

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

**CZTS TABANLI İNCE FİMLERİN
ELEKTROKİMYASAL BÜYÜTME TEKNİĞİ İLE
BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve ŞİMŞEK

Enstitü Anabilim Dalı : Fen Bilimleri Enstitüsü

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Cevdet COŞKUN

MAYIS 2019

T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CZTS TABANLI İNCE FİLMLERİN
ELEKTROKİMYASAL BÜYÜTME TEKNİĞİ İLE
BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve ŞİMŞEK

Enstitü Anabilim Dalı : Fen Bilimleri Enstitüsü

Bu tez 30/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Dr.
.....
Jüri Başkanı

..... Dr.
.....
Üye

.... Dr.
.....
Üye

Doc. Dr. Bahadır KOZ
Enstitü MÜDÜRÜ

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Merve ŞİMŞEK

30/05/2019

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tez çalışmalarım kapsamında, çalışmamın planlanması ve yürütülmesinde tecrübelerini ve bilgilerini esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Cevdet COŞKUN'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım. Tez süresince görüş, öneri ve bilgilerinden faydalandığım ve çalışmalarım sırasında yapmış olduğu katkılarından dolayı değerli hocam Sayın Doç. Dr. Saim TOPÇU'ya ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Kübra ÇINAR DEMİR'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım sırasında her türlü desteği ve yardımı benden esirgemeyen, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Mehmet KABAER'e ve Sayın Öğr. Gör. Seniye YÜKSEL'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca katkılarından dolayı Fizik Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Birol ERTUĞRAL'a ve bölüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında bana her türlü desteği sağlayan canım annem Nebile ŞİMŞEK'e, canım babam Hüseyin ŞİMŞEK'e ve canım aileme en içten teşekkürlerimi sunarım. Beni bu dönemde manevi olarak motive eden canım yeğenim Miraç Demir KAYGINOK'a ve canım arkadaşlarım Tuđba BAYRAKTAR, Elif YAĐDIRAN YÖNDEN, Burak ALICI, Mert ZENGİN'e, Dođukan ZENGİN'e, Özlem Can KAYA, Ahmet B. OCAK, Akın TOKAÇ'a ve Konak Ailesine teşekkürlerimi sunarım.

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Başkanlığına (Proje No: 116F153) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER	II
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
TABLolar LİSTESİ	VI
SUMMARY	VII
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
1.1. Maddenin Yapısı ve Yarıiletkenler	1
1.1.1. p-tipi yarıiletkenler	4
1.1.2. n-tipi yarıiletkenler	5
1.1.3. p-n kavşağı	6
BÖLÜM 2. LİTERATÜR TARAMASI	8
2.1. CZTS Büyütme Teknikleri	9
2.1.1. Elektrodepozisyon	9
2.1.1.1. Elektrotlar	12
2.1.1.2. Karşıt elektrotlar	12
2.1.1.3. Referans elektrotlar	13
2.1.1.4. Çalışma elektrotu	13

2.1.2. CZTS'nin püskürtme ile birikimi	14
2.1.3. Eş buharlaştırma	14
2.1.4. Vakum olmayan depozisyon yaklaşımları	14
2.1.4.1. Saf çözüm yaklaşımları	15
2.1.4.2. Nanopartikül bazlı yaklaşımlar	15
2.1.4.3. Hibrit parçacık çözümlü yaklaşımlar	16
2.1.5. CZTS'nin solvotermal sentezi	16
2.1.6. Elektriksel çift tabaka	17
2.1.6.1. Faradayik ve faradayik olmayan yöntemler	17
2.1.6.2. Çözelti-elektrot arası yüzey yapısı	17
2.1.6.3. Reaksiyonlar	18
2.1.6.3.1. İndirgenme reaksiyonu	18
2.1.6.3.2. Yükseltgenme reaksiyonu	18
2.1.6.4. Elektrokimyasal hücreler	18
2.1.7. Kimyasal işlemler	19
2.1.7.1. Voltametri	19
2.1.7.1.1. Dönüşümlü voltametri	20
2.1.7.2. Elektroliz	21
2.2. X-ışınları	21
2.2.1. X-ışınlarının üretilmesi	21
2.2.2. X-ışınlarının kırınımı (XRD)	22
2.3. Temel Soğurma Olayı	24
2.3.1. Direk (doğrudan) bant geçişi	25
2.3.2. İndirek (dolaylı) bant geçişi	26
2.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	27
2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	28

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM	29
3.1. Büyütme İşleminde Kullanılan Alt Taban Malzemelerinin Temizliği	29
3.2. CZTS İnce Filmlerin Elektrokimyasal Olarak Büyütülmesi	30
3.3. Büyütme Parametreleri	31
BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULAR	35
4.1. CZTS İnce Filmlerinin Yapısal ve Optiksel Karakterizasyonu	35
4.1.1. CZTS-1 numunesinin incelenmesi	35
4.1.2. CZTS-2 numunesinin incelenmesi	38
4.1.3. CZTS-3 numunesinin incelenmesi	39
4.1.4. CZTS-4 numunesinin incelenmesi	41
4.1.5. CZTS-5 numunesinin incelenmesi	42
4.1.6. CZTS-6 numunesinin incelenmesi	43
4.1.7. CZTS-7 numunesinin incelenmesi	45
4.1.8. CZTS-8 numunesinin incelenmesi	46
4.2. SEM Analizleri	47
4.3. AFM ile Morfolojik Karakterizasyonu	51
4.4. XPS Analizi	54
4.5. CZTS 7ve 8'in Soğurma ve Soğurma Kat Kare Grafikleri	55
BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	64

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

E_g	: Yasak enerji aralığı
$\hbar\omega$: Fotonun enerjisi
q	: Kapasitör üzerine biriken yük
V	: Kapasitörün potansiyeli
C	: Kapasitans
λ	: Dalga boyu
h	: Plank sabiti
k	: Boltzmann sabiti
α	: Soğurma katsayısı
ν	: Frekans
eV	: Elektronvolt
nm	: Nanometre
V	: Volt
Å	: Angstrom
cm	: Santimetre
e	: Elektron yükü
g	: Gram
M	: Molarite
mM	: Milimolar
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat Derece
ρ	: Özdirenç
Ω	: Ohm
σ	: Elektriksel iletkenlik
S	: Kükürt

Cu	: Bakır
Sn	: Kalay
Zn	: Çinko
Ag/AgCl	: Gümüş/ Gümüş klorür
pH	: Çözeltinin hidrojen iyonu konsantrasyonu
DI	: De iyonize su
ITO	: İndiyum kalay oksit
CZTS	: Bakır çinko kalay kükürt güneş hücresi
PC	: Fotovoltaik pil
PV	: Fotovoltaik
RTA	: Hızlı Isıl Tavlama
CFA	: Konveksiyonel ısıt tavlama
CV	: Dönüşümlü voltmetri
EDS	: X-ışını difraksiyonu
XRD	: X-ışını kırınımı
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Silisyum ve Germanyum atom yapısı	2
Şekil 1.2. Enerji bantları	2
Şekil 1.3. Elektronların çekirdek uzaklığına göre enerji seviyeleri	3
Şekil 1.4. p-tipi yarıiletken	4
Şekil 1.5. n-tipi yarıiletken	5
Şekil 1.6. p-n kavşağı oluşumu	7
Şekil 1.7. p-n kavşağı eşdeğer bandı ve potansiyel değişimi	7
Şekil 2.1. CZTS'nin yapısı	8
Şekil 2.2. Platin karşıt elektrotlar	12
Şekil 2.3. Ag/AgCl referans elektrotu	13
Şekil 2.4. Elektrolitik hücre	19
Şekil 2.5. Tipik bir dönüşümlü voltomogram (CV) gösterimi	21
Şekil 2.6. X- ışını oluşumu	22
Şekil 2.7. Bragg yansımalarının gösterimi	23
Şekil 2.8. Doğrudan bant geçişi; (a) Soğurma, (b) Işıma	25
Şekil 2.9. Dolaylı bant geçişi; (a) Soğurma, (b) Işıma	26
Şekil 2.10. AFM cihazının çalışma prensibi	27
Şekil 2.11. SEM cihazının çalışma prensibi	28
Şekil 3.1. Tavlama cihazı	29
Şekil 3.2. Elektrokimyasal ince film büyütme sistemi	30
Şekil 3.3. ITO üzerine Cu, Zn ve Sn iyonlarının Cyclic Voltamogram (CV) grafiği	32
Şekil 4.1. a) Çeşitli substrat sıcaklıklarında sülfürize edilmiş elektro çökeltmiş CZTS ince filmlerin XRD modelleri. (b) Çeşitli substrat sıcaklıklarında sülfürize edilmiş öncü filmlerin Raman saçılma spektrumları	35

Şekil 4.2. (a) 460, (b) 500, (c) 540 ve (d) 580 ° C alt tabaka sıcaklıklarında sülfürize edilmiş CZTS filmlerin FESEM görüntüleri	36
Şekil 4.3. Farklı yüzey sıcaklıklarında kükürtlünen CZTS ince filmlerin kristalit büyüklüğü ve özdirenci	36
Şekil 4.4. CZTS-1 ince filminin XRD grafiği	37
Şekil 4.5. CZTS-2 ince filminin XRD grafiği	38
Şekil 4.6 CZTS-3 ince filminin XRD grafiği	40
Şekil 4.7. CZTS-4 ince filminin XRD grafiği	41
Şekil 4.8. CZTS-5 ince filminin XRD grafiği	42
Şekil 4.9. CZTS-6 ince filminin XRD grafiği	44
Şekil 4.10. CZTS-7 ince filminin XRD grafiği	45
Şekil 4.11. CZTS-8 ince filminin XRD grafiği	46
Şekil 4.12 Elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-1 ince filminin SEM görüntüsü	48
Şekil 4.13 Elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-2 ince filminin SEM görüntüsü	48
Şekil 4.14. Elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-3 ince filminin SEM görüntüsü	49
Şekil 4.15. Elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-4 ince filminin SEM görüntüsü	49
Şekil 4.16. Elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-5 ince filminin SEM görüntüsü	50
Şekil 4.17. Elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-6 ince filminin SEM görüntüsü	50
Şekil 4.18 Elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-7 ince filminin SEM görüntüsü	50
Şekil 4.19. Elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-8 ince filminin SEM görüntüsü	51

Şekil 4.20. ITO altlık üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-7 ince filminin 3 boyutlu AFM görüntüsü	52
Şekil 4.21. ITO altlık üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-7 ince filminin 2 boyutlu AFM görüntüsü	52
Şekil 4.22. ITO altlık üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-8 ince filminin 2 boyutlu AFM görüntüsü	53
Şekil 4.23. ITO altlık üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-8 ince filminin 3 boyutlu AFM görüntüsü	53
Şekil 4.24. Elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-8 ince filminin XPS genel tarama (solda) ve Cu ve Zn elementlerine ait yüksek çözünürlük (sağda) grafikleri	55
Şekil 4.25. CZTS-7 Soğurma grafiği	56
Şekil 4.26. CZTS-7 Soğurma-katkare grafiği	56
Şekil 4.27. CZTS-8 Soğurma grafiği	56
Şekil 4.28. CZTS-8 Soğurma-katkare grafiği	56

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1. Kompleksleştirici madde olmadan ve kompleksleştiriciler ile hazırlanan tavlannış CZTS ince filmlerin indirgenme potansiyeli	33
Tablo 3.2. CZTS büyütme parametreleri	34
Tablo 4.1. CZTS-1 İnce filminin kristal büyüklüğü	38
Tablo 4.2. CZTS-2 İnce filminin kristal büyüklüğü	39
Tablo 4.3. CZTS-3 İnce filminin kristal büyüklüğü	40
Tablo 4.4. CZTS-4 İnce filminin kristal büyüklüğü	42
Tablo 4.5. CZTS-5 İnce filminin kristal büyüklüğü	43
Tablo 4.6. CZTS-6 İnce filminin kristal büyüklüğü	44
Tablo 4.7. CZTS-7 İnce filminin kristal büyüklüğü	45
Tablo 4.8. CZTS-8 İnce filminin kristal büyüklüğü	47
Tablo.4.9. CZTS-8 filminin Cu, Zn, Sn ve S oranları	54

CZTS TABANLI İNCE FİLMLEİN ELEKTROKİMYASAL BÜYÜTME TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu çalışmada deionize su (DI) çözücüsü içinde bakır (II) sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), çinko (II) sülfat heptahidrat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), kalay (II) sülfat (SnSO_4) ve Sülfür kaynağı olarak da sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) tuzları kullanılarak ITO üzerine elektrokimyasal büyüme tekniği ile CZTS ince filmleri büyütülmüştür. Büyütme parametrelerinden pH; 4,50 – 6,30 aralığında, büyüme potansiyeli; -1,0 V ile -1,50 V aralığında ve sıcaklık ise 25°C de sabit tutularak optimum film karakteristikleri elde edilmeye çalışılmıştır. Yapısal ve optiksel anlamda en iyi kaplanmış ince film bileşiklerinin 1 saatlik büyüme süresi için, DI çözücüsünde 25°C sıcaklıkta 0,02 M bakır (II) sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 0,01 M çinko (II) sülfat heptahidrat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 0,02 M kalay (II) sülfat (SnSO_4), 0,02 M sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), 0,01 M tartaric asit ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) ve 0,2 M $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşikleri kullanılarak -1,05 V katodik potansiyelde ve çözelti pH'sının 5,70 olduğu durumda büyütüldüğü görülmüştür. X-ışını kırınımı (XRD) desenlerinden elde edilen formüllerin (211) tercihli yönelimlere sahip oldukları gözlemlenmiştir. Soğurma ölçümlerinden, optimum yapısal özellik sergileyen CZTS ince filmlerinin yasak enerji aralıklarının 1,6 eV civarında olduğu hesaplanmıştır. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yardımı ile büyütülen CZTS ince filmlerinin yüzey yapısının incelenmesiyle ortalama pürüzsüzlük değerinin 41 nm civarında olduğu belirlenmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile ise ince filmimizin kalınlığını ve yapısını araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Elektrokimyasal büyüme, CZTS, XRD, AFM, SEM

GROWTH AND CHARACTERIZATION OF CZTS BASED THIN FILMS GROWN BY ELECTROCHEMICAL GROWTH TECHNIQUE

SUMMARY

In this work, CZTS thin films was grown on ITO by electrochemical deposition technique using copper (II) sulfate pentahydrate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), zinc (II) sulfate heptahydrate ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), tin (II) sulfate (SnSO_4) and as a sulfur source sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) in DI water. In order to obtain optimum film characteristics, growth parameters was changed; between 4,50 - 6,30 for pH; -1,0 and -1,50 V for potential and at the temperature 25°C . The best quality CZTS thin filmshave been obtained from 0,02 M copper (II) sulfate pentahydrate($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 0,01 M zinc (II) sulfate heptahydrate ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 0,02 M tin (II) sulfate (SnSO_4), 0,02 M sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), 0,1 M tartaric acid ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) and 0,2 M ($\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) within DI water of 25°C for one hour, at the pH=5,70 and V=-1,05 V. It was observed from the XRD measurements that the CZTS thin films grown by elecycrochemical deposition were in polycrystal from having the (211) preferred orientation. The band gap values of the optimum CZTS thin films were measured as 1,6 eV from the absorption measurements. The atomic force microscopy (AFM) measurements showed that the average roughness value of the surfaces of CZTS films obtained by electrochemical deposition technique was around of 41 nm. We investigated the thickness and structure of thin film with Scanning Electron Microscope (SEM).

Keywords: Electrochemical deposition, CZTS, XRD, AFM, SEM

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Maddenin Yapısı ve Yarıiletkenler

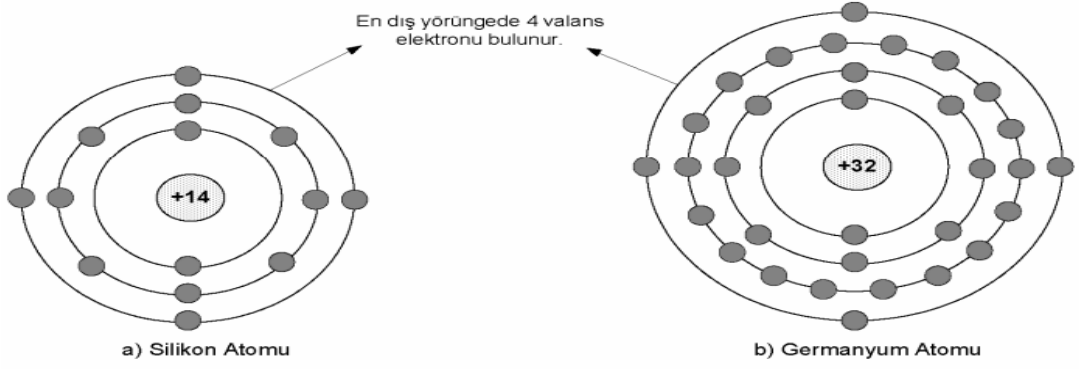
Bilindiği üzere madde, pozitif yüklü çok ağır bir çekirdekle, onun etrafında belirli yörüngelerde dolanan elektronlardan meydana gelmiştir. Bu yükler, dış etki yoksa birbirini dengeler.

Elektronlar, art arda gelen ve her biri belli sayıda elektron bulunduran enerji bantlarında bulunurlar. Dışarıdan enerji alan bir elektron bir üst seviyedeki banda çıkabilir.

Daha düşük banda geçen elektron da dışarı enerji yayar. Son tabaka elektronlarına valans (denge) elektronları denir ve cisimlerin kimyasal bileşikler yapmalarını sağlar.

Son tabakası dolmamış bir atomun, bir başka cisme ait komşu atomdan elektron koparmaya yatkınlığı vardır. İç tabaka elektronları ise çekirdeğe çok sıkı bağlıdırlar. Termik enerji verilirse, elektronun yörüngesi etrafında titreşimi artırır.

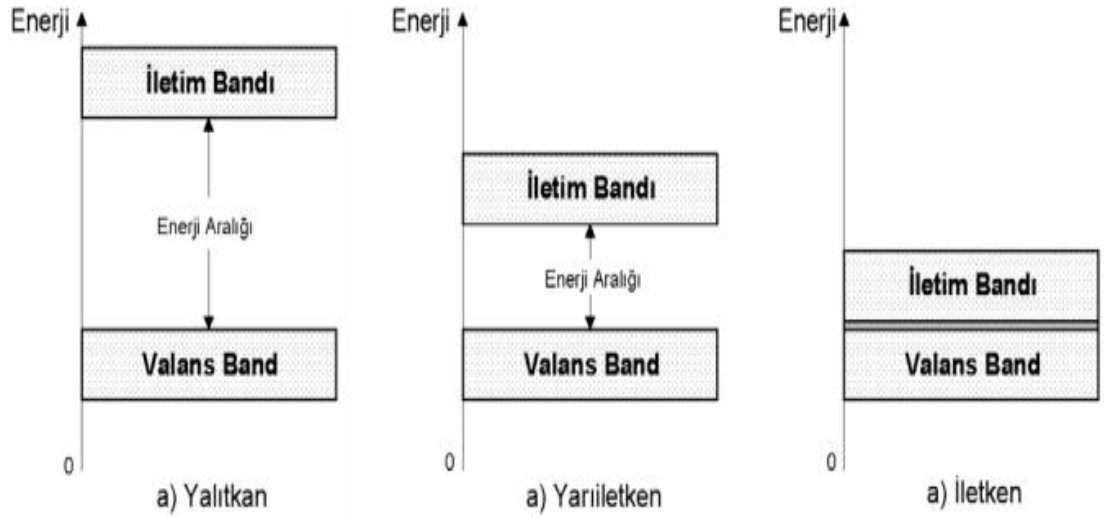
Elektron, yörüngesini muhafaza ettiği müddetçe ne enerji yayar ne de absorbe eder. Bir elektron, uyarımla, atomu terk edecek enerjiyi kazanıp atomdan ayrılır ve atom (+) iyon şekline geçer. İzoleli atomda (gazlarda) elektronlar, belirli bir enerji bandını işgal ederler[1].



Şekil 1.1 Silisyum ve Germanyum Elementlerinin Atom Yapısı[1]

Bir kristalin atomları, kristal içinde muntazam diziler halinde yer alırlar. Atomlar, birbirlerine çok yakındırlar ve elektronlar, birbirine yakın enerjileri temsil eden enerji bantları üzerinde bulunurlar.

Mutlak sıfır sıcaklıkta, temel seviyenin yerini valans bandı alır. Bundan sonra, hiçbir elektronun bulunmadığı yasak bölge ve sonra da yüksek enerjili iletkenlik bandı bulunur[1].

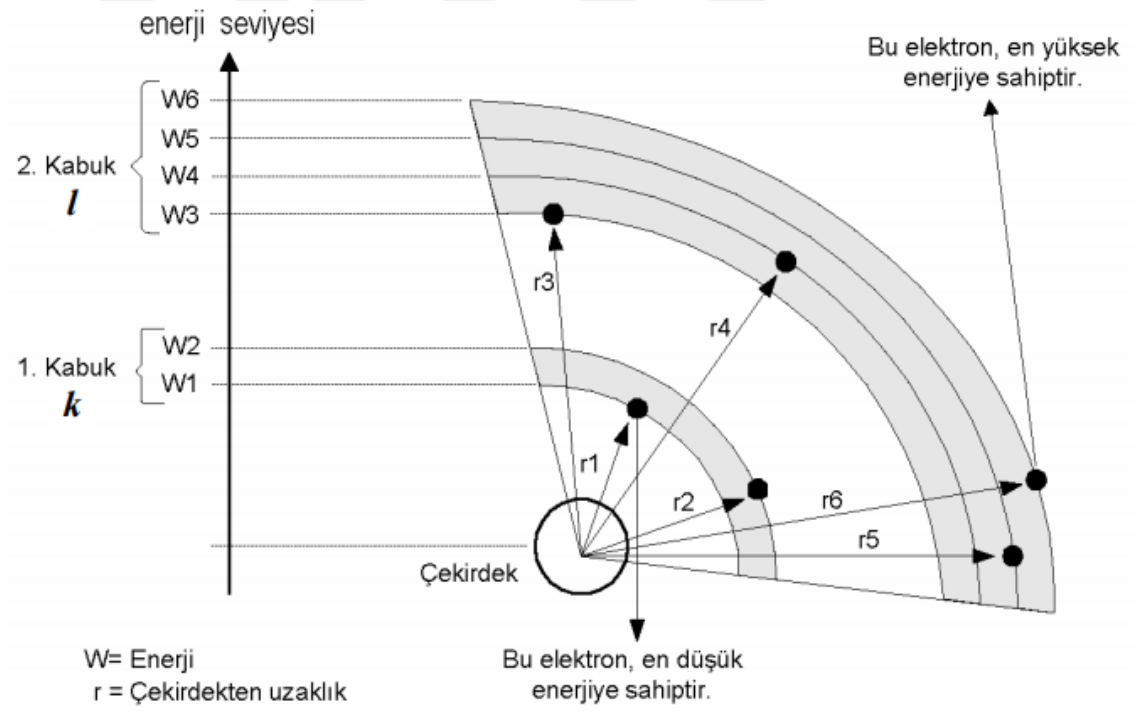


Şekil 1.2 Enerji Bantları[1]

Fotoelektrik olay için E_g , kristalin soğurabileceği minimum enerjisini gösterir. Buna karşı, bir metalik kristalde yasak bant yoktur, iletkenliği temin edecek, iletkenlik bandında çok sayıda elektron bulunur.

Si, Ge gibi bir kristal, ortak elektronla birbirine bağlı atomların düzgün olarak yerleşimiyle meydana gelmiştir. İyonik bağdan farklı olan bu birleşmeye “Kovalent” bağ denir. Valans elektronlar, kovalent bağ içinde, bir atomdakinden daha düşük enerji seviyesindedir. Kristali bozmak için, bu enerji farkı kadar enerji gerekir. Bu kristalin kararlılığını gösterir.

