

**T.C.**  
**DİCLE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**$\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  İNCE FİLMLEİN SAÇTIRMA YÖNTEMİ İLE  
BİRİKTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Seniha ÖZGEN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**DİYARBAKIR**

**Haziran-2018**

T.C  
DİCLE UNIVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ  
DIYARBAKIR

Seniha ÖZGEN tarafından yapılan "Cu<sub>2</sub>ZnTiS<sub>4</sub> İnce Filmlerin Saçtırma Yöntemi İle Biriktirilmesi ve Karakterizasyonu" konulu bu çalışma jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin

<u>Ünvanı</u>	<u>Adı Soyadı</u>
Başkan: Doç. Dr.	Ömer ÇELİK
Üye : Doç. Dr.	Yusuf Selim OCAK
Üye : Dr.Öğrt.Üyesi	Arzu EKİNCİ

*İmza*  
*Ö. Çelik*  
*Y. Selim Ocağ*  
*A. Ekinç*

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 26/06/2018

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

24 07 2018

*Sevtağ Sumer Eker*  
Doç.Dr. Sevtan SÜMER EKER  
ENSTİTÜ MÜDÜRÜ  
(MÜHÜR)



## TEŞEKKÜR

Gerçekleştirmiş olduğum yüksek lisans eğitimi tez çalıőmam süresince, engin bilgi birikimi ve tecrübelerinden istifade ettiğim ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Yusuf Selim OCAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalıőmalarım esnasında eőtirli aőamalarda yanımda olan sevgili arkadaőım doktora ėrencisi Sayın Derya BATIBAY'a ve SMART LAB ekibine teşekkür ederim.

Yürütülen bu alıőma TÜBİTAK 114F363 Nolu Proje çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Katkılarından dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Tezim süresince maddi ve manevi yönden hiçbir desteėini esirgemeyen sevgili aileme teşekkürü bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	V
ÇİZELGE LİSTESİ.....	VI
ŞEKİL LİSTESİ.....	VII
KISALTMA VE SİMGELER.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	5
3. MATERYAL VE METOT.....	11
3.1. Yarıiletkenler.....	11
3.2. Dörtlü Yarıiletkenler.....	12
3.3. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri.....	14
3.3.1. Doğrudan Bant Geçişi.....	18
3.3.2. Dolaylı Bant Geçişi.....	19
3.4. X Işını Kırınımı (XRD).....	20
3.5. Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS).....	21
3.6. İnce Film Biriktirme.....	22
3.6.1. Kimyasal Buhar Biriktirme.....	22
3.6.2. Fiziksel Buhar Biriktirme.....	22
3.6.2.1. Termal Buharlaştırma.....	23
3.6.2.2. Saçtırma Yöntemi.....	24
3.7. Deneysel İşlemler.....	25
3.7.1. İnce Filmlerin Biriktirilmesi.....	25

3.7.2.	İnce Filmlerin Analizlerinin Gerçekleştirilmesi.....	29
<b>4.</b>	<b>BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>31</b>
<b>5.</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>41</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>43</b>
	ÖZGEÇMİŞ.....	47



## ÖZET

### Cu<sub>2</sub>ZnTiS<sub>4</sub> İNCE FİLMLEİN SAÇTIRMA YÖNTEMİ İLE BİRİKTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

#### YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seniha ÖZGEN

DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI

2018

İçeriğindeki elementlerin doğada bolca bulunduğu Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS), ince film güneş pilleri için yeni bir tip soğurucudur. CZTS p-tipi elektrik iletkenliğine sahip doğrudan bant aralıklı 1,5 eV bant genişliğine sahip bir yarıiletkenidir.

Bu çalışmada CZTS ince filmlerine alternatif olarak, Cu<sub>2</sub>ZnTiS<sub>4</sub> ince filmler cam üzerine reaktif eş zamanlı saçtırma tekniği ile biriktirilmiştir. Hedef olarak yüksek saflıkta ZnS ve Cu ve Ti metalleri ve reaktif gaz olarak ise H<sub>2</sub>S kullanılmıştır. Cu<sub>2</sub>ZnTiS<sub>4</sub> ince filmleri, farklı sıcaklıklarda ve farklı H<sub>2</sub>S gaz akışlarında biriktirilmiştir ve ardından H<sub>2</sub>S ortamında tavlansmıştır. Cu<sub>2</sub>ZnTiS<sub>4</sub> ince filmlerinin morfolojik, yapısal ve optik özellikleri taramalı elektron mikroskopisi (SEM), enerji dağılımlı spektroskopisi (EDS), X-ışını kırınımı (XRD) ve UV-vis verileri yardımı ile incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça topaklanmanın arttığı görülmüştür. Cu<sub>2</sub>ZnTiS<sub>4</sub> ince filmlerinin XRD piklerinin, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> yapısı ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca, Cu<sub>2</sub>ZnTiS<sub>4</sub> filmlerin optik bant aralıklarının geleneksel Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> ince filmlerinkinden daha düşük olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Cu<sub>2</sub>ZnTiS<sub>4</sub>, CZTS, reaktif saçtırma, ince film, güneş pilleri

## ABSTRACT

### DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ THIN FILMS BY SPUTTERING

MSc. THESIS

Seniha ÖZGEN

DEPARTMENT OF PHYSICS  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
UNIVERSITY OF DICLE

2018

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS), whose elements are abundant in nature, is a new type of absorber for thin film solar cells. CZTS is a semiconductor with direct band gap 1.5 eV band gap and p-type electrical conductivity.

As an alternative to CZTS thin films in this work,  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  thin films were deposited on glass by reactive sputtering technique. High purity ZnS and Cu and Ti metals were used as targets and  $\text{H}_2\text{S}$  was used as reactive gas.  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  thin films were deposited at different temperatures and in different  $\text{H}_2\text{S}$  gas flows and then annealed in  $\text{H}_2\text{S}$  environment. Morphological, structural and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  thin films were investigated with the help of scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and UV-vis data. the agglomeration on the surface increased with increasing substrate temperature. XRD peaks of  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  thin films were found to be compatible with  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  structure. It was also found that the optical bandwidth of  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  films was lower than that of conventional  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films.

**Key Words:**  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ , CZTS, reactive sputter, thin film, solar cell

## ÇİZELGE LİSTESİ

<b><u>Çizelge No</u></b>		<b><u>Sayfa</u></b>
<b>Çizelge 3.1.</b>	Cu <sub>2</sub> ZnTiS <sub>4</sub> ince filmleri biriktirme koşulları	27
<b>Çizelge 4.1.</b>	Farklı alttaş sıcaklığı ve H <sub>2</sub> S oranlarında biriktirilen Cu <sub>2</sub> ZnTiS <sub>4</sub> ince filmlerin EDS sonuçları	31
<b>Çizelge 4.2.</b>	Cu <sub>2</sub> ZnTiS <sub>4</sub> ince filmlerine ait XRD desenlerine ait özellikler	36
<b>Çizelge 4.3.</b>	Cu <sub>2</sub> ZnTiS <sub>4</sub> ince filmlerin hesaplanan bant aralıkları	38



## ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1.	Kesterit CZTS kristal yapısı	2
Şekil 1.2.	Cu, Zn, Sn, S, In, Ga ve Ti elementlerinin yeryüzünde bulunma oranları ve uluslararası piyasada fiyatları (Ti bulunma oranı çok yüksek olduğundan onda birlik kısmı grafik üzerine yansıtılmıştır).	3
Şekil 2.1.	a) Si tabanlı güneş pillerinin W başına maliyeti ve b) dünyada kurulu güneş panellerinin gücü (A,B)	5
Şekil 2.2.	Piramit yüzeylerde ışığın daha fazla soğurulması	6
Şekil 2.3.	Shockley–Queisser bant aralığı-elde edilebilecek maksimum verim değeri grafiği	7
Şekil 3.1.	Elementel Si yarıiletkeni için p ve n tipi yarı etken oluşumu	11
Şekil 3.2.	CZTS tabanlı güneş pili yapısı	12
Şekil 3.3.	Güneş pilleri için maksimum teorik verim (Shockley–Queisser limit değerleri)	13
Şekil 3.4.	CZTS soğurucu yarıiletkenin Si elementinden yola çıkarak gösterimi	14
Şekil 3.5.	Bant yapılarına göre malzemeler	15
Şekil 3.6.	Üst ve Alt bantlardaki enerji durumları	16
Şekil 3.7.	Bir yarı iletkende temel soğurma spektrumu	17
Şekil 3.8.	Parabolik bir bant yapısında doğrudan geçiş	18
Şekil 3.9.	Elektromanyetik spektrum	20
Şekil 3.10.	X-Ray kırınımı (XRD) ve atomik düzlemler diyagramı	21
Şekil 3.11.	Karakteristik X-ışını oluşum süreci	21
Şekil 3.12.	Termal buharlaştırma sisteminin şematik gösterim	24

<b>Şekil 3.13.</b>	Saçtırma sisteminin şematik gösterimi	25
<b>Şekil 3.14.</b>	Saçtırma İşlemlerinin gerçekleştirildiği vakum sistemi	26
<b>Şekil 3.15.</b>	Eş zamanlı saçtırma işlemi	27
<b>Şekil 3.16.</b>	Tavlama işlemlerinin gerçekleştirildiği fırın sistemi	28
<b>Şekil 3.17.</b>	Tavlama işlemleri esnasında fırından geçen gazların akış ve fırının sıcaklık diyagramları	28
<b>Şekil 4.1.</b>	5 ccm H <sub>2</sub> S:Ar (1:9) karışımının akışı esnasında <b>a)</b> 100 °C <b>b)</b> 175 °C ve <b>c)</b> 250 °C alttaş sıcaklıklarında biriktirilen Cu <sub>2</sub> ZnTiS <sub>4</sub> ince filmlerin SEM görüntüleri	32
<b>Şekil 4.2</b>	10 ccm H <sub>2</sub> S:Ar (1:9) karışımının akışı esnasında <b>a)</b> 100 °C <b>b)</b> 175 °C ve <b>c)</b> 250 °C alttaş sıcaklıklarında biriktirilen Cu <sub>2</sub> ZnTiS <sub>4</sub> ince filmlerin SEM görüntüleri	33
<b>Şekil 4.3.</b>	Cu <sub>2</sub> ZnTiS <sub>4</sub> ince filmlerine ait XRD desenleri	34
<b>Şekil 4.4.</b>	Munoz vd. (2017) tarafından gerçekleştirilen çalışmaya ait CZTS ve CZTiS ince filmlerine ait XRD desenleri	35
<b>Şekil 4.5.</b>	<b>a)</b> 5sccm ve <b>b)</b> 10 sccm H <sub>2</sub> S akışında biriktirilen Cu <sub>2</sub> ZnTiS <sub>4</sub> ince filmlerin dalga boyuna bağlı soğurma eğriler	37
<b>Şekil 4.6</b>	5sccm ve <b>b)</b> 10 sccm H <sub>2</sub> S akışında biriktirilen Cu <sub>2</sub> ZnTiS <sub>4</sub> ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ eğrileri	39

## KISALTMA VE SİMGELER

CZTS	: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
In	: İndiyum
Zn	: Çinko
Sn	: Kalay
Ti	: Titanyum
CZTiS	: $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$
CZTiSe	: $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}:\text{Se})_4$
DC	: Doğru akım
RF	: Radyo frekansı
$E_c$	: İletkenlik bandı seviyesi
$E_f$	: Fermi enerji seviyesi
$E_g$	: Yarıiletkenin yasak enerji aralığı
$E_v$	: Değerlik bandı seviyesi
Si	: Silisyum
eV	: Elektron volt
Ga	: Galyum
GaAs	: Galyum arsenit
$\text{H}_2\text{S}$	: Hidrojen sülfür
CdTe	: Kadmiyum Tellür
CdS	: Kadmiyum Sülfür
c-Si	: Kristal Silisyum
Ge	: Germanyum

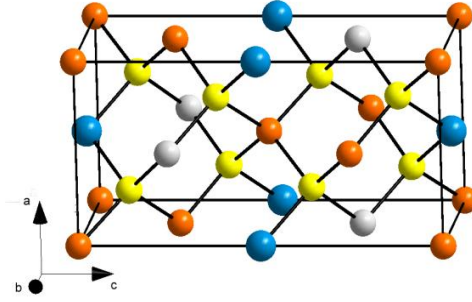
B	: Bor
Mo	: Molibden
P	: Fosfor
Al	: Alümiyum
nm	: Nanometre
FWHM	: Yarı Maksimum Genişlik Değeri
Ag	: Gümüş
h	: Planck sabiti
p-Si	: p-tipi silisyum kristali
PV	: Fotovoltaik
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
c	: Işık hızı
$\nu$	: Gelen foton frekansı
OLED	: Organik Işık Yayan Diyotlar
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılım Spektroskopisi
$n_o$	: Kırılma İndisi
UV	: Mor ötesi
$\alpha$	: Soğurma katsayısı
$E_{ph}$	: Fonon Enerjisi
XRD	: X ışını kırınımı
ZnO	: Çinko oksit
ZnS	: Çinko sülfür
k	: Dalga vektörü

## 1. GİRİŞ

Dünyada enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Bu ihtiyacın giderilmesinde kullanılan fosil yakıtlar bir yandan tükenirken diğer yandan çevresel felaketlere neden olmaktadır. Bu çevresel felaketler küresel ısınma çevre kirliliği gibi bir takım geri dönüşümsüz hasarlara yol açmaktadır. Bu nedenle yeni ve yenilenebilir enerjilere olan ihtiyaç sürekli artmakta ve devletlerin, bilim adamlarının çalışmalarında en önemli ve güncel konu olmaktadır. Bu açıdan yenilenebilir enerjiler içerisinde güneş enerjisi, ihtiyaçların sağlanmasında en önemli aday kaynaktır. Son yıllarda bu konuda oldukça önemli ve heyecan verici çalışmalar yapılmaktadır. Güneş modüllerinin üretiminde Silisyum tabanlı, Organik tabanlı ve ince film tabanlı olmak üzere üç ana kategoride üretim yapılabilmektedir. Bu yöntemlerin her birinin değişik üstünlükleri bulunmaktadır. Fakat göze/modüllerin üretimindeki eğilim son yıllarda ince film tabanlı yönündedir.

Si tabanlı fotovoltaikler dünya pazarında önemli bir yere sahiptir. Bu (Si tabanlı) fotovoltaiklerden elde edilen enerjilerin üretim maliyetlerini karşılamaması bilim insanlarını ince film tabanlı (CIGS vb) fotovoltaiklere yöneltmiştir. İnce film tabanlı fotovoltaiklerle elde edilen verim oranları Si tabanlı fotovoltaiklerin seviyelerine ulaşmıştır. Hâlbuki ticari CIGS temelli ince film güneş pilleri (TFSC), In ve Ga elementlerinin doğada az bulunması ve yüksek fiyatları nedeniyle uygulamada sınırlı kalmaktadır. Bundan dolayı doğada az bulunan elementleri kolay temin edilenlerle değiştirmek mecburi hale gelmiştir.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) 1,5 eV direk bant genişliğine sahip olması ve yüksek soğurma katsayısı ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) nedeniyle alternatif bir bileşik olarak kullanılabilir umut vadeden bir materyaldir. CZTS nadir ve pahalı elementleri içermemesinden dolayı düşük fiyatlı ticari sistemlerde kullanılma potansiyeline sahiptir. CZTS kimyasal yapısı literatürde rapor edilmiş (Nozaki ve ark., 2012) olup çalışmalar devam etmektedir. Yer kürede doğal olarak bulunmakta olup en yaygın türleri kesterite ve stunnite yapısıdır. Kesterite fazı stunnite yapıya göre termodinamik olarak daha kararlıdır (Schorr, 2007). Şekil 1'de kesterite kristal yapıda atomların dizilişi görülmektedir.

