009
		5.44	10.941	2009
	Stanit CZTSe	5.738	11.453	2012
Ölçülen	Kesterit CZTS	5.43	10.87	1978
		5.42	10.85	2009
		5.43	10.86	2010
		5.425	10.84	2016
	Kesterit CZTSe	5.68	11.36	2008
	Stanit CZTS	5.436	-	1996

CZTS ve CZTSe ince filmler kristalografik olarak stanit ve kesterit tip olarak bilinen iki temel yapıya sahiptir. Bu iki yapı Cu ve Zn atomlarının farklı şekilde ayarlanmalarının dışında benzer yapılardır (Şekil 3.3). Ancak CZTS ve CZTSe ince filmler genellikle kesterit yapılı polikristal yarıiletkenlerdir. Çünkü kesterit yapı, stanit yapı ile kıyaslandığında termodinamik olarak daha stabildir (Schorr, 2007). CZTS malzemesi için XRD pikleri yaygın olarak (112) düzlemi boyunca tercihli yönelimli (112), (200), (220/204) ve (312/116) düzlemlerine karşılık gelir (Zhang ve ark., 2009; Pawar ve ark., 2010b; Wangperawong ve ark., 2011; Zhou ve ark., 2011). Bunun dışında yapılan çalışmalarda XRD piklerinin (002), (008), (101), (103), (105), (110), (211), (213), (224) ve (332) düzlemlerine karşılık geldiği rapor edilmiştir (Katagiri ve ark., 2001a; Araki ve ark., 2008; Araki ve ark., 2009a; Araki ve ark., 2009b; Cao ve Shen, 2011; Fernandes ve ark., 2011a). CZTSe malzeme için yapılan XRD sonuçları ise CZTSe yarıiletkenin kesterit yapıda olduğunu ve filmlerin tercihli yönelimin (112) düzlemi boyunca olduğunu göstermiştir (Rajeshmon, 2013; Fan ve ark., 2015).



Şekil 3.3. CZTS için kesterit ve stanit yapı gösterimi. CZTSe için S atomu yerine Se atomu bulunur (Khare ve ark., 2012)

Schäfer and Nitsche 1974 yılında CZTS tek kristalin örgü datalarını rapor etmişlerdir (Çizelge 3.2) ve bu datalar bundan sonraki yıllarda sık sık CZTS fazlarını belirlemek için literatürde referans olarak kullanılmıştır (Schäfer ve Nitsche, 1974).

Çizelge 3.2. Kesterit CZTS örgü dataları

2θ (derece)	d (Å)	(hkl)	I/I_0 (%)
16.338	5.421	002	1
18.205	4.869	101	6
23.101	3.847	110	2
28.530	3.126	112	100
29.675	3.008	103	2
32.989	2.713	200	9
37.025	2.426	202	1
37.966	2.368	211	3
40.758	2.212	114	1
44.996	2.013	105	2
47.331	1.919	220	90
56.177	1.636	312	25
56.858	1.618	303	3
58.969	1.565	224	10
64.177	1.450	314	1
69.229	1.356	008	2
76.442	1.245	332	10

Washio ve ark., CZTS ince filmlerin oluşumu ve kesterit kristal yapısı arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Cu/(Zn+Sn) oranının 1.2 (fotovoltaik olmayan oluşum oranı), 1.0 (fotovoltaik olmayan oluşum oranı) ve 0.8 (fotovoltaik oluşum oranı) olduğu üç farklı Cu/(Zn+Sn) oluşum oranı seçmişlerdir. Sonuç olarak güneş pilinde CZTS ince filmin yüksek performansının kesterit kristal yapı ile gerçekleşmekte olduğunu savunmuşlardır (Washio ve ark., 2011). Shao ve ark., CZTSe yarıiletken malzemeli güneş pili için en yüksek verimin [Cu]/[Zn + Sn] ve [Zn]/[Sn] oranlarının sırasıyla 0.87 ve 0.66 olduğu durumda %7.98 olarak elde edildiğini belirtmişlerdir (Rajeshmon, 2013; Shao ve ark., 2015).

3.3. Elektriksel Özellikler

Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) yarıiletken malzemeye katkılama yaparken bazı kusurlar oluşabilir. Noktasal kusurların oluşum enerjisi ve geçiş enerji seviyeleri hesaplamaları, kristal içinde "Cu" atomlarının "Zn" atomlarının yerine yerleşerek p-tipi iletkenliğe sebep olduğunu gösterir (Cu_{Zn} antisit). Bu oluşum enerjisi ve geçiş enerji seviyeleri,

"Cu" atom boşluğu kusuru ile karşılaştırıldığında nispeten daha düşük oluşum enerjisine ve daha yüksek akseptör seviyesine sahiptir (Chen ve ark., 2010). Bütün donör kusurları daha yüksek oluşum enerjisine sahiptir bu nedenle CZTS yarıiletken p-tipi iletkenlik özelliği göstermektedir. Akseptör kusurunun düşük oluşum enerjisi CZTS yarıiletkenlerde n-tipi katkılamayı zorlaştırır (Rajeshmon, 2013).

CZTS ince filmin kaydedilen özdirenç değerleri çoğunlukla 10^{-3} Ωcm ile 10^{1} Ωcm arasında değişmekle beraber (Nakayama ve Ito, 1996; Tanaka ve ark., 2005; Zhang ve ark., 2006; Moriya ve ark., 2008; Zhang ve Shao, 2009; Kumar ve ark., 2010), 10^{4} Ωcm kadar yüksek özdirenç değeri de literatürde bulunmaktadır (Katagiri ve ark., 1997). CZTS ince filmlerin deşik yoğunluğu ise 10^{16} cm^{-3} ile 10^{21} cm^{-3} değerleri arasında çeşitlilik göstermektedir (Ito ve Nakazawa, 1988; Fernandes ve ark., 2011b; Rajeshmon ve ark., 2011; Chaudhuri ve Tiwari, 2012). Hall etkisi ile ölçüm sonuçlarında, CZTS deşik mobilitesinin 0.1'den 30 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ değerlerine uzanmakta olduğu kaydedilmiştir (Ito ve Nakazawa, 1988; Chan ve ark., 2010; Liu ve ark., 2010; Rajeshmon ve ark., 2011; Xinkun ve ark., 2012; Rajeshmon, 2013). CZTSe malzeme için ise p-tipi elde edilen filmlerin taşıyıcı yoğunluğu $2.41x10^{18}$-$7.96x10^{18}$ cm^{-3}, mobilite 1.30 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ - 9.27 $cm^2V^{-1}s^{-1}$, özdirenç ise 0.20 Ωcm - 1.95 Ωcm arasında değişmektedir (Kim ve Amal, 2011).

Yapısal kusurlar

Yarıiletkenlerde kusurlar, yarıiletkenlerin optik ve elektronik özelliklerini etkilediği için önemli rol oynarlar (Walukiewicz, 1989). CZTS ve ilişkili dörtlü grup alaşımları bileşimin büyütülmesi süresince bazı yapısal kusurlar ortaya çıkmaktadır. Bunlar Cu, Zn, Sn ve S atomsal boşluklar (V_{Cu}, V_{Zn}, V_{Sn} ve V_S), antisit (antisites) kusurlar (CuZn, ZnCu, CuSn, SnCu, ZnSn ve SnZn) ve arayer atomları kusurları (Cu_i, Zn_i, Sn_i ve S_i) içerir. Buna ek olarak (V_{Cu} + Zn_{Cu}) ve ($2Cu_{Zn}$ + Sn_{Zn}) gibi akseptör ve donör kusurları da oluşabilir.

CZTS bileşiklerde Cu oranının az olduğu durumlarda daha az kusur konsantrasyonu olduğu görülmüştür. Buna göre CZTS ince film güneş pilinde yüksek verimin Cu oranının düşük, Zn oranının fazla olduğu bileşiklerde elde edildiği görülmüştür (Abusnina, 2016).

Tek faz kararlılık ve CZTS'ın kimyasal oluşum kontrolü

Tek faz kristal sentezi, başarılı yüksek kalite malzeme gerektirir. Ancak Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ve $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) gibi dörtlü bileşiklerde faz kararlılığının kontrol edilmesi nispeten zordur. Bunun bir sebebi yapının dört tane bileşen içermesi ve her birinin ayrı olarak çeşitlilik göstermesidir. Diğer bir sebebi ise $Cu_2S–ZnS–SnS_2$ üçlü sistemin faz dengesini ayrıntılı bir şekilde gerçekleştiren Olekseyuk ve ark. tarafından açıklanmıştır (Olekseyuk ve ark., 2004). Yaptıkları çalışmada, tek faz CZTS üretiminin oldukça zor olduğu ve stokiyometrik oluşumdan küçük bir sapmanın ikincil fazlara sebep olduğu görülmüştür (Abusnina, 2016).

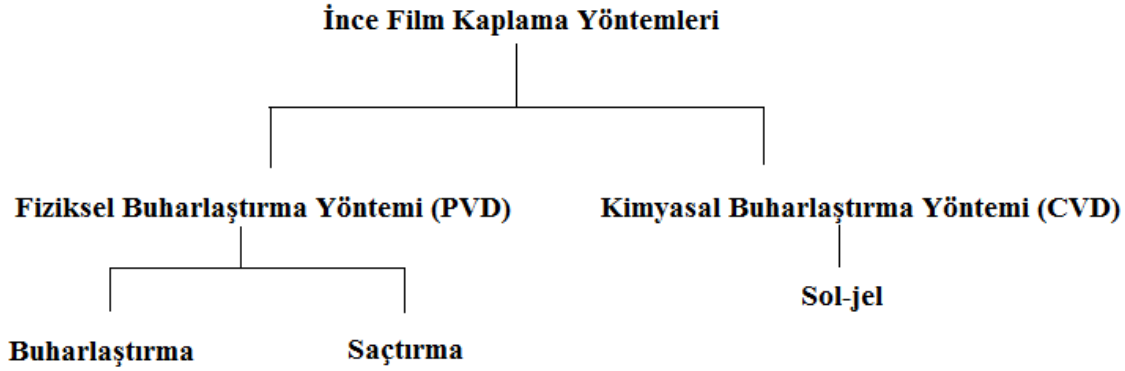
İkincil fazların etkisi ve tanımlanması

CZTS malzemenin büyütülme sürecinde CZTS'a ek olarak muhtemelen ikincil fazlar oluşabilir. Bu fazlar ZnS, SnS, SnS_2, CuS, Cu_2S ve Cu_2SnS_3 ikincil fazlardır. İkincil fazların oluşumu film oluşumuyla ilgilidir (Vigil-Galan ve ark., 2013). CZTS ve CZTSe yapılarda, Cu oranının düşük, Zn oranının fazla olduğu oluşumlar için ZnS veya ZnSe fazları ortaya çıkmaktadır. Yapılan birçok çalışmada düşük Cu ve zengin Zn oranlı bileşiklerde ikincil fazların oluşumu gözlenmiştir (Redinger ve ark., 2011; Wang ve ark., 2011; Abusnina, 2016). Başarılı bir film büyütme işlemi için prekürsörlerin oluşum aşamasında kontrol edilebilmesi gereklidir. CZTSe yarıiletken malzemeli ince film güneş pili için istenen oluşum oranı düşük Cu [Cu]/([Sn]+[Zn]) ~ 0.9, zengin Zn miktarlı [Zn]/[Sn] ~1.2 oranlardır. Bu oranlarla yapılan güneş piliyle en iyi verim elde edilmiştir (Katagiri ve ark., 2008; Salome, 2011).

4. İNCE FİLM KAPLAMA YÖNTEMLERİ

İnce film, bir alttabaka üzerine, kaplanacak malzemenin biriktirilmesiyle elde edilen kalınlığı nanometreden mikrometreye kadar değişen malzemelerdir. Malzemenin bu şekilde bir yüzeye kaplanması malzemeye fiziksel ve kimyasal yeni özellikler kazandırır. Başlangıcı 1950'lere dayanan ince film teknolojisi günümüze kadar büyük bir ivme kazanmıştır. Günümüzde, optik aygıtlar, telekominikasyon aygıtlar, enerji depolama cihazları, güneş pilleri gibi çeşitli alanlarda gelişmiş uygulamaların temelini oluşturur. İnce filmler elektrik ve elektronikte çok yaygın olarak kullanıldıkları için bilimsel ve teknolojik açıdan önemli bir role sahiptirler. Bu nedenle ince filmlerin kalınlık, transmitans, kırılma indisi gibi özelliklerinin bilinmesi teknolojik uygulamalar için önemlidir.

İnce filmlerin morfolojisi kaplama tekniklerine fazlasıyla bağlıdır. İnce filmler fiziksel ve kimyasal şekilde kaplanırlar (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. İnce film kaplama yöntemleri

4.1. Fiziksel Buharlaştırma Yöntemi (PVD)

Fiziksel buharlaştırma yöntemi buhar faz teknolojinin geniş bir aralığını kapsar ve katı bir malzemenin buharlaştırılmış formunun çeşitli yüzeylerin üzerine yoğuşturularak ince katı filmleri kaplamak için kullanılan yöntemlerin genel adıdır. PVD ile, kaplamaların yanı sıra folyo, levha, boru gibi parçalar üzerinde biriktirme yapılabilir. Kaplamanın kalınlığı angstromdan milimetreye değişiklik gösterebilir. Bu tekniğin uygulamalarının geniş bir bölümü mikrolektronik, dekoratif, kimyasal, nükleer,

optik, mikrolektronik alanlarda kullanılır. Bu yöntem malzemeden atomların fiziksel olarak koparılması ve bu atomların alttabaka üzerine yoğuşma ve çekirdeklenmesini içerir.

Bütün fiziksel buharlaştırma yöntemi işlemleri üç temel adımla ifade edilebilir.

1- Buhar fazı oluşturmak: Malzeme, buharlaştırma veya saçtırma ile buhar faza dönüştürülebilir.
2- Kaynaktan attabakaya taşıma: Buhar fazın kaynaktan alttabakaya taşınması, ısıl saçılma veya moleküler akış şartları altında meydana gelebilir.
3- Alttabaka üzerine film büyütmek: Buharlaşan malzeme alttabaka üzerine birikerek ince film oluşturulur (Martin, 2010).

Fiziksel buharlaştırma yöntemi;

- Termal buharlaştırma
- Elektron demeti buharlaştırma ve reaktif elektron demeti buharlaştırma
- Saçtırma (planar diyot saçtırma, manyetik alanda saçtırma, iyon demeti ile saçtırma, diyot saçtırma, triyot saçtırma)
- Katodik ark buharlaştırma
- İyon kaplama
- Lazerle buharlaştırma şeklinde gerçekleştirilebilir.

Temel fiziksel buharlaştırma işlemleri, buharlaştırma ve saçtırma olmak üzere iki ana gruba ayrılabilir. Buharlaşma işleminde, elektron demeti, lazer demeti veya ark deşarjı ile ısıtılan kaynak numune buharlaştırılır. Bu işlem genellikle buharlaşan atomlar alttabakaya taşınırken çarpışmaya uğramasın diye 10^{-5}-10^{-6} torr luk bir vakum basıncında gerçekleştirilir (Bunshah, 1994).

Başka bir fiziksel buharlaştırma tekniği olan saçtırma yönteminde ise kaynağa etkili bombardıman yapılarak malzemeden atom koparılmasıyla fiziksel olarak buhar faz oluşturulur. Reaktif iyon kaplama, reaktif saçtırma, dengesiz magnetron saçtırma, katodik ark kaplama gibi birkaç özel fiziksel buharlaştırma yöntemi bu işlemlerden kaynaklanır ve büyük oranda kullanılır.

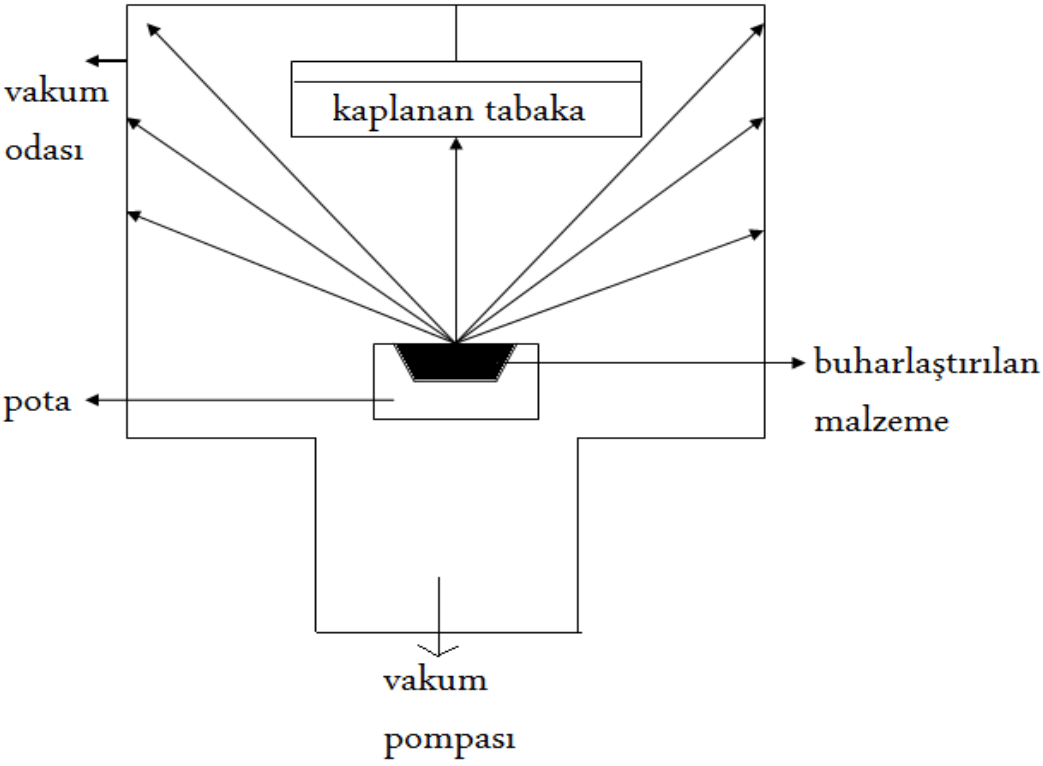
4.1.1. Termal buharlaştırma yöntemi

Termal buharlaştırma sistemi vakum odası, vakum pompası, kalınlık monitörü, alttabaka tutucu ve ısıtıcısı, buharlaşma kaynağı ve shutterdan oluşur (Şekil 4.2).

Vakum buharlaştırma veya vakum kaplama olarak adlandırılan fiziksel buharlaştırma yöntemlerinden termal buharlaştırma yönteminde kaynaktan buharlaşan malzeme, kaynak ve alttabaka arasında gaz molekülleriyle çok az veya hiç çarpışma olmadan alttabakaya ulaşır. Vakum ortamı aynı zamanda, kaplama sisteminde gaz kirliliğini azaltmayı sağlar. Genel olarak vakum kaplama, 10^{-5} Torr - 10^{-9} Torr aralığında gaz basıncında meydana gelir. Termal buharlaştırma genellikle tungsten tel bobin ve yüksek enerjili elektron demeti kaynakları kullanılarak yapılır. Genellikle buharlaşma kaynağının alttabakayı ısıtmasını azaltmak için alttabaka, buharlaştırma kaynağından belli bir mesafede konulur. Termal buharlaştırma, optiksel girişim kaplamada, korozyon engelleyici kaplamalarda, ayna kaplamada, dekoratif kaplamada, esnek paketleme malzemelerde, elektriksel iletken filmlerde kullanılır (Mattox, 1998).

Termal buharlaştırmada düzgün kalınlıkta filmler elde edilmesi sabit konfigürasyon ve hareketle belirlenir. Bunun için kaplanacak malzemeye maksimum hareket kazandırılır. Kalınlık kontrolü yapılabilmesi, kaplama malzemesinin çeşitliliği ve sistemin kolay olması bu yöntemi avantajlı kılar.

Termal buharlaştırma sisteminde Al ve Au potada eriyebildiği ve yeterli buhar miktarı elde edilebildiği için oldukça kullanışlıdır. Bununla beraber W ve Ti düşük buhar basıncı nedeniyle uygun değildir.



Şekil 4.2. Termal buharlaştırma sistemi (Bunshah, 1994)

4.1.2. Saçtırma yöntemi

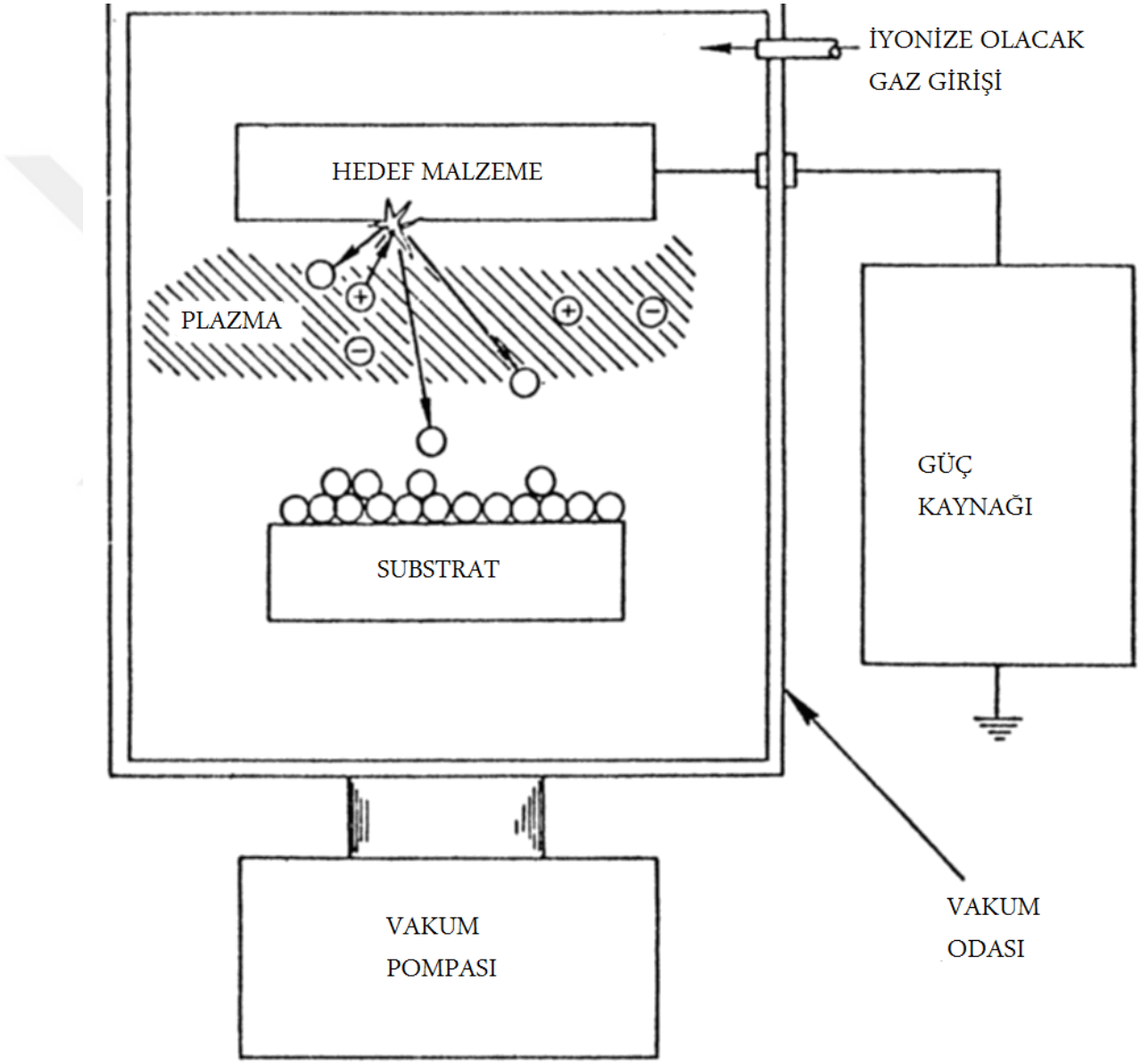
Saçtırma yöntemi, alttabaka üzerine film kaplamak için kullanılan en yaygın yöntemlerdendir. Bu teknik hedef malzemeye iyon bombardımanı yapılmasına dayanır. Saçtırma yöntemiyle ince filmleri büyütmek için en yaygın kullanılan magnetron kaynağı kullanılarak yapılandır. Hedefe farklı yollarla elektrik verilebilir. İletken hedefler için doğru akım (DC) verilirken iletken olmayan hedefler için radyo frekans (RF) verilir.

Saçtırma, katı veya sıvı hedef malzemenin yüksek enerjili iyonlar ile bombardıman yapılarak atomlarının kopartılmasıdır. Bu olay, yüksek enerjili iyonlar ile hedef yüzey üzerinden kopartılan atomlar arasındaki çarpışmadan kaynaklanır. Bu koparılan atomlar alttabaka üzerine birikerek ince film oluşturulur.

Saçtırma yöntemi ile koparılan atomlar termal buharlaştırılan atomlardan daha fazla kinetik enerjiye sahiptir. Saçtırma yönteminde kaplanacak numuneye hedef denir ve vakum odasındaki alttabakanın karşısına monte edilir. Genellikle 10^{-6} - 10^{-10} Torr luk basınç aralığında buharlaştırılır. Saçtırma yöntemi için gerekli olan iyon

bombardımanını sağlamak için vakum odasına Argon gazı püskürtülür. Pozitif iyon bombardımanını başlatmak için hedefe genellikle 0.5 - 5 kV arasında negatif bir potansiyel uygulanır. Saçtırma yönteminin şekli Şekil 4.3 de gösterilmiştir (Bunshah, 1994).

Saçtırma yöntemleri, doğru akım (DC) diyot saçtırma, radyo frekanslı (RF) saçtırma, DC triyot saçtırma, DC Magnetron saçtırma, iyon demetiyle saçtırmadır. Bu yöntemler arasında DC saçtırma, en basit ve en ucuz yoldur.



Şekil 4.3. Saçtırma yöntemi şeması (Bunshah, 1994)

Doğru akım (DC) diyot saçtırma

DC saçtırmada, karşılıklı yerleştirilen iki elektrottan, katot elektrot hedef malzemedir, alttabaka ise anot üzerine yerleştirilir. Hedef malzemeye doğru akım verilir ve böylece plazma yoğunluğu katot yüzeyinin çok yakınında oluşur. DC saçtırma işleminde verilen gaz Argondur, gaz basıncı 10 mTorr dan büyük ve plazma bölgesi yaklaşık 1 cm genişliğinde olmalıdır. Argon iyonları, hedefi bombardıman ederek nötral atomları koparır. Koparılan atomlar da alttabakaya yerleşerek ince film oluştururlar. Bu süreç hedef yüzeyden kopartılan ikincil elektronlarla devam eder. Katottan ivmelendirilen bu yüksek enerjili elektronlar, Argon atomlarıyla çarpışarak iyonları oluşturur. Elektronlar son olarak alttabakaya yönelirler.

DC saçtırma için hedef malzemenin iletken olması gerekir çünkü yalıtkan malzeme kullanıldığı zaman hedef yüzeyde bir yük birikimi olacaktır bu da yüzeyden iyon bombardımanını engelleyecektir (Mattox, 1998).

DC triyot saçtırma

DC Triyot saçtırmanın dezavantajı düzgün olmayan plazma yoğunluğu elde edilmesidir. Bununla beraber DC saçtırmaya göre düşük basınçlarda plazma oluşturulabilmesi bu yöntemin avantajlarındandır.

Manyetik alanda saçtırma

Bu yöntemde katodun yakınındaki elektronları manyetize etmek için elektromanyetik alan uygulanır. Böylece çarpışmalar katodun yakınında gerçekleşir bu da saçtırma işleminin daha verimli olmasını sağlar. Katottan çıkan elektronlar ortamdaki gaz atomları ile çarpışarak daha fazla argon iyonlaşmasını sağlar. İyonize olmuş atomlar katoda doğru ivmelenirler. Katottan saçılan atomlar da anot alttabakaya yerleşir. Manyetik alanda saçtırma işlemi, daha fazla iyonlaşmanın sağlanması nedeniyle DC ve RF saçtırma yöntemine göre daha düşük basınçta ve gerilimde gerçekleşebilir. Manyetik alan, silindirik veya düzlemsel (daire veya dikdörtgen) şekilde olabilir. Manyetik alanda saçtırma yöntemleri dengeli veya dengesiz manyetik alanda saçtırma olarak ikiye ayrılır (Chattopadhyay, 2004).