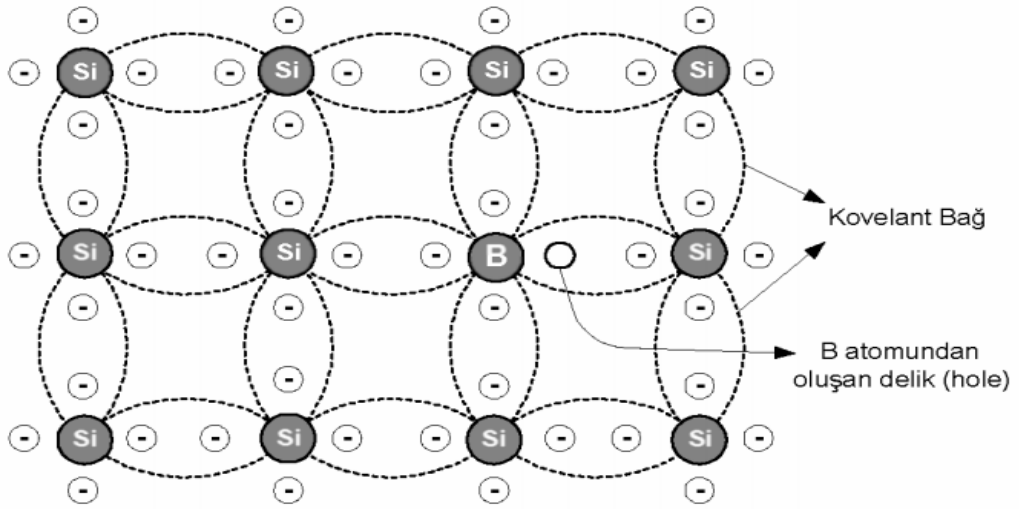
Valans elektronların serbest hale geçmesi için gerekli enerji; metaller için sıfır, yalıtkanlar için birkaç elektron volt, yarı iletkenler için sıfır ila birkaç eV arasındadır. Elektronların çekirdeğe uzaklığına göre enerji seviyeleri şöyledir[1].



Şekil 1.3. Elektronların Çekirdek Uzaklığına Göre Enerji Seviyeleri[1]

1.1.1. p-tipi Yarıiletkenler

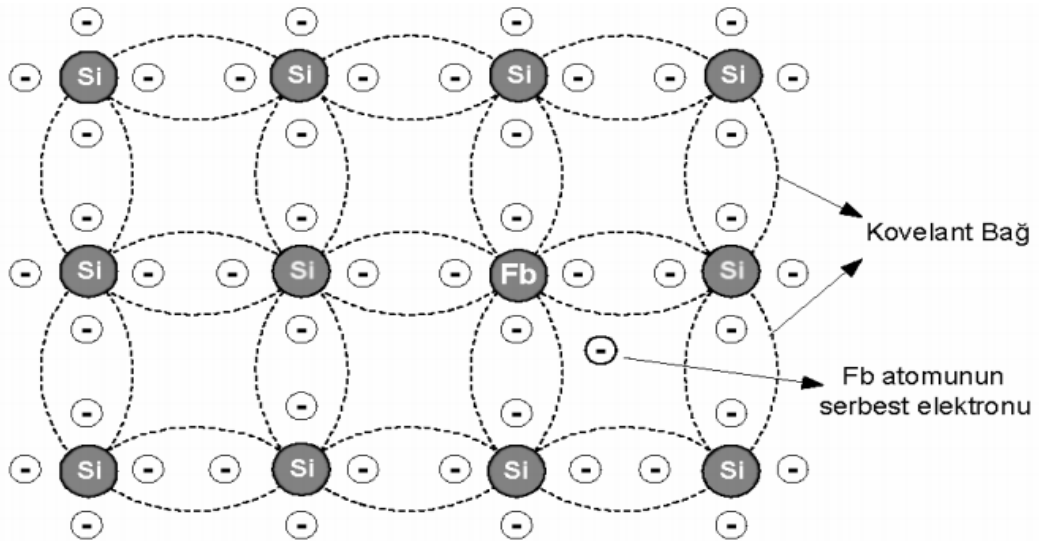
Saf silisyum atomu içerisinde, 3 valans elektrona sahip (3-değerli) atomların belli bir oranda eklenmesi ile yeni bir kristal yapı oluşur. Bu yeni kristal yapıda delik (boşluk) sayısı artırılmış olur. 3 valans elektrona sahip atomlara örnek olarak; alüminyum (Al), Bor (B) ve Galyum (Ga) elementlerini verebiliriz. Örneğin; saf silisyum içerisinde belli bir oranda bor katılırsa; bor elementinin 3 valans elektronu, silisyumun 3 valans elektronu ile ortak kovalent bağ oluşturur. Fakat silisyumun 1 valans elektronu ortak valans bağı oluşturamaz. Bu durumda 1 elektron noksanlığı meydana gelir. Buna “boşluk” veya “deşik=hole” denir. Silisyuma eklenen katkı miktarı ile boşlukların sayısı kontrol edilebilir. Bu yöntemle elde edilen yeni malzemeye p- tipi yarıiletken malzeme denir. Çünkü boşluklar pozitif yüklüdür. Dolayısı ile p-tipi malzemede çoğunluk akım taşıyıcıları boşluklardır. Elektronlar ise p-tipi malzemede azınlık akım taşıyıcılarıdır. p-tipi malzemede bir kaç adet serbest elektronda oluşmuştur. Bunlar ısı ile oluşan boşluk çifti esnasında meydana gelmiştir. Bu serbest elektronlar, silisyuma yapılan katkı esnasında oluşturulamazlar. Elektronlar p-tipi malzemede azınlık akım taşıyıcılarıdır[1].



Şekil 1.4. p-tipi Yarıiletken[1]

1.1.2. n-tipi Yarıiletkenler

Saf silisyumun iletkenlik bandındaki deliklerinin artırılması atomlara katkı maddesi ekleyerek yapılır. Bu atomlar, 5-değerli valans elektronları olan arsenik (As), fosfor (P), bizmut (Bi) veya antimondur. Silisyuma katkı maddesi olarak 5 valans elektrona sahip fosfor belli bir oranda eklendiğinde, diğer silisyum atomları ile nasıl bir kovalent bağ oluşturulduğu Şekil 1.4’de gösterilmiştir. Fosfor atomunun 4 valans elektronu, silisyumun 4 valans elektronu ile kovalent bağ oluşturur. Fosforun 1 valans elektronu açıkta kalır ve ayrılır. Bu açıkta kalan elektron iletkenliği artırır. Çünkü herhangi bir atoma bağlı değildir. İletkenlik, elektron sayıları ile kontrol edilebilir. Bu ise silisyuma eklenen atomların sayısı ile olur. Katkı sonucu oluşturulan bu iletkenlik elektronu, valans bandında bir boşluk oluşturmaz. Akım taşıyıcılarının çoğunluğu elektron olan, silisyum veya germanyum maddesine n-tipi yarıiletken malzeme denir. n-tipi malzemede elektronlar, çoğunluk akım taşıyıcıları diye adlandırılır. Böylece n-tipi malzemede akım taşıyıcıları elektronlardır. Buna rağmen ısı ile oluşturulan birkaç tane elektron boşluk çiftleri de vardır. Bu boşluklar 5-değerli katkı maddesi ile oluşturulmamışlardır. n-tipi malzemede boşluklar azınlık taşıyıcıları olarak adlandırılır[1].

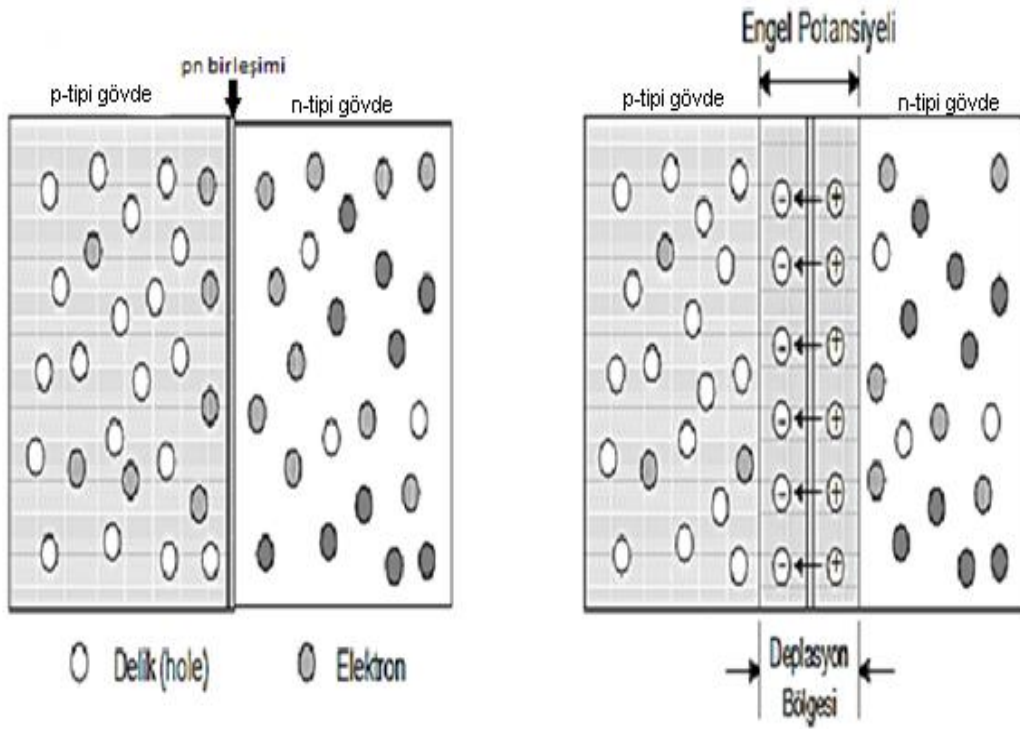


Şekil 1.5. n-tipi Yarıiletken[1]

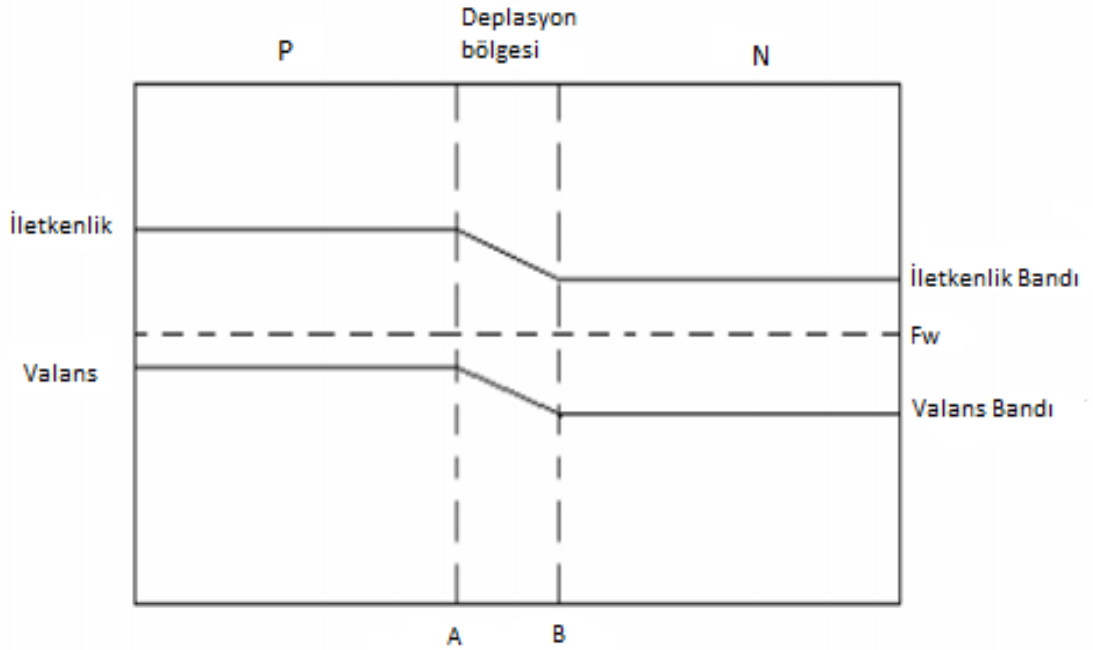
1.1.3. p-n Eklemi

p-n eklemi (p-n junction), akım doğrultmada kullanılan doğrultucu diyot, foton detektörü olan foto-diyot, ışık yayan diyot: LED, transistör ve bazı diğer elektronik elemanların temelidir. p-n eklemi, p ve n-tipi iki yarı iletkenin birleşmesi ile oluşur. p-tipi yarıiletkende holeler çoğunluk (majority), elektronlar azınlık taşıyıcılarıdır (minority carriers). n-tipinde ise elektronlar çoğunluk, boşluklar azınlık taşıyıcılarıdır. n-tipi tarafındaki iletim bandı elektronları, pozitif yüklü n tarafına geçerken, geride pozitif yüklü donör (safsızlık) atomları bırakırlar. p-tipi tarafına geçen elektronlar, buradaki boşluklar ile birleşirler ve böylece nötr (yüksüz) atomlar ortaya çıkar. Elektronların p-tipi tarafın diffüzyonu, yine p-tipindeki azınlık elektronları tarafından itilme sonucu bir noktada durdurulur ve n-tipi elektronları eklemin sol tarafında birikir. n-tipi elektronlarının p-tipindeki hareket için belirtilenler, p-tipi boşlukların n-tipi bölge tarafına diffüzyonu içinde geçerlidir ve Şekil 1.6'da gösterilmiştir.

Şekil 1.7'de p-n eklemi eşdeğer bandı ve potansiyel değişimi verilmiştir. İki yarı iletkenin birleştiği yüzeyin sağ ve solunu kapsamak üzere, yaklaşık $1 \mu m$ kalınlığında, eklem bölgesi oluşur. Bu bölgedeki atomlar nötrleştiğinden eklem bölgesi yük taşıyıcısı yönünden "fakir" dir. Dolayısı ile eklem bölgesine "fakirleşmiş" (depletion) bölge denir. Ayrıca Schottky tabakası adı da verilmektedir. Çok az sayı da yük bulunduğundan, eklem bölgesi yaklaşık yalıtıcıdır, başka bir deyişle öz direnci (rezistivitesi) yüksektir. Eklem bölgesinin n tarafı yakınında çok dar bir pozitif tabaka, n tarafı yakınında ise yine çok dar bir negatif yüklü tabaka ortaya çıkmıştır. Eklem bölgesinin solunda pozitif p-tipi, sağında negatif n-tipi bölgeleri vardır. Dolayısı ile p-n eklemine p-n diyot da denir. p-tipi tarafında n-tipi tarafına oranla daha yüksek enerji görülmektedir. n-tipi tarafı p-tipi tarafına iletkenlik elektronu verirken, aynı zamanda, p-tipi tarafına enerji transfer etmiş olur. Çünkü n-tipli iletkenlik elektronları daha yüksek enerji düzeyindedirler[2].



Şekil 1.6. p-n Eklemleri Oluşumu[2]



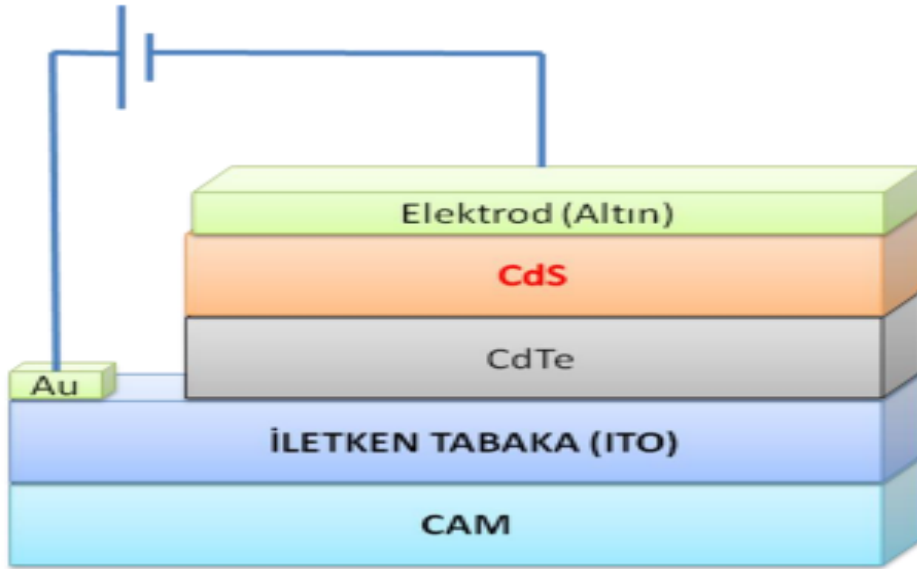
Şekil 1.7 p-n Eklemleri Eşdeğer Bandı ve Potansiyel değişimi[2]

2. LİTERATÜR TARAMASI

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) kesterit kristal yapısı ve güneş fotovoltaik (PV) uygulamalarında bir emici tabakası olarak umut verici bir aday olan bir p-tipi kuaterner yarıiletkenidir.

Üçlü bileşik bakır indiyum selenid ile karşılaştırıldığında, CZTS selenyumunda sülfür ile ikame edilir ve nadir metal indiyum, çinko ve kalay ile değiştirilir. CZTS'nin her bileşeni, yerkabuğunda bol miktarda bulunur ve nispeten düşük toksisiteye sahiptir.

CZTS 10^4 cm^{-1} düzeyinde yüksek absorpsiyon katsayısına ve yaklaşık 1,5 eV doğrudan bant aralığına sahiptir ve bu da düşük maliyetli ince film güneş pilleri için çekici bir materyal haline gelmektedir.



Şekil 2.1 CZTS Yapısı [3]

2.1. CZTS Büyütme Teknikleri

CZTS kristallerinin büyütülmesinde aşağıdaki çeşitli fiziksel ve kimyasal teknikler kullanılabilir:

- Püskürtme
- Termal buharlaştırma
- Pulsalı (pulsed lazer depoziton) lazer birikimi
- Püskürtme proliz
- Sol-jel
- Elektrokimyasal çökerme

2.1.1. Elektrodepozisyon:

Düşük maliyetli fotovoltaik ince filmlerin sentezi için daha umut verici teknolojilerden biridir. Ekipman nispeten ekonomiktir ve düşük sıcaklıklarda ve vakuma ihtiyaç duymadan film kompozisyonu ve morfolojisi üzerinde daha iyi kontrol imkânı sunar.

Elektrodepozisyonda, ince film oluşumu, iki aşamayı gerektiren bir çözültiden katı bir faz oluşumuna dayanır: parçacık büyümesi ve çekirdeklenme. Çekirdeklenme işleminde, metal parçacıkları, substratta heterojen reaksiyonla yüzey oluşturulur.

Moleküller kümeleri hızlı ayrışma oluşturur ve parçalanırlar. Parçacıklar filmi belli bir kalınlığa kadar büyütme için birleştirir. CZTS, dört elemanı (Cu, Zn, Sn ve S) 2: 1: 1: 4 oranında içerir. Stokiyometriye erişmek için bu elementlerin oranlarını kontrol etmek zordur. Cu / (Zn/Sn) 0,9-1,1 ve bir Zn / Sn oranı 1,0 olan bir başlangıç metal bileşimi, yüksek kaliteli CZTS üretimi için gereklidir. Bu, arzu edilen nihai fazı elde etmek için sentez parametreleri üzerinde çok iyi kontrol gerektirir.

Elektrokimyasal film çökeltisi, birikim akımı yoğunluğu, elektrot potansiyeli ve elektrolit solüsyonunun sıcaklığı, konsantrasyonu ve pH'ı gibi çökeltme koşullarına duyarlıdır.

Üçlü alaşımların birlikte depolanması oldukça zordur, çünkü bir metalin birikimi için uygun olan koşullar diğer oluşturuvcu metaller için gerekli olan koşullardan farklı olabilir.

Bilindiği gibi bir alaşımın başarıyla elektroliz edilmesi için, alaşım bileşenlerinin birikim potansiyelleri birbirine yakın olmalıdır.

- Metallerin ardışık elektrokimyasal yerleştirilmesi
- Metalik elementlerin birlikte elektrokimyasal yerleştirilmesi
- Dört elementin bir adımda elektrokimyasal yerleştirilmesi
- Üç metalin bir selenyum öncüsünün varlığında biriktirilmesi

E.M. Mkawi ve ark.[4]; CZTS ince filmlerini Kompleksleştirici ajanlar ve sulu çözeltiler kullanarak elektrokimyasal olarak üretmişlerdir. Trisodyum sitratın çözelti hazırlamada iyi bir Kompleksleştirici madde olduğunu bulmuşlardır. Doğrudan ban aralığını 1,33-1,47 eV arasında ve verimi ise %2,9 olarak bulmuşlardır.

E.M. Mkawi ve ark.[5]; Kuarter CZTS ince filmleri farklı üçgen darbe süreleri ile elektrokimyasal yöntem ile sentezlemişlerdir. (112) kesterit yapıya sahip olduğunu, optik bant boşluklarının 1,36-1,47 eV arasında olduğunu ve filmin verimini %1,66 olarak bulmuşlardır.

C.P. Chan ve ark.[6]; CZTS ince filmleri iyonik sıvılar kullanarak elektrodepozisyon yöntemiyle büyütmüşlerdir. (112) kesterit yapıya sahip olduğunu, optik bant boşluğunu 1,49 eV olarak bulmuşlar. İyonik sıvılar kullanılarak yapılan büyütme yönteminde oksitlenme oranının çok az olduğunu ispatlamışlardır.

E.M. Mkawi ve ark.[7]; Asidik elektrot içinde elektrodepozisyon kullanarak CZTS filmler hazırlamışlardır. 580⁰C sübsrat sıcaklığında üretilen ince filmlerin büyük tanecek boyutu ve düşük sayıda boşluk ile n iyi özelliği sergilediğini ve tanecik büyüklüğünün sıcaklık ile arttığını bulmuşlardır. Filmlerin optik bant boşluklarının 1,36-1,49 eV olarak ve verimi ise %2,69 olarak bulmuşlardır.

Yingjun Wang ve ark.[8]; CZTS filmleri metal-elektrodepozisyon-tavlama yoluyla sentezlemişlerdir. Metal öncül tabakaları, sulu iyonik çözelti içinde ortak elektro çökeltme ile biriktirmelerinden sonra 30 dk. boyunca 400⁰C 'de element sülfür buharında sülfürizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Koruyu gaz olarak ise Azot

gazı kullanmışlardır. Sulu çözeltilerde yapısal ve optik özelliklerin kompozisyon üzerindeki bağımlılığını araştırmışlardır.

Yong Zheng Zhang ve ark.[9]; CZTSe güneş hücrelerini elektro çökelmiş hücrelerin selenizasyonu ile hazırlamışlardır. Molibdden kaplı cam üzerine hızlı ısı tavlama (RTA) ve konveksiyonel ısı tavlama (CFA) öncülerinin 500⁰C’ de seçerek gerçekleştirmişlerdir. X-ışını difraksiyonu (EDS), RTA işleminin büyük taneli bazlı CZTSe emicilerinin oluşumunda fayda sağladığını belirtmişlerdir ve enerji bant aralığı 0,98 eV olarak bulmuşlardır.

Ahmed ve ark.[10]; %7’ nin üzerinde, rekor bir şekilde elektro-çökelmiş CZTS güneş cihazlarını elde etmişlerdir, bu da metal istiflerinin elektro-çökmesi ile ve bir Kükürt atmosferinde tavlama ile yapılmıştır. Metal yığın yaklaşımı, kompozisyon homojenliğinin başarılı bir şekilde kontrolünü göstermiştir.

Araki ve ark.[11]; CZTS güneş verimliliğini %3.16 olarak bildirmişlerdir, bu güneş pilini bir sitrat banyosunda birlikte elektro-çökelmiş metalik CZTS alaşımları öncülerinden elde etmişlerdir.

Ge ve ark.[12]; oransızlık reaksiyonu nedeniyle stabilize edilmesi zor olan sodyum sitrat ve sodyum tiyosülfat içeren sulu çözeltilerden elektrodpozisyon yöntemi kullanılarak CZTS’yi hazırlamışlardır.

He ve ark.[13]; sitrat elektrolitinde elektrolit formülünü ve ortak elektro-çökelmiş parametreleri optimize ederek hazırlanan CZTS filmi için CZTS öncülleri ortak elektro-çökme teknolojisini bildirmişlerdir.

Pawar ve ark.[14]; CZTS filmleri oda sıcaklığında sabit potansiyelde ITO cam yüzeyler üzerine elektron çökme ile büyütmüşlerdir. Bu CZTS filmlerin sentezi için kompleksleştirici maddeler olarak trisodyum sitrat ve tartarik asit kullanmışlardır. Elektro sentezlenmiş CZTS filmi durgun, düzgün, tekdüze ve yoğun bir bölge anatomisi sergilediğini bulmuşlar.