İçeriğindeki elementlerin doğada bolca bulunduğu CZTS, ince film güneş pilleri için yeni bir tip soğurucudur. Bu yarıiletken film kalkopirit içindeki In atomlarının

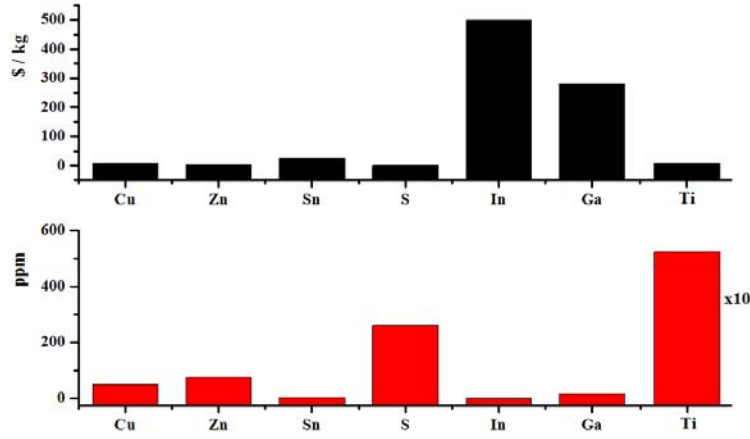


Şekil 1.1. Kesterit CZTS kristal yapısı (Jiang ve Yan 2013)

yarısının Zn atomuyla ve diğer yarısının Sn atomuyla değiştirilmesiyle elde edilebilir. CZTS yapısında bulunan bu elementler yer kürede bolca bulunur ve toksik değildir. Ayrıca CZTS filmler bilinen kaplama yöntemlerinin birçoğuyla büyütülebilir ki bunlar arasında termal buharlaştırma (Wang ve ark., 2010), saçtırma (Seol ve ark., 2003), sol-jel (Yeh ve ark., 2009) ve elektroliz (Ennaoui A. ve ark., 2009) sayılabilir. CZTS p-tipi elektrik iletkenliğine sahip direkt bant aralıklı 1,5 eV bant genişliğine sahip bir yarıiletkenlerdir (Ito ve Nakazawa, 1988 ) ve III, V ve VI grup elementleri katılarak bant aralığı değiştirilebilir.

CZTS ince film, fotovoltaikler içinde dikkat çeken soğurucu malzemedir. CIGS pillerin ticari olarak temin edilebilir hale gelmesinden sonra modellenen CZTS bol bulunan malzemelerden yapılmış, ucuz ve çevre dostudur. CZTS ince filmlerin ve bu filmlerle oluşturulan güneş gözelerinin özelliklerine alternatif elementlerin etkilerinin incelenmesi bilim insanlarının çalıştığı önemli başlıklardan biri olmaya başlamıştır. Yapılan çalışmalar daha yüksek soğurma katsayısına sahip ve/veya daha uygun maliyetli soğurucular üzerine yoğunlaşmıştır. Literatürde Sn yerine Ti kullanıldığında CZTiS ve CZTiS:Se yarıiletkenlerinin teorik bant aralığının 1,2-1,4 eV aralığında olduğu ve soğurma katsayılarının CZTS ve CZTSe'nin yaklaşık iki kat daha fazla olduğu gösterilmiştir. Ti elementi doğada Sn ile karşılaştırıldığında çok daha fazla bulunması ve daha ucuz olmasından dolayı yüksek soğurma katsayısına sahip maliyet etkin ince film güneş gözelerinin üretiminde kullanılması söz konusudur.

Bu güne kadar CZTS ince filmleri ve CZTS tabanlı güneş gözeleri birçok farklı üretim tekniği ile oluşturulmaya çalışılmıştır. Bunların başında dönel kaplama (spin coater), sprey kaplama, elektro kaplama (electrodeposition), termal buharlaştırma ve saçtırma yöntemleri göze çarpmaktadır. Bu yöntemler arasında saçtırma yöntemi



**Şekil 1.2.** Cu, Zn, Sn, S, In, Ga ve Ti elementlerinin yeryüzünde bulunma oranları ve uluslararası piyasada fiyatları (Ti bulunma oranı çok yüksek olduğundan onda birlik kısmı grafik üzerine yansıtılmıştır)

geniş alanlarda homojen ince filmlerin biriktirilmesi için oldukça uygun bir yöntem olarak göze çarpmaktadır.

Bu tez çalışmasında Cu, ZnS ve Ti hedefler kullanılarak DC ve RF saçırma yöntemleri ile (farklı film büyütme sıcaklıklarında)  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmleri biriktirilmiştir ve bu filmler yüksek sıcaklıkta  $\text{H}_2\text{S}$  ortamında tavlanmıştır. Biriktirilen filmlerin morfolojik, yapısal ve optik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ve X-ışınları kırınımı (XRD) verileri ile belirlenmiştir.

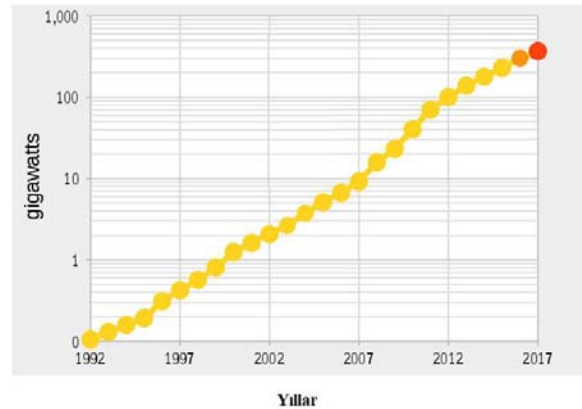
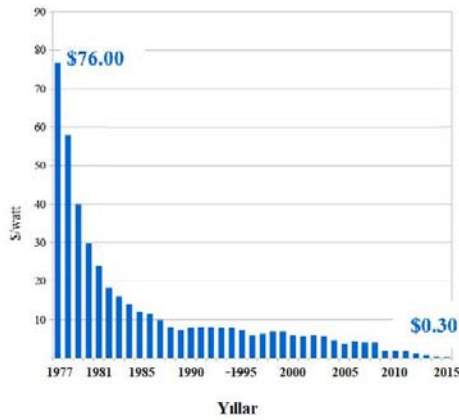




## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Güneş pilleri güneş ışığını doğrudan elektriğe dönüştüren aygıtlardır. Güneş ışığı sahip olduğu enerji potansiyeli itibariyle insanoğlunun kullanabileceği enerji ihtiyacının tamamını karşılayacak kapasitenin çok üstünde olmasından ve doğa dostu olmasından dolayı oldukça ilgi çekmektedir. Gelişmiş ülkelerin birçoğu enerjilerinin önemli miktarlarını güneş enerjisinden temin etmeye başlamıştır. Üretim maliyetinin yüksek olmasından dolayı yakın bir zamana kadar güneş pillerine olan ilgi oldukça az idi. Yeni teknolojiler ve üretim yöntemlerinin gelişmesi ile maliyetler azalmaya ve güneş pillerinin kullanımı artmaya başlamıştır.

Kristal silisyum bazlı ilk güneş panelleri 1941 yılında Bell Laboratuvarlarından üretilmiş ve silisyum tabanlı güneş pillerinin ilk konsepti tanımlanmıştır (Ohl, 1941). 1954 yılında difüze edilmiş p-n eklem kullanılarak % 6 enerji dönüşümü gerçekleştiren güneş pilleri aynı sistem kullanılarak üretilmiştir (Chapin, 1954). Başlangıçta güneş panellerinin üretim maliyetleri çok yüksek olduğundan dolayı uzay uygulamalarında kullanılmıştır. 1970'li yıllarda fosil tabanlı yakıtların fiyatlarının hızlı bir şekilde artmasından dolayı güneş pillerine olan ilgi çoğalmıştır. Bu dönemde üretimi ivmelenen Si tabanlı güneş panelleri şu anda mevcut güneş paneli piyasasının %90'nına hakim durumdadır. Bunun nedeni olarak silisyumun fiziksel özelliklerinin çok iyi bilinmesi, toksik olmaması, kararlı olması ve yeryüzünde bolca bulunmasıdır. Ayrıca Silisyum teknolojisinin gelişmesiyle birlikte yüksek kaliteli silisyum üretim maliyetinin azalması diğer bir etken olarak gösterilebilir. Güneş pillerinin üretiminde güneş spektrumunun uygun aralıkta



Şekil 2.1. a) Si tabanlı güneş pillerinin W başına maliyeti ve b) dünyada kurulu güneş panellerinin gücü (A,B)

soğurulması ile ara yüzeyde yük taşıyıcılarının oluşturulması, aynı zamanda geri birleşme gerçekleşmeden oluşan yük taşıyıcıların pillerin terminallerine ulaşması verimli bir şekilde sağlanmalıdır. Bundan dolayı daha ince yapılarla güneş pillerinin üretilmesi ve yüzey pasivasyonlarının gerçekleştirilebilmesi amacıyla çeşitli katmanlar kullanılmaya başlanılmıştır (Zhao ve ark., 1998; Green, 2009). Bunlar arasında en çok kullanılan malzeme olarak  $\text{SiO}_2$  öne çıkmıştır.

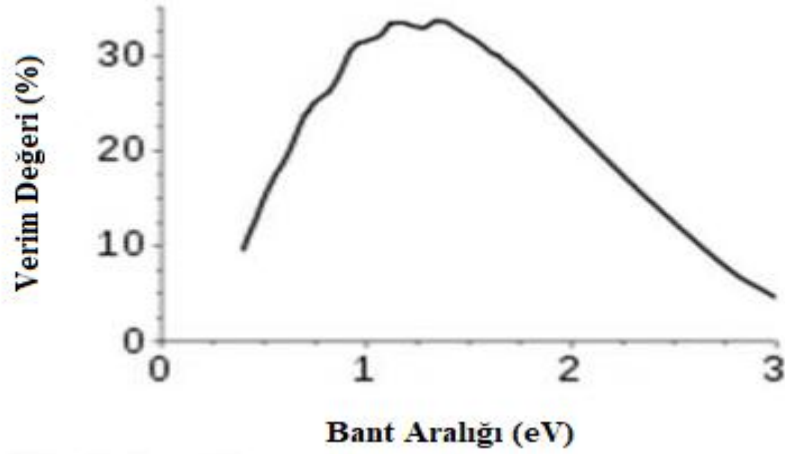
Ayrıca silisyum tabanlı güneş pillerinde p-n veya p-i-n eklemlerde daha fazla elektron-hol çiftlerinin oluşturulabilmesi amacıyla yüzey alanını artırma yoluna gidilmiştir. Yapılan çalışmalarda piramit şeklindeki yüzeyler ile elde edilen verim değerlerinin hem daha yüksek yüzey alanlı yapılardan hem de düşük pürüzlülüğe sahip klasik güneş pillerinden daha yüksek verim değerlerine sahip olduğu gösterilmiştir. Günümüzde fotovoltaiik piyasasında kullanılan pillerin çoğu piramit yapıdadır.



Şekil. 2.2. Piramit yüzeylerde ışığın daha fazla soğurulması

Shockley–Queisser (Shockley ve Queisser, 1961) tarafından tek katmanlı güneş pilleri için kullanılan yarıiletkenin bant aralığına bağlı olarak elde edilebilecek en yüksek pil verim değerleri hesaplanmış ve hesaplanan değerlere bağlı olarak çizilen grafik Şekil 2.3’de verilmiştir. Silisyum tabanlı (1.12 eV) güneş pillerinde bu limit değerlere çok yaklaşılmış olması ve maliyet değerlerinin yüksek olmasından dolayı alternatif malzemeler ve yöntemler ile güneş pillerinin üretilmesi yoluna gidilmiştir. Bu bağlamda birçok çalışma gerçekleştirilmiş ve Si tabanlı güneş pillerine alternatif yeni güneş pilleri geliştirilmiştir.

Si tabanlı güneş pillerine alternatif olarak organik tabanlı güneş pilleri ve ince film güneş pilleri dikkat çekmektedir. 1977 yılında Alan Hegeer ve arkadaşlarının



**Şekil 2.3.** Shockley–Queisser bant aralığı-elde edilebilecek maksimum değeri grafiği (Shockley ve Queisser, 1961)

poliasetilenin iletkenliğinin katkılama ile artırıldığını göstermesi üzerine organik bileşiklerin elektriksel ve optik özelliklerinin incelenmesi ve organik bileşiklerle birçok devre elamanın üretilmesi gerçekleştirilmiştir (Chiang ve ark., 1977). Yaptıkları bu çalışmalar yeni bir çığır aştığından dolayı 2000 yılında bu ekibe Kimya Nobel Ödülü verilmiştir (Heeger, 2001). Günümüzde özellikle organik ışık yayın diyotlar (OLED) akıllı telefon ve tablet teknolojisinde önemli bir yere sahip olmuştur. OLED üretimi haricinde organik tabanlı güneş pilleri oldukça araştırılmıştır. Bu konuda ilk yapılan çalışmaların başında 1993 yılında yapılan Sarıçiftci ve arkadaşlarının polimer/C60 heteroeklem güneş pili çalışması olarak gösterilebilir (Sariciftci ve ark. 1993). Ayrıca 1991 yılında Gratzel ve arkadaşları ilk boya duyarlı güneş pillerini (DSSC) üretmiştir. Bu çalışma ile %10 verimli güneş pilleri oluşturulmuştur. DSSC güneş pilleri üzerine birçok çalışma yapılmasına rağmen bu değerlerin çok üzerine çıkılamamıştır. 2009 yılında Kojima ve arkadaşları (Kojima ve ark., 2009) DSSC yapısında boyar madde olarak perovskit tabanlı güneş pillerini üretmiş ve bu yapıda %3,9 verim değerine ulaşmışlardır. Bu çalışmadan sonra katı hal DSSC güneş pillerine olan ilgi artmış ve perovskite tabanlı güneş pillerinde verim değeri kısa bir süre zarfında %20 seviyelerini aşmıştır (Zhou ve ark., 2014). Organik bileşiklerin ömürlerinin inorganik malzemelere göre daha kısa olması organik tabanlı güneş pillerinin kullanımını oldukça sınırlamaktadır. Bundan dolayı ince film güneş pillerine olan ilgi her geçen gün katlanarak artmaktadır. İlk üretilen yüksek verimli ince film tabanlı güneş pilleri arasında CdS/CdTe güneş pilleri gelmektedir. CdTe güneş pillerinin verim değerleri

yüksek olmasına rağmen yapıda kullanılan malzemelerin aşırı toksik olması ve dünyada bulunma oranlarının düşük olmasından dolayı fazla ilgi görmemiştir. Ardından  $\text{CuInS}_2$  tabanlı güneş pilleri geliştirilmiştir. Bu yapı üzerine oldukça fazla çalışılmış ve  $\text{Cu(In:Ge)Se}$  (CIGS) yapısı ile %20 değerlerine ulaşılmıştır (Reinhard ve ark., 2013). CIGS tabanlı güneş pilleri piyasada Si tabanlı güneş pillerinden sonra en fazla rağbet gören, uzun ömürlü ve yüksek verimli güneş pilleri olarak karşımıza çıkmaktadır.

CIGS tabanlı güneş pillerinde kullanılan In ve Ga elementlerinin hem dünyada bulunma oranlarının düşük olması hem de buna bağlı olarak yüksek maliyetleri olmasından dolayı alternatif malzemeler üzerine çalışmalar boy göstermeye başlamıştır. 2001 yılında Katagiri ve arkadaşları (Katagiri ve ark., 2001) ilk defa  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) ince filmleri ile CIGS tabanlı güneş pilleri ile aynı yapıya sahip olan  $\text{Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo}$  yapısını oluşturmuş ve bu yapıda % 2,62 güç dönüşüm değerini rapor etmişlerdir. Böylece CIGS yapısındaki In ve Ga atomları yerine daha ucuz ve toksik olmayan Zn ve Sn atomları kullanılarak güneş pili üretilebileceği gösterilmiştir. CZTS tabanlı güneş pilleri üzerine yapılan çalışmalar artarak devam etmiş ve 2012 yılında % 12,6 verimli güneş pili raporlanmıştır (Wang ve ark., 2014).

CZTS tabanlı güneş pillerinin üretiminde alternatif elementler üzerine hem teorik hem deneysel bir çok çalışma yapılmıştır. Benzer birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen klasik CZTS güneş pilleri ile elde edilen verim değerlerine ulaşamamıştır. Bu çalışmalarda genel amaç olarak daha yüksek kalitede ince filmlerin elde etmek ve/veya daha yüksek soğurma katsayısına sahip yarıiletkenlerin elde etmek gösterilmektedir.