Radyo frekanslı (RF) saçtırma

DC saçtırma metodu hedef yüzeyde yük birikmesi nedeniyle yalıtkan hedefler için kullanılamaz. RF saçtırma yönteminin en büyük avantajı yalıtkan malzemeler için kullanılabilmesidir. Yalıtkan malzemelerin yanı sıra iletken ve yarıiletkenler için de bu yöntem kullanılabilir. Bu nedenle RF saçtırma elektronik sanayide kendine geniş bir yer bulmuştur.

Katoda uygulanan RF voltaj (genel olarak yaklaşık birkaç kV), vakum odası içinde titreşim frekansı oluşturur. Bu titreşim frekansı da bir plazmaya sebep olur. Plazmadaki elektronlar titreşimden yeterli enerji toplarlar ve daha fazla iyonizasyona sebep olurlar. İyonlaşan atomlar da hedefe ulaşarak hedefteki atomları koparır. Koparılan atomlar ise alttabaka üzerine yerleşerek film oluştururlar. RF saçtırmada 13.56 MHz lik frekans kullanılır (Hoffman ve ark., 1998).

İyon demeti ile saçtırma

İyon demeti saçtırmada, iyon demet kaynağı ile yüksek vakumda saçtırma gerçekleşir. Bu yöntemde kaplanacak filmin özelliklerini değiştirmek ve kontrol etmek için atomik boyutta enerjik parçacıklarla filme periyodik olarak bombardıman yapılır. Kaplanacak malzeme termal olarak buharlaştırılır. Bu malzeme ile iyonize olan atomlar elektrik alan ile alttabakaya ivmelendirilirler. Bombardıman için kullanılan enerjik parçacıklar genellikle soygaz iyonları veya reaktif gaz iyonları veya bazı durumlarda yoğunlaşmış film malzemenin iyonlarıdır. Yüksek gaz basıncında çalışma zorunluluğu, kaplamanın kontrolünün zorluğu, alttabaka ısınmasının fazla olması gibi nedenler bu yöntemin dezavantajlarıdır (Cuomo ve ark., 1989).

4.2. Kimyasal Buharlaştırma Yöntemi (CVD)

Kimyasal buharlaştırma yöntemi, buhar halindeki taşıyıcı bir gazın kimyasal reaksiyona girmesi sonucu oluşan malzemenin alttabaka üzerine kaplanmasıdır. Bunun fiziksel buharlaştırma yönteminden farkı buharın kimyasal reaksiyon sonucu oluşmasıdır. Fiziksel buharlaştırma yönteminde buhar ısıtılarak oluşturulur. Yüz yıl önce CVD tekniği, karbon telin üzerine koruyucu bir tungsten kaplamada kullanılmıştır. Günümüzde ince filmleri üretmek ve kaplamak için kullanılan CVD işlemi, yarıiletken

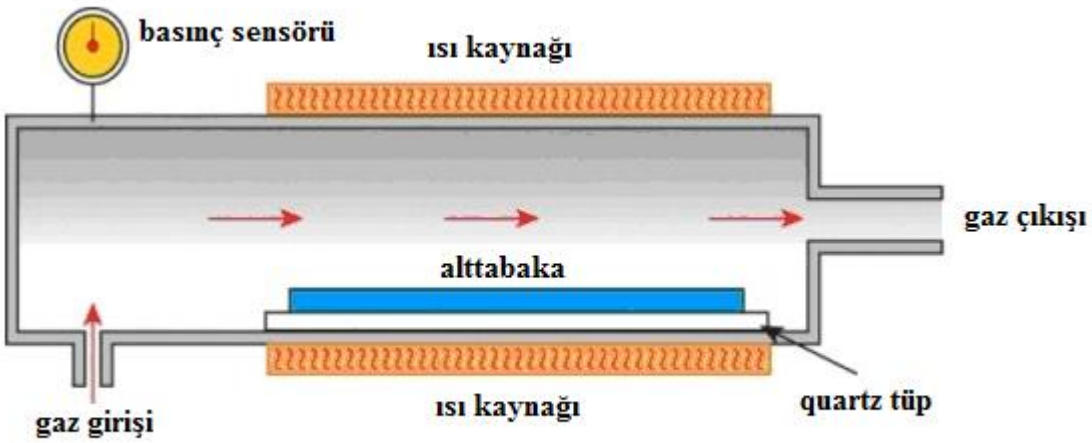
elektronik aygıtların imalatı, bilyeli yatak ve kesme takımı yapımı, roket motoru ve nükleer reaktör bileşen üretimi gibi çeşitli teknolojilerde artan bir uygulama alanı bulmuştur. Şekil 4.4 de kimyasal kaplama yöntemindeki şekli verilmiştir.

İnce film büyütmede CVD yöntemi kullanmanın sebeplerinden biri de geniş çeşitlilikte filmler ve metal, yarıiletken kaplamalar üretilebilmesidir. Bunun dışında kontrollü bir şekilde stokiymetrik filmlerin oluşturulabilmesi CVD tekniğini diğer kaplama teknikleri arasında farklı kılar. Diğer avantajları düşük maliyetli donanım ve işletme masrafları ile diğer üretim aşamalarıyla uygunluk göstermesidir. Bu sebeplerden dolayı atmosferik basınçlı (APCVD), düşük basınçlı (LPCVD), plazma destekli (PECVD) ve lazer (LECVD) kimyasal buharlaştırma yöntemi içeren CVD işleminin farklı şekilde kullanımları araştırılmış ve geliştirilmiştir.

CVD işlemindeki temel ardışık adımlar şu şekildedir:

1- Reaktantın gaz girişinden reaksiyon bölgesine iletimi
2- Yeni reaktif türler ve yan ürünler üretmek için gaz fazında kimyasal reaksiyon oluşumu
3- Başlangıç reaktantlarının ve onların ürünlerinin alttabaka yüzeyine taşınması ve difüzyonu
4- Yüzey reaksiyonların yan ürünlerinin yüzeyden desorpsiyonu
5- Yan ürünlerin reaksiyon bölgesinden uzaklaştırılması

CVD yönteminde kullanılan gazların zararlı ve pahalı olması bu yöntemin dezavantajıdır (Ohring, 2002).



Şekil 4.4. Kimyasal buhar kaplama sistemi (Anonymous, 2013)

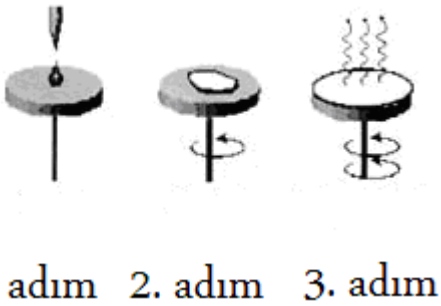
4.2.1. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi 1800'lü yıllardan beri uzun süredir bilinen bir yöntemdir. Sol-jel bir kimyasal çözelti işlemidir ve ince film formunda seramik ve cam malzemeler yapmak için kullanılır. Sol kolloiddir yani bir çözücüde katı parçacıkların moleküler süspansiyonudur. Bu katı parçacıkların bir sıvı içinde ağ oluşturmasına ise jel denir.

Sol-jel yöntemi kimyasal bir çözelti ve koloidal parçacıklar kullanılarak jel üretilen sıvı fazda büyütme yöntemidir. Metal alkoksit ve metal klorid bu yöntemin tipik prekürsörleridir. Sol-jel yönteminde kurutma işleminden sonra sıvı faz, jelden uzaklaştırılır. Bu yöntemle filmler kolay bir şekilde kaplanabildiği için çok tercih edilmektedir. Sol-jel yöntemi içinde spin kaplama, püskürtme ile kaplama, daldırarak kaplama gibi yöntemler yer almaktadır.

4.2.1.1. Spin kaplama yöntemi

Spin kaplama yöntemi, alttabaka üzerine genelde waferlara homojen bir şekilde kaplamalar uygulanmasıdır. Spin kaplama, alttabakaya çözelti uyguladıktan sonra sıvıyı yaymak için merkezkaç kuvveti ile yüksek hızda döndürülen bir işlemdir. Bu dönme işlemi istenilen kalınlık elde edilene kadar devam ettirilir. Uygulanan çözücü genellikle uçucudur ve eş zamanlı olarak buharlaşır (Şekil 4.5). Bu nedenle daha yüksek açısal dönme hızı daha ince film demektir. Film kalınlığı aynı zamanda çözelti ve çözücünün konsantrasyonuna bağlıdır. Spin kaplama 10 nm'nin altında kalınlıkta ince filmler elde etmek için ve çoğunlukla fotolitografide, yaklaşık 1 μm kalınlıklı fotorezist tabakaları kaplamak için kullanılır. Bunun dışında bu yöntemle yalıtkanlar, organik yarıiletkenler, sentetik metaller, nano malzemeler, metal ve metal oksit prekürsörler ve daha birçok malzemelerle alttabaka kaplanabilir (Martin, 2010). Spin kaplama endüstri ve teknoloji sektöründe de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntem hızlı bir şekilde ve kolayca kaplama yapıldığı için çok avantajlıdır. Aynı zamanda organik elektronikte ve nanoteknolojide geniş çapta kullanılır.



Şekil 4.5. Spin kaplama işleminin şekli

5. IŞIK İLE MADDE ETKİLEŞİMİ

Herhangi bir optiksel olay, malzeme ile elektromanyetik radyasyon arası etkileşimine bağlıdır. Işık ve maddenin etkileşmesiyle cisimleri gözle görebiliriz. Her maddenin ışıkla etkileşimi farklıdır. Bu da farklı renkte görünümleri sağlar. Işık kaynağından çıkan ışık, maddelere çarpar ve yansır. Bu yayılan ışık, malzemelerin özellikleri hakkında birtakım bilgiler taşır. Madde ile ışık etkileşimi düzeneği bu bilgiyi keşfetmek için bize önemli bilgiler verir.

5.1. Yarıiletkenler

Yarıiletkenler en basit tanımıyla elektrik iletkenliği iletken ve yalıtkan arasında olan malzemelerdir. Yarıiletken aygıtlarda en çok kullanılan yarıiletkenler Silisyum ve Germanyumdur. Bunlar saf yarıiletkenlerdir. Katkılı yarıiletkenlere ise örnek olarak GaAs (Galyum Arsenik), AlAs (Alüminyum Arsenik), GaP (Galyum Fosfor), AlP (Alüminyum Fosfit), InP (İndiyum Fosfit) gibi yarıiletkenler verilebilir. Bunlar en az iki atomdan oluşmuş bileşik yarıiletkenlerdir. Katkılı yarıiletkenler p-tipi ve n-tipi olarak ikiye ayrılır.

Optik özellikler

Yarıiletkenlerin ışıkla etkileşimini bilmek fotonik ve optoelektronik aygıtlar için önemli olduğu kadar yarıiletkenlerin özelliklerini karakterize etmede de önemlidir.

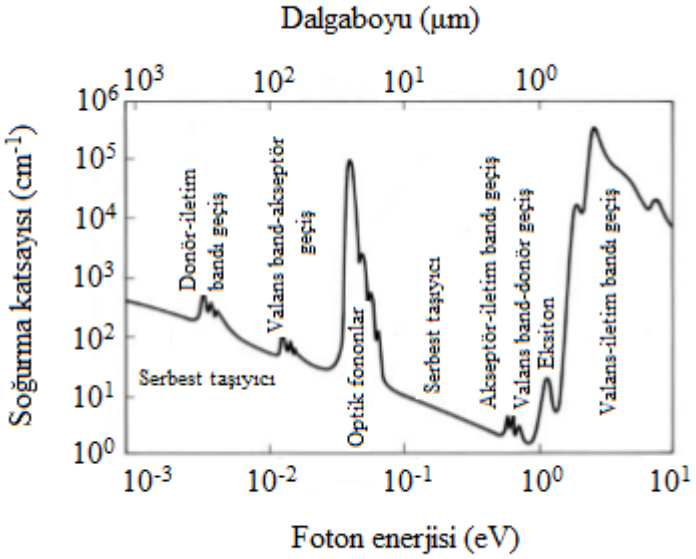
Spektral bölgeler

Işık bir maddeye çarptığı zaman yansımaya uğrayabilir, maddeden geçebilir veya madde tarafından soğurulabilir. Yarıiletkenlerin tepkisi büyük oranda ışığın foton enerjisine (veya dalgaboyu) bağlıdır. Çizelge 5.1 optik bölgede elektromanyetik spektrumu göstermektedir. Fotonun enerji ve dalgaboyu $E = h\nu = hc/\lambda$ şeklinde birbirine bağlıdır.

Çizelge 5.1. Yarıiletkenlerin optik özellikleriyle ilgili spektral aralıklar (Grundmann, 2010)

Bölge		**dalgaboyu**	**enerji**
derin morötesi	DUV	< 250nm	> 5eV
Morötesi	UV	250–400nm	3–5eV
Görünür	VIS	400–800nm	1.6–3eV
yakın kızılötesi	NIR	800nm–2μm	0.6–1.6eV
orta kızılötesi	MIR	2–20μm	60meV–0.6eV
uzak kızılötesi	FIR	20–80μm	1.6–60meV
THz bölge	THz	> 80μm	< 1.6meV

Şekil 5.1 yarıiletkenlerde meydana gelen soğurma spektrumunu göstermektedir. Valans banddan iletim bandına elektronların geçişi yasak enerji aralığındadır. Si, Ge, GaAs, InP, InAs, InSb un band enerjileri kızılötesi, AlAs, GaP, AlP, InN band enerjileri görünür, GaN and ZnO band enerjileri morötesi, MgO and AlN ınki ise derin morötesi bölgededir. Elektron ve hol arasındaki Coulomb etkileşimi eksitonların oluşumuna yol açar. Eksitonlar band enerjisinin altında soğurmaya neden olurlar. Tipik eksiton bağlanma enerjisi 1–100meV arasındaki bölgededir. Bir yarıiletkende olan safsızlıklar da soğurmaya neden olabilirler. Bu safsızlıklar donör veya akseptör gibi davranırlar. Valans banddaki elektronun donör seviyesine, akseptör seviyesi üzerindeki elektronun iletim bandına geçmesi safsızlık soğurmalarını oluşturur. 10–100meV arası bölgede ise örgü titreşimleriyle (fononlar) etkileşim kızılötesi bölgede soğurmalara neden olur. Bu soğurma çeşidine örgü soğurması adı verilir. Bu soğurma çeşitlerinden başka safsızlıklardan en yakın band kenarına geçişler (donör seviyesinden iletim bandına ve akseptör seviyesinden valans banda) uzak kızılötesi bölgede oluşur. Bu geçişler serbest taşıyıcı soğurmasından kaynaklanır (Grundmann, 2010).



Şekil 5.1. Yarıiletkenlerin soğurma spektrum şeması (Grundmann, 2010)

5.2. Yansıma ve Kırınım

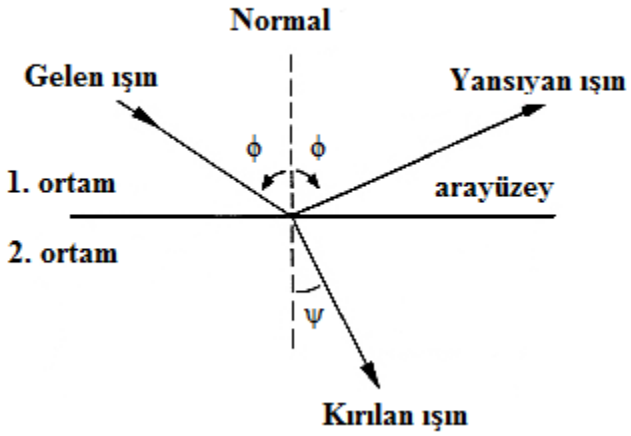
Farklı kırılma indislerine sahip iki ortam arası düzlemsel bir ara yüzeyde Maxwell denklemlerinden ve sınır koşullarından elektrik ve manyetik alan bileşeni için yansıma ve kırınım kanunları elde edilir. Aşağıda yazılan denklemlerde ortamların kırılma indisleri n_1 ve n_2 olarak sembolize edilmiştir. n_1 ve n_2 kırılma indisli iki ortam şekil 5.2 de gösterilmiştir Aşağıdaki denklemde ilk önce soğurma olmadığını farz ediyoruz.

Kırınım açısı için Snell yasaları

$$n_1 \sin\phi = n_2 \sin\psi \tag{5.1}$$

Dalga daha yoğun bir ortama girerse, normale doğru kırılır. Eğer dalga az yoğun bir ortama girerse sadece kritik bir geliş açısına kadar kırınan bir dalga meydana gelir.

$$\sin\phi = \frac{n_2}{n_1} \tag{5.2}$$



Şekil 5.2. 1. ortamdan 2. ortama geçişte elektromanyetik dalganın yansıma ve kırılması, $n_2 > n_1$

Daha büyük gelme açıları için toplam iç yansıma meydana gelir ve dalga daha yoğun ortamda kalır. Böylece denklem (5.2) deki açı toplam yansıma için kritik açı olarak adlandırılır.

Yansıma kutuplanmaya bağlıdır (Fresnel denklemleri). "p" ve "s" sırasıyla paralel ve dik kutuplanmaları gösterir.

$$R_p = \left(\frac{\tan(\phi - \psi)}{\tan(\phi + \psi)} \right)^2 \tag{5.3}$$

$$R_s = \left(\frac{\sin(\phi - \psi)}{\sin(\phi + \psi)} \right)^2 \tag{5.4}$$

Yansıyan ve kırılan dalga birbirine dik olduğu zaman p-kutuplu dalga yansıması sıfırdır. Bu açı Brewster açısı olup ϕ_B ile gösterilir.

$$\tan \phi_B = \frac{n_2}{n_1} \tag{5.5}$$

Eğer bir dalga n_2 kırılma indisli ortam üzerinde vakumdan dikey geliş açısına sahip ise yansıma

$$R = \left(\frac{1 - n_2}{1 + n_2} \right)^2 \tag{5.6}$$

şeklinde ifade edilir.

Eğer soğurma göz önünde bulundurulursa yansıma R (kompleks kırılma sabiti $n^* = n_2 + ik$)

$$R = \left(\frac{1 - n^*}{1 + n^*} \right)^2 = \frac{(n_2 - 1)^2 + k^2}{(n_2 + 1)^2 + k^2} \tag{5.7}$$

şeklindedir (Grundmann, 2010). Burada *k* ise

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \tag{5.8}$$

şeklinde olan sönüm katsayısıdır. Burada α ile gösterilen soğurma katsayısıdır ve geçirgenlik (*T*) ve yansıma (*R*) ya bağlı olarak aşağıdaki denklemdeki gibi ifade edilir (Kumar ve ark., 2009; Chan ve ark., 2010; Dhakal ve ark., 2014):

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1 - R)^2}{T} \right] \tag{5.9}$$

burada *d* filmin kalınlığıdır.

Herhangi bir malzemenin temel optiksel özelliklerinden biri de dielektrik sabitidir. Dielektrik sabitinin reel (ε_1) ve sanal (ε_2) kısmı, kırılma indisi ve sönüm katsayısına bağlı olarak aşağıdaki denklemlerden hesaplanabilir.

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \tag{5.10}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \tag{5.11}$$

Bir malzemenin kırılma indisinin foton enerjisiyle değişiminin ne tür bir forma uyduğunu tanımlayan bağıntılara dispersiyon ifadeleri denir. Kırılma indisinin

dispersiyon parametrelerine bağlı ifadesi tek-osilatör modeli ile tanımlanabilir (Wemple ve DiDomenico, 1971).

$$n^2 = 1 + \frac{E_d E_o}{E_o{}^2 - (h\nu)^2} \tag{5.12}$$

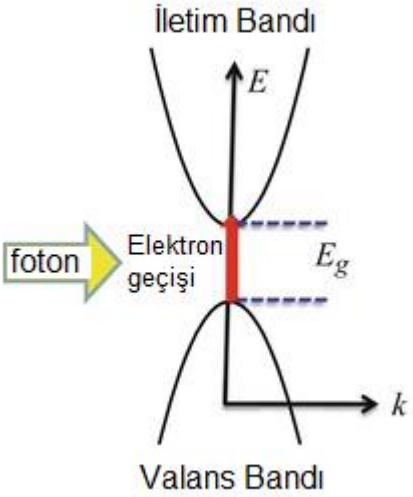
burada, E_o; elektronik geçişler için tek osilatör enerjisi ve E_d; interband (bandlararası) optik geçişlerin şiddetinin ölçüsü olan dispersiyon enerjisidir. E_0 ve E_d değerlerini hesaplamak için $1/(n^2\text{-}1)$'in $(h\nu)^2$ ye göre grafiği çizilerek düz lineer bir bölge elde edilir. Bu lineer eğrinin dikey ekseni kestiği nokta E_0/E_d'yi, eğimi ise $1/E_0E_d$ değerini verir.

5.3. Band-Band Geçişler

Banddan banda geçişler temel soğurma ile ifade edilir. Temel soğurma, bir malzeme üzerine gönderilen ışığın, malzeme tarafından soğurularak valans banddaki bir elektronun iletim bandına uyarılmasıdır. Temel soğurma direkt geçiş ve indirekt geçiş olarak iki türlü gerçekleşebilir.

5.3.1. Direkt geçiş

Bu kısımda temel soğurma bölgesinde optik geçişler ayrıntılı ele alınacaktır. Lazerler, fotodedektörler gibi pek çok yarıiletken optoelektronik aygıtlar bu geçişleri içerir. Bu geçişler direkt ve indirekt geçişlerdir. Elektronun momentumunun, iletim ve valans banda da aynı olduğu, momentumun korunduğu geçişlere direkt geçiş denir (P_s=P_i) ve direkt geçişlerde valans bandın maksimumu ile iletim bandının minimumu aynı k değerindedir (k_i=k_s) (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. Direkt geçiş şematik gösterimi (Bizarro ve Rodil, 2014)

Direkt soğurma kenarı olması halinde dielektrik sabitinin sanal kısmı ε_i,

$$\varepsilon_i(\omega) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{2\pi e}{m\omega}\right)^2 \sum_k \left|P_{cv}{}^2\right| \delta(E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega) \tag{5.13}$$

şeklinde hesaplanabilir (Yu ve Cardona, 2010).

m_c ve m_v sırasıyla iletim ve valans bandın etkin kütleleri, E_g ise direkt enerji band aralığı olmak üzere E_{cv} enerji farkı şu şekilde ifade edilir:

$$E_{cv} = E_g + (\hbar^2 / 2\mu)k^2 \tag{5.14}$$

burada μ etkin kütle $\mu^{-1} = m_c^{-1} + m_v^{-1}$ eşitliğine uyar.

$$D_j(E_{cv}) = \frac{1}{4\pi^3}\int \frac{dS_k}{\left|\nabla_k(E_{cv})\right|} \tag{5.15}$$

yukarıdaki eşitlik kullanılarak birleşik durum yoğunluğu D_j denklem (5.16) daki gibi yazılabilir.

$$D_j = \begin{cases} \left[2^{1/2}\mu^{3/2}/(\pi^2\hbar^3)\right](E_{cv}-E_g)^{1/2} & E_{cv} > E_g \quad için \\ 0 & E_{cv} < E_g \quad için \end{cases} \tag{5.16}$$

Bu sonuç denklem (5.13) de yerine konulursa ε_i aşağıdaki gibi yazılabilir

$$\varepsilon_i(\omega) = \begin{cases} Ax^{-2}(x-1)^{1/2} & x > 1 \quad için \\ 0 & x < 1 \quad için \end{cases} \tag{5.17}$$

burada *A* bir sabit olup

$$A = \frac{2e^2(2\mu)^{3/2}}{m^2\hbar}\left|P_{cv}\right|^2 E_g{}^{-3/2} \tag{5.18}$$

şeklindedir ve

$$x = \hbar\omega / E_g \tag{5.19}$$

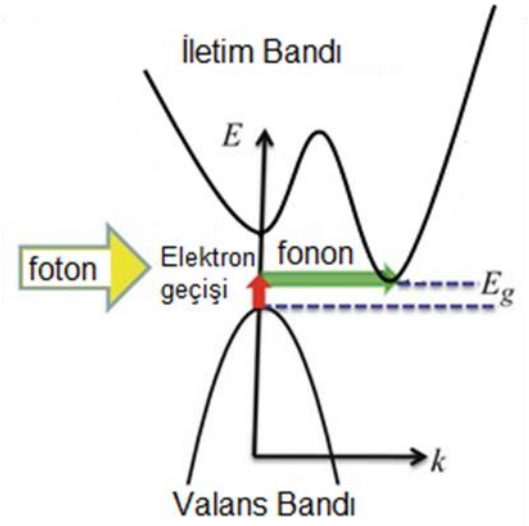
değerine eşittir (Yu ve Cardona, 2010).

5.3.2. İndirekt geçiş

İndirekt geçişlerde, direkt geçişin aksine momentum korunmaz ($P_s \neq P_i$) ve valans bandın maksimumu ile iletim bandının minimumu aynı *k* değerinde değildir ($k_i \neq k_s$). Bir indirekt band yapısında, valans ve iletim bandı arasında eksik kalan *k* farkı, ikinci bir parçacık ile desteklenmeye ihtiyaç duyar. Bir fonon bunu sağlayabilir ve $h\omega_{ph}$ kadar küçük miktarda bir enerji katkısı sağlar. Enerji korunumu nedeniyle bu soğurma band boşluğunun altında $E_g - h\omega_{ph}$ enerjisinde başlar. Fakat iki parçacıklı süreç sadece fotondan oluşan direkt soğurmaya göre daha az ihtimaldir. Ancak çeşitli fononlar içeren indirekt soğurma da gerçekleşmektedir. Soğurma katsayısı, enerjinin karesine bağlı olarak aşağıdaki denklemdeki gibi değişir (Grundmann, 2010).

$$\alpha \propto (E - E_g - h\omega_{ph})^2 \tag{5.20}$$

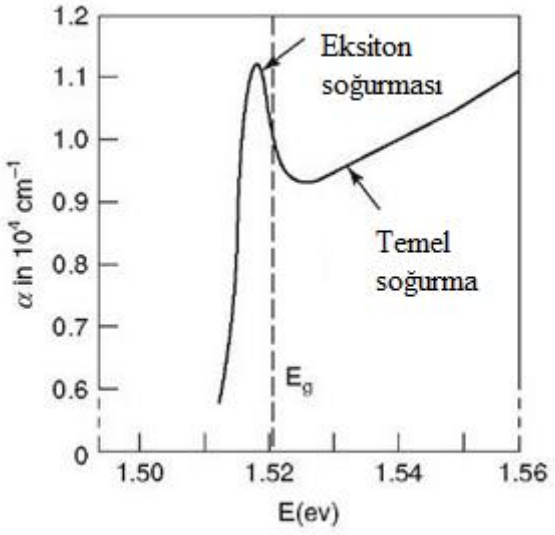
İndirekt yarıiletkenler de valans ve iletim band durumları arası optiksel geçişe sahiptir. Fakat bu geçiş temel band aralığından daha yüksek enerjidedir. İndirekt band aralıklı malzemeye örnek olarak verilebilen Si için E_g=1.12 eV iken bu geçiş 3.4 eV dur. Şekil 5.4 de indirekt soğurma geçişleri gösterilmiştir. Geçişler, valans bandın maksimumunda bir elektron ile başlar (Grundmann, 2010). Şekil 5.4 deki dikey kırmızı çizgi foton enerjisini, yatay yeşil çizgi ise fonon enerjisini gösterir.



Şekil 5.4. İndirekt geçiş şematik gösterimi (Bizarro ve Rodil, 2014)

5.4. Eksiton Soğurması

İletim bandındaki bir elektron ve valans banddaki bir deşik tıpkı hidrojen atomundaki proton ve elektron gibi, karşılıklı Coulomb etkileşimi ile birlikte hareket ederler ve bu elektron-deşik çiftine eksiton denir. Bağlanma enerjilerine göre iki tür eksiton vardır. İyonik kristallerde, elektron-deşik etkileşiminin güçlü olduğu durumlarda elektron ve deşik birbirine sıkıca bağlıdır ve aynı ya da en yakın komşu birim hücrelerde bulunur. Bu eksitonlar Frenkel eksitonları olarak bilinirler. Çoğu yarıiletkenlerde Coulomb etkileşimi, yüksek dielektrik sabiti nedeniyle valans elektronları tarafından güçlü bir şekilde perdelenir. Sonuç olarak elektronlar ve holler zayıf bir şekilde bağlanırlar. Bu tip eksitonlar da Wannier–Mott eksitonları veya basitçe Wannier eksitonları olarak isimlendirilirler (Yu ve Cardona, 2010). Eksiton soğurması, yasak enerji aralığının hemen altındaki, temel soğurmadan önceki geçişler olarak adlandırılır (Şekil 5.5).



