

**FOTOVOLTAİK UYGULAMALAR İÇİN CZTS
(Cu₂SnZnS₄) İNCE FİLMLEİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CZTS
(Cu₂SnZnS₄) THIN FILMS FOR PHOTOVOLTAIC
APPLICATIONS**

ALİ RIZA YILDIRIM

Yazar

PROF. DR. ABDULLAH CEYLAN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Nanoteknoloji Nanotıp Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

ÖZET

FOTOVOLTAİK UYGULAMALAR İÇİN CZTS (Cu₂SnZnS₄) İNCE FİMLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ali Rıza Yıldırım

Yüksek Lisans, Nanoteknoloji Nanotıp Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Abdullah CEYLAN

Ocak 2022, 68 sayfa

Günümüzde Si tabanlı güneş hücrelerine alternatif arayışında ince film tabanlı fotovoltaik (FV) yapılar dikkat çekmektedir. İnce film güneş hücresi teknolojileri arasında Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) bileşiği optik ve elektriksel özellikleri ile en dikkat çekici olanıdır. Sahip olduğu (1.5 eV) direkt bant aralığında p-tipi yarıiletken özelliği ve yüksek optik soğurma katsayısı ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) ile FV uygulamalar açısından ideal bir alternatiftir [1]. CZTS bileşiğindeki tüm bileşenlerin yer kabuğunda görece ucuz ve bol miktarda bulunur (Cu: 50–70 ppm, Zn: 75–80 ppm, Sn: 2,2 ppm, S:260 ppm) olması ve bunun yanında toksik bileşen içermemesi bu yapıya olan ilgiyi oldukça arttırmıştır. Tüm bu avantajlarına rağmen, CZTS tabanlı FV yapılarda ulaşılan en yüksek verim değeri %12,6'dır [4]. Bu değerın Shockley-Queisser (SQ) limiti olarak bilinen %31'in altında kalmasının sebebi CZTS 'nin çok atomlu yapısı sonucunda sahip olduğu karmaşık faz yapısıdır. Üretim sırasında doğru koşulların sağlanamaması sonucu açığa çıkan ikili (CuS, ZnS, SnS gibi) ve üçlü Cu₂SnS₃ fazların yanında, sülfürleme/ısıtım aşamalarında Molibden (Mo) arka kontak ile CZTS soğurucu tabaka arasında açığa çıkan MoS_x yarıiletkeni ve saf sülfürlü yapının düşük açık devre voltajı verimi düşüren en temel sebeplerdir [3],[5],[6],[7].

Bu tez kapsamında, iki aşamalı sentez kullanılarak ikili ve/veya üçlü yan fazların en aza indirildiği CZTS ince filmlerin elde edilmesi ve ara yüzeyde oluşan MoS_x yapısının engellenmesi için Grafen (Gfn) ara katman tabaka kullanılabilirliğine yönelik deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. CZTS sentezi için ilk katman (iki farklı yapı için Sn ve Cu olarak) vakumda buharlaştırma yöntemi ve diğer katmanlar sputter tekniği ile 2 farklı hedeften Sn/Cu/ZnS ve Cu/Sn/ZnS (CZT) öncül yapısı soda kireç camı (Soda lime glass: SLG), Mo ince film kaplı SLG (SLG/Mo) ve Gfn kaplı SLG/Mo alttaşlar (SLG/Mo/Gfn)

üzerine kaplanmış, elde edilen Alttaş/CZT yapısı tek bölgeli yüksek sıcaklık fırınında sülfürleme işlemine tabii tutulmuştur. SLG/Mo alttaşlar iki aşamalı sputter tekniği ile elde edilmiş, Gfn kaplama işlemi ise plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (plasma enhanced chemical vapor deposition: PECVD) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen örneklerin yapısal özellikleri XRD, Raman, SEM ve FIB-SEM ile optik özellikleri ise spektroskopik elipsometre ile belirlenmiştir. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda SLG/Mo ve SLG/Mo/Gfn alttaşlar üzerine yüksek saflıktaki CZTS ince filmlerin katman kalınlıkları Sn:180, Cu:135 ve ZnS:220 nm olacak şekilde ayarlandı. Sülfürleme sıcaklığı 550 °C, sülfürleme süresi 60 dakika ve 250 mTorr Ar gaz akışı altında sülfürleme koşullarında elde edilebildiği XRD ve Raman ölçümleri ile belirlenmiştir. Gfn kaplamanın CZTS kristal yapısını yaklaşık %16 oranında daha kaliteli yaptığı ancak MoS_x oluşumunu engelleyemediği belirlenmiştir. MoS_x fazının daha da baskın olmasının sebebinin, piramidal Mo yüzey morfolojisinin, Gfn yerine çok katmanlı ve kusurlu grafit yapısının oluşumuna uygun olması ve bu yapıdaki serbest C atomlarının S atomları için indirgeyici davranarak MoS_x oluşumunu desteklemesi olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: CZTS, Ara katman, Grafen, FV, ince film.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CZTS (Cu₂ZnSnS₄) THIN FILMS FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS

Ali Rıza YILDIRIM

Master of Science, Department of Nanotechnology and Nanomedicine

Supervisor: Prof. Dr. Abdullah CEYLAN

December 2021, 68 pages

Today, thin-film-based photovoltaic (PV) structures attract attention in the search for alternatives to Si-based solar cells. Among the thin films, the Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) compound is the most remarkable with its optical and electrical properties. It is an ideal alternative in terms of PV applications with its p-type semiconductor properties in the direct band (1.5 eV) range and high optical absorption coefficient ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) [1]. The fact that all components in the CZTS compound are relatively cheap and abundant on earth (Cu: 50–70 ppm, Zn: 75–80 ppm, Sn: 2.2 ppm, S: 260 ppm), as well as the fact that it does not contain toxic components, has greatly increased the interest in this structure [2],[3]. Despite all these advantages, the highest efficiency value achieved in CZTS-based PV structures is 12.6% [4]. The reason why this value remains below 31%, known as the Shockley-Queisser (SQ) limit, is the complex phase structure of CZTS as a result of its polyatomic structure. Binary (such as CuS, ZnS, SnS) and triple Cu₂SnS₃ side phases are formed as a result of not providing the right conditions during production. The MoS_x semiconductor formed between the Molybdenum (Mo) back contact and the CZTS absorber layer during heat treatment is also the main reason and light circuit use with pure sulphur is the main reason for reducing the efficiency [3],[5],[6],[7].

Within the scope of this thesis, it was tried to obtain CZTS thin films in which binary and/or ternary side phases were minimized by using two-stage synthesis. In addition, experimental studies were carried out on the usability of Graphene (Gfn) interlayer to prevent the MoS_x structure formed at the interface. For CZTS synthesis, the first layer is vacuum evaporation method and the other layers are sputtered from 2 different targets

with Sn/Cu/ZnS Cu/Sn/ZnS (CZT) precursor structure soda lime glass (Soda lime glass: SLG), Mo thin film coated SLG (SLG) /Mo) and Gfn coated SLG/Mo substrates (SLG/Mo/Gfn). Gfn coating process was carried out with plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique. The structural properties of the synthesized samples were determined by XRD, Raman, SEM and FIB-SEM, and the optical properties were determined by spectroscopic ellipsometry. As a result of the optimization studies, the layer thicknesses of high purity CZTS thin films on SLG/Mo and SLG/Mo/Graphene substrates were adjusted to be Sn: 180, Cu: 135 and ZnS: 220 nm. Sulphidation conditions were determined by XRD and Raman measurements, which could be obtained under sulphidation temperature 550 °C, sulphidation time 60 minutes and 250mTorr Ar gas flow. It was determined that the Gfn coating could not improve the CZTS crystal event by about 16% but could not prevent MoS_x formation. It has been understood that the reason why MoS_x phase is more dominant is that the pyramidal Mo surface morphology is suitable for the formation of multilayered and defective graphite structure instead of Gfn, and the free C atoms in this structure act as reducing agents for the S atoms and support the formation of MoS_x.

Keywords: CZTS, Interlayer, Graphen, PV, Thin film.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca bana en büyük desteği veren, her konuda yanımda olan, değerli bilgilerini benimle paylaşmaktan asla çekinmeyen tez danışman hocam Prof. Dr. Abdullah CEYLAN'a en büyük teşekkürü borç bilirim.

Karşılaştığım her problemde tecrübeleri ile bana yol gösteren, bir bilim insanının zorluklarla nasıl mücadele etmesi gerektiğini yaşantısı ile bize örnek olarak gösteren çok değerli hocam Prof. Dr. Şadan ÖZCAN'a

SNTG içerisinde bizi hep ailesi gözetten ve kollayan, her sıkıntımızda yanımızda olduğunu hissettiren değerli hocalarım Dr. Burak KAYNAR ve Dr. Telem ŞİMŞEK'e

Tez yazım aşamasında bana her türlü desteği sağlayan değerli hocam Dr. Neslihan AKÇAY'a

Birlikte harika zamanlar geçirdiğim bana bu aileyi tanıtan İbrahim YAVUZ'a, SNTG ailesi içerisinde tanıştığım ve çalışma ortamımızı neşelendiren Mustafa RIZALAR, Tuğra KILIÇ, Eren Tarık ÖZCAN ve Kübra ÇELEN'e, lisans hayatım boyunca yanımda olan ve benimle bütün bu yolları birlikte yürüten Oğul Deha KESİK ve Altuğ İLBAY'a

Maddi manevi desteklerimi esirgemeyen sevgili Aileme,

Bana tez yazım aşamasında her konuda desteği esirgemeyen değerli arkadaşım Aysima Merve AKKURT'a

Çalışmaya değer veren ve 1001-BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA PROJELERİNİ DESTEKLEME PROGRAMI ,117F177 nolu proje kapsamında çalışma bursu desteği veren TUBİTAK'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
TABLolar DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Güneş Işığının Özellikleri.....	5
2.2. Güneş Enerjisini Elektrik Enerjisine Dönüştürme Yöntemleri.....	5
2.3. Fotovoltaik Etki	6
2.4. Soğurucu Katman	7
2.5. CZTS Soğurucu Katman.....	7
2.6. Grafen.....	10
2.7. CZTS Soğurucu Katman Üretim Teknikleri.....	11
2.8. Isıl İşlem İle Buharlaştırma Yöntemi	11
2.9. Sputter Yöntemi.....	12
2.10. Yüksek Vakumda Sülfürleme Yöntemi.....	13
2.11. Karakterizasyon Teknikleri.....	14
2.11.1. Yapısal Karakterizasyon	15
2.11.2. Elektriksel Karakterizasyon	19
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	20
3.1. Sistem Adaptasyonları ve Optimizasyon Çalışmaları	21
3.2. Mo Arka Kontak ve Mo/Gfn Tabaka Üzerine CZTS Sentezi	34
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	65
5. YORUM.....	68

6. KAYNAKLAR.....	69
EK 6 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu Hata! Yer işareti tanımlanmamış.	
ÖZGEÇMİŞ.....	78

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil- 1 :Elektromanyetik spektrum [30].	5
Şekil- 2: Merkezi odaklamalı güneş tarlası [32].	6
Şekil- 3: p-n eklem şematiği ve çalışma mekanizması [33].	7
Şekil- 4:CZTS,Se yapısına ait kristal örgü desenleri [40].	8
Şekil- 5: CZTS faz diyagramı [1].	10
Şekil- 6: Isıl buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi.	12
Şekil- 7: Sputter kaplama yönteminin şematik gösterimi [55].	13
Şekil- 8: Yüksek vakumda sülfürleme cihazının şematik gösterimi.	14
Şekil- 9: Bir kristalde X-ışını kırınımı.	16
Şekil- 10: Elektron mikroskopunun çalışma şematiği [71].	17
Şekil- 11: FIB yöntemi ile oyulmuş bir malzemenin görüntüsü [72].	17
Şekil- 12: Moleküllere ait enerji düzeyleri ve saçılmaları [75].	19
Şekil- 13: Dört nokta direnç ölçümü sisteminin şematik gösterimi [76].	19
Şekil- 14: Tez kapsamında yapılan işlerin zaman çizelgesi.	21
Şekil- 15: a) Alümina kaplı W pota bağlanmış buharlaştırma kaynağı b) Sn buharlaştırma sırasında potanın görüntüsü c) Güç giriş portu d) Sn, Cu, ZnS kaynakların sistemdeki yerleşimi e) 6.5 kW-AC-DC güç kaynağı.	22
Şekil- 16: Vakumda buharlaştırma ve r.f. Sputter yöntemi ile büyütülmek istenen öncül filmin ve vakumda sülfürleme sistemleri ile sülfür difüzyonu sağlanarak sentezlenmek istenen CZTS filmin şematik gösterimi.	24
Şekil- 17: Soldaki resim: Klasik sülfürleme için kurulan sistem. Sağdaki resim: a) öncül filmler b) seramik kayık içerisinde S tozu.	25
Şekil- 18: CZTS Faz diyagramı [62].	26
Şekil- 19: SLG/Sn/Cu/ZnS öncül filmin katman kalınlıkları ve sırasını veren şematik gösterimi.	26
Şekil- 20: SLG/Sn:150nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğin 500 °C'de farklı sürelerde sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin XRD desenleri.	27
Şekil- 21: SLG/Sn:150nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğin 500 °C'de 1g S ve 60 dakika, 2g s ve 120 dakika sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin XRD desenleri.	28
Şekil- 22: SLG/Sn:150nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğin sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin XRD desenleri.	29
Şekil- 23: SLG/Sn:150nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğinin 500, 525 ve 550 °C 'de 1g S ile 1 saat sülfürlenmesi ile sentezlenen CZTS filmlerin Raman spektrumları.	30
Şekil- 24: SLG/Sn/Cu/ZnS öncül filmin katman kalınlıkları ve sırasını veren şematik gösterimi.	30
Şekil- 25: SLG/Sn:150nm/Cu:100nm/ZnS:220nm öncül örneğin 525 °C'de sülfürlenmesi sonucu sentezlenen örneğin XRD deseni.	31

Şekil- 26: SLG/Sn:150 nm/Cu:100 nm/ZnS:220 nm öncül örneğin 525 °C’de sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmin Raman Spektrumu.	32
Şekil- 27: SLG/Sn:150nm/Cu:100nm/ZnS:220nm öncül örneğin 525 °C’de sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları.	33
Şekil- 28: SLG/Sn:150nm/Cu:100nm/ZnS:220nm öncül örneğin 525 °C’de sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmin elementel haritalanması.	34
Şekil- 29: Mo kaplı alttaşların XRD deseni.	36
Şekil- 30: a) 100k b) 220k büyütmede çekilmiş Mo kaplı alttaşların yüzey görüntüleri.	36
Şekil- 31: SLG/Mo/Sn/Cu/ZnS öncül filmin katman kalınlıkları ve sırasını veren şematik gösterimi.	37
Şekil- 32: SLG/Mo/Sn:150nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğin sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin XRD desenleri.	38
Şekil- 33: SLG/Mo/Sn:150nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğin sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin Raman spektrumları.	38
Şekil- 34: SLG/Mo/Sn:150nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğin 525 °C’de sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları.	39
Şekil- 35: SLG/Mo/Sn/Cu/ZnS öncül filmin katman kalınlıkları ve sırasını veren şematik gösterimi.	40
Şekil- 36: SLG/Mo/Sn:180nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğinin farklı sıcaklıklarda sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin XRD deseni.	41
Şekil- 37: SLG/Mo/Sn:180nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğinin farklı sıcaklıklarda sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin Raman spektrumları.	42
Şekil- 38: SLG/Mo/Sn:180nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğinin a) 525 b) 550 °C’de sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin farklı büyütme değerlerindeki yüzey fotoğrafları.	42
Şekil- 39: SLG/Mo/Sn:180nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğinin 525 ve 550 °C’de sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin EDS analizleri.	43
Şekil- 40: SLG/Mo/Sn:180nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğinin farklı sıcaklıklarda sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin XRD deseni.	43
Şekil- 41: SLG/Mo/Sn:180nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğinin farklı sıcaklıklarda sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin Raman spektrumları.	44
Şekil- 42: Şekil-43, a’da görülen CZTS örneğinin alttaşlar fotoğrafları. Yuvarlak içerisine alınmış bölge Raman spektrumunda CuS fazının görüldüğü bölgeyi göstermektedir.	45
Şekil- 43: a) Raman spektrumunda CuS fazının görüldüğü b) Raman spektrumlarında tek faz CZTS görülen, 550 °C’de sentezlenmiş CZTS filmlerin resimleri.	45
Şekil- 44: SLG/Mo/CZTS olduğu bilinen örneğin 14.7k büyütmedeki yüzey fotoğrafı.	46
Şekil- 45: a) SLG/Mo/Sn/Cu/ZnS ve b) SLG/Mo/CZTS örneklerinin FIB ile alınan kesit görüntüsü.	47
Şekil- 46:SLG/Mo üzerine kaplanmış A) Sn B) Sn/Cu C) Sn/Cu/ZnS katmanların yüzey fotoğrafları.	48
Şekil- 47: SLG/Mo/Cu örneğinin farklı büyütmelerde çekilmiş yüzey fotoğrafları.	48
Şekil- 48: SLG/Mo/Cu/Sn/ZnS öncül filmin katman kalınlıkları ve sırasını veren şematik gösterimi.	49
Şekil- 49: SLG/Mo/Cu:135nm/Sn:180nm/ZnS:220nm öncül örneğinin farklı sıcaklıklarda sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin XRD deseni.	50

Şekil- 50: SLG/Mo/Cu/Sn/ZnS öncül filmlerinin ve sülfürme sonrası sentezlenen yapının FIB ile alınmış kesit görüntüsü.....	51
Şekil- 51: SLG/Mo/Cu/Sn/ZnS öncül filmlerinin ve sülfürme sonrası sentezlenen yapının SIMS analizi.	52
Şekil- 52: Grafen kaplama için kullanılan PECVD sisteminin fotoğrafı.....	53
Şekil- 53: 180 dakika (3 saat) ve 300 (5 saat) dakika grafen kaplanan Mo örneklerine ait XRD desenleri.	54
Şekil- 54: 3 saat grafen kaplanmış Mo filmin Raman spektrumu.	55
Şekil- 55: 5 saat grafen kaplanmış Mo filmin Raman spektrumu.	56
Şekil- 56: SLG/Mo/Gfn/Cu/Sn/ZnS öncül filmin şematik gösterimi.	56
Şekil- 57: SLG/Mo/Gfn/Cu:135nm/Sn:180nm/ZnS:220nm öncül örneğinin sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin ve SLG/Mo/Gfn yapısının XRD deseni. (Mavi desen 3 saat, pembe desen 5 saat C kaplanmış örnektir.).....	57
Şekil- 58: Mo üzerine 3 saat kaplanmış grafen tabaka üzerine sentezlenmiş CZTS örneklerin farklı noktalarından elde edilmiş Raman spektrumları.	58
Şekil- 59: Mo üzerine 5 saat kaplanmış grafen tabaka üzerine sentezlenmiş CZTS örneklerin farklı noktalarından elde edilmiş Raman spektrumları.	58
Şekil- 60: SLG/Mo/Gfn(3saat)/Cu/Sn/ZnS öncül filmlerinin ve sülfürleme sonrası sentezlenen yapının FIB ile alınmış kesit görüntüsü.	59
Şekil- 61: SLG/Mo/Gfn(5saat)/Cu/Sn/ZnS öncül filmlerinin ve sülfürleme sonrası sentezlenen yapının FIB ile alınmış kesit görüntüsü.	59
Şekil- 62: SLG/Mo/Gfn(3saat)/Cu/Sn/ZnS öncül filmlerinin ve sülfürleme sonrası sentezlenen yapının SIMS analizleri.....	60
Şekil- 63: SLG/Mo/Gfn(5saat)/Cu/Sn/ZnS öncül filmlerinin ve sülfürleme sonrası sentezlenen yapının SIMS analizleri.....	61
Şekil- 64: MoS _x yapısının analizi için CZTS ve Mo/Gfn tabakayı birbirinden ayırmak için kullanılan yöntemin şematik gösterimi.....	62
Şekil- 65: Mo ile CZTS yapısının ayrılması.....	62
Şekil- 66: CZTS-3h ve CZTS-5h örneklerine ait polimer yapıştırıcı yardımı ile cam yüzeyine yapıştırılmış filmlerin Raman spektrumları.	63
Şekil- 67: CZTS, CZTS-3h ve CZTS-5h örneklerine ait Mo yüzeylerin Raman spektrumları.....	64
Şekil- 68: a) SLG/Mo/Sn/Cu/ZnS, b) SLG/Mo/Grfn-5/Cu/Sn/ZnS öncül örneklerin ve a örneğinin sülfürlenmesi sonucu elde sentezlenen c) SLG/Mo/CZTS, b örneğinin sülfürlenmesi sonucu sentezlenen d) SLG/Mo/Grfn-5/CZTS örneğinin kesit görüntüleri.	65
Şekil- 69: a)SLG/Mo/Cu, b)SLG/Mo/Cu/Sn, c)SLG/Mo/Cu/Sn/ZnS, d)SLG/Mo/Sn, e)SLG/Mo/Sn/Cu ve f)SLG/Mo/Sn/Cu/ZnS filmlerin yüzey görüntüleri.....	66
Şekil- 70: CZTS ve CZTS-5h örneklerinin XRD desenleri.....	67

TABLolar DİZİNİ

Tablo- 1: Cu, ZnS ve Sn katmanların kalınlık hesabında kullanılacak bilgiler. (N: avagadro sayısı: 1mol malzemede bulunan atom sayısı, M: 1mol atomun kütlesi, ρ : öz kütle belli bir hacimde bulunan kütle.)	23
Tablo- 2: Sn/Cu/ZnS öncül filmlerinin kaplama parametreleri.....	23
Tablo- 3: Mo film kaplama parametreleri.	35
Tablo- 4: Cu/Sn/ZnS öncül filmlerinin kaplama parametreleri.....	49
Tablo- 5: Grafen kaplama parametreleri.....	53

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	Santigrat derece
“	İnç
T_s	Sülfürleme sıcaklığı
ts	Sülfürleme süresi
~	Yaklaşık
Ω	Ohm

Kısaltmalar

FV	Fotovoltaik
CZTS	Cu_2ZnSnS_4
CIGSe	$Cu(In,Ga)Se_2$
GaAs	Galyum Arsenik
CdTe	Cadmiyum Tellür
AC	Alternatif akım
DC	Direk akım
Cu	Bakır
Zn	Çinko
Sn	Kalay
S	Sülfür
C	Karbon
CO	Karbon Monoksit
Gfn	Grafen
Si	Silisyum
Cus	Bakır Sülfür
Sns	Kalay Sülfür
ZnS	Çinko Sülfür
MoS _x	Molibden Sülfür

In	İndiyum
Ga	Galyum
Te	Tellür
Cd	Kadmiyum
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
W	Watt
SQ	Shockley-Queisser
XRD	X-ışını Kırınım Metresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
FIB	Odaklanmış İyon Işını
SIMS	İkincil İyon Kütle Spektroskopisi
UEA	Ulusal Enerji Ajansı

1. GİRİŞ

İnsanlık kültürünün tarihine bakıldığında enerji arayışının varoluştan bu yana geldiği görülmektedir. Ateşin bulunması ile ısınmada ve yemek pişirme gibi birçok enerji ihtiyacı karşılamada odunun yanma tepkimesiyle edilen enerji ısı kaynağı olarak kullanıldı. Daha sonra modern çağlarda James Watt'ın buharlı motorları sanayileşmede kömür gibi fosil yakıtların, doğal enerjilerin, kullanılabilir enerjilere dönüştürülmesinde önemli rol oynadı. Var olan enerjiyi kullanılabilir enerjiye dönüştürme yeteneği insanoğlunun hem ekonomik hem bilimsel olarak zenginleşmesine ve daha lüks hayat sürmesine yardımcı oldu. Enerji günümüzde insanlığın ulaşımından aydınlanmasına, iletişiminden beslenmesine ve ısınmasına kadar birçok temel ihtiyacında gerekli duruma geldi. Bu dönüşümde kullanılan fosil yakıtlar günümüz dünyasında da hala birincil enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Fakat fosil yakıtların tükenme eğilimi gün geçtikçe artmaktadır. Bu kaynakların azalması dünyada büyük bir enerji problemi yaratırken aynı zamanda bu kaynakların kullanılabilir enerjiye dönüştürülmesi sırasında açığa çıkan CO gazı çevre kirlilikleri ve küresel ısınmayı da tetiklemektedir. Bununla beraber insanlığın enerji kaynaklarına ulaşma isteği fosil yakıt rezervleri bakımından zengin olan bölgelerde savaş ve terör olaylarını artırmaktadır. Bu bölgelerde artan savaş ve terör olayları ise eğitim düzeyinde düşüş, demokratik düzensizlik, hastalıklarda artış ve yoksulluk gibi birçok sorunu da beraberinde getirmektedir. Tüm bu problemlere çözüm amacı ile bilim insanları yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarına yönelmektedir.

Ulusal Enerji Ajansı (UEA) verilerine göre kömür talebi Covid-19 döneminde alınan önlemlerle birlikte 2. Dünya savaşından bu yana %4 azalma ile en büyük düşüşü yaşadı [8]. Fakat 2021'de, ekonominin toparlanması ile birlikte 2020'deki kömür talebindeki düşüşü tersine çevirmesi ve %4,5'lik bir artışla kömür talebini 2019'daki kömür talebinin üzerine çıkması beklendik bir durumdur [8]. Aynı şekilde ham petrol içinde artan doğal gaz ve kömür kıtlığı sebebi ile petrol fiyatları birkaç yılın en yüksek seviyelerini ölçeklendirildiği görülmektedir. Covid-19 döneminde getirilen ulaşım kısıtlamalarının sonrasında düşen vaka sayıları ile tekrar hareketlilik kazandı. Bu dönemde yaşanan ekonomik gerileme yüzünden üretim faaliyetlerinin artırılmak istenmesi enerji talebindeki artışı tetikledi. Bu durum Brent ham petrol vadeli işlemlerini 10\$/varilden fazla artarak 83\$/varil üzerine çıkardı [8]. Tüm bunlara ek olarak pandemi döneminde enerji verimliliğine yapılan yatırımların da 2010'dan beri en düşük oranlarda seyrettiği

görüldü [9]. UEA'nın enerji verimliliği raporunda, pandeminin tetiklediği ekonomik krizin ortasında enerji verimli binalara, ekipmana ve araçlara yapılan yatırımlardaki düşüş, hali hazırda hayal kırıklığı yaratan yatırım oranlarını daha da kötüleştiğinin tespit edildiği belirtilmektedir. [10] Tüm bu araştırmaların ortak görüşü olarak yenilebilir enerji kaynaklarının kullanılmasında artış sağlamak ve bu teknolojilerin geliştirilmesi ortak bir görüş olarak bildirilmektedir. UEA'nın yenilebilir elektrikliği konu alan bu seneki raporunda, 2026 yılına kadar, küresel yenilenebilir elektrik kapasitesinin 2020 seviyelerinden %60'ın üzerinde bir artışla 4 800 GW'nun üzerine çıkması bekleniyor. Bu kapasite, fosil yakıtlar ve nükleer enerjinin birleşik mevcut toplam küresel güç kapasitesine eş değerdir. Yenilenebilir enerjinin, 2026 yılına kadar küresel güç kapasitesindeki artışın neredeyse %95'ini oluşturacağı ve fotovoltaik (FV) hücrelerin tek başına yarısından fazlasını sağlayacağı düşünülmektedir. 2021 ila 2026 döneminde eklenen yenilenebilir kapasite miktarının 2015 ila 2020 arasındakinden %50 daha yüksek olması beklenmektedir. Bu durum, yenilebilir enerji destekçisi hükümetlerin politikalarından gelen daha güçlü destek ve COP26 İklim Değişikliği Konferansı öncesinde ve sırasında açıklanan daha iddialı temiz enerji hedeflerinden kaynaklanmaktadır [11].

Güneş enerjisi, dünyanın her yerinde ulaşılabilir olması, temiz ve sürdürülebilir olması gibi özellikleri nedeniyle, yenilenebilir enerji kaynakları arasında öne çıkmaktadır. Dünya üzerine düşen güneş enerjisi yaklaşık 36×10^{17} kWh'dir, mevcut dünya tüketimi ise (elektrik ve diğer enerji formlar) yıllık yaklaşık $0,5 \times 10^{14}$ kWh'dir [12]. Güneşten dünyaya gelen bu enerjinin bir kısmını elektrik gibi kullanılabilir bir enerji kaynağına çevirmek için FV hücreler icat edilmiştir. Günümüzde FV hücre pazarının %90'ını Si tabanlı FV hücreler oluştururken geri kalan %10'luk dilimini ince film FV hücreler oluşturmaktadır. İlk Si tabanlı güneş hücresi, 1954 yılında, Bell laboratuvarında, Darly M. Chapin ve ark. tarafından üretildi ve bu hücreden %4 verim değeri elde edildi. Daha sonra aynı ekip tarafından verim değeri %6 mertebelerine çıkarıldı. Günümüzde Si-tabanlı güneş hücrelerinden elde edilen maksimum verim değeri, %26 mertebelerine kadar yükselmiştir [13],[14],[19]. Si tabanlı güneş hücrelerinin en büyük dezavantajı maliyetinin fazla olması, kalınlığına bağlı olarak düşük optik soğurma katsayısı ($<10^4 \text{ cm}^{-1}$) ve bu yüzden fazla malzeme kullanımının olmasıdır [15]. Bu nedenle bilim insanları ince film güneş hücrelerinin kullanılması ile daha az malzeme kullanarak daha fazla enerji üretmeye ve verim değeri arttırılmaya çalışmaktadır.

Günümüzde ticarileşmiş durumda bulunan ince film güneş hücrelerine bakıldığında, CdTe, Cu(In,Ga)Se₂ (CIGSe) ve amorf Si tabanlı güneş hücrelerinde elde edilen maksimum verim değerlerinin %20'nin üzerinde olduğu görülmektedir [16],[17],[18]. CIGS güneş hücresi ile laboratuvar ortamında dünya rekoru %29,1 verim değerine çıkarıldı [19]. Fakat CIGS ve CdTe'nin yapısında bulunan In (İndiyum), Ga (Galyum) ve Te (Tellür) yer kabuğunda az bulunan ve Cd (Kadmiyum) ise toksik elementlerdendir. Bu nedenle bu hücrelerin üretim maliyeti 2011 yılında yapılan bir araştırmaya göre, watt başına yaklaşık 1 ABD dolarıdır [20]. Günümüzde %18 verim ile çalışan CIGS tabanlı FV panellerin maliyetleri yaklaşık 0.35 ABD dolarına kadar düşürüldüğü rapor edilmiştir [21]. CZTS dörtlü bileşik yarıiletkeni, uygun optik soğurma katsayısı ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$), ideal yasak enerji bant aralığı (1.5 eV), yer kabuğunda bol bulunan ve toksik olmayan elementlerden oluşması nedeniyle, son zamanlarda, CIGS soğurucu tabakalara bir alternatif olarak göz önünde bulundurulmuş yapılarıdır. [20],[21]. CZTS tabanlı ince film güneş hücrelerinin üretim maliyeti, 2011 yılında 0.5 ABD doları olarak raporlanırken [20] günümüzde bu değer yaklaşık 0.40 ABD dolarına indirildiği görülmektedir [20]. CZTS'nin tüm bu özelliklerine ek olarak, CIGS araştırmalarında elde edilen temel bilgiler, CZTS'nin kristal yapısı ve elektronik özellikleri bakımından CIGS'e benzer olması, CZTS tabanlı ince film güneş hücreleri için öğrenme sürecini oldukça kısaltmıştır. CIGS yapısına benzerliği açısından CZTS tabanlı güneş hücrelerinin maliyetinin de Ar-Ge yatırımları ile çok daha düşük maliyetlere geleceği öngörülmektedir [21]. Saf sülfürlü yapıya sahip CZTS filmlerin verim değeri %10 civarında iken S ve Se'yi birlikte içeren hibrit yapı ise %12 mertebelerinde en yüksek verim değeri olarak raporlanmıştır. [4],[22] olmasına rağmen bu değer Shockley-Queisser (SQ) limiti olarak bilinen %31'in altındadır [23]. Son yıllarda, CZTS ve CZTSSe tabanlı ince film güneş hücreleri üzerine yoğun çalışmalar yapıyor olsa da, verim değerlerinin teorik limit değerinin çok altında kaldığı ve CZTS'nin benzeri olan CIGS tabanlı güneş hücreleri ile arasında hala büyük bir performans farkı olduğu görülmektedir. Bunun büyük ölçüde, CZTS tabanlı hücrelerin, daha büyük açık devre voltajı açığına sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [98]. Bu sorunun kaynağı, araştırmacılar arasında hala bir tartışma konusu olsa da, yapıda bulunan derin kusurların, soğurucu katmanın kompozisyonunun, bant aralığı dalgalanmalarının ve yan fazların büyük VOC açığına sebep olduğu düşünülmektedir [6],[7]. CZTS oluşumu için gerekli basınç ve sıcaklık aralığı oluşturulmadığı durumlarda birçok yan faz (SnS, ZnS, CuS, CTS vb.) oluşumu

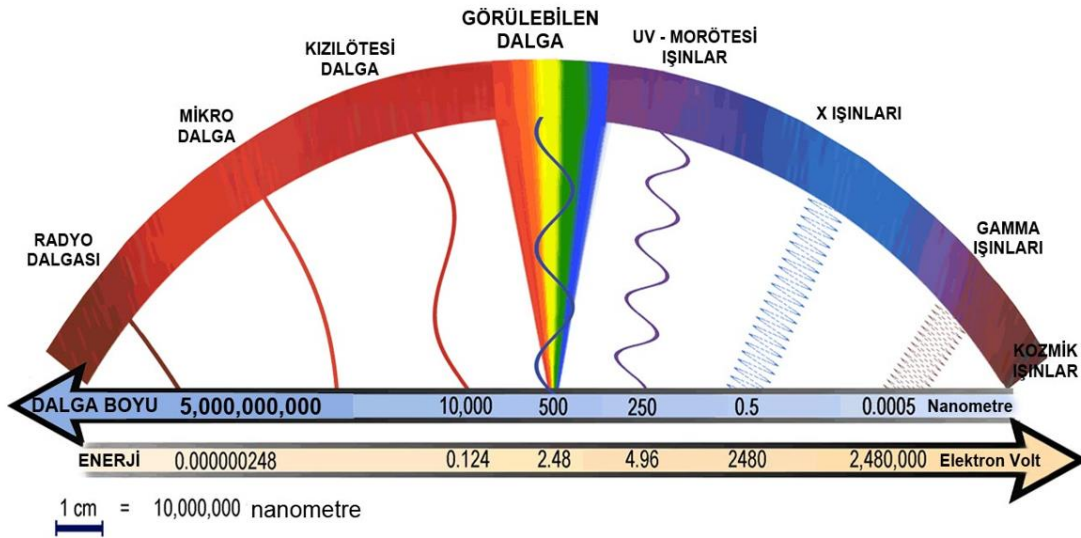
ortaya çıkmaktadır. Bu yan fazlara ek olarak Mo ile CZTS katman arasında yüksek sıcaklıklarda sülfürleme işlemi tabii tutulmasından ötürü MoS_x fazı oluşmaktadır. Bu yan fazlar seri direnç oluşturarak verim değerini düşürmektedir [1]. MoS_x ara faz oluşumunu engellemek için ara katman olarak Fangyang Liu ve arkadaşları TiB_2 ara katman kullanmışlardır. TiB_2 ara katmanı MoS_x fazını engellerken CZTS soğurucu katmanın kristal yapısını bozmuştur [24]. Bir başka çalışmada ise Xiaolei Liu ve arkadaşları ZnO ara katman kullanarak seri direnci azalttılar. Daha önce %1,13 verim değeri olan güneş hücrelerini %4 mertebelerine çıkarmayı başarmışlardır [25],[26].