EDAX çalışması, çöktürülen ince filmlerin neredeyse stoikiometrik olduğunu bulmuşlardır. Doğrudan bant boşluk enerjisini 1,50 eV bulmuşlardır ve foto elektrokimyasal karakterizasyon ile tavlama ile yapılmış ince filmlerin foto aktif olduğunu bulmuşlardır.

Ahmed Adv ve ark.[15]; Yüksek performanslı CZTS fotovoltaik cihazlar metal yığınlarının bir kükürt ortamında elektro-çökmesi kullanılarak %7,3'lük bir güç dönüştürme verimliliğinde üretmişlerdir.

Todorrov ve ark.[16]; Hem çözelti işleminin hem de partikül tabanlı birikimin avantajlarını birleştiren vakumsuz ortamda, çamur bazlı kaplama yöntemi göstererek CZTSSe cihazlarının %9.6'dan fazla verimliliğe sahip olduğunu göstermişlerdir.

2.1.1.1. Elektrotlar

Üç elektrotlu sistemlerde; çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşı elektrot olmak üzere üç tane elektrot vardır.

2.1.1.2. Karşı Elektrot

Karşı elektrot çalışma elektrotundaki faradayik prosesi dengede tutmak için karşı yönde elektron transferi ile potansiyostatik devrede yer alır. Karşı elektrottaki prosesle ilgilenmemektedir ve çoğu deneyde karşı elektrotta elektrolit türlerinden kaynaklanan küçük bir akım gözlenebilir. Ancak bu akım çalışma elektrotundaki prosesi etkilememektedir[17]. Şekil 2.2' de Platin karşı elektron çeşitleri gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Platin Karşı Elektrotlar[18]

2.1.1.3. Referans Elektrot

Referans elektrotlar, yarı hücre potansiyeli sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız ve potansiyel değeri bilinen elektrotlardır. Referans elektrot, çalışma elektrotunun potansiyelini ölçer, reaksiyon ile ilgisi yoktur. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içerisindeki potansiyel kaybının ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmaktadır. Şekil 4.2' de sık kullanılan referans elektrot olan Ag/AgCl referans elektrotu gösterilmektedir[19].



Şekil 2.3. Ag/AgCl Referans Elektrotu[19]

2.1.1.4. Çalışma Elektrotu

Çalışma elektrotu üzerinde elektrokimyasal tepkimenin olduğu elektrottur. Elektron transferi nedeni ile çalışma elektrotundaki elektriksel akım faradayik akım olarak ifade edilir. İdeal bir çalışma elektrotu, analit iyon aktivitesindeki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar verir. Çalışma elektrotu seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önünde bulundurulmalıdır. Çalışma elektrotu olarak genellikle altın, platin, gümüş ve bazı metaller tercih edilir[19].

2.1.2. CZTS'nin Püskürtme ile Birikimi:

Püskürtme, biriktirilecek malzemenin kaynak hedefini bombardıman etmeye dayanır. Örneğin argon plazması ve bir substrat üzerine çıkan türlerin yeniden tortulaştırılması.

Son zamanlarda, CZTSSe cihazları, bir argon atmosferi altında $Cu_x(S, Se)_y$, $Zn_x(S, Se)_y$ ve $Sn_x(S, Se)_y$ bileşik hedeflerinden ortak püskürtme ile hazırlandıktan sonra bir SnS ve S_2 'de tavlama Gaz atmosferi ve özellikleri, %8 gibi yüksek verimlilikteki cihazlar için sunulmuştur.

2.1.3. Eş Buharlaştırma

Ortak buharlaştırma, çeşitli kaynak materyallerin (örneğin, çeşitli bireysel bileşen elemanları), genellikle yüksek-vakumlu bir ortamda, dirençli veya elektron ışını ısıtmasıyla buhar üretilir ve daha sonra bir substrat üzerinde yoğunlaştırılır.

Özellikle substratın bulunduğu yerde klasik konfigürasyonunda önemli zorluklar hassas kontrol altındaki elemental akıları verirken yüksek sıcaklık sağlar.

Kalkopirit emicilerinde tipik olarak uçucu Se ve S'ye ek olarak, Sn yeniden buharlaştırma, CZTSSe depolanması sırasında da gözlenir. Aslında numunenin yüzeyinden buharlaşma, kesterit faz ayrışmasını artırır. Bu teknikle CZTS verimliliği %8,4 e çıkar.

2.1.4. Vakum Olmayan Depozisyon Yaklaşımları

Baskı ve döküm gibi ultra ölçekli üretim süreçleriyle uyumlu ultra-yüksek verimli, çözeltiler veya bulamaçlara (sıklıkla mürekkepler) dayanan biriktirme yöntemleri, özellikle büyük ölçekli fotovoltaik için caziptir.

Sırasıyla saf çözümlere, nanoparçacıklara veya hibrit parçacık çözümlerine dayanan üç yaklaşım, daha yüksek cihaz performans seviyelerine ulaşma açısından farklı başarı seviyeleri ile sürdürülmektedir.

2.1.4.1. Saf Çözüm Yaklaşımları

Sol-jel benzeri yaklaşımlar birinci kategoriye aittir. Zehirli öncüler ve nispeten güvenli çözücüler kullanan basit bir çözelti tabanlı teknik olarak çekici olmakla birlikte, sol-jel yaklaşımları, karışık oksit sisteminden tek fazlı çoklu sülfid / selenit malzemesine geçişle ilgili önemli bir zorluk oluşturmaktadır.

Bu geçişin yeterli bir şekilde kontrol altına alınması ve daha sonra başarılı yüksek performanslı cihazların gösterilmesi CZTSSe için çok düşük maliyetli bir birikim metodunu sol-jel haline getirecektir.

Son zamanlarda, tiyoüre varlığında metal asetatların ve klorürlerin dimetil sülfoksit solüsyonlarını kullanan başka bir saf çözüm yaklaşımı, % 4,1 verimlilik sağlamıştır. Katman içerisindeki boşlukların giderilmesinden ve metalik stokiometri üzerinde geliştirilmiş kontrolden sonra, özellikle Sn kayıplarına değinerek, bu yaklaşımı kullanarak performans artırımı beklenebilir.

2.1.4.2. Nanopartikül bazlı yaklaşımlar

İnce parçacıkların dağılımını içeren mürekkepler, sıvı araçların daha geniş bir seçimi, hedefe yakın kompozisyona sahip daha kompakt öncüllerin kullanılması ve yabancıya kimyasal olarak bağlı türlerin az miktarda dahil edilmesi de dahil olmak üzere saf çözüm temelli yaklaşımlara kıyasla belirli avantajlar sunmaktadır.

Termal işleme ile ortadan kaldırılmalı ve katmanların kritik kalınlığını azaltma potansiyeline sahip (yani, çatlak içermeyen bir film üretebilen kat başına maksimum kalınlık) olmalıdır.

Nanoparçacık temelli yöntemler, yüksek kaliteli dağılımlara ve kompakt, kusursuz, büyük taneli filmlere ulaşılması gibi nanoparçacık yaklaşımıyla ilgili zorluklar giderildiğinde, düşük maliyetli, geniş hacimli CZTSSe imalatı için mükemmel bir potansiyele sahiptir.

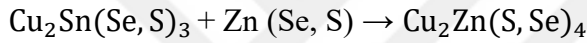
2.1.4.3. Hibrit parçacık çözümü yaklaşımları

Avantajlı bir şekilde, yoğun, kompakt tabakalar oluşturmak için çözülmüş metal kalsiyojenit türlerinin bağlanma etkisini kullanır ve ek olarak, yoğunlaştırma ve çatlak saptırma faydaları sağlayan parçacık bileşenlerini sokarak saf çözelti yaklaşımlarının çözünürlük sınırlamasını atlar.

Bu hibrit yaklaşımın ilk bileşeni, yüksek kaliteli soğurucularının imalatı için kullanılan gerçek çözümleri (her şey moleküler seviyede erimiş halde) içerir.

Yöntemi, aşırı kalkojen ile çözelti içindeki metal kalsiyojenür anyonlarını stabilize etmek için hidrazinin kuvvetli indirgeme etkisini kullanır. CZTSSe imalatı amacıyla, Cu-S ve Sn-S-Se kalsiyojenitlerinin hidrazinde iyi çözünürlüğü göz önüne alındığında, Cu-Sn-S-Se çözeltileri kullanılır.

Hafif termal tavlama sonrasında, ara parçalar çıkarılır ve



Reaksiyonu tetiklenir. Tanımlanan reaksiyon yolu, çoğu zaman elemental veya ikili kalkojenler ile başlayan çoğu çökeltme sürecinden daha az basamak içerir.

2.1.5. CZTS'nin Solvotermal Sentezi

Diğer büyütme teknikleri ile karşılaştırıldığında solvotermal sentez yöntemi, ucuz seri üretim için daha uygundur. Solvotermal sentezin başlıca avantajları şunlardır:

- Basit, yüksek saflıkta, düşük maliyetli ve çevre dostu olmayan
- Aynı zamanda yüksek verimli, yüksek kristalli, enerji tasarrufu sağlar
- Ve denetlenebilir.

Genel olarak, CZTS nanoparçacıkları ilk önce Solvotermal yöntemle sentezlenir ve daha sonra CZTS nanopartiküller bir macun oluşturmak için çözücüler halinde dağıtılır veya Mürekkep, basılabilir, püskürtülebilir veya daldırma ile kaplanabilir.

2.1.6. Elektriksel Çift Tabaka

2.1.6.1. Faradayik ve Faradayik olmayan Yöntemler

Faradayik ve Faradayik olmayan proses tipleri elektrotta meydana gelir. Faradayik proses metal-çözelti ara yüzeyinden geçen yüklerin tartışıldığı benzer reaksiyonlardan oluşur. Elektron geçişi yükseltgenme ve indirgenmenin gerçekleşmesine sebep olur. Bu gibi reaksiyonlar Faraday Kanunu (akımın akışı geçen yükün miktarıyla orantılıdır) ile kontrol edilir, ve bu faradayik proses olarak adlandırılır. Meydana gelen faradayik prosesdeki elektrotlar çoğu kez yük-transfer elektrotu olarak tanımlanır.

Bununla birlikte, yüzeye tutunma (adsorbtion) ve sıyrılma (desorption) meydana gelebilir ve elektrot-çözelti ara yüzeyinin yapısı çözelti bileşiği veya potansiyel değişimiyle değişebilir. Bu prosesler nonfaradayik proses olarak adlandırılır. Yük ara yüzeyde geçmemesine rağmen harici adımlar potansiyel, elektrot alanı veya çözelti bileşeni değiştiğinde akabilir.

Hem faradayik hem de faradayik olmayan proses elektrot reaksiyonu olurken meydana gelir. Elektrot reaksiyonların araştırılmasında, genellikle Faradayik proses ile çalışılrsa da yük geçişi ve söz konusu reaksiyonlarla ilgili bilgi elde edebilmek için elektrokimyasal datalar kullanılarak, faradayik olmayan proseslerin de dikkate alınmasına ihtiyaç vardır[17].

2.1.6.2. Çözelti-Elektrot Ara Yüzeyinin Yapısı

Bir metal elektrot elektrolit çözeltisine daldırılır ve yüzeyi elektriksel olarak yüklenirse; temas halinde bulunduğu çözeltilde elektrotta yakın olan zıt yüklü iyonlar çekilirken, benzer yüklü iyonlar itilir (Şekil 4.3). Böylece iki fazın temas yüzeyinde pozitif ve negatif yükler oluşur ve ara yüzeyde bir gerilim farkı meydana gelir. Ters işaretli bu yüklerin ara yüzeyin iki tarafında birikmesiyle oluşan tabakaya Elektriksel Çift Tabaka denir. Elektrot-çözelti ara yüzeyinin davranışı kapasitörünkine benzerdir. Kapasitör dielektrik madde ile ayrılmış iki metal yaprağın birleşimi olan bir elektrik devre elemanıdır. Elektrot-çözelti ara yüzeyinin davranışı denklemlerle ifade edilir [20].

$$\frac{q}{v} = C \quad (1.1)$$

q: Kapasitör üzerinde biriken yük (C; Coulomb)

V: Kapasitörün potansiyeli (V; Volt)

C: Kapasitans (F; Farad)

2.1.6.3. Reaksiyonlar

Elektrokimyasal hücre içinde elektron alış-verişine dayanan iki çeşit reaksiyon gerçekleşmektedir.

2.1.6.3.1. İndirgenme Reaksiyon

Bir metal iyonu M^{n+} , elektrotla çarpışarak n tan elektron kazanıp bir metal atomu, M'ye dönüşebilir ve iyon aşağıdaki reaksiyona göre indirgenir[21].



2.1.6.3.2. Yükseltgenme reaksiyonu

Elektrottaki bir metal atomu, M, n tane elektron kaybedip M^{n+} iyonu olarak çözeltiye geçebilir ve aşağıdaki reaksiyona göre yükseltgenir [21].



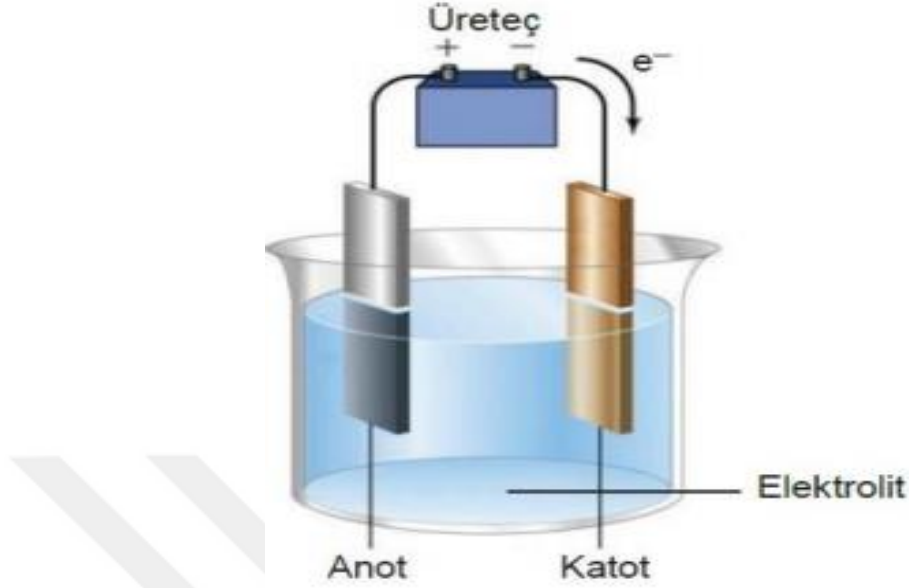
2.1.6.4. Elektrokimyasal Hücreler

Elektrokimyasal hücreler elektrolit hücreler ve galvanik hücreler olmak üzere ikiye ayrılır. İçinde yürüyen iyonik tepkimelerin kimyasal enerjiyi elektriksel enerjiye çeviren elektrokimyasal hücrelere galvanik hücre, voltaik hücre ya da kimyasal pil adı verilir.

Kısaca galvanik hücreler, elektrik enerjisi üretecek şekilde çalıştırılırken, elektrolitik hücreler bunun tersi olarak elektrik enerjisini tüketirler. Bir elektrolit hücrede katot potansiyeli anoda göre negatiftir.

Bunu tam tersi olarak galvanik hücrede katot potansiyeli anoda göre pozitifdir. Bir elektronun bir elektrottan çözelti içindeki türe akışı katot akımı olarak

adlandırılırken, bir elektrotun çözeltilen elektrotta akışı anot akımı olarak adlandırılır.[22]. Şekil 2.4’ de Galvanik ve Elektrolitik hücreler gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Elektrolitik Hücre[23]

2.1.7. Kimyasal İşlemler

2.1.7.1. Voltametri

Voltametri, bir çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analitik hakkında bilgi edinilen bir grup elektro analitik metotlara verilen isimdir.

Genellikle polarizasyonu sağlamak için Voltametri de çalışma elektrotları yüzey alanı pek çok uygulamada birkaç milimetre kare ve bazılarında birkaç mikrometre kare olan mikro elektrotlardır.

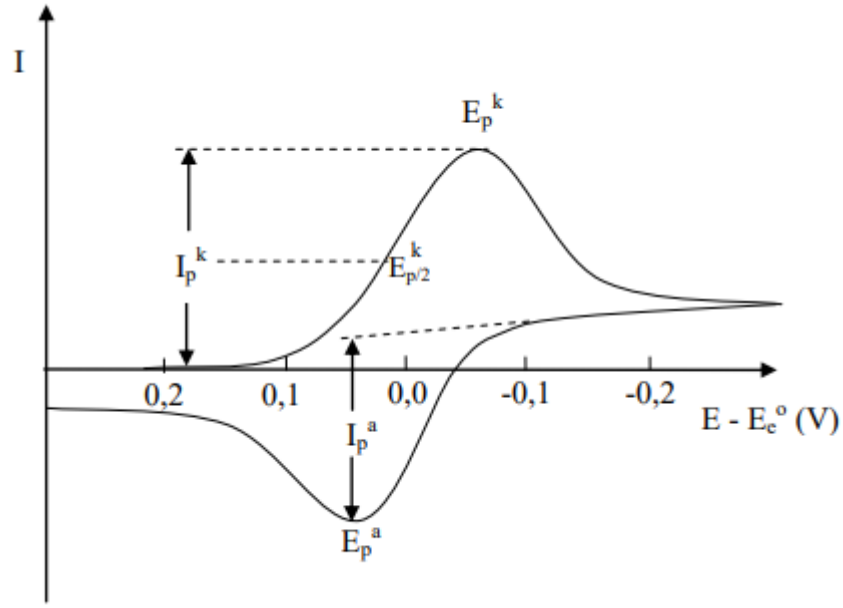
Voltametri, inorganik kimyada, fizikokimyada ve biyokimya araştırmalarında çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorbsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi analitik olmayan amaçlar için kullanılması oldukça yaygındır.

Voltametri bir çözelti içindeki yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları ile madde miktarları tayininde kullanılan bir yöntemdir[24].

2.1.7.1.1. Dönüşümlü Voltametri

Herhangi bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge potansiyelinden farklı potansiyel uygulandığında, hücrede gerçekleşen tepkime tekrar denge halinde dönmeye çalışır. Bu sırada sistemden akım geçer. Voltametri yöntemi küçük alana sahip bir çalışma elektrotuna uygulanan ve zamanla değiştirilen voltaja karşı akım değerinin ölçüldüğü elektrokimyasal bir yöntemdir. Uygulanan gerilim akım değerlerine karşı çizilen grafiğine voltamogram denir. Voltamogramlar; dönüşümlü, dönüşümsüz ya da yarı dönüşümlü (önce elektron transferi daha sonra kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği EC tipi dönüşümlü) olabilir. Genel olarak elektron transfer hızı, kütle transfer hızı ve elektrotta meydana gelen reaksiyonlar bir voltamogramın şeklini belirleyici unsurlardır[25].

Eğer potansiyel taraması ileri yönde belli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak şekilde tersine çevrilirse bu yöntemin adı dönüşümlü voltametri (CV) olur. Bu metotta uygulanan potansiyel üçgen dalga şekilli bir potansiyeldir. CV de ileri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutabildiği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez ya da birçok kez yapılabilir. CV'lerin elde edilmesi elektrokimyasal sistem hakkında birçok bilgi verebilir. Hücrede indirgenme ve yükseltgenme işlemlerinin kaç adımda, hangi potansiyellerde olduğu, tersinir olup olmadığı, ürünlerin karalı olup olmadığı, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıkları CV eğrilerinin incelenmesiyle öğrenilebilir. CV'de elde edilen pik akımının büyüklüğü elektroaktif maddenin konsantrasyonu, aktarılan elektron sayısı, elektrot yüzey alanı ve difüzyon katsayısı ile değişir[25].



Şekil.2.5. Tipik bir dönüşümlü voltomogram (CV) gösterimi[25]

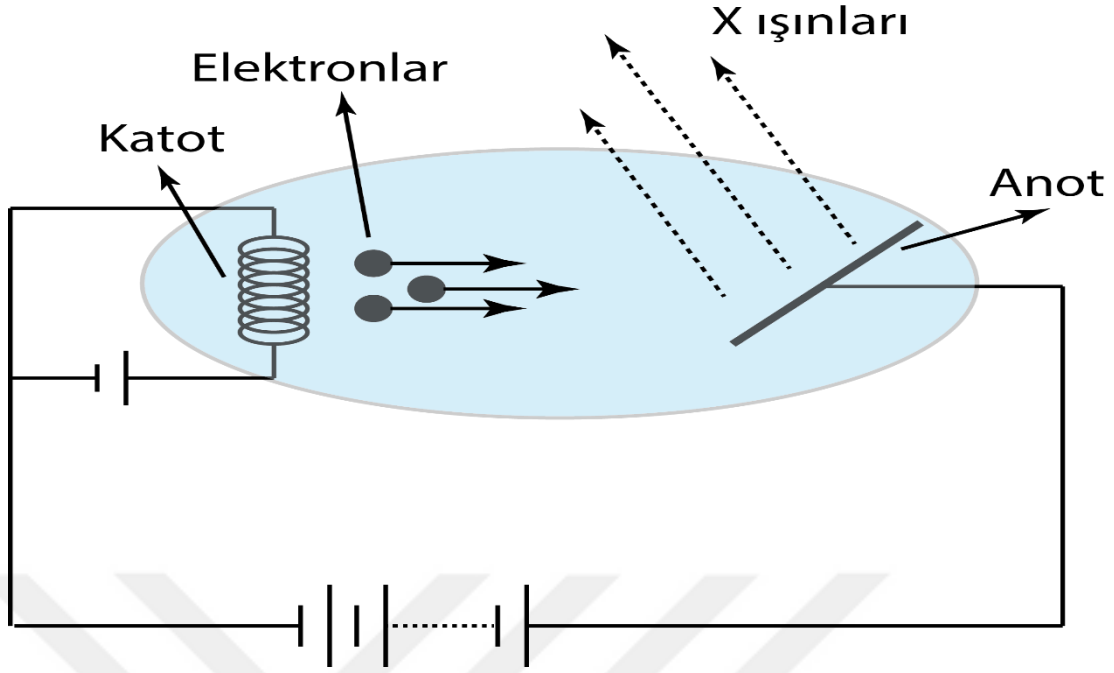
2.1.7.2. Elektroliz

Elektro aktif maddenin elektrokimyasal özelliklerinin CV ile incelendikten sonra maddenin verdiği reaksiyon sonucu oluşacak ürünlerin izole edilmesi ve tanınmasını ayrıca deney şartlarının belirlenmesi için elektroliz yapılmalıdır. Elektroliz sabit akım ve potansiyel kontrollü elektroliz olmak üzere ikiye ayrılır. Sabit akım elektrolizinde seçici reaksiyonlar yapılması güç olduğundan yaygın olarak potansiyel kontrollü elektroliz kullanılır.

2.2 . X Işınları

2.2.1. X-ışınlarının Üretilmesi

X-ışınları kısa dalga boyu ($\lambda = 1\text{Å}$) elektromanyetik ışınımlardır. Boşluk (vakum) içerisinde metal hedeflerin hızlı elektronlarla dövülmesi yoluyla elde edilir (Bkz. Şekil 2.6). Hızlı elektronların metal hedeflerle etkileşmesi sırasında, X-ışınları elektronların metal atomları tarafından yavaşlatılması ve iç elektronların uyarılması ile ortaya çıkar[26].



Şekil 2.6. X-ışınları oluşumu

2.2.2. X-ışınlarının kırınımı (XRD)

Katıların kristal yapıları, katıyı oluşturan atom, atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzende sıralanarak bir araya gelmesiyle oluşur. Kristal yapı analizinde x-ışınları kırınımından yararlanır. X-ışınları, uygun şartlarda kristal içerisinde kırınıma uğrarlar. Kırınıma uğrayan ışınların doğrultusu; kristalin birim hücresinin şekli ve boyutları hakkında, bu ışınların şiddeti ise; birim hücredeki atomların konumları hakkında bilgi verir.

