

T.C.

TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN ELEKTROBİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN
Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) İNCE FİLM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

MUSTAFA TEKİN

FİZİK

ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ.DR. KADİR ERTÜRK

TEKİRDAĞ-2019

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. Kadir ERTÜRK danışmanlığında, Mustafa TEKİN tarafından hazırlanan “**Güneş Hücreleri İçin Elektrobiriktirme Yöntemi ile Üretilen Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi**” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Prof. Dr. Vildan BİLGİN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Beyhan TATAR

İmza :

Üye : Doç. Dr. Kadir ERTÜRK

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Doç.Dr. Bahar UYMAZ

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN ELEKTROBİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) İNCE FİLM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mustafa TEKİN

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Kadir ERTÜRK

Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) ince filmleri, ITO cam alttaşı üzerinde oda sıcaklığında zayıf bazik ortamdan (pH 7-7,5) elektrokimyasal kaplama yöntemi ile üretildi. Katalizörün (üç sodyum sitrat) CZTS ince filmlerinin yapısal, morfolojik ve bileşimsel özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Birikmiş ve tavllanmış ince filmler, yapısal, morfolojik, bileşimsel ve kimyasalları için U-Vis spektrometrisi (U-Vis), X ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), EDAX teknikleri ile sırasıyla karakterize edildi. XRD çalışmaları, kaplanmış ince filmin amorf yapıdan nitrojen gazı atmosferinde tavlamanın ardından kesterit kristal yapısı ile polikristaline dönüştüğü tespit edilmiştir. Kompleksleştirici madde Darbeli Elektrokimyasal Kaplama ve Sabit Voltajda Elektrokimyasal Kaplama ile İletken Alttaşlar üzerinde filmin yüzeyinde bir miktar çatlaklar bulunan iyi örtülmüş bir yüzey morfolojisi sergilerken, kompleksleştirici madde kullanılarak hazırlanan filmlerin yüzeyinde düzensiz ve hafif gözenekli ve bazı büyümüş partiküller gözlemlendi. Bu partiküllerin tavlama işleminden sonra, morfolojik olarak düz tanelere dönüştüğü ve alttaşın üzerinde eşit bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir. EDAX çalışması, 0.025M üç-sodyum sitrat kullanılarak üretilen Darbeli Elektrokimyasal Kaplama ile filmlerin neredeyse stokiyometrik olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Darbeli Elektrokimyasal Kaplama, Sabit Potansiyelde Elektrokimyasal Kaplama, CZTS

2019, 51 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

INVESTIGATION OF $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) THIN FILM PROPERTIES PRODUCED BY ELECTRODEPOSITION METHOD FOR SOLAR CELLS

Mustafa TEKİN

Tekirdağ Namık Kemal University Graduate School of
Natural and Applied Sciences Department of Physics

Supervisor: Doç. Dr. Kadir ERTÜRK

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films were produced by electrochemical coating method on weakly basic medium (pH 7-7.5) at room temperature on ITO glass bottomstone. The effect of the catalyst (three sodium citrate) on the structural, morphological and composition properties of CZTS thin films was investigated. Optical absorption spe U-Vis ktrometry (U Vis), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), EDAX techniques for thin and annealed thin films, structural, morphological, composites and chemicals were characterized respectively. XRD studies revealed that the coated thin film was transformed from the amorphous structure into a polycrystalline with a crystalline crystalline structure after annealing in the nitrogen gas atmosphere. The complexing agent exhibited a well-covered surface morphology with Pulsed Electrochemical Coating and Electrochemical Coating on conductive substrates at Constant Voltage and some cracks on the surface of the film, while those prepared using the complexing agent exhibited irregular and slightly porous and some enlarged particles on the surface of the films. After the annealing process, it was observed that morphologically it was transformed into flat grains and evenly distributed over the subbase. The EDAX and XPS study was found to be almost stoichiometric with the pulsed Electrochemical Coating produced using 0.025M three-sodium citrate.