Bu çalışmada, SLG/Mo/Gfn üzerine en az yan faz ile CZTS sentezlemek ve arka kontak Mo ile CZTS arasında istenmeyen MoS_x fazının oluşumunu engelleyerek CZTS soğurucu tabakasının verim değerini arttırmak amaçlanmıştır. Bu sebeple SLG/Mo üzerine PECVD yöntemi ile çok katmanlı Gfn kaplanmıştır. Gfn sahip olduğu fiziksel özellikler bakımından güneş hücrelerinde kullanılabilir malzemelerden biridir. Ayrıca bu malzemenin daha önce oksijen bariyeri olarak kullanılması sebebi ile oksijenden daha büyük olan sülfür atomlarına da bariyer olarak kullanılabilirliği düşünülmektedir [27]. Daha sonra SLG/Mo/Gfn üzerine sputter ve vakumda buharlaştırma işlemi ile öncül filmleri kaplanmış ve uygun sıcaklıklarda klasik sülfürleme yöntemi ile sülfürlenmiştir. SLG/Mo/Gfn/CZTS fazının en az yan faz ile oluşumu sağlanmış ve yan fazların oluşmasının temel nedenleri karakterize edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Güneş Işığının Özellikleri

Güneş ışığı elektromanyetik radyasyonun bir türüdür. Güneşten dünyaya gelen ışığın yüzde %97'si görünür ışık ve kızılötesi spektrumdan gelmektedir [28]. Şekil-1 'de gösterildiği üzere görünür ışık, spektrumda son derece dar bir bölümde yer almasına karşın güneşten yeryüzüne ulaşan elektromanyetik radyasyonun yaklaşık %44'ü kadardır. Elektromanyetik spektrum, belirli bir dalga boyuna ve frekansa sahip olan elektromanyetik radyasyon olarak tanımlanır [29]. Deniz seviyesinde her 1m²'ye ulaşabilen yaklaşık 1000 Watt'lık enerjinin 445 Watt'lık kısmını görünür ışık oluşturur. Sadece karaya düşen ışığın toplam enerjisi ise 3.6×10^4 TW 'dır [4].



Şekil- 1 :Elektromanyetik spektrum [30].

2.2. Güneş Enerjisini Elektrik Enerjisine Dönüştürme Yöntemleri

İnsanlar geçmişten bugüne güneş enerjisini su ısıtmak, yemek pişirmek, bina ısıtmaları ve aydınlatmaları gibi birçok alanda kullanmak için çeşitli cihazlar üretmişlerdir. Bunlara ek olarak Güneş enerjisi iki farklı şekilde elektrik enerjisine çevrilmektedir. Bu dönüşümlere in-direkt dönüşüm ve direkt dönüşüm adı verilir. İndirekt dönüşümde genellikle güneş ışığı belirli bölgelere odaklanarak ışığın ısıtma özelliği kullanılır ve buhar üretimi sağlanır. Bu kızgın buhar sistem içerisindeki tribünleri döndürerek elektrik enerjisine dönüştürülür. Şekil-2'ye bakıldığında güneş ışığının aynalar yardımı ile odaklanmasının sağlandığı bir indirekt dönüşüm uygulaması görülmektedir. Direkt

dönüşümde güneş ışığı fotovoltaik (FV) sistemler kullanılarak doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Verimlilik olarak en yüksek verim fotovoltaik sistemlerden elde edilmektedir [31].

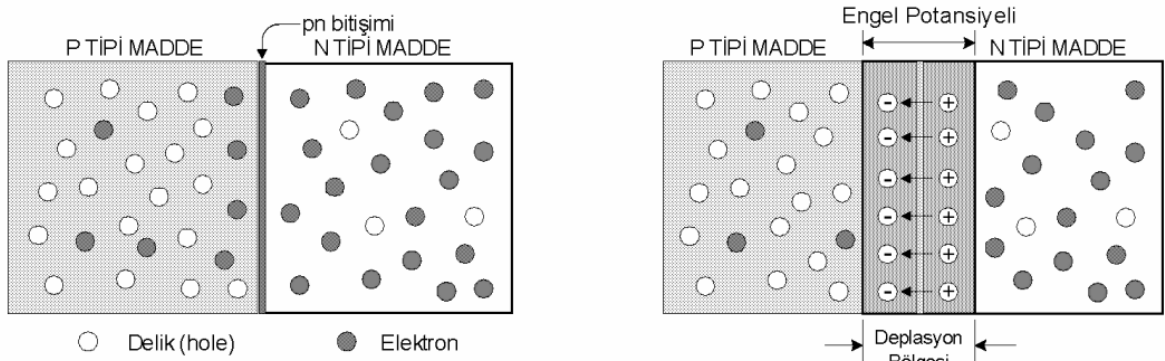


Şekil- 2: Merkezi odaklamalı güneş tarlası [32]

2.3. Fotovoltaik Etki

Fotovoltaik sistemler güneş ışınımını elektrik enerjisine dönüştüren fiziksel sistemlerdir. Basitçe bir FV hücresi Şekil-3'te görüldüğü gibi, yarıiletken üzerinde n-tipi ve p-tipi bölgeler oluşturularak tasarlanabilir. N-tipi ve p-tipi bölgelerin bir araya gelmesi ile ara bölgede p-n eklem oluşur. P-tipi bölgede hole (boşluk) yoğunluğu fazla iken n-tipi bölgede elektron yoğunluğu fazladır. p-n eklemde, p-tipi ve n-tipi bölgelerin ön yüzeyindeki çoğunlukta bulunan holler ve elektronlar birbirlerinin yüzeylerine geçerler. Bu sayede, pn eklemde, p-tipi ve n-tipi bölgelerin ön yüzeylerindeki ara geçiş bölgesinde, doğal bir elektrik alan oluşur. Bu yapı üzerine yasak bant aralığında veya daha büyük bir enerjiye sahip foton düşürülürse, düşen foton sayısı kadar elektron-boşluk çifti oluşur. P-n eklem bölgesinde oluşan doğal elektrik alan sayesinde elektronlar hızlı bir şekilde n-tipine doğru çekilirken, boşluklar p-tipine doğru çekilir. Özet olarak azınlık taşıyıcılar, çoğunluk taşıyıcı bölgeye geçerler. Bu sayede birbirlerinden ayrılmış elektron boşluk çiftleri oluşur ve bu elektron boşluk çifti doğrudan güneş ışığından elde edilen foto

akımın kaynağıdır. Bu yapı bir devre ile bağlandığı zaman elektron boşluk çifti devre üzerinde birleşerek elektrik akımını oluşturur [32].



Şekil- 3: p-n eklem şematığı ve çalışma mekanizması [33].

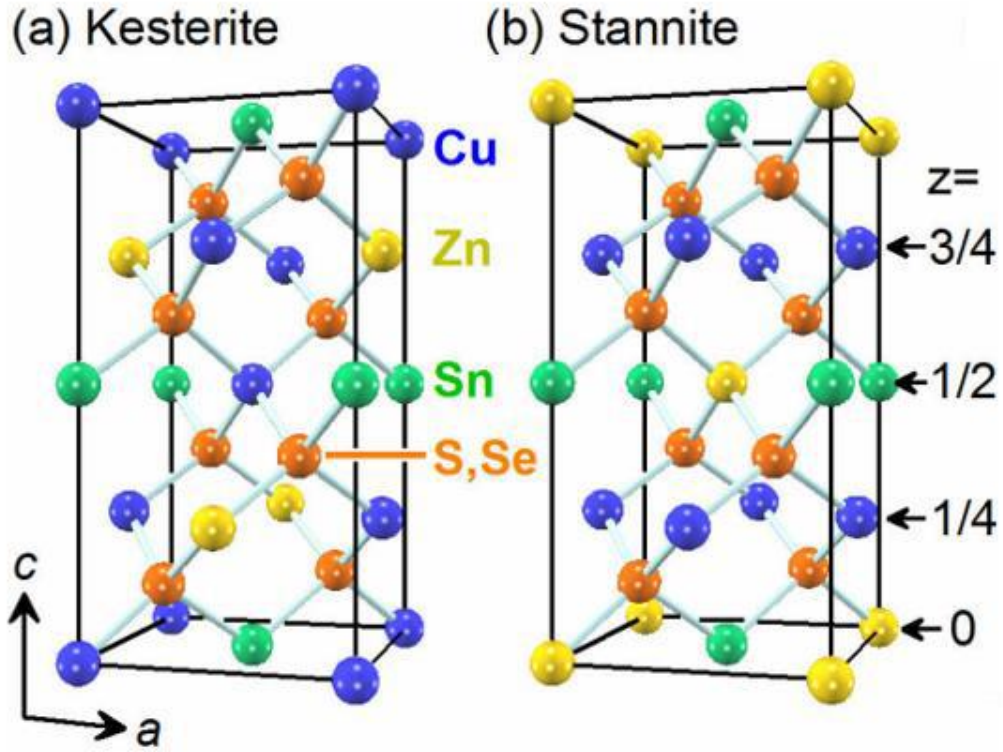
2.4. Soğurucu Katman

Soğurucu katman, ince film güneş hücresi mimarisinin en önemli parçasıdır. Soğurucu tabakadaki elektronlar, güneş hücresine ışık düştüğünde uyarılır. Uyarılmış elektronlar katı içerisinde serbestçe hareket etmeye başlar. Bağlantı oluşturan n-tipi tabakanın eklenmesiyle yapıda elektrik alan oluşur. Elektrik alan nedeniyle, serbest elektronlar akım üretmek için hareket eder. Bu nedenle, soğurucu katman, enerji dönüşüm sürecinin merkezinde yer alır. Verimli bir soğurucu katmanın yüksek bir soğurma katsayısına, düşük yeniden birleştirme oranlarına ve yüksek elektron boşluk hareketliliğine izin veren bir yapıya sahip olmalıdır. İnce film güneş hücresi çalışmalarında soğurucu katman olarak CdTe, CIGS, CZTS, CZTSSe ve SnS gibi çeşitli soğurucu tabaka malzemeleri araştırılmaktadır [34].

2.5. CZTS Soğurucu Katman

CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) dördü bileşiği I-II-IV-VI grup elementleri olan Cu, Zn, Sn ve S den oluşmaktadır. Doğada bol miktarda bulunan ve toksik etkisi görülmeyen bu elementlerin bilinen değerlere bakıldığında, yer kabuğunda yaklaşık olarak sırasıyla 50, 75, 2,2 ve 260 ppm olarak bulunduğu raporlanmıştır [35]. Bu değerler In (0.049 ppm) gibi nadir elementlerle kıyaslandığında bol miktarda buldukları aşıkardır [35] CZTS bileşiği Şekil-4’de görülen “kesterit” ve “stanit” olmak üzere iki kristal faza sahiptir [36]. Kesterit yapısında bulunan CZTS bileşiği kararlı yapısı, kalınlığa bağlı olarak yüksek soğurma katsayısı ($>10^4 \text{cm}^{-1}$) ve saf sülfür yapılı CZTS bileşiğinin yasak bant aralığı 1.5 eV, saf Se (Selenyum) yapılı CZTSe bileşiğinin yasak bant aralığı 1 eV civarındadır. Bu fiziksel

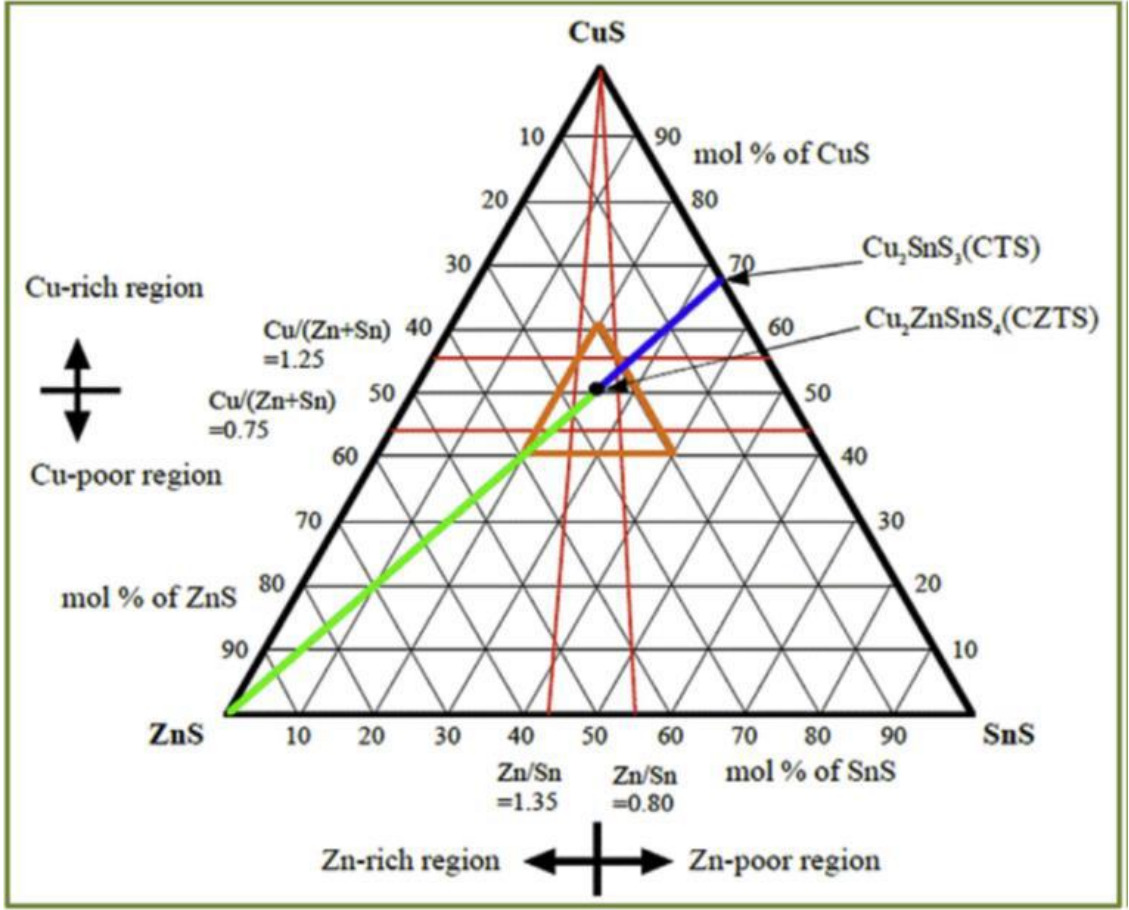
özellikleri ile CZTS,Se, FV uygulamaları için ideal yasak enerji bant aralığına sahip p-tipi yarı iletken özelliktedir. [37] CZTS bileşiğinin fotovoltaik etkisini ise 1988 yılında Nakazawa ve arkadaşları ilk olarak rapor etmişlerdir [36], [38]. Günümüzdeki rekor verim değeri ise %12,6'lık CZTSSe güneş hücresi IBM araştırmacıları hidrazin saf çözeltisi ile sentezlemişlerdir [4],[39].



Şekil- 4:CZTS,Se yapısına ait kristal örgü desenleri [40].

CZTS bileşiğinin en büyük dezavantajı ise çok elementli yapısına bağlı olarak sentez sırasında SnS, CuS, ZnS ve Cu_2SnS_3 gibi yan fazların açığa çıkması ve açık devre voltajının düşük olmasıdır. Düşük açık devre voltajı verimi düşüren büyük etkenlerden biri olarak son yıllarda üzerinde en çok çalışılan konudur [98],[6],[7]. Ayrıca açığa çıkan bu yan fazlar seri direnç oluşturarak verim değerini düşürmektedir [1]. Örnek yüzeyinde açığa çıkan ZnS'nin hücre çıkış akımını düşürdüğü ve CuS_x fazının açık devre potansiyel farkının azalttığı bilinmektedir [40],[41]. Yapıda bulunan Cu ve Zn gibi yüksek ergime noktasına sahip elementler yüzünden molekül büyümesinin sıcaklığı da yüksektir [42] Dudchak ve arkadaşlarının 2003 yılında yaptığı çalışmada gösterildiği gibi, bu bileşiğin deneysel olarak belirlenen Şekil-5'te verilmiş olan faz diyagramına bakıldığında

550-600 °C arasında kesterit faza ulaşabilmesi ancak stokiyometrik değişime izin veren küçük bir alanda mümkündür [43]. Olekseyuk ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptıkları çalışmalarda da bu değerler rapor edilmiştir [44]. Dörtlü bileşiğin oluşumundan önce düşük sıcaklıklarda CuS, SnS, ZnS gibi ikili bileşikler oluşur [45]. Daha sonra üçlü bileşik olan Cu₂SnS₃ bileşiği oluşmaya başlayarak ZnS ile tepkiyeme girer ve dörtlü CZTS bileşiğini oluşturur [46]. Washio ve arkadaşlarının raporlarında, 580 °C 'de bu reaksiyonun gerçekleştiği ve CZTS yapısına ulaştıkları gösterilir [47]. CZTS yapısının en verimli olduğu aralık ise Cu miktarı az, Zn miktarı fazla (Cu-poor Zn-rich) olan bileşiklerde görülmüştür [48],[49]. Güneş hücresi yapısı için gerekli olan Mo arka kontak ile CZTS film arasında ısıl işleme bağlı olarak ortaya çıkan MoS_x fazının da verim değerini etkilediği yapılan çalışmalarda görülmüştür [1],[5]. Bu fazın oraya çıkmasını engellemek için birçok çalışmada farklı ara katman uygulamaları, farklı üretim tekniklerinin geliştirilmesi ve mevcut üretim tekniklerinin iyileştirilmesi denenmektedir. Fangyang Liu ve arkadaşları, 2017 yılında, Al₂O₃ ara katman kullanarak daha önce %7,34 verim değeri ile çalışan güneş hücrelerini %8,56 verim değerine yükselterek MoS_x fazının oluşumunu azaltabilmişlerdir [49]. Literatürde MoS_x fazının oluşumun engellenmesi için TiN [50], C [51], ZnO[25],[26], Ag[52], TiB₂[23], Bi[53] gibi birçok ara katman denemesi görülmektedir. Fakat bu denemelerin çoğunda MoS_x fazının oluşumu büyük ölçüde engellense de ara katmanın CZTS yapısını bozduğu görüldüğü için istenilen seviyelerde verim artışı sağlanamamaktadır.



Şekil- 5: CZTS faz diyagramı [1].

2.6. Grafen

Grafen, altıgen bir petek örgüsü içinde düzenlenmiş iki boyutlu (2D) sp^2 bağlı bir karbon katmanıdır. [56], [57], [58], [59]. Grafen katmanları üst üste gelerek grafit yapısını oluşturur. Grafitteki bu grafen katmanlar birbirleri ile Van der Waals kuvvetleri aracılığıyla zayıf bir şekilde etkileşir. Özellikleri açısından grafen, yüksek bir Young modülüne, iyi termal ve elektrik iletkenliğe sahiptir [59], [60], [61]. Ek olarak, tek katmanlı bir grafen, sıfır enerji bant aralığına sahip yarıiletken bir malzemedir. Oda sıcaklığında $15000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ değerlerine ulaşan yüksek elektron mobilitesine sahip ve oldukça şeffaftır, %97,7 optik geçirgenlik sergiler. $\sim 2600 \text{ m}^2/\text{g}$ 'lik yüksek yüzey alanı ile grafen, yüzey kimyası için zengin bir platform sağlar. [62], [63], [64]. Grafenin özelliklerinin çoğu yapısal kusurlara ve katman sayısına bağlıdır [59], [65], [66]. Bu nedenle, grafenin uygulama alanlarının çoğunda, grafenin yapısını ve özelliklerini ayarlama sentez yolları ve koşulları önemlidir.

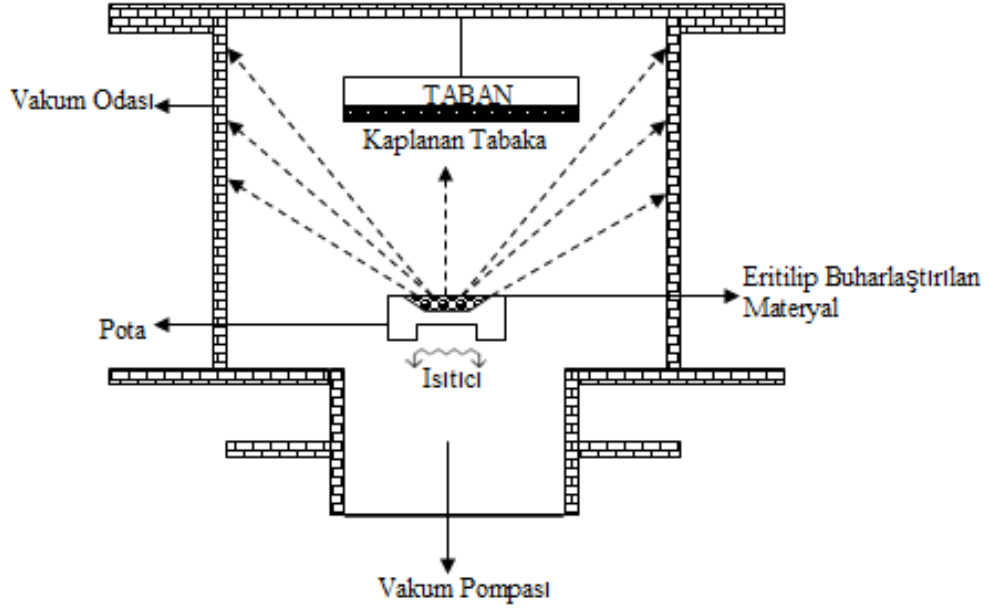
Grafen, fiziksel ve kimyasal özellikleri ile nanoelektronik, süper kapasitörler, yakıt hücreleri, piller, fotovoltaikler gibi birçok konuda araştırmacıların dikkatini üzerine topladı [67], [68]. Bu araştırma konularının yanı sıra Ankush A. Gokhale ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda, grafenin uygulandığı düşük iletkenlik özelliklerine sahip alttaşırlarda tabaka direncini düşürdüğü ve düşük oksijen geçirgenliği ile oksijen bariyeri olarak kullanabileceği raporlanmıştır [2].

2.7. CZTS Soğurucu Katman Üretim Teknikleri

Literatür incelemelerinde CZTS soğurucu tabakanın üretim teknikleri genellikle vakum gerektiren ve çözelti tabanlı teknikler olarak görülmektedir. Vakum gerektiren tekniklerde genellikle iki aşamalı bir üretim söz konusudur. İlk aşamada çok katmanlı öncül filmler sputter ve vakumda buharlaştırma gibi yöntemlerle kaplanarak daha sonra ısı işlem ile sülfürleme işlemine tabii tutulur. Vakum gerektiren tekniklerin avantajlarına bakıldığında seri üretime uygun olmaları ve daha iyi bir stokiyometri kontrolü sağladıkları bilinmektedir. Çözelti tabanlı üretim yöntemlerinde ise vakum ortamı yaratmak için harcanan yüksek maliyetin aksine sadece kullanılan kimyasalların maliyeti hesaba katıldığında oldukça ucuz bir yöntemdir. Buna rağmen kullanılan kimyasalların tehlikeli olması gibi önemli bir probleme sahiptir. Literatürdeki en yüksek verim IBM araştırmacılarının kullandığı yüksek saflıktaki hidrazin çözeltisi ile S ve Se atomlarının bir arada olduğu CZTS,Se yapısında görülmüştür.

2.8. Isıl İşlem İle Buharlaştırma Yöntemi

Malzemelerin kendine özgü kaynama, erime ve buharlaşma sıcaklıkları vardır. Bu sıcaklıklar her malzeme için ayırt edici özelliklerdir. Şekil-6'da şematığı verilen bu teknikte kaplama yapılmak istenen malzemenin sıcaklığı artırılarak buharlaştırılması sağlanır. Yüksek vakumda bu buharlaşma sıcaklığının daha düşük olacağı ve kaplama anında daha saf bir film oluşturacak olması en büyük avantajıdır. Bu yöntem ile buharlaştırılmış olan malzeme, soğuk alttaşırlar üzerine taşınır ve yoğunlaştırma işlemi gerçekleştirilerek kaplama sağlanır. Bu kaplama işlemi yüksek vakum veya asal gaz ortamında yapılabilir.

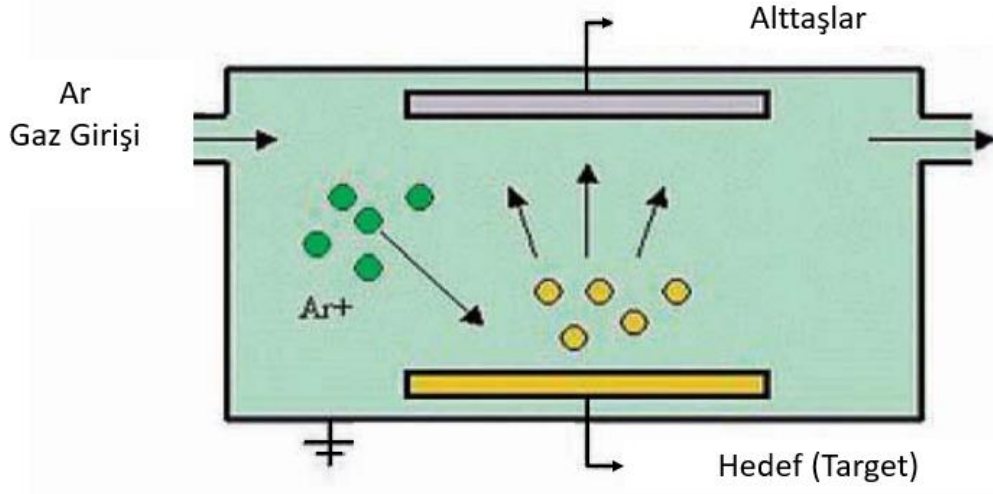


Şekil- 6: Isıl buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi.

2.9. Sputter Yöntemi

Sputter yöntemi, yüksek enerjili gaz iyonları tarafından bombardıman edilen hedef (target) malzemenin yüzeyinden atomların kopartılıp sıçraması ile altaş üzerine kaplama işlemidir. Bu kaplama işlemi ilk olarak Grove tarafından 1852 yılında DC (doğru akım) gaz parlama (glow discharge) tüpünde görüldü. Gaz plazması içinde tüpün katodundan iyonların koparılması ile katot malzemesi tüpün iç kısımlarını kapladı. O zamanlarda bu durum katodun bozulmasına neden olması sebebi ile istenilmeyen bir durumdur. Fakat bugün sputter birçok uygulamada yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Sputter ile yüzeylerin temizlenmesi, aşındırılması, ince film kaplama işlemleri yüksek kalitede yapılmaktadır [54]. Şekil-7’de görülen sputter yönteminin şematüğünde kullanılan soy gaz (Ar^+) iyonları, hedef malzeme yüzeyine çarparak, malzeme yüzeyinden atomların kopmasını ve kopma enerjisinin üzerinde olan enerjileri ile de atomların etrafa saçılmasına, sıçramasına yol açar. Saçılan bu atomlar, etraftaki yüzeyleri kaplamaya başlar.

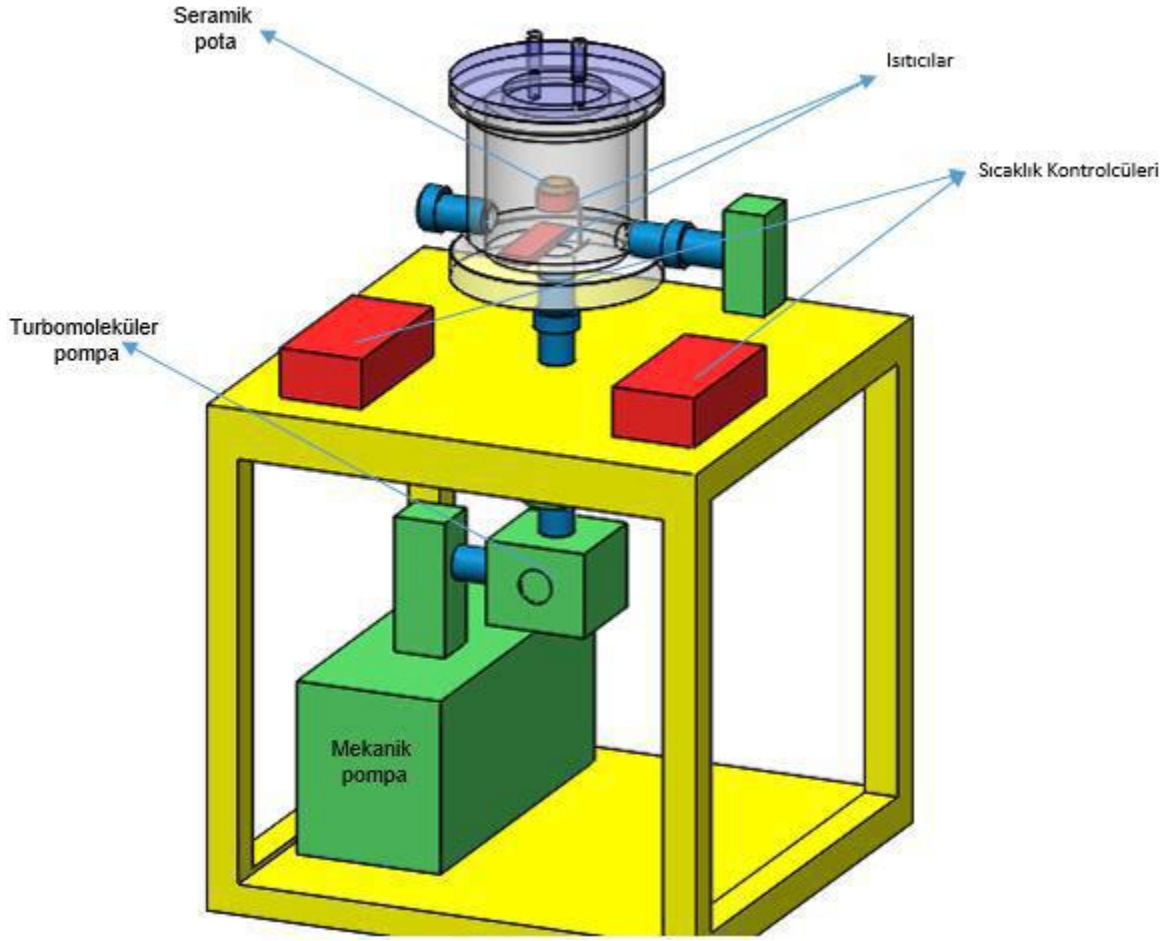
Sputter yöntemi farklı buhar basınçlarında ve buharlaşma hızlarına sahip alaşımları, bileşimleri başarıyla kaplamaktadır. Sputter yöntemi ile hedef malzemeden koparılan atomların alt malzemeye yapışması oldukça iyidir. Bu sebeple sputter ile elde edilen filmin kalitesi çok iyidir. Bu yöntemin dezavantajları ise yüksek maliyetler ve kısıtlı kaplama kalınlığı sayılabilir [55].



Şekil- 7: Sputter kaplama yönteminin şematik gösterimi [55].

2.10. Yüksek Vakumda Sülfürleme Yöntemi

Toz sülfürün buharlaşma sıcaklığına getirilerek ince film yüzeyine homojen diffüz ettirme yöntemidir. Vakumda sülfürleme yöntemi ile öncül filme S diffüz ettirmek, sistemin vakuma alınması ile safsızlıklardan kurtulmak ve düşük sıcaklıklarda film sentezi amaçlanmıştır. Şekil-8’de vakumda sülfürleme sisteminin SolidWorks çizim programıyla çizilen 3D görüntüsü yer almaktadır ve bu sistemin çalışma prensibi şu şekildedir: sülfürleme haznesinin iç basıncı, mekanik pompa ve turbo moleküler pompa yardımı ile 10^{-6} mTorr (yüksek vakum) mertebesinde bir basınca kadar düşebilir. Altaşlar, bir ısıtıcı ve bu ısıtıcıya akım süren bir kontrol cihazı (sıcaklık kontrolcüsü) tarafından belirli bir süreyle istenilen bir sıcaklıkta tutulmaktadır. Altaşları belirli bir sıcaklıkta tutmanın temel amacı filmi oluştururken S atomlarının yüzeyde kendine en uygun yeri bulmasını, difüzyon hızını artırmayı sağlamaktır. Seramik pota içine koyulan S miktarı yine bir başka kontrol cihazı ve ısıtıcı tarafından istenen sıcaklıkta tutulabilmektedir. Bu işlem ise Sülfürün tamamen buharlaşmasını kolaylaştırmayı amaçlamaktadır.



Şekil- 8: Yüksek vakumda sülfürleme cihazının şematik gösterimi.

2.11. Karakterizasyon Teknikleri

Tez kapsamında sentezlenen örneklerin karakterizasyon işlemi iki ana gruptan oluşmaktadır. Bu gruplar yapısal karakterizasyon ve elektriksel karakterizasyon olarak iki ana başlık altında incelendi.