Bir x-ışınının enerjisi; dalga boyu ile ters orantılıdır ve enerjisi,

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (5.1)$$

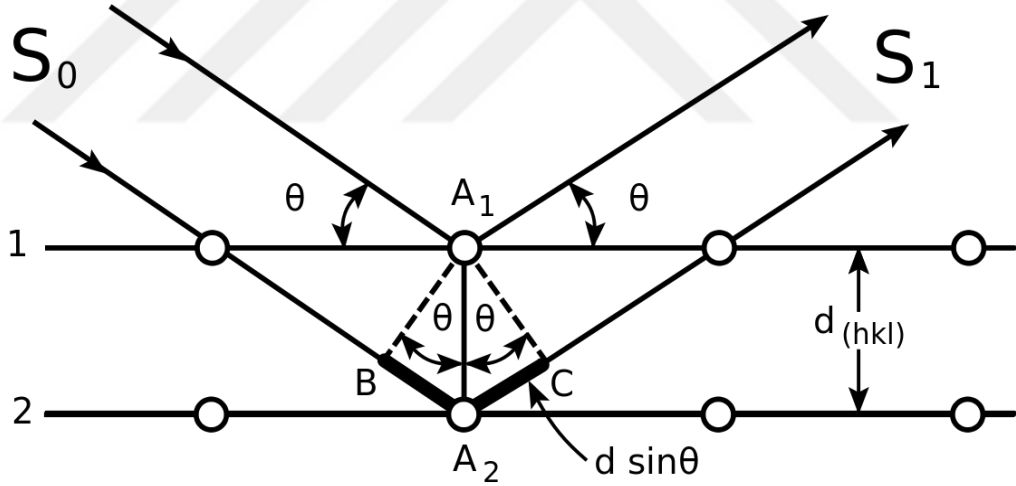
Dalga boyları, görünür ışığın dalga boyundan daha kısadır ve 0,1 Å ile 100 Å arasında değişir. Kristal yapılarıyla ilgili çalışmalarda, dalga boyları 0,2 Å ile 2,5Å arasında olan X-ışınları kullanılır.

X-ışınlarının kristal içerisinde kırınıma uğraması için belirli geometrik şartların gerçekleşmesi gerekir. Bir kristal materyale, tek dalga boylu elektromanyetik dalgalar olan X-ışınları gönderildiği zaman, kristaldeki atomlara ait elektronlar aynı frekansta titreşmeye zorlanırlar.

Bu nedenle kristaldeki elektronlar, her yönde aynı dalga boyuna sahip ışın yayarlar. Bu ışınlar atomların düzenli, bir biçimde dizili olmalarından dolayı, bazı yönlerde birbirlerini kuvvetlendirirken, bazı yönlerdeyse birbirlerini zayıflatırlar. Kuvvetlenmenin olduğu yönlerin bağlı bulunduğu kurala Bragg yasası ile verilir[27].

Bragg, dalgaların paralel düzlemler takımı tarafından kırınımına uğramaları sonucunda basit bir formül ve geometrik bir şart öne sürmüştür. Işığın tek yarıktan kırınımı x-ışınlarının kristalde kırınımı arasında fark vardır. Işığın kırınımında geliş açısı ve kırınım sonucu oluşan şuanın açısı birbirlerine eşit değildir ve iki açı arasında, dalga boyu ile yarığın genişliği arasında bir ilişki söz konusudur. Bragg kırınım şartı geliş açısının ve yansıma açısının eşit olduğunu belirtir.

Bununla birlikte, yansıma sadece geliş açısının dalga boyuna uygun olduğu durumda ve ardışık iki düzlem arasındaki mesafenin uygun olduğu durumda gözlenebilir. Bragg Kanunu tek bir düzlemdeki atomların dizilişi ile ilgili değildir[28].



Şekil 2.7. Bragg yansımasının gösterimi[28]

sonuç olarak yansıma için verimli olan şart Bragg kanunu;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5.2)$$

olur. Burada n bir tam sayıdır. Genel olarak tek bir dalga boylu X-ışınları kristale doğru rastgele bir açıyla geldiklerinde yapıcı bir girişim oluşturmayacakları açıktır.

Bragg yasası verimli bir yansıma elde etmek için gerekli olmasına rağmen, yansımayı etkileyen faktörlerden dolayı yeterli değildir. (hkl) gibi özel bir düzlemden

elde edilecek olan verimli yansıma yapı faktörü ve atomik saçılma faktörü gibi parametrelerin bu yansımaya izin verip vermemesi ile alakalıdır. XRD metodu kullanılarak ince filmlerin tanecik büyüklükleri aşağıda verilen Scherrer formülü kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \vartheta} \quad (5.3)$$

D: Kristal tanecik büyüklüğü;

λ : Kullanılan X-ışını kaynağının dalga boyu

β : Şiddetin yarı yüksekliğinin açısal genişliği;

θ : Bragg kırınım açısı

K: Tanecik büyüklüğü hesaplanan film ile ilgili bir sabit.

Kristal büyüklükleri doğrudan kristal kalitesi hakkında bilgi verir ve XRD ile elde edilen kırınım pikinin yarı yükseklik pik genişliği ile ters orantılıdır[29].

2.3. Temel Soğurma Olayı

Yarıiletkenlerde en önemli soğurma olayı, elektronların değerlik (valans) bandından iletim bandına geçmesiyle oluşur. Bu nedenle bu olay, temel soğurma olayı olarak adlandırılır.

Temel soğurma olayında, bir elektron, materyale gelen elektromanyetik dalgadan bir foton doğurarak, değerlik bandından iletim bandına geçer. Bu geçiş sonucu, değerlik bandında bir hol oluşur. Bu durumda, soğurulan fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji bant aralığına eşit ya da büyük olmalıdır.

$$\lambda_g \leq \frac{hc}{E_g} \quad (5.4)$$

Bu eşitlikte λ_g yasak enerji aralığına eşit olan fotonun dalga boyudur. Bu dalga boyu değerinden küçük dalga boylu fotonlar yarıiletken tarafından soğurulurken, daha büyük dalga boylu fotonlar soğurulmadan geçerler.

Yarıiletken için temel soğurma spektrumu λ_g dalga boyuna yakın dalga boylarından itibaren soğurmada sürekli bir artış gözlenir ve λ_g ' den sonra bir denge değerine ulaşır. Yarıiletken materyel λ_g dalga boyundan daha düşük dalga boylarında kuvvetli bir soğurucu, λ_g dalga boyundan daha büyük dalga boylarına ise hemen

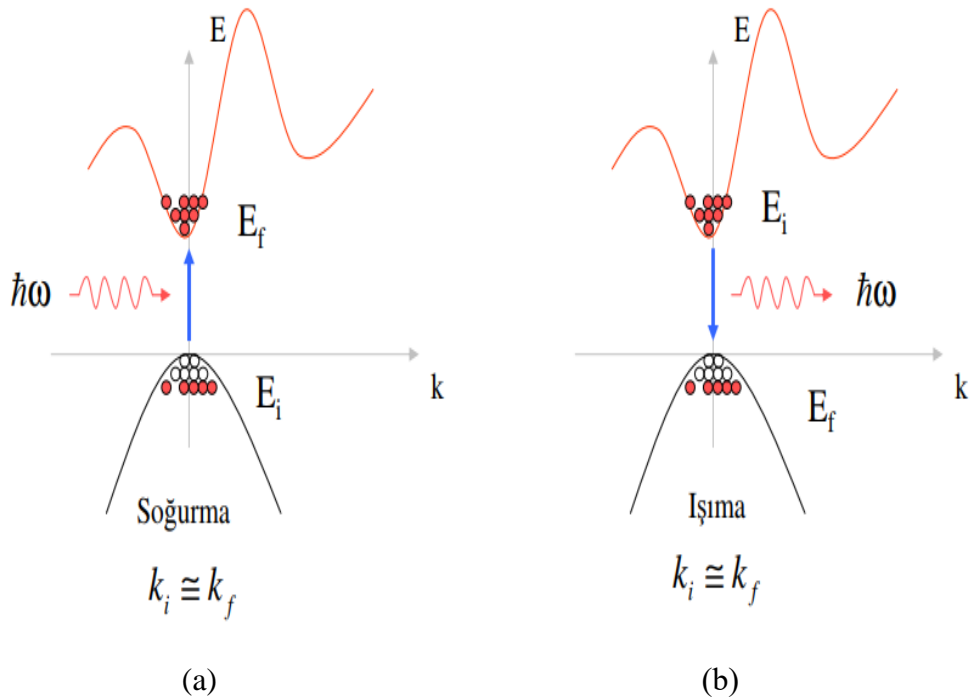
hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır, temel soğurma sınırı olarak adlandırılır [28].

Yarıiletkenlerin temel soğurma sınırında; direkt bant geçişi ve indirekt bant geçişi olmak üzere iki tür geçiş vardır.

2.3.1. Direkt (Doğrudan) bant geçişi

Bir doğrudan soğurma sürecinde Şekil 2.7 'de gösterildiği gibi ω_g frekansındaki sürekli optik soğurma eşiği, $E_g = \hbar\omega_g$ bant aralığını ölçer. Kristal tarafından soğrulan bir foton, bir elektron ve bir deşik yaratır.

Şekil 2.8 'de iletim bandını en düşük noktası, değerlik bandının en yüksek noktası ile aynı k değerindedir. Bir doğrudan optik geçiş k ' da fazla bir değişiklik olmadan dikey olarak çizilir, çünkü soğrulan foton çok küçük bir dalga vektörüne sahiptir. Doğrudan geçişle soğurma için eşik frekansı ω_g enerji aralığı $E_g = \hbar\omega_g$ 'yi belirler[30].



Şekil 2.8. Doğrudan bant geçişi;(a) Soğurma, (b) Işıma[30]

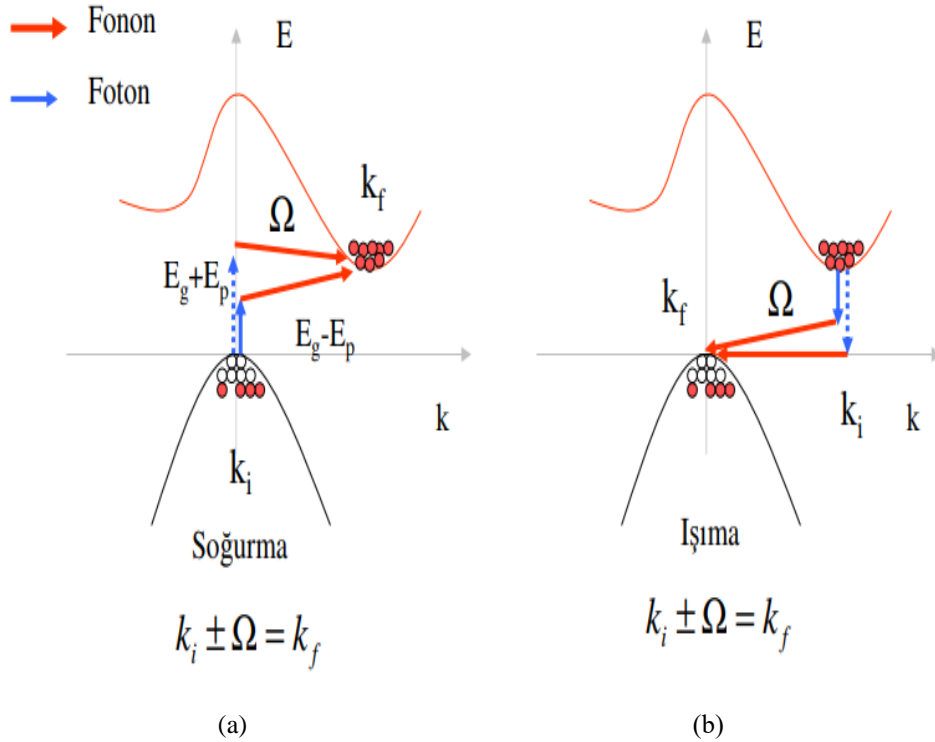
2.3.2. İndirekt (Dolaylı) bant geçişi

Dolaylı soğurma süresince bant yapısının minimum enerji aralığında elektronlar ve deşikler büyük bir k_c dalga vektörü ile ayrılırlar. Burada minimum aralık enerjisinde bir doğrudan foton geçişi dalga vektörünün korunumu koşulunu sağlayamaz. Fakat eğer süreçte dalga vektörü K ve frekansı Ω olan bir fonon yaratılırsa korunum yasalarının gerektirdiği gibi;

$$k(\text{foton}) = k_c + K \approx 0;$$

$$\hbar\omega_g = E_g + \hbar\Omega \quad (5.6)$$

olabilir. Fonon enerjisi $\hbar\Omega$ genellikle E_g 'den çok daha düşük olur: yüksek dalga vektörlü bir fonon kolayca erişilebilen bir kristal momentum kaynağıdır, çünkü fonon enerjileri enerji aralığı ile kıyaslandığında tipik olarak düşüktür[30].



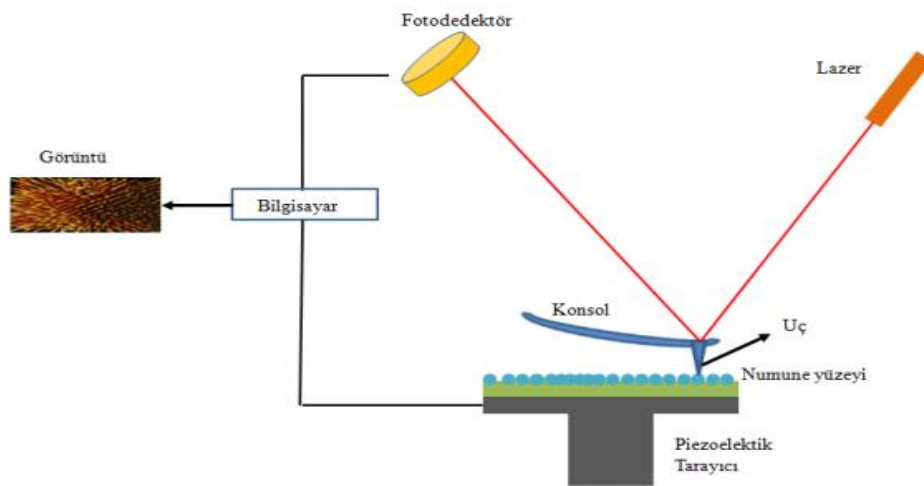
Şekil 2.9. Dolaylı bant geçişi; (a) Soğurma, (b) Işıma[30]

2.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu malzeme yüzeyindeki atomların bu yüzey üzerinde hareket ettirilen nano boyutta bir iğne üzerine uyguladıkları kuvveti algılayarak yüzeyin bir görüntüsünü elde eden sistemdir. AFM cihazı sayesinde yüzeylerin pürüzlülüğünü belirlemekle beraber, sıvı ya da katı yüzeylerin nano mertebesinde iki veya üç boyutta yüzey morfolojisini ve moleküler arası kuvvetleri angstrom mertebesinde 100 mikrona kadar ölçmek mümkündür. Ayrıca AFM cihazı ile malzemelerinin yüzeyinin magnetik haritası çıkarılabilir.

AFM 'nin en önemli özelliği, alışılmış elektron mikroskobisi tekniklerinde kaçınılmaz olan, özel örnek hazırlanması, vakum vb. şartlara ihtiyaç duyulmadan, incelenen örnek yüzeyinin moleküler veya atomik seviyede üç boyutlu görüntüsünü verebilmesidir.

AFM cihazının çalışma prensibi, çok hassas bir iğnenin (tip) yüzeyi taramasıyla atomlar arası kuvvetler nano Newton hassasiyeti ile ölçmesine dayanır. Ölçülen yüzeyin özelliklerini büyük bir doğrulukla tespit edebilmek için, ucun uzaysal pozisyonunu ayarlamaya yarayan piezo elektrik güç verileri kullanılır. Bu hareketten faydalanarak bilgisayar ortamına aktarılan veriler, yazılım aracılığı ile derlenerek ya numunenin görüntüsü elde edilir ya da iğne ve numune arası etkileşimler ölçülür[31].



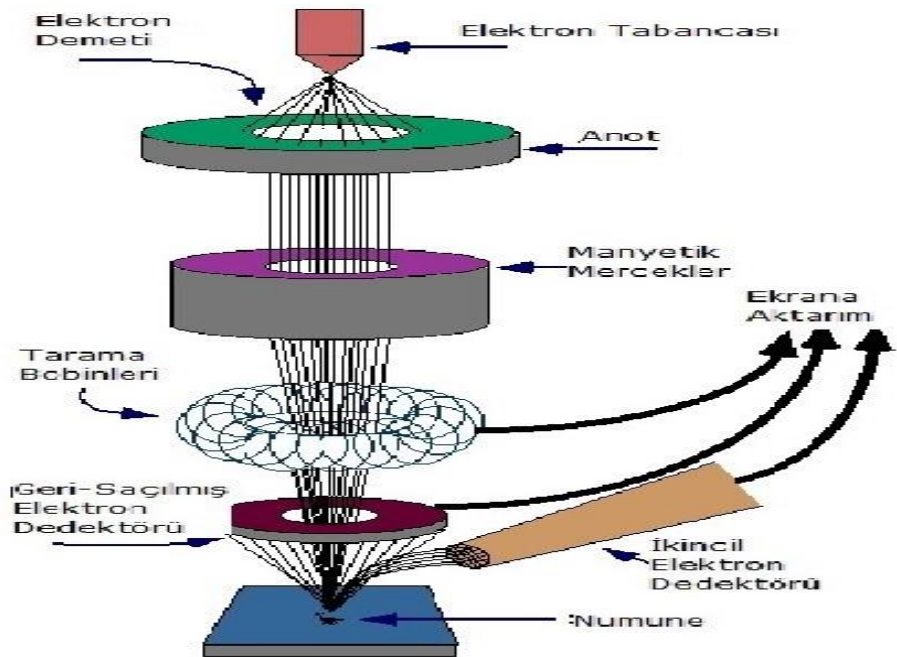
Şekil 2.10. AFM cihazının çalışma prensibi [32]

2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), katı numunelerin yüzeyinde çeşitli sinyaller üretmek için düşük enerjili elektronlardan oluşan odaklanmış bir kiriş demeti kullanır.

Elektron-numune etkileşimlerinden elde edilen sinyaller, dış morfoloji (doku), kimyasal bileşim ve numuneyi oluşturan kristal yapı ve oryantasyon da dahil olmak üzere numune hakkında bilgi verir. Çoğu uygulamada, örnek yüzeyin seçilen bir alanı üzerinden veriler toplanır ve bu özelliklerde mekânsal varyasyonları gösteren 2 boyutlu bir görüntü oluşturulur. Genişliği yaklaşık 1 cm ile 5 mikron arasında olan alanlar, klasik SEM teknikleri (20X ile yaklaşık 30.000X aralığında büyütme, 50 ile 100 nm'lik mekânsal çözünürlük) kullanarak bir tarama madunda görüntülenebilir.

SEM, aynı zamanda numune üzerindeki seçilen noktasal yerleri analiz etme yeteneğine sahiptir; bu yaklaşım, kimyasal bileşimleri, kristal yapıyı ve kristal yönelimleri niteliksel veya yarı niceliksel olarak belirlemekte özellikle yararlıdır. Ayırım gücü, odak derinliği, görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir[33].



Şekil 2.11. SEM cihazının çalışma yöntemi[33]

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Büyütme İşleminde Kullanılan Alt Taban Malzemelerinin Temizliği

Elektrokimyasal büyütme tekniği ile oluşturulan CZTS ince filmler ITO yarıiletken alt taban malzeme üzerine biriktirilmiştir. ITO alt taban malzeme için standart temizleme kuralı uygulanmıştır. Aldrich firmasından alınan 15-25 Ω .cm öz dirence sahip ITO alt tabanının temizlenme sırası:

- 5 dk triklorür etilen ile ultrasonik banyoda
- 5 dk aseton ile ultrasonik banyoda
- 5 dk metanol ile ultrasonik banyoda
- 5 dk. boyunca deiyonize su ile ultrasonik banyoda yıkanarak temizlenmiştir.

Bu işlemden sonra direncini azaltmak için Şekil 7.1'de verilen Protherm marka fırında termal işlem uygulanmıştır. Termal işlem sırası;

- İlk olarak 300°C de 10 dk. boyunca fırından N_2 gazı geçirilmiştir.
- Daha sonra 300°C de 30 dk. süreyle azot gazı ortamında termal işlem uygulanmıştır.



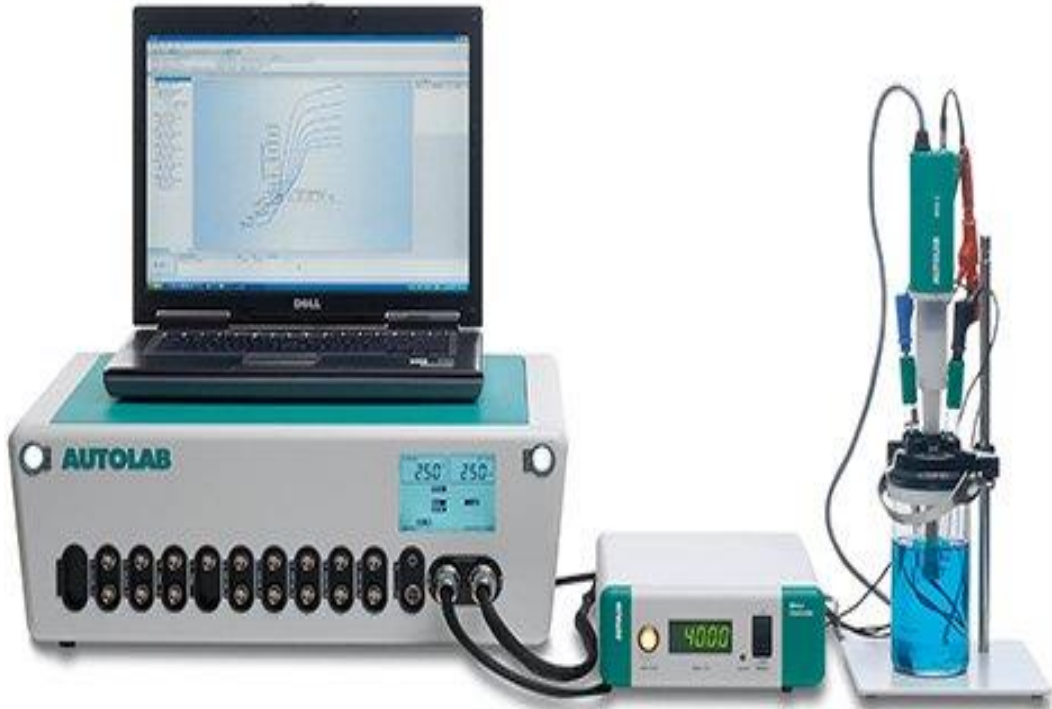
Şekil 3.1 Tavlama Cihazı

3.2. CZTS İnce Filmlerin Elektrokimyasal Olarak Büyütülmesi

Elektrokimyasal olarak CZTS ince filmlerini büyütmek için Cu kaynağı olarak Bakır (II) sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Zn kaynağı olarak Çinko (II) sülfat heptahidrat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Sn kaynağı olarak Kalay (II) sülfat (SnSO_4) ve Sülfür kaynağı olarak Sodyum Tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) kullanılmıştır. Bu tuzları iyonlarına ayırtmak için de iyonize (DI) su kullanılmıştır. Kompleksleştirici malzeme olarak ise Tartarik asit ve Sodyum Sitrat kullanılmıştır. ITO alt tabaka daha küçük seri dirence ve daha iyi doldurma faktörüne sahip olduğu için kullanılmıştır.

Kompleksleştirici maddeleri biriktirme potansiyelini birleştirmek için kullanmıştır. Elektrot potansiyelini negatif tarafa kaydırmak için metallere sadece biri ile koordine edip, 2. Metal basit iyon olarak bırakılmıştır.

Elektrokimyasal olarak CZTS yarıiletkenlerinin büyüme işleminde Autolab PGSTAT204 Potentiostat/Galvanostat model voltametrik analizör cihazı kullanarak gerçekleştirilmiştir. Filmlerin elektrolizinde karşıt elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak ise Ag/AgCl elektrodu kullanılmıştır.



Şekil 3.2 Elektrokimyasal ince film büyüme sistemi[34]

3.3. Büyütme Parametreleri

Bu çalışmada Tablo 3.1' de verilen şartlar altında bir dizi CZTS ince filmleri üretilmiştir. Oksitlenmeyi önlemek için büyütme öncesinde ve büyütme sonrasında ortamdan N₂ gazı geçirilmiştir.