Şekil 5.5. Galyum arsenid için eksiton soğurması (Sturge, 1962)

Herhangi iki parçacıklı sistemde eksiton hareketi; kütle merkezi hareketi ve göreceli hareket olarak ikiye ayrılır. Eksitonun kütle merkezi hareketi

$$E = \frac{\hbar^2}{2M} K^2 \tag{5.21}$$

şeklinde kinetik enerjisine sahiptir ve burada $M = m_e + m_h$ şeklinde toplam kütledir ve $\hbar$ K kütle momentumunun merkezidir.

$$K = k_e + k_h \tag{5.22}$$

şeklinde olup elektron-deşik çifti dalga vektörlerinin lineer kombinasyonudur (Grundmann, 2010).

Eksitonu oluşturan elektron ve deşiğin hareketi, hidrojen atomundaki elektron ve protonunkine benzerdir. Bu eksitonların hareketi yasak enerji aralığında eksiton seviyelerini oluşturur (Şekil 5.6). Bu seviyeler, iletim bandından eksiton bağlanma enerjisi (E_x) ile ayrılırlar ve E_x;

$$E_x^{\,n} = -\frac{m_r^*}{m_0}\frac{1}{\varepsilon_r^{\,2}}\frac{m_0 e^4}{2(4\pi\varepsilon_0\hbar)^2}\frac{1}{n^2} \tag{5.23}$$

denklemi ile hesaplanır. Burada m_r^* indirgenmiş etkin kütleyi gösterir $m_r^{*-1} = m_e^{*-1} + m_h^{*-1}$'ye eşittir. Üçüncü terim ise atomik Rydberg enerjisidir (13.6 eV). Eksiton bağlanma enerjisi $E_X^b = -E_X^1$, $\frac{m^*}{m_0}\frac{1}{\varepsilon_r^{\,2}} = 10^{-3}$ ile orantılıdır (Grundmann, 2010).

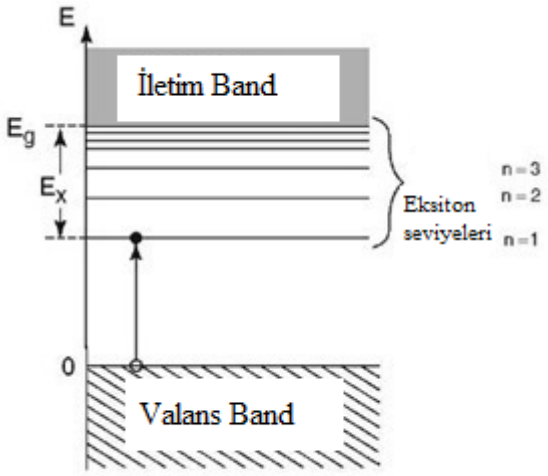
Eksitonun yarıçapı

$$r_x^{\,n} = n^2\frac{m_0}{m_r^*}\varepsilon_r\alpha_B \tag{5.24}$$

ile verilmektedir, burada α_B=0.053 nm hidrojen Bohr yarıçapını gösterir. Eksitonun Bohr yarıçapı $\alpha_X = r_X^1$ e eşittir (GaAs için 14.6 nm). Eksiton kristal boyunca K-vektörlü kütle merkezli hareket eder. Eksitonun sebep olduğu toplam enerji

$$E = E_g - E_x^{\,n} + \frac{\hbar^2}{2M}K^2 \tag{5.25}$$

şeklindedir (Grundmann, 2010).

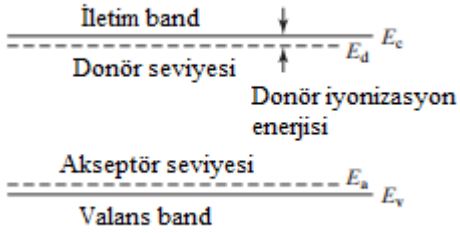


Şekil 5.6. Yarıiletkenlerde eksiton enerji seviyeleri (Anonymous, 2016)

5.5. Safsızlık Soğurması

Yabancı, safsızlık atomları içeren yarıiletkenlere katkılı yarıiletkenler denir ve bu atomlar malzemenin kristal yapısını değiştirirler. Bu safsızlıklar yariletkenin büyütme esnasında kontrol edilemediğinden meydana gelebilir veya yarıiletkene serbest taşıyıcılar sağlamak amacıyla dışarıdan eklenebilir (Zeghbroeck, 2017).

Yarıiletkenlerin enerji band modelinde iletim bandı ve valans bandı dışında donör enerji seviyesi E_d ve akseptör enerji seviyesi E_a bulunmaktadır (Şekil 5.7). Yarıiletken malzemedeki bu safsızlık atomlarının (donör ve akseptör) sebep olduğu enerjiye iyonlaşma enerjisi denir. Donör ve akseptör iyonlaşma enerjileri iletim bandı ve valans banda çok yakın seviyelerdir. Donör seviyedeki bir elektron, iyonlaşarak iletim bandına geçer ve iletim bandı ile donör seviyesi arasında oluşan enerjiye (E_c-E_d), donör iyonlaşma enerjisi adı verilir. Benzer şekilde akseptör seviyesindeki akseptör atomu, valans banddan elektron alır. Bu iki seviye arasında oluşan farka (E_a-E_v), akseptör iyonlaşma enerjisi denir. İyonize olmuş donörler yarıiletkende serbest elektron sağlarlar ve n- tipi yarıiletken olarak adlandırılırlar, iyonize olmuş akseptörler ise serbest deşik sağlarlar ve p-tipi yarıiletken olarak adlandırılırlar. Bor katkılı Si için valans banddan akseptör seviyesine geçiş ile gerçekleşen safsızlık soğurması şekil 5.8 de gösterilmektedir. Ayrıca şekil 5.9 da safsızlık soğurması için olası geçişler temsil edilmektedir.



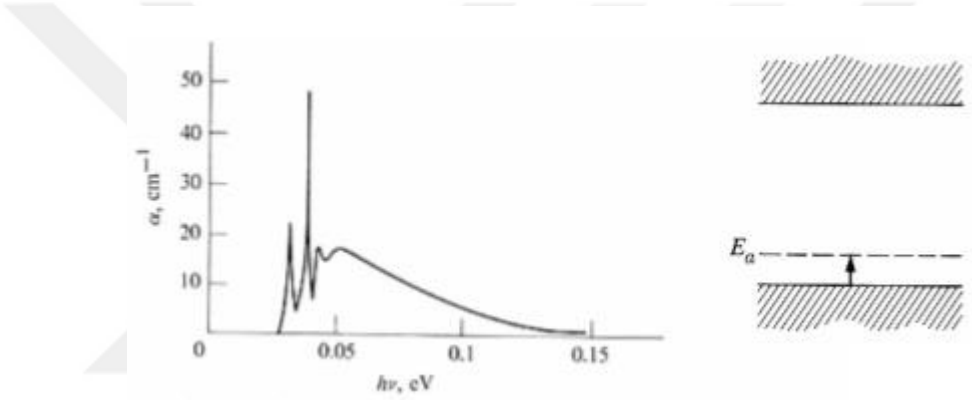
Şekil 5.7. Donör ve akseptör enerji seviyeleri

Sığ safsızlıklar, iyonize olmak için küçük enerji; genellikle ısı enerjisi civarında veya daha az enerji gerektiren safsızlıklardır. Derin safsızlıklar, ısı enerjisinden daha fazla enerji gerektiren ve iyonize olması pek mümkün olmayan safsızlıklardır, aynı zamanda tuzak olarak da adlandırılabilirler. Bu tür safsızlıklarda elektron ve deşik

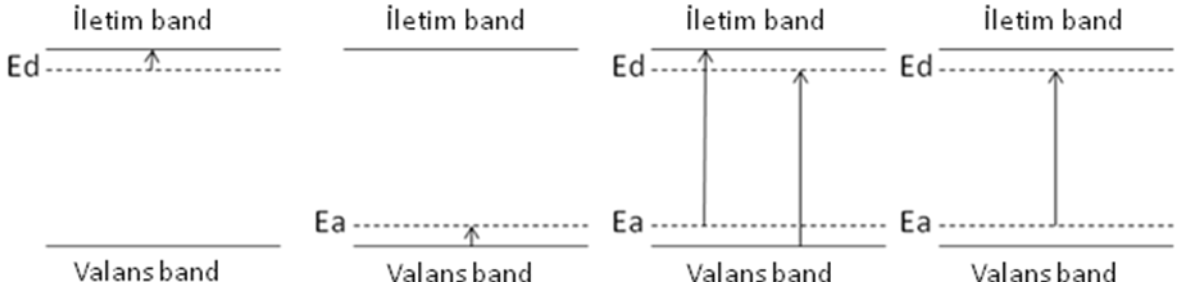
yeniden birleşmeye uğrayabilir ve birbirlerini yok edebilirler. Sığ safsızlıkların oluşturduğu yük taşıyıcılar için iyonlaşma enerjisi,

$$E_n = \frac{m^*}{m_0}\frac{1}{\varepsilon_r{}^2}\frac{1}{n^2}x13.6eV \tag{5.26}$$

şeklindedir. İyonizasyon enerjisi, donörler için iletim band kenarında, akseptörler için, valans band kenarındadır. Işıkla en yakın band kenarına uyarılabilirler. Bu tip soğurma genellikle uzak kızılötesi bölgededir ve fotodedektörler için bu dalgaboyunda kullanılır (Grundmann, 2010).



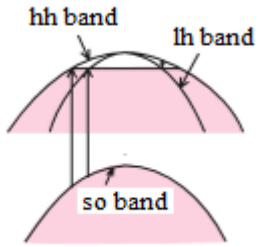
Şekil 5.8. Bor katkılı Si'un soğurma katsayısının foton enerjsine göre (Burstein ve ark., 1956) değişimi



Şekil 5.9. Safsızlık içeren çeşitli soğurma süreçleri

5.6. Serbest Taşıyıcı Soğurması

Optiksel geçişlerde elektronun bulunduğu ilk ve son durum aynı tür bandda ise bu tür geçişlere band içi (intraband) geçişler denir. Serbest taşıyıcı soğurması bu nedenle band içi geçiştir. Deşiklerin valans band arasındaki band içi geçişleri daha çok p-tipi yarıiletkenlerde gözlenir. Valans bandda, ayrık deşik band (split off) - ağır deşik band (heavy hole), ayrık deşik band (split off) - hafif deşik band (light hole) arasında olmak üzere iki çeşit geçiş vardır (Şekil 5.10) (Yu ve Cardona, 2010).



Şekil 5.10. Valans banddaki geçişler (Yu ve Cardona, 2010)

İletim bandında yer alan bir elektron, foton soğurarak daha yüksek enerji seviyesine geçebilir. Serbest elektron genellikle fonon destekli indirekt geçiş yapar. Bir malzemeye zamana bağlı bir elektrik alan uygulanarak yük taşıyıcılar (elektron) ivmelendirilir. İvmelenen bu elektronlar çarpışmaya uğrarlar ve fononlar tarafından saçılarak enerjilerinin bir kısmını kaybederler. Elektronların kaybettiği enerji, saçılan fononlarla örgüye taşınır. Elektronların bu enerjilerindeki azalma durulma anında olur. Durulma anında enerji τ durulma zamanı (iki çarpışma arası geçen süre) ile durulur. Böylece enerji elektromanyetik dalgadan soğurulur ve dağılır.

Kompleks iletkenlik

$$\sigma = \sigma_r + i\sigma_i = \frac{ne^2\tau}{m^*}\left(\frac{1}{1+\omega^2\tau^2} + i\frac{\omega r}{1+\omega^2\tau^2}\right) \tag{5.27}$$

şeklinde verilir. n taşıyıcı yoğunluğu, ω frekans, τ durulma zamanı, m^* etkin kütledir. Elektrik alan için dalga denklemi

$$\nabla^2 E = \varepsilon\mu_0 E + \sigma\mu_0 E \tag{5.28}$$

şeklindedir. Bir düzlem dalga exp[i(kr−ωt)] ile orantılıdır. Dalga vektörü,

$$k = \frac{\omega}{c}\left(\varepsilon_r + i\frac{\sigma^*}{\varepsilon_0\omega}\right)^{1/2} \tag{5.29}$$

eşitliğine uyar. Burada $c = (\varepsilon_0\mu_0)^{-1/2}$ vakumda ışığın hızı, ε_r ise dielektrik sabitidir (Grundmann, 2010).

Serbest taşıyıcılardan dielektrik fonksiyonu tensörü

$$\varepsilon = \frac{i}{\varepsilon_0\omega}\sigma^* \tag{5.30}$$

şeklindedir. Kompleks kırılma indisi

$$n^* = n_r + i\kappa = \left(\varepsilon_r + i\frac{\sigma^*}{\varepsilon_0\omega}\right)^{1/2} \tag{5.31}$$

denklemi ile yazılır. Yukarıdaki denklemin karesini alırsak,

$$\begin{aligned} n_r^{\,2} - \kappa^2 &= \varepsilon_r + i\frac{\sigma_i}{\varepsilon_0\omega} = \varepsilon_r - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m^*}\frac{\tau^2}{1+\omega^2\tau^2} \\ 2n_r\kappa &= \frac{\sigma_r}{\varepsilon_0\omega} = \frac{ne^2}{\varepsilon_0\omega m^*}\frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2} \end{aligned} \tag{5.32}$$

elde edilir.

Düzlem dalganın soğurma katsayısı,

$$\alpha = 2\frac{\omega}{c}\kappa \tag{5.33}$$

şeklinde ifade edilir. Daha yüksek frekanslar olması durumunda ωτ>>1, soğurma

$$\alpha = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 c n_r m^* \tau} \frac{1}{\omega^2} \tag{5.34}$$

eşitliğine uyar (Grundmann, 2010).

Soğurma, artan frekansla azalır. Bu katkılama veya termal uyarma nedeniyle taşıyıcılar var olduğu zaman yarıiletkenler için özellikle orta ve uzak kızılötesi bölgelerde önemlidir. Kırılma indisi ωτ>>1 için

$$n_r^2 = \varepsilon_r - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m^* \omega^2} + \kappa^2 = \varepsilon_r \left[1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2\right] + \frac{\varepsilon_r^2}{4n_r^2}\left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^4 \frac{1}{\omega^2\tau^2} \approx \varepsilon_r \left[1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2\right] \tag{5.35}$$

ile verilir ve burada

$$\omega_p = \left(\frac{ne^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 m^*}\right)^{1/2} \tag{5.36}$$

plazma frekansıdır. Bu yaklaşım küçük soğurmalar için ve $(\omega\tau)^{-2}$ ihmal edilebildiği zaman geçerlidir. Elektromanyetik dalgalar işin içine girdiği zaman ve ωτ>>1 için

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r \left[1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2\right] = \frac{c^2 k^2}{\omega^2} \tag{5.37}$$

gerçekleştirilmelidir. Serbest taşıyıcıların varlığında dispersiyon ilişkisi,

$$\omega^2 = \omega_p^2 + \frac{c^2 k^2}{\varepsilon_r^2} \text{ dır.} \tag{5.38}$$

$\omega>\omega_p$, $\varepsilon>0$ için dalgalar yayılabilir. $\omega<\omega_p$ için dielektrik sabiti negatiftir ($\varepsilon<0$). Böyle frekanslar için dalgalar eksponansiyel olarak sönümlüdürler ve bir tabakaya nüfuz edemezler. Bu etki bir plazmon dalga kılavuzunda kullanılabilir. GaAs için taşıyıcı yoğunluğu üzerinde beklenen plazmon dalgaboyu bağlılığı $\lambda p \propto n^{-1/2}$ ile

orantılıdır. Yarıiletkenler için plazmon frekansı orta veya uzak kızılötesi spektral bölgededir (Grundmann, 2010).

6. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

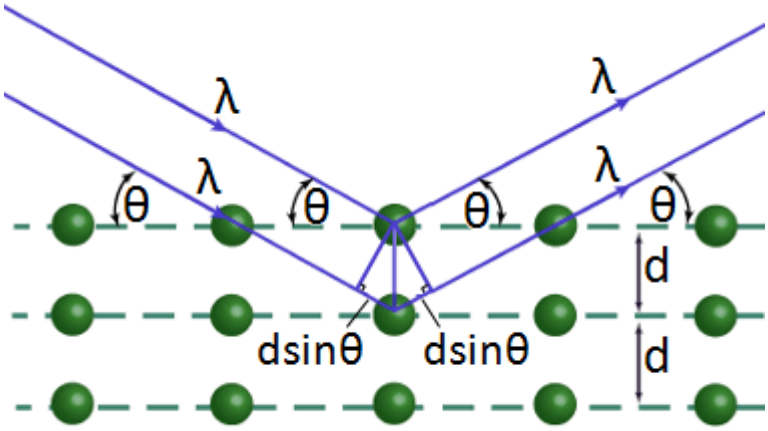
6.1. X-Işını Kırınımı (XRD)

X-ışınları yaklaşık 100 eV'dan 10 MeV'e kadar enerji aralığındaki elektromanyetik dalgalardır. Gama ışınından sadece dalgaboyu ve enerji bakımından farklıdır. 10-10^{-3} nm aralığında olan gözle görülmeyen x-ışınlarına röntgen ışınları da denir (Waseda ve ark., 2011)

Bir malzemeyi oluşturan atom ve moleküller düzenli bir şekilde dizilmişse bu tür malzemelerin yapısına kristal yapı denir. 1912 yılında ilk kez Max von Laue tarafından x-ışınları kırınımı (XRD), kristal yapıyı incelemek için kullanılmıştır. X-ışınlarının dalgaboyları, kristaldeki atomlar arasındaki mesafe olan yaklaşık 0.5-2.5 Å olduğu için kristal yapı tayininde x-ışını kırınımı tekniği yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 6.1 de görüldüğü gibi kristal yüzeyi üzerine x-ışınları gönderildiğinde, ışınlar yüzeyden küçük geliş açıları ile tam yansıma yaparlar ve kristal içerisindeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılmaya uğrarlar. Bu saçılımlara kırınım adı verilir ve çok sayıdaki atomların saçılmasından meydana gelir. X-ışınının kristal yapıdaki kırınımı W. L. Bragg tarafından aşağıdaki matematiksel ifade ile açıklanır ve buna Bragg yasası adı verilir (Ekici, 2017).

$$n\lambda=2d\sin\theta \qquad (6.1)$$

Bu denklemdeki n; kırınım mertebesini gösteren tam sayı (n=1.2.3…), λ; x-ışınının dalgaboyu, d; düzlemler arasındaki uzaklık, θ; gelen x-ışını ve kristal düzlemi arasındaki kırınım açısıdır. Farklı düzlemlerden saçılan iki x-ışını arasındaki optik yol farkı, dalgaboyunun tam katlarına eşit olduğunda yapıcı girişim oluşur. Yapıcı girişimde saçılan x-ışınları aynı fazda olup birbirlerini kuvvetlendirirler.



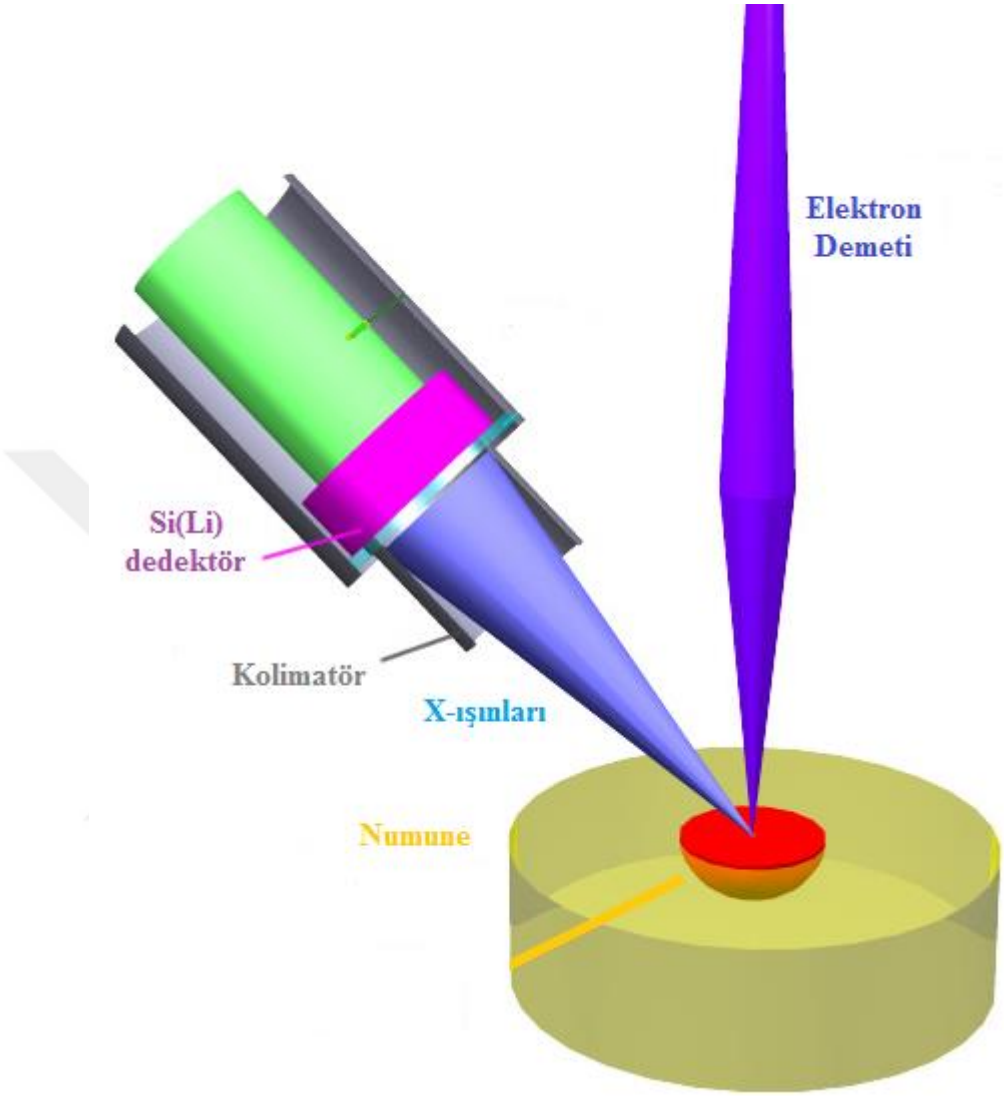
Şekil 6.1. Bragg kanunun şematik gösterimi (Anonymous, 2017b)

X-ışınları kırınımı (XRD), her bir kristalin fazının x-ışınlarını bir düzen içerisinde kırması olayıdır. XRD tekniği ile kristal yapı tayininde bulunurken incelenen numune zarar görmez ve az miktardaki numunelerin analizi bile yapılabilir. XRD tekniği ile kristal yapısı, kristalin mükemmelliği veya faz saflığı, kristal doğrultuları ve kristal örgü sabitleri belirlenebilir (Arslan, 2017).

6.2. Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi (EDS)

Enerji dağıtıcı x-ışını spektroskopisi (EDS), odaklanmış elektron demeti ile katı bir numunenin bombardımanı sonucu numunedeki elementlerden yayılan x-ışınları ile malzemenin kimyasal analizlerini elde etmeye yarayan bir tekniktir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazındaki EDS modülü ile elementel analiz yapılabilir. EDS dedektörü, bir enerji spektrumunda (keV) farklı elementlerin karakteristik x-ışınlarını ayırt etmek için kullanılır. EDS sistemi ile spesifik elementlerin miktarları belirlenebilir (Goodge, 2017).

EDS sistemi x-ışını dedektörü, sıvı nitrojen ve enerji spektrumunu analiz etmek için yazılım programından oluşur (Şekil 6.2). Dedektör numune haznesine yerleştirilir ve dedektörün çözünürlüğü için sıvı nitrojen ile soğutulur. En yaygın dedektörler düşük voltajlarda çalışan Si(Li) kristallerinden yapılır. EDS dedektörü gelen x-ışınlarının enerjisini soğuran bir kristal içerir (Goodge, 2017).

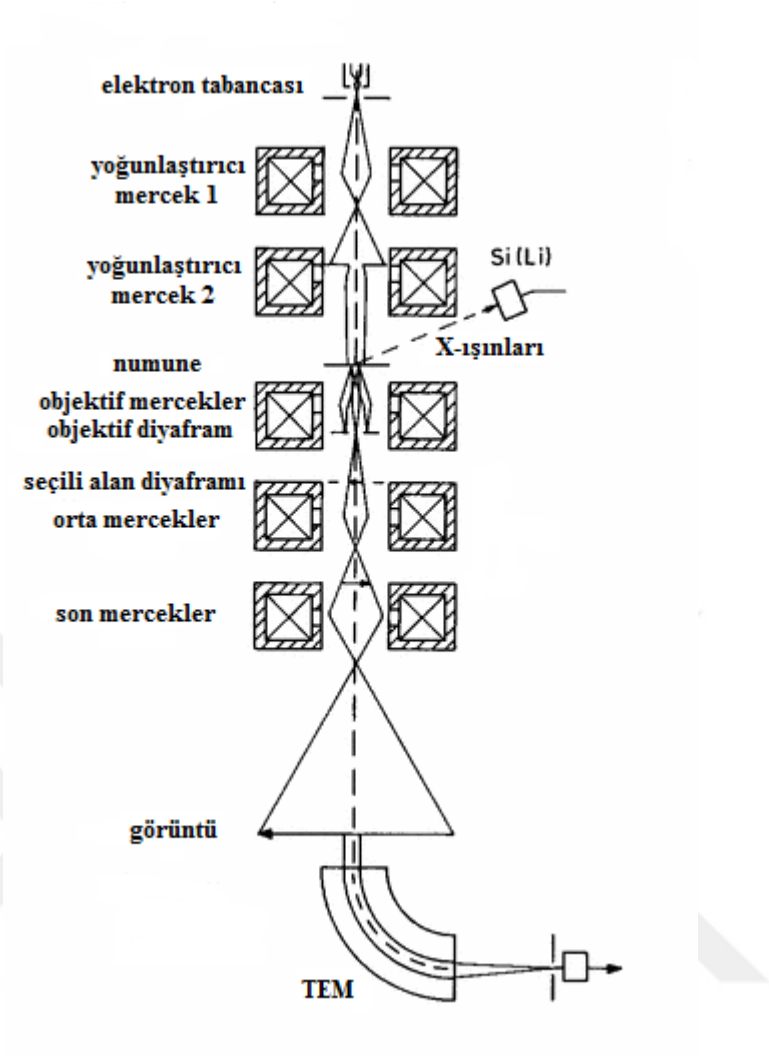


Şekil 6.2. Enerji dağıtıcı x-ışını spektroskopisi (Anonymous, 2014)

6.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobunda nanometre mertebesinde küçük bir numuneden yüksek enerjiye sahip elektronlar geçirilerek cismin görüntüsünün alınması sağlanır. Şekil 6.3 de gösterildiği gibi elektronlar ile numunelerin birbirleriyle etkileşmesi sonucunda görüntü büyütülür ve florasan bir ekran üzerine düşürülür. TEM ile malzemenin yapısal ve morfolojik özellikleri incelenebilmektedir (Anonim, 2017).

Bu teknoloji ilk olarak 1931 yılında Alman bilim adamı Max Knoll ve Ernst Ruska tarafından geliştirilmiştir. Yıllar içinde sürekli geliştirilerek günümüzde yaygın bir teknik haline gelmiştir ve bilim ve mühendislik alanında kullanılarak mikro ve nanoparçacıkları incelemektedir. TEM'de bir ışık mikroskobundan daha ayrıntılı görüntüler görülür çünkü elektronun dalgaboyu fotonun dalgaboyundan daha küçüktür. Bu aynı zamanda taramalı elektron mikroskobuna (SEM) göre daha yüksek çözünürlükte görüntülerin elde edilmesini sağlar. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) malzemenin sadece morfolojisi hakkında bilgi sağlarken TEM, malzemenin yapısı, kristalizasyonu ve morfolojisi hakkında bilgi verir. Ancak bu tekniğin dezavantajı malzemenin elektron geçirgenlik özelliği olan çok ince bir numune şeklinde hazırlanması zorunluluğudur. Bu da numunenin hazırlanmasının uzun süre aldığı anlamına gelir (Fields, 2017).