2012 yılında Wang ve arkadaşları  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ve  $\text{CuZn}_2\text{Ti(S:Se)}_4$  yapıları üzerine teorik hesaplamalar gerçekleştirmiş ve  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ve  $\text{CuZn}_2\text{Ti(S:Se)}_4$  yarıiletkenlerin bant aralıklarının klasik CZTS ve CZTSSe yarıiletkenlerinden daha düşük, soğurma katsayılarının ise daha yüksek olduğunu göstermişlerdir (Wang ve ark., 2012).

CZTS ve türevlerinin biriktirilmesinde birçok farklı yöntem kullanılmıştır. Bunlar arasında dönele kaplama, ultrasonik spre, magnetron saçtırma yöntemleri gösterilebilir. Her yöntemin kendine göre avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Örneğin dönele kaplama yönteminde alttaş sıcaklığının ayarlanabilmesi sağlanamamakta ve kaplama işlemi esnasında yüksek oranda malzeme kaybı söz konusudur. Tüm yöntemler arasında saçtırma yöntemi geniş yüzeylere kaplama imkanı sunan, eş zamanlı

olarak birkaç malzemenin saçırlması mümkün olduğundan ve alttaş sıcaklığının ayarlanabilir olmasından dolayı çokça tercih edilmektedir. Saçırlma işlemi esnasında, vakum odasına reaktif bir gaz gönderilerek reaksiyon gerçekleştirilmesi söz konusudur.

Bu tezde bu bahsi geçen  $Cu_2ZnTiS_4$  ince filmleri reaktif saçırlma yöntemi kullanılarak biriktirilmiştir. Saçırlma işlemlerinde hedef malzeme olarak ZnS, Cu ve Ti hedefler, reaktif gaz olarak ise  $H_2S$  gazı kullanılmıştır. Bu saçırlma işlemleri farklı alttaş sıcaklıkları ve farklı  $H_2S$  gaz akışlarında gerçekleştirilerek,  $Cu_2ZnTiS_4$  ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerine etkileri incelenmiştir.





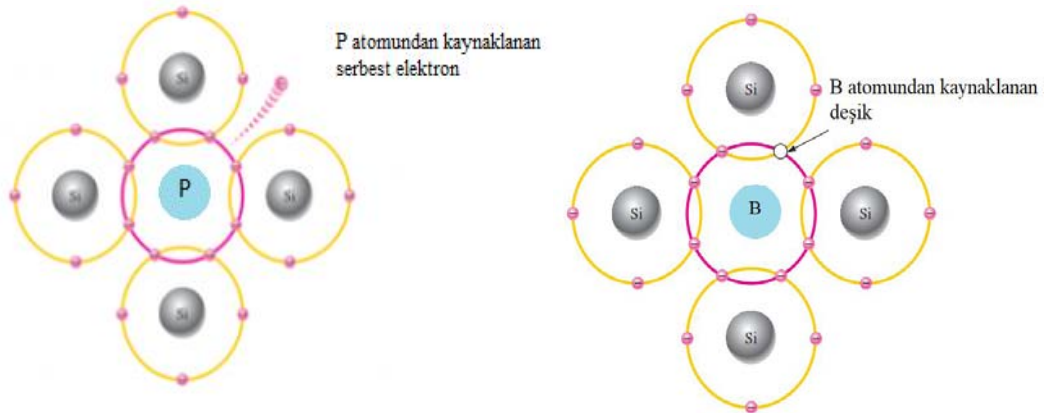
### 3. MATERYAL VE METOT

Bu bölümde tezde yürütülen deneysel çalışmaların anlaşılmasına yönelik teorik bilgiler ve deney basamakları aktarılacaktır. Önce yarıiletkenler hakkında bilgiler verilecek, ardından güneş pillerinin üretiminde önemli yere sahip olan soğurucu katmanlardan bahsedilecek, ince film biriktirme ve analizinde kullanılan yöntemlere değinilecek ve son olarak deney basamakları detaylandırılacaktır.

#### 3.1. Yarıiletkenler

Malzemeler elektriksel özelliklerine göre yalıtkan, iletken ve yarıiletken olarak sınıflandırılırlar. Yarıiletkenler elektriksel ve optik özelliklerinin değiştirilebilmesinden dolayı devre elemanlarının üretiminde çok önemli bir yere sahiptir. Yarıiletkenler çok geniş bir iletkenlik aralığına sahip olduğundan, devre elemanı üretiminde çok farklı amaçlarla kullanılabilirler. Günümüz teknolojisinde özellikle ekran teknolojilerinde ve fotovoltaiik aygıtların üretiminde kullanılmaktadırlar.

Yarıiletkenler temelde elementel ve bileşik yarıiletkenler olarak iki farklı şekilde incelenebilir. Elementel yarıiletkenler olarak Si ve Ge örnek gösterilebilir. IVA grubu elementleri olan Si ve Ge atomları birbirlerine oldukça kuvvetli kovalent bağları ile bağlıdır. Bundan dolayı katkısız Si ve Ge yarıiletkenleri düşük sıcaklıkta (örneğin 0 K) yalıtkan gibi davranırken, sıcaklık ile serbest elektronların artmasından dolayı iletkenlikleri artmaktadır. Ayrıca bu yarıiletkenlerin iletkenlikleri uygun katkı atomları ile değiştirilebilir. Örneğin Silisyuma Bor atomu katkılanması ile p-tipi ve Fosfor katkısı ile n-tipi özellik kazandırılabilir.



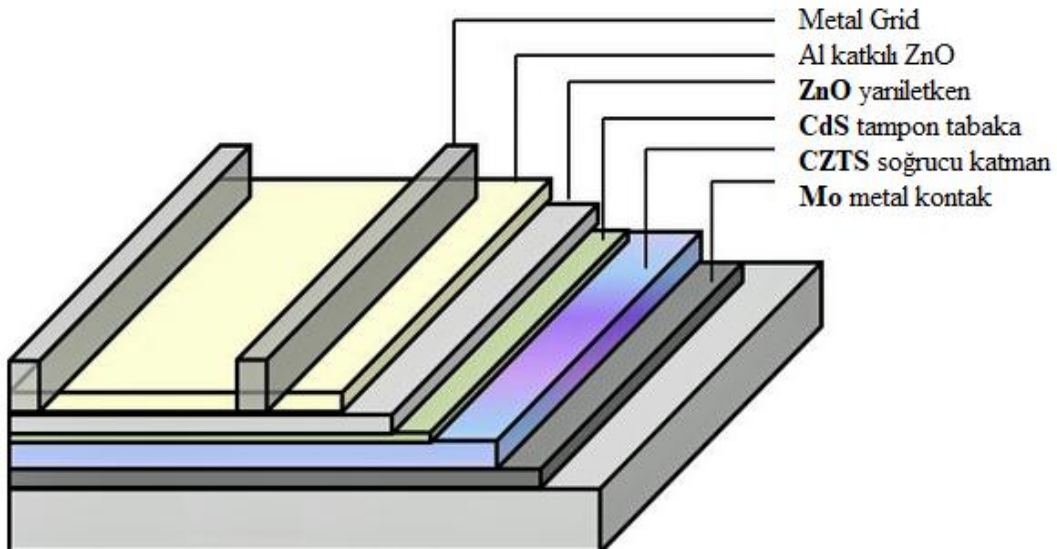
Şekil 3.1. Elementel Si yarıiletkeni için p ve n tipi yarı etken oluşumu (Hasançebi, 2006)

n-tipi yarı iletkenlik yapıya katılan P atomunun bir elektronunun bağ yapamaması ve p-tipi yarı iletkenlik ise yapıya katılan B atomundan dolayı bağlardan birinin tamamlanamaması ile oluşur. n-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk taşıyıcıları elektronlar iken, p-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk taşıyıcıları deşiklerdir (holler).

Bileşik yarıiletkenler ise ikili (II-VI ve III-V), üçlü (II-IV-V<sub>2</sub> ve I-III-VI<sub>2</sub>), çoklu yarıiletkenler (I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub>) ve organik yarıiletkenler olarak sınıflandırılabilir. III-V yarıiletkenlerine örnek olarak GaAs, InP ve GaN, II-VI yarıiletkenlerine CdTe ve ZnO gösterilebilir. Üçlü ve çoklu yarıiletkenlere örnek olarak ise CuInS<sub>2</sub> ve Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> örnek olarak gösterilebilir.

#### 3.2. Dörtlü Yarıiletkenler

Güneş pilleri temelde güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştüren aygıtlardır ve p-n eklem diyotları ile elde edilirler. Yarıiletkenin kendi bant aralığından daha yüksek enerjiye sahip ışığı soğurması ile elektron–deşik çiftleri oluşur. Oluşan çiftler tüketim bölgesinde elektrik alan etkisi ile ayrıştırılması ile güç dönüşümü gerçekleştirilir. Güneş pilinin oluşumunda farklı amaçlar için birçok farklı malzeme kullanılmaktadır. Şekil 3.2.'de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) tabanlı güneş pilinin yapısı gösterilmektedir. Bu şekilde gösterildiği gibi güneş pili cam üzerinde oluşturulmuştur.

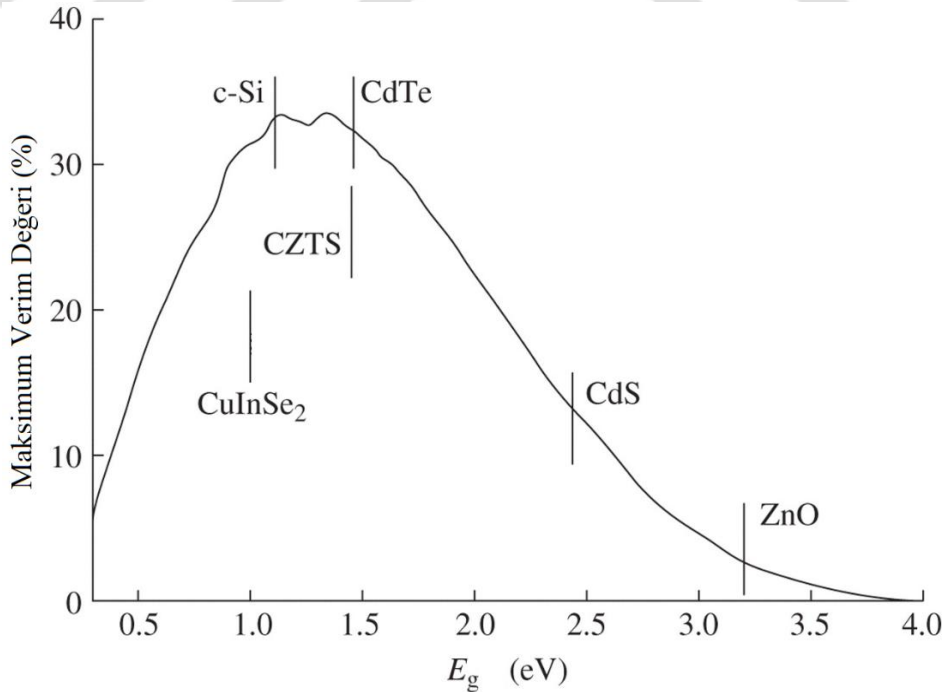


Şekil 3.2. CZTS tabanlı güneş pili yapısı



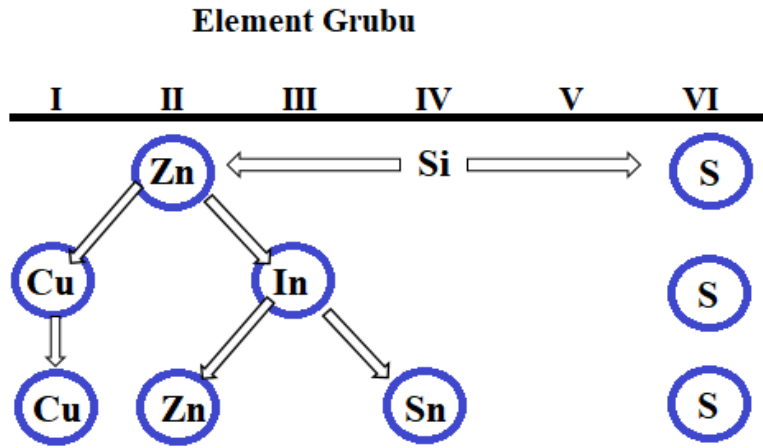
Cam yüzeye iletken katman olarak (omik kontak) Mo kaplanmaktadır. Mo metalinin kalınlığı 1  $\mu\text{m}$  civarındadır. Bu kadar bir omik kontak oluşturulmasının nedeni soğurucu katmanın tavlama esnasında CZTS/Mo ara tabakasında  $\text{MoS}_2$  oluşumudur. CZTS yarıiletkeni 1,5 eV doğrudan bant aralığına sahip bir p-tipi yarıiletken olup pil yapısında soğurucu katman olarak kullanılmaktadır. Bu katman ışığın yeteri kadar soğurulabilmesi amacıyla 1-2  $\mu\text{m}$  civarındadır. Bu katman üzerine 30-100 nm kalınlığında CdS tampon tabaka ve üzerine n-tipi yarıiletken olarak ZnO atılmaktadır. Ardından yapıda oluşan taşıyıcıları toplamak için yüksek iletkenliğe sahip %2 Al katkılı ZnO ve üzerine grid olarak Ag veya Ti/Al katman atılmaktadır.

İlk olarak ticari amaçlı geliştirilen güneş pilleri Si tabanlıdır. Si tabanlı güneş pillerinde bu güne kadar birçok çalışma yapılmış olması, Shockley–Queisser limit değerlerine çok yaklaşmış olması ve fiyat/Güç değerinin yüksek olmasından dolayı alternatif güneş pili malzemeleri üzerine ciddi çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.3'te Shockley–Queisser tarafından bant aralığına karşılık gelebilecek maksimum pil verim değerini gösteren grafik verilmiştir. Bu grafikten de görülebileceği üzere 1.5 eV bant aralığı ile CZTS tabanlı güneş pilleri ile %30 güç dönüşüm değerinin üzerine çıkılabilir. İnce film tabanlı güneş pillerinde başlangıçta CdTe tabanlı güneş pilleri



**Şekil 3.3.** Güneş pilleri için maksimum teorik verim (Shockley–Queisser limit değerleri) (Öztürk ve Kaya, 2013)

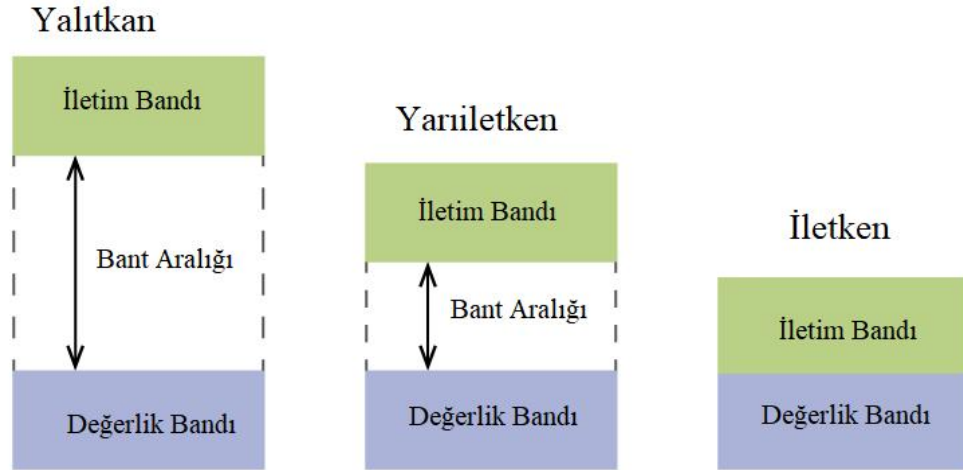
kullanılmış olmasına rağmen toksik tapıdan kaçınmak için  $\text{Cu(InGe)Se}_2$  (CIGS) yapılı güneş pilleri geliştirilmiş ve bu piller ile %20 güç dönüşüm değerlerine ulaşılmıştır. Fakat CIGS yapısındaki In ve Ge elementlerinin doğada az bulunmasından dolayı yeni arayışlara girilmiş ve CZTS soğurucu katmanı bolca çalışılmaya başlanmıştır. Şekil 3.3.'te Si elementel yarıiletken yola çıkarak CZTS yapısının nasıl geliştirildiği gösterilmektedir.