SLG/Mo/Gfn/CZTS örneklerin yapısal özellikleri XRD, Raman, SEM ve SIMS analizi ile elde edildi. Her bir aşamada kullanılacak teknikleri özel olarak sıralarsak;

Mo arka kontak: XRD (kristal yapı), SEM (tanecikli yapının yüzey görüntüleri) ve I-V ölçümleri (tabaka direnci)

Grafen kaplama: Raman spektroskopisi (Grafen analizi için en temel teknik. D 1350cm^{-1} , G 1580cm^{-1} ve 2D 2690cm^{-1} bantlarının belirlenmesi ile Grafen yapısal kalitesinin belirlenmesi)

Çok katmanlı öncül filmlerin kaplanması: XRD (kristal yapı), SEM (yüzey morfolojisi)

Sülfürleme: Bu aşamadan sonra oluşturulacak SLG/Mo/Gfn/CZTS örnekler için; XRD (kristal yapısı), Raman (MoS_x, ZnS, Cu₂SnS₃ gibi ikincil fazların varlığının belirlenmesi), SEM (yüzey morfolojisi, EDS ile elementel konsantrasyon), SIMS (CZTS yüzeyinden SLG alttaşa doğru Cu, Zn, Sn, S ve Mo atomlarının konsantrasyonlarının değişimi, homojenitenin belirlenmesi).

2.11.1. Yapısal Karakterizasyon

Sentezlenen filmlerin yapısal karakterizasyonu için XRD ve Raman spektroskopisi kullanıldı. Yüzey morfolojisinin incelenmesi ve haritalandırma işlemi için SEM analizi kullanırken, SEM sistemine adapte edilen EDS dedektörü ile de yüzeyde bulunan atomların atomik oranları incelendi. Örneklerin kalınlığa bağlı atomik oranlardaki değişimi, homojenitesi incelemek için ise SIMS analizi kullanıldı. Filmlerin kesit görüntüleri FIB ile incelenerek film kalınlıklarının ölçümü yapıldı ve kesit boyunca oluşmuş yapısal kusurlar karakterize edildi.

2.11.1.1. X-Işımları Kırınım Sistemi (XRD)

Kristal yapı, malzeme içerisinde kendini tekrar eden bir deseni temel alan en küçük atomik yapıdır. Katıların kristal yapısı içerisinde bulunan atomların ya da moleküllerin katıya özgü geometrik düzen ile bir arada bulunması ile oluşur. Max Van Laue ilk defa kristal yapı içindeki atomların konumlarını ve dizilişlerini X-Işını kırınım deseni yardımı ile incelemiştir.

X-ışını cihazlarında, kırınıma uğrayan ışının kırınım açısını ve şiddetini ölçecek ışınım detektörleri bulunur. Bu detektörler yardımı ile kırınım açısı (2θ)'nın, kırınıma uğrayan ışının şiddetine göre değişimini görmemize izin verir. Sonuçta elde edilen kırınım deseni üzerindeki piklerin genişlikleri ve desenin zemin şiddeti bizlere malzemenin kristal yapısı ile ilgili bilgileri sunmaktadır. Bu kırınımlarda bulunan saçılma çizgilerinden, kristallerin büyüklüğü a 'yı çıkarmak aşağıdaki şu ifadeye göre mümkündür.

$$a = \lambda / D \cos \theta$$

Formül-1

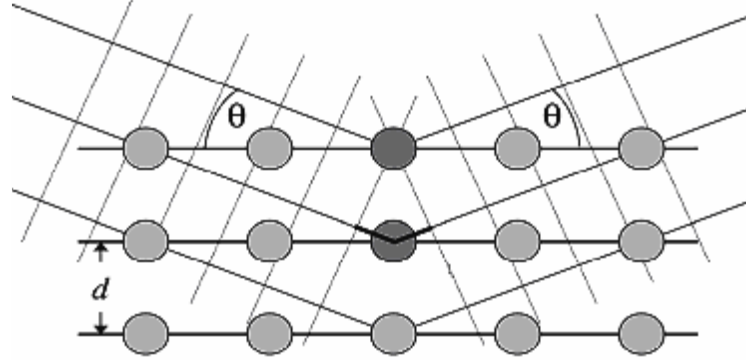
Burada D, maksimum şiddetin yarısındaki pik genişliği, λ X-ışınının dalga boyu, θ ise Bragg açısıdır. Bu formül ile, 5 ile 120 nm arasındaki kristal boyutları hesaplanabilir [47].

X-ışınları kristal yapıya geldiğinde, ışınlar yüzeyden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya gerçekleştirir ve yüzeydeki atomların oluşturduğu paralel kristal düzlemlerinden saçılırlar. Kristal yapıdaki bu saçılmalar kırınım deseni oluştururlar. X-

ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır ve Bragg kanunu karakterize eden formül, Formül-2’de verilmiştir [47].

$$n\lambda=2d\sin\theta$$

Formül-2

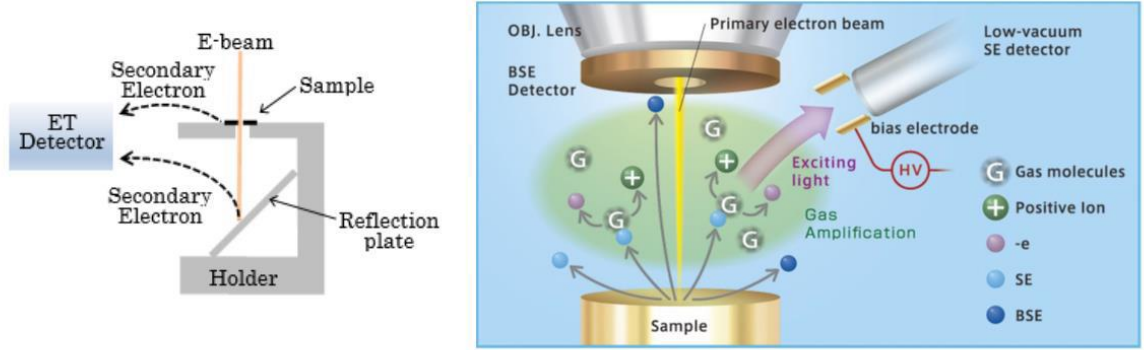


Şekil- 9: Bir kristalde X-ışını kırınımı.

2.11.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu metal, seramik, kompozit, polimer malzemeler ile kaplama ve ince filmlerin yüzey ve ara kesitlerinin karakterizasyonu için kullanılmaktadır. SEM cihazı ile toz numunelerin şekil ve parçacık boyutlarının belirlenmesi gerçekleştirilmektedir. SEM sistemine entegre EDS aparatı ile ayrıca malzemelerin ve kaplamaların elementel analizi de yapılmaktadır [70].

SEM 'de görüntü oluşturmak için en çok, elektron demeti tarafından uyarılan numune atomlarının yaydığı ikincil elektronlardan (SE) faydalanılır. Numunenin farklı bölgelerinden kopan ikincil elektronların sayısındaki değişim öncelikle demetin yüzeyle buluşma açısına, yani yüzeyin topografisine bağlıdır. İkincil elektronların yanında geri saçılan elektronlar (BSE), karakteristik X-ışınları, ışık (katot ışını) (CL), numune akımı ve aktarılan elektronlarla da numuneden çeşitli sinyaller elde edilerek amaca uygun topografi ve kompozisyon analizleri yapılır [71].

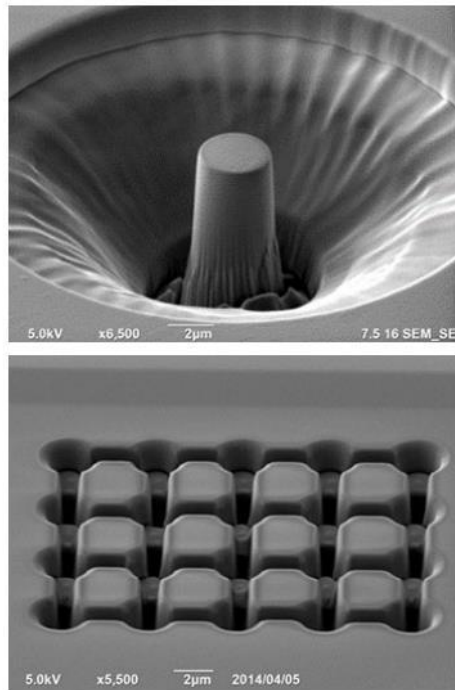


Şekil- 10: Elektron mikroskobunun çalışma şematığı [71].

2.11.1.3. Odaklanmış İyon Işını (FIB)

Odaklanmış İyon Işını, numuneyi taramak için "odaklanmış iyonları" kullanan bir tür elektron mikroskobudur. Bu araç, Taramalı Elektron Mikroskobuna benzer, ancak tarama için büyük iyonlar (genellikle Ga^+) kullandığından, iyon-malzeme etkileşimleri nedeniyle numunelerin işlenmesine izin vererek "iyon öğütme" tabanlı uygulamalara neden olur.

Genellikle Odaklanmış İyon Işını (FIB) ve SEM kolonları, "çift ışın" veya "çok ışın" sistemleri olarak adlandırılan tek bir platformda bir arada bulunur ve dolayısıyla iyon ve elektron işleme/görüntüleme aynı anda yapılabilir. (Bknz Şekil-11) [72].



Şekil- 11: FIB yöntemi ile oyulmuş bir malzemenin görüntüsü [72].

2.11.1.4. İkincil İyon Kütle Spektroskopisi (SIMS)

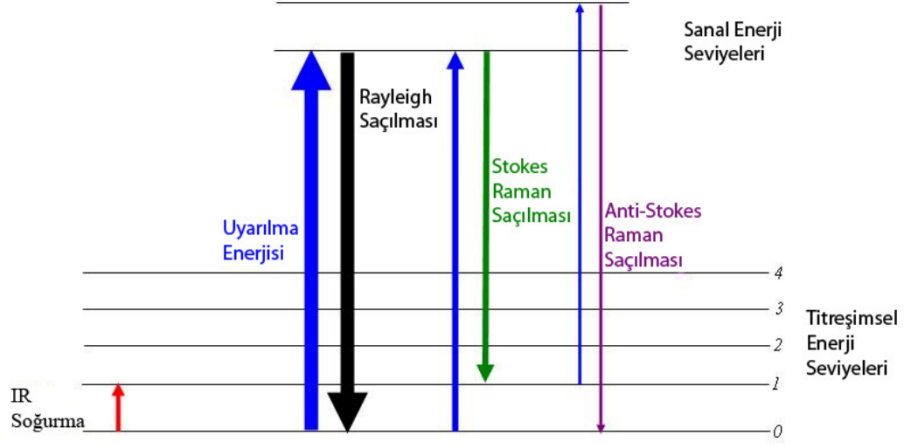
SIMS, yüksek vakumda katı malzemelerin mikrometre mertebelerinde derinliğindeki elementel analizlerinde kullanılmaktadır. SIMS tekniğinde iyon kaynakları ile oksijen (O) veya sezyum (Cs) iyonları, bir elektrik alan altında hızlandırılır ve numune yüzeyine çarptırılır. Çarptırılan bu iyonlara, (birincil) iyon demeti denir. Birincil iyon demetinin numune ile etkileşime girmesi sonucu numune üzerinden koparılan (ikincil) iyonlar, kütlelerine göre manyetik alan altında analiz edilir ve detektörler yardımı ile sayılırlar [73]. Böylece ince filmlerin de kalınlığa bağlı olarak homojenitesi ölçülebilmektedir.

2.11.1.5. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, molekül içindeki bağların üzerine düşürülen ışığın esnek olmayan şekilde saçması yöntemine göre çalışmaktadır. Molekül üzerine düşen ışığın saçılması sırasında saçılan ışık demetinin çoğunluğunun enerjisi madde ile etkileşen ışık demetinin enerjisine eşit olur ve bu elastik saçılmaya Rayleigh saçılması adı verilir. Elastik saçılmanın yanı sıra saçılan ışık demetinin neredeyse milyonda biri elastik olmayan saçılma gerçekleştirir. Kaynaktan gelen ışık demeti farklı bir frekansta saçılmaya uğrar. Bu olaya elastik olmayan saçılma diğer adıyla Raman etkisi denir. Raman etkisi adını bu olayı keşfeden, çalışmaları için 1930 yılında Nobel Fizik Ödülüne layık görülen Sir C.V. Raman'dan alır. O zamandan bu yana Raman, tıbbi teşhisten malzeme bilimine ve reaksiyon analizine kadar çok geniş bir uygulama alanında kullanılmaktadır. Raman, kullanıcının bir molekülün titreşimsel imzasını toplamasına olanak tanıyarak bunun nasıl bir araya geldiği ve etrafındaki moleküllerle nasıl etkileşime girdiği konusunda önemli bilgiler sağlar [74],[75].

Farklı iki Raman saçılması bulunmaktadır (Şekil 12).

- Gelen ışın daha düşük bir frekansta (düşük enerji) saçılmaya uğrarsa Stokes saçılması olarak adlandırılır.
- Gelen ışın daha yüksek bir frekansta (yüksek enerji) saçılmaya uğrarsa antistokes saçılması olarak adlandırılır.



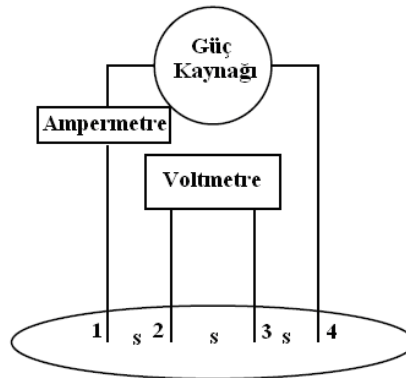
Şekil- 12: Moleküllere ait enerji düzeyleri ve saçılmaları [75].

2.11.2. Elektriksel Karakterizasyon

Sentezlenen filmlerin elektriksel özellikleri dört nokta ölçüm tekniğinden yararlanarak bulundu.

2.11.2.1. Dört Nokta Ölçümü

Dört nokta ölçüm yöntemi, dört uçlu algılama yöntemine dayanan ve çoğunlukla yarıiletken örneklerin öz direncini ölçmek için kullanılan bir sistemdir. Bu sistemde bulunan dört kontakten ikisi numune üzerine uygulanan voltaja karşı akan akımı ölçmek için, diğer ikisi ise herhangi iki nokta arasındaki potansiyel farkı ölçmek için kullanılır. Şekil-13'te görüldüğü gibi 1. ve 4. kontakten akım, 2. ve 3. kontaklardan ise potansiyel fark ayrı ayrı ölçüldüğü için iki nokta iletkenlik ölçüm tekniğindeki gibi kontak dirençleri ölçüme doğrudan dahil olmaz. Yine bu sistemde, kontak direnci söz konusudur ama ölçümün sonucunu çok az etkileyeceğinden ihmal edilebilir. İnce film malzemelerin dirençleri genellikle ticari dört nokta ölçüm sistemleri kullanılarak ölçülmektedir [76].

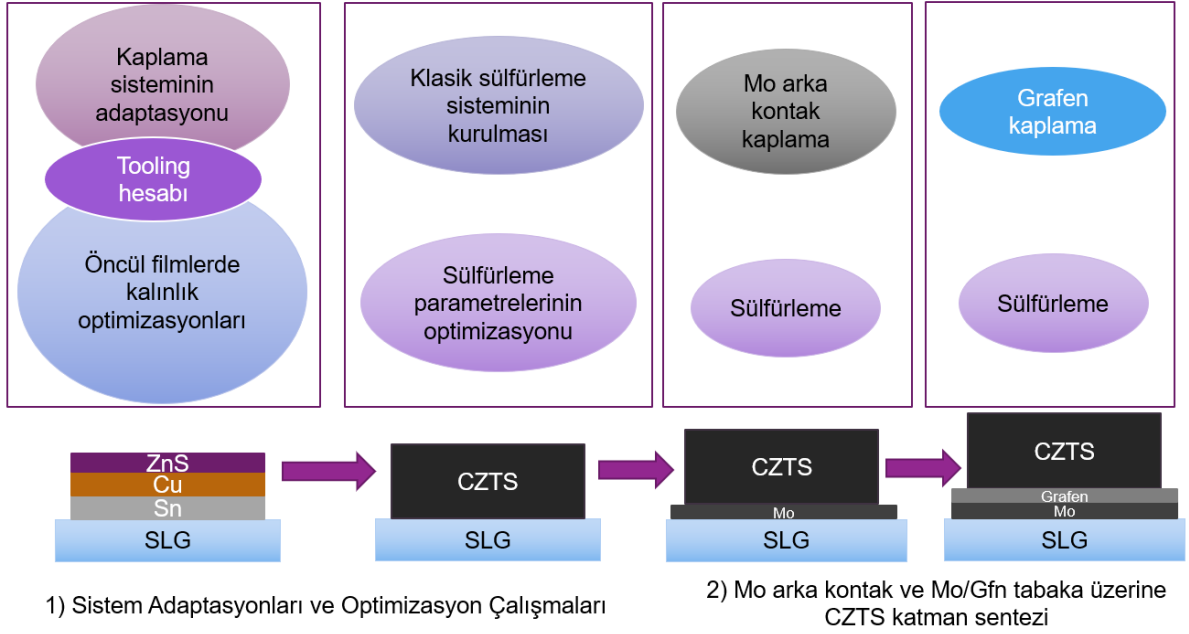


Şekil- 13: Dört nokta direnç ölçümü sisteminin şematik gösterimi [76].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

CZTS ince filmlerin dezavantajlarına bakıldığında, yukarıda da bahsedildiği gibi, CZTS bileşiğinin faz diyagramında, çok dar kararlı bir bölge, CZTS bileşiğinin tek fazını göstermektedir. Bir başka deyişle, malzemedeki sitokiyometrik değişimler, yapıda yan fazların oluşumuna sebep olmaktadır [99]. Sitokiyometrideki değişimler, yapıda bulunan derin kusurların oluşumuyla, bant aralığı dalgalanmalarıyla ve dolaylı olarak büyük VOC açığı ile ilişkilendirilmektedir. Güneş hücrelerinde arka kontak tabaka olarak kullanılan Mo tabakanın sülfürleme işlemi esnasında, yüzeyinde MoS_x tabakasının oluşması da yapıyla ilgili mevcut problemlerden biridir. Son yıllarda yapılan birçok araştırma bu yan fazlardan kurtulmak ve açık devre voltajını artırmak üzerine mevcut üretim yöntemlerini geliştirmek üzerinedir. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında birçok ara katman demeleri yapılarak MoS_x tabakasını engellenmesinin amaçlandığı görülmektedir. MoS_x yarı-iletken bir malzeme olmasına rağmen seri direnç yaratarak CZTS tabanlı güneş hücrelerde verim değerini düşürdüğü bilinmektedir [1].

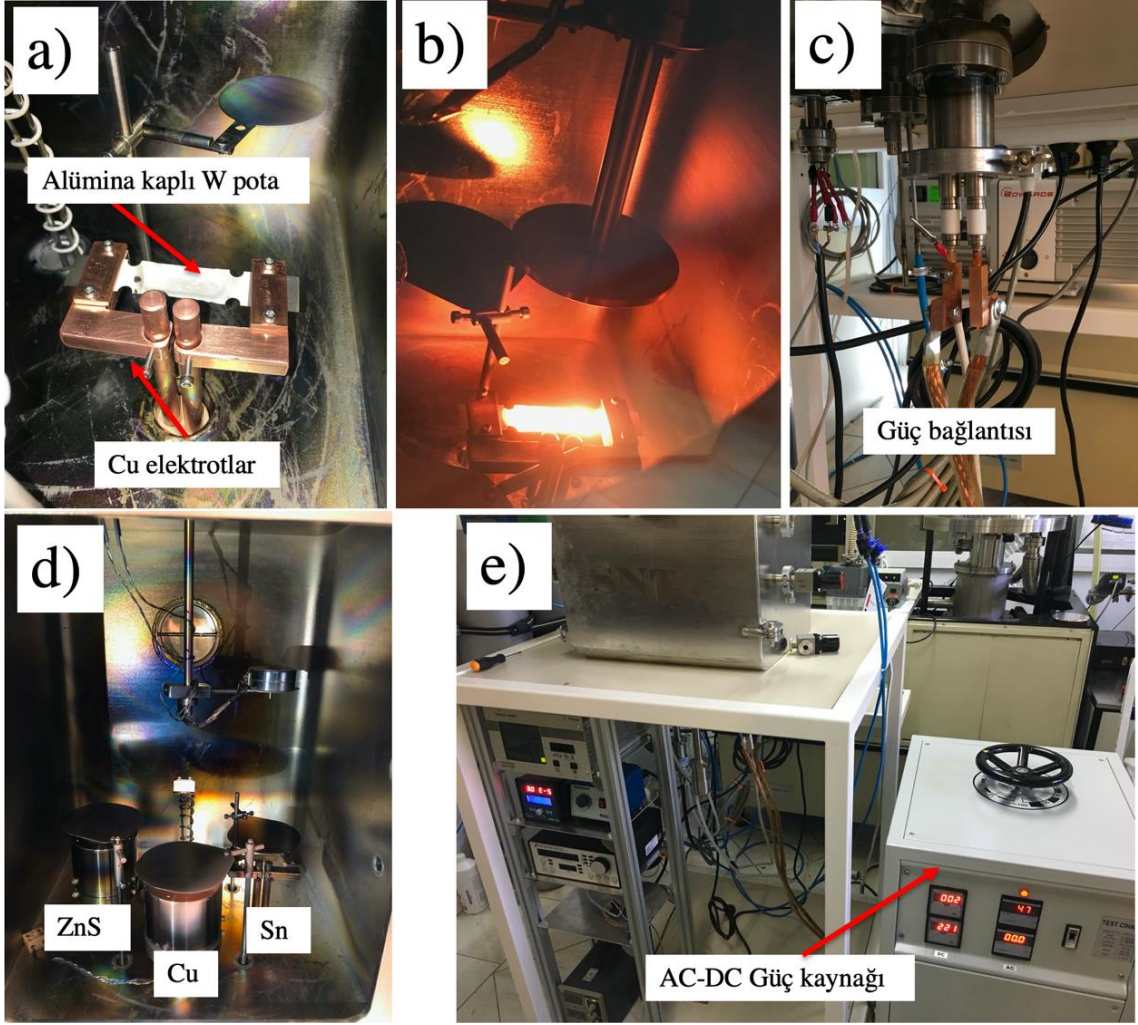
Bu çalışmada en az yan faz ile CZTS katman sentezi ve Mo arka kontak tabaka arasında ısıl işlem sırasında oluşan MoS_x tabakasından kurtulmak için ara katman olarak, grafen tabaka kullanılması denendi. Ayrıca sentezlenecek olan CZTS ince filmler, daha önce SnS ince film sentezi çalışmamızda da kullandığımız [78] iki basamaklı bir sentezleme yöntemi kullanılarak sentezlenmesi amaçlandı. Bu amaç ile CZTS filmlerin sentezlenmesi için, Şekil-14'te görülen akış şemasına göre ilk olarak kaplama sisteminin adaptasyonu ve öncül filmlerin kaplanması esnasında kalınlık kontrolünü yapabilmek için, Sn, ZnS ve Cu filmler SLG alttaşlar üzerine tek tek büyütülerek kuartz kristal kalınlık ölçer (Inficon-SQM160) ile tooling çarpanı belirleme deneyleri gerçekleştirildi. Daha sonra sülfürleme işlemi için sistem adaptasyonu sağlanarak SLG alttaşlar üzerinde, öncül film kalınlıkları ve sülfürleme parametreleri optimize edildi. Uygun kalınlık ve sülfürleme parametrelerinin bulunması ile Mo arka kontak tabaka ile kaplanmış SLG alttaşlar üzerine öncül film kaplaması yapılarak en az yan faz oluşumu ile CZTS filmlerin sülfürlenmesi gerçekleştirildi. Bu aşamadan sonra ana hedeflerimizden birisi olan MoS_x fazının oluşumuna engel olmak için SLG/Mo üzerine grafen kaplaması PECVD ile yapılarak SLG/Mo/Gfn yapısı üretilerek, üzerine öncül filmler kaplandı ve daha sonra sülfürleme işlemi yapılarak CZTS sentezleme işlemi gerçekleştirildi.



Şekil- 14: Tez kapsamında yapılan işlerin zaman çizelgesi.

3.1. Sistem Adaptasyonları ve Optimizasyon Çalışmaları

Bu aşamada ilk olarak çok katmanlı öncül filmlerin Şekil-15'te detayları gösterilen, vakum odası içerisinde ilk katmanı yüksek vakumda buharlaştırma tekniği ve diğer katmanları sputter tekniği ile kaplanması amaçlandı. İlk katmanın vakumda buharlaştırma yöntemi ile kaplanmasının sebebi, ara katman olarak kullanılacak grafen tabakanın zarar görmesini engellemektir. Zira buharlaştırma tekniği ile açığa çıkan atomların enerjisi (~ 0.5 eV [83]), sputter tekniği sırasında plazmada yer alan Ar atomlarının (45° açıda 500 eV [83]) ve sputter edilmiş atomların sahip olduğu enerjinin oldukça altında kalmaktadır. Dolayısıyla plazma ortamının grafen tabakayı bozması daha olası bir durumdur. Bu nedenle buharlaştırma tekniği kullanıldı ve bu yöntem sayesinde grafen tabakasının yüzeyinde oluşabilecek deformasyon minimuma indirildi. Buharlaştırma tekniğinin sistem içerisine adapte edilmesi için AC ve DC çıkışlı 6,5 kWatt'lık ayarlanabilir bir güç kaynağının Alümina kaplı W potaya yüksek akım sürebilmesi için, 2,35'' lik CF porta uygun elektrot tasarımı yapılarak güç bağlantıları sağlandı. Cu ve Zn'nin, Sn'ye göre daha yüksek ergime sıcaklığına sahip olması nedeni ile daha az enerji kullanımı sağlamak için Sn katmanının buharlaştırma yöntemi ile kaplanmasına karar verildi. Diğer katmanlar ise daha hassas bir kalınlık, stokiyometre kontrolü ve elimizde hali hazırda bulunan ZnS ve Cu hedeflerin kullanılmasını sağlayabilmek için sputter tekniği ile kaplandı. Bu sırada kaplamalar sırasında kalınlık kontrolü sağlanabilmesi için SLG altaşlar üzerine kaplamalar yapılarak tooling değerleri hesaplandı.



Şekil- 15: a) Alümina kaplı W pota bağlanmış buharlaştırma kaynağı b) Sn buharlaştırma sırasında potanın görüntüsü c) Güç giriş portu d) Sn, Cu, ZnS kaynakların sistemdeki yerleşimi e) 6.5 kW-AC-DC güç kaynağı.

Tooling hesaplarından sonra katman kalınlıklarının hesapları için 500 nm kalınlıkta hazırlanacak olan öncül filmlerde $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ stokiometrik yapısını elde etmek için toplam hacimde kaçır mol atom olduğunu bulmamız gerekmektedir. Yüzey alanları eşit olacağını düşünecek olursak katman kalınlıkları bize hacim oranını verecektir. 2 mol Cu, 1'er mol Zn ve Sn içeriğinin yaklaşık olarak kalınlık hesabını yapacak olursak. Tablo-1'de verilen değerleri, Formül-3'te yerine koyduğumuzda hacimdeki atom sayısını bularak, ortalama kalınlık hesabı tayin edilebilir. Bu hesaba göre Sn kalınlığının 150 nm, Cu kalınlığının 135 nm ve ZnS kalınlığının 220 nm civarında olması gerekmektedir.

$$N\rho/M = \text{atom/cm}^3$$

Formül-3

Tablo- 1: Cu, ZnS ve Sn katmanların kalınlık hesabında kullanılacak bilgiler. (N: avagadro sayısı: 1 mol malzemede bulunan atom sayısı, M: 1 mol atomun kütlesi, ρ : öz kütle belli bir hacimde bulunan kütle.)

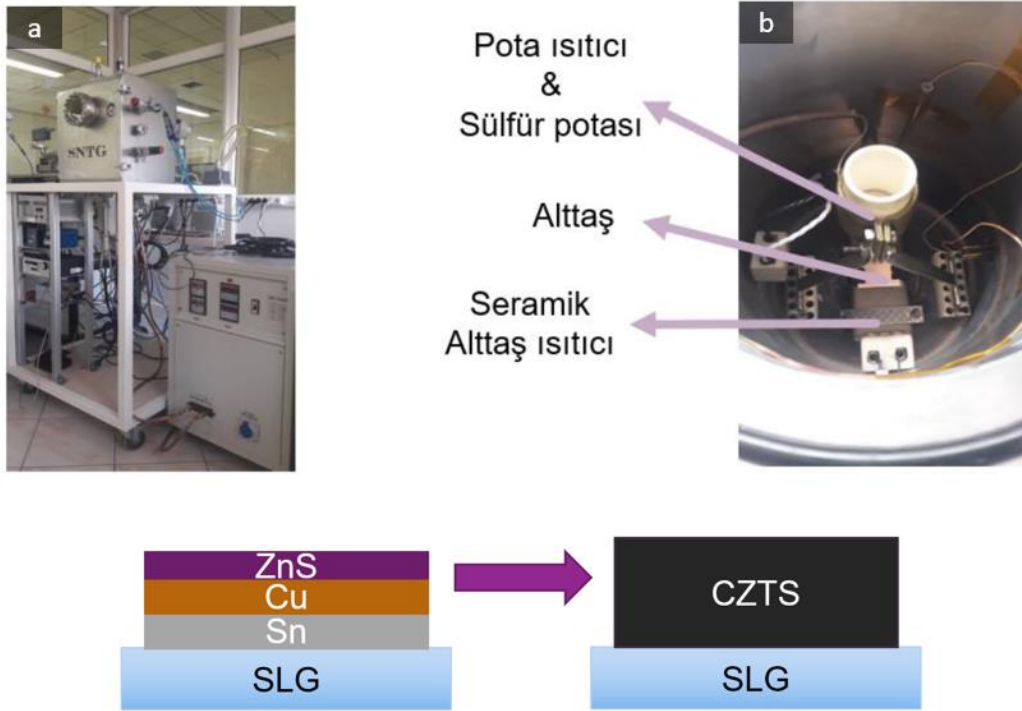
Malzeme	N (atom/mol)	M (g/mol)	ρ (g/cm ³)
Cu	$6,02 \times 10^{23}$	63,546	8,96
ZnS	$6,02 \times 10^{23}$	97,474	4,09
Sn	$6,02 \times 10^{23}$	118,71	7,26

Kalınlık hesabı yapıldıktan sonra, SLG üzerine Sn/Cu/ZnS öncül filmlerini kaplamak için temizlenen alttaşlar, 5 cm çaplı Cu alttaş tutucuya Kapton bant ile tutturulduktan sonra alttaş tutucu kontrollü bir şekilde döndürülebilen bir stepper motora bağlandı. Sisteme daha öncesinde takılan Cu ve ZnS hedefler, buharlaştırmada kullanılacak olan Sn parçacıkları kontrol edildikten sonra sistem kapatıldı. Mekanik ve turbo moleküler pompa yardımıyla vakum odasının basıncı 5×10^{-6} Torr'a düşene kadar vakuma alındı ve daha sonra bu basınçta akım kaynağı çalıştırılarak Sn parçacıkların içinde bulunduğu Alümina kaplı W pota ısıtılarak Sn buharlaştırma işlemi Tablo-2'deki parametrelere göre yapıldı. Sn kaplama işleminden sonra sistem basıncı Ar gazı ile sputter koşullarına çıkarıldı ve Tablo-2'deki parametrelere göre Cu ve ZnS kaplama işlemleri gerçekleştirildi. Her üç kaplama için de alttaş tutucu pota ve sputter tabancalarına paralel olacak şekilde (on-axis) döner kol (rotation feedthrough) yardımıyla sağlandı. Örnek hazırlama işlemi bitirildikten sonra sistem 3-4 mTorr Ar basıncı altında soğumaya bırakıldı.

Tablo- 2: Sn/Cu/ZnS öncül filmlerinin kaplama parametreleri.

Malzeme	Sn	Cu	ZnS
I (A)	210-220	-	-
Temel Basıncı (Torr)	5×10^{-6}	5×10^{-6}	5×10^{-6}
Çalışma Basıncı (mTorr)	3×10^{-2}	$P_{Ar}=15$	$P_{Ar}=15$
Sputter Gücü (W)	-	50	75
Kaplama hızı (Å/s)	1	0.7-0.8	1.4-1.5

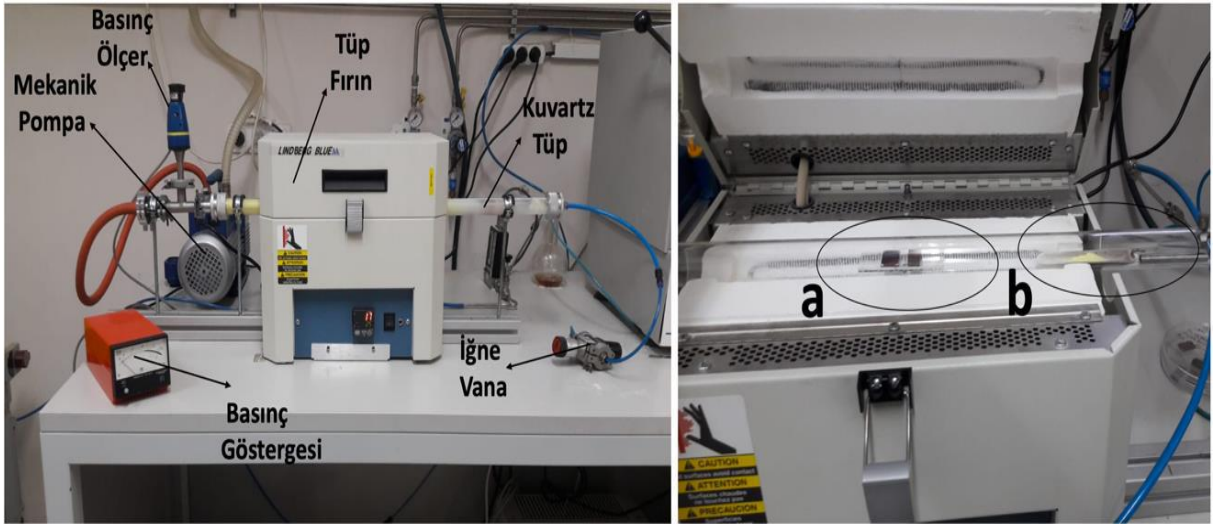
Çok katmanlı öncül filmler Şekil-16,a'da görülen yüksek vakumda buharlaştırma yöntemi ve sputter tekniği ile büyütüldükten sonra şekil-16,b'de iç tasarımı gösterilen yüksek vakumda sülfürleme yöntemi ile sülfürlenerek tek faz CZTS elde etmek hedeflendi. Fakat vakum odasının kısa sürede çok fazla ısınması sonucu termoelektrik çiftin vakum odası içerisindeki elektrik bağlantı lehimlerinin erimesi sonucu sıcaklık okuma işlemi yapılamadığı ve dolayısıyla sıcaklık kontrolünün sağlanamadığı tespit edildi. Bu durum üzerine laboratuvar alt yapımızda bulunan tüp fırınlardan birini kullanarak klasik sülfürleme metoduna geçilmek zorunda kalındı.