Şekil 6.3. Geçirimli elektron mikroskobunun şematik gösterimi (Reimer ve Kohl, 2008)

Geçirimli elektron mikroskobunda, bir elektron tabancasından elektron demeti gönderilir. Bu tabanca elektromanyetik bobinler kullanarak elektronları yüksek voltajlarda (birkaç milyon volt) aşırı yüksek hızlara ivmelendirir. Elektron demeti, yoğunlaştırıcı bir mercek tarafından ince ve küçük bir demet haline getirilir. Bu yoğunlaştırıcı merceğin aralığı yüksek açılı, çözünürlüğü düşüren elektronları elimine eder. Diğer yoğunlaştırıcı mercek ise, elektron demetini incelenecek malzemenin belli bir kısmı üzerine odaklar. Malzemeden geçen elektron demeti diğer mercekler yardımıyla büyütülür. TEM tarafından üretilmiş mikrograf olarak adlandırılan görüntü, floresan bir ekran üzerinde görülür. CCD kamera ile görüntü görülebilir. TEM teknolojisi medikal araştırmalardan malzeme bilimine atomik boyutta incelemeler yapılan çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Fields, 2017).

Seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED), numuneden saçılmış elektron demetinden kaynaklanan kırınım desenini elde etmek için kullanılan bir TEM tekniğidir. Bragg kanununa uyarak elektronlar numuneden esnek bir şekilde saçılır. Bu sayede kırınım noktaları belirlenebilir, numunedeki fazlar tanımlanabilir ve yapıları incelenebilir. Genel olarak SAED tarafından numunenin seçilmiş alan boyutu aralığı 0.5-1 μm'dir. Bu nedenle malzemenin mikroyapıları iyi seçilmiş ve test edilmiş olmalıdır. SAED deseninden malzeme hakkında kristal yapısı, birim hücre parametresi, kristalin uzay grubu gibi yapısal bilgiler elde edilebilir. SAED analizi TEM ile en çok gerçekleştirilen deneylerden biridir. Hemen hemen bütün paralel elektron demet kaynaklı TEM cihazları, SAED analizlerini gerçekleştirebilecek yeterliliktedir. TEM cihazında ara görüntünün oluştuğu düzlemin üzerine SAED apertürü yerleştirilerek kırınım deseni gözlenebilmektedir (Anonymous, 2017a).

6.4. Spektroskopik Ölçümler

Spektrofotometre, morötesi bölge ile kızılötesi bölge arası dalgaboyuna karşı absorbans, transmitans ve reflektans ölçümleri almaya yarayan bir analiz yöntemidir. Tezde optik analizler için Jasco Model V-670 UV/VIS/NIR Spektrofotometre kullanılmıştır. Bu spektrofotometre 190-2700 nm geniş dalgaboyu aralığındaki elektromagnetik dalganın madde ile etkileşmesini incelemektedir. Cihazda, ışık kaynağı olarak morötesi bölge (UV) için (187-350 nm) bir döteryum lamba, görünür bölge/yakın kırmızıötesi bölge (VIS/NIR) için (330-2700 nm) bir halojen lamba bulunmaktadır. Cihazda, ışık kaynağından çıkan ışık, monokromatördeki kırınım ağı ile tek dalgaboylu hale gelir ve bir sektör (ayırıcı) aynaya gönderilir. Bu ışık demeti sektör ayna ile iki bölüme ayrılır ve biri referans numuneye diğeri ölçülecek numuneye gönderilir. Numune ve referanstan çıkan ışık, fotoçoğaltıcı tüp ve PbS fotoiletken pilden oluşan bir detektörde algılanarak malzemenin optik uyarıma verdiği tepki ölçülür. Transmitans ve reflektans ölçümlerinde farklı modüller kullanılır.

Spektrometrede transmitans ölçümü yaparken referans bölmesine kaplanmamış cam konulup, aletin kalibrasyonu yapıldıktan sonra numune bölmesine hazırlanan ince filmler konularak, dalgaboyu aralığı, data aralıkları gibi parametreler ayarlandıktan sonra transmitans ölçümü gerçekleştirilir.

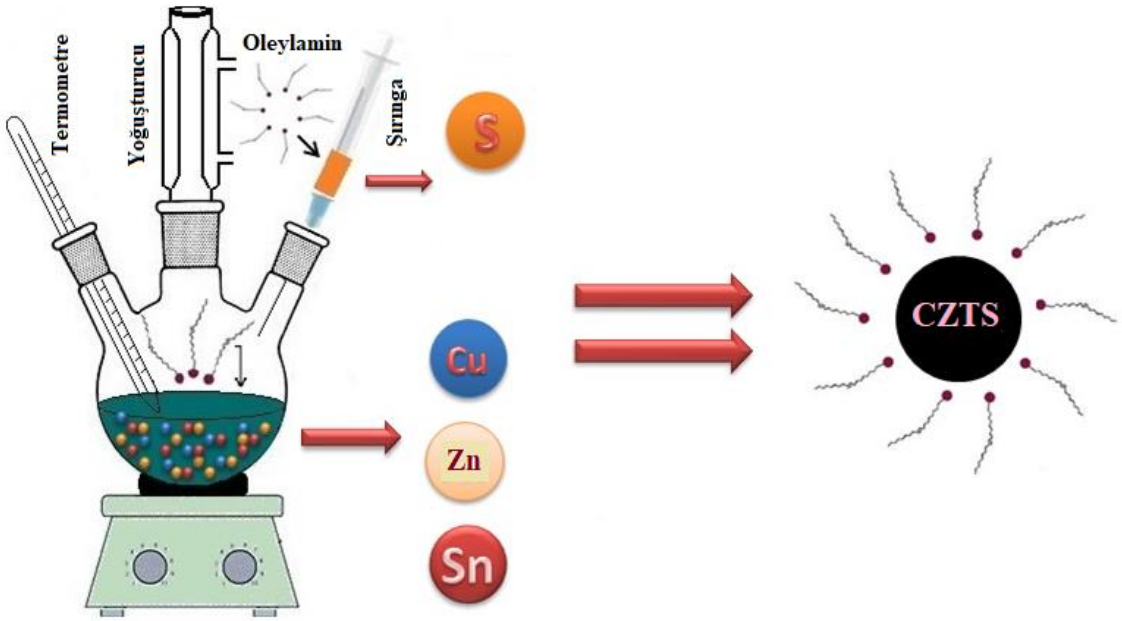
Reflektans ölçerken ise spektrofotometrenin transmitans ölçümünde kullanılan modülü çıkartılarak yerine yansıma modülü (JASCO, Model ISN-723, 60 mm dia.

Integrating sphere, UV-Vis-NIR) takılır ve cihazın kalibrasyonu yapılır. Reflektans ölçerken numune bölmesine, kaplanan ince filmler yerleştirilerek transmitans ölçümündeki gibi parametreler ayarlandıktan sonra istenilen dalgaboyu aralığında ölçüm gerçekleştirilir.

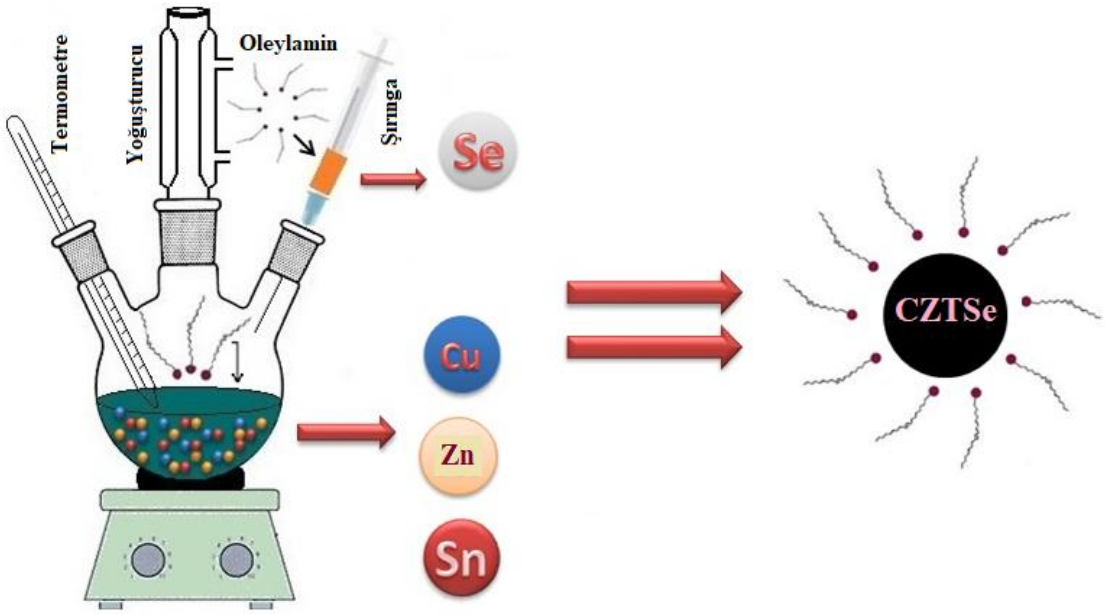
7. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez çalışmasında sunulan Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ve $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) malzemelerinin sentezinde kullanılan bakır (II) asetat ($Cu(CO_2CH_3)_2$), çinko asetat ($(CH_3CO_2)_2Zn$), kükürt tozu, etanol Sigma-Aldrich firmasından satın alındı. Kalay (II) asetat ($Sn(OOCCH_3)_2$) ise Alfa Aesar, Oleylamin - %80–90 (OLA) Across Organic, Toluen ve 2-propanol VWR firmasından satın alındı.

Tetragonal CZTS ve CZTSe nanokristallerin sentezi hot-injection yöntemiyle gerçekleştirildi (Şekil 7.1, Şekil 7.2). Bu sentezde metal tuzu ve oleylamin prekürsörleri sırasıyla başlangıç malzemesi ve örtücü ajan olarak kullanıldı (Riha ve ark., 2009; Shavel ve ark., 2010; Kus ve ark., 2015). 1 mmol $Cu(CO_2CH_3)_2$, 0,5 mmol ($(CH_3CO_2)_2Zn$), 0,5 mmol $Sn(OOCCH_3)_2$ ve 20 mL OLA, N_2 akışı altında 280 ^oC'ye ısıtıldı. Renkler maviden kırmızımsı kahverengiye değişince, oleylamindeki sülfür çözeltisi yukarıdaki çözeltiye eklendi. CZTSe nanokristal sentezi için ise sülfür yerine selenyum çözeltisi eklendi. Daha sonra sıcaklık 280 ^oC'ye artırılarak 30 dakika boyunca sabit tutuldu. Oda sıcaklığında soğumaya bırakıldıktan sonra bütün bileşikler katıldı ve santrifüjlendi. Son ürün etanolle yıkandı ve 70 ^oC de kurutuldu.



Şekil 7.1. CZTS nanokristallerin hot-injection yöntemi ile sentezi



Şekil 7.2. CZTSe nanokristallerin hot-injection yöntemi ile sentezi

CZTS ve CZTSe nanoparçacıkların yapısal özelliklerini incelemek amacıyla XRD, SAED, TEM analizleri yapıldı. X-ışını kırınımı (XRD) analizi Cu-Kα radyasyonlu (λ = 0.15,406 Â) bir Bruker (D8 Advance) üzerinde elde edildi. Elementlerin atomik yüzde analizi için Zeiss Evo model taramalı elektron mikroskop kullanıldı. Numunelerin mikroskobik görüntüleri ve seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) desenleri, geçirimli elektron mikroskobu (TEM, JEOL JEM-2100) ile kaydedildi.

İnce film yapımında alttabaka olarak cam kullanıldı. Camlar ultrasonik temizleme ile sırasıyla aseton, etanol ve saf su ile kimyasal olarak temizlendi. Otuz dakika ozonla (UV-Ozone cleaner) temizlendikten sonra camlarda toz ve su lekesi kalmaması için son olarak azot gazı ile kurutuldu.

Camların temiziği tamamlandıktan sonra hazırlanan CZTS ve CZTSe nanokristal bileşik yarıiletkenler spin kaplama metoduyla bir cam üzerine kaplanarak ince film oluşturuldu. Spin kaplama 1500 rpm 60 s spin hızında gerçekleştirildi. CZTS/CZTSe nanokristal ince filmlerin kalınlığı Veeco Dektak 150 model profilometre kullanılarak sırasıyla 70 nm ve 85 nm olarak ölçüldü.

Hazırlanan ince filmlerin optik özellikleri Jasco model V-670 UV/VIS/ NIR spektrometre ile analiz edildi. Filmlerin transmitans ve reflektans spektrumları 300-1000 nm dalgaboyu aralığında incelendi. Buradan filmlerin yasak enerji aralığı ve optik parametreleri belirlendi.

8. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

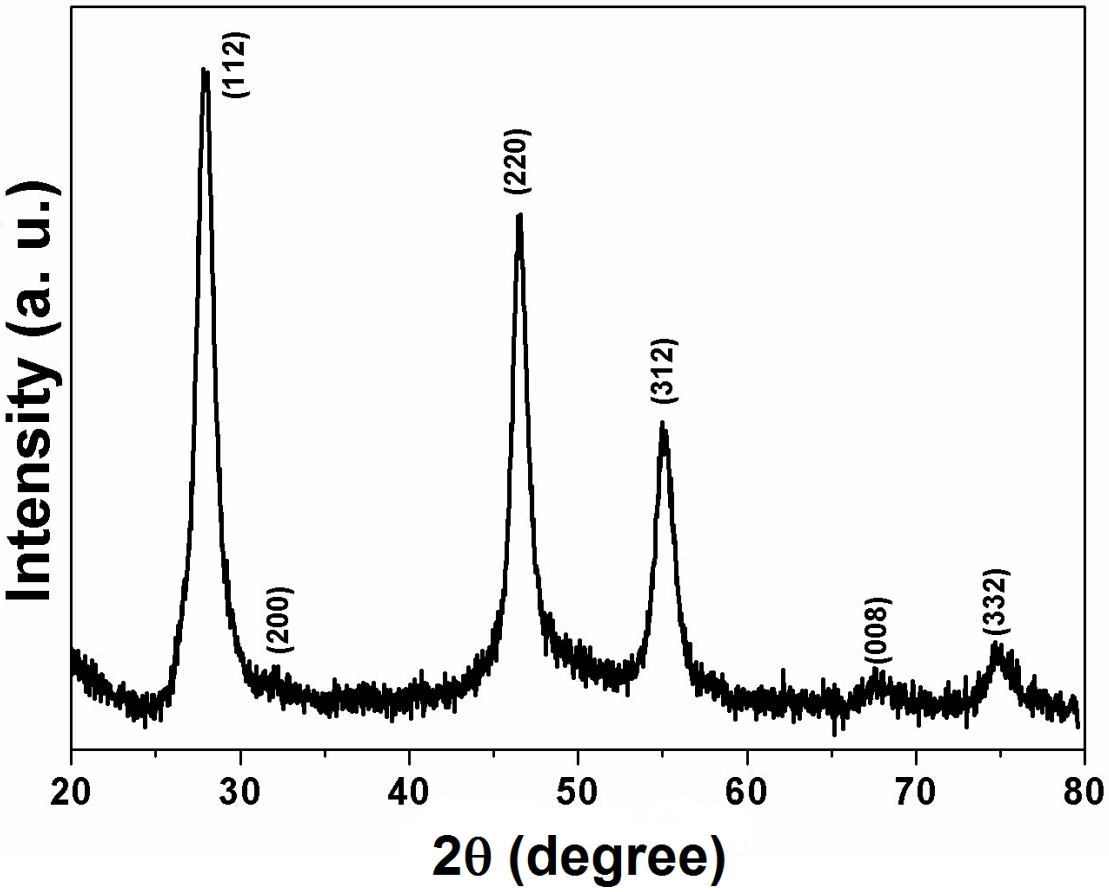
8.1. Yapısal Analiz Sonuçları

Hot injection yöntemiyle sentezlenen Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ve $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) nanokristalleri, x-ışını kırınımı (XRD), enerji dağıtıcı x-ışını spektroskopisi (EDS), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HR-TEM) kullanılarak ayrıntılı bir şekilde karakterize edilmiştir.

8.1.1. XRD sonuçları

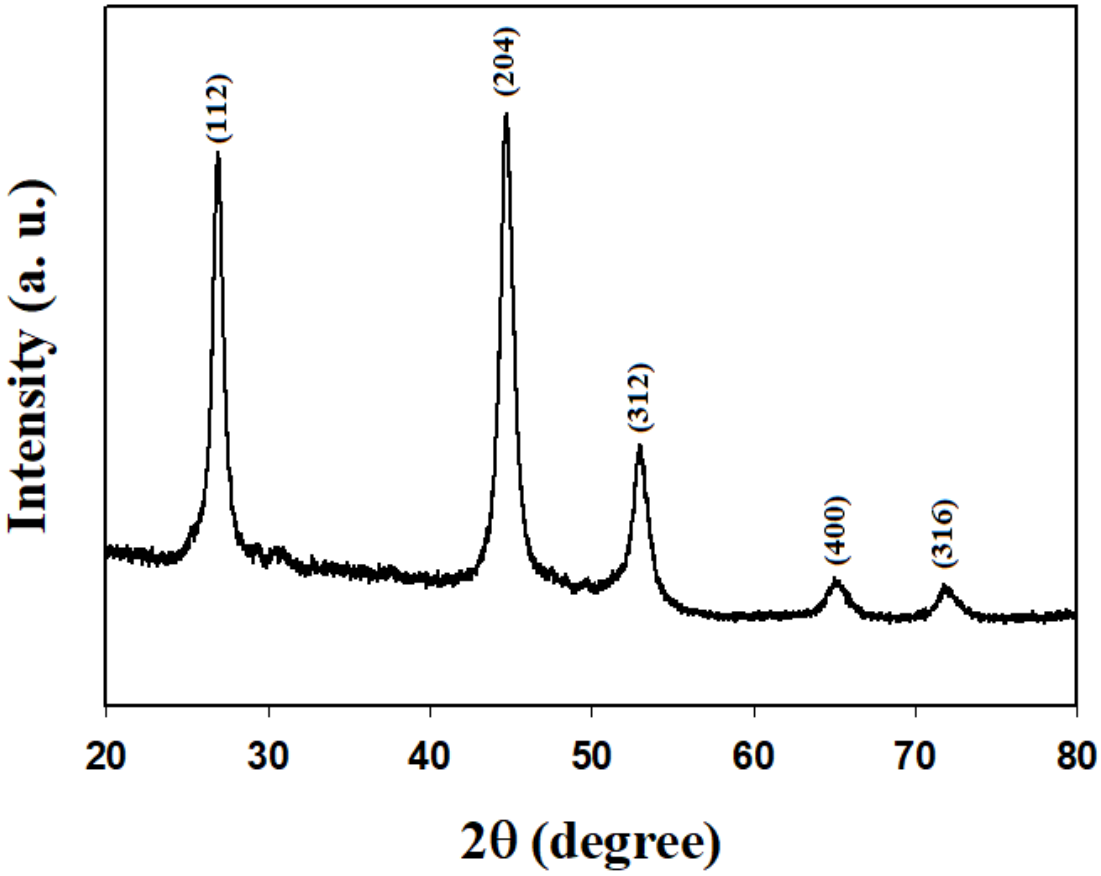
CZTS ve CZTSe nanokristalleri, malzemelerin kristal yapısını daha iyi anlayabilmek için, X-ışını kırınım metodu (XRD) kullanılarak analiz edilmiştir. Kolloidal CZTS ve CZTSe nanokristallerin XRD görüntüleri şekil 8.1'de verilmiştir. CZTS nanokristal için karakteristik pikler XRD görüntülerinde açıkça görülmektedir. XRD pikleri kesterit ve stanit olarak iki temel kristal yapısı göstermektedir. Her iki yapı da tetragonal birim hücre ile tanımlanır. Aynı kristal yapıda olmaları nedeniyle bu yapıları kırınım piklerinden ayırt etmek zordur. Bununla beraber literatürde birçok kez belirtildiği gibi (Guo ve ark., 2009; Ozel ve ark., 2015) kesterit faz, stanit fazdan daha stabildir. Sentezlenen CZTS nanokristallerin XRD şekilleri, 2θ = 28.3°, 46.75°, 55.2°, 67.7° ve 74.9°'de sırasıyla (112), (220), (312), (008) ve (332) düzlemine karşılık gelen üç tanesi şiddetli olan pik vermektedir. Bilindiği gibi XRD pikleri azalan kristal boyutu ile yayvanlaşır (Şekil 8.1.a). Şekil bize CZTS nanokristallerin yayvanlaşan kırınım piklerini gösterir ve bu yayvan pikler CZTS nanokristallerin küçük boyutundan kaynaklanır. Nanokristallerin ortalama parçacık boyutu, 28.3°'deki [1 1 2] kırınım pikinden Debye-Sherrer eşitliği kullanılarak 18 nm olarak hesaplanmıştır ve aynı zamanda yapılan TEM analizleri de bunu doğrulamıştır.

Şekil 8.1.b. ise CZTSe nanokristallerin XRD görüntüsünü vermektedir. Bu görüntüde CZTSe nanokristallere ait karakteristik pikler açıkça gözlenmektedir. Bütün pikler belirgin ve şiddetlidir. Bu da CZTSe nanokristallerin kristalli bir yapıya sahip olduğunu gösterir. Şekil 8.1.b. de görülen pikler ise (112), (204), (312), (400), (316) kristal yönelimlerine denk gelmektedir.



(a)

Şekil 8.1.a) CZTS nanokristallerin XRD desenleri



(b)

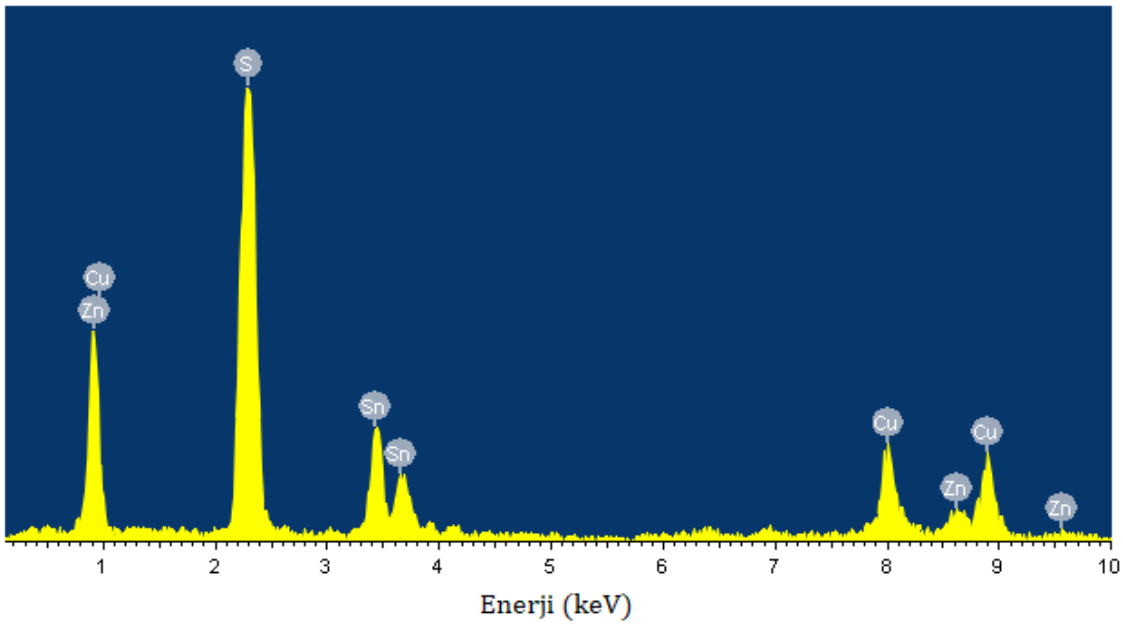
Şekil 8.1.b) CZTSe nanokristallerin XRD desenleri

8.1.2. EDS analizi

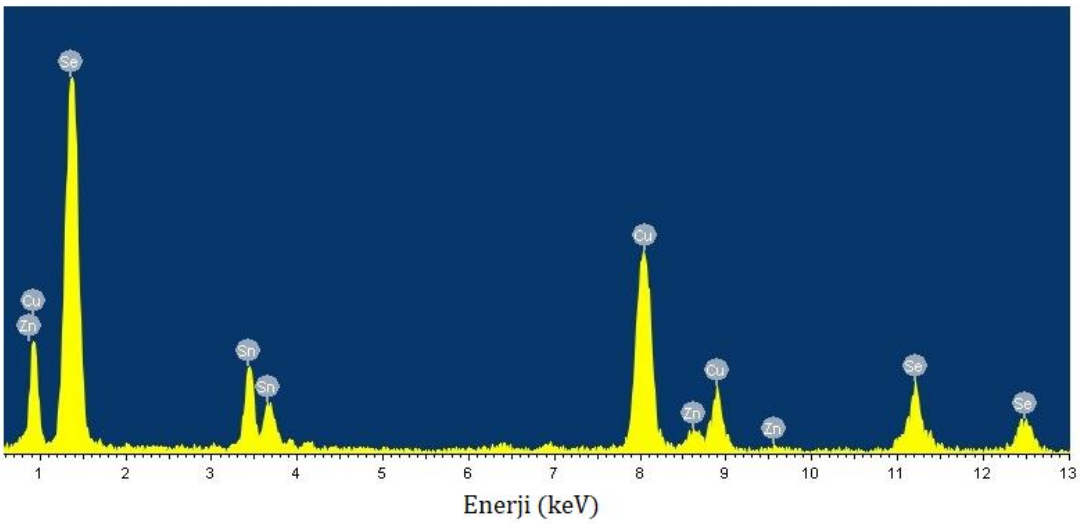
Enerji dağıtıcı x-ışını spektroskopisi (EDS), CZTS ve CZTSe nanokristallerin geniş kapsamlı homojenliğini ve elementel kompozisyonunu incelemek için gerçekleştirilmiştir. CZTS ve CZTSe nanokristallerin EDS spektrumları şekil 8.2'de gösterilmiştir. Şekil 8.2.a'da görüldüğü gibi CZTS nanoparçacıkların elementel oluşum değerleri bakır (Cu), çinko (Zn), kalay (Sn) ve sülfür (S) için sırasıyla 25.17, 12.05, 12,87 ve 49.91'dir ve Çizelge 8.1'de her iki malzeme için de bu değerler verilmiştir. CZTS ince filmin Zn/Sn, Cu/Sn ve Cu/(Zn + Sn) oranları sırasıyla 0.94, 1.96 ve 1.01 değerlerindedir. Literatürde Cu/(Zn + Sn) ve Zn/Sn oranlarının sırasıyla 0.8 ve 1.2 civarında olduğu çalışmalar bulunmaktadır (Guo ve ark., 2010). Bunun dışında Dhakal ve ark. (Dhakal ve ark., 2014), Cu/(Zn + Sn), Zn/Sn ve Cu/ Sn oranlarını sırasıyla 0.79, 1.58 ve 2.03 olarak kaydetmişlerdir. Ayrıca tez çalışmasında elde edilen CZTS ve CZTSe nanokristallerin ortalama elementel oluşum oranı sırasıyla, numunelerin ideal oluşum oranına yakın olan $Cu_2Zn_1Sn_1S_4$ ve $Cu_2Zn_1Sn_1Se_4$ şeklinde bulunmuştur.