Şekil 3.4. CZTS soğurucu yarıiletkenin Si elementinden yola çıkarak gösterimi

### 3.3. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

Malzemeler bant yapılarına göre genel olarak yalıtkan, yarıiletken ve iletken olarak sınıflandırılırlar. Şekil 3.4'de gösterildiği gibi yalıtkanlarda bant aralığı elektronların termal yollarla değerlik bandından iletim bandına geçecek enerjiyi kazanamayacakları kadar geniştir. Metallerde ise bantlar çakışık olduğundan dolayı elektronların termal yolla uyarılması söz konusu değildir. Fakat yarıiletkenlerde bant aralığı metaller ile yalıtkanlar arasında bir değerde olup, elektronların termal yollarla uyarılması söz konusudur. Diğer bir ifade ile yarıiletkenlerde iletkenliğin sıcaklığa bağlı artışı söz konusudur.



Şekil 3.5. Bant yapılarına göre malzemeler

Değerlik bandında bulunan elektronların uyarılması (değerlik bandından iletim bandına geçişi) optik yollarla da söz konusudur. Herhangi bir malzeme yüzeyine ışık gönderildiğinde, malzemedeki atomlar ile fotonların etkileşmesi sonucu soğurma, yansımaya, geçirgenlik ve kırılma olayları meydana gelir. Soğurma işlemi için temel şart gönderilen fotonun enerjisinin en az yarı iletkenin yasak enerjisine eşit olmasıdır.

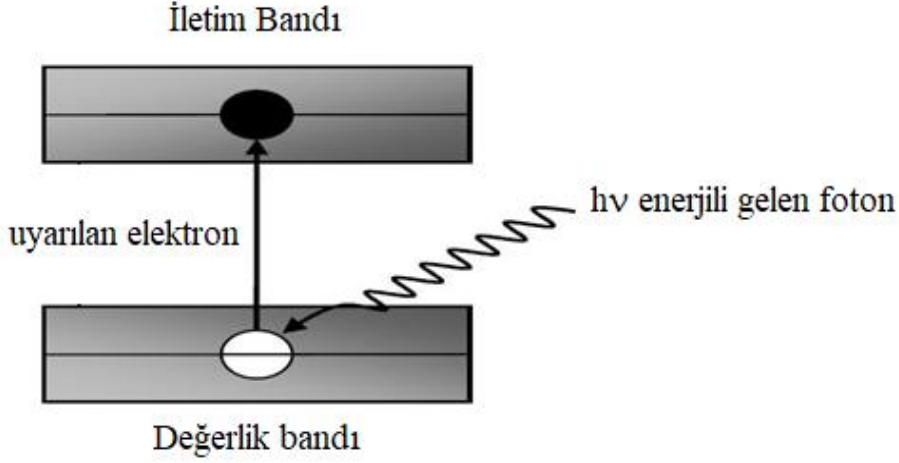
Temel soğurma olayı; değerlik bandındaki bir elektronun örnek malzeme üzerine gelen ışıktan bir foton soğurarak iletimlik bandından geçmesi olarak tanımlanabilir (Şekil 3.5). Bu yüzden fotonun enerjisinin yasak enerji aralığına eşit ya da yasak enerji aralığından büyük olması gerekmektedir. Gelen fotonun frekansı  $\nu$  ise, enerjisi  $h\nu$  olmak üzere,

$$h\nu \geq E_g \quad (3.1)$$

olarak yazılabilir.  $E_g$  yarıiletkenin yasak enerji bant aralığını,  $h$  Planck sabitini temsil eder. Gelen fotonun dalga boyu  $\lambda_g$  ve ışık hızı da  $c$  ile ifade edilirse,

$$\lambda_g \leq hc / E_g \quad (3.2)$$

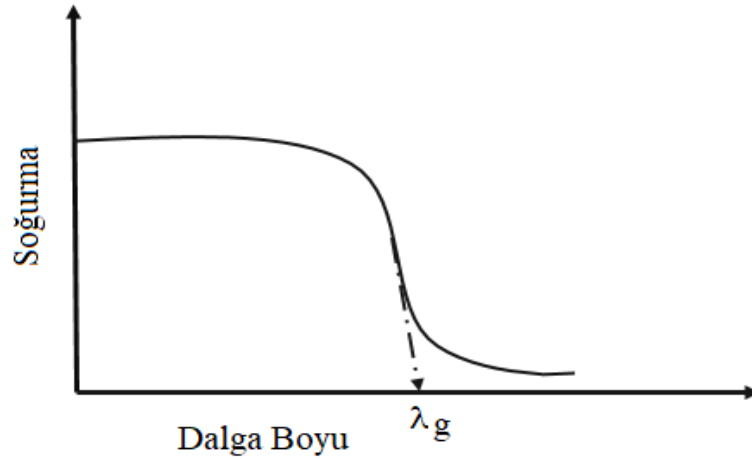
olmalıdır.



Şekil 3.6. Üst ve Alt bantlardaki enerji durumları (Kılınç, 2006)

Yüksek dalga boyuna sahip ışınlar, yasak enerji aralığını aşmak için yeterli enerjiyi sağlayamayacaklarından bu ışınlar için yarıiletkenler saydamdır. Şekil 3.6.'da gösterildiği üzere  $\lambda_g$  değerinden büyük dalga boylu ışınlarda (düşük enerjili ışınlarda) yarıiletkenlerde soğurma gerçekleşmemişken, gelen ışının dalga boyu  $\lambda_g$  ulaştığında soğurma artmış ve belirli bir değere ulaştıktan sonra sabit kalmıştır. Yani yarı iletken malzeme  $\lambda_g$  dalga boyundan küçük dalga boylarında kuvvetli bir soğurucu, büyük dalga boylarında neredeyse geçirgen özellik göstermiştir. Bu iki bölgenin ayrıldığı sınır temel soğurma sınırı olarak ifade edilir.

Temel soğurma bölgesinde, doğrudan ve dolaylı bant geçişi olmak üzere iki çeşit bant geçişi gözlenir. Her iki geçişte de elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler, ancak farklı yollar kullanılarak geçiş söz konusudur. Bir yarıiletken malzemede foton soğurulması aşamasında elektronun momentum korunumu sağlanmalıdır. Doğrudan geçişlerde, elektron valans bandından iletim bandına momentumunda bir değişiklik olmadan geçer. Bu tip geçişler için  $\alpha$  ile foton enerjisi  $h$  ve enerji aralığı  $E_g$  arasındaki bağıntı;



Şekil 3.7. Bir yarı iletkeninde temel soğurma spektrumu (Uzun G. 2012)

$$n_0 \alpha h \nu = (h \nu - E_g)^m \quad (n_0=1) \quad (3.3)$$

ifadesi ile verilir (Omar, 1975). Burada  $n_0$  kırılma indisi,  $m$  izinli direkt geçişler için 1/2 ve izinsiz direkt geçişler için 3/2 değerini alan bir sabittir. Dolaylı geçişlerde ise elektronun hem enerjisinde hem de momentumunda bir değişim olur.

Foton, momentumda herhangi bir değişim yaratmayacağı için iki adımlı bir işleme ihtiyaç duyulur. Başka bir tip soğurmada ise elektron tarafından bir foton soğurularak aynı bant içinde daha yüksek bir enerji seviyesine geçiş yapar. Bu tip bir geçiş momentum korunumu için ek bir etkileşme gerektirir. Momentumdaki değişim fononlar aracılığıyla örgü ile etkileşimde bulunarak veya iyonlaşmış safsızlıklardan saçılarak sağlanır. Yarıiletkenler de bağlı bir elektron ile boşluk birbirlerini Coulomb kuvvetiyle çekerek birbirlerinin etrafında dönerler. Bir diğer soğurma olayı katkı atomları tarafından soğurmadır ve katkılı yarıiletkenlerde görülür. Yarıiletken üzerine gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından küçük ise valans bandındaki elektronlar iletim bandına çıkamaz. Bu durumda gelen foton yarı iletkenin tipine göre donör veya akseptör atomları tarafından soğurulur. Herhangi bir yarı iletkenin bant aralığı, soğurma katsayısı ve yarı iletken üzerine gelen fotonun enerjisinin bilinmesi ile tespit edilir (Mott ve ark., 1971).

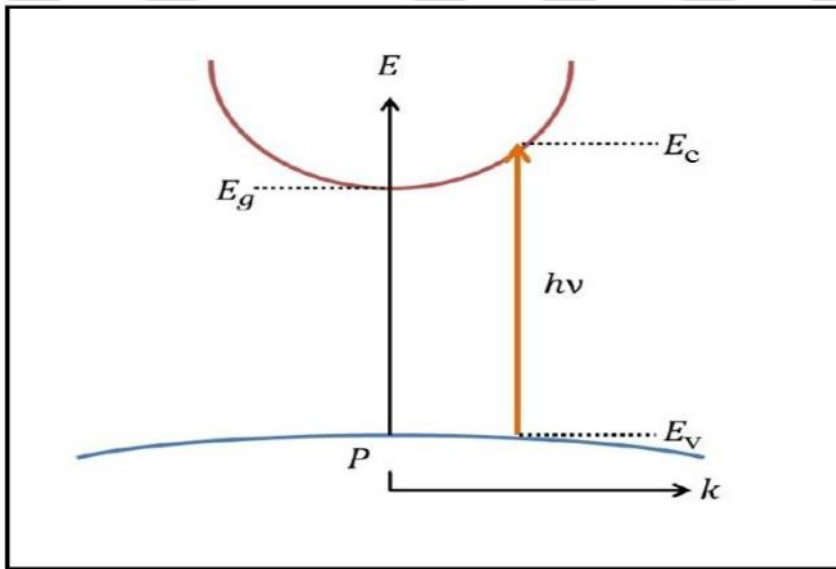
### 3.3.1. Doğrudan Bant Geçişi

Değerlik bandının maksimum değeri ile iletkenlik bandının minimum değeri enerji momentum uzayında aynı  $k$  değerinde ise meydana gelecek olan geçiş doğrudan bant geçişi olarak adlandırılır. GaAs, CdS, CdSe, ZnS ve CZTS gibi yarı iletken malzemeler doğrudan bant yapısına sahip malzemelerdir.

Soğurma geçişinin Şekil 3.7’de gösterildiği gibi olduğu düşünülürse toplam momentum korunumlu olduğundan dolayı geçişler izinli olmalıdır.  $E_v$ ’deki her başlangıç  $E_c$ ’deki son durumla birleştirilir ve kısaca;

$$E_c = h\nu - |E_v| \quad (3.4)$$

şeklinde verilir.



Şekil 3.8. Parabolik bir bant yapısında doğrudan geçiş (Koç, 2012)

Parabolik bantlarda,

$$E_c - E_g = \frac{\eta^2 k^2}{2m_e^*} \quad (3.5)$$

$$E_v = \frac{\eta^2 k^2}{2m_h^*} \quad (3.6)$$

ile verilir. Burada  $k$  dalga vektörü,  $\hbar$  plank sabiti,  $m_e^*$  elektronun etkin kütlesi,  $m_h^*$  holün (değişin) etkin kütlesini göstermektedir. Denklem (3.4) ve (3.5) de bulunan ifadeler denklem (3.6) da yerine konulursa;

$$h\nu - E_g = \frac{\eta^2 k^2}{2.(1/m_e^* + 1/m_h^*)} \quad (3.7)$$

bağıntısı elde edilir. Direk geçişlerde elektron-hol (deşik) etkileşimi dikkate alınmazsa soğurma kat sayısı  $\alpha$ , gelen foton enerjisine,

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^n \quad (3.8)$$

İfadesiyle bağlıdır. Burada  $A^*$  sabiti,

$$A^* \approx q^2 \frac{(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*})}{nch^2 m_e^*} \quad (3.9)$$

ile ifade edilir. Burada  $q$  elektronun yükü,  $n$  değeri bir sabittir ve direk geçişler için 1/2, yasaklı direkt geçişler için 3/2 değerini alır (Zhang Q ve ark., 2014).

### 3.3.2 Dolaylı Bant Geçişi

Değerlik bandının maksimumu ile, iletkenlik bandının minimumu momentumları farklı olduğundan elektron momentumunun korunması için foton soğurma olayı ilave bir parçacık içermelidir. Bu durumda momentum korunumu için bir fononun emisyonu veya soğurulması gereklidir. Fonon soğurulmasında, soğurulma katsayısı

$$\alpha_s(h\nu) = \frac{B(h\nu - E_g - E_{ph})^m}{\exp(E_{ph}/kT) - 1} \quad (3.10)$$

ve

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{B(h\nu - E_g - E_{ph})^m}{1 - \exp(E_{ph}/kT)} \quad (3.11)$$

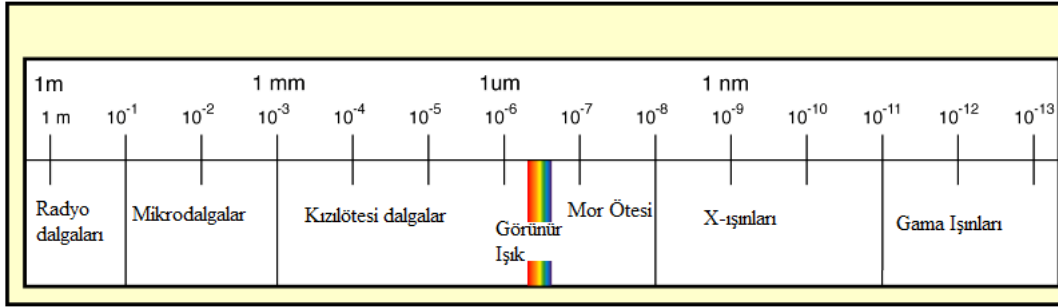
olarak yazılabilir. Burada  $B$  sabit sayı,  $\alpha_e$  emisyon katsayısı,  $\alpha_s$  soğurma katsayısı,  $E_{ph}$  fonon enerjisidir. Her iki olasılığında olma ihtimalinden

$$\alpha_s(h\nu) + \alpha_e(h\nu) = \alpha(h\nu) \quad (3.12)$$

olarak yazılabilir.

### 3.4. X-Işını Kırınımı

X-ışınları Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Röntgen katot tüpü içerisinde çok yüksek gerilim uygulandığında manyetik alandan etkilenmeyen ışınların yapıldığını fark etti. Henüz tam aydınlatılmayan bu ışınları x-ışınları denildi. X-ışınlarının dalga boyları X-ışınlarının dalga boyları 0,1-100 Å arasında kabul edilir. Şekil 3.8.'de elektromanyetik spektrum gösterilmektedir. X-ışınları mor ötesi ışınlar ile gama ışınları arasında olup, atomlar arası mesafelerin 1 Å civarında olduğu düşünülürse (Bohr yarıçapı 0,53 Å), dalga boyu katı maddeler için kırınım için ideal dalga boylarına sahip olduğu söylenebilir. X-ışınları iki farklı yolla üretilebilir. Bunlar hızlandırılmış elektronların yavaşlatılması ve uyarılmış atomlarda elektronların alt enerji seviyelerine geçişi ile foton yaymasıdır. Üst enerji seviyelerinden alt enerji seviyelerine geçişler esnasında yayılan X-ışınlarına karakteristik X-ışınları denilir ve atomdan atoma farklılık arz eder.