Key Words: Pulsed Electrochemical Deposition, Constant Potantial Deposition, CZTS

2019, 51 pages

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGE DİZİNİ.....	v
ŞEKİL DİZİNİ	vi
KISALTMALAR	viii
TEŞEKKÜR.....	ix
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1 Fotovoltaik	5
2.2 Fotovoltaik Çeşitleri.....	7
2.2.1 Birinci Nesil Fotovoltaik Cihazlar: Silikon Temelli Güneş Hücreleri	7
2.2.2 İkinci Nesil Fotovoltaik Cihazlar: İnce Film Güneş Pilleri.....	8
2.3. CZTS (Cu, Zn, Sn, S).....	8
2.3.1. İKİNCİ FAZLAR.....	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM	14
3.1 Giriş	14
3.2 Çekirdekleşme ve Büyüme Mekanizmaları	15
3.3. Katodik Elektrokimyasal Kaplama	16
3.3.1.İyonik göç.....	16
3.3.2.Elektron transferi.....	16
3.3.3. Birleştirme.....	16
3.4 Katodik Elektrodepozisyonu Etkileyen Faktörler	18
3.5. Elektrokimyasal Biriktirme Metodu.....	18
3.6. Deney Parametreleri.....	24
3.6.1. Uygulanan Potansiyel.....	24
3.6.2. pH Değeri	24
3.6.3. Malzemelerin Konsantrasyonları	24
3.6.4. Zaman.....	25
3.6.5. Sıcaklık.....	25
3.6.6. Katalizör	25
3.7. Kaplama	25
3.8. İnce Film Özelliklerinin Ölçümü	26
3.9 Tavlama (Fırınlama).....	27

3.10. Dönüşümlü Voltametre	27
3.11 Karakterizasyon Metodları	28
3.11.1 SEM –Taramalı Elektron Mikroskobu	28
3.11.2 XRD	29
3.11.3 Raman Spektroskopisi	30
3.11.4 Enerji Dağılımlı X-Ray Analizi (EDAX).....	30
3.11.5 UV-VIS Spektroskopisi.....	31
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	33
4.1. Örneklerin Üretimi	33
4.2. Dönüşümlü Voltametre	34
4.3. SEM –Taramalı Elektron Mikroskobu	36
4.4. Enerji Dağılımlı X-Ray Analizi (EDAX).....	37
4.5.Raman Spektroskopisi	39
4.6. XRD Sonuçları	41
4.7. UV-Vis Spektroskopisi	44
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	46
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	51

ÇİZELGE DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. CZTS elde edilmesinde kullanılan metodların verimlik değerleri	22
Çizelge 3.2. Farklı Elektrokimyasal Biriktirme Metotlarının Avantajları ve Dezavantajları	23
Çizelge 4.1. -1,6V sabit voltajda kaplanan CZTS ince filmin EDAX elemental oranı sonuçları	37
Çizelge 4.2: -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeleri elektrokimyasal kaplanan CZTS ince filmin EDX elemental oran tablosu	38
Çizelge 4.3: -1,6V sabit voltajda kaplanan 450 C de 5 mg S ile tavlanan CZTS ince filmin EDAX elemental oranı sonuçları.....	38
Çizelge 4.4: -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeleri elektrokimyasal kaplanan 450 C de 5 mg S ile tavlanan CZTS ince filmin EDAX elemental oranı sonuçları.....	38