Çizelge 8.1. CZTS ve CZTSe nanokristallerin elementel kompozisyonu

Malzeme	**Cu (%)**	**Zn (%)**	**Sn (%)**	**S (%)**	**Se (%)**
CZTS	25.17	12.05	12.87	49.91	0
CZTSe	28.44	12.19	14.28	0	45.09



(a)



(b)

Şekil 8.2. Hazırlanan nanokristallerin EDS spektrumları **a)** CZTS **b)** CZTSe

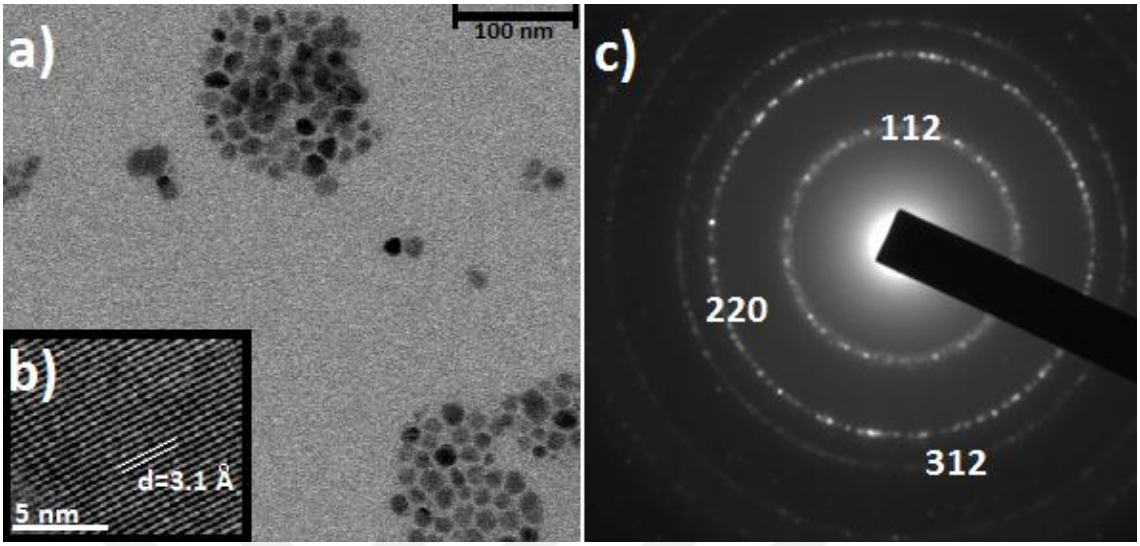
8.1.3. TEM sonuçları

Şekil 8.3, sentezlenen CZTS nanokristallerin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri ve seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) şeklini vermektedir. Şekil 8.3.a'dan kolayca görüldüğü gibi nanokristallerin birçoğu küresel olup ortalama 18 nm'lik boyutlara sahiptir. Nanokristallerin standart sapması 2 nm olarak ölçülmüştür. Kristaliteyi daha iyi kavramak ve üretilen nanofiberlerin yapısını pekiştirmek için yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HR-TEM) analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.3.b). Sentezlenen CZTS nanokristallerin örgü saçakları, iyi kristal yapı elde edildiğini göstermiştir. Bunun dışında, düzlemlerarası mesafe 3.1 Å ölçülmüştür ve kırınım düzlemlerinin indisi (112)'dir.

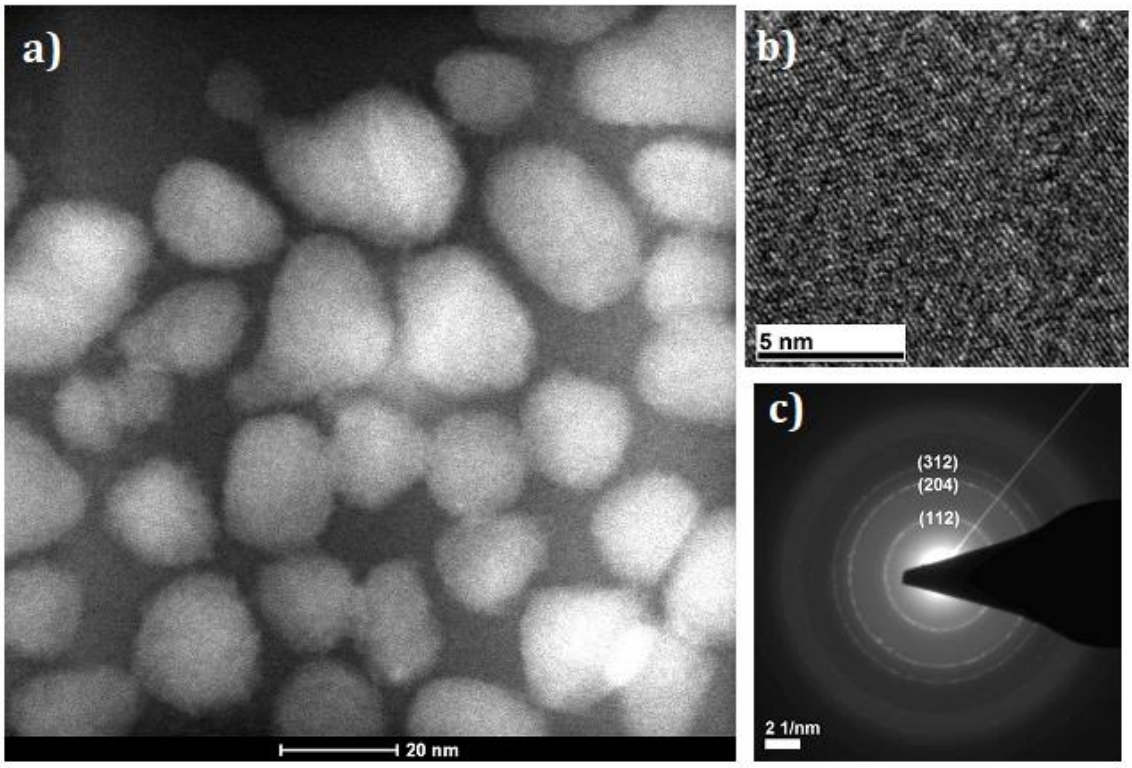
Şekil 8.3.c, CZTS nanokristallerin SAED görüntülerini vermektedir. Tetragonal yapılı polikristal CZTS nanokristallerin (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen üç temel kırınım halkası görülmektedir (Guo ve ark., 2009; Mali ve ark., 2014; Kus ve ark., 2015; Ozel ve ark., 2015). Şekildeki kırınım halkaları kesiklidir ve keskin noktalardan oluşur burdan da nanokristallerin iyi bir kristalleşme gösterdiği anlaşılır. Bu sonuçlar XRD datalarıyla da birbirini tutmaktadır ve iyi bir uyum içindedir.

CZTSe nanokristallere ait TEM ve SAED görüntüleri ise şekil 8.4 de verilmektedir. TEM görüntülerinden, CZTSe nanokristallerin küresel olduğu gözlenmektedir (Şekil 8.4.a). Nanokristallerin parçacık boyutları çok az farklılık gösterse de genelde 15-20 nm arasında değişmektedir. Şekil 8.4.b'de CZTSe nanokristallerine ait HR-TEM görüntüsü görülmektedir. Dikkatli bir şekilde incelendiğinde kristal kafesteki atomların iyi bir şekilde dizildiği ve dolayısıyla CZTSe'nin yüksek kristalin özellikte olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 8.4.c bize CZTSe nanokristallere ait SAED görüntülerini vermektedir. Şekilde görülen (112), (204) ve (312) kırınım halkaları XRD görüntüsüyle uyum içindedir.



Şekil 8.3. CZTS nanokristallerin **a)** TEM **b)** HRTEM **c)** SAED görüntüleri



Şekil 8.4. CZTSe nanokristallerin **a)** TEM **b)** HRTEM **c)** SAED görüntüleri

8.2. Spektroskopik Ölçüm Sonuçları

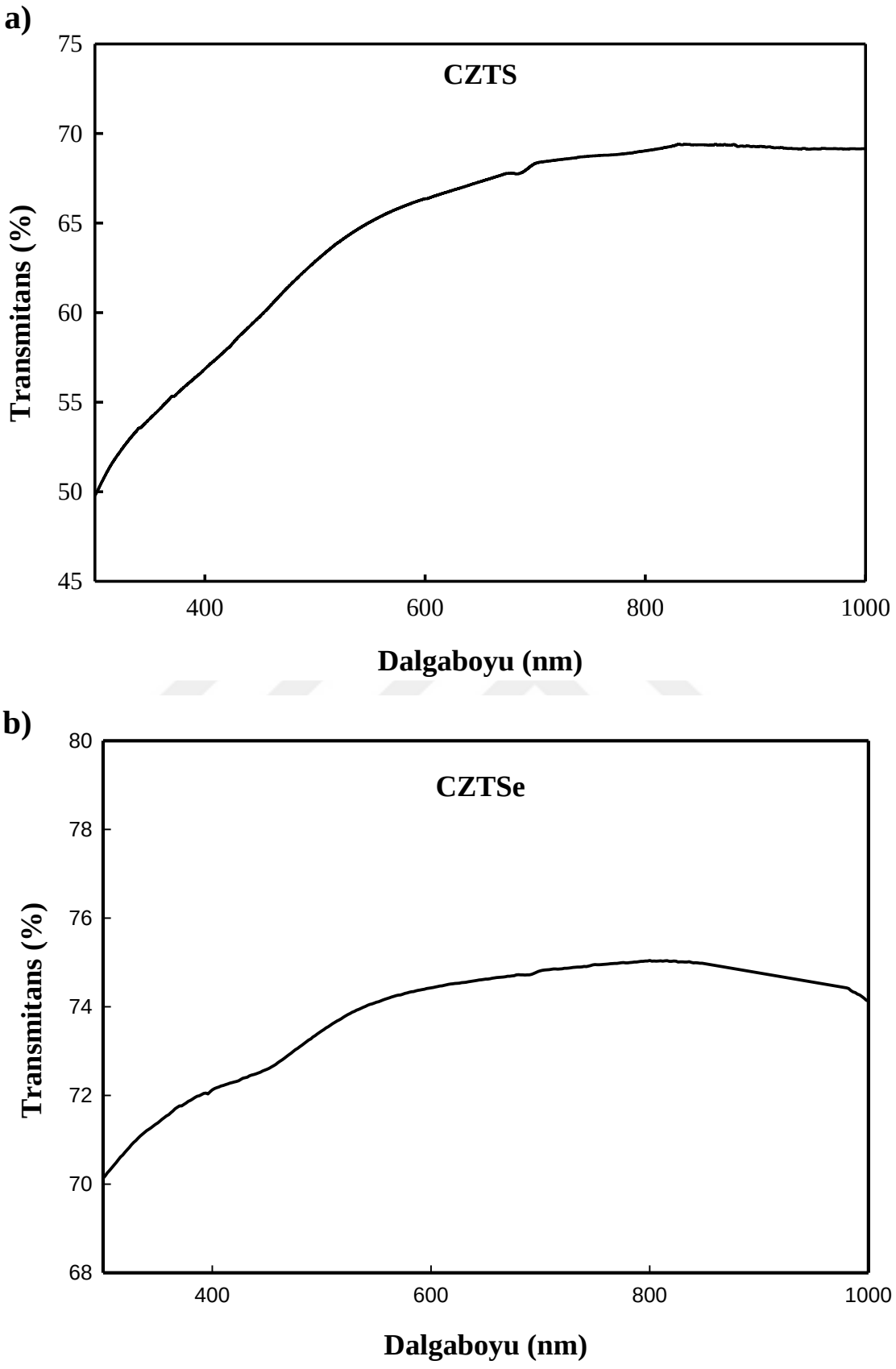
Bu tez çalışmasında optik özelliklerini belirlemek amacıyla CZTS ve CZTSe nanokristal bileşik yarıiletken ince filmlerin transmitans ve reflektans spektrumları incelenmiştir. Spektrometrede transmitans ölçümü yaparken referans bölmesine kaplanmamış cam konulup, aletin kalibrasyonu yapıldıktan sonra numune bölmesine sırasıyla CZTS ve CZTSe ince filmler konularak, dalgaboyu aralığı, data aralıkları gibi parametreler ayarlandıktan sonra transmitans ölçümü gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 2 nm aralıklarla ve 300-1000 nm arası dalgaboyu bölgesinde yapılmıştır.

Reflektans ölçerken ise spektrofotometrenin transmitans ölçümünde kullanılan modülü çıkartılarak yerine yansıma modülü takılmış ve cihazın kalibrasyonu yapılmıştır. Reflektans ölçerken numune bölmesine sırasıyla CZTS ve CZTSe ince filmler yerleştirilerek transmitans ölçümündeki gibi 2 nm adımlarla ve 300 nm den 1000 nm dalgaboyu aralığına kadar ölçüm gerçekleştirilmiştir.

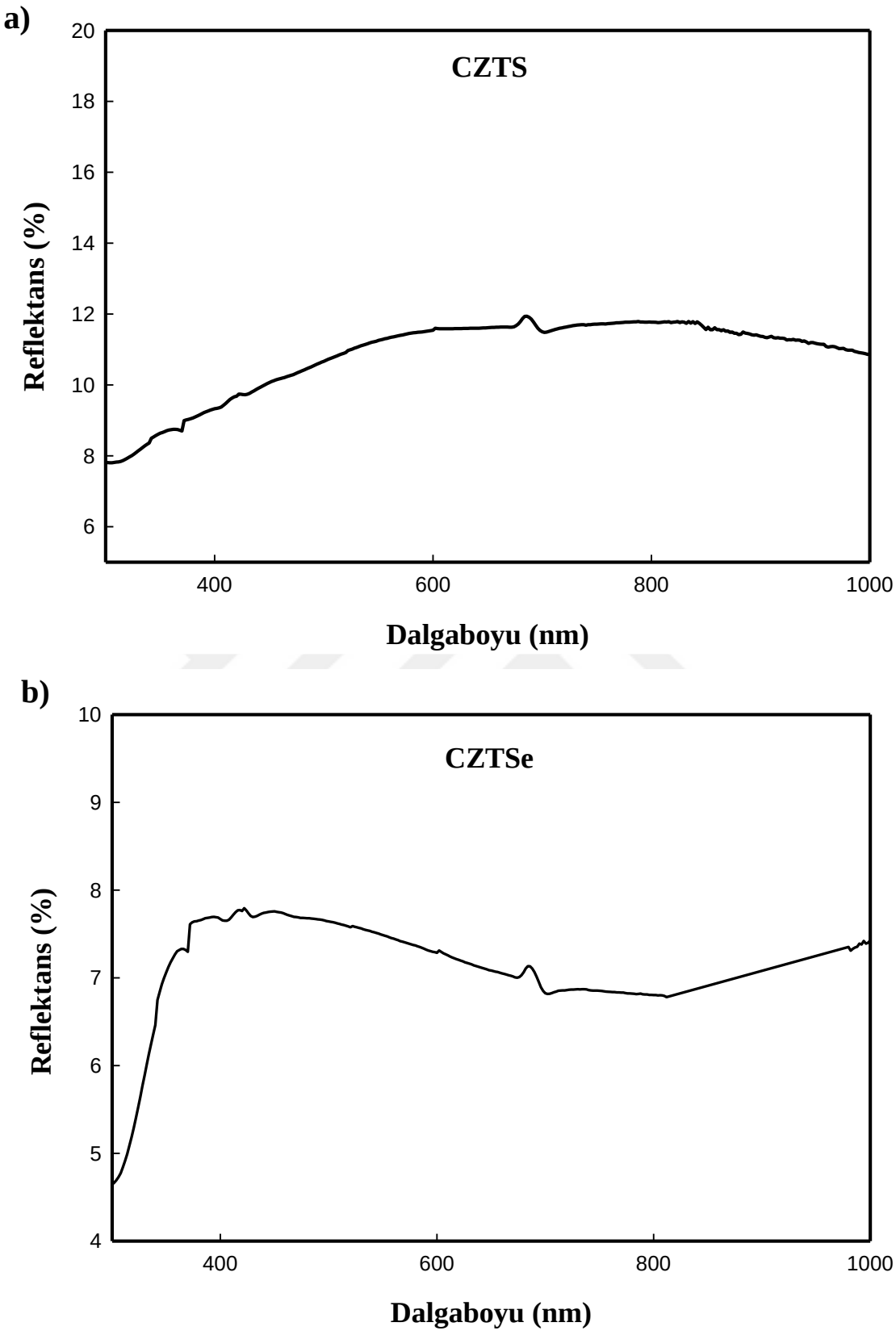
İncelenen CZTS ve CZTSe ince filmlerin kalınlıkları profilometrede ölçülen değerlere göre sırasıyla 70 nm ile 85 nm'dir.

Şekil 8.5'de CZTS ve CZTSe ince filmlerin transmitans ölçümleri verilmiştir. CZTS ince filmin transmitans spektrumlarına bakıldığında transmitans, görünür bölgede % 50-65 arasında değişirken yakın kızılötesi bölgede ise % 65-70 değerleri arasında hemen hemen sabittir. CZTSe filmin ise transmitans değerleri görünür bölgede % 70'den % 75'e kadar artış göstermekte, yakın kızılötesi bölgede ise yaklaşık % 75 değerinde sabit kalmaktadır. Her iki malzeme için de transmitans ölçümleri sonucunda, düşük dalgaboylarında (yüksek enerjilerde) transmitans ve reflektans değerlerinin düşük olduğu gözlenmektedir. Dolayısıyla bu bölgede güçlü bir soğurma olduğu söylenebilir. Geniş bir bölge aralığında ise (yaklaşık 500 nm'den sonra) transmitans ve reflektans değerlerinde belirgin bir değişme görülmemektedir. Görünür bölgeden yakın kızılötesi bölgeye kadar soğurma değerleri nispeten düşüktür. Malzemeler, bu bölgede nispeten yüksek bir geçirgenliğe sahiptir.

Şekil 8.6'da ise malzemelerin reflektans ölçümleri verilmiştir. CZTS ince filmin reflektans ölçümlerine bakıldığında yansıma şiddeti küçük değerlerdedir ve ortalama %7 ile %12 arasında değişiklik göstermektedir. CZTSe filmin reflektans değeri 400 nm'ye kadar % 4.6'dan % 7.7'ye kadar düzgün bir artış göstermekte, 740 nm'ye kadar azalmakta, 1000 nm'ye kadar ise tekrar % 7.3'e kadar artış göstermektedir.



Şekil 8.5. İnce filmlerin transmitans ölçüm sonuçları **a)** CZTS **b)** CZTSe



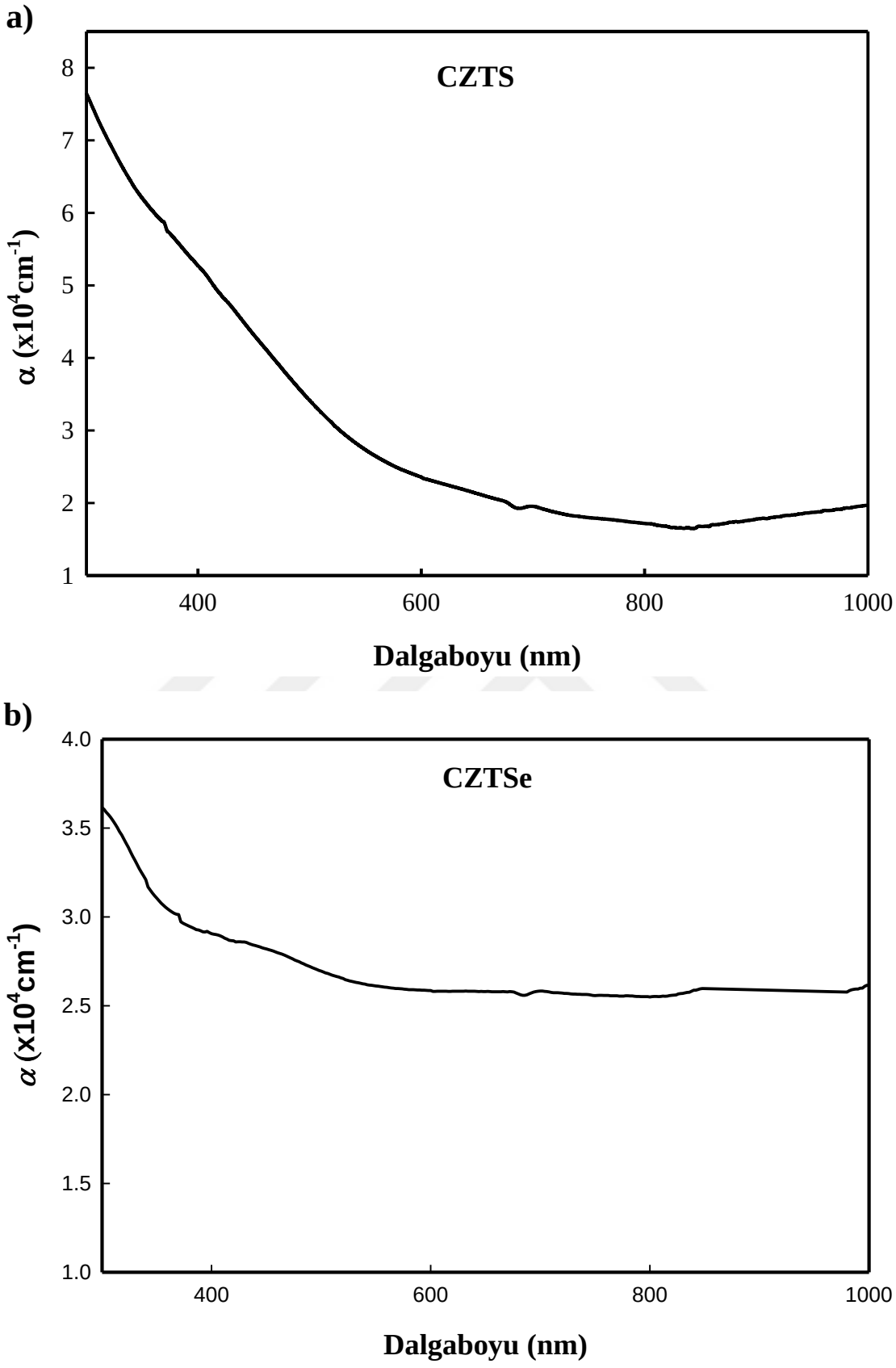
Şekil 8.6. İnce filmlerin reflektans ölçüm sonuçları **a)** CZTS **b)** CZTSe

Denklem (8.1) de yer alan transmitans, reflektans ve kalınlık ölçümlerinden yararlanarak ince filmler için soğurma katsayısının (α) dalgaboyuna göre değişimi hesaplanmış ve şekil 8.7'de verilmiştir.

$$\alpha = \frac{1}{d}\ln\left[\frac{(1-R)^2}{T}\right] \tag{8.1}$$

Buna göre CZTS ve CZTSe nanokristal filmlerin soğurma katsayısı değerleri sırasıyla tüm spektral bölgede yaklaşık olarak 2-5 x 10^4 cm^{-1} ve 2.6-3 x 10^4 cm^{-1} arasında değişmektedir. CZTS için soğurma katsayısı, kısa dalgaboylarında yüksek bir soğurma değerinden başlayarak görünür bölgenin sonuna kadar hızlı bir azalma eğilimi göstermektedir. Bunun fiziksel sebebi daha çok ilgili malzemedeki soğurma süreçlerinin mor ötesi ve görünür bölge başlarında daha güçlü olmasıdır. CZTSe için soğurma katsayısının dalgaboyu ile değişimi ise nispeten çok daha zayıftır. Mor ötesi bölgedeki küçük azalma dışında spektral bölgenin büyük bir kısmında soğurma katsayısının yaklaşık sabit bir değerde olduğu görülmektedir. Bu değişim CZTSe nanokristallerinde yaklaşık 400-1000 nm aralığında soğurma katsayısında çok büyük bir değişme olmadığı ve bu bölgede malzemenin dispersiyonsuz bir davranış gösterdiğini ortaya koymaktadır. Literatüre bakıldığında bu sonuçların daha önce yapılan çalışmalarla uyumlu olduğu anlaşılmaktadır (Kumar ve ark., 2009; Chan ve ark., 2010; Dhakal ve ark., 2014). Aynı zamanda bu sonuçlar CZTS ve CZTSe nanokristal ince filmlerin fotovoltaik piller için uygun malzeme olduğunu göstermektedir. Literatürde birçok makalede Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ve $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) ince filmin yüksek soğurma katsayısına sahip olduğu rapor edilmiştir. Dhakal ve ark. CZTS saçtırma yöntemiyle hazırladıkları ince filmlerde (Dhakal ve ark., 2014) transmitans ve reflektans dataları kullanılarak hesapladıkları soğurma katsayısı görünür bölgenin çoğunda 5 x 10^4 cm^{-1} in üzerinde değere sahiptir. Tanaka ve ark., sol jel metoduyla hazırladıkları CZTS çözeltiyi soda lime cam alttabaka üzerine spin kaplama yoluyla depolamışlardır (Tanaka ve ark., 2007). Görünür bölgede soğurma katsayısı 10^4 cm^{-1} in üzerinde olup 700 nm (1.77 eV) de 2,7 x 10^4 cm^{-1}, 400 nm (3.1 eV) de 7,4 x 10^4 cm^{-1} değerindedir. Buradan CZTS/CZTSe nanokristallerin, ince film güneş pilleri için elverişli bir malzeme olduğu söylenebilir. Temel soğurma, yüksek bir soğurma katsayısı bölgesi ($\alpha > 10^4$ cm^{-1}) ile karakterize edilir. Bu bölge elektronların valans banddan iletim bandına uyarıldığı

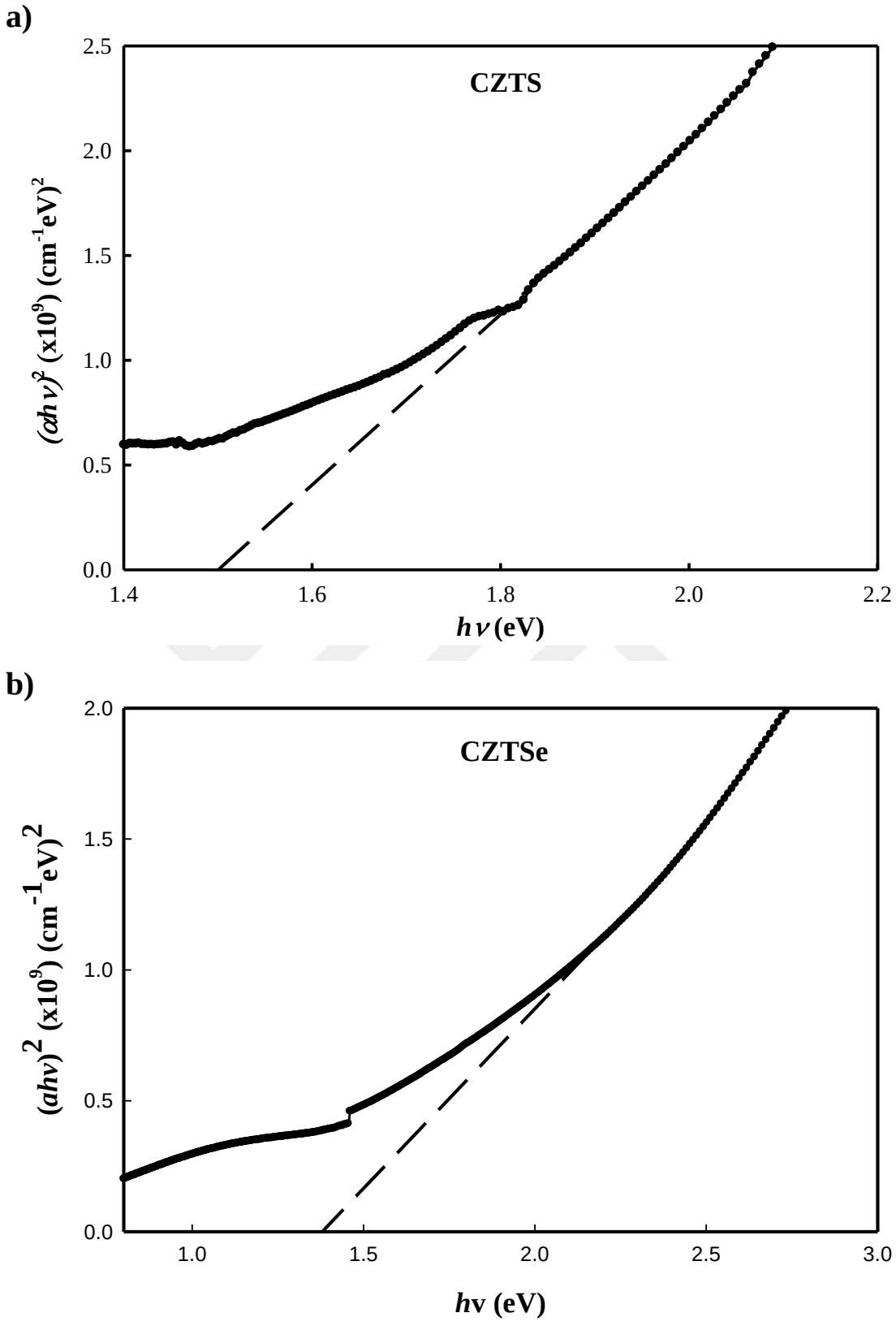
bölgeye karşılık gelir. CZTS/CZTSe malzemelerin soğurma katsayısı, yapılan bazı çalışmalarda görünür bölgede 10^4 x 10^5 cm^{-1} değerlerindedir (Ito ve Nakazawa, 1988; Seol ve ark., 2003). Guan ve ark. nın yaptığı çalışmada cam alttabaka üzerine solvothermal yöntemiyle CZTS filmler kaplanmıştır (Guan ve ark., 2015). Yaptıkları çalışmada soğurma katsayısının görünür bölgede 10^4 cm^{-1} in üzerinde, 700 nm'de (1.77 eV) 2,0 x 10^4 cm^{-1}, 400 nm'de (3.0 eV) 7,0 x 10^4 cm^{-1} değerinde olduğu belirtilmiştir. Muhunthan ve ark. ise saçtırma yöntemiyle hazırladıkları Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ince filmin soğurma katsayısını görünür bölgede 10^4 cm^{-1} den fazla, 700 nm'de (1.77 eV) 6,0 x 10^4 cm^{-1}, 400 nm'de (3.0 eV) 6,5 x 10^4 cm^{-1} değerinde hesaplamışlardır (Muhunthan ve ark., 2015). Bu band enerjileri ve soğurma katsayıları tez çalışmasında bulunan sonuçlarla uyum içindedir.