Şekil 3.9. Elektromanyetik spektrum

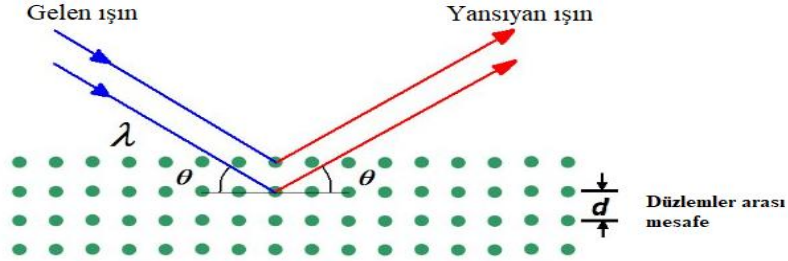
1913'te fizikçi W.H. Bragg ve oğlu W.L. Bragg kristallerin kırılma yüzeylerinin neden belirli açılardaki X-ışını demetlerini yansıttığını incelemiş ve kullanılan X-ışınları ile ışığın saçılma açısı arasındaki ilişkiyi aşağıda verilen denklem ile ifade etmişlerdir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.13)$$

Buradaki  $d$  değişkeni bir kristal içindeki düzlemler arası mesafe olup  $\lambda$  değişkeni kullanılan X-ışınının dalga boyudur ve  $n$  bir tamsayıdır. Nobel Fizik Ödülü 1915, Sir William Henry Bragg'a ve William Lawrence Bragg'a X-ışınlarıyla kristal yapısının analizinde yaptıkları hizmetlerden dolayı verilmiştir. Bragg yasası, X-ışınlarının girişim biçimini açıklamak için kullanılmış olsa da kristaller tarafından dağınık halde, maddenin tüm halinin yapısını, iyonlar, elektronlar, nötronlar ve protonlar gibi herhangi bir ışınla ilgilenen atomik ya da molekül yapılar arasındaki mesafeye benzer bir dalga



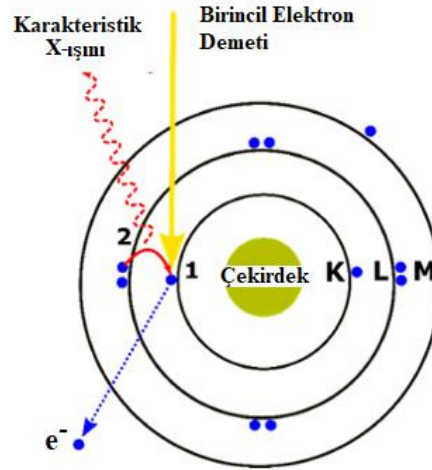
boyuyla incelemek üzere kırınım geliştirilmiştir. Bragg kırınımı sadece  $\lambda \leq 2d$  durumunda oluşabileceği için görünür ışığı kullanılamaz.



Şekil 3.10. X-Ray kırınımı (XRD) ve atomik düzlemler diyagramı

### 3.5. Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS)

Genel olarak, X-ışını mikro analiz yöntemi olarak değerlendirilebilecek bu yöntemin çalışma mantığı, yüksek potansiyel fark altında hızlandırılan elektronların yüzeylere bombardımanı sonucunda atomlardan saçılan X-ışınlarının algılanması esasına dayanır. Genellikle bu yöntem için geliştirilmiş aparatlar taramalı elektron mikroskoplarına (SEM) monte edilir. EDS tekniği SEM görsel olarak belirlenmiş



Şekil 3.11. Karakteristik X-ışını oluşum süreci

bölgedeki elementel kompozisyonu belirlemek için tercih edilen kantitatif bir yöntemdir. SEM içerisinde örnek yüzeye elektron bombardımanı esnasında, görüntü alınan bölgedeki atomların uyarılması söz konusudur. Uyarılan atomlar taban durumuna dönerken, karakteristik X-ışınları yayılır. Bu X-ışınları taranılan bölgedeki elementel kompozisyon hakkında bilgiler verir.

#### 3.6. İnce Film Biriktirme

İnce Film Biriktirme, çok ince bir film tabakasının - birkaç nanometre ila bir kaç mikrometre arasında veya birkaç atomun kalınlığında filmin bir yüzey üzerine uygulanması için teknolojidir. İnce Film Biriktirme üretim süreçleri günümüz yarı iletken endüstrisinin, güneş panellerinin, CD'lerin, disk sürücülerinin ve optik cihaz endüstrilerinin temelinde yer almaktadır. İnce Film Biriktirme genellikle; Kimyasal Biriktirme ve Fiziksel Buhar Biriktirme Kaplama Sistemleri olarak iki geniş kategoriye ayrılır.

##### 3.6.1. Kimyasal Buhar Biriktirme

Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD), bir uçucu akışkan ön-maddesinin, bir yüzey üzerinde bir kimyasal değişiklik meydana getirerek film oluşturması yöntemidir. Bu yöntemini diğer film biriktirme yöntemlerinden ayıran en önemli özelliği yüzeyde buhar kaynağından farklı bir kimyasal bileşime sahip ince film edilmesidir.

##### 3.6.2. Fiziksel Buhar Biriktirme

Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) bir malzemenin bir kaynaktan serbest bırakıldığı ve mekanik, elektromekanik veya termodinamik süreçler kullanarak bir altaş üzerinde biriktirildiği çok çeşitli teknolojiler anlamına gelir.

PVD kaplama süreçleri birkaç nanometre mertebesinde mikrometre mertebesine kadar oldukça saf ve yüksek performanslı kaplamalar sağlayabilmesinden dolayı klasik elektro kaplama-yöntemlerine nazaran tercih edilmektedir.

Yarı iletken aygıtların üretimi, güneş paneli endüstrisinin en yüksek saflığı gerektiren uygulamaları, cerrahi ve tıbbi implantların kaplanması gibi birçok yeni nesil yüksek teknoloji gerektiren uygulamalarda PVD teknolojisi bolca kullanılmaktadır. Üstün sertlik, dayanıklılık ve aşınma dirençli kaplamalar PVD yöntemleri ile üretir. Ayrıca, PVD Kaplamalar, havacılık ve otomotiv endüstrisinde yaygın olarak kullanılan yüksek performanslı hareketli parçalar için sürtünmeyi azaltır ve uzun ömürlü dayanıklılığın kritik başarı faktörü olduğu kesme takımlarının ömrünün arttırılmasında kullanılır.

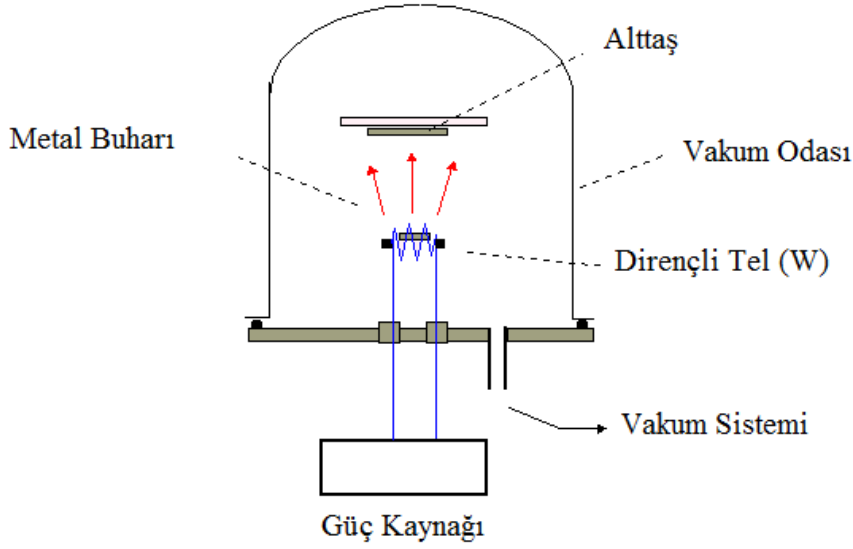
Fiziksel Buharlı biriktirme, aynı zamanda, solmayan renklerle geniş bir yelpazede dekoratif yüzeyler için kullanılabilmesi için lekelenmeye ve korozyona karşı oldukça dirençlidir. PVD yöntemi ile saatlerin çizilmelere karşı son derece dayanıklı hale getirilmesinden, kendi kendini temizleyen renkli pencerelere kadar çok çeşitli optik uygulamalarda kullanılır. Ayrıca, korozyona karşı direnci, kapı kolları, sıhhi tesisat armatürleri ve deniz armatürleri gibi ev eşyalarında yaygın olarak kullanılmasını sağlar.

Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) yönteminin en yaygın iki yöntemi, Termal Buharlaşma ve saçtırma yöntemleridir. Ayrıca elektron demeti ile buharlaştırma, ark ile biriktirme ve darbeli lazer biriktirme gibi farklı yöntemlerde PVD yöntemleri arasında kullanılmaktadır.

### **3.6.2.1. Termal Buharlaşma**

Termal buharlaşma, bir buharın üretilmesi için buhar basıncını kaynatmaya ve buharlaşmaya başlayana kadar yüksek bir vakum haznesi içindeki bir alttaşı kaplamak için kullanılacak katı bir malzemeyi ısıtmayı içerir. Vakum kazanında, bir buhar bulutunun yükseltilmesi için nispeten düşük bir buhar basıncı bile yeterlidir. Bu buharlaştırılmış malzeme, vakumun diğer atomlara karşı reaksiyona girmeden veya dağılmadan hareket etmesine izin veren bir buhar akımı oluşturmaktadır. Odanın ötesine geçerek alttaşa çarpar, bir kaplama veya ince film olarak yapışır.

Termal buharlaşma sırasında kaynak malzemeyi iki temel ısıtma yöntemi vardır. Biri, basit bir elektrikli ısıtma elemanı veya filament ile elde edildiği için, Filament Evaporasyonu olarak bilinir. Diğer yaygın ısı kaynağı, bir elektron ışınının kaynak malzemeyi buharlaştırmak ve gaz fazına girmesini amaçlayan bir elektron demeti ile biriktirme ışını veya e-demeti buharlaştırmadır.

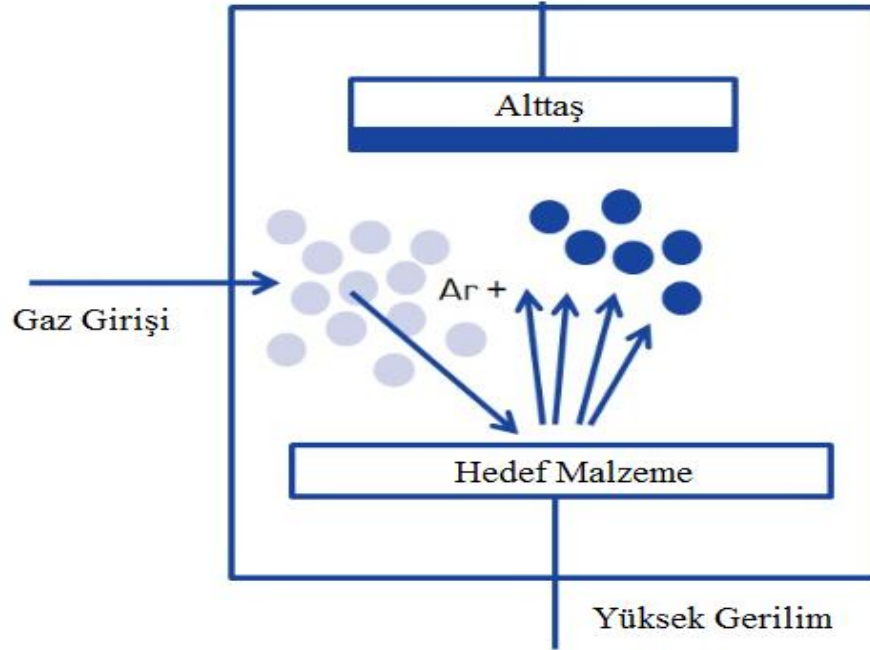


Şekil 3.12. Termal buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi

#### 3.6.2.2. Saçırma Yöntemi

Saçırma biriktirme yöntemi, birçok farklı alttaş yüzeyler üzerine biriktirilecek olan yüksek enerji partikülleri içeren bir hedef malzemenin bombardımanını içerir. Kaplanacak olan alttaşlar soy bir gaz - genellikle Argon - içeren bir vakum odasına yerleştirilir ve odadaki plazmanın ışıldamasına neden olacak şekilde hedef malzemeye yerleştirilecek negatif bir elektrik yükü yerleştirilir.

Atomlar, Argon gazı atomları ile çarpışmalarla hedefe "saçırılır", bu partikülleri vakum odasına taşır ve ince bir film olarak biriktirilir. İyon demeti ve iyon destekli saçırma, oksijen gazı ortamında reaktif saçırma, gaz akışı ve magnetron saçırma gibi birçok farklı metotla plazma buharı kaplama sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 3.13. Saçırma sisteminin şematik gösterimi

Magnetron saçırma, negatif yüklü hedef malzeme üzerinde elektronları yakalamak için mıknatıslar kullanır. Magnetron saçırma sistemleri tipik olarak, alt tabakaların hedef malzeme tarafından bir tür taşıyıcı bant üzerinde hareket ettiği veya daha küçük uygulamalar için dairesel olan “In-line” olarak yapılandırılır. Doğru akım (DC), alternatif akım (AC) ve radyo frekansı (RF) magnetron kaynakları dahil olmak üzere yüksek enerji durumunu indüklemek için çeşitli yöntemler kullanılır.

Daha geleneksel ısıtma sıcaklıklarından yararlanan termal buharlaşma ile karşılaştırıldığında, saçırma "çok derinde sıcaklıklar ve kinetik enerjiler" ile plazmanın “Doğadaki dördüncü hal” ortamında gerçekleşir ve atomik seviyede çok daha saf ve daha ince bir ince tabaka birikmesine izin verir.

### 3.7. Deneysel İşlemler

#### 3.7.1. İnce Filmlerin Biriktirilmesi

Tez bünyesinde gerçekleştirilen biriktirme işlemleri NANOVAK marka NVTS-400 modeli vakum sisteminde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.14).  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmleri cam yüzeyler üzerine biriktirilmiştir. Biriktirme işlemlerinden önce, camlar önce deterjanlı su ile yıkanmış, ardından aseton ve metanolde ultrasonik olarak titreştirilmiş, Azot ortamında kurutulmuş ve vakum sitemine yerleştirilmiştir. Saçırma işlemleri

esnasında yüksek saflıkta Cu, Ti ve ZnS hedefler ve H<sub>2</sub>S:Ar (1:9) karışımı kullanılmıştır. Eş zamanlı saçtırma işlemleri gerçekleştirilmeden önce Cu, Ti ve ZnS hedefler ile cam ve Si yüzeylere Cu, Ti ve ZnS ince filmleri atılmış ve SEM kesit alanı yardımı ile kalınlıkları bulunmuştur. Kullanılan malzemelerin özkütlesi dikkate alınarak, Cu:Zn:Ti oranları 2:1:1 olacak şekilde kalibrasyon yapılmıştır. Ardından her Cu, Ti ve ZnS hedefler eş zamanlı saçtırılmış ve EDS yardımı ile Cu:Zn:Ti oranları 2:1:1 oranı yakalanana kadar hedef güç değerleri değiştirilerek saçtırma işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.14. Saçtırma İşlemlerinin gerçekleştirildiği vakum sistemi



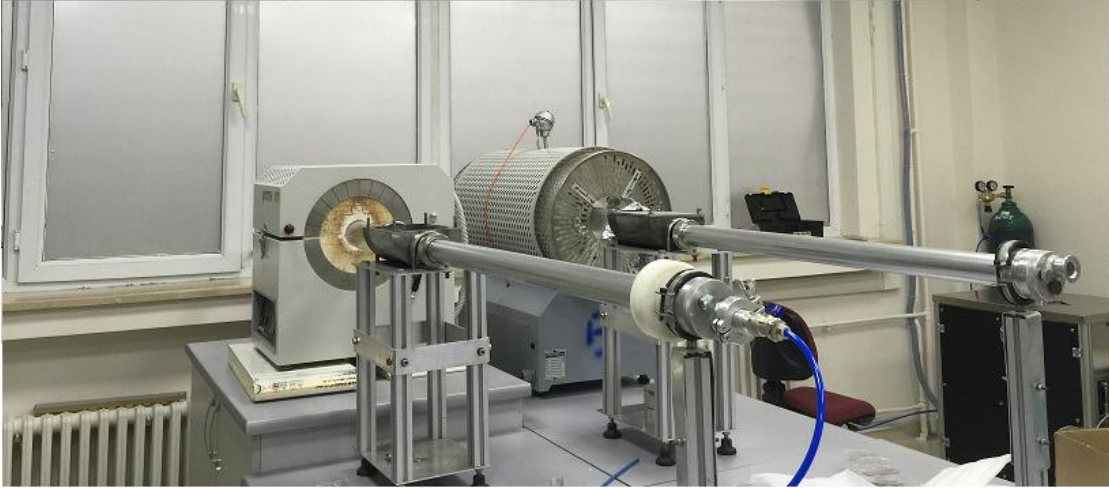
Şekil 3.15. Eş zamanlı saçıtırma işlemi

$\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmleri cam yüzeyler üzerine saçıtırılması esnasında alttaş sıcaklıkları 100, 175 ve 250 °C olarak değiştirilmiştir. Saçıtırma işlemleri esnasında vakum sistemine  $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar}$  (1:9) gaz karışımı 5 sccm ve 10 sccm oranlarında gönderilmiş ve böylece 6 farklı koşulda ince filmler biriktirilmiştir. Saçıtırma işlemlerinin gerçekleştirildiği koşullar Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Büyütülen  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmleri  $\text{H}_2\text{S}$  ortamında yüksek sıcaklıkta (400 °C) tavlannmıştır. Bu işlem için önce Şekil 3.16’de gösterilen yüksek sıcaklık fırınları içerisine örnekler yerleştirilmiş, ardından yüksek saflıkta  $\text{N}_2$  gazı geçirilerek sistemdeki oksit vb reaktif gazların uzaklaştırılması sağlanmıştır. Daha sonra sistem 400 °C kadar çıkartılıp