Çözelti konsantrasyonu bu büyütme yöntemimizde çok önemlidir. Çünkü düşük veya yüksek çözelti konsantrasyonu ince filmin kalınlığını, film kalitesini ve büyüme oranı üzerinde olumlu olmayan etkileri olur. Bu çalışmada, Tablo 3.1'de de görüldüğü gibi en iyi çözelti konsantrasyonu 0,02 M CuSO₄, 0,01 M ZnSO₄.7H₂O, 0,02 M SnSO₄, 0,02 M Na₂S₂O₃, 0,2 M Na₃C₆H₅O₇.2H₂O olarak belirlenmiştir. Çözeltinin pH'ını ayarlamak için 0,1 M C₄H₆O₆ kullanılmıştır[7].

Büyütmeler -1,05 V sabit potansiyelde 900 ile 3600 sn süre aralığında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Büyütmeler genellikle literatürde de belirtildiği gibi tartarik asit (C₄H₆O₆) yardımıyla kompleks türler kullanılarak (Na₃C₆H₅O₇) pH: 4,70 değerinde yapılmıştır.

Depozisyonu en önemli şekilde etkilen faktörlerden biri pH'dır. Elektrolit pH'ının depozisyonu etkilemesinin nedeni, pH değeri değiştikçe hidrojen elektrot potansiyelinin değişmesi ve bunun sonucu olarak da hidrojen ve metal depozisyonlarının bağıl hızlarının değişimidir. Ek olarak çok düşük pH ve yüksek potansiyel değerlerinde hidrojen iyonları depozisyona katılır böylece de filmin yapısını ve akım verimliliğini değiştirir. Bu çalışmada pH değeri 4,50 ile 6,30 arasında olacak şekilde ayarlanmıştır. pH'ı bu aralıkta olma nedeni ise metallerin çözülmesini engellemektir. Çözelti sıcaklığı oda sıcaklığıdır (25⁰C). CZTS soğurucu tabakaları literatürde de yaygın olarak kullanılan 4,70, 5,10, 5,70 ve 6,23 dört farklı pH değerinde elde edilmeye çalışılmıştır. Çözelti pH'sinin bu kadar ayrıntılı incelenmesinin sebebi pH değeri değiştikçe hidrojen elektrot potansiyelinin değişmesi bunun sonucunda da hidrojen ve metal depozisyonlarının bağıl hızlarının değişmesidir. Ayrıca çok düşük pH ve yüksek potansiyel değerlerinde hidrojen iyonları depozisyona katılacağından dolayı filmin yapısını ve akım verimliliğini değiştirir. Genel olarak çözeltinin pH değeri 4,5 ile 5,7'de en iyi CZTS filmlerinin elde edildiği görülmektedir.

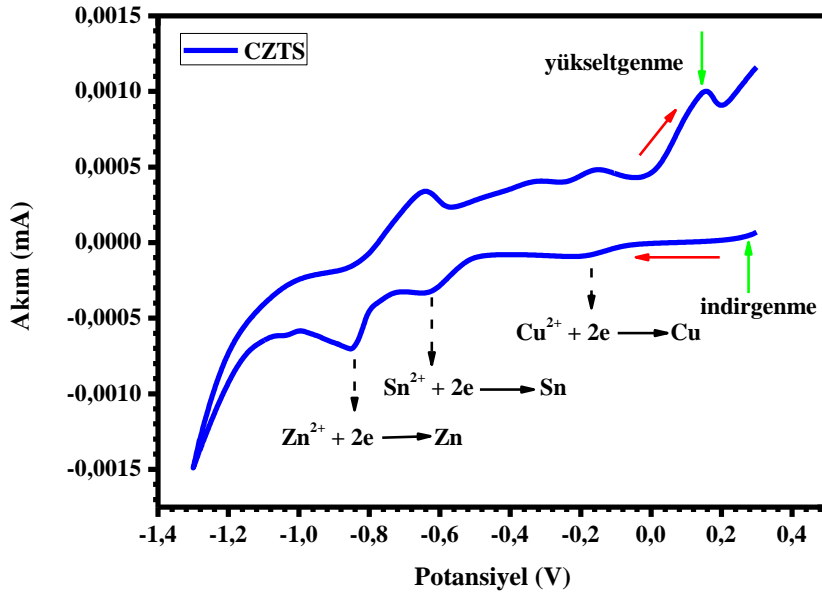
Çözelti konsantrasyonu elektrokimyasal büyütme tekniğinde çok önemli bir yer tutar. Çünkü düşük ya da yüksek molarite film kalitesini, kalınlığını ve büyüme oranı üzerinde olumsuz etkilere yol açabilir.

Potansiyel ise literatür araştırmaları ve dönüşümlü voltametri tekniğine göre ayarlanmıştır. Potansiyelin elektro kaplamadaki önemi elektronların transfer hızı, transfer kütle hızı ve elektrotta meydana gelen reaksiyonlar potansiyele bağlıdır[35]. Bilindiği üzere, -1,2 V daha büyük negatif potansiyeller hidrojen oluşumuna sebep olur.

Bu çalışmada büyütme çoğunlukla -1,05 ile -1,15 V arasında sabit potansiyellerde gerçekleştirilmiştir.

Belirli aralıklarda sabit potansiyellede büyütme nedenimiz kompleksleştirici madde olmadan Zn'nin indirgenme potansiyeli -1,5 V, Sn'nin indirgenme potansiyeli -1,1 V ve Cu'nun indirgenme potansiyeli 0,5 V olmasıdır.

Bu nedenle bu potansiyel aralıklarda bakılmıştır. Potansiyeli eşit bir değere getirmek için kullanılan kompleksleştirici madde türüne göre bu değerler birbirine yaklaştırılır[7].



Şekil 3.3 ITO üzerine Cu, Zn ve Sn iyonlarının Cyclic Voltamogram (CV) grafiği[38]

Şekil 3,2’de Cu, Sn ve Zn elementlerinin her birinin standart indirgenme potansiyelleri sırasıyla +0.34, -0.14 ve -0.76 V olarak literatürde verilmektedir[14]. Bu indirgenme potansiyelleri arasındaki geniş farktan dolayı (>1,1 V), türlerin hepsinin bir arada olduğu tek adımda CZTS ince filmi elde etmede büyük zorluklar yaşanabilmektedir. Çünkü elde edilen CZTS ince filmde bakırca zayıf çinkoca zengin film elde edilme ihtimali mevcuttur. Birlikte büyütme reaksiyonunu aynı anda harekete geçirmek için yani redoks potansiyellerini dengelemek için, Cu iyonlarını kompleks hale getiren ve Cu iyonlarının daha negatif potansiyellerde indirgenmesini sağlayan trisodium citrate kompleks yapıcı bir madde olarak büyütme süreçlerinde kullanılmıştır. Voltamogram (CV) ölçümü +0,3 ile -1,3 V arasında 50 mVs⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1 akım çalışmasında Cu, Zn, Sn, S türlerinin ve trisodium citrate’in olduğu çözeltiyi içeren elektrolit de bir Dönüşümlü Voltamogram eğrisini göstermektedir. Oklar üç metal elementlerinin indirgenme potansiyellerini göstermektedir. -0,09, -0,54, ve -0,93 V’taki yaklaşık pikler sırasıyla Cu²⁺, Sn²⁺ ve Zn²⁺’nin indirgenmesine karşılık gelmektedir.[E_{Cu}-E_{Zn}=-0.09-(-0.93V)=0.84][38].

Tablo 3.1 Kompleksleştirici maddeler olmadan ve kompleksleştiriciler ile hazırlanan tavllanmış CZTS ince filmlerin indirgenme potansiyelleri[7].

Katkı Maddesi	İndirgenme Zn(V)	İndirgenme Sn(V)	İndirgenme Cu(V)	Zn-Cu(V) (vs. g/AgCl)
Katkı Maddesi Oladan	-1,5	-1,1	-1,1	0,5
EDTA	-1,35	-1,2	-1,0	0,35
Tartarik Asit	-1,31	-1,2	-0,95	0,45
Trisodyum Sitrata	-1,05	-0,95	-0,8	0,25

Tablo 3.2. CZTS Büyütme Parametreleri

Büyütme Potansiyeli (V)	pH			Molarite (M)
	4.70	5.70	6.23	
-1.05	CZTS1 CZTS2 CZTS4 CZTS5 CZTS6	-	CZTS3	-
-1.10			CZTS8	CZTS7

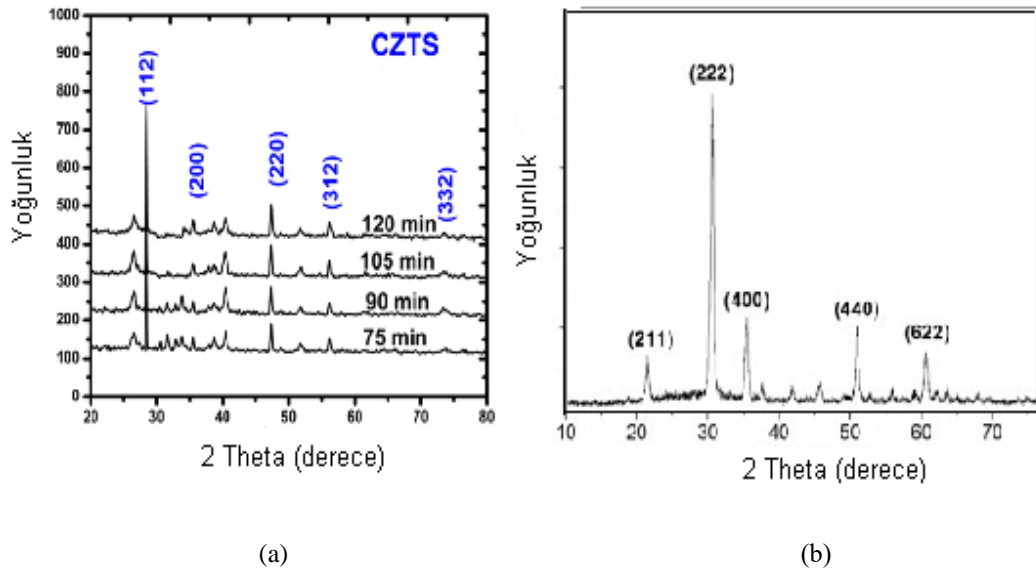
0.02 CuSO₄
 0.01 ZnSO₄·7H₂O
 0.02 SnSO₄
 0.02 Na₂S₂O₃
 0.1 C₄H₆O₆
 0.2 Na₃C₆H₅O₇·2H₂O

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

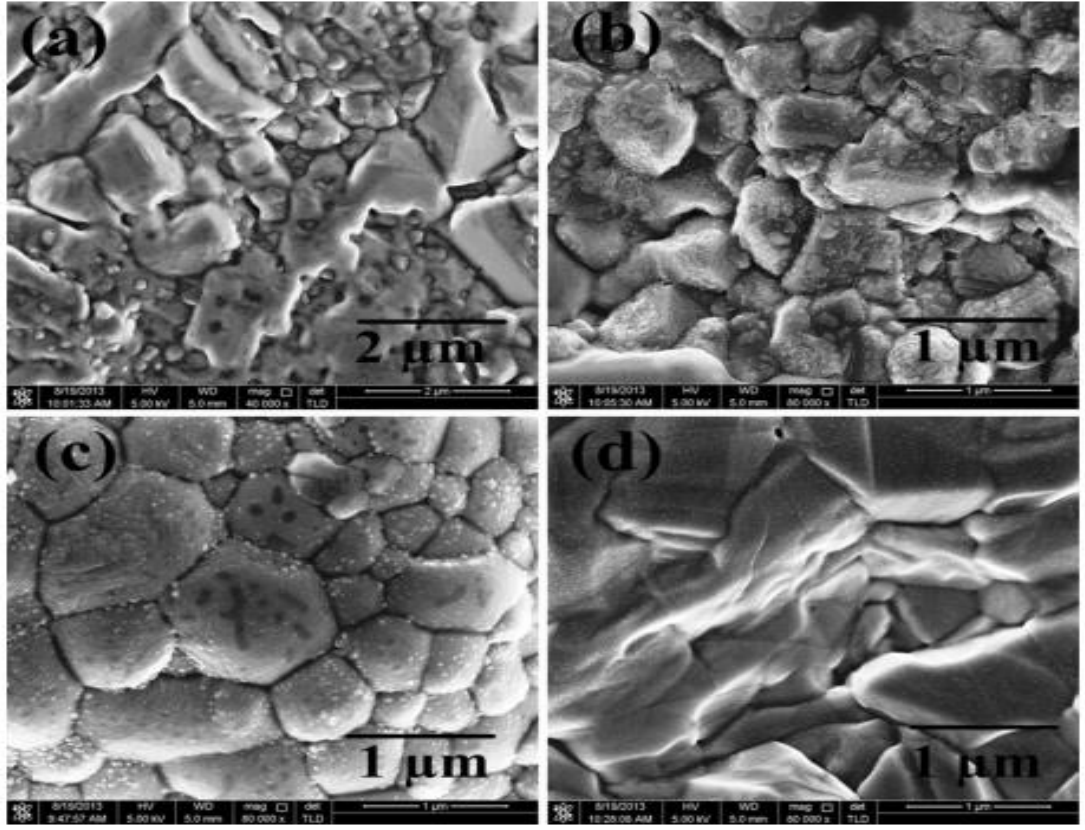
4.1. CZTS İnce Filmlerinin Yapısal ve Optik Karakterizasyonu

4.1.1 CZTS-1 Numunesinin İncelenmesi

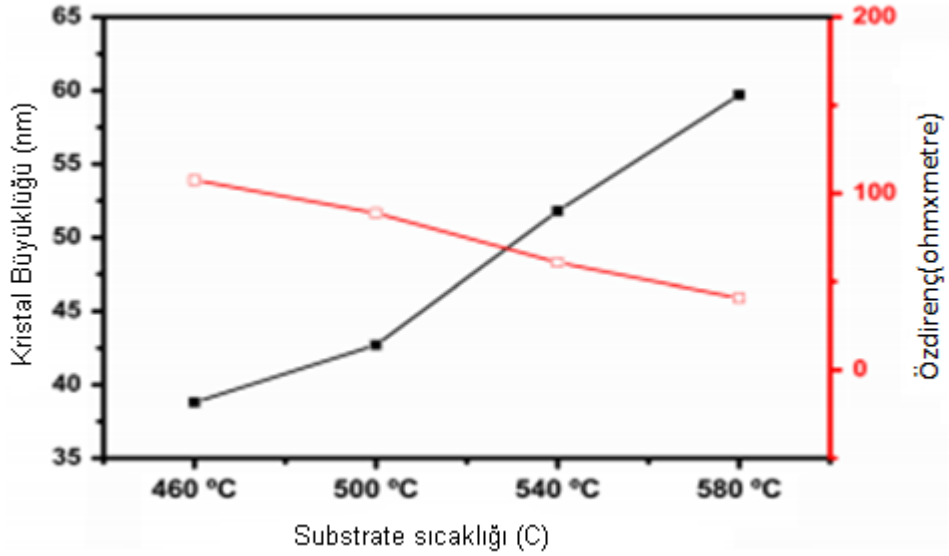
Büyütme işleminden sonra CZTS filmleri 550°C'de 1 saat azot gazı ortamında tavlama işlemi uygulanmıştır. Çünkü tavlama işlemi düzenli kesterit bir yapı elde etmemizi sağlar ve kristallik derecesi üstünde etkisi vardır. Tavlama işleminde sıcaklık da önemli etkenlerden biridir. Sıcaklık artırıldıkça tanecik boyutu artar, boşluk sayısı azalır, ikinci fazlar olmadan tek fazda CZTS elde etmemizi sağlar, yüzey difüzyonunu artırır, artan termal enerji itici gücü çatlakları birleştirir ve akım yoğunluğunun artmasına neden olur[7]. Aşağıdaki şekillerde CZTS'lerin ve ITO'nun elde edilmesi gereken XRD grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 4.1 (a) Çeşitli substrat sürelerinde sülfürize edilmiş elektrodpozisyona uğramış CZTS ince filmlerin XRD modelleri. [7] (b) ITO filmler için kaydedilen x-ışınları sonucu [43]



Şekil 4.2 (a) 460, (b) 500, (c) 540 ve (d) 580 ° C alt tabaka sıcaklıklarında sülfürize edilmiş CZTS filmlerin SEM görüntüleri[7].

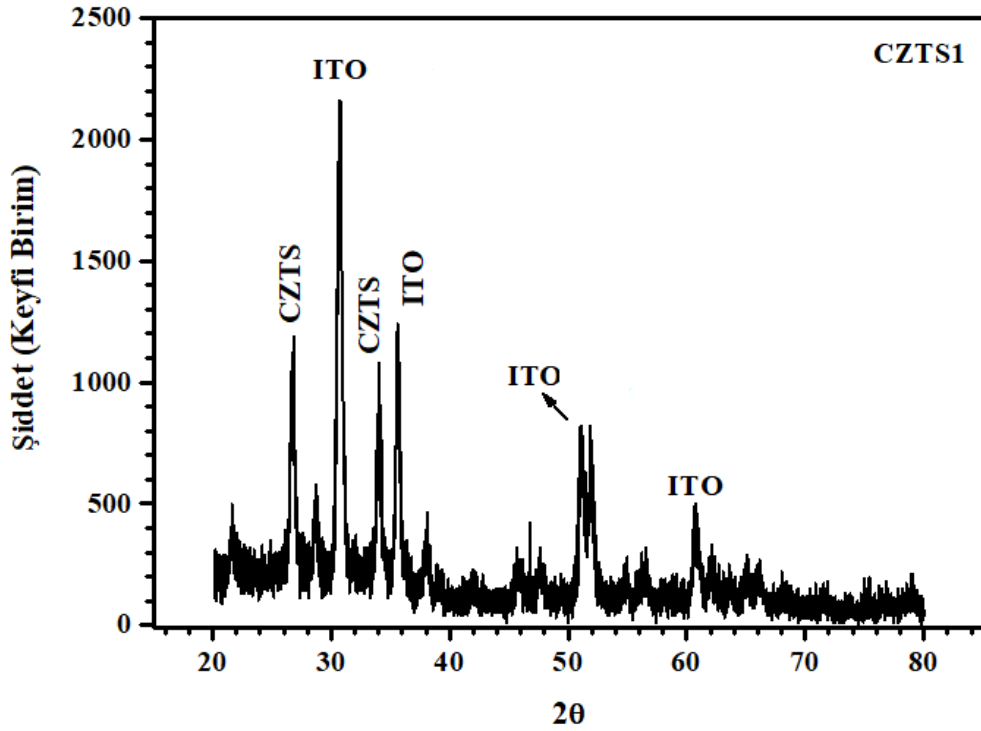


Şekil 4.3 Farklı yüzey sıcaklıklarında kükürtlenen CZTS ince filmlerin kristalit büyüklüğü ve öz direnci[7].

Farklı büyütme parametreleri ile ITO altlık üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS ince filmlere ait XRD grafikleri verilmiştir.

Şekil 4.4'deki XRD grafiğinden CZTS-1 ince filmlere ait XRD piklerinden baskın pikin açısı yaklaşık $26,65^{\circ}$ olup yönelimi ise (200) olan pik belirlenmiştir.

Bununla beraber 23° , 37° , 52° ve 62° civarında belirlenen piklerin ise sırayla (211), (222), (400), (440) ve (622) yöneliminde ITO pikleri olduğu görülmüştür.



Şekil 4.4. CZTS-1 ince filminin XRD grafiği

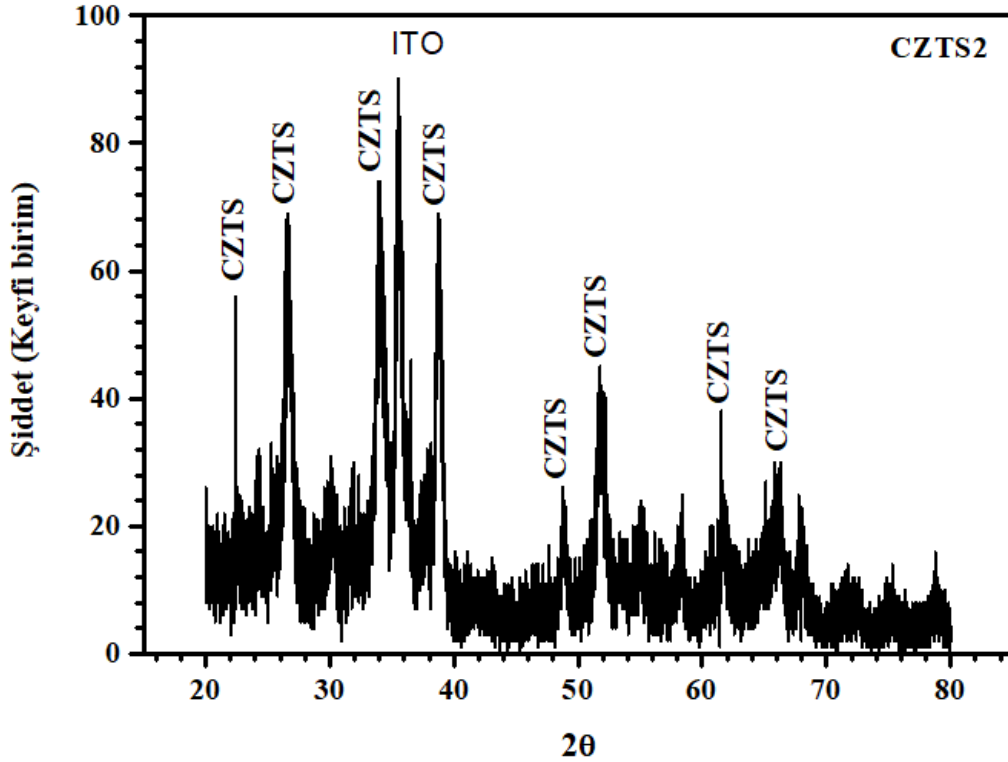
İnce filmlerin tanecik büyüklüğü ile mesafeler arası uzaklık Scherrer denkleminde hesaplanmıştır. CZTS-1 ince filmine ait kristal büyüklüğü ile düzlemler arası mesafeleri aşağıdaki Tablo 4.2'de verilmiştir. Numunenin tanecik büyüklüğü 22,50 nm olarak bulunmuştur.

Tablo 4.1 CZTS-1 ince filminin kristal büyüklüğü

CZTS1	2θ	FWHM (Radian)	Kristal Büyüklüğü (nm)
1	26,60	0,38672	22,96
2	28,55	0,40657	22,26
3	30,57	0,4501	20,50
4	33,90	0,37865	25,2
5	35,48	0,40772	23,90
6	37,85	0,51758	19,5
7	51	0,60632	20,78
8	51,76	0,55089	23,1
9	60,64	0,67374	23,1

4.1.2. CZTS-2 Numunesinin İncelenmesi

Şekil 4.5'deki XRD grafiğinden CZTS-2 ince filmlerin polikristal yapıda olup, baskın piklerinin açısı yaklaşık $35,57^\circ$ olup yönelimi ise (200) olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.5 CZTS-2 ince filminin XRD grafiği

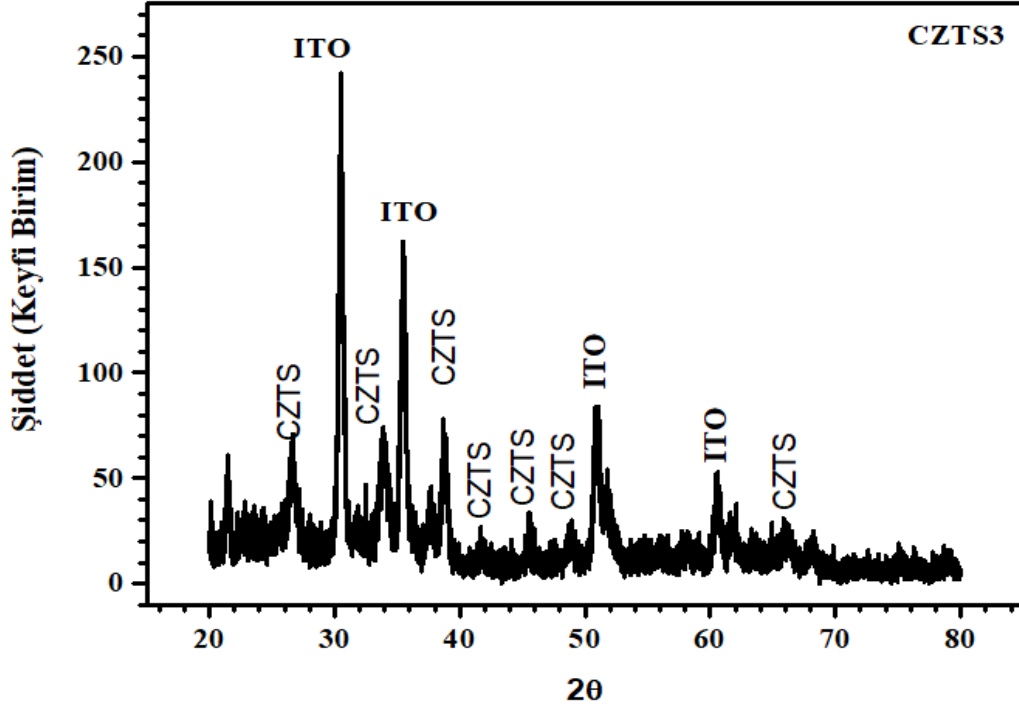
İnce filmlerin tanecik büyüklüğü ile mesafeler arası uzaklık Scherrer denleminden hesaplanmıştır. CZTS-2 ince filmine ait kristal büyüklüğü ile düzlemler arası mesafeleri aşağıdaki Tablo 4.2’de verilmiştir. Numunenin tanecik büyüklüğü 21 nm olarak bulunmuştur.