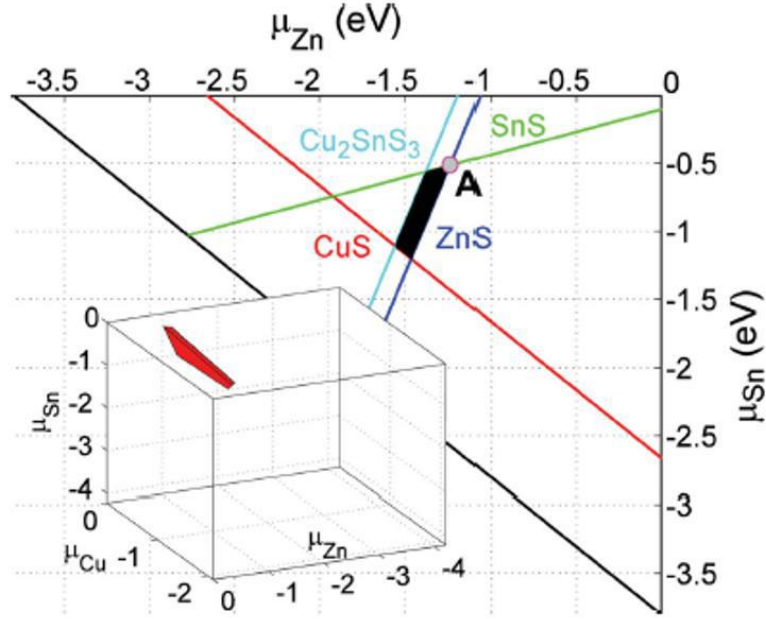
Şekil- 16: Vakumda buharlaştırma ve r.f. Sputter yöntemi ile büyütülmek istenen öncül filmin ve vakumda sülfürleme sistemleri ile sülfür difüzyonu sağlanarak sentezlenmek istenen CZTS filmin şematik gösterimi.

Şekil-17'de fotoğrafları görülen bu yöntemde Lindberg Blue marka tüp fırına 30 mm çapında kuartz tüp yerleştirilmiştir. Öncül numuneler fırının ortasındaki kuartz tüpe, kükürt potası içerisine toz S konulduktan sonra kuartz tüp içerisine buharlaşmanın optimum hızda olacağı pozisyonda yerleştirildi. Potanın bulunduğu yerin sıcaklığı k tipi termoelektrik çift ile ölçülmüş ve 140 °C civarında olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklık, önceki sülfürleme çalışmalarında kullandığımız sıcaklıktır [78]. Daha sonra kuartz tüp vakuma alındı ve daha sonra iğne vana yardımı ile içerisinde 250 mTorr basınçta Argon

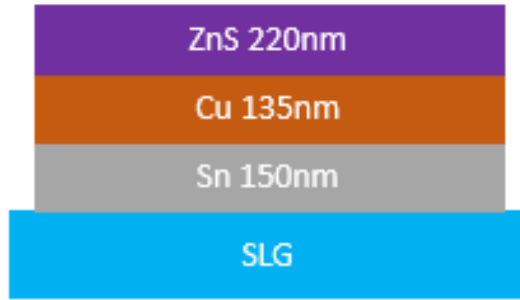
(Ar) gazı akışı sağlandı. Fırının sıcaklık kontrolcüsü, 7 °C/dk hızında sülfürleme sıcaklığına (Ts) ulaşacak ve bu sıcaklıkta uygun sürelerde bekletildikten sonra soğutma moduna geçecek şekilde ayarlanmıştır. Şekil-18 'de gösterilen faz diyagramı incelendiğinde, CZTS sentezi için gereken enerjinin çok küçük bir aralıkta olduğu görülmektedir. Ayrıca birçok çalışmada optimum (Ts) değeri 500 ile 560 °C arasında bulmuştur [1]. Bu nedenle optimizasyon için kaplanmış öncül örnekler 500 °C de sülfürleme süresi ve sülfür miktarları ile sülfürlendi. Optimum sülfürleme süresi (ts) ve sülfür miktarı bulunması sonucu, sülfürleme sıcaklığının belirlenmesi amaçlanarak 500,525 ve 550 °C 'de sülfürlenerek tek faz CZTS sentezi için gerekli sülfürleme parametrelerine karar verildi.



Şekil- 17: Soldaki resim: Klasik sülfürleme için kurulan sistem. Sağdaki resim: a) öncül filmler b) seramik kayık içerisinde S tozu.



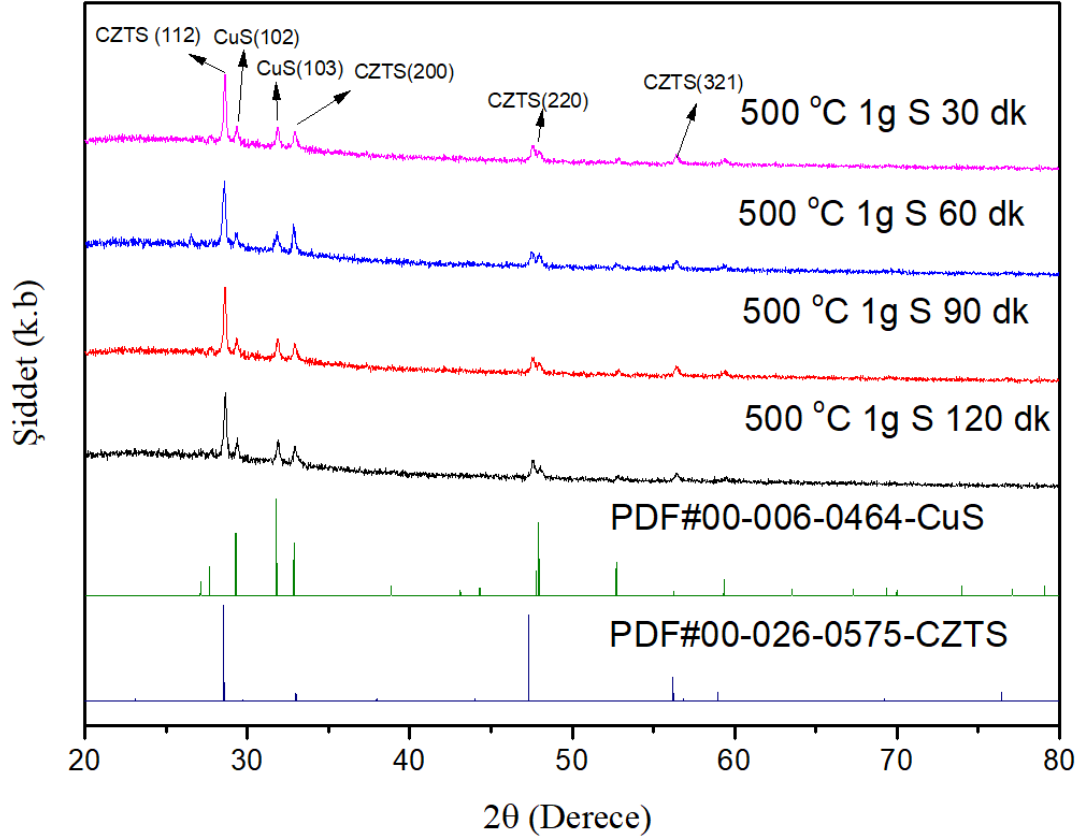
Şekil- 18: CZTS Faz diyagramı [62].



Şekil- 19: SLG/Sn/Cu/ZnS öncül filmin katman kalınlıkları ve sırasını veren şematik gösterimi.

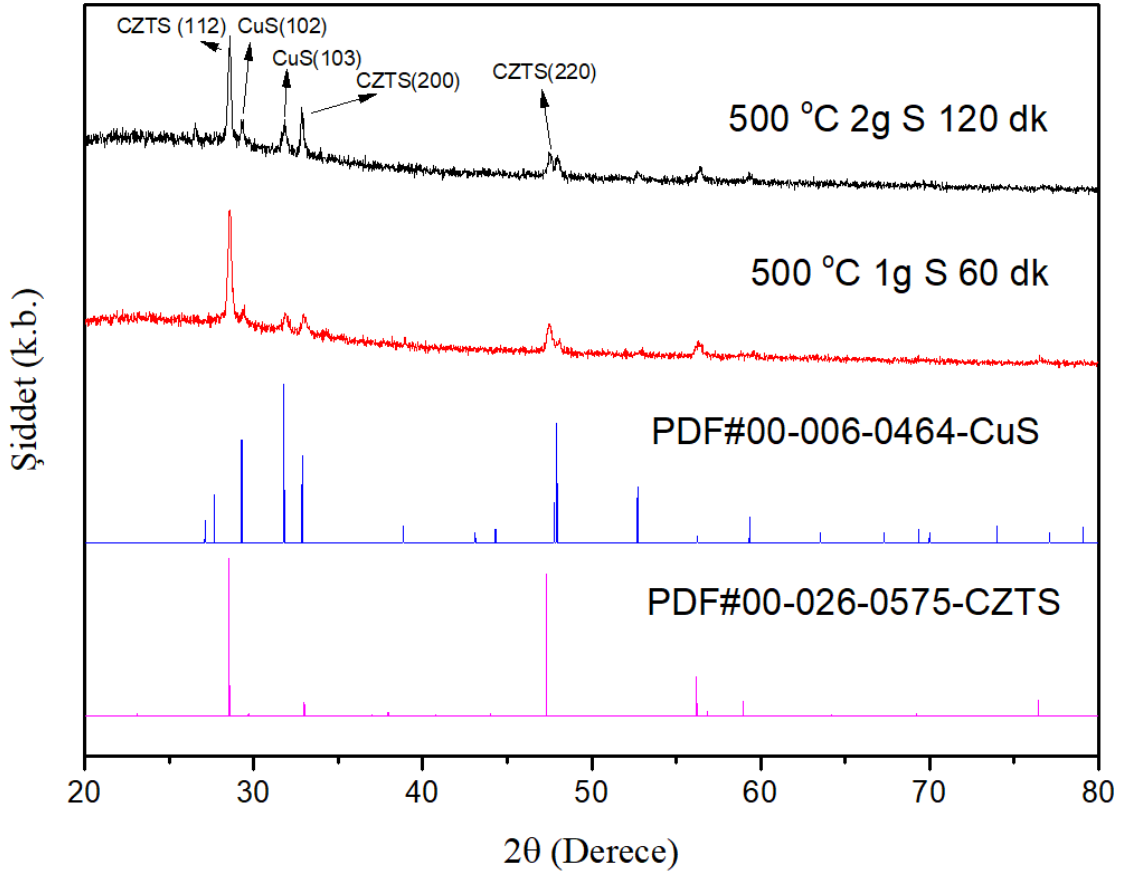
Katman kalınlık hesaplarının ve sülfürleme parametrelerinin optimizasyonu için SLG alttaşlar üzerine Tablo-2’de verilen parametrelere göre ilk katmanı Sn olan ve üzerine Cu ve ZnS film kaplanmış Şekil-19’da şematığı ve katman kalınlıkları gösterilen öncül filmler, öncül film sülfürleme süresinin optimizasyonu için 500 °C’de 1g S ile 250 mTorr Ar gaz akışı altında t_s 30, 60, 90 ve 120 dakika olacak şekilde sülfürlendi. Sülfürlenme sonucunda sentezlenen filmlerin Şekil-20’de verilen XRD desenine bakıldığında Sn pikleri baskın öncül filmlerin sülfürleme işlemi sonrasında kesterite CZTS 28,5° (112), 33,01° (200) ve hekzagonal CuS 29,33° (102), 31,8° (103) piklerine dönüştüğü görüldü.

XRD desenlerindeki örnek pikleri Jade programı yardımı ile eşleştirme yapılarak bulunmuştur.



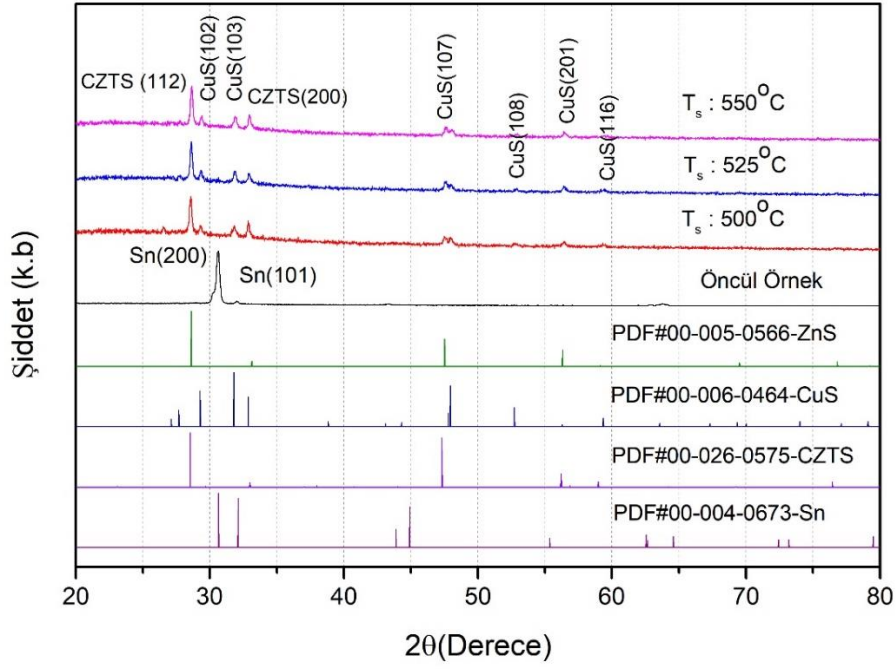
Şekil- 20: SLG/Sn:150nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğin 500 °C’de farklı sürelerde sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin XRD desenleri.

30 dakikalık sülfürleme işleminde sülfürün tamamen buharlaşmadığı görülürken 60 dakika civarında potadaki sülfürün tamamen bittiği gözlemlendi. Bu sebep ile 60 dakika üzerinde sülfürleme yapabilmek için aynı öncül filmler sülfür miktarı iki katına çıkartılarak 120 dakika sülfürleme işlemine tabii tutuldu. Şekil-21’de verilen XRD desenlerine bakıldığında sülfür miktarı ve sülfürleme süresi artması ile yapıda gözlemlenen CuS piklerinde artış belirlendi. Bu denemeler sonucunda sülfürleme süresinin 60 dakika, sülfür miktarının 1 g olmasına karar verildi.



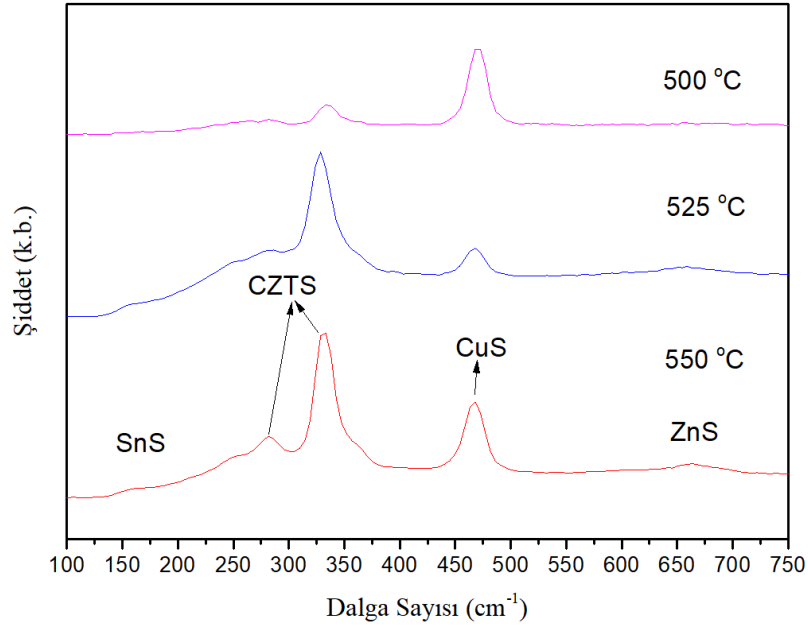
Şekil- 21: SLG/Sn:150nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğin 500 °C’de 1g S ve 60 dakika, 2g s ve 120 dakika sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin XRD desenleri.

Şekil-19’da şematığı gösterilen öncül filmden bir seri daha kaplanarak, kalınlık optimizasyonu ve sülfürleme sıcaklığının belirlenmesinde kullanılmak için 500, 525 ve 550 °C ’de 1g S ile 1 saat 250 mTorr Ar gazı akışında sülfürlendi. Şekil-22’de verilen XRD desenlerinde öncül örneğe ait Sn pikinin CZTS ve CuS piklerine dönüştüğü görüldü. Fakat PDF kartlarından görüldüğü üzere, XRD deseninde CZTS ve ZnS piklerinin birbirlerine çok yakın değerlerde olmasından dolayı örneğin Raman spektrumu incelendi.

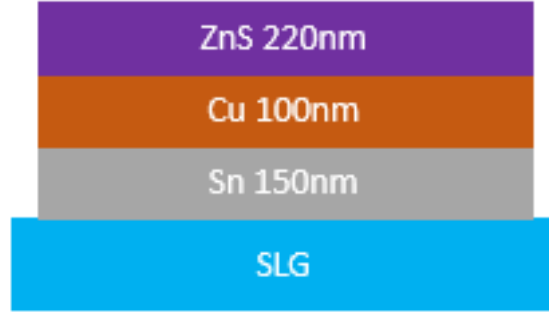


Şekil- 22: SLG/Sn:150nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğin sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin XRD desenleri.

Şekil-23’de verilen spektrumları incelendiğinde ise 326 cm^{-1} CZTS [42] piki ve bu piklere ek olarak 470 cm^{-1} (CuS) [42] piki bir arada görüldü. Bu piklerin yanında CZTS’nin ikinci mod Raman pikleri olan 152 cm^{-1} (SnS) ve 657 cm^{-1} (ZnS) piklerine de rastlandı [87]. $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sülfürlenmiş filmin Raman spektrumunda CuS pikinin baskın olduğu görülürken, $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ ‘de CuS piklerindeki şiddetin düştüğü yapıda CZTS fazının baskın olduğu belirlendi. Sıcaklık $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’e artırıldığında ise CuS fazının tekrar şiddetinde bir artış gözlemlendi. Tüm bu sonuçlara bakıldığında, SLG alttaşlar için optimum sülfürleme parametreleri $T_s : 525\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_s : 60$ dakika ve sülfür miktarının 1g olmasına karar verildi.



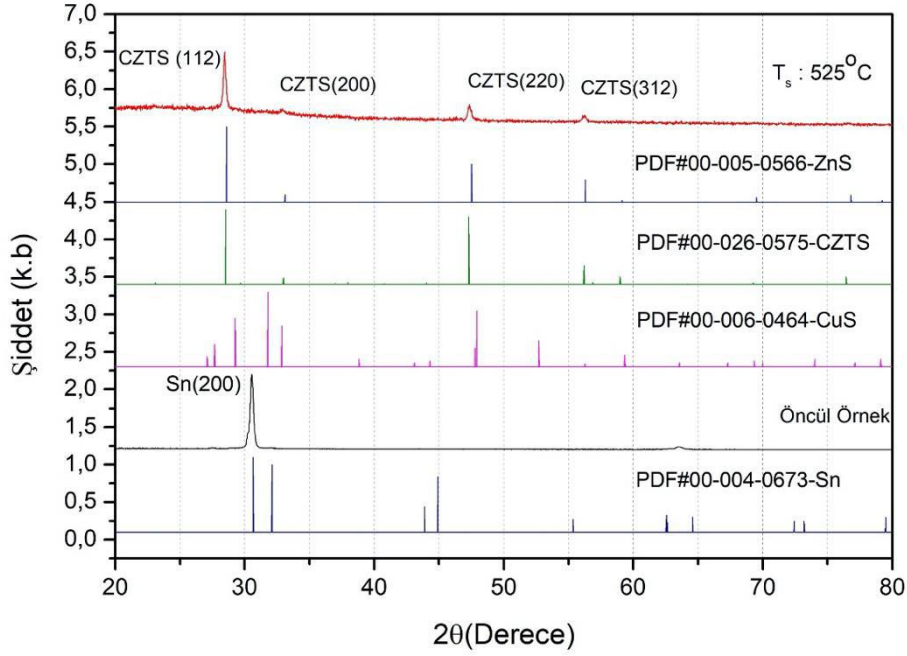
Şekil- 23: SLG/Sn:150nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğinin 500, 525 ve 550 °C 'de 1g S ile 1 saat sülfürlenmesi ile sentezlenen CZTS filmlerin Raman spektrumları.



Şekil- 24: SLG/Sn/Cu/ZnS öncül filmin katman kalınlıkları ve sırasını veren şematik gösterimi.

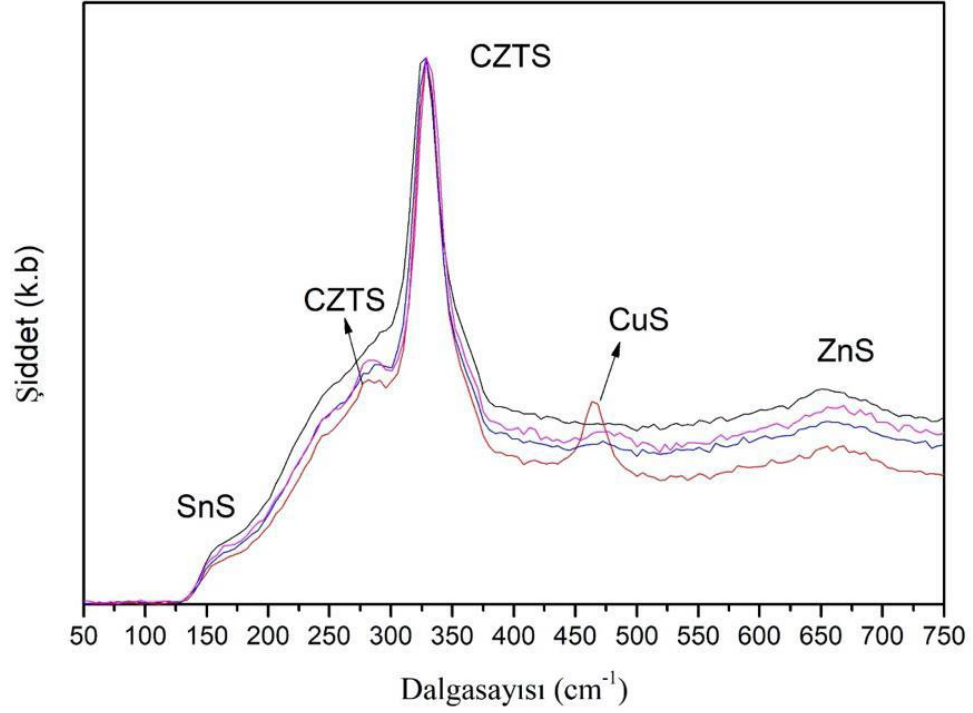
Sülfürleme parametreleri belirlenirken tüm örneklerde CuS fazına rastlanması sonucu olarak öncül filmlerde Cu kalınlığının fazla olduğu düşünüldü. Bu düşünce üzerine Cu kalınlığı 135 nm'den 100 nm'ye düşürülerek SLG alttaşlar üzerine Şekil-24'te şematik gösterimi verilen öncül filmler Tablo-2'de gösterilen parametreler ile kaplandı. Daha sonra bu öncül film 525 °C'de 1 g S ile 60 dakika boyunca 250 mTorr Ar gazı akışında sülfürlendi. Sülfürleme sonrası sentezlenen örneğin Şekil-25'teki XRD deseni

incelendiğinde CuS piklerinin gürültü seviyesine düştüğü ve desende sadece CZTS piklerine rastlandığı görüldü.



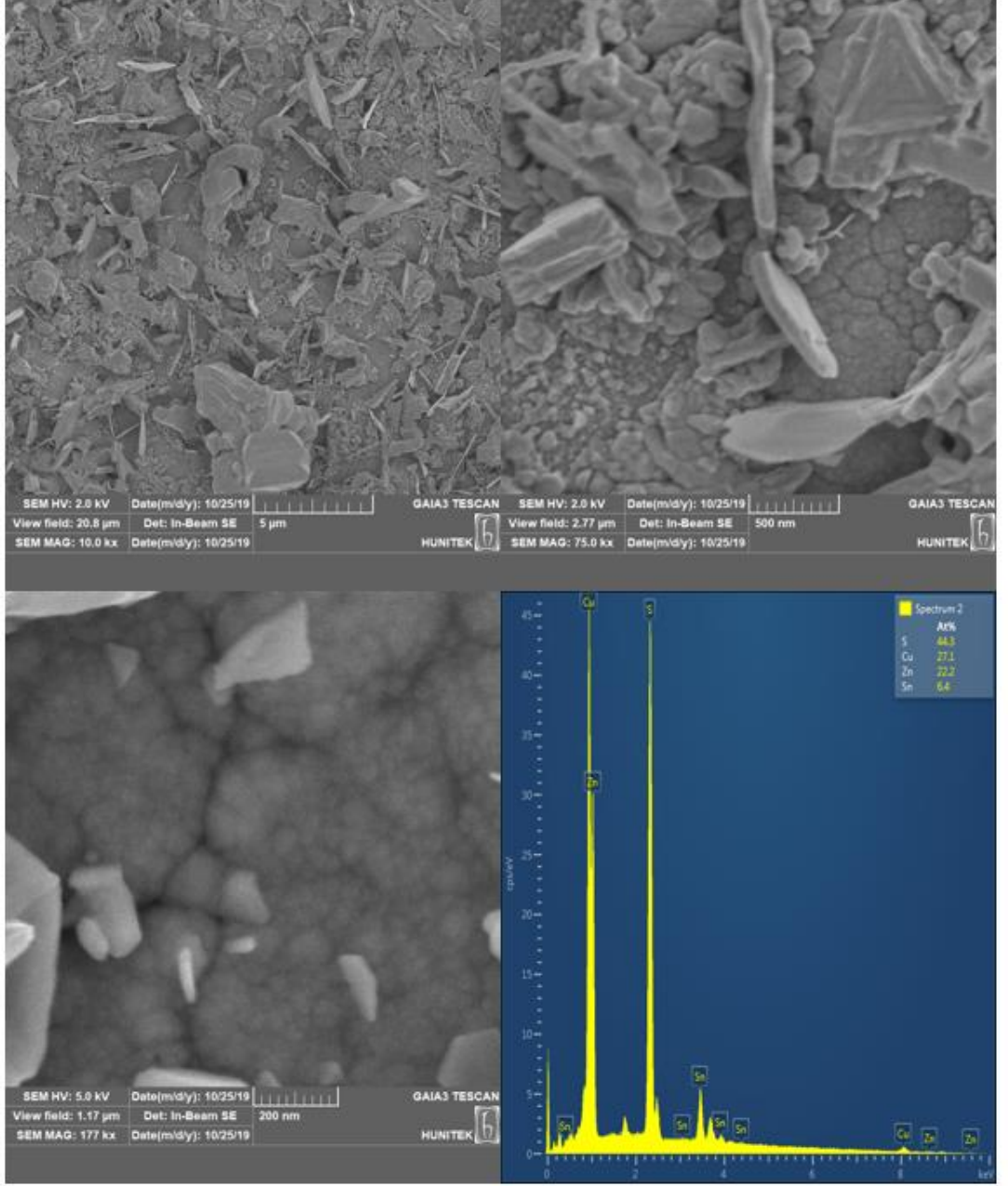
Şekil- 25: SLG/Sn:150nm/Cu:100nm/ZnS:220nm öncül örneğin 525 °C’de sülfürlenmesi sonucu sentezlenen örneğin XRD deseni.

Aynı örneğin Şekil-26’da dört farklı bölgesinden elde edilen Raman spektrumu incelendiğinde $326\text{-}282\text{ cm}^{-1}$ CZTS, 152 cm^{-1} SnS ve 657 cm^{-1} ZnS pikleri görülürken sadece bir bölgede CuS pikine rastlandı.

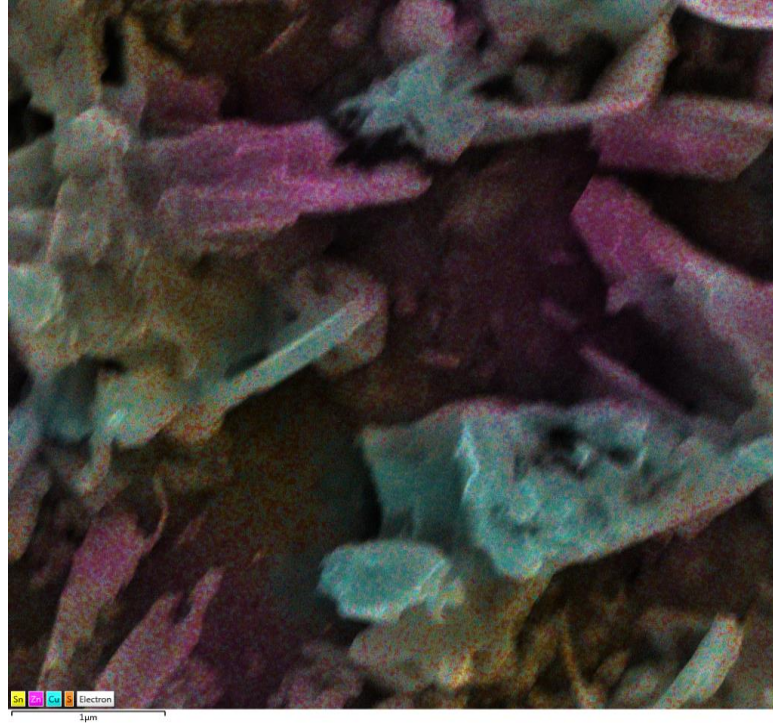


Şekil- 26: SLG/Sn:150 nm/Cu:100 nm/ZnS:220 nm öncül örneğin 525 °C’de sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmin Raman Spektrumu.

Şekil-27’de SEM ve EDS verilerine bakıldığında, EDS verilerine göre bu örneğin atomik oranları hesaplandığında $(Cu+Zn+Sn)/S$ oranı 1.26, $Cu/(Sn+Zn)$ oranı 0.95 ve Zn/Sn oranı 3.4 çıktığı görüldü. Hazırlanan bu filmin Zn bakımından zengin, Sn bakımından fakir bir CZTS ince film olduğu belirlendi. SEM görüntülerinde ise yüzeyde bazı bölgelerde ZnS katmana ait olduğu bilinen [87] yapıya rastlanmıştır. Şekil-28’de gösterilen SEM görüntüsü üzerinden BS dedektörü ile yapılan elemental haritalandırma işleminde, sarı renk Sn, pembe renk Zn, mavi renk Cu ve turuncu renk S atomlarını temsil etmektedir. Bu görüntü incelendiğinde Sn atomunun yüzeydeki yapıda neredeyse hiç bulunmadığı belirlendi.



Şekil- 27: SLG/Sn:150nm/Cu:100nm/ZnS:220nm öncül örneğin 525 °C’de sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları.



Şekil- 28: SLG/Sn:150nm/Cu:100nm/ZnS:220nm öncül örneğin 525 °C’de sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmin elementel haritalanması.

Sülfürleme çalışmaları ve yapılan karakterizasyonları sonunda filmlerin tamamında Zn/Sn atomik oranlarının yüksek olduğu anlaşıldı. Cu katman kalınlığının 135 nm kalınlığından 100 nm civarına indirilmesi ile CuS fazının azalması belirlenirken, Zn/Sn oranının arttığı belirlendi. Bütün bunlara ek olarak haritalandırma sayesinde Sn atomunun film yüzeyindeki azlığı gözle görülür bir şekilde belirlendi. Bu sonuç CuS oluşumuna Cu fazlalığının değil Sn eksikliğinin neden olabileceğini göstermektedir. Çalışmanın bu aşamasından sonra sülfürleme işlemi sırasında oluşan Mo kontak yüzeyde, MoS_x oluşumlarını da karakterize etmek amacı ile sadece SLG/Mo altaşlar üzerine Cu ve ZnS film kalınlıklarının hesaplanan kalınlıklarla aynı tutulurken, Sn kalınlığının 180 nm civarında kaplanmasına karar verildi.