ŞEKİL DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1: Elektrik enerji üretim ihtiyaçlarına ve enerji kaynakları oranı.	1
Şekil 1.2. CZTS, CdTe ve CIGS için kullanılan elementlerin yer kabuğunda bulunurluğu ve pazar fiyatları	3
Şekil 2.1 Işığı soğurarak DC akım elde edilen bir güneş pili.....	6
Şekil 2.2 Üretim maliyetine karşı verimlilik grafiği. Grafikte, 1. nesil, 2. nesil ve 3. nesil fotovoltaik cihazlara karşılık gelen üç alan bulunmaktadır	7
Şekil 2.3 CZTS ve diğer ince filmlerin bant aralığı	9
Şekil 2.4: Silikondan itibaren izoelektronik yer değiştirmeleri gösteren ağaç diyagramı.....	10
Şekil 2.5: Kesterit yapıdaki CZTS birim hücresi	10
Şekil 2.6: CZTS'nin faz diyagramı. Bu faz diyagramı % 50 oranında sülfür ihtiva etmektedir.....	11
Şekil 2.7: CZTS nin kristal yapısı	12
Şekil 3.1 .Şekilde üç elektrot ve bir iletken elektrolitten oluşan elektrodepozisyon tekniği gösterilmektedir	20
Şekil 3.2. Cu-Zn-Sn-S (alt) sisteminin en yaygın fazlarının XRD paterni.....	26
Şekil 3.3. Sulu bir elektrokimyasal sistem için uygulanan potansiyele bağlı reaksiyonların tipik bir CV'nin şematik gösterim	28
Şekil 4.1: Hazırlanan CZTS çözeltinde (a) ilk zamanlardaki renk (b) iki saat sonrası renk	33
Şekil 4.2: (Tez1) -1,6V sabit voltajda kaplanan CZTS ince film (Tez2) Darbeli elektrokimyasal kaplama ile 30 dk da kaplanan film (Tez3) Tez1 de kaplanan filmin tavlandıktan sonraki görüntüsü (Tez4) Tez2 de kaplanan filmin tavlandıktan sonraki görüntüsü	34
Şekil 4.3: -2V ve 0,5V arasında dönüşümlü voltmetre grafiği.....	35
Şekil 4.4: -1,6V sabit voltajda kaplanan CZTS ince film potansiyometri.....	35
Şekil 4.5: -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeli elektrokimyasal kaplama 2000s için.....	36
Şekil 4.6: : (sol) -1,6V sabit voltajda kaplanan CZTS ince film SEM grafiği,(sağ) -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeli elektrokimyasal kaplama SEM grafiği.....	36
Şekil 4.7 : (sol) -1,6V sabit voltajda kaplanan 450 C de 5 mg S ile tavlanan CZTS ince film SEM grafiği,(sağ) -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeli elektrokimyasal kaplanan 450 C de 5 mg S ile tavlanan CZTS ince film SEM grafiği	37
Şekil 4.8 : (sol) -1,6V sabit voltajda kaplanan 450 C de 5 mg S ile tavlanan CZTS ince filmin kesit kalınlığı SEM grafiği,(sağ) -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeli elektrokimyasal kaplanan 450 C de 5 mg S ile tavlanan CZTS ince filmin kesit kalınlığı SEM grafiği.....	37
Şekil 4.9: -1,6V sabit voltajda kaplanan CZTS ince filmin Raman spektroskopisi sonuçları	39
Şekil 4.10: -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeli elektrokimyasal kaplama ile üretilen CZTS ince filmi ..	39
Şekil 4.11: -1,6V sabit voltajda kaplanan CZTS tavllanmış ince filmin Raman spektroskopisi sonuçları	40
Şekil 4.12: : -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeli elektrokimyasal kaplama ile üretilen tavllanmış CZTS ince filmin Raman sonucu	40
Şekil 4.15: -1,6V sabit voltajda kaplanan CZTS 570 C de tavllanmış ince filmin XRD sonuçları	42

Şekil 4.16: -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeleri elektrokimyasal kaplama ile üretilen tavlanmamış CZTS ince filmin XRD sonucu.....	42
Şekil 4.17: -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeleri elektrokimyasal kaplama ile üretilen 450 C de tavlanmış CZTS ince filmin XRD sonucu.....	43
Şekil 4.18: -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeleri elektrokimyasal kaplama ile üretilen 570 C de tavlanmış CZTS ince filmin XRD sonucu.....	43
Şekil 4.19: -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeleri elektrokimyasal kaplama ile CZTS ince filmin UV bant aralığı.....	44
Şekil 4.20: -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeleri elektrokimyasal kaplama kaplanan ve 570 C° de tavlanmış CZTS ince filmin UV bant aralığı.....	45

KISALTMALAR

ED	: Elektrokimyasal biriktirme
UV-VIS	: Ultraviyole-görünür ışık
VC	: Dönüşümlü voltmetri
WE	: Çalışma elektrot
CE	: Karşıt elektrot
RE	: Referans elektrot
SEM	: Taramalı elektron mikroskop
İTO	: İndiyum katkılı Kalay oksit
DC	: Doğru Akım
AC	: Alternatif Akım
NABİLTEM	: Namık Kemal Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı

TEŞEKKÜR

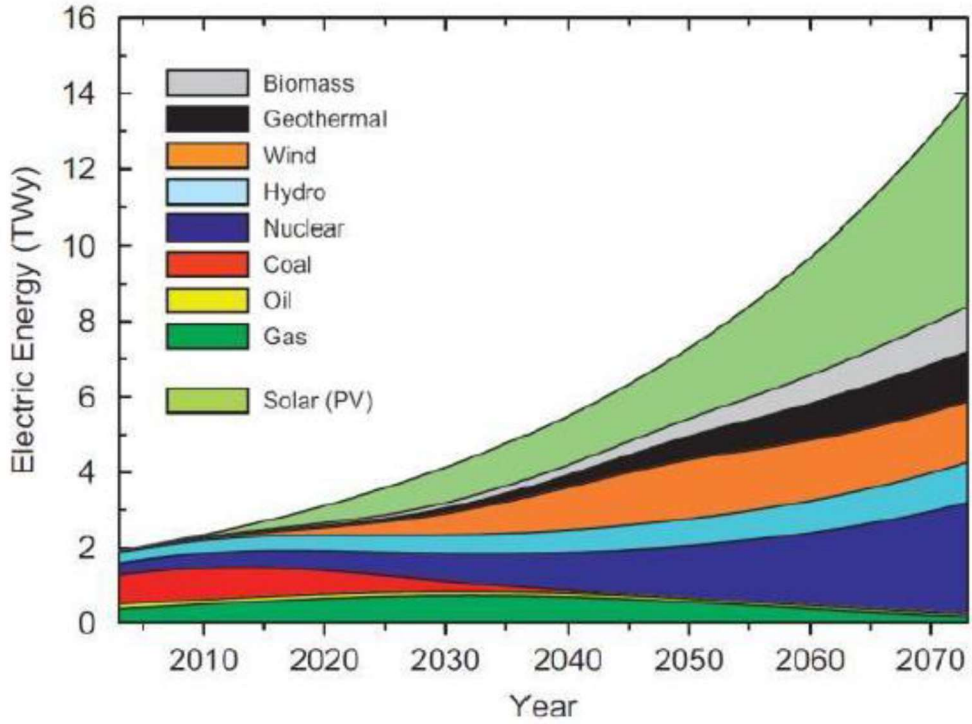
Bana bu çalışmamda araştırma olanağı sağlayan, tezin her aşamasında yakın ilgi ve önerileri ile beni yönlendiren danışman hocam Doç. Dr.Kadir Ertürk'e, çalışmalarımı tamamlarken desteğini gördüğüm AR-GE müdürüm Sayın Hakan ÇANTA'ya (UNİKA KABLO Ar-Ge Müdürü), her türlü desteklerinden ve sabırlarından dolayı annem Emine TEKİN ve babam Recep TEKİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Mustafa TEKİN

17/05/2019

1.GİRİŞ

Geçmiş yıllardan beri günümüzde kullanılan enerji elde etme yöntemlerinin geleceğinin olmadığı bilinmektedir. Sınırlı kaynaklar nedeniyle dünyada petrol ve doğal gaz fiyatları gün geçtikçe artmaktadır. Günümüzde yenilenebilir enerji kaynaklarına yapılan yatırımlar her geçen gün artmaktadır. Bu sınırsız enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahip olan fotovoltaik hücreler güneş ışınlarını direkt olarak elektrik enerjisine dönüştürmektedir. Büyük bir potansiyele sahip olduklarından dolayı gelecekte enerji üretim sistemlerinde önemli bir role sahip olacağı düşünülmektedir.



Şekil 1.1: Elektrik enerji üretim ihtiyaçlarına ve enerji kaynakları oranı.(United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, Population Estimates and Projections Section 2011)

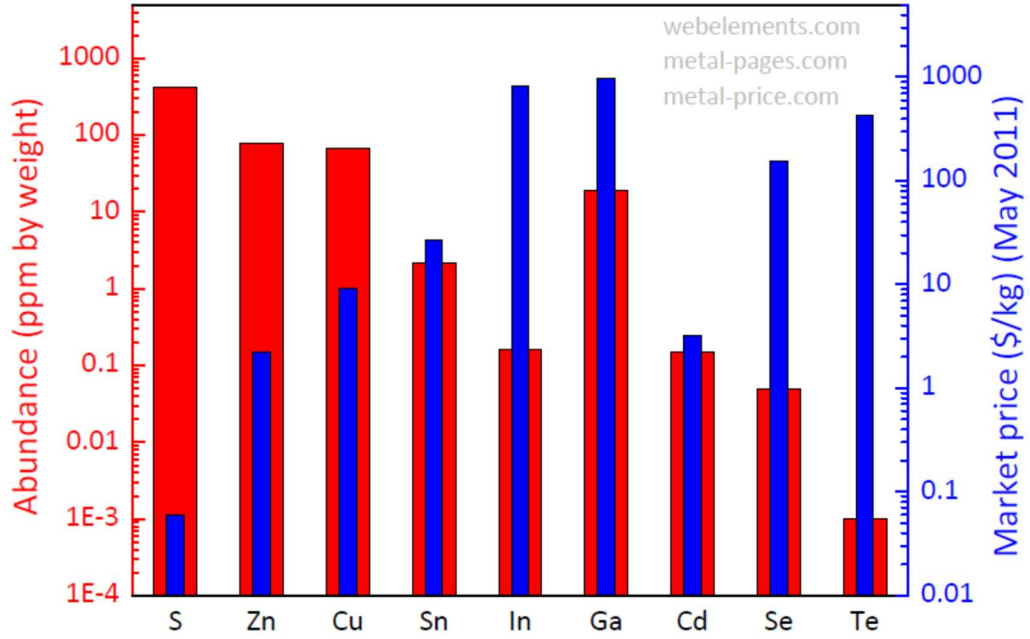
Güneş enerjisi fosil yakıtlara nazaran daha temiz bir alternatif enerji olarak karşımıza çıkmaktadır. Her saat güneşten dünyaya ulaşan ışık, insanlığın bir yıl içinde harcadığı enerjiyi karşılayacak kapasiteye sahiptir (Green ve ark. 2011).