Tablo 4.2. CZTS-2 ince filminin kristal büyüklüğü

CZTS2	2θ	FWHM (Radian)	Kristal Büyüklüğü (nm)
1	26,67	0,67669	13,14
2	34,1	0,87469	10,96
3	35,57	0,46391	21
4	38,79	0,5833	17,32
5	48,85	0,45528	26,65
6	51,83	0,82544	15,4

4.1.3. CZTS-3 Numunesinin İncelenmesi

Şekil 4.6’daki XRD grafiğinden CZTS-3 ince filmlerin polikristal yapıda olup, baskın piklerinin açısı yaklaşık $34,52^{\circ}$ olup yönelimi ise (200) olarak belirlenmiştir.



Şekil.4.6 CZTS-3 ince filminin XRD grafiği

İnce filmlerin tanecik büyüklüğü ile mesafeler arası uzaklık Scherrer denleminde hesaplanmıştır. CZTS-3 ince filmine ait kristal büyüklüğü ile düzlemler arası mesafeleri aşağıdaki Tablo 4.3’de verilmiştir. Numunenin tanecik büyüklüğü 15,57 nm olarak bulunmuştur.

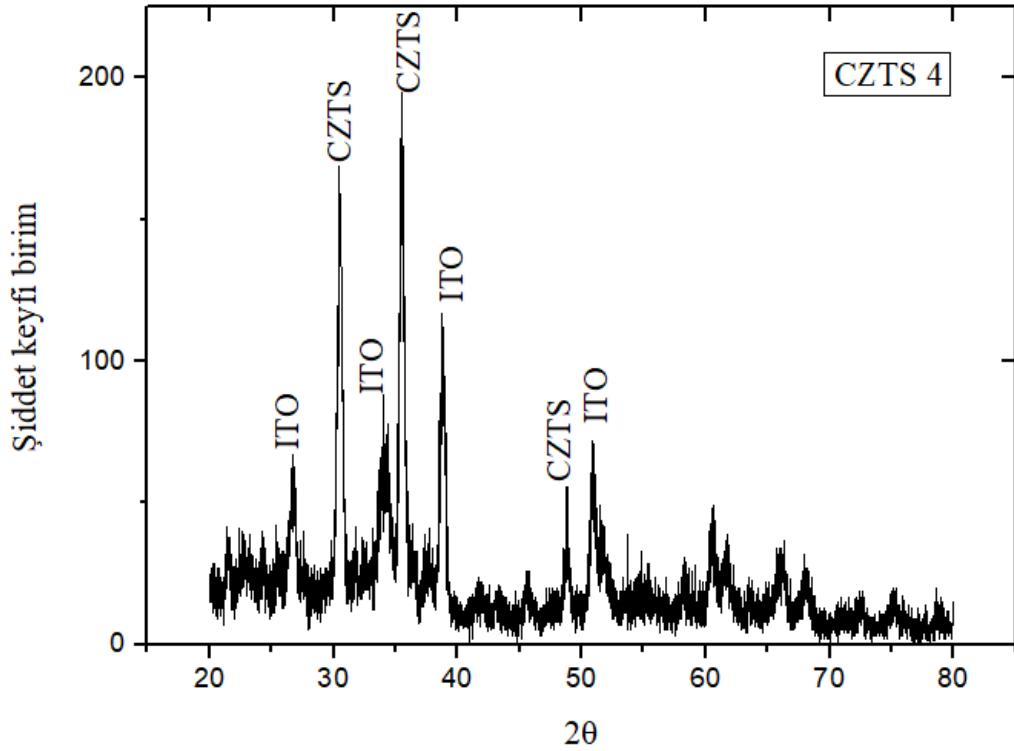
Tablo 4.3. CZTS-3 ince filminin kristal büyüklüğü

CZTS3	2θ	FWHM (Radian)	Kristal Büyüklüğü (nm)
1	21,50	0,47087	18,12
2	26,65	0,6737	13,18
3	30,52	0,42994	21,45
4	33,96	0,61438	15,57
5	35,50	0,47	20,70
6	38,77	0,54212	18,80
7	50,95	0,59995	21
8	60,60	0,58962	27,72

4.1.4. CZTS-4 Numunesinin İncelenmesi

Şekil 4.7'deki XRD grafiğinden CZTS-4 ince filmlerin polikristal yapıda olup, baskın piklerinin açısı yaklaşık $34,45^{\circ}$ olup yönelimi ise (200) olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.7 CZTS-4 ince filminin XRD grafiği



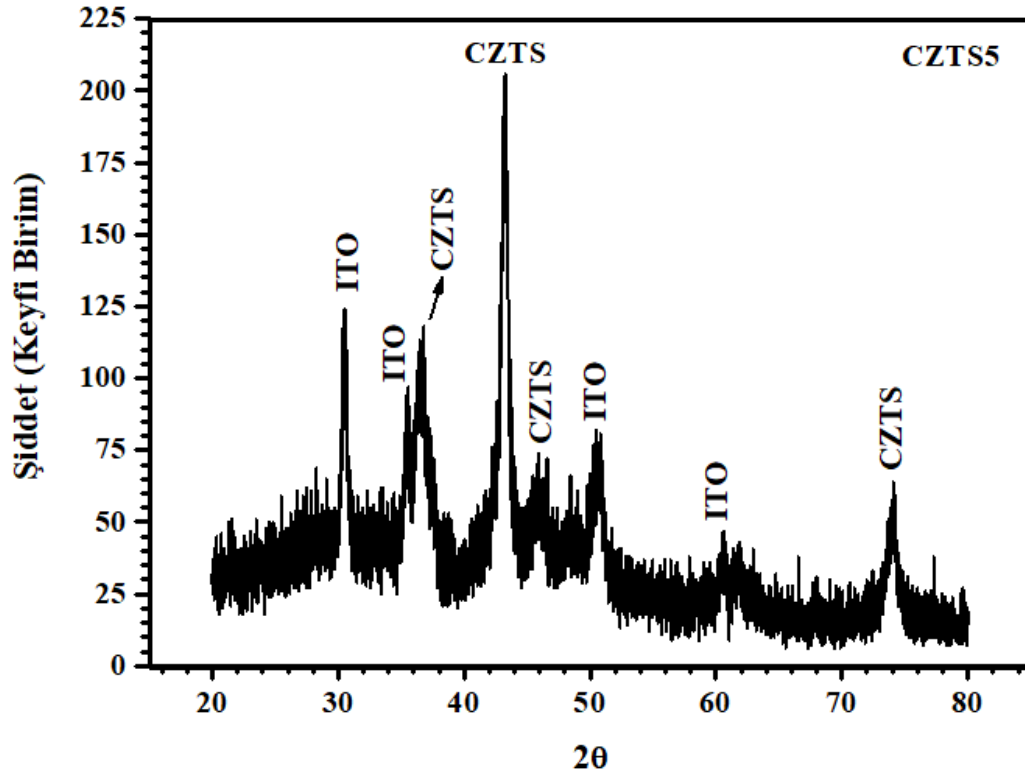
İnce filmlerin tanecik büyüklüğü ile mesafeler arası uzaklık Scherrer denleminden hesaplanmıştır. CZTS-4 ince filmine ait kristal büyüklüğü ile düzlemler arası mesafeleri aşağıdaki Tablo 4.4'de verilmiştir. Numunenin tanecik büyüklüğü 21,65 nm olarak bulunmuştur.

Tablo 4.4. CZTS-4 ince filminin kristal büyüklüğü

CZTS-4	2θ	FWHM (Radian)	Kristal Büyüklüğü (nm)
1	26,71	0,53932	16,5
2	30,52	0,45761	20,10
3	34,13	1,008009	9,45
4	35,53	0,45155	21,65
5	38,80	0,47913	21,27
6	48,85	0,4123	29,5
7	50,97	0,63888	19,8
8	60,58	0,61843	26,15
9	66,08	1,11083	17,63
10	68,05	0,77974	27,17

4.1.5. CZTS-5 Numunesinin İncelenmesi

Şekil 4.8'deki XRD grafiğinden CZTS-5 ince filmlerin polikristal yapıda olup, baskın piklerinin açısı yaklaşık $34,45^\circ$ olup yönelimi ise (200) olarak belirlenmiştir.



Şekil.4.8 CZTS-5 ince filminin XRD grafiği

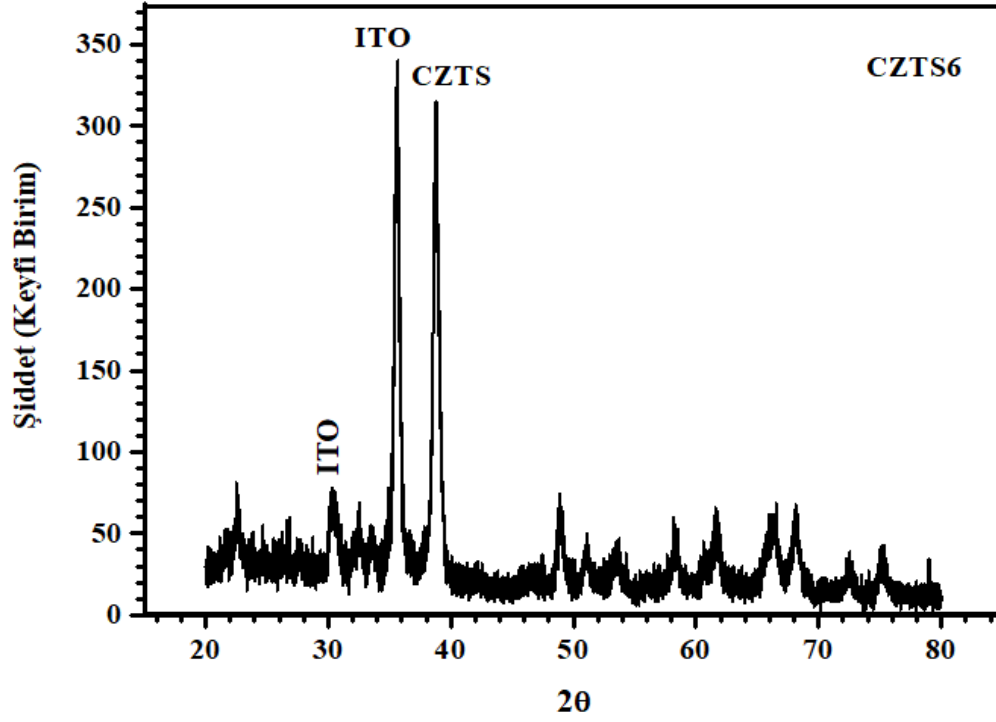
İnce filmlerin tanecik büyüklüğü ile mesafeler arası uzaklık Scherrer denleminden hesaplanmıştır. CZTS-5 ince filmine ait kristal büyüklüğü ile düzlemler arası mesafeleri aşağıdaki Tablo 4.5’de verilmiştir. Numunenin tanecik büyüklüğü 8,58 nm olarak bulunmuştur.

Tablo 4.5. CZTS-5 ince filminin kristal büyüklüğü

CZTS5	2θ	FWHM (Radian)	Kristal Büyüklüğü (nm)
1	30,50	0,45414	20,08
2	36,56	1,15371	8,58
3	43,22	0,72112	11
4	45,86	1,24754	9,14
5	50,52	1,43729	5,54
6	73,98	0,80631	34,65

4.1.6. CZTS-6 Numunesinin İncelenmesi

Şekil 4.9’deki XRD grafiğinden CZTS-6 ince filmlerin polikristal yapıda olup, baskın piklerinin açısı yaklaşık $34,45^0$ olup yönelimi ise (200) olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.9 CZTS-6 ince filminin XRD grafiği

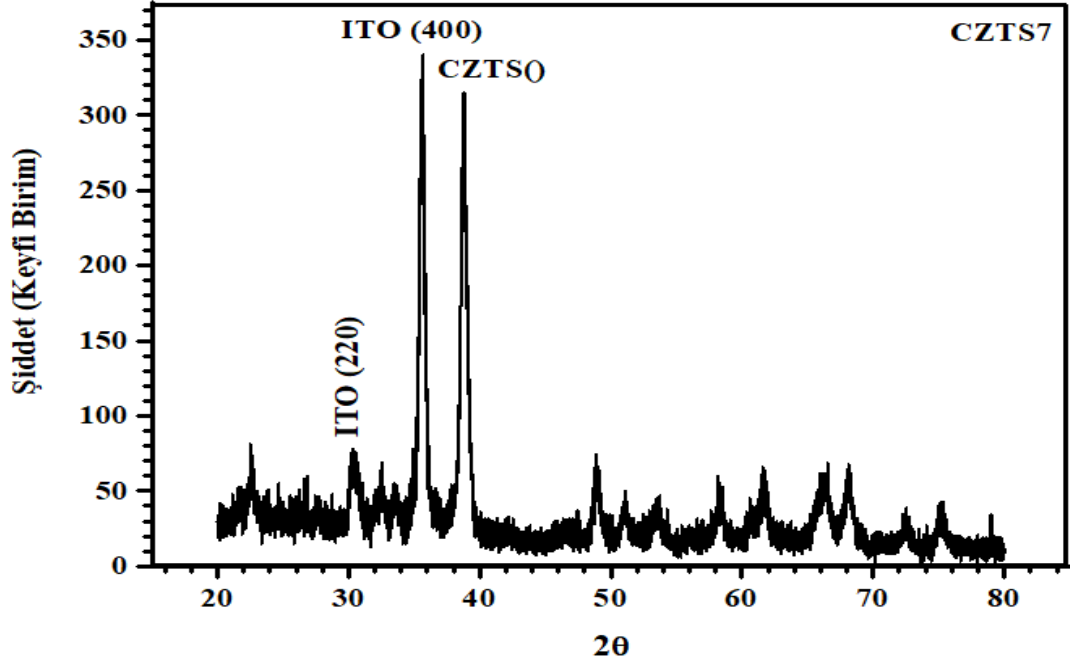
İnce filmlerin tanecik büyüklüğü ile mesafeler arası uzaklık Scherrer denleminden hesaplanmıştır. CZTS-6 ince filmine ait kristal büyüklüğü ile düzlemler arası mesafeleri aşağıdaki Tablo 4.6’da verilmiştir. Numunenin tanecik büyüklüğü 20,38 nm olarak bulunmuştur.

Tablo 4.6 CZTS-6 ince filminin kristal büyüklüğü

CZTS6	2θ	FWHM (Radian)	Kristal Büyüklüğü (nm)
1	22,60	0,50302	34,21
2	30,46	0,76447	12,05
3	36,60	0,48483	20,38
4	38,91	0,58225	17,54
5	48,94	0,59722	20,38

4.1.7. CZTS-7 Numunesinin İncelenmesi

Şekil 4.10'daki XRD grafiğinden CZTS-7 ince filmlerin polikristal yapıda olup, baskın piklerinin açısı yaklaşık $38,58^{\circ}$ olup yönelimi ise (220) olarak belirlenmiştir.



Şekil.4.10 CZTS-7 ince filminin XRD grafiği

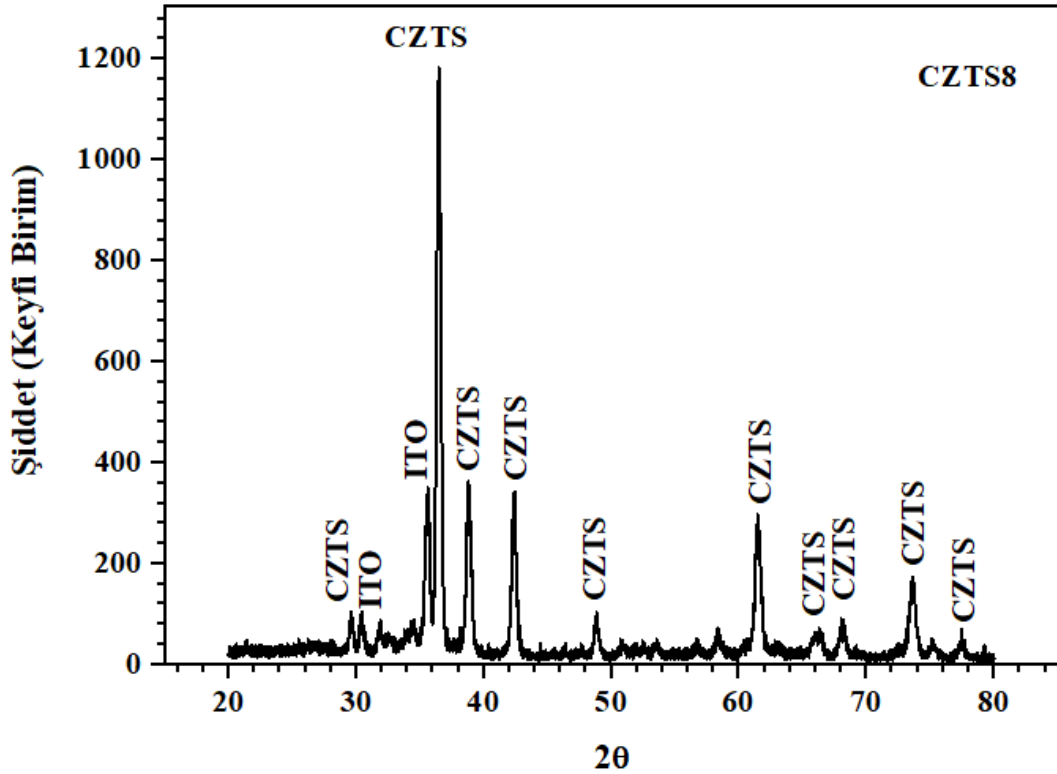
İnce filmlerin tanecik büyüklüğü ile mesafeler arası uzaklık Scherrer denleminden hesaplanmıştır. CZTS-7 ince filmine ait kristal büyüklüğü ile düzlemler arası mesafeleri aşağıdaki Tablo 4.7'de verilmiştir. Numunenin tanecik büyüklüğü 13.07 nm olarak bulunmuştur.

Tablo 4.7. CZTS-7 ince filminin kristal büyüklüğü

CZTS7	2θ	FWHM (Radian)	Kristal Büyüklüğü (nm)
1	35,54	0,43796	22,32
2	38,77	0,51408	13,07
3	48,81	0,51886	23,1
4	58,31	0,59014	25,66
5	61,60	0,44566	34,46
6	66,12	0,99002	8,02
7	68,07	0,58504	36,47

4.1.8. CZTS-8 Numunesinin İncelenmesi

Şekil 4.11'deki XRD grafiğinden CZTS-8 ince filmlerin polikristal yapıda olup, baskın piklerinin açısı yaklaşık $29,75^{\circ}$ olup yönelimi ise (112) olarak belirlenmiştir ve belirlenen pikler sırası ile (112), (200), (220) ve (312) olarak belirlenmiştir. ITO alt malzemesinin ise açısı yaklaşık 38° olup yönelimi (400) olan pik belirlenmiştir. Pikleri ise sırasıyla (222), (400), (440) ve (622) olarak belirlenmiştir. (110) ve (200) de belirlenen ikincil faz pikleri gözlemlenmiştir. İkincil fazlı piklerin elde edilmesinin nedeni ekstra tepkime oluşarak farklı malzemelerinde kaplandığını göstermiştir. Literatürde de yaygın olarak belirtilen yapı içerisinde Cu_2SnS_3 ve SnS_2 gibi ikili ve üçlü ikincil fazların yanı sıra CuZn/CuSn/Zn ve $\text{Cu}_5\text{Sn}_8/\text{Cu/Sn}$ metalik alaşımlar mevcuttur. Bu ikincil fazların ve metal alaşımların oluşumu kristal kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir.



Şekil.4.11 CZTS-8 ince filminin XRD grafiği

İnce fimlerin tanecik büyüklüğü ile mesafeler arası uzaklık Scherrer denleminden hesaplanmıştır.

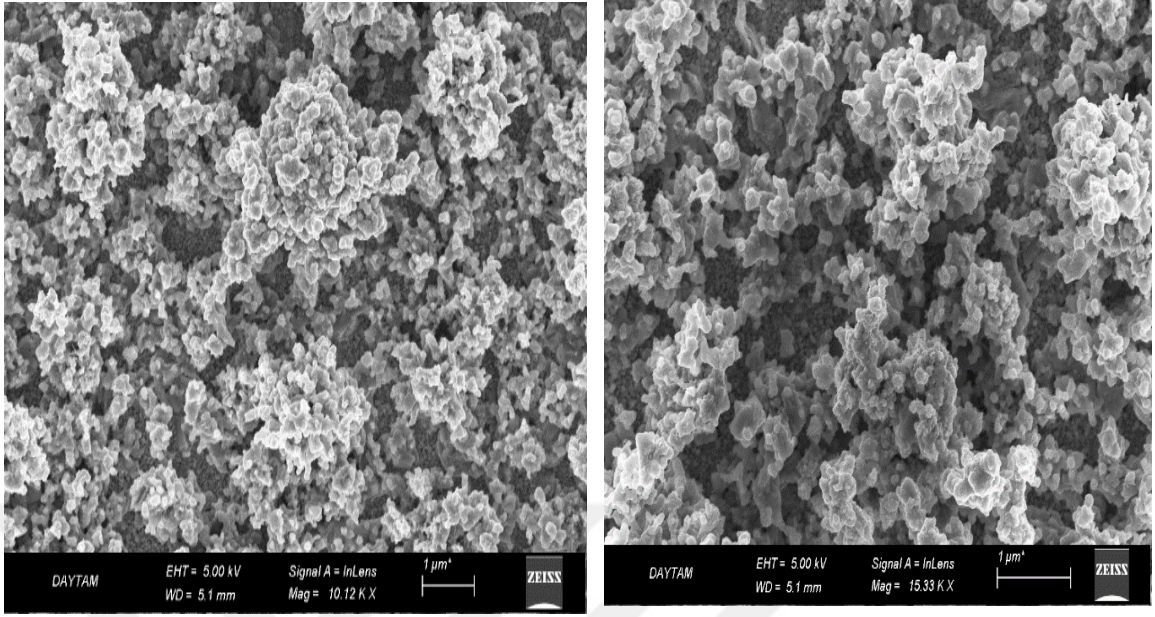
CZTS-8 ince filmine ait kristal büyüklüğü ile düzlemler arası mesafeleri aşağıdaki Tablo 4.8’de verilmiştir. Numunenin tanecik büyüklüğü 24,48 nm olarak bulunmuştur.