3.2. Mo Arka Kontak ve Mo/Gfn Tabaka Üzerine CZTS Sentezi

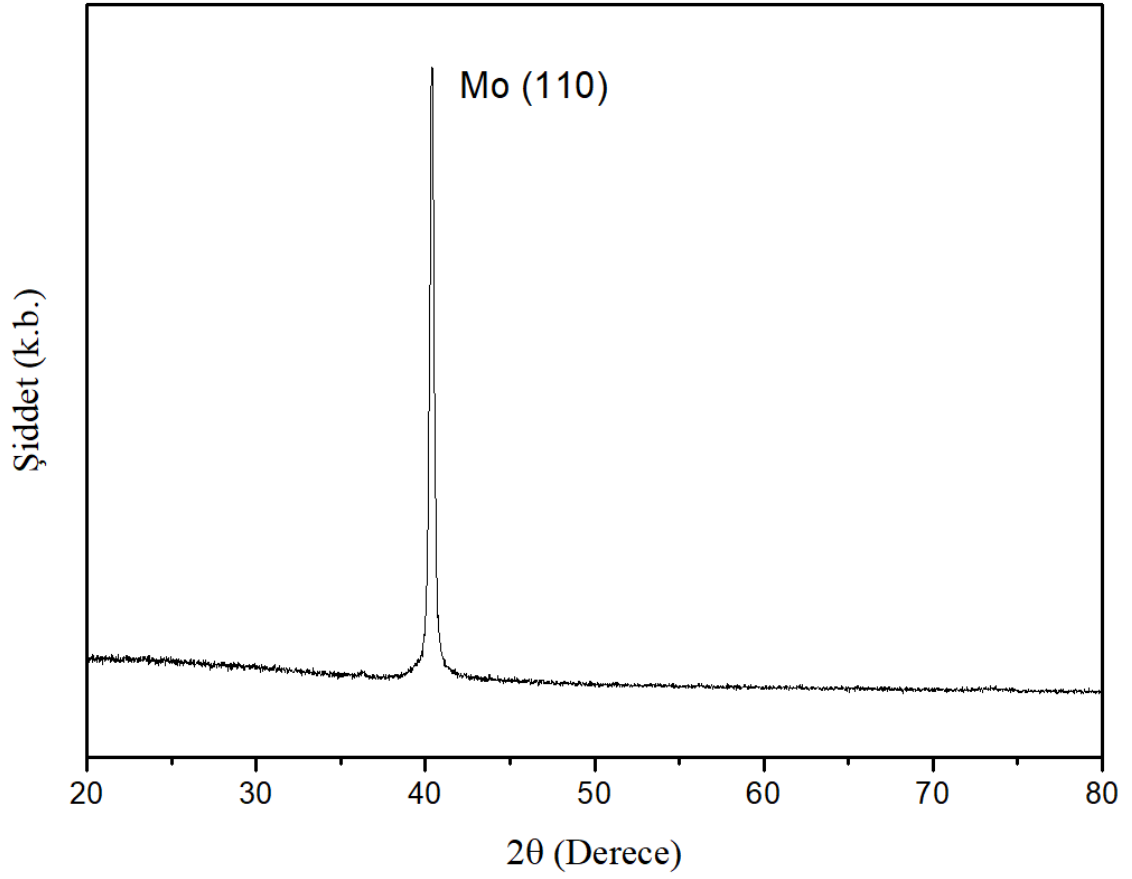
Öncül filmlerin kalınlıklarının ve sülfürleme parametrelerinin optimize edilmesi üzerine tezin ana amacı olan Mo kontak tabaka üzerine tek faz CZTS sentezi için üzerine temizlik işleminden geçmiş olan SLG altaşlar üzerine sputter yöntemi ile toplamda 500 nm kalınlığa sahip iki katmanlı Mo kaplama işlemi yapılması amaçlandı. Bu amaç ile SLG altaşlar, laboratuvar bünyemizde bulunan bir başka sputter sisteminin vakum odasına yüklenerek sistem basıncı 7×10^{-6} mTorr’a düşürüldü, daha sonra Tablo-3’teki verilen Mo

kaplama parametrelerinde ilk katmanın SLG yüzeyine tutunmasını artırmak amacı ile yüksek sputter basıncı (çalışma basıncı) ve düşük güçte yapıldı. Daha önce yaptığımız metalik film kaplama işlerinden ve literatür araştırmalarından bu yöntemin kristalit büyüklüğünü düşürerek yüzeye tutunmayı sağladığı bilinmektedir [79],[80],[81][82]. İkinci katman için ise daha düşük yüzey direncine sahip olması için yüksek güç ve düşük basınçta (daha büyük kristalit büyüklüğü sağlamaktadır) kaplama işlemleri yapıldı.

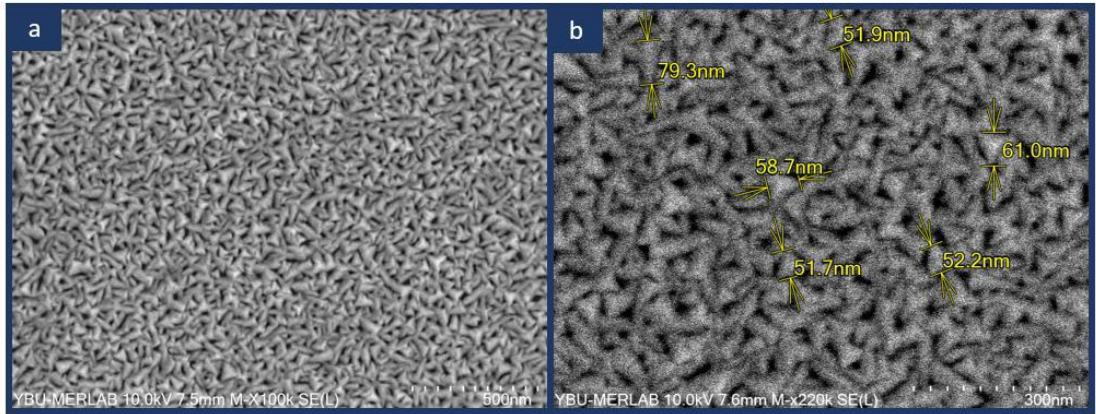
Tablo- 3: Mo film kaplama parametreleri.

Katman sırası	R.f. Güç (W)	Çalışma Basıncı (mTorr)	Kaplama Süresi (dk)
1	100	$P_{Ar}=10$	30
2	300	$P_{Ar}=4$	30

Kaplanan filmlerin Şekil-29'da verilen XRD desenine bakıldığında kübik Mo'e ait olduğu bilinen 40.0° (110) pikine rastlandı. Tek kristal düzlemde büyüme gösteren Mo filmin kristalit boyutunun yaklaşık 40 nm civarı olduğu, Scherrer denklemi yardımı ile hesaplandı. Bu örneklerin yüzey dirençleri dört nokta ölçüm metodu ile $\sim 1.8-2 \Omega$ (ohm) civarında ölçülmüştür. İki basamaklı Mo kaplama metodu ile Mo arka kontak tabakların bilinen dirençlerinden ($\sim 4 \Omega$) daha düşük bir dirence sahip olmasını sağlamıştır. Daha yüksek güç uygulanması Mo filmlerin daha iyi kristallenmesine sebep olarak direncinde düşüş sağlaması literatürde yapılan çalışmaları destekler niteliktedir [84],[85],[86]. Şekil-30'da Mo tabakanın 100k ve 220k büyütmede çekilmiş yüzey fotoğrafları incelendiğinde Mo olduğu bilinen yapının parçacık büyüklüklerinin ortalama 60 nm civarında olduğu ve film yüzeyinde homojen bir dağılımı sahip oldukları belirlendi. Mo yüzeyinin boşluklu yapısının ise Neslihan Akçay [86] ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda da görüldüğü gibi düşük çalışma basıncı ve yüksek sputter gücünde daha az boşluklu bir yapıya dönüştüğü belirtilmiştir. Mo arka kontak tabakadan alınan yüzey görüntüleri ile bu bilgiler örtüşmekte ve yüzey direncinin azalmasının, literatürde belirtildiği gibi boşluklu yapıların azalması ile sağlanabileceği görüldü [89].



Şekil- 29: Mo kaplı altaşların XRD deseni.



Şekil- 30: a) 100k b) 220k büyütmede çekilmiş Mo kaplı altaşların yüzey görüntüleri.

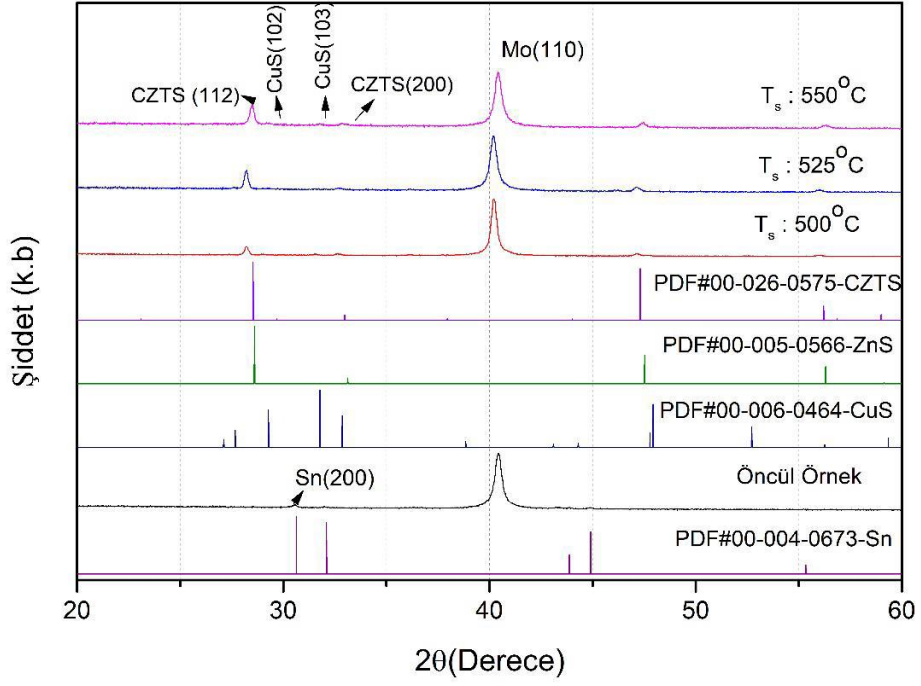
SLG üzerine Mo kaplanmış örnekler üzerine tek faz CZTS sentezi gerçekleştirmek için, SLG altaşlar üzerine yapılan kalınlık optimizasyonları ve sülfürleme parametrelerini

tekrar edebilmek amacı ile Şekil-31’de şematığı verilen öncül filmler Tablo-2’de verilen parametrelere göre kaplandı.

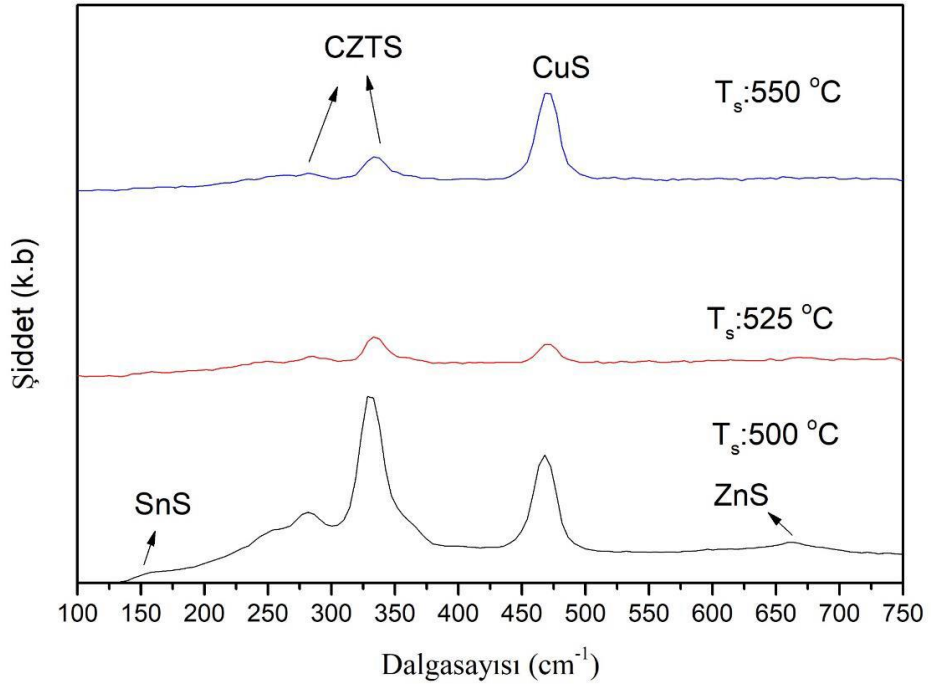


Şekil- 31: SLG/Mo/Sn/Cu/ZnS öncül filmin katman kalınlıkları ve sırasını veren şematik gösterimi.

Şekil-31’de şematığı gösterilen öncül film kalınlık optimizasyonu ve sülfürleme parametrelerinin belirlenmesinde kullanılmak için 500, 525 ve 550 °C ’de 1g S ile 1 saat 250 mTorr Ar gazı akışında sülfürlendi. Şekil-32’de verilen XRD desenlerinde öncül örneğe ait Sn pikinin CZTS ve CuS piklerine dönüştüğü görüldü. Fakat PDF kartlarından görüldüğü üzere, XRD deseninde CZTS ve ZnS piklerinin birbirlerine çok yakın değerlerde olmasından dolayı örneğin Raman spektrumu incelendi [61]. Şekil-33’te verilen Raman spektrumlarına bakıldığında ise baskın 326 cm^{-1} CZTS [42] piki ve 470 cm^{-1} CuS [42] piki bir arada görüldü ve bu piklerin yanında yine SnS ve ZnS piklerine rastlandı. Bu Raman spektrumun bize verdiği en önemli bilgi ise, Ts sıcaklığı arttıkça CZTS, ZnS ve SnS piklerinin şiddeti azalırken CuS piklerinde şiddetinin arttığı gözlemlenmesidir.

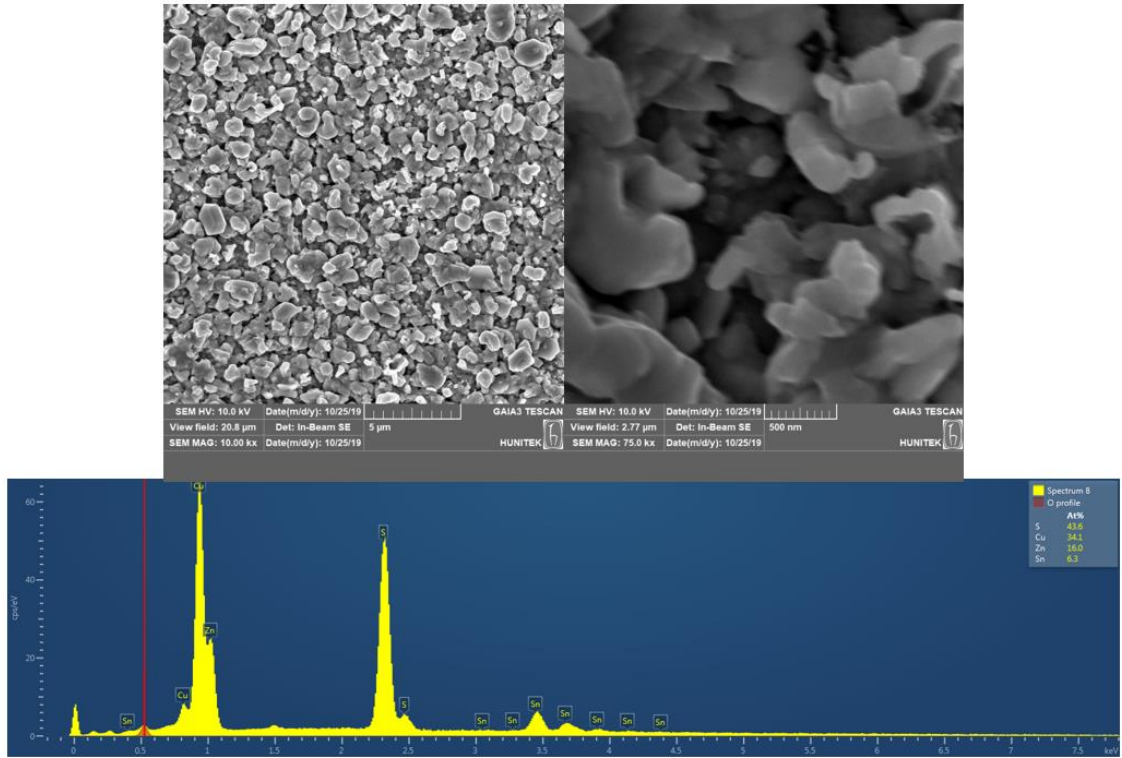


Şekil- 32: SLG/Mo/Sn:150nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğin sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin XRD desenleri.



Şekil- 33: SLG/Mo/Sn:150nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğin sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin Raman spektrumları.

Şekil-34'deki SEM görüntülerine bakıldığında örneğin pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu görüldü. Aynı zamanda yüzeyden alınan EDS verileri incelendiğinde örneğin atomik (Cu+Zn+Sn)/S oranı 1.15, Cu/(Zn+Sn) oranı 1.25 ve Zn/Sn oranı 2.78 olduğu belirlendi. Bu sonuçlara bakıldığında örneğin hem Cu hem de Zn yönünden zengin bir yapısı olduğu ortaya çıktı. Zn yönünden zengin CZTS yapısından stokiyometrik CZTS ye oranla daha verimli bir güneş hücresi elde edildiği bilinmektedir. Fakat CuS örgü kusurlarının verim değerine olan kötü etkileri yüzünden Cu fakir Zn zengin bir CZTS yapısı elde edilmek istenir [48],[49]. SLG örneklerde olduğu gibi yapının Sn yönünden fakir olması da CuS_x fazının oluşumuna etki ettiği düşünülmektedir. CZTS yapısı oluşumunda ilk olarak oluşan ikili fazların daha sonra bir araya gelerek oluşturduğu üçlü ve dörtlü fazları oluşturduğu bilindiği üzere Sn azlığı sonucu oluşan SnS yapının üçlü ve dörtlü yapıya katıldığında açıkta fazla miktarda CuS_x ve ZnS yapısının kaldığı EDS verilerine bakıldığında görülebilir düzeydedir. Bu durum, SLG altaşlar için de görüldüğü gibi Sn kalınlığının artırılması tezini destekler niteliktedir.

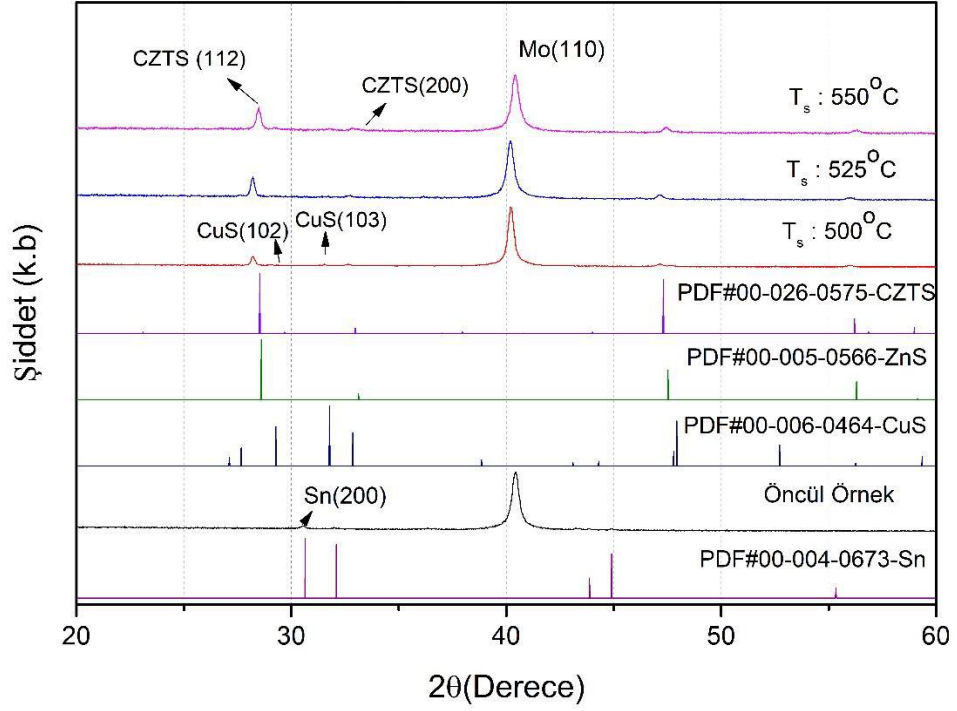


Şekil- 34: SLG/Mo/Sn:150nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğin 525 °C'de sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları.



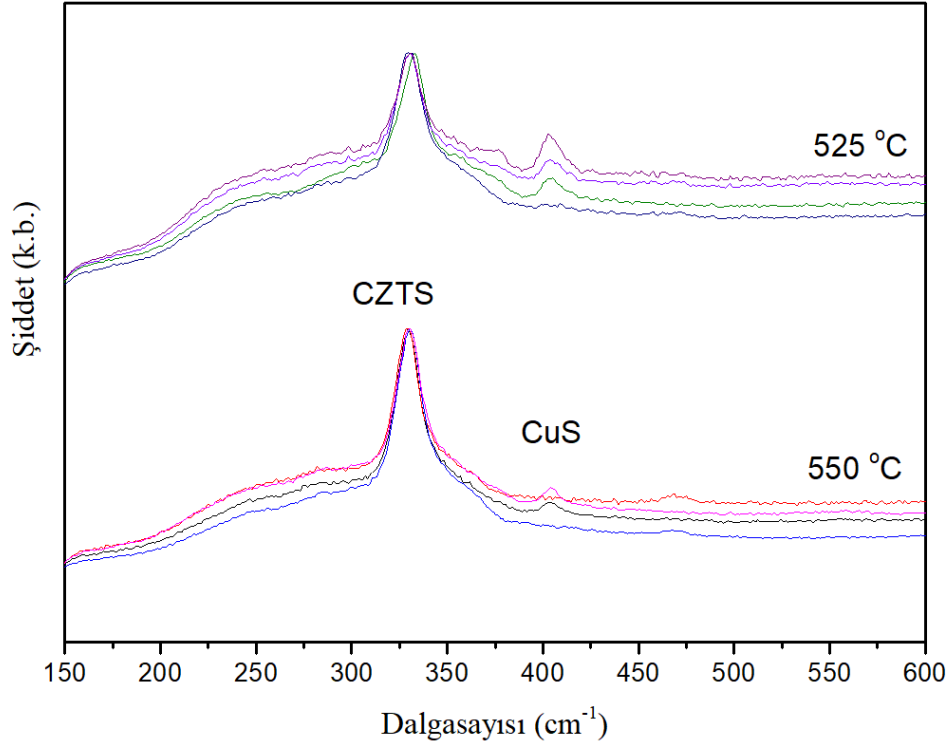
Şekil- 35: SLG/Mo/Sn/Cu/ZnS öncül filmin katman kalınlıkları ve sırasını veren şematik gösterimi.

Tüm bu sonuçlara bakıldığında öncül filmlerdeki Sn kalınlığını 180 nm civarına getirerek, Şekil-35'te şematığı görülen öncül örnekler, Tablo-2'de verilen parametrelere göre kaplandı ve Ts: 500, 525, 550 °C 'de 1 g S ile 1 saat boyunca 250 mTorr Ar gazı akışında sülfürlendi. Sentezlenen filmlerin Şekil-36'da verilen XRD desenlerine bakıldığında, 500 °C 'de sentezlenmiş filmde CuS_x piklerine rastlanırken 525 ve 550 °C 'de bu piklerin gürültü seviyesine indiğini, sadece 28.5° (112), 32.9° (200) CZTS piklerinin gözüktüğü görüldü. 550 °C 'de sentezlenmiş örneğin XRD desenindeki (112) düzlemine ait pikin, 525 °C 'de sentezlenen örneğin XRD desenine göre daha keskin olduğu ve şiddetinde artış belirlendi. Bu sonuç 550 °C 'de filmin daha iyi kristallendiğini göstermektedir. Aynı pik üzerinden Scherrer formülü ile 550 °C'de sentezlenmiş örneğin kristalite büyüklüğü 43 nm olarak hesaplandı.



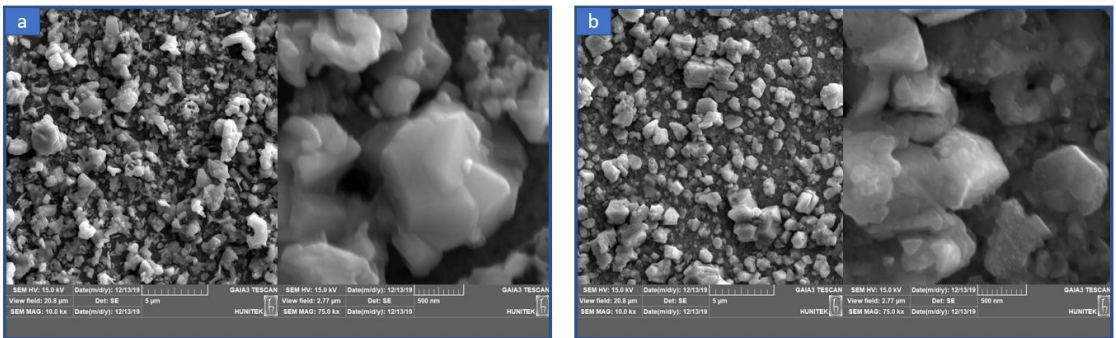
Şekil- 36: SLG/Mo/Sn:180nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğinin farklı sıcaklıklarda sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin XRD deseni.

Şekil-37'de bu iki örneğin 4 farklı noktasından elde edilen Raman spektrumları görülmektedir. Bu spektrum incelendiğinde 525 °C'de örneğin bazı kesimlerinde CuS_x yapısına ait pikler net görülürken 550 °C'de örneğin CZTS yapısına daha yakın olduğu CuS_x piklerinin şiddetinde düşüşler olduğu görüldü.

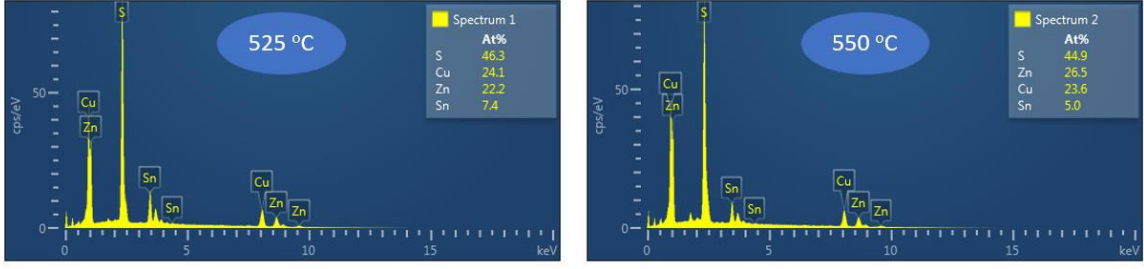


Şekil- 37: SLG/Mo/Sn:180nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğinin farklı sıcaklıklarda sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin Raman spektrumları.

Şekil-38’de gösterilen SEM görüntülerine bakıldığında örneklerin yüzeylerindeki girintili çıkıntılı yapı dikkat çekmektedir. Aynı örneklerin Şekil-39’da verilen EDS analizlerinden elde edilen atomik oranlara bakılarak $Cu/(Zn+Sn)$, Zn/Sn ve $(Cu+Zn+Sn)/S$ atomik oranlarının sırası ile 525 °C için 0,81, 3,0 ve 1,16, 550 °C için 0,74, 5,3 ve 1,09 olduğu hesaplandı. 550 °C ‘de sentezlenmiş olan CZTS filmin Cu fakir – Zn zengin bir yapıda olması istenilen bir sonuçtur.

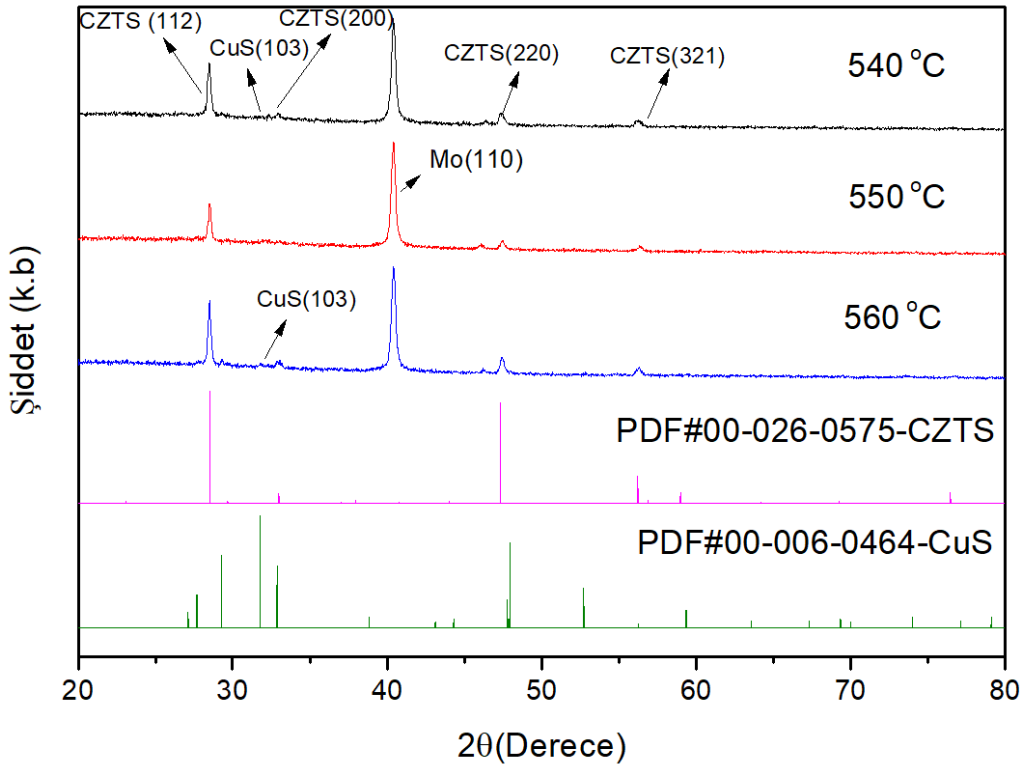


Şekil- 38: SLG/Mo/Sn:180nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğinin a) 525 b) 550 °C’de sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin farklı büyütme değerlerindeki yüzey fotoğrafları.

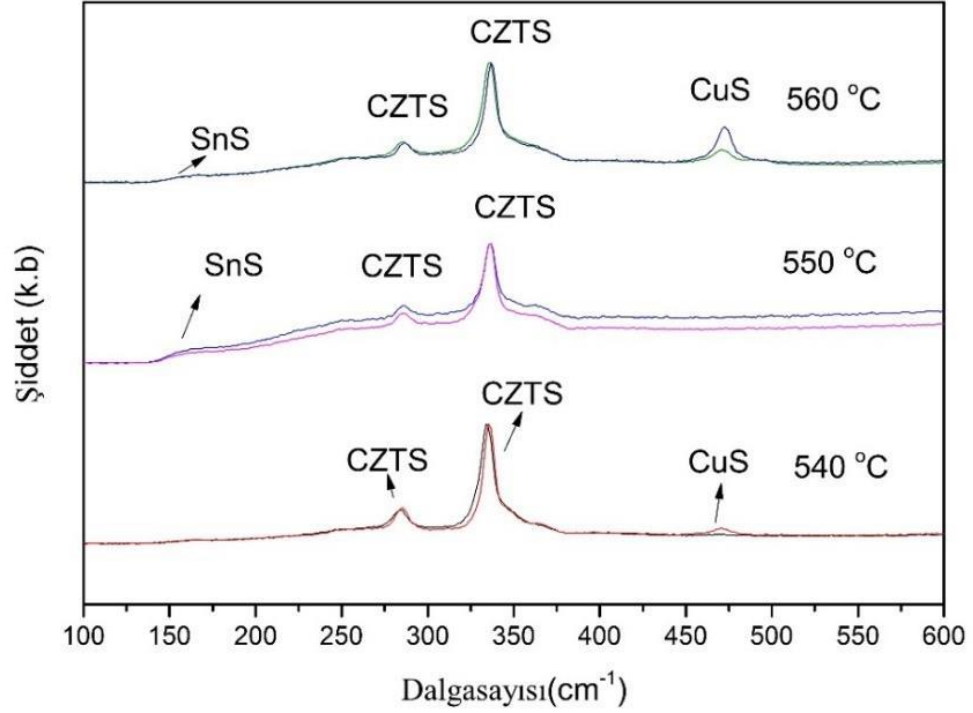


Şekil- 39: SLG/Mo/Sn:180nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğinin 525 ve 550 °C’de sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin EDS analizleri.

Faz diyagramında küçük bir alanda bu bölgenin oluştuğu bilindiği üzere bir sonraki deneyler Şekil-35’te şematiği verilen öncül örneklerden bir seri daha hazırlanarak, Ts: 550 °C ve ± 10 °C etrafında 1 g S ile 1 saat boyunca 250mTorr sabit Ar gazı akışında sülfürleme işlemi tekrarlandı. Şekil- 40’da görülen XRD desenine ve Şekil-41’de görülen Raman spektrumlarına bakıldığında 540 ve 560 °C’de CuS piklerine rastlandı. 550 °C’de örneğin farklı noktalarından alınan ölçümlerde de CuS fazına rastlanmazken sadece CZTS pikleri görüldü.



Şekil- 40: SLG/Mo/Sn:180nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğinin farklı sıcaklıklarda sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin XRD deseni

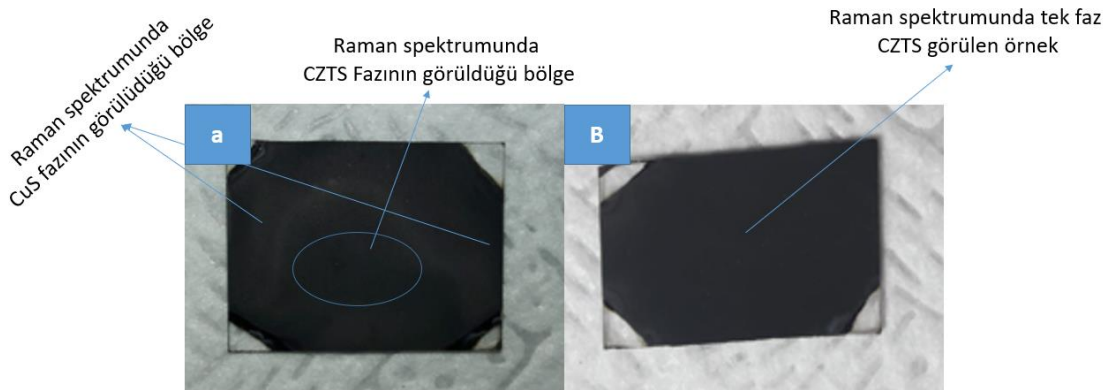


Şekil- 41: SLG/Mo/Sn:180nm/Cu:135nm/ZnS:220nm öncül örneğinin farklı sıcaklıklarda sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin Raman spektrumları.

Fangyang Liu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda ara katmanın üzerine büyütülen CZTS yapısında istenmeyen fazların morfolojik kusurlardan oluştuğu söylenmektedir [23]. Yine başka bir ara katman denemesinde Hongtao Cui ve arkadaşları, SnS gibi istenmeyen fazların, ara katmanın neden olduğu yan fazlar olduğunu raporlamışlardır [23]. Bu bilgiler ışığında Şekil-42 'de görülen Mo kaplı alümina bakıldığında, Mo tabakanın kaplanması sırasında oluşan kusurların CuS fazının oluşmasına sebep olduğunu söylemek mümkündür. Aynı zamanda Şekil-43,a'da resmi görülen örneğin homojen bir yapıya sahip olmadığını görürken, Şekil-43,b'de verilen resme bakıldığında ise örneğin homojen bir yapıda olduğu görülmektedir.