Şekil 8.7. İnce filmlerin soğurma katsayılarının dalgaboyu ile değişimi **a)** CZTS **b)** CZTSe

8.2.1. Optik sabitlerin belirlenmesi

Malzemenin yasak enerji aralığını belirlemek için yaygın olarak αhv'nün $(hv\text{-}E_g)^n$ ile değişimi incelenir. Burada hv foton enerjisi, E_g yasak enerji aralığı, n ise direkt geçişler için 1/2, indirekt geçişler için 2 değerini alan bir parametredir. Tez çalışmasında sunulan her iki malzeme de direkt geçişli malzemeler olduğu için yasak enerji aralığını hesaplamak için $(\alpha hv)^2$'nin hv ye göre değişim grafiği çizilmiştir ve şekil 8.8'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi lineer bir bölge oluşmaktadır. E_g yasak enerji aralığı bu lineer bölgenin (hv) eksenine ekstrapole edilmesi ile bulunmuştur. Lineer kısmın (hv) eksenini $(\alpha hv)^2=0$'da kestiği noktanın değeri, yasak enerji aralığını verir. Hesaplanan sonuçlar CZTS ince film için 1.49 eV, CZTSe için ise 1.4 eV değerindedir. İki malzemenin benzer moleküler yapı ve atomik dizilişlere sahip olması nedeniyle yasak enerji aralıklarının birbirine yakın çıktığı görülmektedir. E_g değerleri literatürdeki çalışmalarla da uyum içerisindedir (Scragg ve ark., 2009; Dhakal ve ark., 2014; Patel ve ark., 2015). Bu çalışmalara ek olarak Kumar ve ark., farklı alttabaka sıcaklıklarında hazırlanan yüksek kalitede elde ettikleri CZTS ince filmlerin yasak enerji aralık değerlerini 1.40 - 1.45 eV arasında hesaplamışlardır (Kumar ve ark., 2009). Dhakal ve ark. ise saçtırma yöntemiyle Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) filmler hazırlamışlardır (Dhakal ve ark., 2014). Yaptıkları çalışmada Tauc metodu kullanılarak elde edilmiş yasak enerji aralığı 1.52 eV olarak kaydedilmiştir. Tanaka ve ark., yüksek kalite CZTS ince film için yasak enerji aralığı değerini 1.49 eV bulmuşlardır (Tanaka ve ark., 2007). Bundan başka Guan ve ark. cam alttabaka üzerine solvothermal yöntemiyle kapladıkları CZTS filmlerin yasak enerji aralığını 1.50 eV bulmuşlardır (Guan ve ark., 2015). Muhunthan ve ark. ise saçtırma yöntemiyle hazırladıkları Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ince filmin yasak enerji aralığını 1.47 değerinde hesaplamışlardır (Muhunthan ve ark., 2015).



Şekil 8.8. İnce filmler için $(\alpha h\nu)^2$ ~ (hν) grafiği **a)** CZTS **b)** CZTSe

Bir malzemenin kırılma indisi (n), aşağıda yer alan denklemdeki gibi reel ve sanal kısımdan oluşur.

$$n = n - ik \tag{8.2}$$

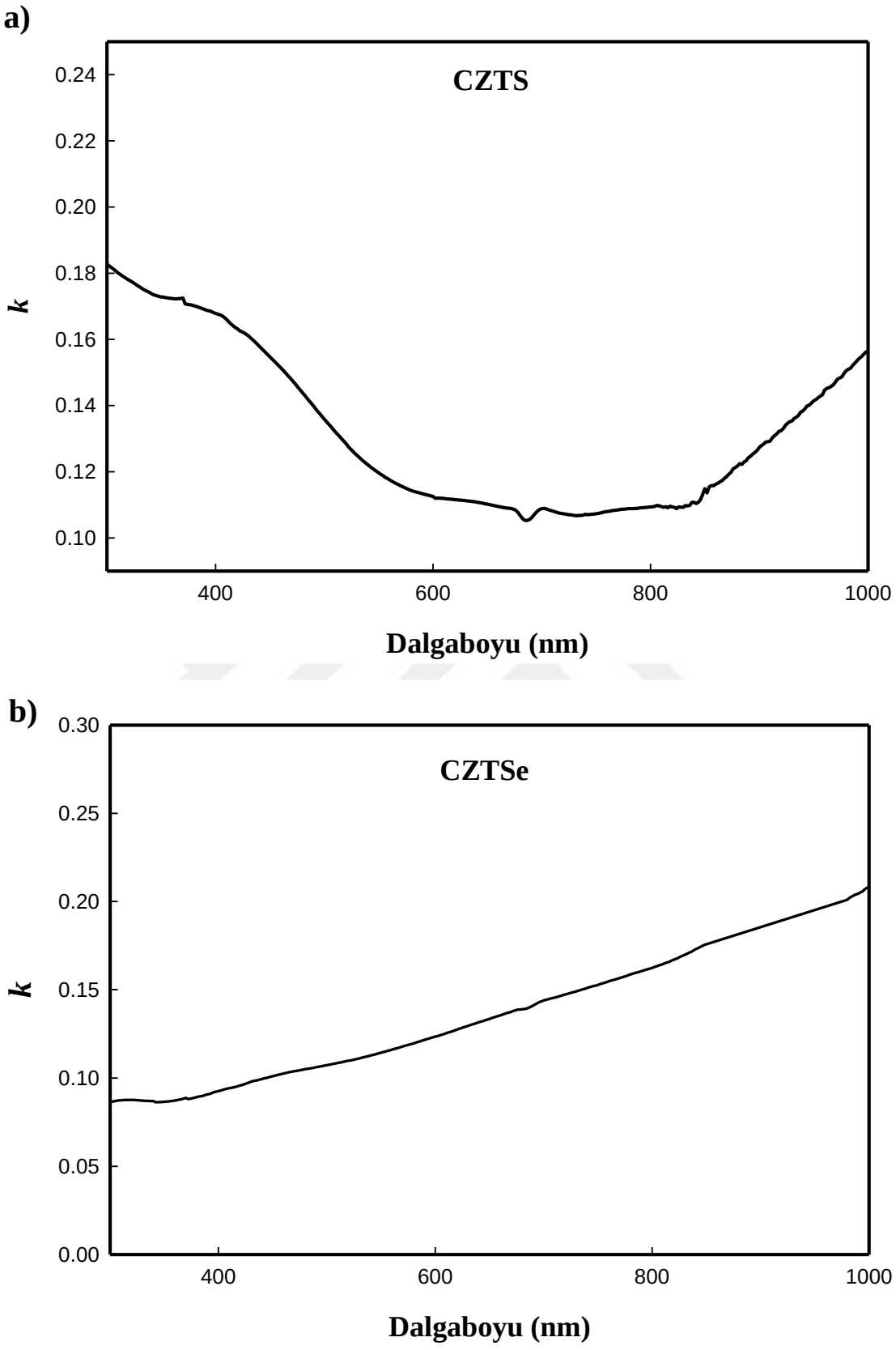
bu denklemde kırılma indisinin sanal kısmı k sönüm katsayısıdır ve soğurma katsayısı (α) kullanılarak aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır.

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \tag{8.3}$$

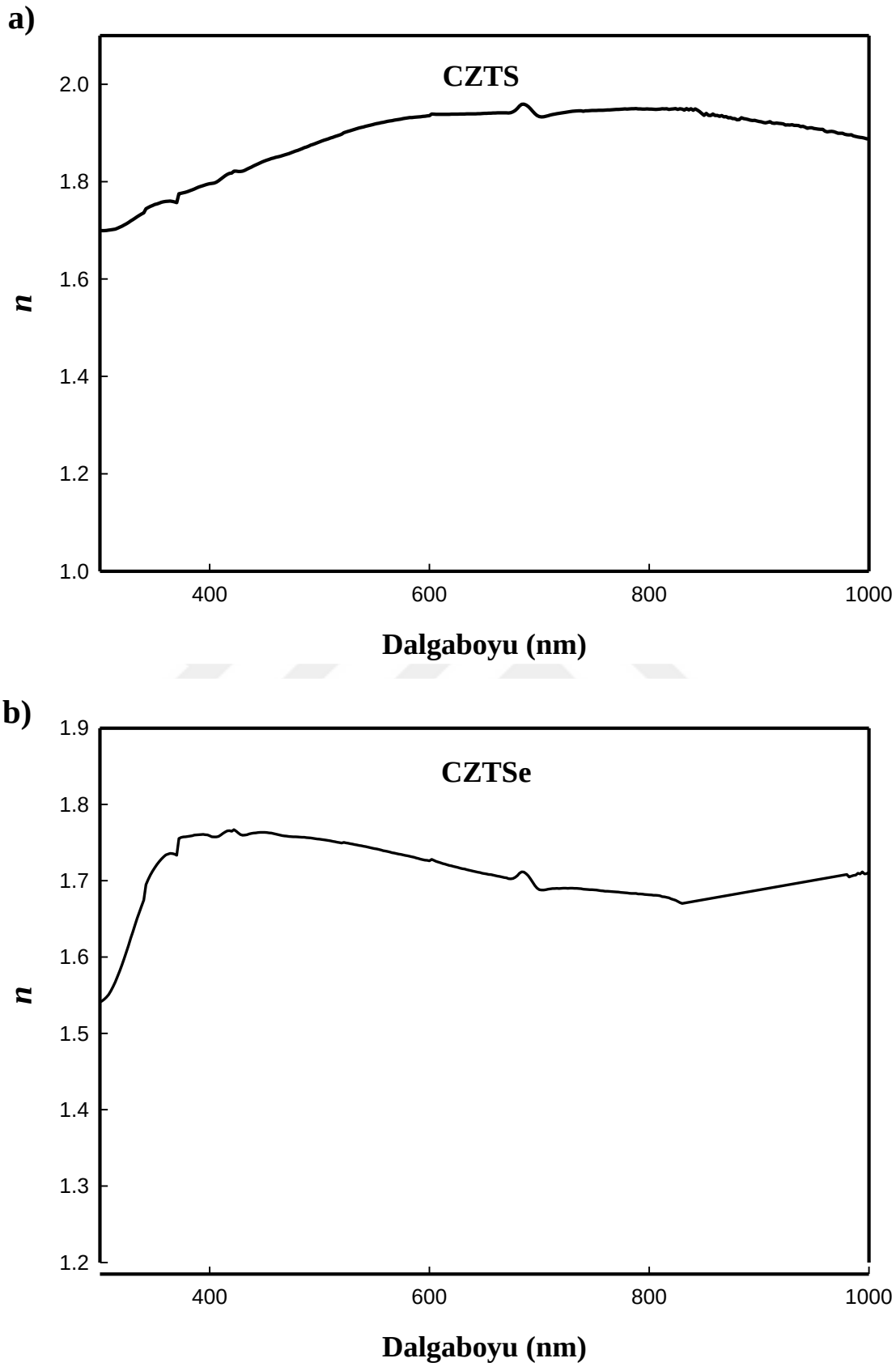
İnce filmlerin sönüm katsayısının (k) elde edilmesiyle, k ve reflektans (R) değerlerini aşağıdaki formülden yerine koyarak malzemelerin kırılma indisleri bulunmuştur.

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R}\right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \tag{8.4}$$

Şekil 8.9 ve şekil 8.10 sırasıyla CZTS ve CZTSe nanokristal ince filmlerin k sönüm katsayısının ve n kırılma indisinin dalgaboyu ile değişimini vermektedir. CZTS malzemesi için grafikten anlaşılacağı gibi kırılma indisi 1.7-2 değerleri arasında değişmektedir. CZTSe nanokristal filmin kırılma indisi spektrumunda ise 1.55'den 1.75'e kadar değişkenlik gösterdiği gözlenmektedir. Her iki malzemenin de kırılma indisi spektrumları, ölçülen spektral bölgede iki malzemenin de güçlü bir dispersiyon özelliği göstermediğini ortaya koymaktadır. Her iki malzemede de UV bölgede kırılma indisi değerlerinde kısmi bir artış söz konusudur. Ancak geniş bir spektral bölgede malzemelerin kırılma indislerinin yaklaşık sabit bir ortalama değer civarında değiştiği ve bu değerin CZTS için yaklaşık 1.9, CZTSe için de 1.75 alınabileceği görülmektedir. Grafiklerden anlaşıldığı gibi sönüm katsayısı değerleri çok küçük olduğundan her iki malzemenin de kırılma indisi spektrumlarının, yansıma spektrumlarına benzer yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 8.9. İnce filmlerin sönüm katsayılarının dalgaboyu ile değişimi **a)** CZTS **b)** CZTSe



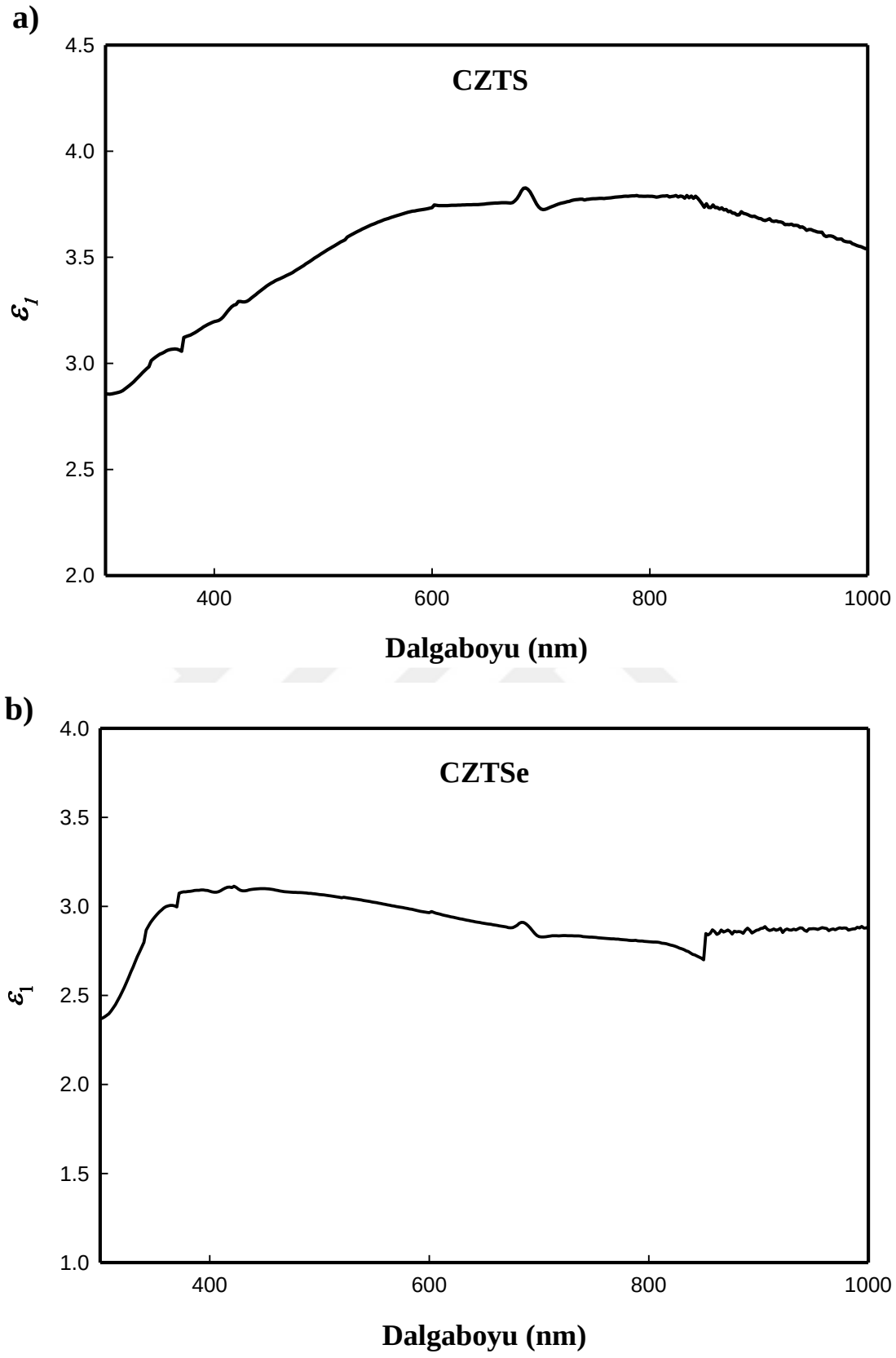
Şekil 8.10. İnce filmlerin kırılma indislerinin dalgaboyu ile değişimi **a)** CZTS **b)** CZTSe

Herhangi bir malzemenin optik parametrelerinden biri de kompleks dielektrik sabitidir. Dielektrik sabiti reel (ε_1) ve sanal (ε_2) kısımdan oluşmaktadır ve n kırılma indisi ile k sönüm katsayısına bağlı olarak aşağıdaki denklemlerden hesaplanmıştır.

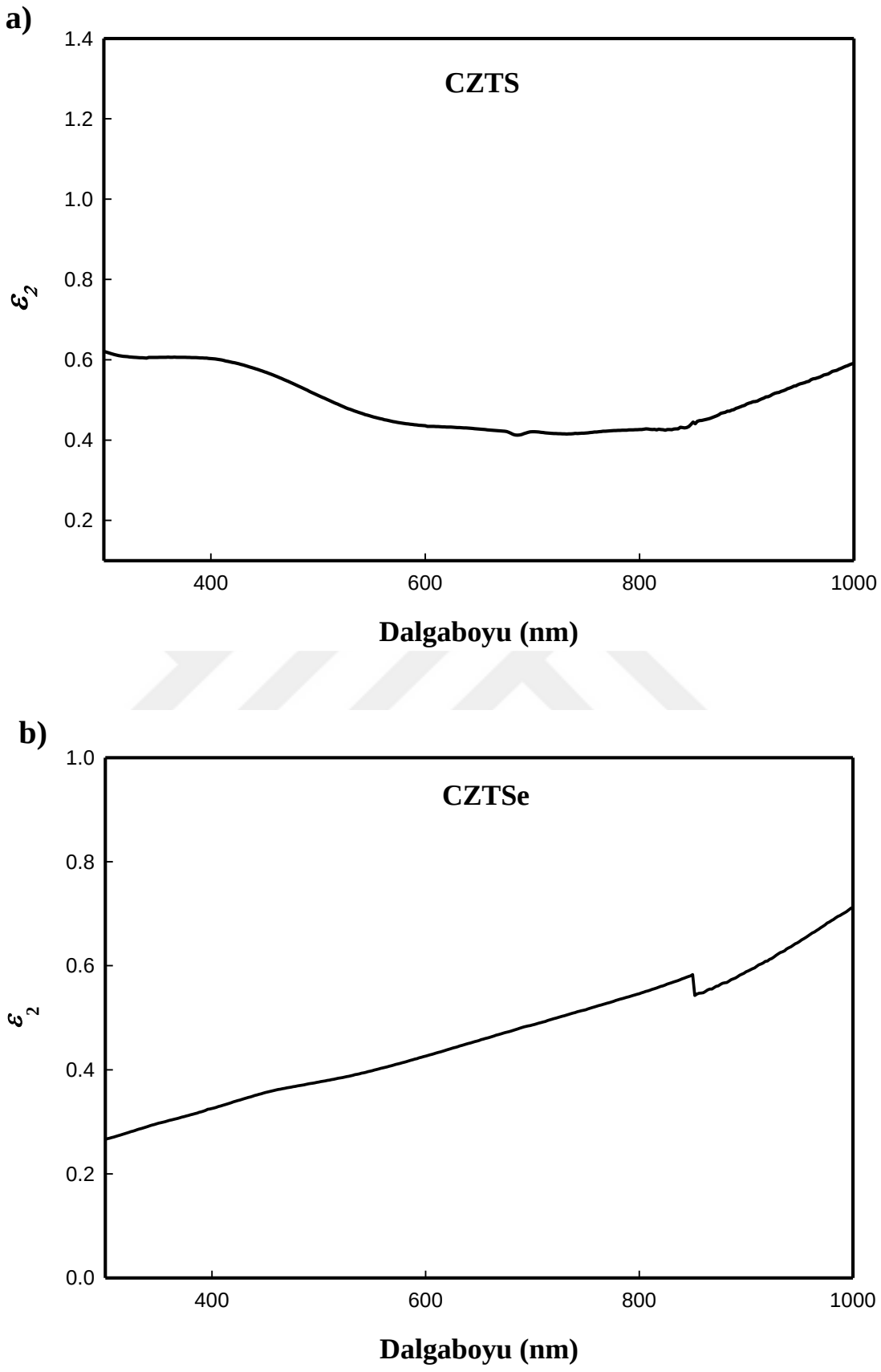
$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \tag{8.5}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \tag{8.6}$$

İnce filmlerin dielektrik sabitinin reel (ε_1) ve sanal (ε_2) kısmının dalgaboyu ile değişimi şekil 8.11 ve şekil 8.12'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi CZTS için, ε_1 görünür bölgede 3.1'den 3.7'ye artış göstermektedir, bu değer 600-800 nm arasında sabitlenmektedir, 800 nm'den sonra ise 3.5 değerine düşmektedir. ε_2 değerini analiz ettiğimizde ise görünür bölgede 0.6'dan 0.4'e doğru azaldığı, 800 nm'den sonra tekrar 0.6 değerine doğru artış gösterdiği söylenebilir. CZTSe nanokristal ince filmin dielektrik sabitinin reel kısmının 2.4- 3.1 arasında değişkenlik gösterdiği, sanal kısmının ise 0.27'den 0.72'ye düzgün bir biçimde arttığı gözlenmektedir. Ayrıca bu grafiklerin sonucunda filmlerin dielektrik sabitinin reel kısmının kırılma indisi grafiğine oldukça yakın çıktığı görülmektedir.



Şekil 8.11. İnce filmlerin dielektrik sabitlerinin reel kısmının dalgaboyu ile değişimi **a)** CZTS **b)** CZTSe



Şekil 8.12. İnce filmlerin dielektrik sabitlerinin sanal kısmının dalgaboyu ile değişimi **a)** CZTS **b)** CZTSe

8.2.2. Dispersiyon analizi sonuçları

Bir malzemenin kırılma indisinin dalgaboyuna bağımlılığını belirlemek için literatürde birçok metod ve denklem mevcuttur. Bu metodların büyük bir kısmı belirli bir spektral bölge için geçerlidir. Örneğin Sellmeier bağıntıları ve Cauchy dispersiyon ifadeleri malzemenin belirli bir spektral bölgesinde kırılma indisinin dalgaboyuna bağımlılığı için birtakım denklemler içerir. Literatürde verilen ifadelerin bir kısmı sadece temel soğurma kenarı civarında dispersiyonu tanımlarken, bazı ifadelerde eksitonik, serbest taşıyıcı, safsızlık ve fonon soğurma katkılarını içerecek terimler bulunmaktadır. Bu dispersiyon ifadeleri yanında malzemenin kırılma indisi veya sönüm katsayısı gibi optik parametrelerinin tüm spektral bölgede belirlenmesine yönelik Kramers-Kronig yönteminde olduğu gibi bazı sayısal hesaplama teknikleri de mevcuttur. Bu çalışmada optik ölçümler band kenarı civarında alındığı için, dispersiyon analizinde Wemple DiDomenico tek osilatör modeli kullanılmıştır (Wemple ve DiDomenico, 1971).

$$n^2 = 1 + \frac{E_d E_o}{E_o^{\,2} - (h\nu)^2} \tag{8.7}$$

Buradaki E_o tek osilatör enerjisi, E_d bandlararası (interband) optik geçişlerin şiddetinin ölçüsü olan dispersiyon enerjisidir. Wemple DiDomenico dispersiyon ifadesi ilk ortaya atıldığı tarihten beri birçok dielektrik malzemenin kırılma indisini band kenarı civarında belirlemek amacıyla yaygın şekilde kullanılmaktadır. E_o ve E_d değerlerini hesaplamak için öncelikle $1/(n^2\text{-}1)$'in $(h\nu)^2$ ye göre değişim grafiği çizilmiştir (Şekil 8.13). Bu grafikten beklendiği gibi her iki malzeme için de lineer bir bölge elde edilmiştir. Bu lineer eğrinin düşey ekseni kestiği nokta E_o/E_d oranını, eğimi ise $1/E_oE_d$ değerini verir. Grafikteki değişimlerden gerçekleştirilen hesaplamalardan CZTS ince film için E_o ve E_d dispersiyon parametreleri sırasıyla 3.765 ve 7.694 eV olarak bulunmuştur. Wemple DiDomenico modelinde E_o'ın E_g ile ilişkili olduğu ve birçok malzeme için ampirik olarak $E_o \approx 1.5\ E_g$ şeklinde değiştiği bilinmektedir. CZTS için E_o tek osilatör enerjisinin $E_o = 2.5\ E_g$ şeklinde olduğu görülmüştür. CZTSe nanokristal ince film için E_o değeri 5, E_d değeri ise 8.16 olarak elde edilmiştir. Bunun yanısıra, sıfır foton enerjisindeki kırılma

indisi değeri olan n_0 statik kırılma indisi; $n_0 = \sqrt{1+\frac{E_d}{E_0}}$ denkleminden her iki malzeme için hesaplanmış ve CZTS için 1.74, CZTSe için ise 1.62 olarak bulunmuştur.