Tablo 4.8. CZTS-8 ince filminin kristal büyüklüğü

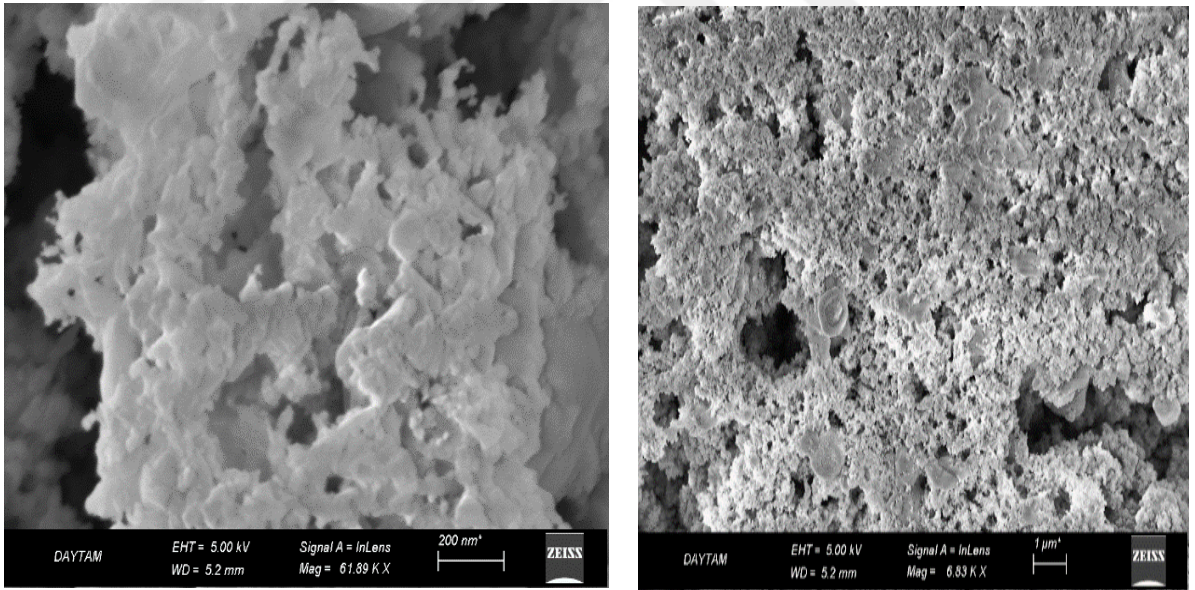
CZTS8	2θ	FWHM (Radian)	Kristal Büyüklüğü (nm)
1	29,61	0,35752	25,57
2	30,42	0,37617	24,48
3	31,86	0,40289	23,21
4	35,60	0,42312	23,1
5	36,47	0,38154	26,15
6	38,81	0,44682	23,1
7	42,37	0,4269	27,72
8	48,85	0,44031	27,72

4.2. SEM Analizleri

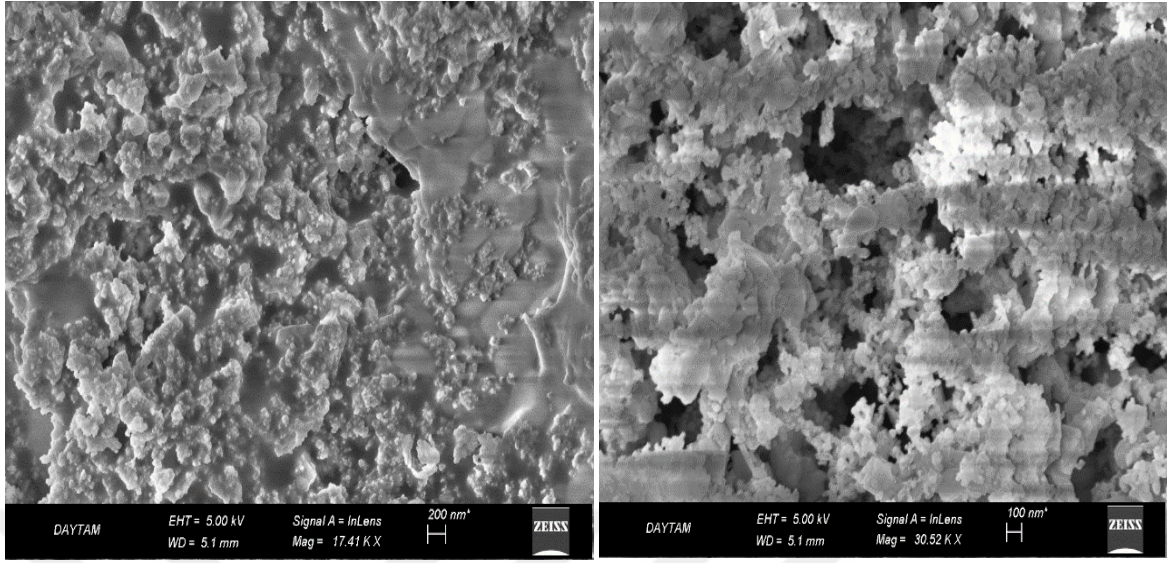
Aşağıda Şekil 4.12-4.19 arasında CZTS-1-CTZS-8 nolu örneklerin SEM yüzey görüntüleri verilmiştir. Büyütme şartlarına bağlı olarak CZTS yüzeyleri farklılıklar göstermektedir. Örneklerin yüzeylerindeki en önemli değişim aslında ufak küçük parçacıklardan devamlı büyük yüzeylerin oluşmasına doğrudur. CZTS-3 örneği taneli ufak yapılardan oluşmaktayken, CZTS-2,3 ve 4 örneklerinde yüzeyler bir miktar daha devamlı ve iki boyutlu yüzeylerden oluşmaktadır. Bu değişimin temel sebebi olarak büyütme süresindeki değişimdir. CZTS-7,8 örneklerinin yüzey morfolojisinin diğer örneklerden farklı olduğu da gözükmemektedir. Bu fark genel olarak filmlerin oldukça homojen bir yapıya sahip olmalarındandır. Bu farkı ortaya çıkaran ise aslında Tablo 1’de verilen büyütme parametreleri incelendiğinde çözeltinin yüksek pH değeri olduğu sonucuna varılabilir.



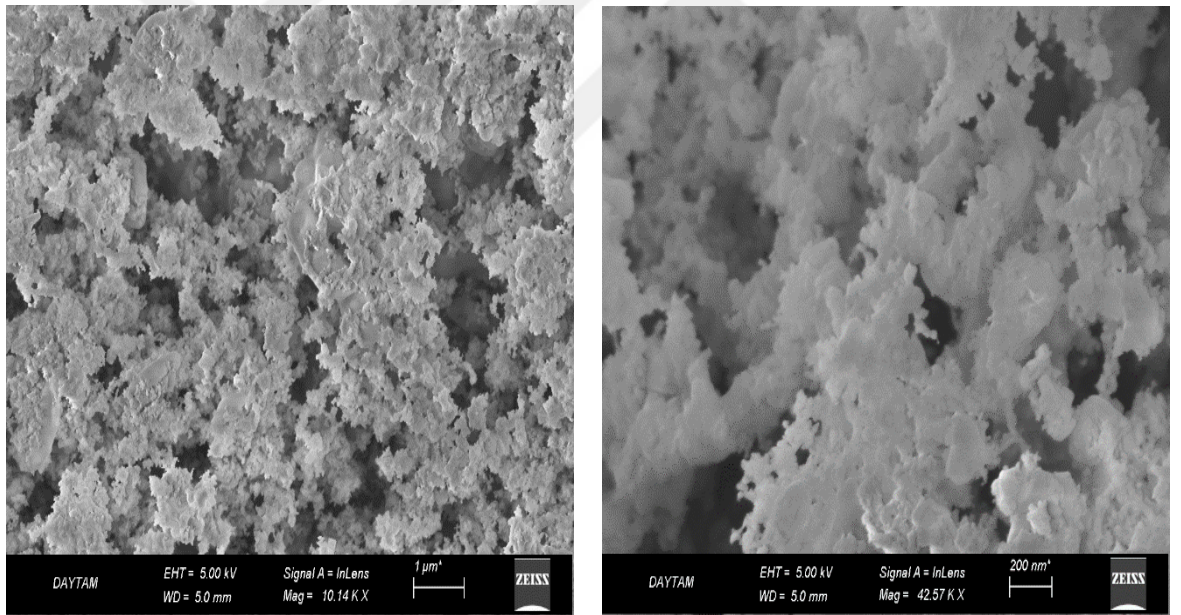
Şekil 4.12. Elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-1 ince filminin SEM görüntüsü



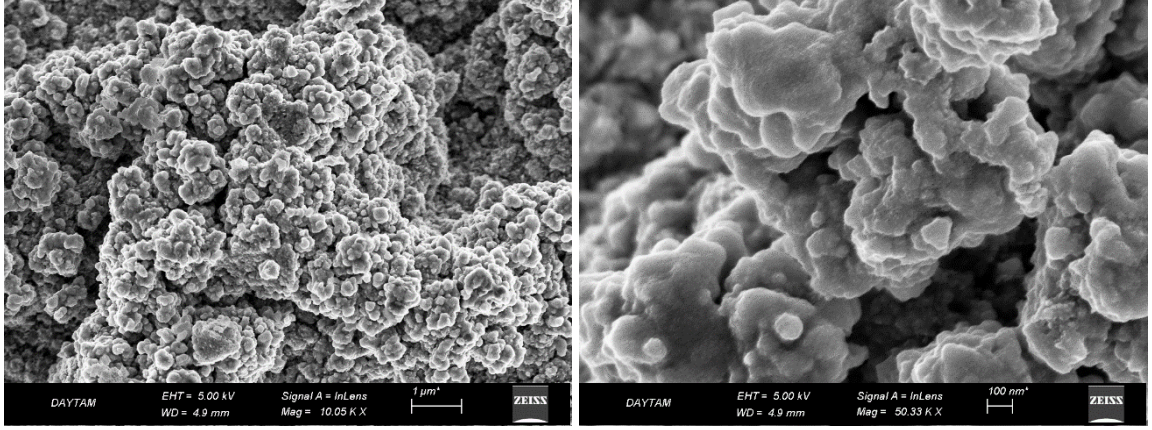
Şekil 4.13. Elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-2 ince filminin SEM görüntüsü



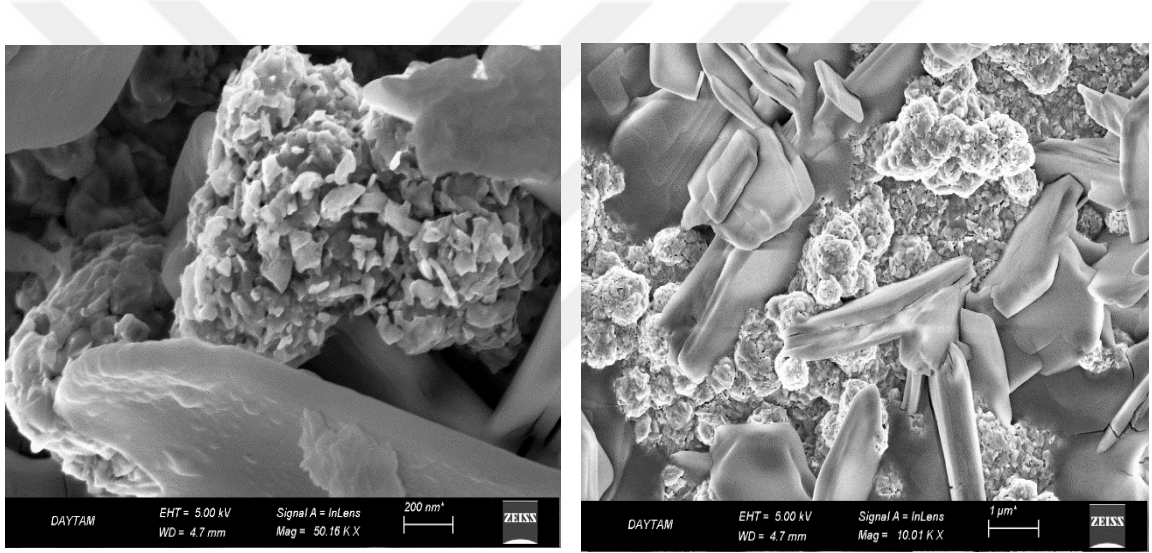
Şekil 4.14. Elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-3 ince filminin SEM görüntüsü



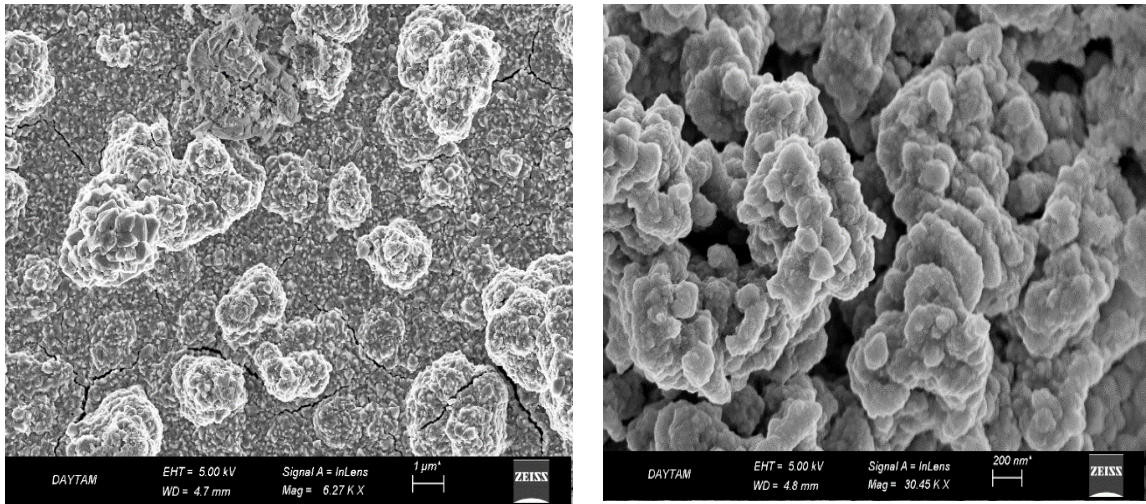
Şekil 4.15 Elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-4 ince filminin SEM görüntüsü



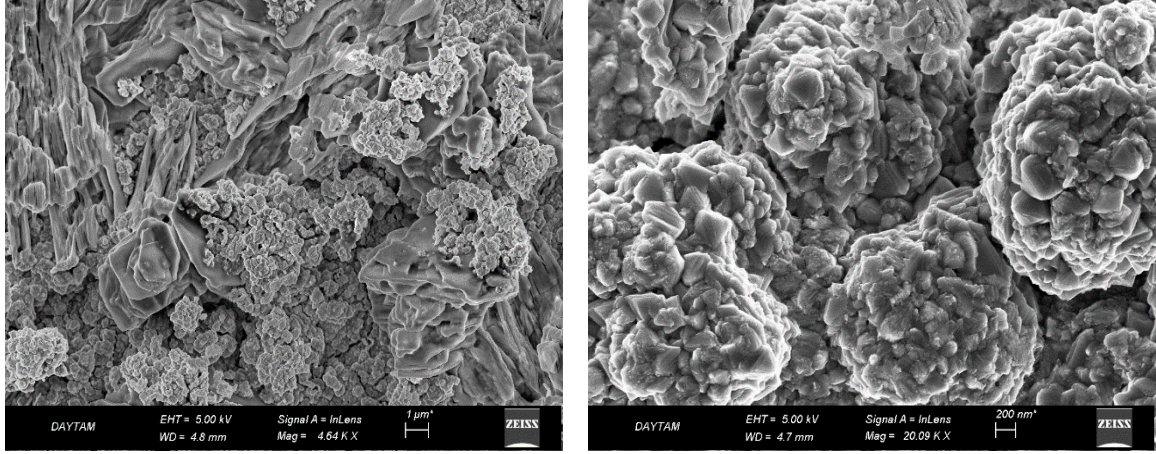
Şekil 4.16. Elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-5 ince filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.17. Elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-6 ince filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.18. Elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-7 ince filminin SEM görüntüsü

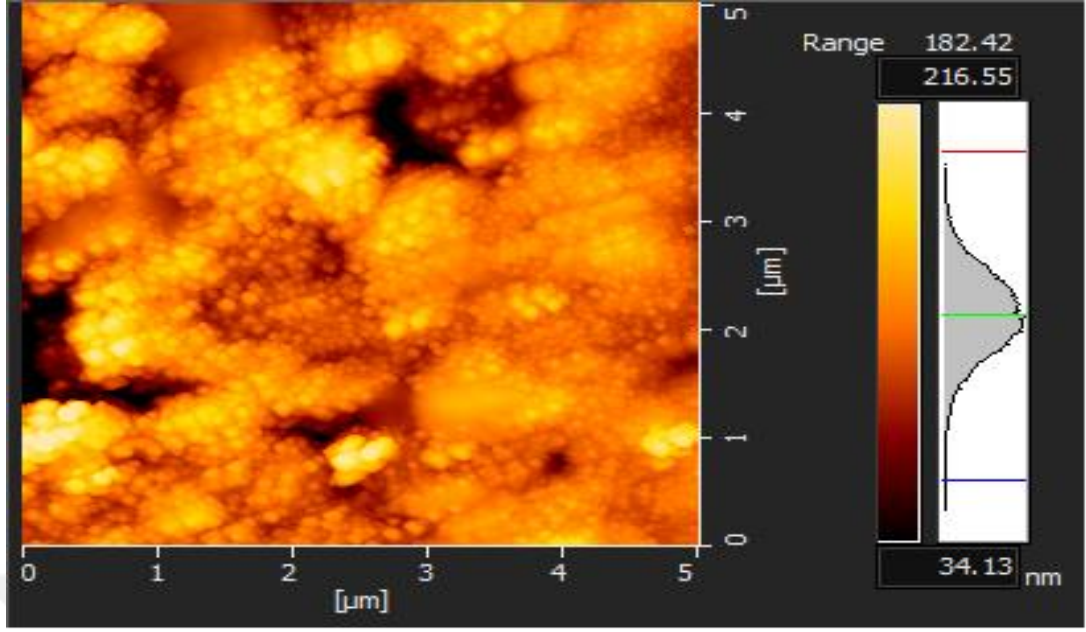


Şekil 4.19. Elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-8 ince filminin SEM görüntüsü

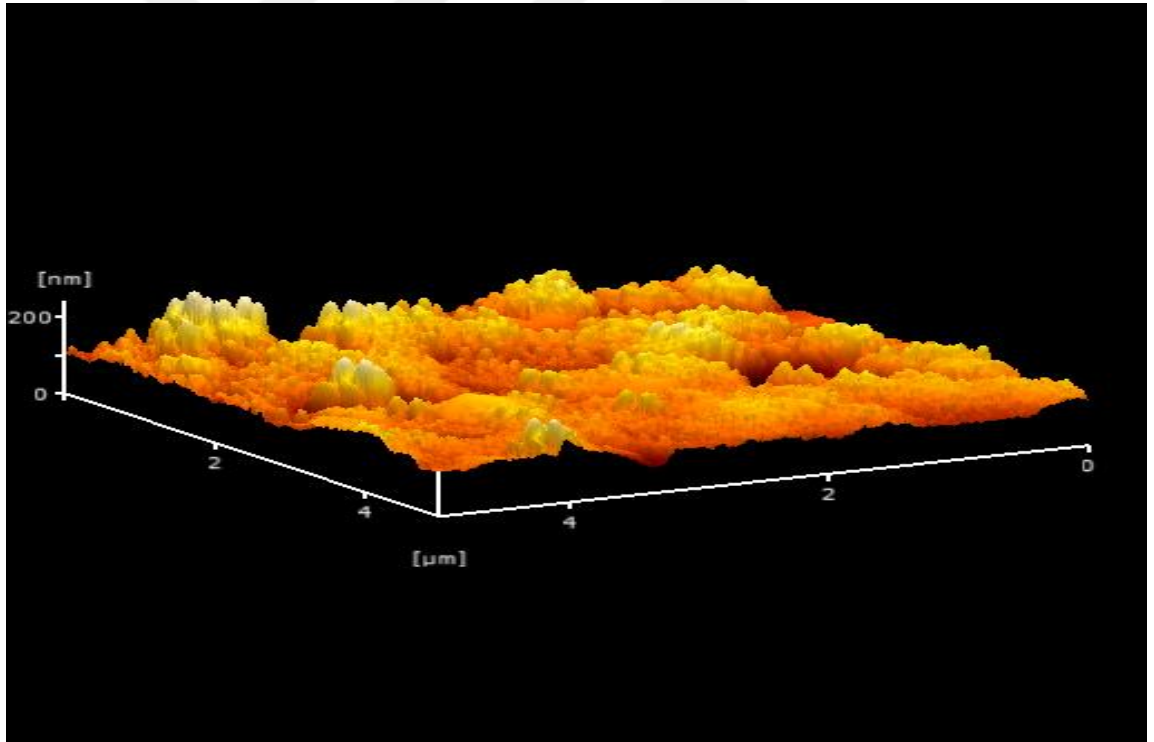
4.3. AFM ile Morfolojik Karakterizasyonu

Büyütülen ince film numunelerine ait XRD grafikleri ve SEM görüntülerinden de görüleceği üzere yapısal özellikleri açısından en iyi büyüme özellikleri sergileyen numuneler (200) ve (112) karakteristik piklerine sahip olan, Şekil 4.10 ile Şekil 4.11 de verilen CZTS-7 ve CZTS-8 numuneleridir.

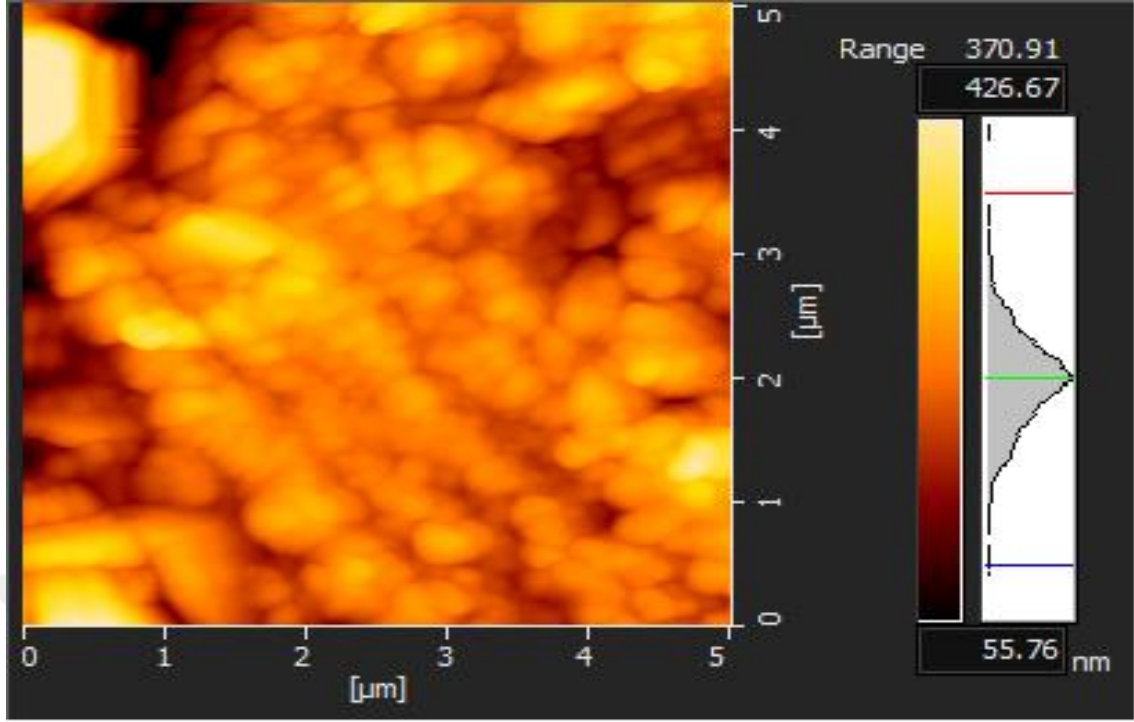
Bu numunelerin yüzeyi ve yüzey özellikleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile incelenmiş olup $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ düzlemlerine ait sırasıyla 2 boyutlu ve 3 boyutlu diyagramları Şekil 4.25-4.28' de verilmiştir. CZTS-6 numunesinin ortalama pürüzlülük değeri $182,48\text{ nm}$ ve CZTS-5 numunesinin ortalama pürüzlülük değeri 21 nm olarak bulunmuştur. Maksimum derinliğin $34,13\text{ nm}$ ve maksimum yüksekliğin ise $216,55\text{ nm}$ olduğu gözlenmiştir. Açık renkte büyüyen tepecikler diğerlerine göre yüksekte bulunan kısımlardır. Yüksek tepeciklerin sayısı fazladır. Buda yüzeyin üç boyutlu yapılardan oluştuğunu göstermektedir. CZTS-8 numunesinin pH'ı diğer numunelerden daha büyüktür. Bu örneğin yüzey pürüzlülüğü 41 nm olarak belirlenmiştir. Tane büyüklükleri CZTS-7 örneğine göre daha büyüktür. Yüksek pH değerinin bu tane büyüklüklerinde etkin olduğu sonucuna varılabilir. Bu örnekte yine diğer örnekler ile kıyaslandığında nispeten daha homojen bir yapı elde edildiği görülmektedir.