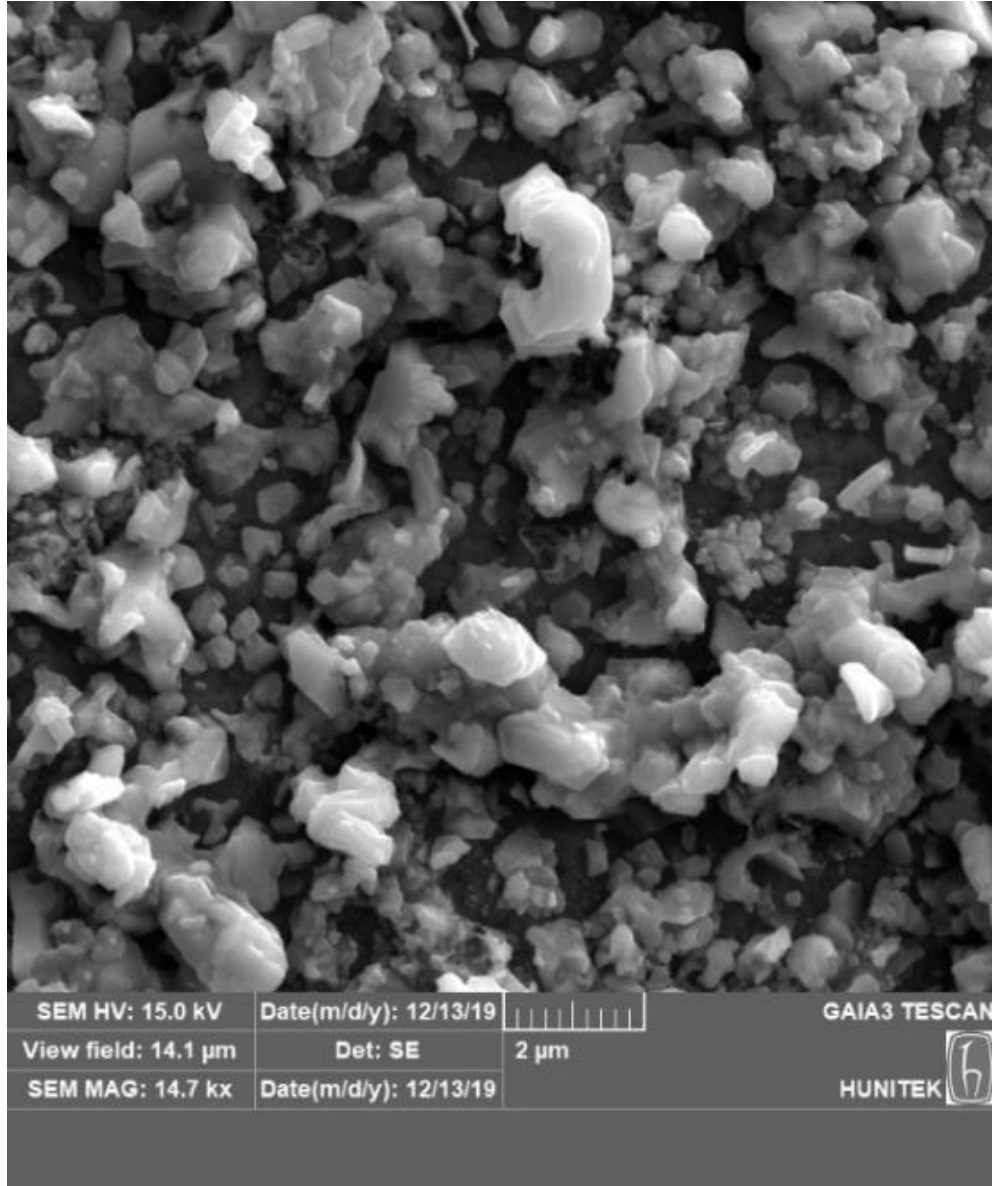


Şekil- 42: Şekil-43, a’da görülen CZTS örneğinin alttaşlar fotoğrafları. Yuvarlak içerisinde alınmış bölge Raman spektrumunda CuS fazının görüldüğü bölgeyi göstermektedir.



Şekil- 43: a) Raman spektrumunda CuS fazının görüldüğü b) Raman spektrumlarında tek faz CZTS görülen, 550 °C’de sentezlenmiş CZTS filmlerin resimleri.

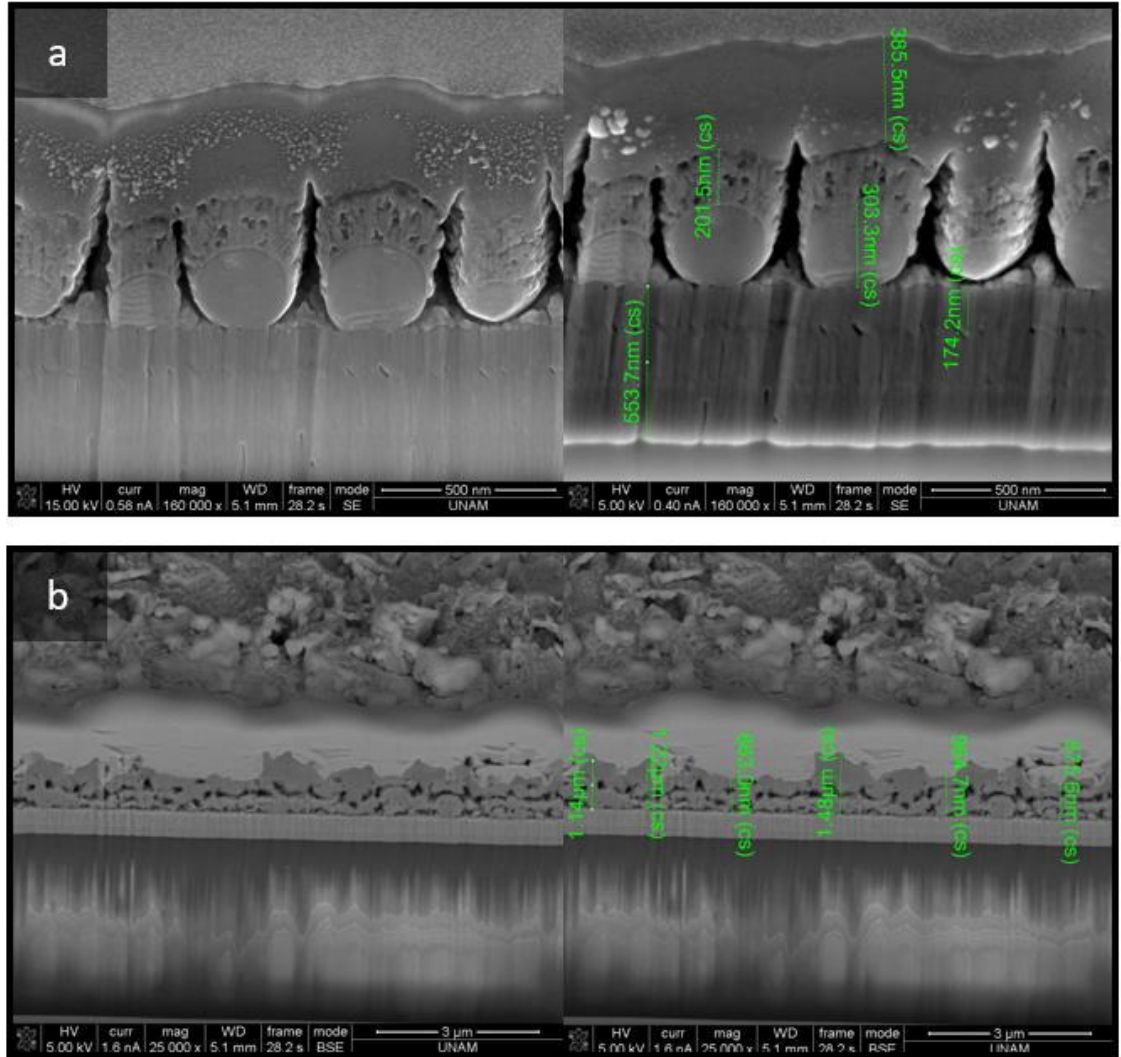
Şekil-44'de görülen yüzey fotoğrafına bakıldığında örneğin pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu yapının neden kaynaklandığını açıklamak için SLG/Mo/Sn/Cu/ZnS ve SLG/Mo/CZTS örneklerinin FIB ile kesit görüntüsü alındı.



Şekil- 44: SLG/Mo/CZTS olduğu bilinen örneğin 14.7k büyütmedeki yüzey fotoğrafı.

Şekil-45'de verilen FIB görüntülerine bakıldığında öncül filmlerin kaplanması sırasında Sn katmanın topaklaştığı net bir şekilde görüldü. Cu ve ZnS katmanının, Sn katmanının oluşturduğu boşluklu yapıları doldurarak büyüdüğü bu yüzden kraterli bölgeler oluştuğu belirlendi. Sn katmanının zaten hali hazırda sülfürlenme reaksiyonu sırasında yapıda boşluklar oluşturduğu bilinmektedir [23],[89],[90]. Bu topaklaşma ile yapı tamamen

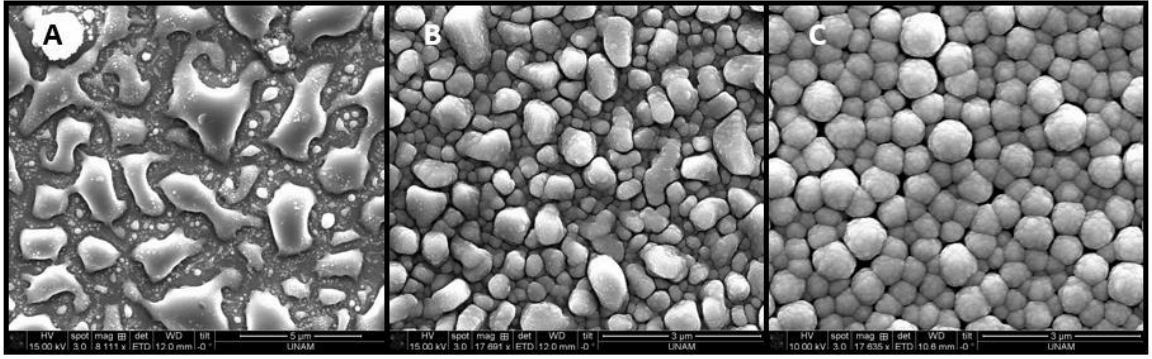
gofretimsi bir yapıya dönüşerek, yüzey morfolojisinde de girintili çıkıntılı bölgelerin artmasına sebep olmuştur.



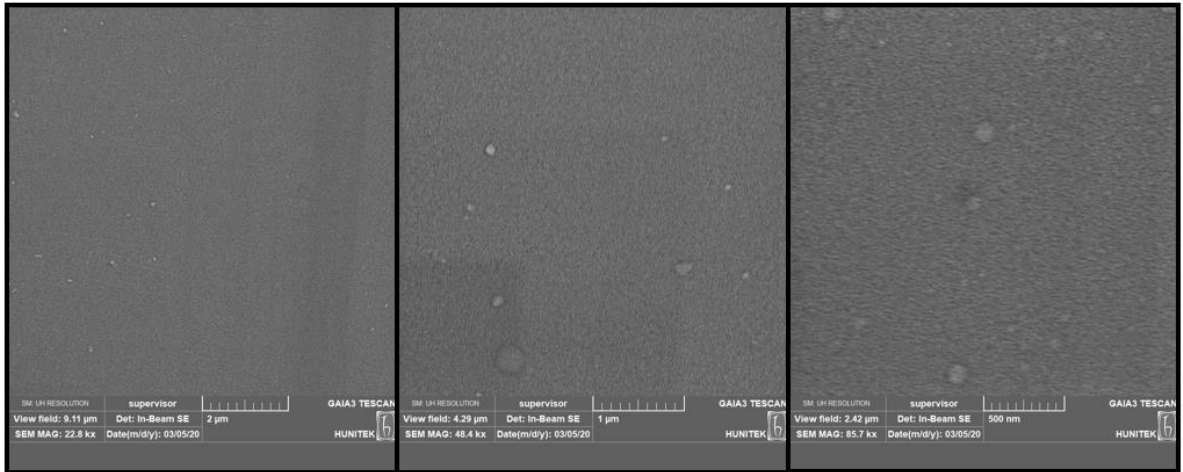
Şekil- 45: a) SLG/Mo/Sn/Cu/ZnS ve b) SLG/Mo/CZTS örneklerinin FIB ile alınan kesit görüntüsü.

Her katmanın yüzey görüntüsünü incelemek için SLG/Mo üzerine Sn, Sn/Cu ve Sn/Cu/ZnS katmanının kaplı olduğu üç örnek hazırlandı. Bu örneklerin Şekil-46'da verilen yüzey fotoğrafına bakıldığında girintili çıkıntılı yüzeylerin Sn katmanının topaklanması ile daha çok artmış olması kanıtlandı. Literatüre bakıldığında Hironori Katagiri ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalarda Sn katmanının topaklanma sorunundan bahsettiği ve bu yüzden ilk katmanı Cu olarak seçtikleri görülmektedir [91]. Daha önceki SnS çalışmalarımızdan bilindiği üzere Sn katmanının sputter ile kontrollü büyütülmesi sırasında topaklaşma olmadığı bilinmektedir [77],[78]. Buharlaştırma yöntemi ile Sn

kaplama sırasında kontrolsüz bir kaplama hızı artışı oluşması bu topaklanmaya neden olmuş olabilir. Bu bilgiler ışığında SLG/Mo alttaşlar üzerine buharlaştırma yöntemi kullanılarak Cu kaplama işlemi yapıldı ve Şekil-47'de görülen yüzey fotoğrafları çekildi. Bu fotoğraflar incelendiğinde homojen bir yüzeye sahip ve Sn gibi topaklaşmanın olmadığı yüzeyler elde edildiği belirlendi.



Şekil- 46:SLG/Mo üzerine kaplanmış A) Sn B) Sn/Cu C) Sn/Cu/ZnS katmanların yüzey fotoğrafları.



Şekil- 47: SLG/Mo/Cu örneğinin farklı büyütmelede çekilmiş yüzey fotoğrafları.



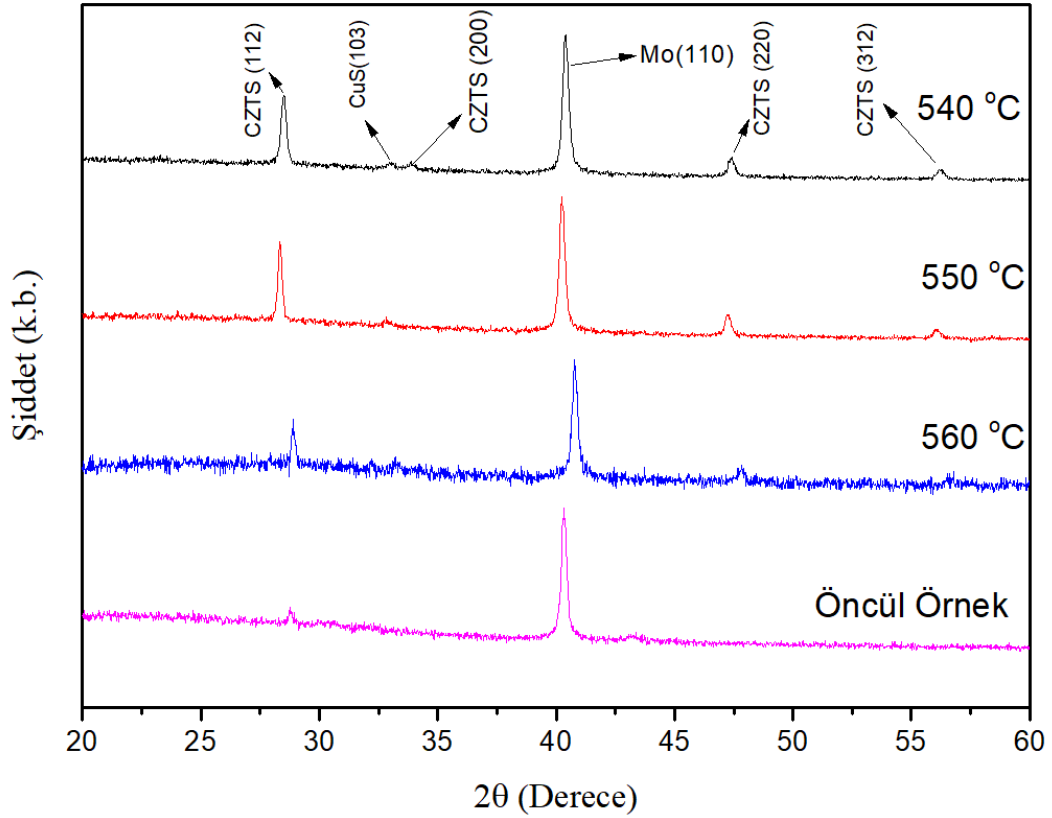
Şekil- 48: SLG/Mo/Cu/Sn/ZnS öncül filmin katman kalınlıkları ve sırasını veren şematik gösterimi.

SEM ve FIB görüntülerinden edilen bilgiler doğrultusunda, Şekil-48’de şematığı gösterilen öncül filmler Tablo-4’te gösterilen parametreler ile ilk katman vakumda buharlaştırma yöntemi kullanılarak, Cu plakaların buharlaştırılması diğer katmanlar Sn ve ZnS hedeflerden sputter edilerek Tablo-5’te verilen parametrelere göre kaplandı ve 540, 550 ve 560 °C ‘de 1 g S ile 1 saat boyunca 250mTorr Ar akışında sülfürlendi.

Tablo- 4: Cu/Sn/ZnS öncül filmlerinin kaplama parametreleri.

Malzeme	Cu	Sn	ZnS
I (A)	220-230	-	-
Temel Basınç (Torr)	5×10^{-6}	5×10^{-6}	5×10^{-6}
Çalışma Basıncı (mTorr)	9×10^{-5}	$P_{Ar}=20$	$P_{Ar}=15$
Sputter Gücü (W)	-	40	75
Kaplama hızı (Å/s)	1.2	0.7-0.8	1.4-1.5

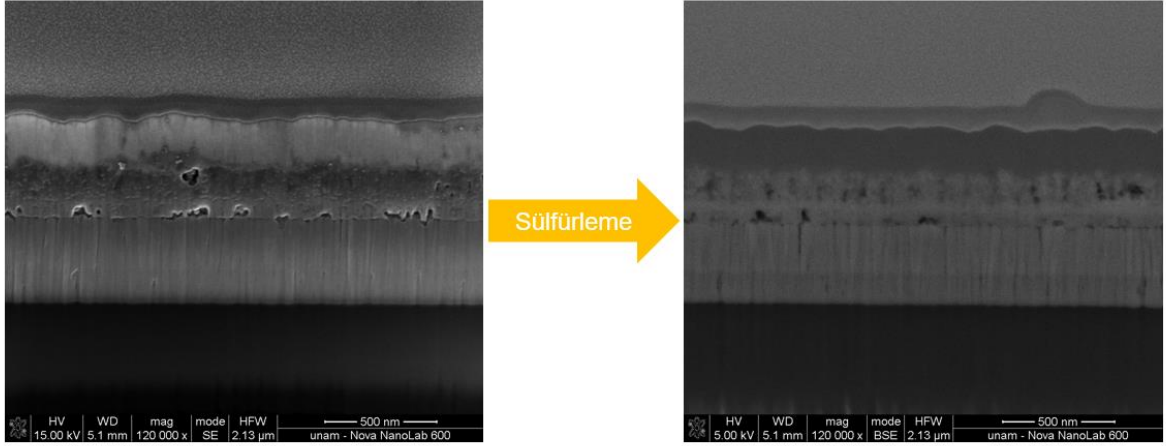
Sentezlenen bu örneklerin Şekil-49’da görülen XRD desenlerine bakıldığında 560 °C’de yapının bozulduğu 540 °C’de CuS piklerine rastlandığı 550 °C sadece CZTS piklerinin bulunduğu belirlendi. Tek faz CZTS olduğu belirlenen bu örneğin (112) düzleminde Scherrer formülü ile hesaplanan kristalite büyüklüğü 45 nm olarak bulundu. Bu sonuçların Sn katmanın ilk katman olduğu örneklerle örtüştüğü görüldü. Mo kaplı SLG alttaşlar üzerine kalınlık ve katman sırası ile Şekil-48’te şematığı görülen öncül filmlerin tek faz CZTS sentezi için en uygun öncül film olduğu ve sülfürleme parametrelerinin 550 °C’de 1 g S ile 250mTorr Ar gazı akışında 60 dakika boyunca sülfürlenmesinin ise en uygun sülfürleme parametreleri olduğu belirlendi.



Şekil- 49: SLG/Mo/Cu:135nm/Sn:180nm/ZnS:220nm öncül örneğinin farklı sıcaklıklarda sülfürlenmesi sonucu sentezlenen filmlerin XRD deseni.

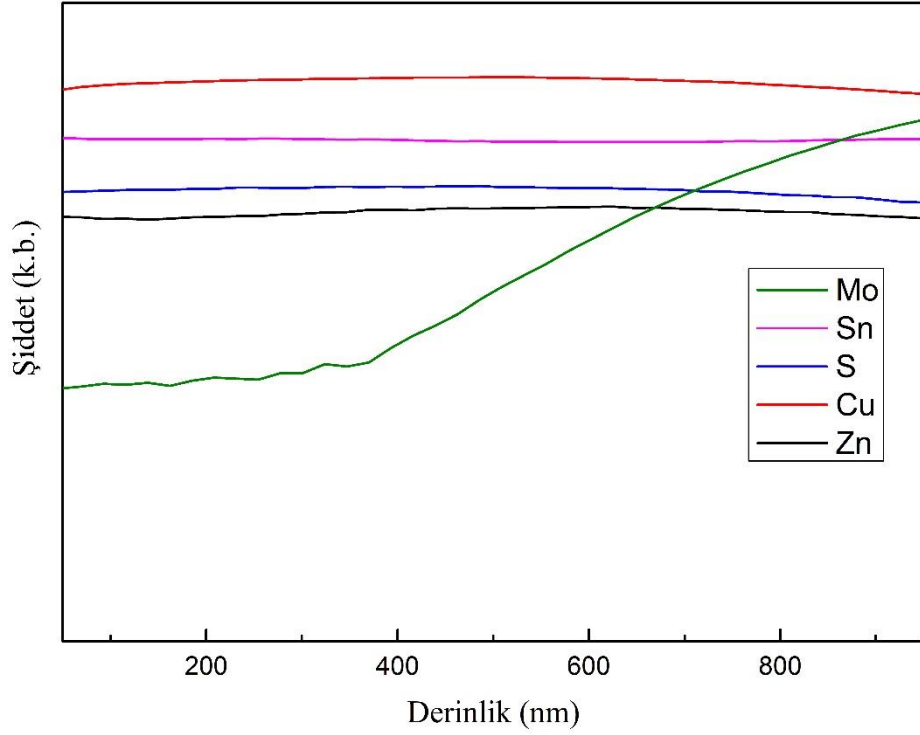
Şekil-50’de verilen FIB görüntülerine bakıldığında yapıdaki Sn katman topaklaşmasının kaybolduğu ve öncül filmlerin sıralı ve düzgün şekilde üst üste kaplandığı görüldü. Sn katmanın öncül filmlerde oluşturduğu kraterli yapı yüzünden sülfürleme sonrasında

oluşan gofretimsi tabakanın yerine daha düzgün ve az boşluklu bir film sentezlendiği görüldü.



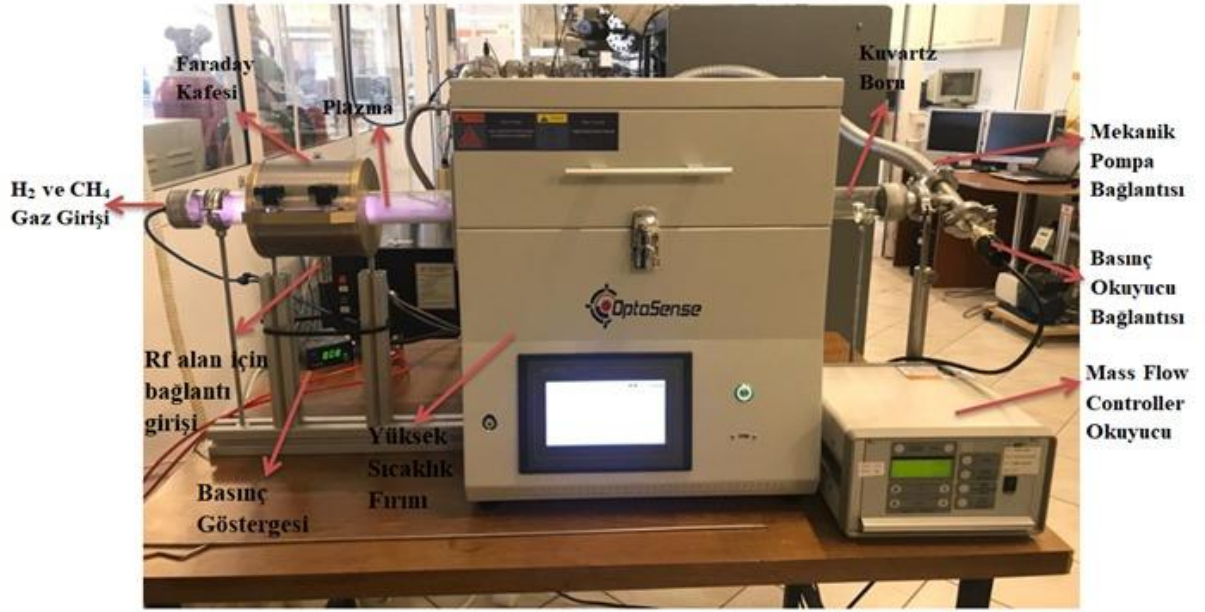
Şekil- 50: SLG/Mo/Cu/Sn/ZnS öncül filmlerinin ve sülfürme sonrası sentezlenen yapının FIB ile alınmış kesit görüntüsü.

Şekil-51’de verilen SIMS sonuçlarına bakıldığında sentezlenmiş filmlerde bulunan atomların derinlik boyunca homojen olarak dağıldığı ve yapının homojen bir şekilde sülfürlenmiş olduğu görülmektedir.



Şekil- 51: SLG/Mo/Cu/Sn/ZnS öncül filmlerinin ve sülfürme sonrası sentezlenen yapının SIMS analizi.

Bu sonuçlar doğrultusunda CZTS sentezi sırasında oluşan MoS_x fazının engellemesi için Mo yüzeyine kaplanacak olan, ara katman olarak görev yapacak ara katman grafen tabakası sentezi aşamasına geçildi. Bu aşamada Mo tabaka üzerine ara katman tabaka olarak grafen katman laboratuvar şartlarında tasarlanan Şekil-52’de fotoğrafı verilmiş olan PECVD ile Tablo-5’teki parametrelere göre kaplandı. Kaplama işleminden sonra Cu:135nm /Sn:180nm /ZnS:220nm kalınlık ve sırası CZT (Cu/Sn/ZnS) öncül örnekleri bu tabaka üzerine ilk katmanın vakumda buharlaştırma diğer katmanları sputter yöntemi ile Tablo-4’te verilen parametrelere göre kaplanması ve ardından sülfürlenmesi amaçlandı.



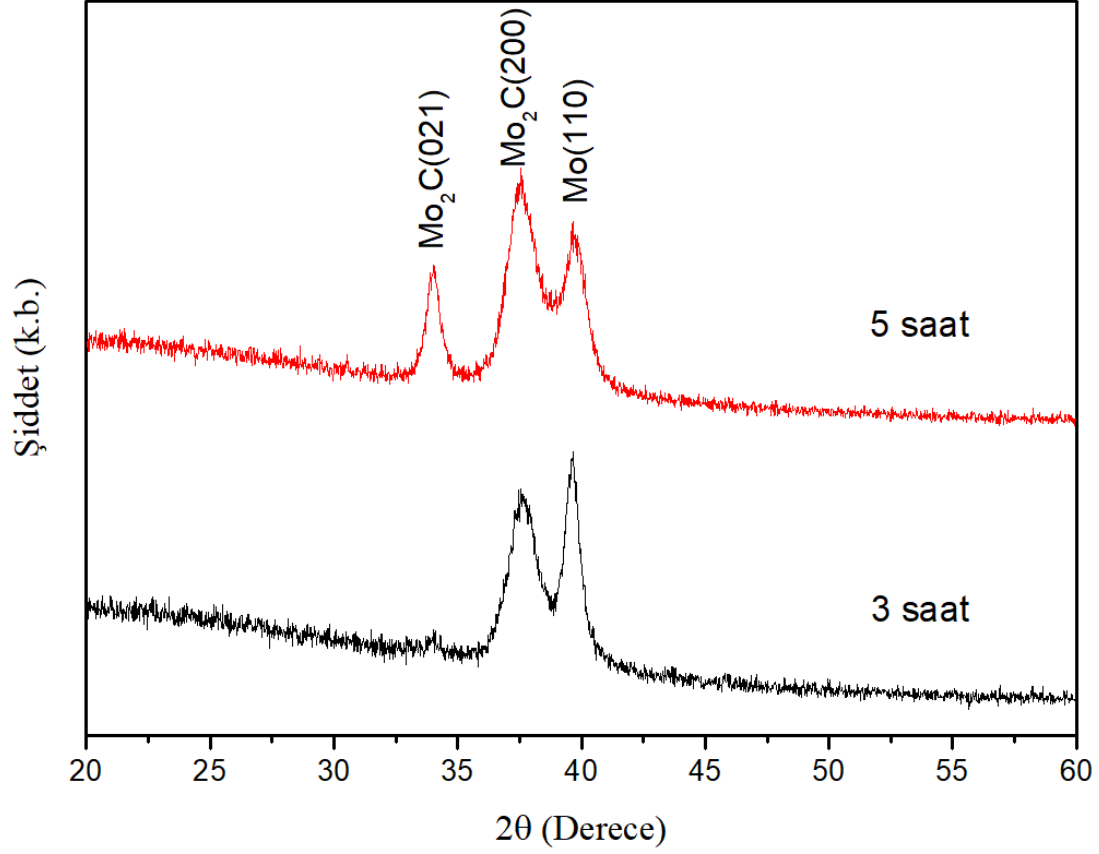
Şekil- 52: Grafen kaplama için kullanılan PECVD sisteminin fotoğrafı.

Tablo- 5: Grafen kaplama parametreleri.

	Gaz akışı (Sccm)	Basınç (mTorr)	Sıcaklık (°C)	R.f güç (W)	Süre (dk)
Isıtma İşlemi	H ₂ :10	120	550	-	40
Kaplama İşlemi	H ₂ :10 + CH ₄ :10	800	550	100	180 ve 300
Soğutma İşlemi	H ₂ :10	800	-	-	-

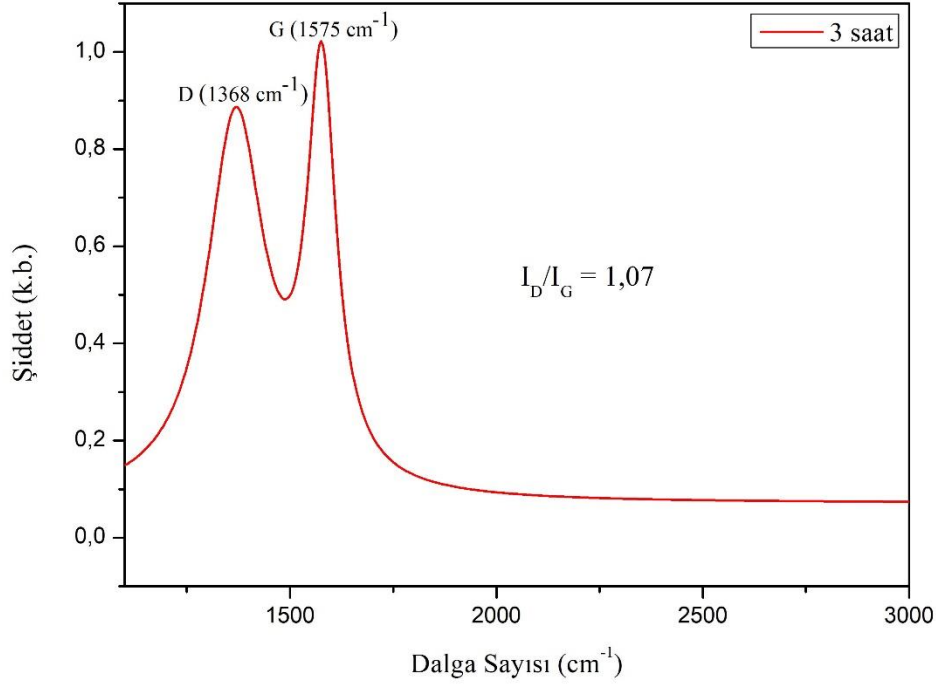
Mo arka kontak tabaka üzerine kaplanmış olan çok katmanlı grafen tabakanın yapısal karakterizasyonu XRD ve Raman ile analiz edildi. Şekil-53'te verilen XRD desenine bakıldığında Mo (110) yapısının grafen kaplama işlemi sonrasında (021) ve (200) olarak indekslenen 34,1° ve 37,8°'de yaklaşık 2θ'sinde iki pik bulunmaktadır. Bu pikler, ortorombik Mo₂C fazına (JCPDS 79-0744) uygundur. 300 dakika kaplama sonrasında ise Mo piklerinin azalarak Mo₂C piklerinin artış gösterdiği net bir şekilde görüldü. Bu sonuç bize Mo filmin içine diffüz eden C miktarını arttığını göstermektedir. Aynı örneklerin kristalite büyüklükleri ise sırası ile Mo₂C (200) düzlemine ait baskın pikinden Scherrer

formülü ile hesaplanarak yaklaşık olarak 180 dakika (3 saat) için 7 nm, 300 dakika (5 saat) için 11 nm civarında bulundu.



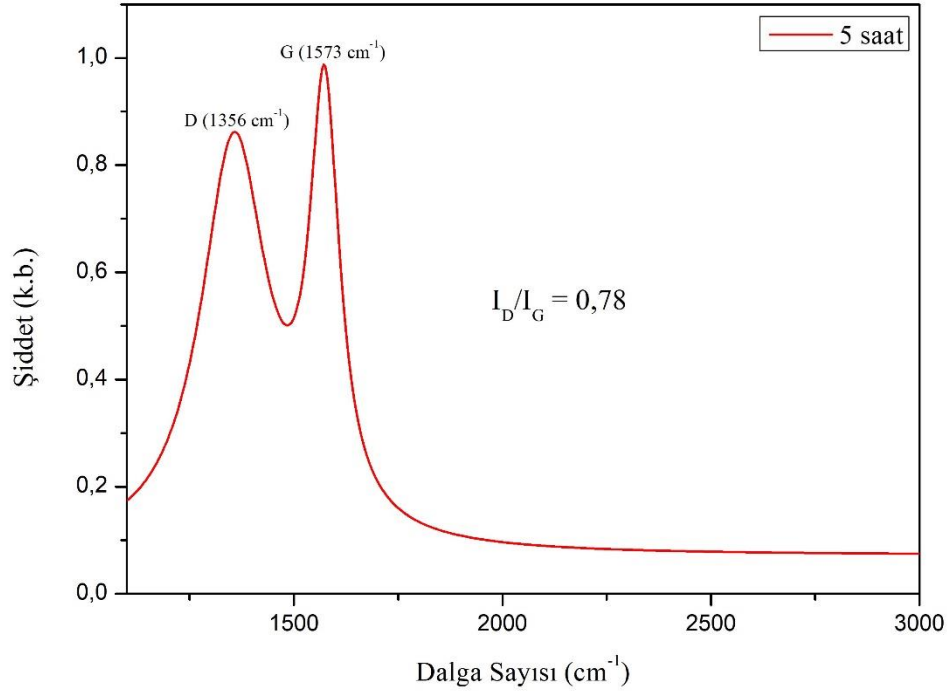
Şekil- 53: 180 dakika (3 saat) ve 300 (5 saat) dakika grafen kaplanan Mo örneklerine ait XRD desenleri.