Osilatör şiddeti S_o ve bandlar arası ortalama osilatör dalgaboyu olan λ_o'ı belirlemek için Sellmeier bağıntıları da kullanılır. Kırılma indisi düşük foton enerjisinde tek osilatör Sellmeier bağıntısı ile aşağıdaki gibi gösterilir (Wemple ve DiDomenico, 1970);

$$n^2 - 1 = \frac{S_o \lambda_o^{\ 2}}{1-\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2} \tag{8.8}$$

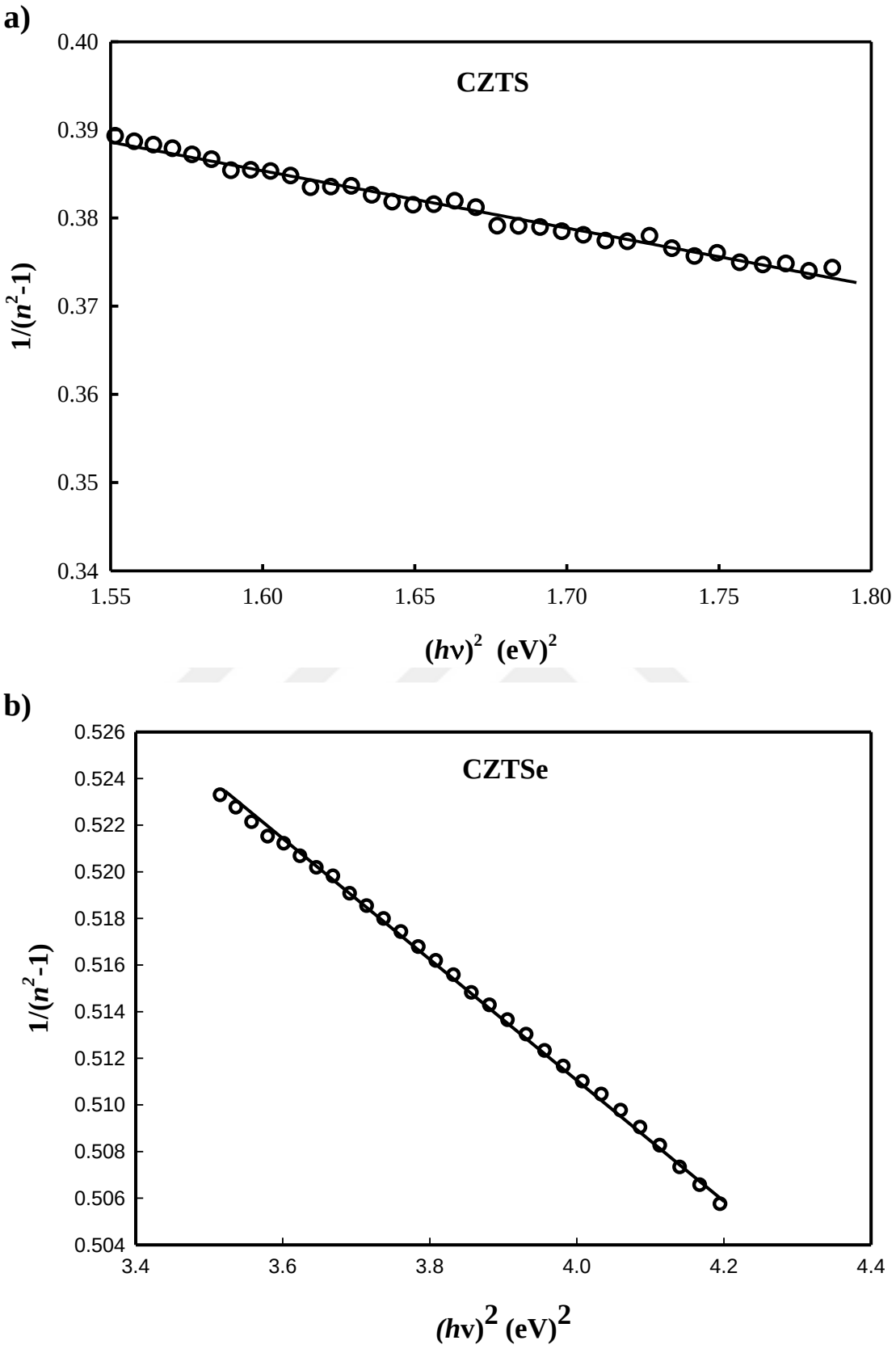
Bu denklemde bulunan (λ_o) osilatör dalgaboyunu ve (S_o) osilatör şiddetini belirlemek için benzer şekilde $1/(n^2\text{-}1)$'in λ^{-2}'ye göre grafiğinden yararlanılır (Şekil 8.14). Grafikte elde edilen doğrusal bölgenin $1/n^2$-1 eksenini kestiği nokta sıfır frekans dielektrik sabitini (ε_0) verir ($\varepsilon_0 = n_0^2$, n_0 uzun dalgaboyu limitindeki kırılma indisi değeridir). Grafiğin eğiminden ise (λ_o) osilatör dalgaboyunun değeri hesaplanabilir. (S_o) osilatör şiddeti ise aşağıdaki denklemden elde edilir;

$$So=(n_0^2\text{-}1)/\lambda_0^2 \tag{8.9}$$

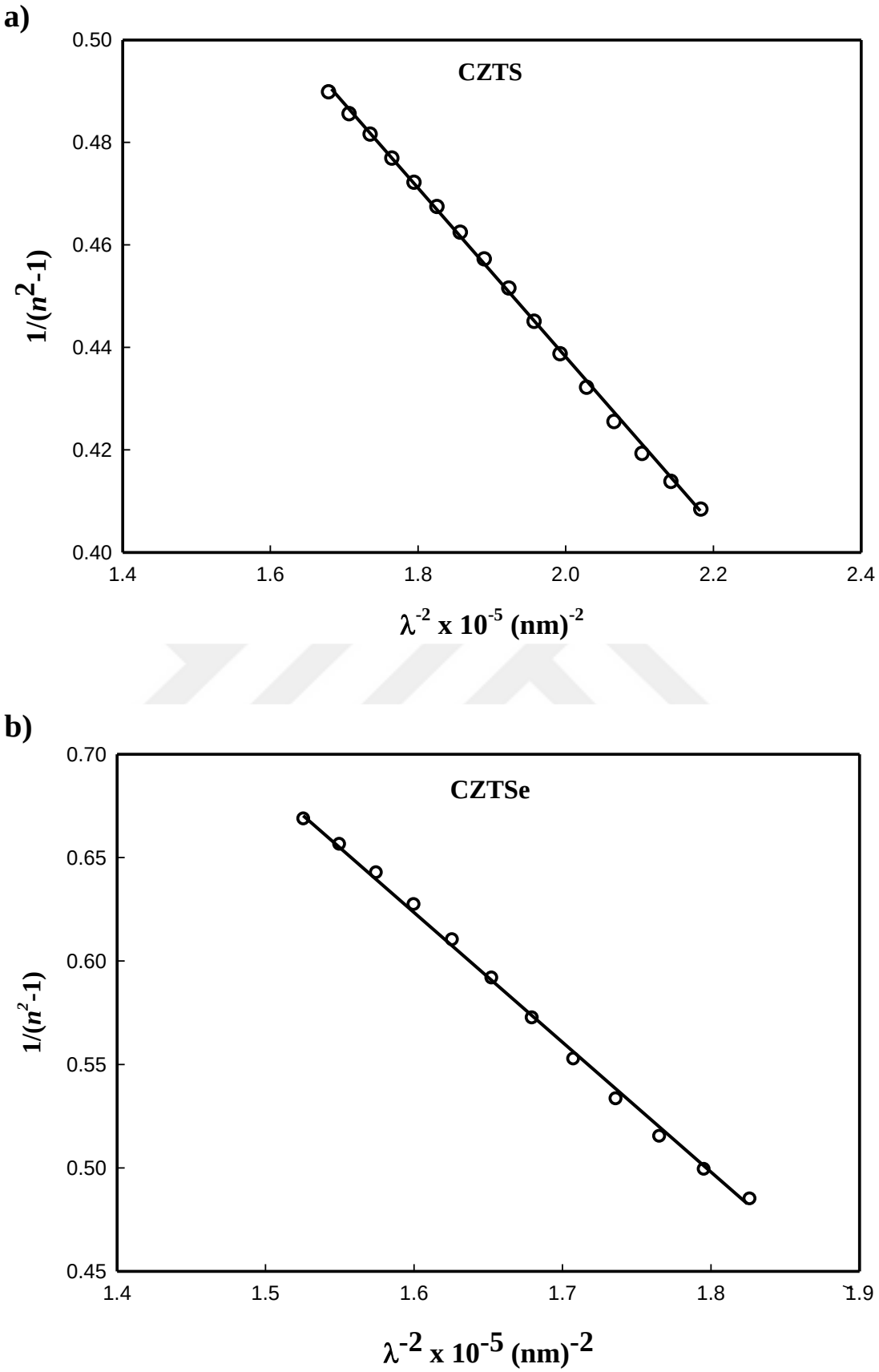
Çizelge 8.2'de ise filmler için hesaplanan değerler verilmiştir.

Çizelge 8.2. CZTS ve CZTSe ince filmler ile karşılaştırma amaçlı bazı bileşiklerin yasak enerji aralığı değerleri ve dispersiyon parametreleri

Numune	E_g **(eV)**	E_o **(eV)**	E_d **(eV)**	n_o	λ_o **(nm)**	S_o **(10^{13} m^{-2})**	ε_0	**Referans**
CZTS	1.49	3.765	7.694	1.74	198.2	4.04	2.59	Tez çalışması
CZTSe	1.40	5	8.16	1.62	248.39	2	2.22	Tez çalışması
ZnS	3.61	6.256	25.99	2.27	-	-	-	(Bakr ve ark., 2014)
ZnSe	2.60	3.45	11.29	2.06	334.89	3.022	3.39	(Desai ve ark., 2016)
CdS	2.37	4.74	47.91	3.33	568	3.86	11.1	(Hussin, 2018)
CdSe	1.73	3.536	15.97	-	-	-	-	(Baban ve ark., 2005)
CdTe	1.47	1.84	1.22	-	-	-	-	(Mohammed, 2017)



Şekil 8.13. İnce filmler için için $1/(n^2-1)$ ~$(h\nu)^2$ grafiği **a)** CZTS **b)** CZTSe



Şekil 8.14. İnce filmler için için $1/(n^2-1)$ ~λ^{-2} grafiği **a)** CZTS **b)** CZTSe

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yüksek soğurma katsayısı ve uygun enerji band aralığı güneş enerjisi uygulamalarında önemli özelliklerdendir. Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ve $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) malzemeler sahip oldukları bu elverişli optik özelliklerinden dolayı aygıt teknolojisinde önemli bir yer tutarlar. Bu nanokristallerle üretilen güneş pilleri son zamanlarda büyük ilgi görmektedir. Bu nedenle bu malzemelerin yapısal ve optik özelliklerinin iyi bir şekilde bilinmesi gereklidir.

Bu amaçla yapılan tez çalışmasında, I_2-II-IV-VI_4 dörtlü grup Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ve $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) nanokristaller yapısal ve optik özellikleri bakımından ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bunun için ilk olarak, Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ve $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) nanokristaller hot injection yöntemiyle sentezlenmiştir. Sonrasında spin kaplama metodu ile corning 1737 cam alttabaka üzerine büyütülerek ince film formuna getirilmiştir.

Hot injection yöntemiyle sentezlenen Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ve $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) nanokristallerin yapısal özellikleri, x-ışını kırınımı (XRD), enerji dağıtıcı x-ışını spektroskopisi (EDS), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HR-TEM) kullanılarak detaylı bir şekilde karakterize edilmiştir. Yapılan XRD analizi CZTS filmlerin kesterit yapıya sahip olduğunu gösterir ve tercihli yönelme (1 1 2) yönü boyuncadır. CZTS nanokristalleri, $2\theta = 28.3°$, 46.75°, 55.2°'de sırasıyla (112), (220), (312) düzlemlerine karşılık gelen üç tane şiddetli XRD pik gösterir. CZTSe nanokristallere ait XRD sonuçlarında görülen karakteristik pikler ise (112), (204), (312), (400), (316) kristal yönelimlerine denk gelmektedir ve bu belirgin şekilde gözlenen pikler, CZTSe nanokristallerin kristalli bir yapıya sahip olduğunu gösterir. Numunelerden elde edilen seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) görüntüleri, nanokristallerin XRD paternlerinden gözlenen kristal özelliklerini doğrulamaktadır. Her iki numune için de iyi kristalleşme özelliği gösterdikleri söylenebilir. Ayrıca tez çalışmasında elde edilen CZTS ve CZTSe nanokristaller için yapılan enerji dağıtıcı x-ışını spektroskopisi (EDS) analiz sonuçlarında, numunelerin ortalama elementel oluşum oranları sırasıyla, ideal oluşum oranı olan $Cu_2Zn_1Sn_1S_4$ ve $Cu_2Zn_1Sn_1Se_4$ şeklinde bulunmuştur.

Malzemelerin optik özelliklerini analiz etmek amacıyla transmitans ve reflektans ölçümleri kullanılmıştır. CZTS ince filmin soğurma katsayısı görünür bölgede 4-7 x 10^4 cm^{-1} arasında, CZTSe filmin ise 2.6-3.6 x 10^4 cm^{-1} arasında değerler almaktadır. CZTS

ve CZTSe filmlerin direkt optik band aralıkları sırasıyla 1.49 eV ve 1.40 eV olarak hesaplanmış olup bu değerler literatür ile oldukça iyi bir uyum içerisindedir. İncelenen spektral bölgede her iki filmin de optik soğurma katsayılarının büyük olması ve ayrıca band aralığı değerlerinin görünür bölge içinde yer alması her iki filmin de fotovoltaik uygulamalarda kullanışlı malzemeler olmasını sağlar. Her iki filmin kırılma indisi değişimi ölçülen spektrumun geniş bir bölgesinde çok büyük bir dispersiyon göstermemektedir.

Bütün bu hesaplamalara ek olarak kırılma indisinin dispersiyon analizi gerçekleştirilmiştir. Çünkü ince filmlerin optik özelliklerinin daha iyi anlaşılmasında ve malzemede gerçekleşen farklı optik soğurma süreçlerinin analizinde o malzemenin dispersiyon özelliklerinin bilinmesi önemli katkılar sağlayacaktır. Wemple DiDomenico tek osilatör modeli kullanılarak gerçekleştirilen dispersiyon analizi sonucu E_0, E_d ve n_0 dispersiyon parametreleri için değerler elde edilmiştir. Bu değerler sırasıyla CZTS için 3.765 eV, 7.694 eV ve 1.74; CZTSe için ise 5 eV, 8.16 eV, 1.62 olarak hesaplanmıştır.

Fotovoltaik alanındaki çalışmalar incelendiğinde bu çalışmaların büyük bir kısmının geleneksel ve özellikle Si-tabanlı güneş pilleri üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Özellikle yarıiletkenlik özelliği belirlenen ilk malzemelerden olması, doğada bol bulunması, çok farklı formlarda kolayca hazırlanabilmesi ve üzerinde uzun yıllar boyunca çok sayıda araştırma yapılmış olması nedeniyle Si hala güneş pili uygulamalarında, özellikle ticari güneş pili üretiminde çok yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ancak son yıllarda silisyuma alternatif olabilecek farklı yarıiletken malzemeler üzerinde de hem teorik hem deneysel çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Fotovoltaik uygulamalardaki temel kriter yüksek bir dönüştürme veriminin elde edilmesidir. Bunun sağlanması ise malzemenin ışımayı güçlü bir şekilde soğurması yanında, soğurduğu bu gücü optimum biçimde en az kayıpla elektrik enerjisine dönüştürmesidir. Son yıllardaki güneş pili çalışmalarında ortaya atılan çok sayıda malzeme arasında CZTS ve CZTSe yarıiletkenlerinin, CdTe, $CuInSe_2$ (CIS), $CuInGa(S,Se)_2$ (CIGS) ince filmlere göre daha ön plana çıktığı görülmektedir. Bu çalışmada hot-injection yöntemiyle sentezlenen, spin kaplama tekniği ile ince film formuna getirilen Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ve $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) nanokristallerin optik ve dispersiyon analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların ilgili malzemelerin optik özelliklerinin daha iyi anlaşılmasında mevcut literatüredeki eksikleri gidermekte yardımcı olacağını umuyoruz.

Bu malzemelere ilişkin büyütme aşamasındaki parametrelerin, örneğin film kalınlığı ve diğer büyütme koşullarının ve aynı zamanda büyütme sonrası ısısal tavlama süreçlerinin filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerindeki etkisinin araştırılması, malzemelerin genel fiziksel özelliklerinin daha iyi anlaşılması bakımından oldukça yararlı olacaktır. Ayrıca transmitans ölçümlerinde belirlenen ölçüm bölgesinin daha geniş seçilmesi, özellikle malzemelerdeki infrared bölgede gerçekleşen optik süreçlerin anlaşılmasında büyük katkısı olacaktır.

KAYNAKLAR

Abusnina, M. M. A., 2016, Synthesis and characterization of kesterite Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) thin films for solar cell application, Doktora Tezi, *University of Denver*, Denver.

Anonim, 2017, Taramali elektron mİkroskobu (SEM) [online], *https://arum.ogu.edu.tr/Sayfa/Index/14/elektron-mikroskobi-hizmet-birimi*, [Ziyaret Tarihi: 26 Aralık 2017].

Anonymous, 2013, Applications of metal halide precursors in CVD/ALD processes [online], *https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3432*, [Ziyaret Tarihi: 24 Aralık 2017].

Anonymous, 2014, Energy dispersive spectrometer [online], *http://mcff.mtu.edu/acmal/electronmicroscopy/MA_EDS_Basic_Science.htm*, [Ziyaret Tarihi: 26 Aralık 2017].

Anonymous, 2016, Optical spectra of alloys [online], *http://what-when-how.com/electronic-properties-of-materials/applications-optical-properties-of-materials-part-3/*, [Ziyaret Tarihi: 30 Aralık 2017].

Anonymous, 2017a, Selected area diffraction [online], *https://sites.google.com/site/selectedareadiffraction/*, [Ziyaret Tarihi: 26 Aralık 2017].

Anonymous, 2017b, Lawrence bragg [online], *https://www.famousscientists.org/lawrence-bragg/*, [Ziyaret Tarihi: 25 Aralık 2017].

Araki, H., Mikaduki, A., Kubo, Y., Sato, T., Jimbo, K., Maw, W. S., Katagiri, H., Yamazaki, M., Oishi, K. ve Takeuchi, A., 2008, Preparation of Cu_2ZnSnS_4 thin films by sulfurization of stacked metallic layers, *Thin Solid Films*, 517 (4), 1457-1460.

Araki, H., Kubo, Y., Jimbo, K., Maw, W. S., Katagiri, H., Yamazaki, M., Oishi, K. ve Takeuchi, A., 2009a, Preparation of Cu_2ZnSnS_4 thin films by sulfurization of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors, *Physica status solidi (c)*, 6 (5), 1266–1268.

Araki, H., Kubo, Y., Mikaduki, A., Jimbo, K., Maw, W. S., Katagiri, H., Yamazaki, M., Oishi, K. ve Takeuchi, A., 2009b, Preparation of Cu_2ZnSnS_4 thin films by sulfurizing electroplated precursors, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (6-7), 996-999.

Arslan, T., 2017, X-ışınlari ve kullanım alanları [online], *https://neu.edu.tr/wp-content/uploads/2015/11/BMT-211-ders-notu-X-Isinlari.pdf*, [Ziyaret Tarihi: 25 Aralık 2017].

Baban, C., Rusu, G. I. ve Prepelita, P., 2005, On the optical properties of polycrystalline CdSe thin films, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7 (2), 817-821.

Babu, G. S., Kumar, Y. B. K., Bhaskar, P. U. ve Raja, V. S., 2008, Effect of post-deposition annealing on the growth of $Cu_{(2)}ZnSnSe_{(4)}$ thin films for a solar cell absorber layer, *Semiconductor Science and Technology*, 23 (8).

Babu, G. S., Kumar, Y. B. K., Bhaskar, P. U. ve Vanjari, S. R., 2010, Effect of Cu/(Zn plus Sn) ratio on the properties of co-evaporated $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 (2), 221-226.

Bag, S., Gunawan, O., Gokmen, T., Zhu, Y., Todorov, T. K. ve Mitzi, D. B., 2012, Low band gap liquid-processed CZTSe solar cell with 10.1% efficiency, *Energy & Environmental Science*, 5 (5), 7060-7065.

Bakr, N. A., Jandow, N. N. ve Habubi, N. F., 2014, Optical and dispersion parameters of ZnS thin films prepared by flash evaporation method, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 39, 52-63.

Bizarro, M. ve Rodil, S. E., 2014, Physicochemical characterization of photocatalytic materials, *Springer*, Mexico.

Bunshah, R. F., 1994, Handbook of deposition technologies for films and coatings, *Noyes Publications*, Park Ridge – New Jersey – U.S.A.

Burstein, E., Picus, G. S. ve Sclar, N., 1956, Proceedings of the photoconductivity conference, *Wiley, Atlantic City*, 353.

Cao, M. ve Shen, Y., 2011, A mild solvothermal route to kesterite quaternary Cu_2ZnSnS_4 nanoparticles, *Journal of Crystal Growth*, 318 (1), 1117-1120.

Chan, C. P., Lam, H. ve Surya, C., 2010, Preparation of Cu_2ZnSnS_4 films by electrodeposition using ionic liquids, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 (2), 207-211.

Chattopadhyay, R., 2004, Advanced thermally assisted surface engineering processes, *Kluwer Academic Publishers*, U.S.A.

Chaudhuri, T. K. ve Tiwari, D., 2012, Earth-abundant non-toxic Cu_2ZnSnS_4 thin films by direct liquid coating from metal-thiourea precursor solution, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101, 46-50.

Chen, S., Yang, J. H., Gong, X. G., Walsh, A. ve Wei, S. H., 2010, Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor
Cu_2ZnSnS_4, *PHYSICAL REVIEW B*, 81 (24), 245204.

Cuomo, J. J., Rossnagel, S. M. ve Kaufman, H. R., 1989, Handbook of ion beam processing technology, *Noyes Publications*, U.S.A.

Desai, H. N., Dhimmar, J. M. ve Modi, B. P., 2016, Optical and dispersion analysis of zinc selenide thin film, *Materials Today-Proceedings*, 3 (6), 1650-1657.

Dhakal, T. P., Peng, C. Y., Tobias, R. R., Dasharathy, R. ve Westgate, C. R., 2014, Characterization of a CZTS thin film solar cell grown by sputtering method, *Solar Energy*, 100, 23-30.

Ekici, H., 2017, X-ışınları difraksiyonu ve kristal yapı tayini [online], *http://www.kuark.org/2014/08/x-isinlari-difraksiyonu-ve-kristal-yapi-tayini/*, [Ziyaret Tarihi: 25 Aralık 2017].

Ennaoui, A., Lux-Steiner, M., Weber, A., Abou-Ras, D., Kotschau, I., Schock, H. W., Schurr, R., Holzing, A., Jost, S., Hock, R., Voss, T., Schulze, J. ve Kirbs, A., 2009, Cu_2ZnSnS_4 thin film solar cells from electroplated precursors: Novel low-cost perspective, *Thin Solid Films*, 517 (7), 2511-2514.

Fan, P., Zhao, J., Liang, G. X., Gu, D., Zheng, Z. H., Zhang, D. P., Cai, X. M., Luo, J. T. ve Ye, F., 2015, Effects of annealing treatment on the properties of CZTSe thin films deposited by RF-magnetron sputtering, *Journal of Alloys and Compounds*, 625, 171-174.

Fernandes, P. A., Salome, P. M. P. ve da Cunha, A. F., 2009, Growth and Raman scattering characterization of Cu_2ZnSnS_4 thin films, *Thin Solid Films*, 517 (7), 2519-2523.

Fernandes, P. A., Salome, P. M. P. ve da Cunha, A. F., 2011a, Study of polycrystalline Cu_2ZnSnS_4 films by Raman scattering, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (28), 7600-7606.

Fernandes, P. A., Salome, P. M. P., da Cunha, A. F. ve Schubert, B. A., 2011b, Cu_2ZnSnS_4 solar cells prepared with sulphurized dc-sputtered stacked metallic precursors, *Thin Solid Films*, 519 (21), 7382-7385.

Fernandes, P. A., Salome, P. M. P., Sartori, A. F., Malaquias, J., da Cunha, A. F., Schubert, B. A., Gonzalez, J. C. ve Ribeiro, G. M., 2013, Effects of sulphurization time on Cu_2ZnSnS_4 absorbers and thin films solar cells obtained from metallic precursors, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 115, 157-165.

Fields, D., 2017, What is transmission electron microscopy? [online], *https://www.news-medical.net/life-sciences/What-is-Transmission-Electron-Microscopy.aspx*, [Ziyaret Tarihi: 26 Aralık 2017].

Goodge, J., 2017, Energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS) [online], *https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/eds.html*, [Ziyaret Tarihi: 26 Aralık 2017].

Grundmann, M., 2010, The physics of semiconductors *Springer-Verlag*, Berlin.

Guan, H., Hou, H. J., Yu, F. L. ve Li, L., 2015, Synthesis of wurtzite Cu_2ZnSnS_4 thin films directly on glass substrates by the solvothermal method, *Materials Letters*, 159, 200-203.

Guo, L., Zhu, Y., Gunawan, O., Gokmen, T., Deline, V. R., Ahmed, S., Romankiw, L. T. ve Deligianni, H., 2014, Electrodeposited $Cu_2ZnSnSe_4$ thin film solar cell with 7% power conversion efficiency, *Progress in Photovoltaics*, 22 (1), 58-68.

Guo, Q., Ford, G. M., Yang, W. C., Walker, B. C., Stach, E. A., Hillhouse, H. W. ve Agrawal, R., 2010, Fabrication of 7.2% efficient CZTSSe solar cells using CZTS nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (49), 17384-17386.

Guo, Q. J., Hillhouse, H. W. ve Agrawal, R., 2009, Synthesis of Cu_2ZnSnS_4 nanocrystal ink and its use for solar cells, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (33), 11672-11673.

Guo, Q. J., Ford, G. M., Yang, W. C., Hages, C. J., Hillhouse, H. W. ve Agrawal, R., 2012, Enhancing the performance of CZTSSe solar cells with Ge alloying, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 105, 132-136.

Gürmen, S. ve Ebin, B., 2008, Nanopartiküller ve üretim yöntemleri - 1, *Metalurji Dergisi*, 150, 31-38.

Hages, C. J., Koeper, M. J. ve Agrawal, R., 2016, Optoelectronic and material properties of nanocrystal-based CZTSe absorbers with Ag-alloying, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 145, 342-348.

Hoffman, D. M., Singh, B. ve Thomas, J. H., 1998, Handbook of vacuum science and technology *Academic Press* U.S.A.

Hussin, H. A., 2018, Urbach energy and dispersion parameters of CdS chemically deposited thin films on the effect of thickness, *World Scientific News*, 97, 241-249.

Ito, K. ve Nakazawa, T., 1988, Electrical and optical-properties of stannite-type quaternary semiconductor thin-films, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 27 (11), 2094-2097.

Jackson, P., Hariskos, D., Lotter, E., Paetel, S., Wuerz, R., Menner, R., Wischmann, W. ve Powalla, M., 2011, New world record efficiency for $Cu(In,Ga)Se_2$ thin-film
solar cells beyond 20%, *Progress in photovoltaics: Research and applications*, 19, 894–897.

Jackson, P., Hariskos, D., Wuerz, R., Wischmann, W. ve Powalla, M., 2014, Cover Picture: Compositional investigation of potassium doped $Cu(In,Ga)Se_2$ solar cells with efficiencies up to 20.8%, *Physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 8 (3), 219.

Jiang, X., Shao, L. X., Zhang, J., Li, D., Xie, W., Zou, C. W. ve Chen, J. M., 2013, Preparation of Cu_2ZnSnS_4 thin films by sulfurization of metallic precursors

evaporated with a single source, *Surface & Coatings Technology*, 228, S408-S411.

Jimbo, K., Kimura, R., Kamimura, T., Yamada, S., Maw, W. S., Araki, H., Oishi, K. ve Katagiri, H., 2007, Cu_2ZnSnS_4-type thin film solar cells using abundant materials, *Thin Solid Films*, 515 (15), 5997-5999.

Kamoun, N., Bouzouita, H. ve Rezig, B., 2007, Fabrication and characterization of Cu_2ZnSnS_4 thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Thin Solid Films*, 515 (15), 5949-5952.

Katagiri, H., Sasaguchi, N., Hando, S., Hoshino, S., Ohashi, J. ve Yokota, T., 1997, Preparation and evaluation of Cu_2ZnSnS_4 thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 49 (1-4), 407-414.

Katagiri, H., Ishigaki, N., Ishida, T. ve Saito, K., 2001a, Characterization of Cu_2ZnSnS_4 thin films prepared by vapor phase sulfurization, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 40 (2A), 500-504.

Katagiri, H., Saitoh, K., Washio, T., Shinohara, H., Kurumadani, T. ve Miyajima, S., 2001b, Development of thin film solar cell based on Cu_2ZnSnS_4 thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 65 (1-4), 141-148.

Katagiri, H., 2005, Cu_2ZnSnS_4 thin film solar cells, *Thin Solid Films*, 480, 426-432.

Katagiri, H., Jimbo, K., Yamada, S., Kamimura, T., Maw, W. S., Fukano, T., Ito, T. ve Motohiro, T., 2008, Enhanced conversion efficiencies of Cu_2ZnSnS_4-based thin film solar cells by using preferential etching technique, *Applied Physics Express*, 1 (4).

Katagiri, H., Jimbo, K., Maw, W. S., Oishi, K., Yamazaki, M., Araki, H. ve Takeuchi, A., 2009, Development of CZTS-based thin film solar cells, *Thin Solid Films*, 517 (7), 2455-2460.

Khare, A., Himmetoğlu, B., Johnson, M., Norris, D. J., Cococcioni, M. ve Aydil, E. S., 2012, Calculation of the lattice dynamics and Raman spectra of copper zinc tinchalcogenides and comparison to experiments, *Journal of Applied Physics*, 111, 083707.

Kim, K. H. ve Amal, I., 2011, Growth of $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films by selenization of sputtered single-layered Cu-Zn-Sn metallic precursors from a Cu-Zn-Sn alloy target, *Electronic Materials Letters*, 7 (3), 225-230.

Kumar, Y. B. K., Babu, G. S., Bhaskar, P. U. ve Raja, V. S., 2009, Preparation and characterization of spray-deposited Cu_2ZnSnS_4 thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (8), 1230-1237.

Kumar, Y. B. K., Bhaskar, P. U., Babu, G. S. ve Raja, V. S., 2010, Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of Cu_2ZnSnS_4 thin films by spray pyrolysis, *Physica status solidi (a)*, 207 (1), 149–156.

Kus, M., Ozel, F., Buyukcelebi, S., Aljabour, A., Erdogan, A., Ersoz, M. ve Sariciftci, N. S., 2015, Colloidal $CuZnSnSe_{4-x}S_x$ nanocrystals for hybrid solar cells, *Optical Materials*, 39, 103-109.

Li, J. J., Zhang, Y., Zhao, W., Nam, D., Cheong, H., Wu, L., Zhou, Z. Q. ve Sun, Y., 2015, A temporary barrier effect of the alloy layer during selenization: Tailoring the thickness of $MoSe_2$ for efficient $Cu_2ZnSnSe_4$ solar cells, *Advanced Energy Materials*, 5 (9).