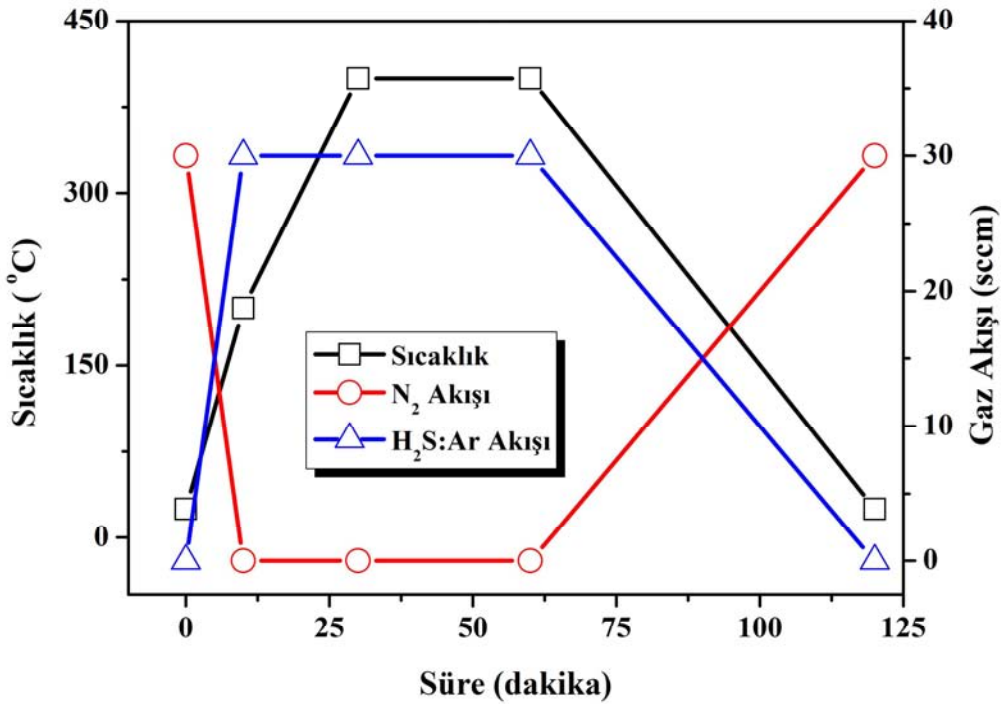
Çizelge 3.1.  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmleri biriktirme koşulları

Örnek Kodu	Güç (Watt)			Akış Hızı (sccm)		Sıcaklık (°C)
	Cu	Ti	ZnS	Ar	Ar+ $\text{H}_2\text{S}$	
MD24	25	100	85	20	5	100
MD25	25	100	85	20	5	175
MD26	25	100	85	20	5	250
MD28	25	100	85	20	10	100
MD29	25	100	85	20	10	175
MD30	25	100	85	20	10	250



Şekil 3.16. Tavlama işlemlerinin gerçekleştirildiği fırın sistemi

50 sccm %10'luk  $H_2S$  karışımı (%90 Argon balanslı  $H_2S$  gazı) fırından geçirilmiştir. 30 dakika tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. 30 dakika sonra sistem kapatılıp, fırının üst kısmı açılmış ve sistemden gaz geçişi sağlanmıştır. Örnekler sistemi sıcak kısmından çekildikten sonra sistemden yüksek saflıkta  $N_2$  gazı geçirilerek sistemdeki  $H_2S$  karışımı uzaklaştırılmış ve ardından örnekler alınmıştır. Şekil 3.17'de gaz akış miktarlarının ve fırın sıcaklığının zamana bağlı değişimleri verilmiştir.



Şekil 3.17. Tavlama işlemleri esnasında fırından geçen gazların akış ve fırının sıcaklık diyagramları



### 3.7.2. İnce Filmlerin Analizlerinin Gerçekleştirilmesi

6 farklı koşulda üretilip tavlanan  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmlerin morfolojik özellikleri FEI Quanta 250 FEG marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz belirlenmiştir. Ayrıca bu sisteme monte edilmiş olan EDAX marka EDS ile ince filmlerin elementel oranları belirlenmiştir.

Tüm  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  filmlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için Bruker Discover D8 x-ışını difraktometresi (XRD) kullanılmıştır. XRD ölçümleri 20-90 derece aralığında gerçekleştirilmiş olup sonuçlar cihazın kütüphanesi kullanılarak analiz edilmiştir.

Son olarak cam üzerine biriktirilmiş  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesi için Shimadzu UV-3600 model spektrofotometre kullanılmıştır.



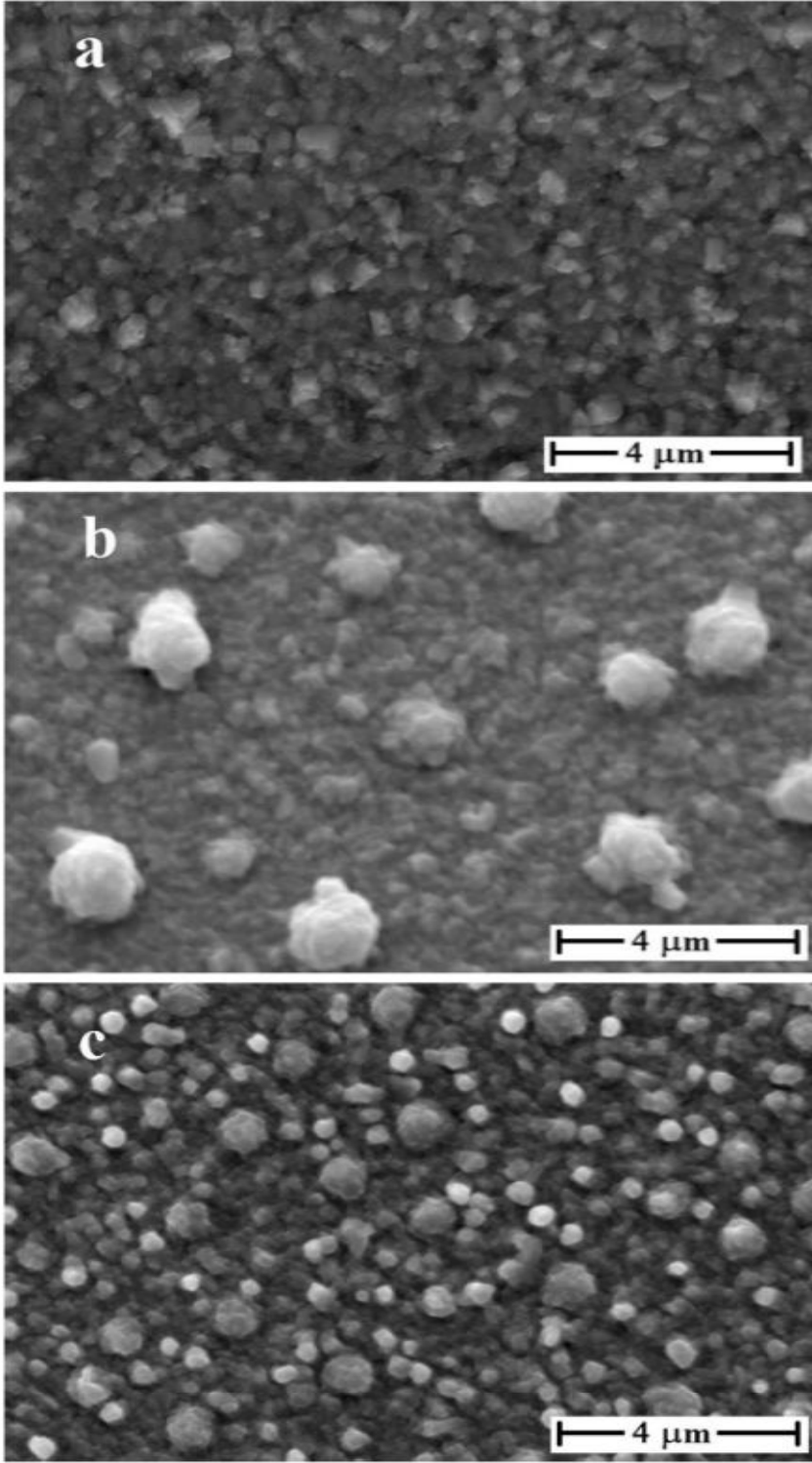
#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

$\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmlerin yüzey morfolojileri ve elementel kompozisyonu enerji dağılım spektroskopisine (EDS) sahip taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımı ile belirlenmiştir. Şekil 4.1 ve 4.2, farklı  $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar}$  akışında (5 sccm ve 10 sccm) ve farklı alttaş sıcaklıklarında (100, 175 ve 250 °C) biriktirilen  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmlerinin SEM görüntülerini göstermektedir. Bu görüntülerde görüldüğü gibi, ince filmlerin yüzeylerin homojen olduğu ve alttaş sıcaklığı ile yüzeyde topaklaşmanın arttığı gözlemlenmiştir. Çizelge 4.1'de EDS yardımı ile belirlenen ince filmlerin element oranları ve ayrıca  $\text{Cu}/\text{Ti}+\text{Zn}$ ,  $\text{Zn}/\text{Ti}$  ve  $\text{S}/\text{metal}$  oranları sunulmuştur. Çizelgeden de anlaşılacağı üzere 5 sccm  $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$  akışı altında biriktirilen  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmlerin Cu oranı, 10 sccm'de biriktirilen filmlere kıyasla daha yüksektir. Ayrıca, filmlerdeki Cu oranının alttaş sıcaklığının artışı ile azaldığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, reaktif saçıtırma yöntemi ile biriktirilen  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmlerin biriktirilmesi sırasında reaktif gaz oranının ve alttaş sıcaklığının önemini göstermektedir.

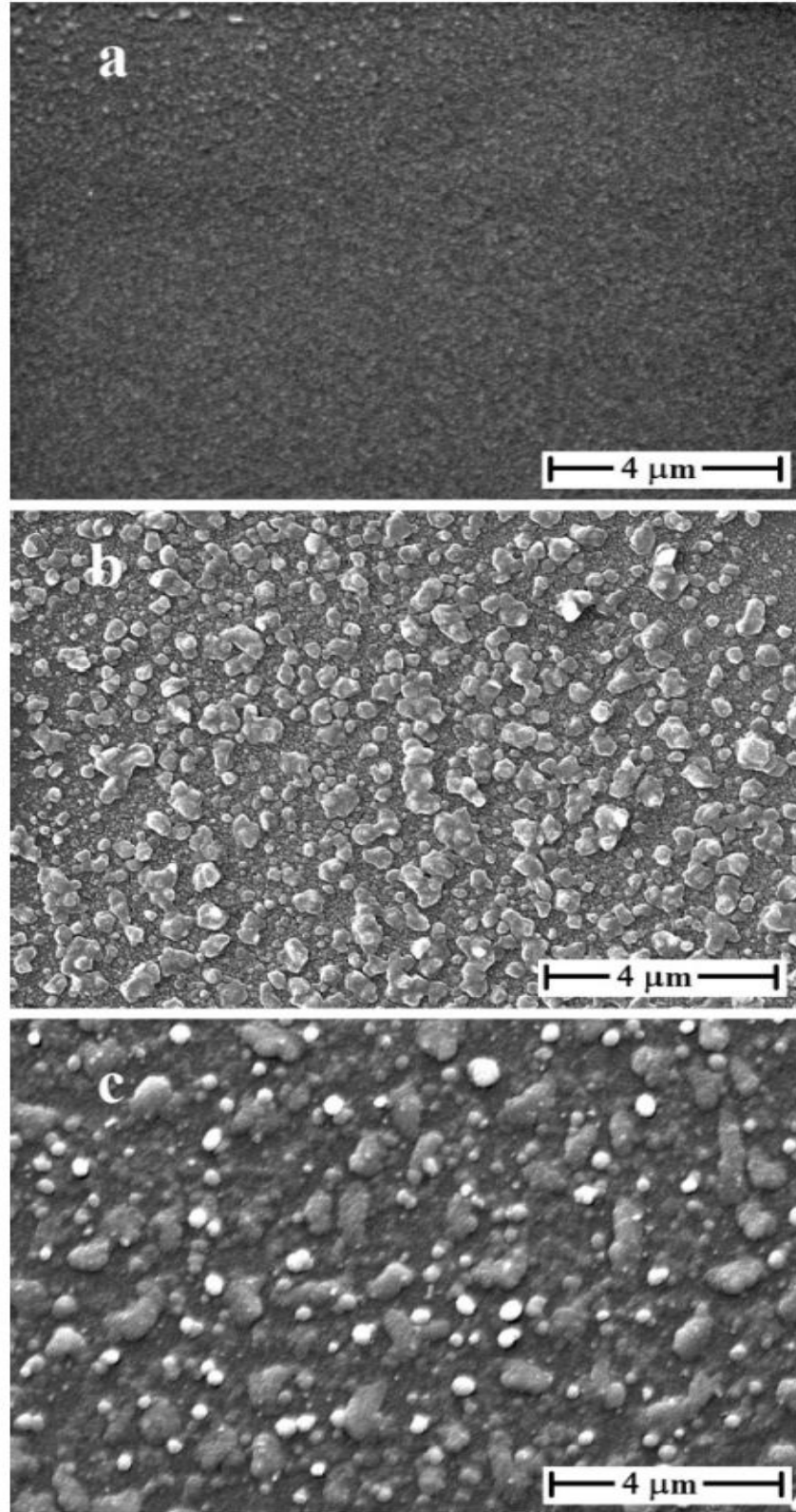
$\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmler oluşturulmadan tüm elementlerin saçıtırma oranları kalibre edilmiş olmasına rağmen, yüksek alttaş sıcaklığı ve  $\text{H}_2\text{S}$  oranlarında oluşturulan filmlerde Ti oranının daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, tüm filmler için  $\text{S}/\text{metal}$  oranları ideale yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, elementlerin oranlarının  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  oluşumu için uygun olduğuna işaret etmektedir.