Kaplama sonrasında grafen kalitesini belirlemek için Raman ölçümlerine bakılarak D ve G piklerinin şiddetinin (I_D/I_G) oranına bakıldı. Şekil-54'te verilen 3 saat C kaplama işleminden geçirilmiş Mo kaplı SLG alttaşların Raman spektrumu incelendiğinde 1386 cm^{-1} D piki ve 1575 cm^{-1} G pikinin şiddetlerinin oranı 1,07 bulundu



Şekil- 54: 3 saat grafen kaplanmış Mo filmin Raman spektrumu.

Şekil-55'te verilen 5 saat C kaplanmış örneklerin Raman spektrumlarında 1356 cm^{-1} D piki ve 1573 cm^{-1} G pikinin şiddet oranını hesaplandığında, bu oranın 0,78 civarında bulundu. Bu oranın 0'a yakın olması kusurların azaldığını göstermektedir [95]. 2700 cm^{-1} 'de görülmesi gereken 2D hörgücünün görülmemesi grafen tabakanın çok katmanlı bir yapıda olduğu anlamına gelmektedir [96],[97]. Bu sonuçlara göre 5 saat kaplamada daha az kusurlu çok katmanlı grafen tabakanın oluştuğunu söylemek mümkündür. Aynı filmlerin dört nokta ölçümü ile elde edilen yüzey dirençlerine bakıldığında ise $1,8 \Omega$ dirence sahip Mo alttaşların grafen kaplama işleminden sonra yaklaşık $0,5 \Omega$ dirence sahip olduğu görüldü. Yapıda bulunan C'un iletkenliği artırdığı belirlendi. Bu sonuç FV uygulamalar için oldukça önem arz etmektedir.



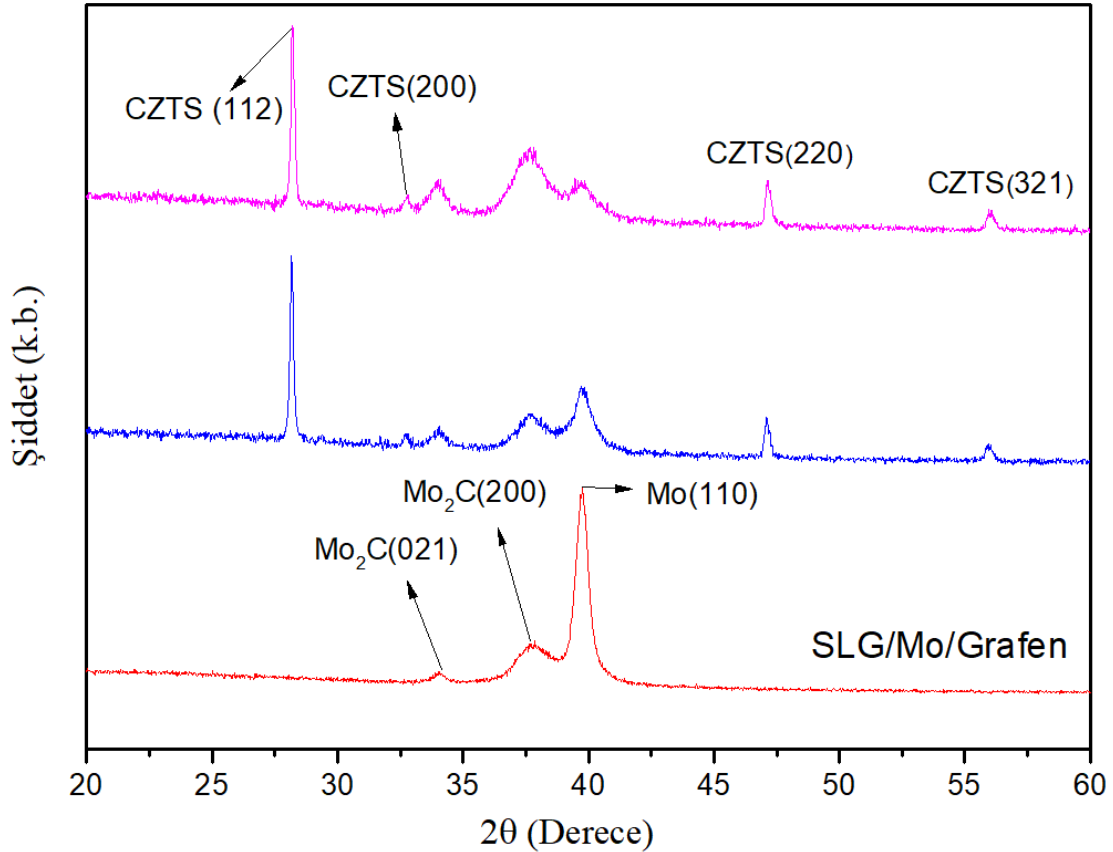
Şekil- 55: 5 saat grafen kaplanmış Mo filmin Raman spektrumu.



Şekil- 56: SLG/Mo/Gfn/Cu/Sn/ZnS öncül filmin şematik gösterimi.

SLG/Mo üzerine çok katmanlı grafen yapıda olduğu karakterize edilen C tabakanın CZTS sentezine etkilerini ve MoS_x fazına etkilerini anlayabilmek için bu yapı üzerine Şekil-56'da şematığı gösterilen çok katmanlı öncül filmler Tablo-4'te verilen parametrelere göre kaplandı ve Mo filmlerde elde edilen ideal sülfürleme parametreleri olan sülfürleme sıcaklığı $550\text{ }^\circ\text{C}$, sülfürleme süresi 60 dakika, S miktarı 1 g ile 250 mTorr Ar gazı akışı altında sülfürlendi. Sentezlenen filmlerin Şekil-57'de görülen XRD desenine bakıldığında grafen ara tabaka kullanılmış bu örneklerin tek faz CZTS oldukları görülürken, CZTS piklerinin genişliklerindeki azalma ve şiddet artışı göze çarpmaktadır.

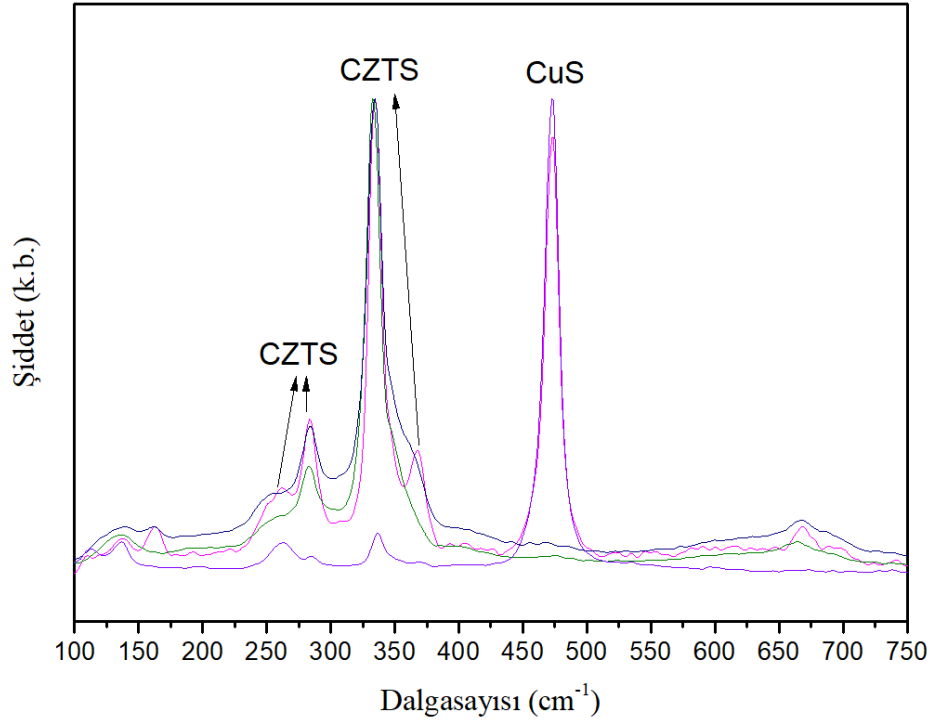
Bu durum grafen tabaka üzerine sentezlenmiş CZTS'nin literatürde kullanılmış diğer ara katmanlara göre daha iyi kristallendiğini göstermektedir. (112) düzleminde Scherrer formülü ile hesaplanan filmlerin kristalite büyüklüğü 3 saat ve 5 saat C ara katman tabaka kaplanmış yapılar için sırası ile yaklaşık olarak 53 nm ve 55 nm belirlendi.



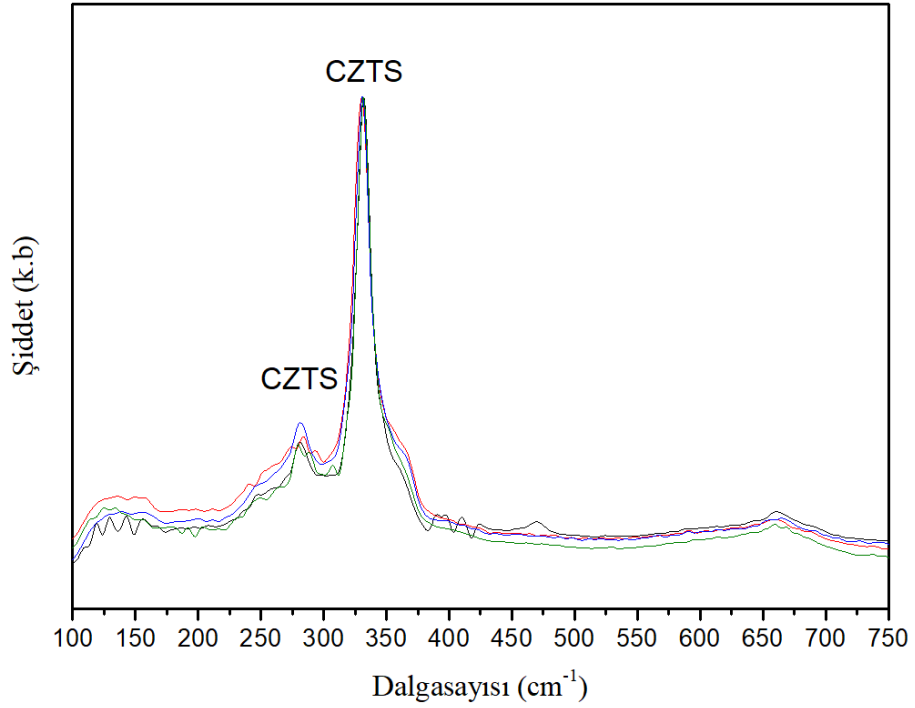
Şekil- 57: SLG/Mo/Gfn/Cu:135nm/Sn:180nm/ZnS:220nm öncül örneğinin sülfürleşmesi sonucu sentezlenen filmlerin ve SLG/Mo/Gfn yapısının XRD deseni.

(Mavi desen 3 saat, pembe desen 5 saat C kaplanmış örnektir.)

Şekil-58 ve Şekil-59'da verilen Raman spektrumları incelendiğinde 3 saat grafen kaplama işlemi yapılmış örneğin farklı bölgelerinde CuS piklerine yoğun olarak rastlanırken, 5 saat C kaplama işlemi yapılmış örneğin Raman spektrumu sadece CZTS piklerinden oluştuğu belirlendi. Daha önce Mo tabaka üzerindeki kusurların CuS fazının oluşumunu etkilediğini gördüğümüz gibi C tabakanın yapısal kusurlarının CuS fazına etki ettiği görüldü. Kusur oranı daha yüksek olan 3 saat C kaplanmış yapının birçok bölgesinde CuS fazına rastlanması bu durumu açıklar niteliktedir.

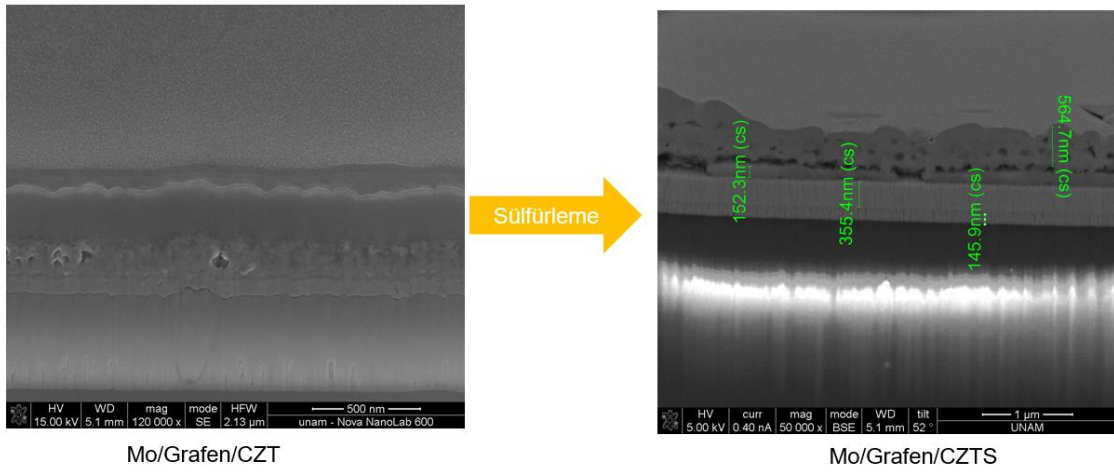


Şekil- 58: Mo üzerine 3 saat kaplanmış grafen tabaka üzerine sentezlenmiş CZTS örneklerin farklı noktalarından elde edilmiş Raman spektrumları.

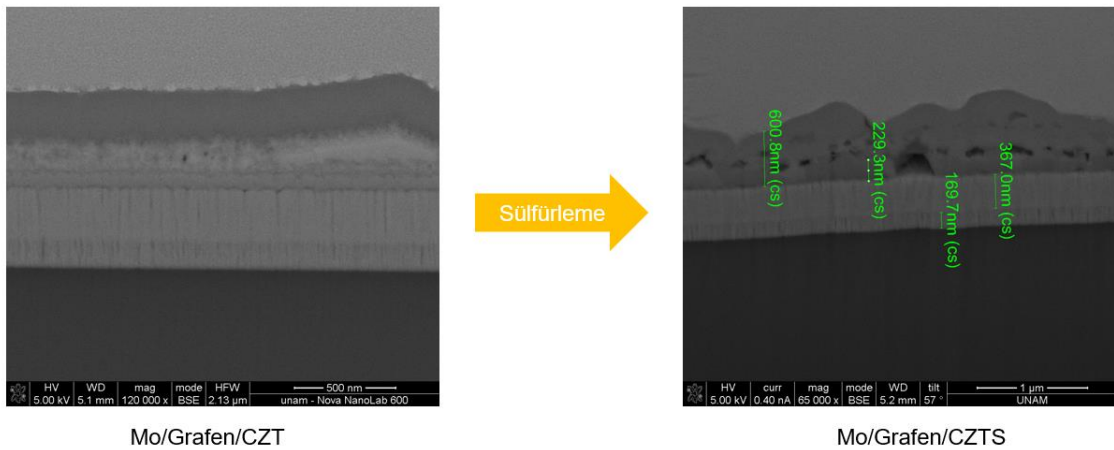


Şekil- 59: Mo üzerine 5 saat kaplanmış grafen tabaka üzerine sentezlenmiş CZTS örneklerin farklı noktalarından elde edilmiş Raman spektrumları.

Grafen tabaka kalınlığını öğrenebilmek ve grafen tabakanın katmanlar üzerine olan etkisini daha net göre bilmek için FIB ile öncül film ve CZTS filmlerin kesit görüntülerine bakıldı. Şekil-60 ve Şekil-61’de verilen kesit görüntülerine bakıldığında 3 saat C kaplama yapılmış örneğin ve 5 saat grafen kaplama yapılmış örneğin grafen kalınlıklarının yaklaşık 50 nm olduğu belirlendi. Kaplama süresi artışının bu tabakanın kalınlığına etki etmediği görüldü. Öncül filmlerin katman sınırlarının düz bir çizgi halinde olduğu, Sn de olduğu gibi topaklaşma olmadığı ve CZTS oluşumunda oluşan boşluklu [89] yapı haricinde kusurların görülmediği belirlendi.

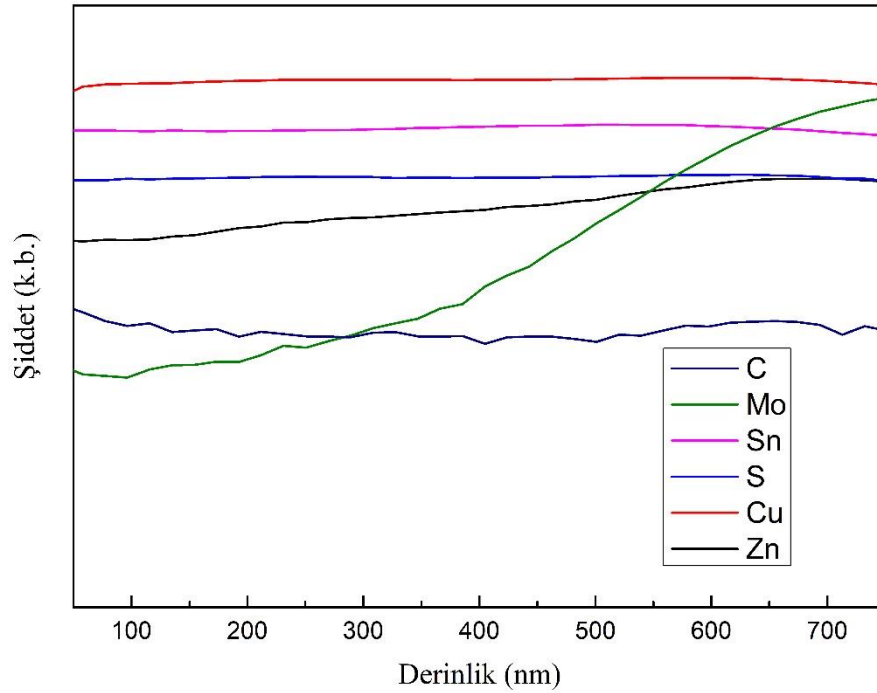


Şekil- 60: SLG/Mo/Gfn(3saat)/Cu/Sn/ZnS öncül filmlerinin ve sülfürleme sonrası sentezlenen yapının FIB ile alınmış kesit görüntüsü.

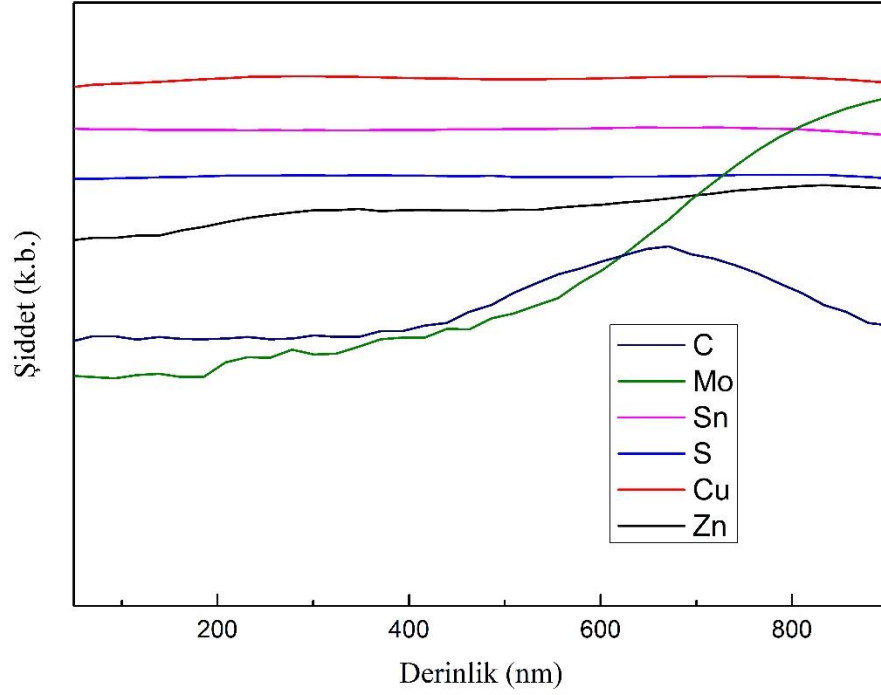


Şekil- 61: SLG/Mo/Gfn(5saat)/Cu/Sn/ZnS öncül filmlerinin ve sülfürleme sonrası sentezlenen yapının FIB ile alınmış kesit görüntüsü.

3 saat ve 5 saat C kaplanmış Mo yüzey üzerine sentezlenen CZTS ince filmlerin Mo yapısına yakın derinliklerden alınan SIMS sonuçlarına bakıldığında, yapıda bulunan atomların derinlik boyunca homojen olarak dağıldığını Zn'yi temsil eden siyah çizginin Mo tabakaya doğru bir artış eğiliminde olduğu ve Zn olarak zengin bir yapının olduğu görüldü. Şekil-62'de 3 saat C kaplanmış olan filmin SIMS sonuçları Mo yüzeyinde bir C birikimi olduğunu, C'i temsil eden eğride büyük bir yükseliş olmamasına rağmen söylenebilir. Daha sonra Mo içerisine çok fazla C diffüz etmeden bu yapının son bularak Mo tabakanın başladığını göstermiştir. 3 saat kaplama yapılan örnekte XRD ve Raman sonuçlarında Mo₂C yapısına rastlanılmasına rağmen grafen kusurlarının çok olması sebebi ile net bir birikim görülemediği olabilir. Bununla birlikte 5 saat C kaplanmış olan filmin Şekil-63'te görülen SIMS analiz sonuçlarına bakıldığında, Mo yüzeyine gelirken C piklerinin artmaya başladığı ve Mo tabaka içerisine de daha fazla C difüzyonu net olarak görülmekle beraber XRD piklerinde de görüldüğü üzere 5 saat kaplamada Mo₂C'e ait piklerin şiddetindeki artışı desteklemektedir.

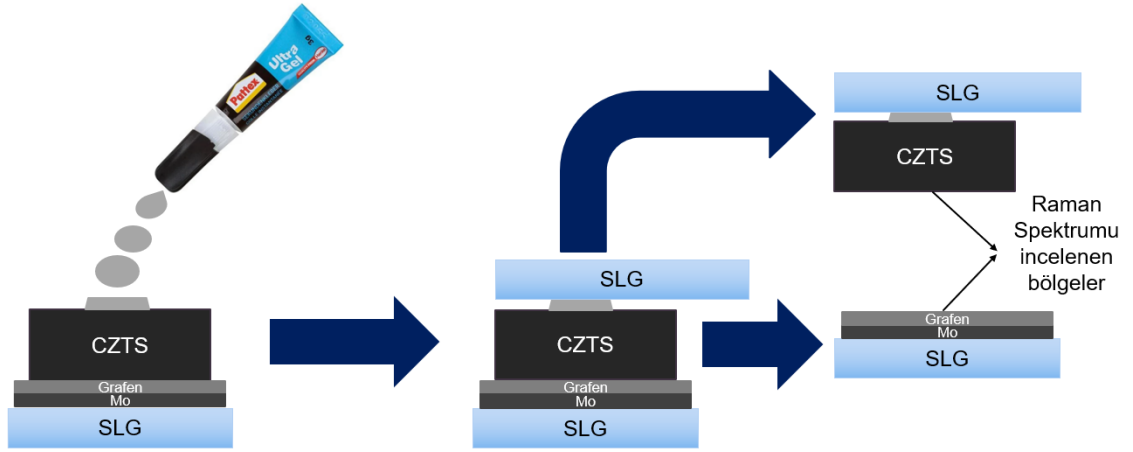


Şekil- 62: SLG/Mo/Gfn(3saat)/Cu/Sn/ZnS öncül filmlerinin ve sülfürleme sonrası sentezlenen yapının SIMS analizleri

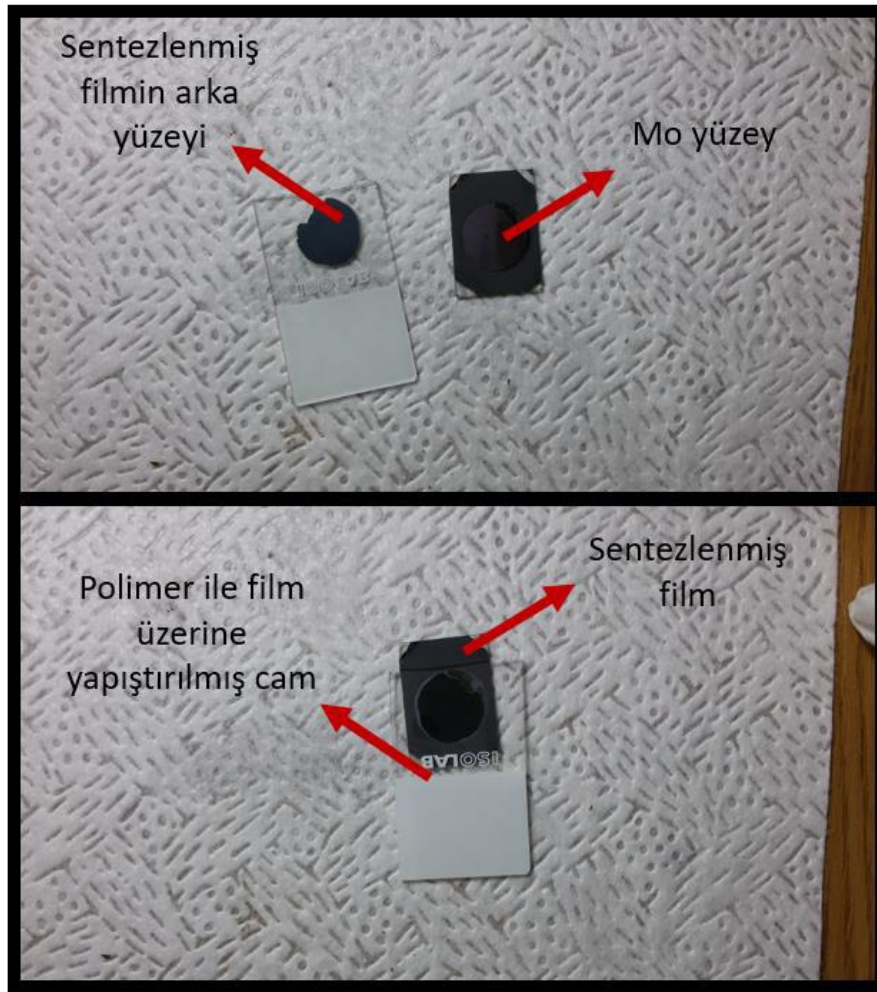


Şekil- 63: SLG/Mo/Gfn(5saat)/Cu/Sn/ZnS öncül filmlerinin ve sülfürleme sonrası sentezlenen yapının SIMS analizleri

SLG/Mo/Gfn üzerine tek faz CZTS olduğu bilinen yapının sentezi sonrasında Mo yüzey ile CZTS arasında MoS_x fazının karakterize edilebilmesi için ilk olarak CZTS filmi Mo yüzeyinden ayırdıktan sonra Mo tabakanın Raman spektrumuna bakılması gerekmektedir. Sülfürleme sonrasında filmlerin yüzeylere tutulmaları Van der Waals zayıf bağları ile sağlanmaktadır. Bu yüzden filmleri yüzeyden ayırmak aslında kolay bir işlemdir. Bizde CZTS filmi yüzeyden ayırmak için Şekil-64'te şematığı gösterilen yöntemi izledik. Bu yöntemde sentezlenmiş filmin üzerine güçlü, polimer bir yapıştırıcı damlatıldıktan sonra üzerine SLG cam yapıştırıldı. Yapıştırıcı kuruduktan sonra film üzerine yapıştırılmış SLG cam ani bir şekilde çekilerek yapıdan ayrılması sağlandı. Bu sayede CZTS film bir tarafta SLG/Mo/Gfn yapısı bir tarafta kaldı. Şekil-65'te fotoğrafları görülen bu iki bölgenin yapısı Raman spektrumu ile karakterize edildi.

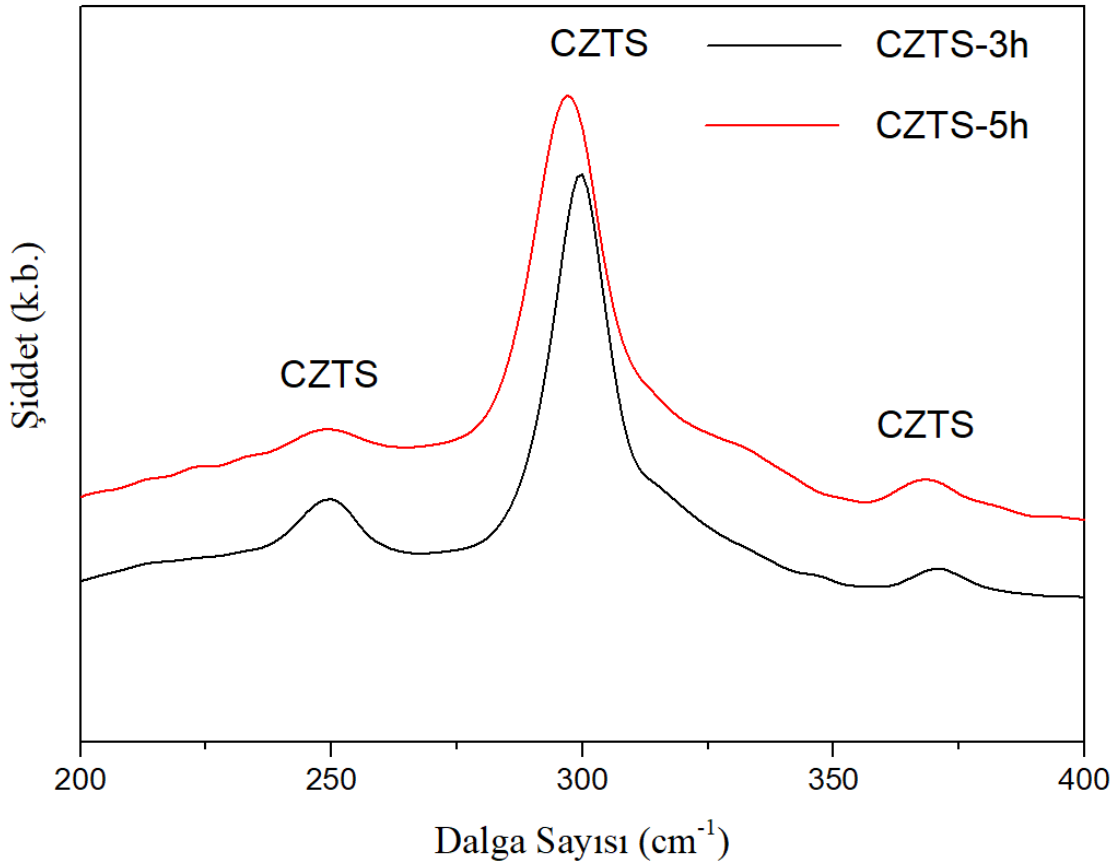


Şekil- 64: MoS_x yapısının analizi için CZTS ve Mo/Gfn tabakayı birbirinden ayırmak için kullanılan yöntemin şematik gösterimi.



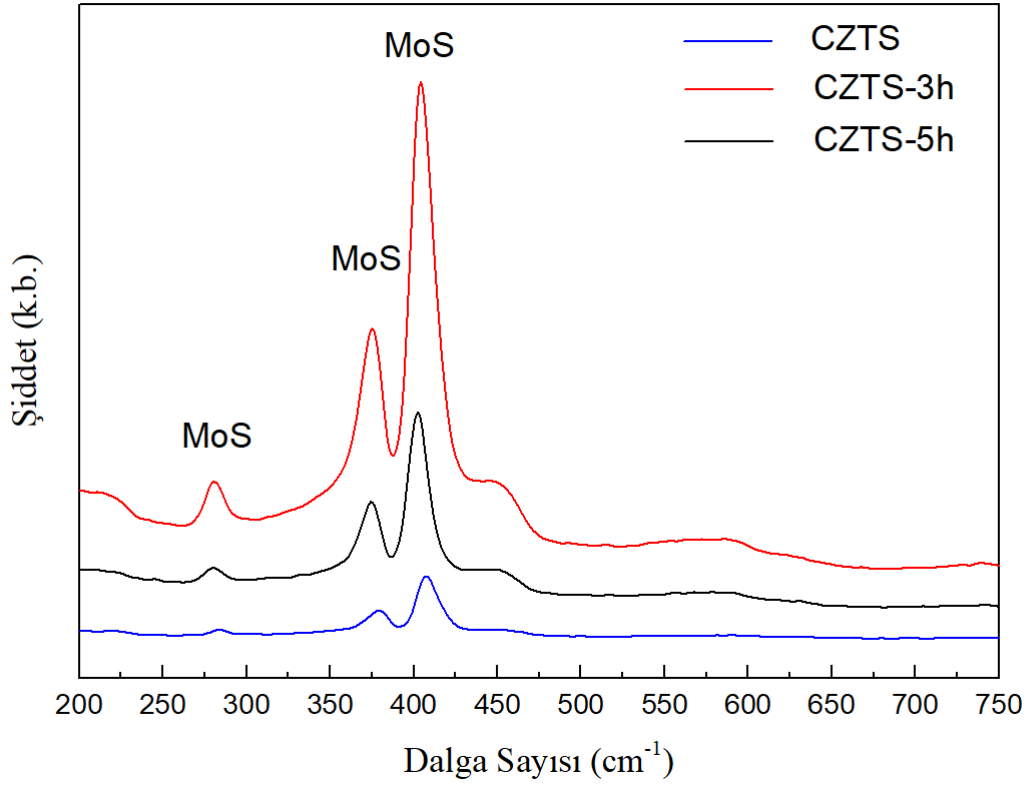
Şekil- 65: Mo ile CZTS yapısının ayrılması.