Li, J. J., Kim, S., Nam, D., Liu, X. R., Kim, J., Cheong, H., Liu, W., Li, H., Sun, Y. ve Zhang, Y., 2017, Tailoring the defects and carrier density for beyond 10% efficient CZTSe thin film solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 159, 447-455.

Liu, F. Y., Li, Y., Zhang, K., Wang, B., Yan, C., Lai, Y. Q., Zhang, Z. A., Li, J. ve Liu, Y. X., 2010, In situ growth of Cu_2ZnSnS_4 thin films by reactive magnetron co-sputtering, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 (12), 2431-2434.

Liu, W. C., Guo, B. L., Mak, C., Li, A. D., Wu, X. S. ve Zhang, F. M., 2013a, Facile synthesis of ultrafine Cu_2ZnSnS_4 nanocrystals by hydrothermal method for use in solar cells, *Thin Solid Films*, 535, 39-43.

Liu, Y., Kong, D. Y., You, H., Chen, C. L., Lin, X. H. ve Brugger, J., 2013b, Structural and optical properties of the $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films grown by nano-ink coating and selenization, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 24 (2), 529-535.

Luckert, F., Hamilton, D. I., Yakushev, M. V., Beattie, N. S., Zoppi, G., Moynihan, M., Forbes, I., Karotki, A. V., Mudryi, A. V., Grossberg, M., Krustok, J. ve Martin, R. W., 2011, Optical properties of high quality $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films, *Applied Physics Letters*, 99 (6), 062104.

Mali, S. S., Patil, P. S. ve Hong, C. K., 2014, Low-cost electrospun highly crystalline kesterite Cu_2ZnSnS_4 nanofiber counter electrodes for efficient dye-sensitized solar cells, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 6 (3), 1688-1696.

Martin, P. M., 2010, Handbook of deposition technologies for films and coatings, *Elsevier*, U.S.A.

Mattox, D. M., 1998, Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing, *Noyes Publications*, Westwood – New Jersey – U.S.A.

Miskin, C. K., Yang, W. C., Hages, C. J., Carter, N. J., Joglekar, C. S., Stach, E. A. ve Agrawal, R., 2015, 9.0% efficient $Cu_2ZnSn(S,Se)_{(4)}$ solar cells from selenized nanoparticle inks, *Progress in Photovoltaics*, 23 (5), 654-659.

Mitzi, D. B., Gunawan, O., Todorov, T. K., Wang, K. ve Guha, S., 2011, The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (6), 1421-1436.

Miyamoto, Y., Tanaka, K., Oonuki, M., Moritake, N. ve Uchiki, H., 2008, Optical properties of Cu_2ZnSnS_4 thin films prepared by sol-gel and sulfurization method, *Japanese Journal of Applied Physics*, 47 (1), 596-597.

Mohammed, G. H., 2017, Influence of annealing times on the structural and optical dispersion parameters properties of thermally cadmium telluride films *Pure and Applied Sciences*, 25 (3), 1018.

Moritake, N., Fukui, Y., Oonuki, M., Tanaka, K. ve Uchiki, H., 2009, Preparation of Cu_2ZnSnS_4 thin film solar cells under non-vacuum condition, *Physica status solidi (c)*, 6 (5), 1233–1236.

Moriya, K., Tanaka, K. ve Uchiki, H., 2007, Fabrication of Cu_2ZnSnS_4 thin-film solar cell prepared by pulsed laser deposition, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers*, 46 (9A), 5780-5781.

Moriya, K., Tanaka, K. ve Uchiki, H., 2008, Cu_2ZnSnS_4 thin films annealed in H_2S atmosphere for solar cell absorber prepared by pulsed laser deposition, *Japanese Journal of Applied Physics*, 47, 602.

Muhunthan, N., Singh, O. P., Toutam, V. ve Singh, V. N., 2015, Electrical characterization of grain boundaries of CZTS thin films using conductive atomic force microscopy techniques, *Materials Research Bulletin*, 70, 373-378.

Nakayama, N. ve Ito, K., 1996, Sprayed films of stannite Cu_2ZnSnS_4, *Applied Surface Science*, 92, 171-175.

Ohring, M., 2002, Materials science of thin films, *Academic Press*, U.S.A.

Olekseyuk, I. D., Dudchak, I. V. ve Piskach, L. V., 2004, Phase equilibria in the Cu_2S-ZnS-SnS_2 system, *Journal of Alloys and Compounds*, 368 (1-2), 135-143.

Ozel, F., Kus, M., Yar, A., Arkan, E., Yigit, M. Z., Aljabour, A., Buyukcelebi, S., Tozlu, C. ve Ersoz, M., 2015, Electrospinning of $Cu_2ZnSnSe_{4-x}S_x$ nanofibers by using PAN as template, *Materials Letters*, 140, 23-26.

Patel, K., Shah, D. V. ve Kheraj, V., 2015, Influence of deposition parameters and annealing on Cu_2ZnSnS_4 thin films grown by SILAR, *Journal of Alloys and Compounds*, 622, 942-947.

Pawar, S. M., Moholkar, A. V., Kim, I. K., Shin, S. W., Moon, J. H., Rhee, J. I. ve Kim, J. H., 2010a, Effect of laser incident energy on the structural, morphological and optical properties of Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) thin films, *Current Applied Physics*, 10 (2), 565-569.

Pawar, S. M., Pawar, B. S., Moholkar, A. V., Choi, D. S., Yun, J. H., Moon, J. H., Kolekar, S. S. ve Kim, J. H., 2010b, Single step electrosynthesis of Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) thin films for solar cell application, *Electrochimica Acta*, 55 (12), 4057-4061.

Pawar, S. M., Inamdar, A. I., Pawar, B. S., Gurav, K. V., Shin, S. W., Yanjun, X., Kolekar, S. S., Lee, J. H., Kim, J. H. ve Im, H., 2014, Synthesis of Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) absorber by rapid thermal processing (RTP) sulfurization of stacked metallic precursor films for solar cell applications, *Materials Letters*, 118, 76-79.

Platzer-Bjorkman, C., Scragg, J., Flammersberger, H., Kubart, T. ve Edoff, M., 2012, Influence of precursor sulfur content on film formation and compositional changes in Cu_2ZnSnS_4 films and solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98, 110-117.

Pu, A. B., Ma, F. J., Yan, C., Huang, J. L., Sun, K. W., Green, M. ve Hao, X. J., 2017, Sentaurus modelling of 6.9% Cu_2ZnSnS_4 device based on comprehensive electrical & optical characterization, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 160, 372-381.

Rajeshmon, V. G., Kartha, C. S., Vijayakumar, K. P., Sanjeeviraja, C., Abe, T. ve Kashiwaba, Y., 2011, Role of precursor solution in controlling the opto-electronic properties of spray pyrolysed Cu_2ZnSnS_4 thin films, *Solar Energy*, 85 (2), 249-255.

Rajeshmon, V. G., 2013, Prospects of sprayed CZTS thin film solar cells from the perspective of material characterization and device performance, Doktora Tezi, *Cochin University*, Kerala.

Redinger, A., Hones, K., Fontane, X., Izquierdo-Roca, V., Saucedo, E., Valle, N., Perez-Rodriguez, A. ve Siebentritt, S., 2011, Detection of a ZnSe secondary phase in coevaporated $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films, *Applied Physics Letters*, 98 (10).

Reimer, L. ve Kohl, H., 2008, Transmission electron microscopy, *Springer*.

Repins, I., Beall, C., Vora, N., DeHart, C., Kuciauskas, D., Dippo, P., To, B., Mann, J., Hsu, W. C., Goodrich, A. ve Noufi, R., 2012, Co-evaporated $Cu_2ZnSnSe_4$ films and devices, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101, 154-159.

Riha, S. C., Parkinson, B. A. ve Prieto, A. L., 2009, Solution-based synthesis and characterization of Cu_2ZnSnS_4 nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (34), 12054-12055.

Riha, S. C., Fredrick, S. J., Sambur, J. B., Liu, Y. J., Prieto, A. L. ve Parkinson, B. A., 2011a, Photoelectrochemical characterization of nanocrystalline thin-film Cu_2ZnSnS_4 photocathodes, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 3 (1), 58-66.

Riha, S. C., Parkinson, B. A. ve Prieto, A. L., 2011b, Compositionally tunable $Cu_2ZnSn(S_{1-x}Se_x)(_4)$ nanocrystals: Probing the effect of se-inclusion in mixed chalcogenide thin films, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (39), 15272-15275.

Salome, P. M. P., Fernandes, P. A. ve da Cunha, A. F., 2009, Morphological and structural characterization of $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films grown by selenization of elemental precursor layers, *Thin Solid Films*, 517 (7), 2531-2534.

Salome, P. M. P., 2011, Chalcogenide thin films for solar cells: Growth and properties Doktora Tezi, *University of Aveiro*, Portugal.

Schäfer, W. ve Nitsche, R., 1974, Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type Cu_2□II□IV□$S_4(Se_4)$, *Materials Research Bulletin*, 9 (5), 645-654.

Schorr, S., 2007, Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides, *Thin Solid Films*, 515 (15), 5985-5991.

Schubert, B. A., Marsen, B., Cinque, S., Unold, T., Klenk, R., Schorr, S. ve Schock, H. W., 2011, Cu_2ZnSnS_4 thin film solar cells by fast coevaporation, *Progress in Photovoltaics*, 19 (1), 93-96.

Scragg, J. J., Dale, P. J. ve Peter, L. M., 2008a, Towards sustainable materials for solar energy conversion: Preparation and photoelectrochemical characterization of Cu_2ZnSnS_4, *Electrochemistry Communications*, 10 (4), 639-642.

Scragg, J. J., Dale, P. J., Peter, L. M., Zoppi, G. ve Forbes, I., 2008b, New routes to sustainable photovoltaics: evaluation of Cu_2ZnSnS_4 as an alternative absorber material, *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 245 (9), 1772-1778.

Scragg, J. J., Dale, P. J. ve Peter, L. M., 2009, Synthesis and characterization of Cu_2ZnSnS_4 absorber layers by an electrodeposition-annealing route, *Thin Solid Films*, 517 (7), 2481-2484.

Scragg, J. J., Berg, D. M. ve Dale, P. J., 2010, A 3.2% efficient Kesterite device from electrodeposited stacked elemental layers, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 646 (1-2), 52-59.

Scragg, J. J., Ericson, T., Kubart, T., Edoff, M. ve Platzer-Bjorkman, C., 2011, Chemical insights into the instability of Cu_2ZnSnS_4 films during annealing, *Chemistry of Materials*, 23 (20), 4625-4633.

Scragg, J. J. S., Choubrac, L., Lafond, A., Ericson, T. ve Platzer-Bjorkman, C., 2014, A low-temperature order-disorder transition in Cu_2ZnSnS_4 thin films, *Applied Physics Letters*, 104 (4), 041911.

Seol, J. S., Lee, S. Y., Lee, J. C., Nam, H. D. ve Kim, K. H., 2003, Electrical and optical properties of Cu_2ZnSnS_4 thin films prepared by rf magnetron sputtering process, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 75 (1-2), 155-162.

Shao, P. W., Li, C. T., Ho, K. C. ve Cheng, K. W., 2015, Catalytic and photoelectrochemical performances of Cu-Zn-Sn-Se thin films prepared using selenization of electrodeposited Cu-Zn-Sn metal precursors, *Journal of Power Sources*, 286, 47-57.

Shavel, A., Arbiol, J. ve Cabot, A., 2010, Synthesis of quaternary chalcogenide nanocrystals: Stannite $Cu_2Zn_xSn_ySe_{1+x+2y}$, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (13), 4514-4515.

Shin, B., Zhu, Y., Bojarczuk, N. A., Chey, S. J. ve Guha, S., 2012a, Control of an interfacial $MoSe_2$ layer in $Cu_2ZnSnSe_4$ thin film solar cells: 8.9% power conversion efficiency with a TiN diffusion barrier, *Applied Physics Letters*, 101 (5), 053903.

Shin, B., Gunawan, O., Zhu, Y., Bojarczuk, N. A., Chey, S. J. ve Guha, S., 2013, Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu_2ZnSnS_4 absorber, *Progress in Photovoltaics*, 21 (1), 72-76.

Shin, S. W., Pawar, S. M., Park, C. Y., Yun, J. H., Moon, J. H., Kim, J. H. ve Lee, J. Y., 2011, Studies on Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) absorber layer using different stacking orders in precursor thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (12), 3202-3206.

Shin, S. W., Han, J. H., Park, C. Y., Moholkar, A. V., Lee, J. Y. ve Kim, J. H., 2012b, Quaternary Cu_2ZnSnS_4 nanocrystals: Facile and low cost synthesis by microwave-assisted solution method, *Journal of Alloys and Compounds*, 516, 96-101.

Siebentritt, S. ve Schorr, S., 2012, Kesterites - a challenging material for solar cells, *Progress in Photovoltaics*, 20 (5), 512-519.

Sturge, M. D., 1962, Optical absorption of gallium arsenide between 0.6 and 2.75 eV, *Pyhsical Review*, 127 (3), 768-773.

Su, Z. H., Sun, K. W., Han, Z. L., Cui, H. T., Liu, F. Y., Lai, Y. Q., Li, J., Hao, X. J., Liu, Y. X. ve Green, M. A., 2014, Fabrication of Cu_2ZnSnS_4 solar cells with 5.1% efficiency via thermal decomposition and reaction using a non-toxic sol-gel route, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2), 500-509.

Tanaka, K., Moritake, N. ve Uchiki, H., 2007, Preparation of Cu_2ZnSnS_4 thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 (13), 1199-1201.

Tanaka, K., Oonuki, M., Moritake, N. ve Uchiki, H., 2009, Cu_2ZnSnS_4 thin film solar cells prepared by non-vacuum processing, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (5), 583-587.

Tanaka, K., Fukui, Y., Moritake, N. ve Uchiki, H., 2011, Chemical composition dependence of morphological and optical properties of Cu_2ZnSnS_4 thin films deposited by sol-gel sulfurization and Cu_2ZnSnS_4 thin film solar cell efficiency, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (3), 838-842.

Tanaka, K., Kurokawa, M., Moriya, K. ve Uchiki, H., 2013, Surface morphology improvement of three-dimensional solar cell with Cu_2ZnSnS_4 absorber, *Journal of Alloys and Compounds*, 571, 98-102.

Tanaka, T., Nagatomo, T., Kawasaki, D., Nishio, M., Guo, Q., Wakahara, A., Yoshida, A. ve Ogawa, H., 2005, Preparation of Cu_2ZnSnS_4 thin films by hybrid sputtering, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66 (11), 1978-1981.

Tanaka, T., Kawasaki, D., Nishio, M., Gu, Q. X. ve Ogawal, H., 2006, Fabrication of Cu_2ZnSnS_4 thin films by co-evaporation, *Physica Status Solidi C*, 3 (8), 2844-2847.

Tao, J. H., Liu, J. F., Chen, L. L., Cao, H. Y., Meng, X. K., Zhang, Y. B., Zhang, C. J., Sun, L., Yang, P. X. ve Chu, J. H., 2016, 7.1% efficient co-electroplated $Cu_2ZnSnS4$ thin film solar cells with sputtered CdS buffer layers, *Green Chemistry*, 18 (2), 550-557.

Todorov, T., Kita, M., Carda, J. ve Escribano, P., 2009, Cu_2ZnSnS_4 films deposited by a soft-chemistry method, *Thin Solid Films*, 517 (7), 2541-2544.

Todorov, T., Gunawan, O., Chey, S. J., de Monsabert, T. G., Prabhakar, A. ve Mitzi, D. B., 2011, Progress towards marketable earth-abundant chalcogenide solar cells, *Thin Solid Films*, 519 (21), 7378-7381.

Todorov, T. K., Reuter, K. B. ve Mitzi, D. B., 2010, High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber, *Advanced Materials*, 22 (20), E156-E159.

Todorov, T. K., Tang, J., Bag, S., Gunawan, O., Gokmen, T., Zhu, Y. ve Mitzi, D. B., 2013, Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art $Cu_2ZnSn(S,Se)_{(4)}$ Solar Cells, *Advanced Energy Materials*, 3 (1), 34-38.

Vanalakar, S. A., Agawane, G. L., Shin, S. W., Suryawanshi, M. P., Gurav, K. V., Jeon, K. S., Patil, P. S., Jeong, C. W., Kim, J. Y. ve Kim, J. H., 2015, A review on pulsed laser deposited CZTS thin films for solar cell applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 619, 109-121.

Vigil-Galan, O., Espindola-Rodriguez, M., Courel, M., Fontane, X., Sylla, D., Izquierdo-Roca, V., Fairbrother, A., Saucedo, E. ve Perez-Rodriguez, A., 2013, Secondary phases dependence on composition ratio in sprayed Cu_2ZnSnS_4 thin films and its impact on the high power conversion efficiency, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 117, 246-250.

Walsh, A., Chen, S. Y., Wei, S. H. ve Gong, X. G., 2012, Kesterite thin-film solar cells: Advances in materials modelling of Cu_2ZnSnS_4, *Advanced Energy Materials*, 2 (4), 400-409.

Walukiewicz, W., 1989, Amphoteric native defects in semiconductors, *Applied Physics Letters*, 54 (21), 2094-2096.

Wang, K., Gunawan, O., Todorov, T., Shin, B., Chey, S. J., Bojarczuk, N. A., Mitzi, D. ve Guha, S., 2010, Thermally evaporated Cu_2ZnSnS_4 solar cells, *Applied Physics Letters*, 97 (14), 143508.

Wang, K., Shin, B., Reuter, K. B., Todorov, T., Mitzi, D. ve Guha, S., 2011, Structural and elemental characterization of high efficiency Cu_2ZnSnS_4 solar cells, *Applied Physics Letters*, 98 (5), 051912.

Wang, W., Winkler, M. T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T. K., Zhu, Y. ve Mitzi, D. B., 2014, Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency, *Advanced Energy Materials*, 4 (7), 1301465.

Wangperawong, A., King, J. S., Herron, S. M., Tran, B. P., Pangan-Okimoto, K. ve Bent, S. F., 2011, Aqueous bath process for deposition of Cu_2ZnSnS_4 photovoltaic absorbers, *Thin Solid Films*, 519 (8), 2488-2492.

Waseda, Y., Matsubara, E. ve Shinoda, K., 2011, X-ray diffraction crystallography, *Springer-Verlag*, Berlin Heidelberg.

Washio, T., Nozaki, H., Fukano, T., Motohiro, T., Jimbo, K. ve Katagiri, H., 2011, Analysis of lattice site occupancy in kesterite structure of $Cu2ZnSnS_4$ films using synchrotron radiation x-ray diffraction, *Journal of Applied Physics*, 110, 074511.

Weber, A., Mainz, R. ve Schock, H. W., 2010, On the Sn loss from thin films of the material system Cu-Zn-Sn-S in high vacuum, *Journal of Applied Physics*, 107 (1), 013516.

Wei, H., Guo, W., Sun, Y. J., Yang, Z. ve Zhang, Y. F., 2010, Hot-injection synthesis and characterization of quaternary $Cu_2ZnSnSe_4$ nanocrystals, *Materials Letters*, 64 (13), 1424-1426.

Wemple, S. H. ve DiDomenico, M., 1970, Theory of the elasto-optic effect in nonmetallic crystals, *Pyhsical Review B*, 1 (1), 193-202.

Wemple, S. H. ve DiDomenico, M., 1971, Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials, *Pyhsical Review B*, 3 (4), 1338-1351.

Wibowo, R. A., Kim, W. S., Lee, E. S., Munir, B. ve Kim, K. H., 2007a, Single step preparation of quaternary $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films by RF magnetron sputtering from binary chalcogenide targets, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68 (10), 1908-1913.

Wibowo, R. A., Lee, E. S., Munir, B. ve Kim, K. H., 2007b, Pulsed laser deposition of quaternary $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films, *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 204 (10), 3373-3379.

Xin, X. K., He, M., Han, W., Jung, J. H. ve Lin, Z. Q., 2011, Low-cost copper zinc tin sulfide counter electrodes for high-efficiency dye-sensitized solar cells, *Angewandte Chemie-International Edition*, 50 (49), 11739-11742.

Xinkun, W., Wei, L., Shuying, C., Yunfeng, L. ve Hongjie, J., 2012, Photoelectric properties of Cu_2ZnSnS_4 thin films deposited by thermal evaporation, *Journal of Semiconductors*, 33 (2), 022002.

Xu, J., Yang, X., Yang, Q. D., Wong, T. L. ve Lee, C. S., 2012, Cu_2ZnSnS_4 hierarchical microspheres as an effective counter electrode material for quantum dot sensitized solar cells, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (37), 19718-19723.

Yao, L. Y., Ao, J. P., Jeng, M. J., Bi, J. L., Gao, S. S., Sun, G. Z., He, Q., Zhou, Z. Q., Sun, Y. ve Chang, L. B., 2017, A CZTSe solar cell with 8.2% power conversion efficiency fabricated using electrodeposited Cu/Sn/Zn precursor and a three-step selenization process at low Se pressure, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 159, 318-324.

Yoo, H. ve Kim, J., 2010, Growth of Cu_2ZnSnS_4 thin films using sulfurization of stacked metallic films, *Thin Solid Films*, 518 (22), 6567-6572.

Yoo, H. ve Kim, J., 2011, Comparative study of Cu_2ZnSnS_4 film growth, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (1), 239-244.

Yu, P. Y. ve Cardona, M., 2010, Fundamentals of semiconductors, *Springer-Verlag*, U.S.A.

Zeghbroeck, B. V., 2017, Doped semiconductors [online], *https://ecee.colorado.edu/~bart/book/extrinsi.htm*, [Ziyaret Tarihi: 01.01.2018].

Zhang, J., Shao, L., Fu, Y. ve Xie, E., 2006, Cu_2ZnSnS_4 thin films prepared by sulfurization of ion beam sputtered precursor and their electrical and optical properties, *Rare Metals*, 25 (6), 315-319.

Zhang, J. ve Shao, L., 2009, Cu_2ZnSnS_4 thin films prepared by sulfurizing different multilayer metal precursors, *Science in China Series E: Technological Sciences*, 52 (1), 269–272.

Zhang, X., Shi, X., Ye, W., Ma, C. ve Wang, C., 2009, Electrochemical deposition of quaternary Cu_2ZnSnS_4 thin films as potential solar cell material, *Applied Physics A*, 94 (2), 381–386.

Zhou, Y. L., Zhou, W. H., Du, Y. F., Li, M. ve Wu, S. X., 2011, Sphere-like kesterite Cu_2ZnSnS_4 nanoparticles synthesized by a facile solvothermal method, *Materials Letters*, 65 (11), 1535-1537.

Zoppi, G., Forbes, I., Miles, R. W., Dale, P. J., Scragg, J. J. ve Peter, L. M., 2009, $Cu_2ZnSnSe_4$ in film solar cells produced by selenisation of magnetron sputtered precursors, *Progress in Photovoltaics*, 17 (5), 315-319.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Zeynep KİŞNİŞCİ
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Konya-13.10.1986
Telefon	**:**	03322233493
Faks	**:**	
e-mail	**:**	znalcacigil@selcuk.edu.tr

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	**Meram Anadolu Lisesi, Meram, Konya**	**2004**
Üniversite	:	**Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü Selçuklu, Konya**	**2008**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik, Selçuklu, Konya**	**2011**
Doktora	:	**Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik, Selçuklu, Konya**	**2018**

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2010-Devam ediyor	**Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü**	**Araştırma Görevlisi**

UZMANLIK ALANI

Yarıiletkenler, İnce Filmler

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

1. Z. Kişnişci, F. Özel, Ö.F. Yüksel, N. Tuğluoğlu, "Optical characterization of Cu_2ZnSnS_4 nanocrystals thin film", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, pp. 10128-10135 (2016). (Doktora tezinden yapılmıştır)

2. Ö.F. Yüksel, N. Tuğluoğlu, H. Şafak, Z. Nalçacıgil, M. Kuş and S. Karadeniz, "Analysis of temperature dependent electrical properties of Au/perylene-diimide/n-Si Schottky diodes", *Thin Solid Films*, 534, pp. 614-620 (2013).

3. Z. Kişnişci, Ö. F. Yüksel and M. Kuş, "Optical properties of perylene-monoimide (PMI) and perylene-diimide (PDI) organic semiconductor thin films", *Synthetic Metals*, 194, pp. 193-197 (2014). (Yüksek Lisans Tezinden yapılmıştır)

4. B. Barış, H.G. Özdemir, N. Tuğluoğlu, S. Karadeniz, Ö.F. Yüksel and Z. Kişnişci, **"**Optical dispersion and dielectric properties of rubrene organic semiconductor thin film", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25 (8), pp. 3586-3593 (2014).

Yabancı dilde sözlü sunulan ve özeti yayınlananlar

1. Z. Nalçacıgil, Ö. F. Yüksel, H. Şafak and M. Kuş
Determination and analysis of the optical properties of perylenediimide organic semiconductor thin film
28th Int.Physics Coongress, Bodrum, 6-9 September 2011. (Book of abstracts, pp. 163-164). (Yüksek Lisans Tezinden yapılmıştır)

Yabancı dilde poster olarak sunulan ve özeti yayınlananlar

1. Z. Nalçacıgil, Ö. F. Yüksel, H. Şafak, B. Gülveren and M. Kuş
Electrical characterization of Au/PMI/p-Si Schottky diode
28th Int.Physics Coongress, Bodrum, 6-9 September 2011. (Book of abstracts, pp. 609- 610).

2. Z. Nalçacıgil, N. Şimşir, Ö. F. Yüksel, M. Şahin and M. Kuş
Determination and analysis of the optical properties of organic perylene and its derivatives thin films
7th Nanoscience and Nanotechnology Conference, June 27-July 01, 2011 Sabancı Unv., İstanbul. (Book of abstracts, P3.G.2).

3. N. Şimşir, Z. Nalçacıgil, H. Şafak, Ö. F. Yüksel and M. Kuş
Temperature Dependent Electrical Characterization of Au/PDI/n-Si Schottky Diode
7th Nanoscience and Nanotechnology Conference, June 27-July 01, 2011 Sabancı Unv., İstanbul. (Book of abstracts, P3.F4).

4. Ö. F. Yüksel, S. Karadeniz, N. Tuğluoğlu and Z. Nalçacıgil
Gaussian distribution of inhomogeneous barrier height in perylene-monoimide/n-Si (100) Schottky diodes
2ndInternational Advances in Applied Physics and Materials Science Congress, 26 to 29 April 2012 Antalya, Turkey. (Book of abstracts, pp. 149).

5. Z .Nalçacıgil, H. Şafak, Ö. F. Yüksel and M. Kuş
Kraners-Kronig analysis of the optical spectra of perylene-monoimide organic semiconductor thin films
2ndInternational Advances in Applied Physics and Materials Science Congress, 26 to 29 April 2012 Antalya, Turkey. (Book of abstracts, pp. 304).

6. Z.Nalçacıgil, H. Şafak, Ö. F. Yüksel and M.Kuş
Kraners-Kronig analysis of the optical spectra of perylene-diimide organic semiconductor thin films
2nd International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress, 26 to 29 April 2012 Antalya, Turkey. (Book of abstracts, pp. 305).

7. H. Gürel, N.Tuğluoğlu, B. Barış, S. Karadeniz, Ö. F. Yüksel and Z. Kişnişci
Optical Dielectric and Conductivity Properties of 5,6,11,12 Tetraphenylnaphthacene Thin Films
30th International Physics Congress, 2-5 September 2013, Istanbul, Turkey. (Book of abstracts, pp. 514).

8. Z. Kişnişci and F. Özel
Optical Properties of CZTS Nanocrystalline Compound Semiconductor Thin Film
International Workshop on Flexible Bio- and Organic Printed Electronics, 1-3 May 2014, Konya/TURKEY. (Book of abstracts, pp. 70).

9. Z. Kişnişci
Dispersion Parameters of Cu_2ZnSnS_4 Nanocrystals Thin Film
SOLAR TR, 6-8 December 2016, İstanbul, TÜRKİYE. (Book of abstracts, pp.685).

10. Z. Kişnişci, N. Tuğluoğlu, F. Özel, Ö. F. Yüksel
Analysis of the Optical Properties of CZTSe Nanocrystalline Compound Semiconductor Thin Film
International Congress on Semiconductor Materials & Devices, 17-19 August 2017, Konya/TURKEY. (Book of abstracts, pp. 143).