**Çizelge 4.1** Farklı alttaş sıcaklığı ve  $\text{H}_2\text{S}$  oranlarında biriktirilen  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmlerin EDS sonuçları

Örnek Kodu	Cu	Ti	Zn	S	$\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Ti})$	$\text{Zn}/\text{Ti}$	$\text{S}/\text{Metal}$
<b>MD24</b>	28,37	9,10	13,12	49,41	1,28	1,44	0,98
<b>MD25</b>	28,94	9,78	10,34	50,94	1,44	1,06	1,04
<b>MD26</b>	27,57	9,36	14,34	48,73	1,16	1,53	0,95
<b>MD28</b>	22,66	8,87	17,25	51,22	0,87	1,94	1,05
<b>MD29</b>	21,84	8,78	17,14	52,24	0,84	1,95	1,09
<b>MD30</b>	19,71	9,56	17,39	53,34	0,73	1,82	1,14



Şekil 4.1. 5 ccm H<sub>2</sub>S:Ar (1:9) karışımının akışı esnasında a) 100 °C b) 175 °C ve c) 250 °C altaş sıcaklıklarında biriktirilen Cu<sub>2</sub>ZnTiS<sub>4</sub> ince filmlere ait SEM görüntüleri

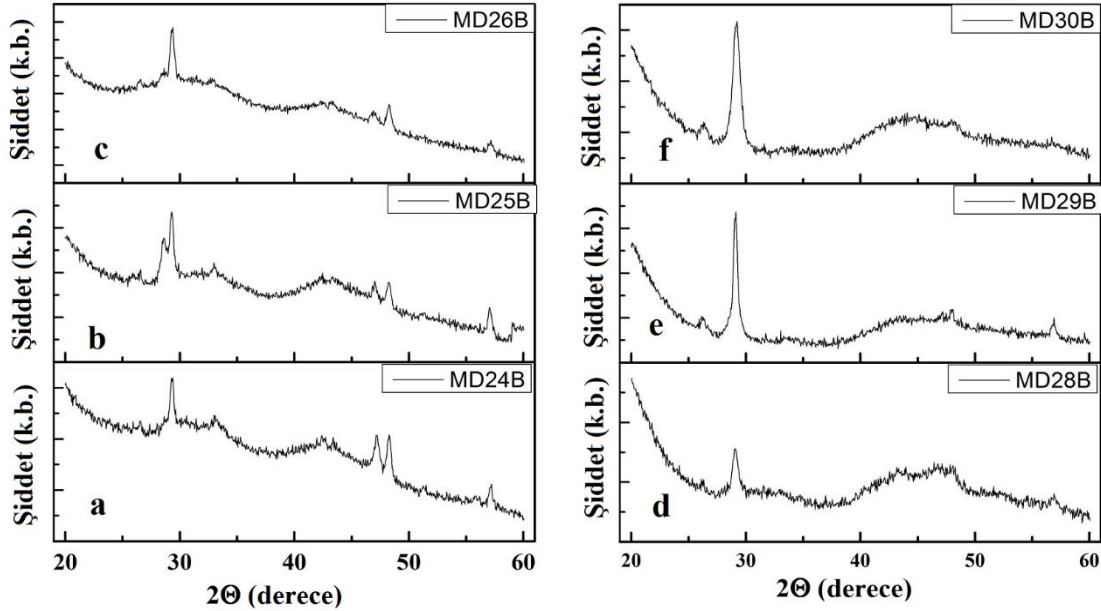


**Şekil 4.2.** 10 ccm H<sub>2</sub>S:Ar (1:9) karışımının akışı esnasında a) 100 °C b) 175 °C ve c) 250 °C alttaş sıcaklıklarında biriktirilen Cu<sub>2</sub>ZnTiS<sub>4</sub> ince filmlere ait SEM görüntüleri

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

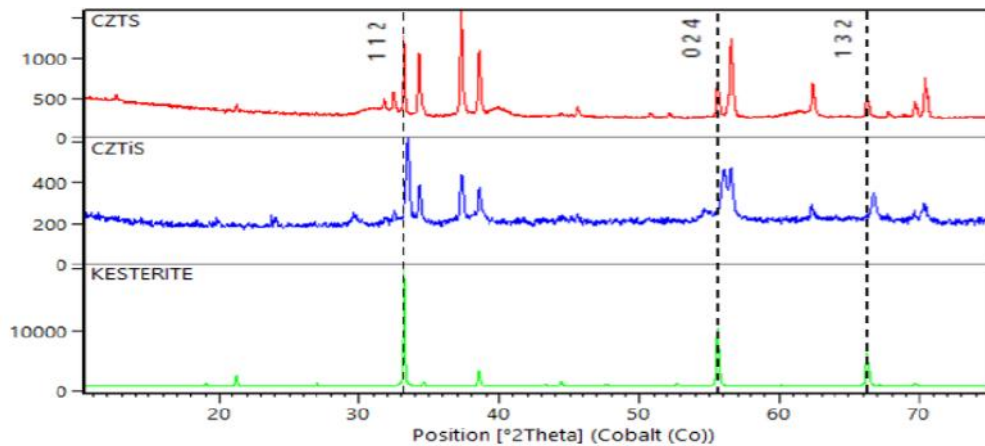
Şekil 4.3’de 20-60° aralığında  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmlerinin X-ışını kırınım (XRD) desenleri gösterilmektedir.  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ve  $\text{Cu}_2\text{ZnTi (S:Se)}_4$  yapıların elektronik yapılarına ait Wang ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş teorik çalışma haricinde literatürde bu filmlerin oluşturulması ve karakterizasyonu ile ilgili herhangi bir deneysel çalışma bulunmamaktadır. Bundan dolayı  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmlerin XRD desenleri ile ilgili literatürde herhangi bir bilgi bulunmamaktadır. Diğer taraftan  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ ’ün kristal yapısının CZTS gibi adementin ailesine ait olması beklenmektedir.  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  yapıları oluşturulurken CZTS’ de sadece Sn katyonu Ti ile değiştirilmiştir ve CZTS yapısını S anyonu belirlemektedir. Bu nedenle, CZTS için XRD deseninin  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  yapısını anlamak için yararlı olduğu kabul edilebilir. Çizelge 4.2,  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmlerine ait XRD verileri ile elde edilen piklere karşılık gelen açı değerlerini, bunlara karşılık gelen düzlemler arası mesafeyi (d), yarı maksimum genişlik değerlerini (FWHM) ve filmlerin kristal boyutlarını göstermektedir. İnce filmlere ait kristal boyutu Scherrer tarafından geliştirilen denklemi ile hesaplanmıştır.

$$D_p = \frac{0,94\lambda}{\beta_{1/2} \cos \Theta} \quad (4.1)$$



Şekil 4.3.  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmlerine ait XRD desenleri

Bu denklemde  $\lambda$  değeri kullanılan X-ışının dalga boyu,  $\Theta$  kırınım açısını ve  $\beta_{1/2}$  ise FWHM değerlerini ifade etmektedir. Elde edilen tüm  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmlerin XRD desenlerinin, JCPDS 26-057 kart numarası ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar CZTS yapısına benzer bir  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  oluşumunu desteklemektedir.  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  yapıların elektronik yapılarına ait Wang vd. (2012) tarafından gerçekleştirilmiş teorik çalışma haricinde literatürde bu filmlerin oluşturulması ve karakterizasyonu ile ilgili herhangi bir deneysel çalışma bulunmamaktadır. CZTiS kristal yapılarının adementin ailesine ait olması beklenmektedir. Bu ailede en yakın süper yapı CZTS bileşiklerine aittir. CZTS yapısına göre sadece katyon (Sn yerine Ti) geldiğinden dolayı ve yapıyı S anyonu belirlediğinden dolayı CZTS'nin XRD deseni CZTiS için bu çalışmada yol aydınlatıcı olarak kullanılabilceği değerlendirilmiştir. CZTiS ince filmler üzerine grubumuzun yaptığı çalışmalar haricinde başka çalışmalarda literatürde yer edinmiştir. Bu çalışmaların tamamı 2017 yılında yayınlanmıştır. Bunlar arasında Bustos vd. (2017) tarafından hydrothermal yöntem ile metal tuzları yardımı ile  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  nanoparçacıklar elde edilmesi, Munoz vd. (2017) tarafından hidrotermal yöntem ile  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ve  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  yarıiletkenlerini sentezlenmesi, Jia vd (2017) tarafından hem teorik hesaplamalar hem de deneysel çalışmalar sonunda  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  yapısının incelenmesi gösterilebilir. Munoz vd. (2017) tarafından gerçekleştirilen çalışmaya ait CZTS ve CZTiS ince filmlerine ait XRD desenleri ve bu desenlerin kesterite fazı ile karşılaştırılması Şekil 4.4'te verilmiştir. Yapılan bu çalışmada CZTS ve CZTiS karşılaştırıldığında  $2\Theta$  açıları arasında 0.321 derecelik bir fark olduğu ortaya konulmuştur.



**Şekil 4.4.** Munoz vd. (2017) tarafından gerçekleştirilen çalışmaya ait CZTS ve CZTiS ince filmlerine ait XRD desenleri

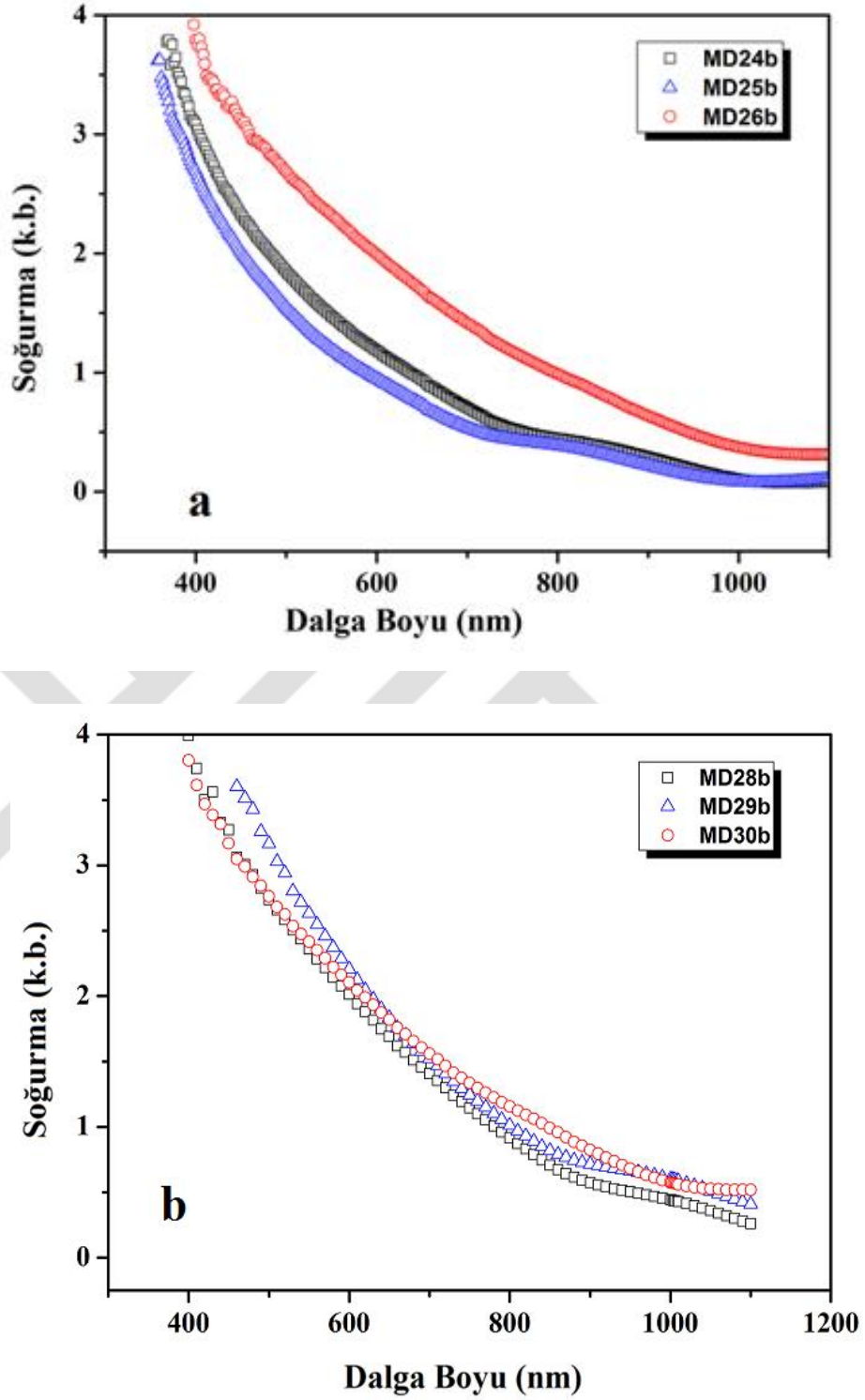
Diğer bir ifade ile CZTS ve CZTiS nanoparçacıklarının XRD desenleri benzer olarak rapor edilmiştir. Bu sonuçlar tarafımızdan yapılan öngörünün doğruluğunu ortaya koymuştur. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4.'de sırasıyla 20-60° aralığında CZTiS ince filmlerinin X-ışını kırınım (XRD) desenleri gösterilmektedir. Oluşturulan CZTiS filmlerine ait XRD verilerinin JCPDS 26-057 kart numarası ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar CZTS yapısına benzer CZTiS bileşiğinin oluşumunu desteklemektedir. Cu<sub>2</sub>ZnTiS<sub>4</sub> ince filmlerin optik özellikleri UV-vis verileri kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 4.4'te reaktif saçırma yöntemi ile biriktirilen Cu<sub>2</sub>ZnTiS<sub>4</sub> ince filmlerin dalga boyuna bağlı soğurma eğrileri verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi, tüm filmler görünür bölgedeki ışığı soğurmaktadır. İnce filmlere ait bant aralığı Touc denklemi olarak bilinen ;

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^m \quad (4.2)$$

Çizelge 4.2 Cu<sub>2</sub>ZnTiS<sub>4</sub> ince filmlerine ait XRD desenlerine ait özellikler

Örnek Kodu	2θ (°)	d (Å)	FWHM (Derece)	Kristal Boyutu (Å)
<b>MD24</b>	29,324	3,043	0,422	203,40
	33,124	2,703	0,611	141,60
	47,208	1,924	0,506	178,80
	48,266	1,884	0,443	205,10
	57,138	1,611	0,742	223,70
<b>MD25</b>	28,610	3,118	0,341	251,40
	29,288	3,047	0,400	252,40
	32,987	2,713	0,147	588,60
	47,019	1,931	0,271	333,30
	48,249	1,885	0,396	229,70
<b>MD26</b>	57,069	1,613	0,388	243,60
	29,334	3,041	0,377	227,60
	46,931	1,933	0,579	156,20
<b>MD28</b>	48,256	1,883	0,408	222,80
	57,157	1,610	0,507	186,20
	28,647	3,112	0,880	97,30
<b>MD29</b>	57,145	2,789	0,343	209,92
	28,824	3,091	1,000	85,70
<b>MD30</b>	57,162	1,611	0,521	181,30
	28,798	3,098	0,984	87,10





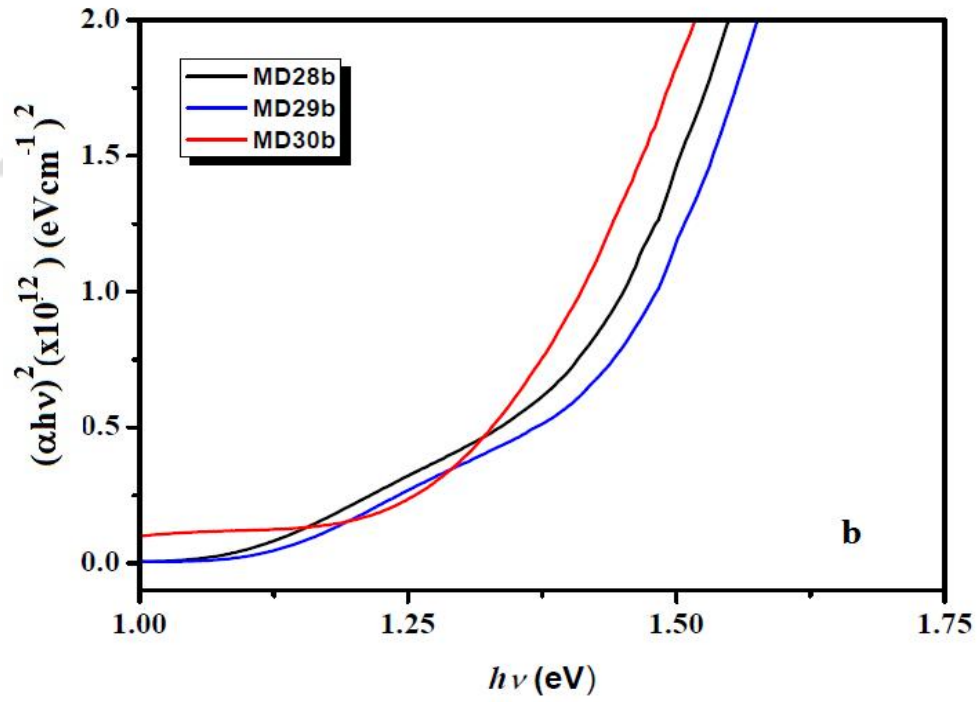
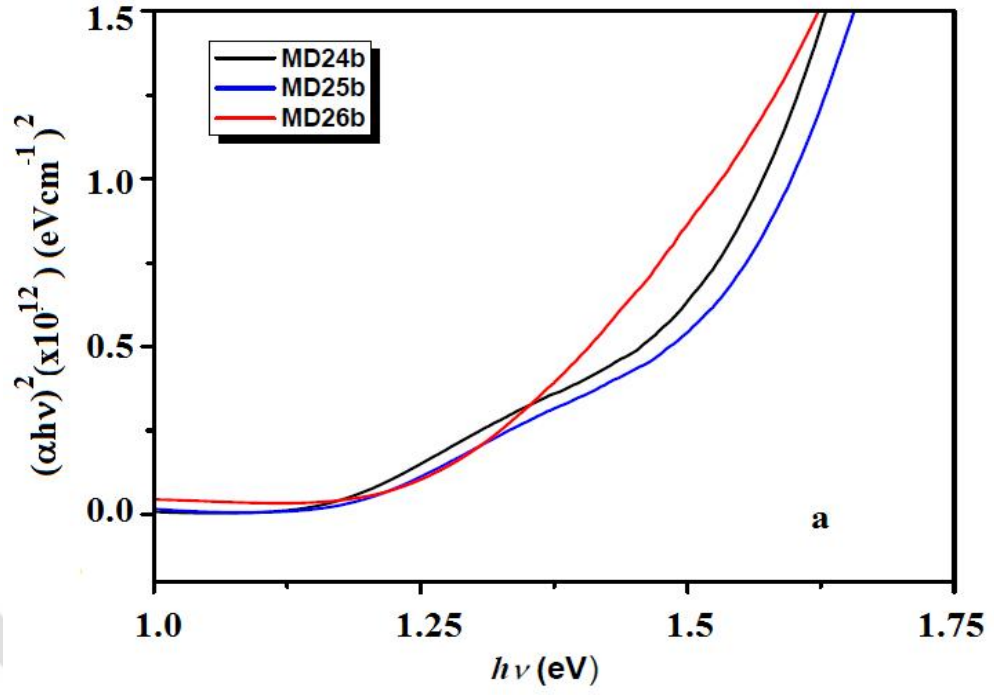
Şekil 4.5. a) 5 sccm ve b) 10 sccm  $H_2S$  akışında biriktirilen  $Cu_2ZnTiS_4$  ince filmlerin dalga boyuna bağlı soğurma eğrileri

denklemleri ile hesaplanabilir. Bu denklemlerde  $\alpha$  soğurma katsayısı, A enerjiden bağımsız sabit bir sayı ve h ise plank sabitidir. Denklemlerde kullanılan m değeri malzemelerdeki geçişlerin doğasına bağlı bir değer olup,  $\frac{1}{2}$  değeri doğrudan izinli geçişleri ifade eder.