3 saat grafen kaplama işlemi yapılmış SLG/Mo alttaş üzerine CZTS sentezlenmiş örneğe CZTS-3h, 5 saat grafen kaplama yapılmış SLG/Mo alttaş üzerine CZTS sentezlenmiş örneğe CZTS-5h ve SLG/Mo alttaş üzerine CZTS sentezlenmiş örneğe ise CZTS isimleri verildi. Daha sonra şekil-65'teki gibi birbirinden ayrılmış olan Mo yüzey ve sentezlenmiş filmin arka yüzeyinin Raman spektrumlarına bakıldı. Şekil-66'da görülen Raman spektrumu incelendiğinde filmin alt kısmının da CZTS yapısına uygun olduğu görüldü.



Şekil- 66: CZTS-3h ve CZTS-5h örneklerine ait polimer yapıştırıcı yardımı ile cam yüzeyine yapıştırılmış filmlerin Raman spektrumları.

Şekil-67'de görülen Raman spektrumu incelendiğinde ise hiç grafen katmana sahip olmayan CZTS filmin Mo tabakasının daha az sülfürlendiği göze çarptı. CZTS-3h örneğinde ise MoS_x (yaklaşık 280,380 ve 410 cm⁻¹) [92],[94] piklerinin en şiddetli olduğu görüldü.

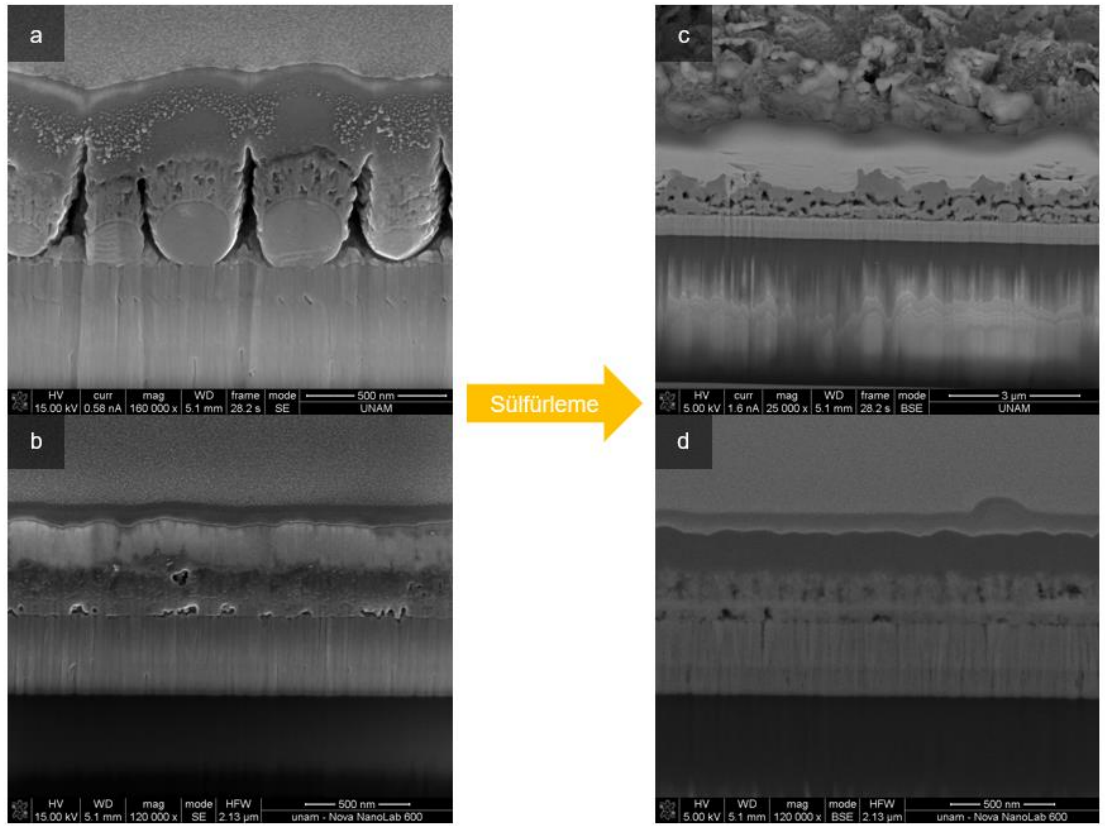


Şekil- 67: CZTS, CZTS-3h ve CZTS-5h örneklerine ait Mo yüzeylerin Raman spektrumları.

Literatürde yapılan araştırmalar incelendiğinde Hari Kang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda oluşturdukları MoSC (MCS) yapısının Raman pikleri ile bizim elde ettiğimiz sonuçların oldukça benzer olduğu görülmüştür [94],[93]. Bir başka araştırma da MoC yapısının geniş atomik C yapılı yüzeyi, S atomlarını absorbe etmek için ideal bir yapı oluşturmakta olduğu belirtilmiştir. Buna ek olarak C, metal ile oksitlerin bağlanmasına izin vermez. Fakat S atomlarının C ile yer değiştirerek metale bağlanmasına yol açar [72]. Bu iki araştırmaya bakıldığında yapımızda bulunan Mo₂C yapısının artışına bağlı olarak oluşan MoS_x yapısının oluşumu ve Raman piklerindeki şiddet artışı birbirini destekler niteliktedir. F. Zhou ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptıkları çalışmalarda C ara tabaka kullanarak, MoS_x fazında azalma sağlamaları ve CZTS verim değerini artırdıkları bilinmektedir [51]. Bu durumda Mo₂C yapısının oluşumu engellenerek Grafen tabaka sülfür bariyeri olarak kullanılabilir olduğunu gösterir. Aynı zamanda Mo₂C yapısı üzerinde büyütülen CZTS filmlerin daha iyi kristallenmesine bağlı olarak verim değerini artırmak için kullanılabilir bir yöntem olabilir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

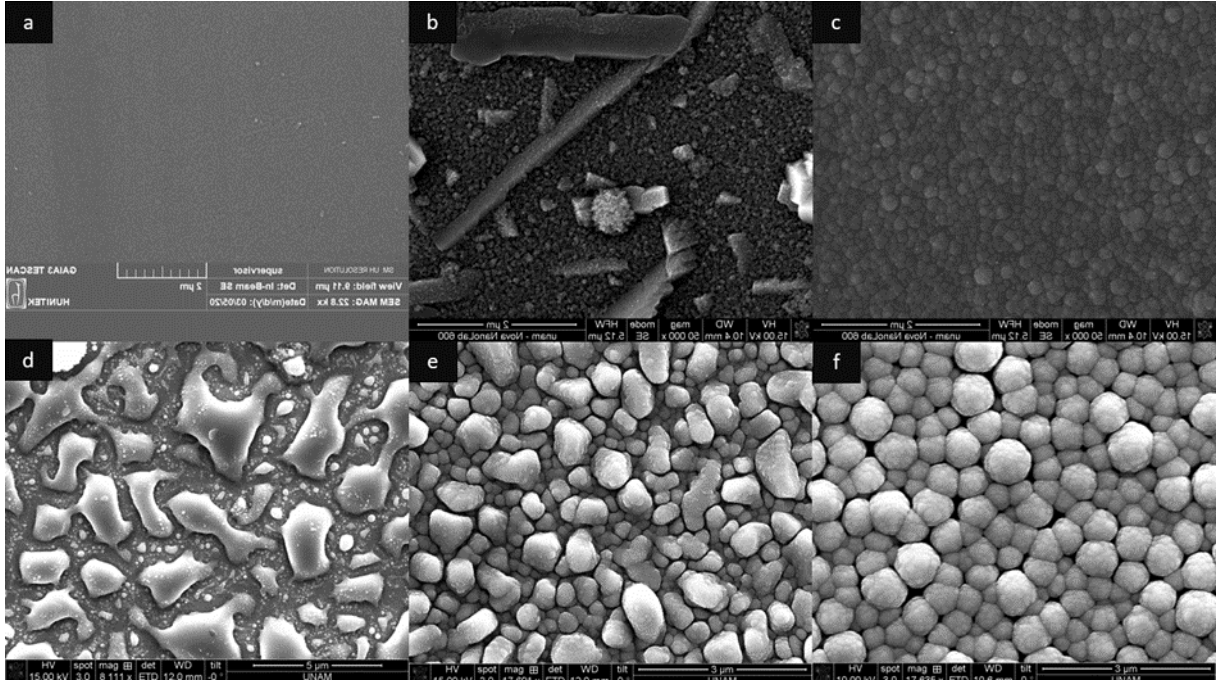
Literatüre göre daha düşük yüzey direncine ($\sim 2 \Omega$) sahip SLG/Mo alttaş üzerine grafen kaplama işlemi yapılarak bu değeri daha da düşürerek ($\sim 0.5 \Omega$) SLG/Mo/Gfn alttaşlar üretildi. Üretilen bu alttaşlar üzerine kaplanmış katman kalınlıkları Sn:180 nm, Cu:135 nm, ZnS:220 nm olan örneklerin sülfürleme parametrelerinin optimum değerleri olarak Ts: 550 °C 'de 1 g S ile 1 saat olarak bulundu. Bu değerlerde yapılan sülfürleme işlemleri sonucunda tek faz CZTS sentezi yapıldığı görüldü.



Şekil- 68: a) SLG/Mo/Sn/Cu/ZnS, b) SLG/Mo/Gfn-5/Cu/Sn/ZnS öncül örneklerin ve a örneğinin sülfürlenmesi sonucu elde sentezlenen c) SLG/Mo/CZTS, b örneğinin sülfürlenmesi sonucu sentezlenen d) SLG/Mo/Gfn-5/CZTS örneğinin kesit görüntüleri.

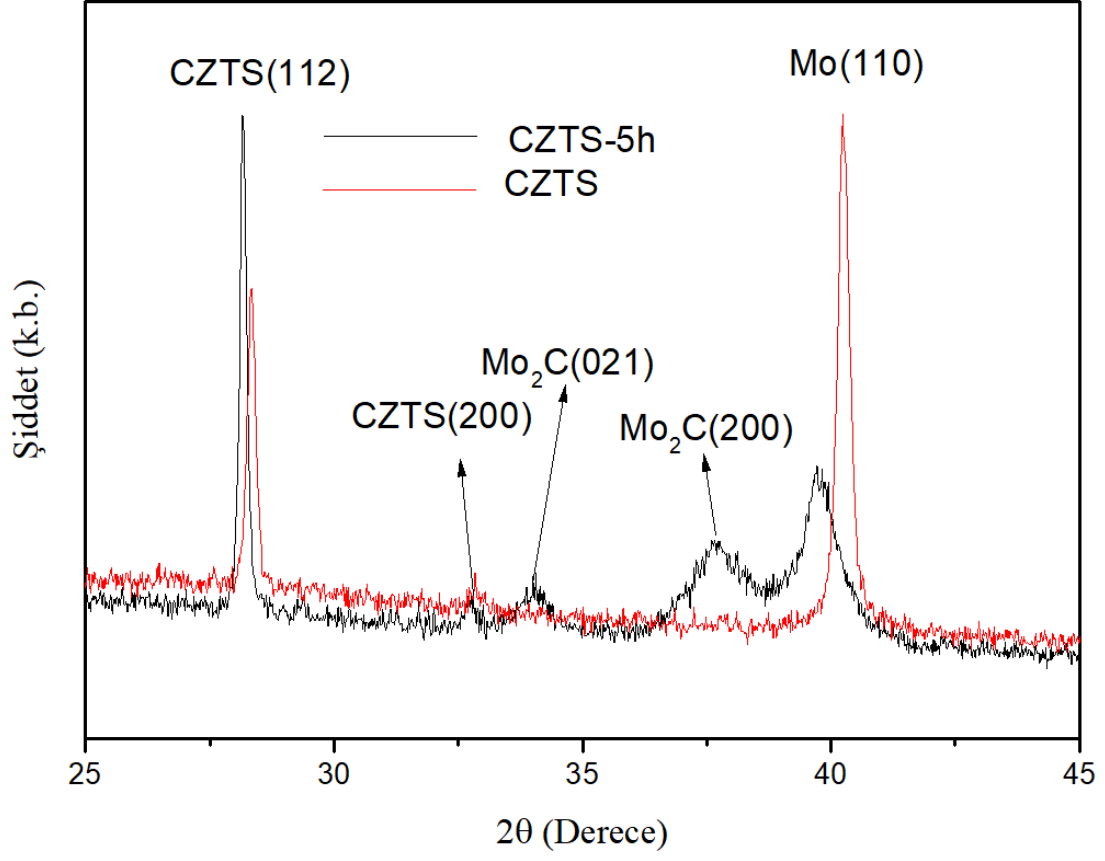
Şekil-68' de görülen katman görüntülerine bakıldığında buharlaştırmada Sn kullanımının, Sn katmanın kaplama hızının fazla olmasına bağlı olarak, topaklaşması sonucu sülfürleme sonrasında da daha fazla krater oluşumu, gofretimsi bir yapı, görüldüğü gözlemlendi. Cu katmanın ilk katman olarak buharlaştırma yöntemi ile kaplandığı öncül filmlerde ise sadece sülfürleme işlemi sırasında katmanların faz değişimine bağlı krater

oluşumu gözlemlendi. Şekil-69'da görülen SEM fotoğrafına bakıldığında Cu buharlaştırma işleminin katmanlarda oluşan yüzey kusurlarını indirgediği daha net olarak belirlendi.



Şekil- 69: a)SLG/Mo/Cu, b)SLG/Mo/Cu/Sn, c)SLG/Mo/Cu/Sn/ZnS, d)SLG/Mo/Sn, e)SLG/Mo/Sn/Cu ve f)SLG/Mo/Sn/Cu/ZnS filmlerin yüzey görüntüleri

SLG/Mo/Gfn(5saat)/Cu/Sn/ZnS (CZTS-5h örneğinin) sülfürlenmesi sonucunda koyu renkte, tanecik boyutu yaklaşık 55 nm olan tek faz CZTS oluşumu belirlendi. Fakat amaçlarımızdan biri olan MoS_x yapısından kurtulma işleminin başarısızlıkla sonuçlandığı Raman spektrumlarında Mo_2C miktarının artmasına bağlı olarak MoS_x piklerinin de arttığı görüldü. Şekil-70'te görülen XRD desenine bakıldığında $Mo+Mo_2C$ tabaka üzerine sentezlenmiş olan CZTS piklerinin Mo üzerine sentezlenen CZTS piklerine göre daha keskin ve şiddetlerinin daha yüksek olduğu görüldü. Bu sonucun en cezbedici noktası literatürde kullanılan diğer ara katmanlara göre grafinin üzerine CZTS kaplama işleminin yapılabileceğini ve CZTS fazının Mo_2C yapısına sahip arka kontak tabaklar üzerinde daha iyi kristallendiğinin görülmesidir. (112) düzleminde maksimum şiddetin yarısındaki pik genişliklerine (FWHM) bakıldığında Mo üzerine sentezlenen CZTS filmlerin FWHM aralığı 0,179, Mo/Gfn üzerine sentezlenmiş filmlerin ise 0,149 olarak bulundu. Pik genişliklerinde yaklaşık %17 daralma görüldü. Bu durum yapının Mo/Gfn üzerine sentezlenen filmlerde daha da iyi kristallendiğini göstermektedir.



Şekil- 70: CZTS ve CZTS-5h örneklerinin XRD desenleri.

5. YORUM

Grafen tabakanın MoS_x fazına etkileri araştırılmak istenirken Mo_2C yapısına sahip arka kontak tabakaların daha düşük dirence sahip yapısı ve üzerinde büyütülen CZTS filmlerin %17 daha iyi kristillenmesini sağlaması açısından verim değerini artırabileceği düşünülmektedir. Bu sebeple bu yapı tam bir güneş hücresine dönüştürülerek verim değerinin ölçülmesi çalışmanın devam ettirilmesi için daha uygun olacaktır. Tezin geliştirilmesini sağlamak için yapılması gereken bir başka iş ise, Mo_2C yapısını engelleyerek grafenin sülfür difüzyonuna etkisini araştırmaktır. Mo_2C yapısının oluşmaması için, grafen kaplama süresi artması ile C'nin Mo tabaka içerisine difüzyonun artmış olduğu belirlendiği üzere, kaplama süresi azaltılarak sadece yüzeye C biriktirme işlemi yapılabilir veya PECVD ile doğrudan Mo tabaka üzerine grafen kaplama işlemi yapılmadan, Cu folyo üzerine grafen kaplandıktan sonra transfer işlemi yapılarak Mo_2C tabaka oluşumu önlenir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Krishan Pal, Pawan Singh. 'Current challenges and future prospects for a highly efficient (> 20%) kesterite CZTS solar cell: A review.' Solar Energy Materials and Solar Cells. (2019).
- [2] Emsley, J., 1998. The Elements, third ed. Oxford Univ. Press, Oxford.
- [3] Siebentritt, S., Schorr, S., 2012. Prog. Photovolt: Res. Appl.
- [4] Wei Wang , Mark T. Winkler , Oki Gunawan , Tayfun Gokmen , Teodor K. Todorov , Yu Zhu , and David B. Mitzi "Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. " Adv. Energy Mater. (2013).
- [5] Scragg, J.J., Waˆtjen, J.T. et al. 'A detrimental reaction at the molybdenum back contact in Cu(2)ZnSn(S, Se)(4)' thin-film solar cells. J. Am. Chem. Soc. (2012).
- [6] Chang Yan et all. 'Boost Voc of pure sulfide kesterite solar cell via a double CZTS layer stacks.' Solar Energy Materials & Solar Cells. (2017).
- [7] Kaia E. Et al. 'Improvement of VOC in Cu₂ZnSnS₄ monograin layer solar cells with tin oxide inter-layer.' 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC).
- [8] IEA, Oil Market Report, 2021 <https://www.iea.org/reports/oil-market-report-october-2021>
- [9] IEA Covid crisis deepens energy efficiency slowdown, intensifying need for urgent action, 2021. <https://www.iea.org/news/covid-crisis-deepens-energy-efficiency-slowdown-intensifying-need-for-urgent-action>
- [10] IEA, Global Energy Review 2021. <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021/coal>
- [11] IEA, Renewable electricity growth is accelerating faster than ever worldwide, supporting the emergence of the new global energy economy. 2021. <https://www.iea.org/news/renewable-electricity-growth-is-accelerating-faster-than-ever-worldwide-supporting-the-emergence-of-the-new-global-energy-economy>
- [12] A. Muratoglu, M.I. Yuce, World energy outlook and place of renewable resources, Int. J. Sci. and Tech. Rech. 1 (2015) 10–17 <https://www.researchgate.net/>

- [13] A Review on Photovoltaic Solar Energy Technology and its Efficiency – A.A Hossam, Mostafa Rafaey, Abdelrahman Farghly - Aralık 2015.
- [14] Improving spectral modification for applications in solar cells: A review – Joseph D. ,Tapas K. Mallick – Temmuz 2018
- [15] Jef Poortmans, Vladimir Arkhipov. ‘Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications’. (2006)
- [16] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, ‘Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%.’ Phys. Status Solidi RRL 10 (2016).
- [17] <https://www.greentechmedia.com/articles/read/First-Solar-Hits-Record-22-1-Conversion-Efficiency-For-CdTe-Solar-Cell>
- [18] Motoshi Nakamura, Koji Yamaguchi, Yoshinori Kimoto et al. ‘Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)₂ Thin-Film Solar Cell With Record Efficiency of 23.35%.’ IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS. (2019). 10.1109/JPHOTOV.2019.2937218.
- [19] Solar cell efficiency tables (version 59) Martin A. Green.
- [20] Wolden, C.A., Kurtin, J., Baxter, J.B., Repins, I., Shaheen, S.E., Torvik, J.T., Rockett, A.A., Fthenakis, V.M., Aydil, E.S., ‘Photovoltaic manufacturing: present status, future prospects, and research needs.’ J. Vac. Sci. Technol. (2011).
- [21] Ao Wang et al. ‘Analysis of manufacturing cost and market niches for Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) solar cells’ Sustainable Energy Fuels, (2021)
- [22] Stefan G. Haass, Matthias Diethelm, Melanie Werner et al. ‘ 11.2% Efficient Solution Processed Kesterite Solar Cell with a Low Voltage Deficit.’ Advanced Energy Materials. (2015). <https://doi.org/10.1002/aenm.201500712>
- [23] W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1961).
- [24] Fangyang Liu, Kaiwen Sun, Wei Li, ‘ Enhancing the Cu₂ZnSnS₄ solar cell efficiency by back contact modification: Inserting a thin TiB₂ intermediate layer at Cu₂ZnSnS₄/Mo interface. ‘ Appl. Phys. Lett. (2014). doi: 10.1063/1.4863736
- [25] Bin Liu, Jie Guo, Ruiting Hao et al. ‘Effect of ZnO Intermediate Layer Thickness on Performance of Cu₂ZnSnS₄ Solar Cells.’ Journal of Electronic Materials. (2019)

- [26] Xiaolei Liu, Hongtao Cui, 'Improving Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) solar cell performance by an ultrathin ZnO intermediate layer between CZTS absorber and Mo back contact.' Phys. Status Solidi RRL (2014.) <https://doi.org/10.1002/pssr.201409052>
- [27] Ankush A. Gokhale, Jue Lu et al. 'Conductive oxygen barrier films using supramolecular assembly of graphene embedded polyelectrolyte multilayers.' Journal of Colloid and Interface Science. (2013).
- [28] Honsberg C., Bowden S. 'PVCDROM.' (2013). <https://www.pveducation.org/pvcdrom/welcome-to-pvcdrom>
- [29] Z. Sen, Solar energy fundamentals and modeling techniques: atmosphere, environment, climate change and renewable energy, Springer Science & Business Media 2008.
- [30] Ayşegül A. 'İyonize Olmayan Radyasyon ve Biyolojik Etkiler ve Önlemler.' Ondokuz Mayıs Üniversitesi Tıp fakültesi Biyofizik Anabilim Dalı.
- [31] Klaus Jäger, Olindo Isabella, Arno H.M. Smets, René A.C.M.M. van Swaaij, Miro Zeman, 'Solar Energy. Fundamentals, Technology and Systems.' Delft University of Technology. (2014).
- [32] King R. R., Boca A. et al. 'in 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Hamburg/GERMANY)' (2009).
- [33] <https://www.aydinlatma.org/aydinlatma-universitesi/gunes-enerjisi-ve-teknolojileri>
- [34] D. Abou-Ras, T. Kirchartz, U. Rau, Advanced characterization techniques for thin film solar cells, Wiley Online Library (2011).
- [35] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, Preparation and evaluation of CZTS thin films by sulfurization of E-B evaporated Precursors, Sol. Energy Mater. Sol. Cell. 49 (1997) <https://doi.org/10.1016/S0927>
- [36] Ito, K., Nakazawa, T., 'Electrical and optical properties of stannitetype quaternary semiconductor thin films'. Jpn. J. Appl. Phys. (1988)
- [37] Hall, S.R., Szymanski, J.T., Stewart, J.M., 'Kesterite, Cu(Zn,Fe)SnS₄, and stannite, Cu₂(Fe, Zn)SnS structurally similar but distinct minerals.' Can. Mineral. (1978).

- [38] Mitzi, D.B., et al., 'Towards marketable efficiency solution processed kesterite and chalcopyrite photovoltaic devices.' In: Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaics Specialist Conference, (2010).
- [39] Todorov, T.K., Tang, J., Bag, S., Gunawan, O., Gokmen, T., Zhu, Y., Mitzi, D.B., 'Beyond 11% efficiency: characteristics of state-of-the-art $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells.' *Adv. Energy Mater.* (2012)
- [40] Nagoya, A., Asahi, R., Wahl, R., Kresse, G., 'Defect formation and phase stability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic material.' *Phys. Rev.* (2010).
- [41] Chen, S., Yang, J.-H., Gong, X.G., Walsh, A., Wei, S.-H., 'Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.' *Phys. Rev.* (2010).
- [42] Krishan Pal et al. 'Current challenges and future prospects for a highly efficient (> 20%) kesterite CZTS solar cell: A review.' *Solar Energy Materials and Solar Cells.* (2019)
- [43] Dudchak, I.V., Piskach, L.V., 'Phase equilibria in the Cu_2SnSe_3 – SnSe – ZnSe system.' *J. Alloys Compd.* (2003).
- [44] Olekseyuk, I.D., Dudchak, I.V., Piskach, L.V., 'Phase equilibria in the Cu_2S – ZnS – SnS system.' *J. Alloys Compd.* (2004).
- [45] Volobujeva, O., Raudoja, J., Mellikov, E., Grossberg, M., Bereznev, S., Traksmaa, 'Cu₂ZnSnSe₄ films by selenization of Sn–Zn–Cu sequential films.' *R.. J. Phys. Chem. Solids.* (2009).
- [46] Washio, T., Shinji, T., Tajima, S., Fukano, T., Motohiro, T., Jimbo, K., Katagiri, H., '6% Efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells using oxide precursors by open atmosphere type CVD.' *J. Mater. Chem.* (2012).
- [47] Delbos, S., 'Kesterite thin films for photovoltaics: a review. *EPJ Photovolt.*' (2012).
- [48] Redinger, A. et al. 'Detection of aZnSe secondary phase in coevaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films.' *Appl. Phys. Lett.* (2011).
- [49] F. Liu, J. Huang, K. Sun, C. Yan, Y. Shen, J. Park, A. Pu, F. Zhou, X. Liu, J.A. Stride, M.A. Green, X. Hao, 'Beyond 8% ultrathin kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells by

interface reaction route controlling and self-organized nano pattern at the back contact.’ NPG Asia Mater. (2017), <https://doi.org/10.1038/am.2017.103>

[50] J.J. Scragg, T. Kubart, J.T. Watjen, T. Ericson, M.K. Linnarsson, C. Platzer-Bjorkman, Effects of back contact instability on Cu₂ZnSnS₄ devices and processes, Chem. Mater. 25 (2013) 3162–3171, <https://doi.org/10.1021/cm4015223>.

[51] F. Zhou, F. Zeng, X. Liu, F. Liu, N. Song, C. Yan, A. Pu, J. Park, K. Sun, X. Hao, Improvement of J_{sc} in a Cu₂ZnSnS₄ solar cell by using a thin carbon intermediate layer at the Cu₂ZnSnS₄/Mo interface, ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 22868–22873, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05652>.

[52] H. Cui, X. Liu, F. Liu, X. Hao, N. Song, C. Yan, Boosting Cu₂ZnSnS₄ solar cells efficiency by a thin Ag intermediate layer between absorber and back contact, Appl. Phys. Lett. 104 (2014) 041115-4 <https://www.researchgate.net/publication/260598835>.

[53] Z. Tong, K. Zhang, K. Sun, C. Yan, F. Liu, L. Jiang, Y. Lai, X. Hao, J. Li, Modification of absorber quality and Mo-back contact by a thin Bi intermediate layer for kesterite Cu₂ZnSnS₄ solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cell. 144 (2016) 537–543 <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.09.066>.

[54] Kiyotaka W., Shigeru H., Handbook of Sputter Deposition Technology, Hardcover, (1992).

[55] Savaş SÖNMEZOĞLU et al. ‘İnce film üretim teknikleri’ Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi.

[56] Pierson HO. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. NJ, USA: Noyes. (1993).

[57] Dai L, Chang DW, Baek JB, Lu W. ‘Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage.’ Small (2012).

[58] Dreyer DR, Ruoff RS, Bielawski CW. ‘From conception to realization: an historical account of graphene and some perspectives for its future.’ Angew Chem Int Ed (2012)

[59] Novoselov KS, Falco VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, Kim K. ‘A roadmap for graphene.’ Nature (2012).

[60] Sarma SD, Adam S, Hwang EH, Rossi E. ‘Electronic transport in two-dimensional graphene.’ Rev Mod Phys (2011).

- [61] Abergel DSL, Apalkov V, Berashevich J, Ziegler K, Chakraborty T. ‘Properties of graphene: a theoretical perspective.’ Adv Phys. (2010).
- [62] Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos AB, Chandra V, Kim N, Kemp KC, et al. ‘Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches.’ derivatives and applications. Chem Rev. (2012).
- [63] Chen Y, Zhang B, Liu G, Zhuang X, Kang ET. ‘Graphene and its derivatives: switching ON and OFF.’ Chem Soc Rev. (2012).
- [64] Wei W, Qu X. ‘Extraordinary physical properties of functionalized graphene.’ Small. (2012).
- [65] Soldano C, Mahmood A, Dujardin E. ‘Production, properties and potential of graphene.’ Carbon (2010).
- [66] Wei D, Liu Y. ‘Controllable synthesis of graphene and its applications.’ Adv Mater. (2010).
- [67] Huang X, Yin Z, Wu S, Qi X, He Q, Zhang Q, et al. ‘Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications.’ Small (2011).
- [68] Sahoo NG, Pan Y, Li L, Chan SH. ‘Graphene-based materials for energy conversion.’ Adv Mater. (2012).
- [69] VAN GR_EKEN, R.E., MARKOW_CZ, A.A.,1992, Handbook of X-Ray Spectrometry, Marcel Dekker.
- [70]
mateng.adanabtu.edu.tr/upload/.../Malzeme%20Karakterizasyon%20Laboratuvarı.pdf
- [71] Hitachi TM4000Plus INSTRUCTION MANUAL.
- [72] Sabancı Üniversitesi SUNUM araştırma merkezi e-store.
<https://sunumestore.com/focused-ion-beam>
- [73] Atum. https://www.atum.itu.edu.tr/tr/?page_id=286
- [74] https://www.mt.com/tr/tr/home/applications/L1_AutoChem_Applications/Raman-Spectroscopy.html
- [75] Murat Güneş ‘LAZERLE UYARMALI RAMAN SPEKTROMETRESİ TASARIMI VE TIP ALANINDA UYGULAMALARININ GERÇEKLEŞTİRİLMESİ.’ Yüksek lisans tezi (2013).

- [76] Erciyes Üniversitesi Malzeme Bilimi Ve Mühendisliği Bölümü, 'DÖRT NOKTA TEKNİĞİ İLE ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖLÇÜMÜ DENEYİ FÖYÜ.
- [77] Ali Rıza Yıldırım 'SnS ince filmlerin sentez ve karakterizasyonu' Lisans Bitirme Projesi.
- [78] Abdullah Ceylan. 'Synthesis of SnS thin films via high vacuum sulfidation of sputtered Sn thin films.' *Materials Letters*. (2017).
- [79] C. Ibuki et al., 'Structural, morphological and adhesion properties of CoFeB thin films deposited by DC magnetron sputtering.' *Adv.Mater.Research*.(2013).
- [80] W. Li, X. Yian, A.G. Aberle, S. Venkataraj 'Adhesion improvement and characterization of magnetron sputter deposited bilayer molybdenum thin films for rear contact application in CIGS solar cells.' *Int. J. Photoenergy*. (2016).
- [81] Siebentritt, S., Igalson, M., Persson, C., Lany, S.,' The electronic structure of chalcopyrites-bands, point defects and grain boundaries.' *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* (2010)
- [82] P.C. Huang, C.H. Huang, M.Y. Lin, C.Y. Chou, C.Y. Hsu, C.G. Kuo. 'The effect of sputtering parameters on the film properties of molybdenum back contact for CIGS solar cells.' *Int. J. Photoenergy*. (2013).
- [83] Lesker Tech '...Vacuum science is our business.'" Vol.7 Issue.1 (2010)
- [84] L.AssmannJ.C.Bernède et al. 'Study of the Mo thin films and Mo/CIGS interface properties.' *Applied Surface Science*. (2005).
- [85] Z.H. Li, EouS. Cho, S.J. Kwon. 'Molybdenum thin film deposited by in-line DC magnetron sputtering as a back contact for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells.' *Appl. Surf. Sci.*, (2011).
- [86] Neslihan Akçay et al. 'Influence of deposition pressure and power on characteristics of RF-Sputtered Mo films and investigation of sodium diffusion in the films.' *Current Applied Physics* (2018).
- [87] JinchunJiang et al. 'The role of sulphur in the sulfurization of CZTS layer prepared by DC magnetron sputtering from a single quaternary ceramic target.' *Ceramics International*. (2018).

- [89] Se-Yun Kim et al. 'Void and secondary phase formation mechanisms of CZTSSe using Sn/Cu/Zn/Mo stacked elemental precursors.' *Nano Energy*. (2019).
- [90] Aron Walsh et al. 'Kesterite Thin-Film Solar Cells: Advances in Materials Modelling of Cu₂ZnSnS₄.' *Adv. Energy Mat.* (2012).
- [91] Hironori Katagiri et al. 'Development of CZTS-based thin film solar cells.' *Thin Solid Films*. (2009).
- [92] Yan Cao et al. 'Phonon modes and photonic excitation transitions of MoS₂ induced by topdeposited graphene revealed by Raman spectroscopy and photoluminescence.' *Appl. Phys. Lett.* (2018).
- [93] Hari Kang et al. 'Controllable atomic-ratio of CVD-grown MoS₂-MoO₂ hybrid catalyst by soft annealing for enhancing hydrogen evolution reaction.' *International Journal of Hydrogen Energy*. (2020).
- [94] Ping Liu et al. 'Sulfur adsorption and sulfidation of transition metal carbides as hydrotreating catalysts.' *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. (2005).
- [95] [Guo, L., Zhang, Z., Sun, H., Dai, D., Cui, J., Li, M., ... Lin, C.-T. (2018). Direct formation of wafer-scale single-layer graphene films on the rough surface substrate by PECVD. *Carbon*, 129,456–461. doi:10.1016/j.carbon.2017.12.023
- [96] Kim, M.-S., Woo, J.-M., Geum, D.-M., Rani, J. R., & Jang, J.-H. (2014). Effect of copper surface pre-treatment on the properties of CVD grown graphene. *AIP Advances*, 4(12),127107. doi:10.1063/1.4903369
- [97] Escobar-Alarcón, L., Espinosa-Pesqueira, M. E., Solis-Casados, D. A., Gonzalo, J., Solis, J., Martinez-Orts, M., & Haro-Poniatowski, E. (2018). Two-dimensional carbon nanostructures obtained by laser ablation in liquid: effect of an ultrasonic field. *Applied Physics A*, 124(2). doi:10.1007/s00339-018-1559-8
- [98] Sergio Giraldo et al. 'Progress and Perspectives of Thin Film Kesterite Photovoltaic Technology: A Critical Review.' *Adv. Mater.* (2019)
- [99] Neslihan AKÇAY 'Cu₂ZnSnS₄ ince film güneş hücrelerinin geliştirilmesi.' Gazi Üniversitesi Doktora Tezi.