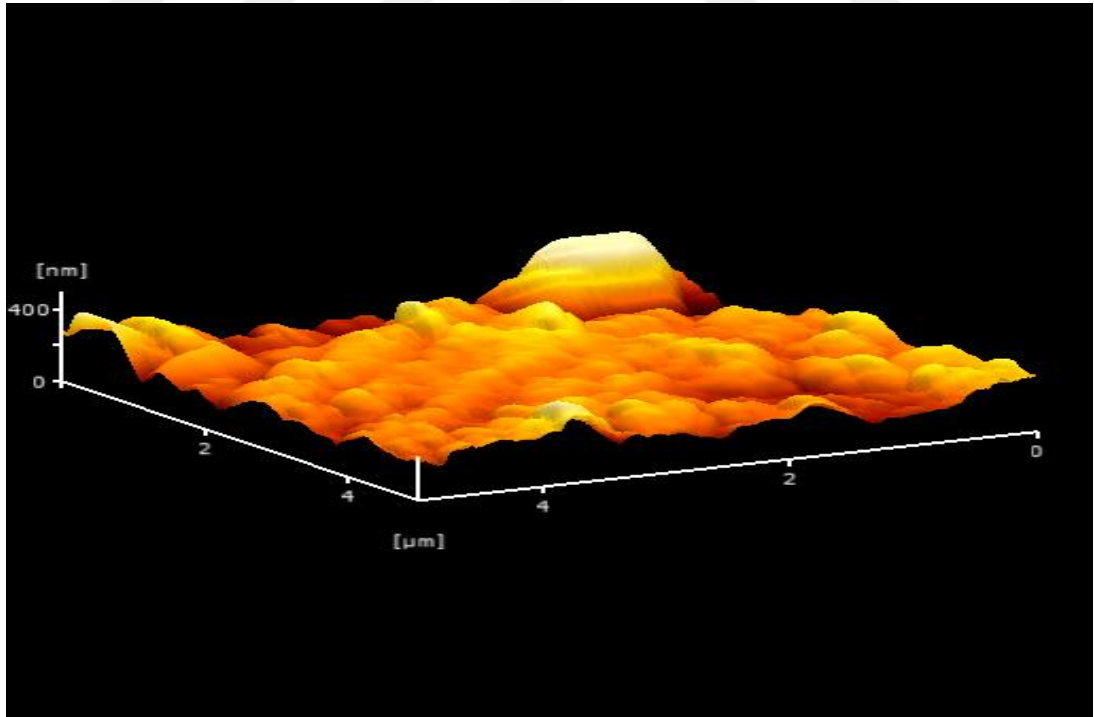
Şekil 4.20. ITO altlık üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-7 ince filminin 2 boyutlu AFM görüntüsü



Şekil 4.21. ITO altlık üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-7 ince filminin 3 boyutlu AFM görüntüsü



Şekil 4.22. ITO altlık üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-8 ince filminin 2 boyutlu AFM görüntüsü



Şekil 4.23. ITO altlık üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-8 ince filminin 3 boyutlu AFM görüntüsü

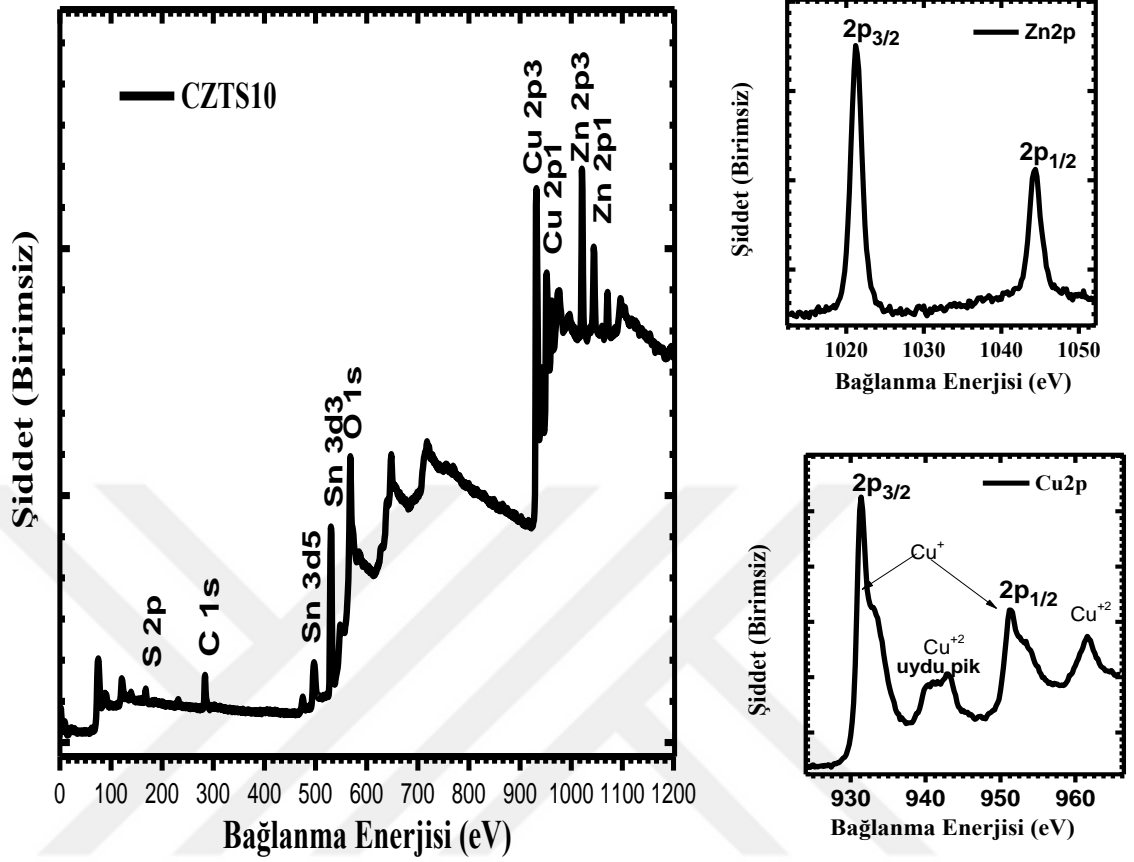
4.4. XPS Analizleri

Elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS filmlerinin XRD ile CZTS büyütüldüğü gösterilmiş olmasına rağmen seçilen bazı filmlerde elemental kompozisyonları belirlemek amacıyla XPS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.27 de CZTS-8 örneğinin üzerinde yapılan XPS analizlerini göstermektedir. Çok az miktarda da Na elementi gözlenmektedir. Genel tarama spektrumunda örneklerde O ve C elementleri de gözlenmiştir. Gözlenen bu elementler genel olarak örneklerin atmosfere maruz kalmasından dolayı filmlerin yüzeyinde absorbe olmuş olan C ve O elementleridir. Şekillerde gözlenen Cu2p ve Zn2p orbitallerinden sökülen foto-elektronlara ait olan pikler örneklerde açıkça bu elementlerin ITO çalışma elektrotları üzerine indirgeniğini göstermektedir.

Aşağıda verilen tabloda filmlerdeki Cu, Zn, Sn ve S oranları verilmiştir. Verilen oranlarda en dikkat edici nokta, filmlerin sülfür oranının oldukça düşük olmasıdır. Sülfürün ideal CZTS filmlerinde genel olarak en az Cu yüzdesinin iki katı kadar olmalıdır. Bir başka noktada Cu/(Zn+Sn) oranının 1 civarında olmasıdır. CZTS-8 örneğinde bu oran oldukça fazladır.

Tablo 4.9. CZTS-8 filminin Cu,Zn,Sn ve S oranları

Örnek Adı	Cu%	Zn%	Sn%	S%
CZTS-8	15,90	4,55	0.10	4.46

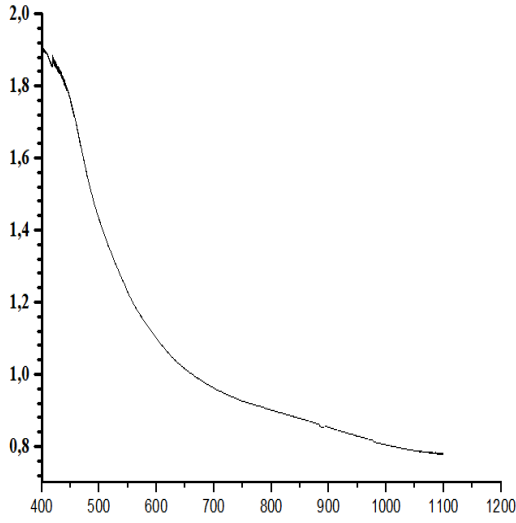


Şekil 4.24. Elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS-8 ince filminin XPS genel tarama (solda) ve Cu ve Zn elementlerine ait yüksek çözünürlük (sağda) grafikleri

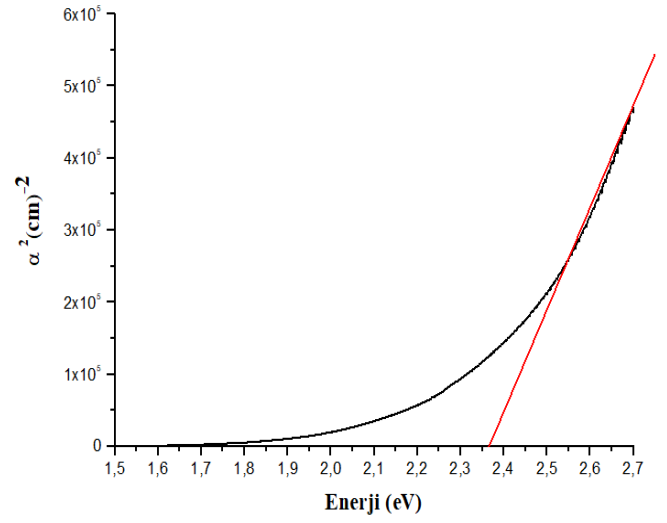
4.5. CZTS-7 ve 8'in Soğurma ve Soğurma Katsayısının Karesi-Enerji Grafikleri

Farklı büyütme parametreleri ile ITO altlık üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen CZTS 7-8 ince filmelerine ait soğurma spektrumu-dalgaboyu ve soğurma katsayısının karesi-enerji grafikleri aşağıda verilmiştir.

Bununla beraber soğurma grafiği yardımıyla her bir numune için soğurma katsayısının karesinin (α^2) enerjiye ($h\nu$) bağlı grafik eğrileri fit edilerek CZTS ince filmlerin her birine ait yasak enerji aralıkları (E_g) hesaplanmıştır.

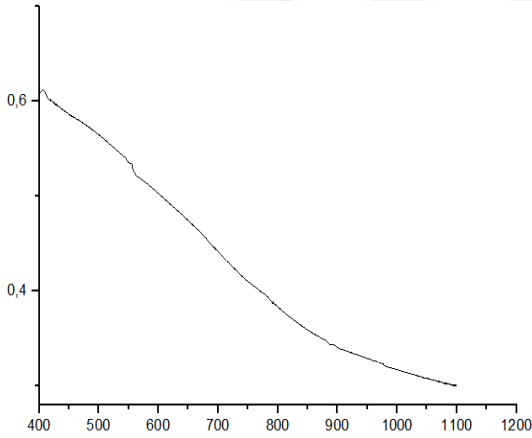


Şekil 4.25. CZTS-7 Soğurma Grafiği

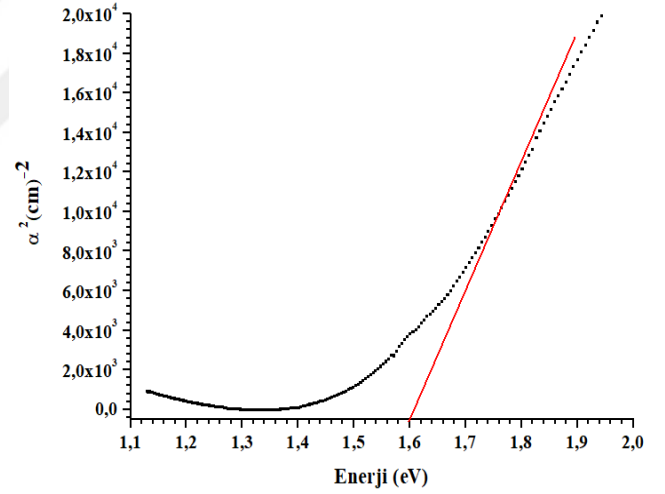


Şekil 4.26. CZTS-7 Soğurma-Katkare-enerji Grafiği

Şekil 23-24'de CZTS-7 numunesinin soğurma ve soğurma katsayısının karesi-enerji grafikleri verilmiştir. Bu numunenin yasak enerji aralığı 2,36 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 4.27. CZTS-8 Soğurma Grafiği



Şekil 4.28. CZTS-8 Soğurma Kat Kare-Enerji Grafiği

Şekil 23-24'de CZTS-8 numunesinin soğurma ve soğurma katsayısının karesi-enerji grafikleri verilmiştir. Bu numunenin yasak enerji aralığı 1,60 eV olarak bulunmuştur.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

CZTS ince filmleri; düşük doğrudan bant aralığı, yüksek soğurma (absorbstion) katsayısı, p-tipi elektriksel iletkenliği, doğada bol miktarda bulunması ve ucuz maliyetli olması avantajlarından dolayı güneş enerji dönüşüm sistemlerinde ve fotovoltaiik uygulamalar için son derece ilgi çeken bir çalışma konusu haline gelmiştir.

Bu çalışmada elektrokimyasal büyütme yöntemi kullanarak farklı pH ve potansiyel CZTS ince filmleri elde edilmiştir. Elde edilen bu ince filmlerin yapısal, optik ve yüzeysel özellikleri incelenmiştir.

CZTS filmleri 15-25 Ω .cm öz dirence sahip ITO taban malzeme üzerine büyütülmüştür. Büyütme işleminde Cu kaynağı olarak Bakır (II) sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Zn kaynağı olarak Çinko (II) sülfat heptahidrat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Sn kaynağı olarak Kalay (II) sülfat (SnSO_4) ve Sülfür kaynağı olarak Sodyum Tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) kullanılmıştır. pH düzenlemesi için ise $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ tuzu kullanılmıştır. [38]. Konsantrasyon CZTS ince filmini oluşturabilmek için gerekli düzeyde metal içermesi, iletkenliği ve reaksiyona girerek ITO üzerine çökmesi çok önemlidir. İyonik sıvılar kullanarak çözülmei kolaylaştırdık ve optik kirliliği yok ettik. Dörtlü alaşımların tek hücrede kodlanması oldukça zordur. Çünkü bir metalin biriktirilmesi için gerekli koşullar diğer metaller için gerekli olan koşullardan farklı olabilir. Bu yüzden konsantrasyonu sağlayabilmek ve birikme potansiyelini hizalamak için kompleksleştirici maddesini kullanılır. İyonik sıvılar ve kompleksleştirici madde ile ilgili detaylı bilgi E.Mkawi ve ark.[7], C.P.Chan ve ark.[6] ve Yingjun Wang ve ark.[8] tarafından detaylı olarak verilmiştir. Bakır sülfatlı tuzlar ile çalışmakta oldukça zordur. Bunun nedeni bakır iyonlarının potansiyel gereksiniminin azaltmadan, bakır iyonlarının konsantrasyonunu azaltır, bakır iyonları, elektron alıp katot üzerinde birikir. Anottaki bakır elektron verip çözeltilmeye geçer.

Dörtlü reaksiyonlarda çözeltiliye geçen bakır iyonları kadar bakırın birikmesi ve bu nedenle bakır sülfat ve sülfürik asit içeriğinin değişmemesi gerekir. Gerçekte ise, bakır sülfat içeriği artarken, sülfürik asit miktarı azalır.

Bunun nedeni, bakırın 1 ve 2 değerli olan iyonlarının varlığı ve bir kısım bakır anodun çözeltiliye 1 değerlikli bakır iyonu halinde geçmesinden ileri gelir. Bu yolla oluşan Cu(I) iyonları, Cu(II) iyonlarının oluşumu için gerekli akımın yarısına gereksinime duyar. Bu Cu(I) iyonları katoda ulaşır ve orada birikirse banyodaki bakır sülfat içeriğinin değişmemesi gerekir. Fakat Cu(I) iyonları, Cu(II) iyonlarına oksitlenme eğilimi taşırlar. Bu yolla oluşan metalik bakır dibe çöker ve anot çamurunu oluşturur. Bakır sülfatın aşırısının ise banyodan alınması gerekir[37].

Büyütülen filmlerin yapısal özellikleri XRD tekniği ile optik özellikleri soğurma ölçümleri ile ve morfolojik yapıları ise SEM ve AFM tekniği ile belirlendi. CZTS ince film numunelerine ait XRD grafiklerinden karakteristik pik yönelimlerinin (112), (202), (220) ve (312) düzlemleri boyunca gerçekleştiği ve üretilen filmlerin kesterit yapıya sahip olduğu belirlendi. Soğurma ölçümleri ile büyütülen CZTS ince filmlerinin yasak enerji bant aralığı incelendi ve yasak enerji aralıklarının farklı büyüme potansiyeli, pH'ı ve farklı çözelti konsantrasyonları için farklılık gösterdiği görülmektedir. Yürütülen çalışmada en kaliteli CZTS ince filmlerin, pH=5,70 ve V= -1,10 V için ve çözelti sıcaklığının 25⁰C de tutulduğu bir saatlik bir büyüme işlemiyle ve büyüme öncesinde altlık 300⁰C yarım saat tavlama yöntemi ile elde edildiği görülmüştür. CZTS8 olarak adlandırılan bu numunenin (112) yönelimine sahip olduğu ve yasak enerji aralığının 1,6 eV olduğu görüldü. Bu değer üretilen ince filmlerin literatüre uyduğunu ve yüksek emme absorpsiyon katsayısına sahip olduğunu ve kesterit yapıda kristalleştiğini gösterir. Yine, CZTS-8 numunesinin SEM incelemesinde homojen yapıda dağıldığı görülmektedir. Yüzey yapısının AFM ile incelenmesi sonucunda ortalama pürüzlülük değerinin 41 nm olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen veriler literatür ile uyum içerisindedir. Büyütülen filmlerin elektriksel karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar ise ilerleyen dönemde yapılması düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] <https://docplayer.biz.tr/21200014-Elektronik-ders-notlari-2.html> Erişim Tarihi: 01.02.2019
- [2] <http://kitaplar.ankara.edu.tr/dosyalar/pdf/676.pdf> Erişim Tarihi: 02.02.2019
- [3] <http://Liquid Inks Create More Efficient and Cheaper Solar Cells> Erişim Tarihi: 02.02.2019
- [4] E.M. Mkawi, K. Ibrahim, M.K.M. Ali, M.A. Farrukh, A.S. Mohamed, Nageh K. Allam, 2014. Effect of complexing agents on the electrodeposition of Cu–Zn–Sn metal precursors and corresponding Cu₂ZnSnS₄-based solar cells, Journal of Electroanalytical Chemistry, 735, 29-135.
- [5] E.M. Mkawi, K.Ibrahim, M.K.M.Ali, M.A.Farrukh, A.S.Mohamed, 2013. Influence of triangle wave pulse on the properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by single step electrodeposition, Solar Energy Materials and Solar Cells, 130, 91-98.
- [6] C.P.Chan, H.Lam, C.Surya, 2010. Preparation of Cu₂ZnSnS₄ films by electrodeposition using ionic liquids, Solar Energy Materials and Solar Cells, 94, 207-211.

- [7] E. M. Mkawi, K. Ibrahim, M. K. M. Ali, K. M. A. Saron, M. A. Farrukh, Nageh K. Allam, 2015. Influence of substrate temperature on the properties of electrodeposited kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films for photovoltaic applications, *Matter Electron*, 26, 222-228.
- [8] Yingjun Wang, Jianbing Ma, Ping Liu, Yongsheng Chen, Rui Li, Jinhua Gu, Jingxiao Lu, Shi-e Yang, Xiaoyong Gao, 2012. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films deposited by a co-electrodeposition-annealing route, *Materials Letters*, 77, 13-16.
- [9] YongZheng Zhang, Cheng Liao, Kai Zong, Hao Wang, JingBing Liu, Tao Jiang, JunFeng Han, GuoQiang Liu, Liang Cui, QinYan Ye, Hui Yan, WoonMing Lau, 2013. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells prepared by rapid thermal annealing of co-electroplated Cu–Zn–Sn precursors, *Solar Energy*, 94, 1-7.
- [10] S. Ahmed, K.B. Reuter, O. Gunawan, L. Guo, L.T. Romankiw, H. Deligianni, *Adv. Energy Mater* 2, 253 (2012).
- [11] H. Araki, Y. Kubo, K. Jimbo, W.S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, A. Takeuchi, *Physica Status Solidi (c)* 6, 1266 (2009).
- [12] J. Ge, J. Jiang, P. Yang, C. Peng, Z. Huang, S. Zuo, L. Yang, J. Chu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells A* 5.5% efficient co-electrodeposited $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Mo}$ thin film solar cell 125, 20 (2014).
- [13] X. He, H. Shen, W. Wang, J. Pi, Y. Hao, X. Shi, *Appl. Surf. Sci.* Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films from co-electrodeposited Cu–Zn–Sn precursors and their microstructural and optical properties 282, 765 (2013).
- [14] B.S. Pawar, S.M. Pawar, S.W. Shin, D.S. Choi, C.J. Parka, S.S. Kolekar, J.H. Kim, 2010. Effect of complexing agent on the properties of electrochemically deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films, *Applied Surface Science* 257, 1786–1791

- [15] Shafaat Ahmed, Kathleen B. Reuter, Oki Gunawan, Lian Guo, Lubomyr T. Romankiw, and Hariklia Deligianni, 2012. A High Efficiency Electrodeposited Cu₂ZnSnS₄ Solar Cell, *Advanced Energy Mater*, 2, 253-259.
- [16] By Teodor K. Todorov, Kathleen B. Reuter, and David B. Mitzi, 2010. High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber, *Adv. Energy Materials*, 22, 156-159.
- [17] H. Asıl, 2010. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [18] <http://www.4dsistem.com/> Erişim Tarihi: 12.02.2018
- [19] M. Alanyalıoğlu, 2006, Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [20] H. Asıl, 2010. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [21] Petrucci and Harwood, Herring 2005. Genel Kimya, İlkeler ve Modern Uygulamalar 2. Palme Yayıncılık, Ankara.
- [22] A. Karpuz, 2006. Yüksek lisans tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [23] <http://lisanskimya.balikesir.edu.tr/> Erişim Tarihi: 14.04.2018
- [24] M. Şafak, 2005. Yüksek lisans tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

- [25] S. Yüksel, 2015. Yüksek lisans tezi, InSe'nin Elektrokimyasal Olarak Büyütülmesi ve Karakterizasyonu Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Giresun.
- [26] T.N. Durlu, 1992. Katıhal Fizikine Giriş, Ankara.
- [27] T. Dinek, 2006. Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [28] S. Yüksel, 2015. Yüksek lisans tezi, InSe'nin Elektrokimyasal Olarak Büyütülmesi ve Karakterizasyonu Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Giresun.
- [29] M. Kundakçı, 2007. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [30] H. Sarı, 2008." Yarıiletken Fiziki Elektronik ve Optik Özellikler" ders notları.
- [31] M. Özkan, 2010. Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [32] E. Akman, 2013, Sol-Jel Yöntemiyle Kalkoprit $Cu(Al_xGa_{1-x})Se_2$ (CAGS) İnce Filmlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [33] <http://enfo.agt.bme.hu/drupal/node/8881> Erişim Tarihi: 12.05.2018
- [34] <https://www.metrohm.com/en-gb/support-and-service/autolab-video-tutorials/> Erişim Tarihi: 12.05.2018
- [35] <http://earsiv.atauni.edu.tr/xmlui/bitstream/handle/123456789/1127/10056856> Erişim Tarihi: 12.05.2018

[36] N. Al-Dahoudı, H. Bıst, C. Gobbert, T. Karajewski, M. A. Aegerter, 2001. Transparent conducting, anti-staticand anti-static_anti-glarecoatings on plastic substrates. Thin Solid Films 392; 299-304.

[37] http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/48940/49848/bölüm_7_cu_ni_cd_zn_cr_sn.pdf Erişim Tarih: 06.12.2018

[38] Tübitak Proje No: 116F153



ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Ünye' de doğan Merve ŞİMŞEK; ilk, orta ve lise eğitimini Ünye'de tamamladı. 2008 yılında Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı ve 2014 yılında mezun oldu. 2015 ve 2016 yılları arasında Devlet liselerinde öğretmenlik yaptıktan sonra 2016 yılında Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek lisans programına başlamıştır.