CZTS ve benzeri yarıiletkenler doğrudan bant aralığına sahip malzemeler olduğu iyi bilindiğinden optik soğurma katsayısı  $A=0.434\alpha d$  yardımı ile belirlenmiştir. İnce filmlerin kalınlıkları SEM kesit resimleri yardımı ile belirlenmiş  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  formülü kullanılarak ince filmlerin bant aralıkları hesaplanmıştır. Hesaplanan bant aralık değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmlerin optik bant aralıkları 1,12 ile 1,32 eV aralığındadır. Liu ve arkadaşları Cu, Zn ve Sn hedefler kullanarak 500 °C’de DC saçtırma yöntemi ile  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ince filmleri biriktirmiş ve bu filmleri 40 sccm  $\text{H}_2\text{S}$  akışı altında tavlamıştır. Yapılan çalışmada Zn açısından zengin ve Cu açısından fakir, neredeyse steikometrik ve 1,52 eV optik bant aralığına sahip  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ince filmleri elde etmişlerdir. Bu çalışmada  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmleri için hesaplanan optik bant değerleri Liu ve arkadaşları tarafından hesaplanan CZTS ince filmlerin bant aralığı değerlerinden düşüktür ve Wang tarafından teorik olarak hesaplanan değerler ile uyumludur. Bu sonuçlar  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmlerin ince film tabanlı güneş pillerinde soğurucu katman olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

**Çizelge 4.3.**  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmlerin hesaplanan bant aralıkları

Örnek Kodu	Bant Aralığı (eV)	Örnek Kodu	Bant Aralığı (eV)
MD24	1,14	MD28	1,11
MD25	1,18	MD29	1,12
MD26	1,24	MD30	1,20



Şekil 4.6. a) 5 sccm ve b) 10 sccm  $\text{H}_2\text{S}$  akışında biriktirilen  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmlerin  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  eğrileri



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında reaktif saçıtırma yöntemi ile  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmleri cam yüzeyler üzerine biriktirilmiş ve karakterize edilmiştir. Reaktif saçıtırma işlemi ZnS, Cu ve Ti hedefler eş zamanlı saçıtırılmış ve  $\text{H}_2\text{S}$  reaktif gaz olarak kullanılmıştır. Saçıtırma işlemleri esnasında alttaş sıcaklığı 100, 175 ve 250 °C olarak değiştirilmiş ve  $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar}$  (1:9) karışımının akış oranı 5 sccm ve 10 sccm olarak değiştirilmiştir. Ardından tüm filmler  $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar}$  (1:9) karışım ortamında tavlanarak 6 farklı  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince film elde edilmiştir. Biriktirilen filmlerin yüzey özellikleri enerji dağılım spektroskopisine (EDS) sahip taramalı elektron mikroskobu (SEM), yapı analizi X-ışını difraktometresi (XRD) ve optik özellikleri ise uv-vis verileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Filmlerin morfolojik özellikleri incelendiğinde film yüzeylerin homojen olduğu ve alttaş sıcaklığı ile yüzeyde topaklaşmanın arttığı gözlemlenmiştir. EDS sonuçları incelendiğinde 5 sccm  $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$  akışı altında biriktirilen  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmlerin Cu oranı, 10 sccm'de biriktirilen filmlere kıyasla daha yüksek olduğu filmlerdeki Cu oranının alttaş sıcaklığının artışı ile azaldığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, reaktif saçıtırma yöntemi ile biriktirilen  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmlerin biriktirilmesi sırasında reaktif gaz oranının ve alttaş sıcaklığının önemini göstermiştir. Ayrıca tüm filmler için S/metal oranları ideale yakın olduğu gözlemlenmiştir. Böylece elementlerin oranlarının  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  oluşumu için uygun olduğu görülmüştür.

$\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  yapıları oluşturulurken  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  yapısında Sn katyonu Ti ile değiştirilmiştir ve CZTS yapısını S anyonunun belirlediği bilinmektedir.  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmlerin XRD desenlerinin, CZTS ince filmleri için önerilen JCPDS 26-057 kart numarası ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar CZTS yapısına benzer bir  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  oluşumunu desteklemektedir.

İnce filmlerin optik özellikleri incelendiğinde  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmlerin bant aralıklarının 1,12 ile 1,32 eV aralığında olduğu hesaplanmıştır. Bu değerler daha önce Wang ve arkadaşları tarafından yapılan teorik çalışmalarla uyumlu olduğu ve klasik CZTS ince filmlerin bant aralığından (1,50 eV) daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmlerin soğurma katsayılarının klasik CZTS ince filmlerin soğurma katsayılarından daha yüksek olduğu görülmüştür.

Bu tez çalışmasında kısaca  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ince filmlerde Sn yerine daha ekonomik olan Ti metali kullanılmıştır.  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmleri yüksek soğurma katsayısına ve 1-

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

---

1,5 eV bant aralığına sahip olmasından dolayı  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ince filmler kullanıldığında güneş pillerinde soğurucu katman kalınlığının azaltılması ve böylece daha ince filmler ile daha fazla miktarda ışık soğurulması ve maliyeti etkin güneş pillerin oluşturulması mümkün olacaktır.



## 6. KAYNAKLAR

- Bustos, H. P., Patarroyo-Mesa, M., Gómez-Cuaspué, J. A., Pineda-Triana, Y., & Vera-López, E. (2017, December). Hydrothermal synthesis and characterization of the semiconductor material  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ . In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 935, No.1, p. 012065). IOP Publishing.
- Chapin, D.M., Fuller, C.S., Pearson, G.L. 1954. A New Silicon p - n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *Journal of Applied Physics*, 25: 676.
- Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, J.Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S. C., MacDiarmid, A.G. 1977. *Phys. Rev. Lett.* 39: 1098.
- 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.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells from electroplated precursors: Novel low-cost perspective. *Thin Solid Films*, 517(7): 2511-2514.
- Grayson M.F., Qijie, G., Rakesh, A., Hugh, W.2011. Hillhouse, Earth Abundant Element  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$  Nanocrystals for Tunable Band Gap Solar Cells: 6.8% Efficient Device Fabrication. *Chem. Mater.*, 23 (10): 2626–2629.
- Green, M.A. 2009. The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution. *Prog. Photovoltaics*,17: 183-189.
- Ito, K., Nakazawa, T. 1988. Electrical and Optical-Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin-Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(11): 2094-2097.
- Hasańçebi, Ö. 2006. Sol-gel yöntemiyle hazırlanan bakır oksit ince filmlerin elektriksel, yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, 55,Ankara.
- Heeger, A.J. 2001. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture). *Angewandte Chemie*, 40: 2591-2611.
- Jia, X., Guo, H., Ma, C., Zhang, K., Yuan, N., & Ding, J. (2017). Theoretical and experimental study on the optical and electrical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  and its photovoltaic applications. *Applied Physics Letters*, 111(2), 023901.
- Jiang, M., Yan, X. 2013.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells: present status and future prospects. In *Solar Cells-Research and Application Perspectives*. InTech.
- Katagiri, H., Saitoh, K., Washio, T., Shinohara, H., Kurumadani, T., Miyajima, S. 2001. Development of thin film solar cell based on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 65:141-148.
- Kılınç, T. 2006.  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$  ince filmlerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.46.
- Koç, M. 2012. Sol-jel yöntemiyle elde edilen alimünyum, antimon ve bakır katkılı nano tanecikli Ti ince filmlerinin optiksel, yapısal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.86.
- Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., Miyasaka, T. 2009. Organometal Halide Perovskites as Visible Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131 (17): 6050–6051.
- Mott, N.F., Davis E.A., Kurt, W. 1971. Electronic Processes in Non Crystalline Materials. *Physics Today*, 25:55.

- Muñoz, M., Vera, E., Gómez, J., & Pineda, Y. (2017, December). Analysis of synthetic profile of CZTS as photovoltaic material obtained with variations of titanium and TiN. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 935, No. 1, p. 012009). IOP Publishing.
- Nozaki H., Fukano T., Ohta S., Seno Y., Katagiri H., Jimbo K.2012. Crystal structure determination of solar cell materials:  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films using X-ray anomalous dispersion. *Journal of Alloys and Compounds*, 524(0):2-25.
- Ohl, R.S. 1941. Light-sensitive electric device, US Patent No. 2,402,622.
- Ohl, R.S. 1941. Light-sensitive device including silicon , US Patent No. 2,443,542.
- Omar, M.A. 1975. Elementary solid state physics: Principles and Applications, Addison-Wesley Publishing Company, USA, 669p.
- Öztürk, H.H., Kaya, D. 2013.Güneş Enerjisinden Elektrik Üretimi: Fotovoltaik Teknoloji, Umuttepe Yayınları, Yayın No: 97
- Reinhard, P., Chiriii, A., Blasch, P., Pianezzi, F., Nishiwaki, S., Buecheler,S., Tiwari, A.N. 2013. Review of Progress Toward 20% Efficiency Flexible CIGS Solar Cells and Manufacturing Issues of Solar Modules. *IEEE*, 2:6656789
- Sariciftci, N.S., Smilowitz, L., Braun, D., Srdanov, G., Srdanov, V., Wudl, F., Heeger, A.J. 1993. Observation of a photoinduced electron transfer from a conducting polymer (MEHPPV) onto  $\text{C}_{60}$ . *Synthetic Metals*, 56: 3125-3130.
- Seol J. S., Lee S. Y., Lee J. C., Nam H. D., Kim K. H.2003. Electrical and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by rf magnetron sputtering process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 75(1-2): 155-162.
- Schorr, S. 2007. Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides. *Thin Solid Films*, 515(15): 5985-5991.
- Shockley, W., Queisser, H.J. 1961. Detailed balance limit of efficiency of p–n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32:510
- Uzun, G. 2012. Sol-gel yöntemiyle büyütülen indiyum katkılı çinko oksit filmlerinin elektriksel ve optiksel özelliklerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.72.
- Wang K., Gunawan O.,Todorov T., Shin B., Chey S. J., Bojarczuk N. A., Mitzi D., Guha, S. 2010. Thermally evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells. *Applied Physics Letters*, 97(14).
- Wang, X., Li, J., Zhao, Z., Huang, S., & Xie, W. 2012. Crystal structure and electronic structure of quaternary semiconductors  $\text{Cu}_2\text{ZnTiSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  for solar cell absorber. *Journal of Applied Physics*, 112(2), 023701.
- Wang, W., Winkler, M.T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T.K., Zhu, Y, Mitzi, D.B. 2014. Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Advanced Energy Materials*, 4: 1301465.
- Yeh M.Y., C.C. Lee ve D.S. Wu.2009. Influences of synthesizing temperatures on the properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  prepared by sol-gel spin-coated deposition. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 52(1): 65-68.
- Zhang, Q., Zhang, K., Xu, D., Yang, G., Huang, H., Nie, F., Liu, C. and Yang, S. 2014. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties and applications. *Progress in Materials Science*, 60: 208-337.



Zhao, J., Wang, A., Green M.A., Ferrazza, F. 1998. 19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. *Applied. Physics Letters*, 73: 1991.

Zhou,H., Chen,Q., Li, G., Luo, S., Song , T., Duan, H., Hong, Z., You, J., Liu, Y., Yang,Y. 2014. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 345: (6196) 542-546.





## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Seniha ÖZGEN  
Doğum Tarihi : 17.04.1990  
Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lisans Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü 2013  
Yüksek Lisans Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü 2018

### Yayımlanan Makaleler

S. Adiguzel, D. Kaya, M. F. Genisel, O. Celik, A. Tombak, Y. S. Ocak, R. Turan, Reactively Sputtered  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  Thin Film as Low-Cost Earth-Abundant Absorber, *Journal of Electronic Materials*, 46 (2017) 3976-3981

### Bildiriler

- 1- S. Adiguzel, D. Kaya, Y.S. Ocak, M.F. Genisel, O. Celik, A. Tombak, Co-sputtering of  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  Thin Films for Solar Cells, Surfcoat Korea 2017, Incheon, Korea, 2017
- 2- D. Kaya, Y.S. Ocak, S. Adiguzel, M.F. Genisel, O. Celik, A. Tombak, Formation and Characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S}:\text{Se})_4$  Thin Films, Surfcoat Korea 2017, Incheon, Korea, 2017
- 3- S. Adiguzel, D. Kaya, M. F. Genisel, O. Celik, A. Tombak, Y.S. Ocak, R. Turan, Reactively Sputtered  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  Thin Films, ECRES 2016, Istanbul, Turkey, 2016

### Görev Yapılan Projeler

Eş zamanlı reaktif magnetron saçırma yöntemiyle  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  ve  $\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S},\text{Se})_4$  ince filmlerin büyütülmesi ve bu filmlerin güneş gözesi üretiminde kullanılması (Bursiyer), **114F363 TÜBİTAK.**



T.C.  
DICLE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
YÜKSEK LİSANS TEZ ÇALIŞMASI İNTİHAL RAPORU FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ

ADI VE SOYADI	Seniha ÖZGEN
ÖĞRENCİ NO	15802008
EĞİTİM - ÖĞRETİM YILI	2017-2018
YARIYIL	<input type="checkbox"/> Güz <input checked="" type="checkbox"/> Bahar
ANABİLİM DALI	Fizik
PROGRAM	Yüksek Lisans
TEZ KONUSU	Cu ZrTiS İNCE FİLMLEİN SAÇTIRMA YÖNTEMİ İLE BİRİKTİRİLMESİ VE KARAKTİRİZASYONU

İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ

RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	58
BENZERLİK ORANI	%21
RAPORLAMA TARİHİ	20/07/2018

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 58 sayfalık kısmına ilişkin, 20/07/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 21' dir.

Uygulanan filtrelemeler:

- Kabul/Onay sayfaları hariç,  
 Kaynakça hariç  
 Alıntılar hariç/dâhil  
 Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

(İmza)

Seniha ÖZGEN

(İmza)

20/07/2018

Doç. Dr. Yusuf Selim Ocak  
Tez Danışmanı

(İmza)

20/07/2018

Prof. Dr. Hadice BUDAK GÜMGÜM  
Anabilim Dalı Başkanı