Güneş hücrelerinin yüksek verimli ve düşük maliyetli olması istenmektedir. Yüksek verimlilikteki güneş hücrelerinin daha az alanda yeterli elektriği üretmesi ve düşük üretim maliyetleri güneş enerjisini hem üretici hem de tüketici için cazip hale getirecektir.

Kristal silisyumdan yapılan güneş hücreleri pazar payının yaklaşık %80'ini oluşturmaktadır. Bu güneş pillerinin maliyetinin büyük bir kısmını 250-300 µm kalınlığındaki silikon tabakalar oluşturmaktadır (Ito ve ark. 1988) . Daha az malzeme gereksinimine ihtiyaç duyan güneş hücrelerinin geliştirilmesi maliyetlerin azalmasına zemin hazırlayacaktır. İnce film güneş pilleri verimlilik açısından kristal Si güneş pillerini yakalayamamış olmasına karşın ince film güneş pillerinin daha az hammadde ile ucuza üretilebilmesi bu konudaki çalışmaları arttırmıştır.

Ticarileşmiş ince film güneş pillerinin başında kadmiyum tellür (CdTe) ve bakır indiyum galyum diselenid (CuInGaSe₂ veya CIGS) güneş hücreleridir. CdTe ve CIGS tabanlı güneş hücreleri laboratuvar ortamında yaklaşık % 22 verimliliğe yaklaşmıştır (Ito 1988). Modül verimliliği de c-Si ile rekabet edebilir seviyededir (yaklaşık % 17). Bu ince film güneş pillerinin dezavantajlarından bazıları, dünyada seyrek bulunan (böylece pahalı olan) veya toksik olan elementlerden oluşmasıdır. Örnek olarak, Tellür ve İndiyum doğada nadir bulunan elementlerdir bunun yanında Kadmiyum ve Selenyum toksik elementlerdir. Günümüzdeki yüksek verimlilikteki ince film güneş hücrelerinin çoğu bu elementlerden oluşmaktadır. Doğada bol bulunan ve toksik olmayan elementlerden oluşan ince film güneş hücreleri üzerine çalışmalar devam etmektedir.

Yapısında bulunan elementlerin bulunabilirliği, bileşenlerinin zehirli olmaması ve uygun optik özelliğe sahip, düşük maliyetli Cu₂ZnSnS₄ (CZTS), Cu₂ZnSnSe₄ (CZTSe) ve Cu₂ZnSn(SSe)₄ (CZTSSe) yapıları ince film güneş pilleri uygulamaları açısından umut vermektedir (Chen ve ark. 2010). CZTS yarıiletkeni doğrudan geçişli bant aralığına sahiptir. CZTSSe bileşiğinde selenyumun sülfüre oranını değiştirerek bant genişliği 1.0 ila 1.5 eV arasında ayarlanabilir. CZTS, selenit (CZTSe) için yaklaşık 1.0 eV ve sülfid (CZTS) için yaklaşık 1.5 eV'lik doğrudan geçişli p-tipi bir yarı iletken olduğu bildirilmiştir (Friedlmeier ve ark. 1997). Yüksek verimli güneş pillerinde kullanılan yarıiletken ince filmin bant aralığının 1.35 eV olması güneş spektrumunun en iyi şekilde kullanılmasına olanak sağlar (Persson ve ark. 2010). CZTS yarıiletkeninin 1.35eV değerine yakın değerinde doğrudan geçişli bant aralığına ve 10⁴ cm⁻¹ 'den daha yüksek bir absorpsiyon katsayısına sahip olması fotonların etkin bir şekilde soğurulmasını sağlamaktadır (Scragg ve ark. 2008). Bu özelliklerinden dolayı CZTS tabanlı güneş pilli uygulamalarına olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır.



Şekil 1.2. CZTS, CdTe ve CIGS için kullanılan elementlerin yer kabuğunda bulunurluğu ve pazar fiyatları

Yüksek kaliteli CZTS ince filmlerin büyütülmesi ile ilgili son yıllarda birkaç araştırma grubu tarafından birçok yöntem geliştirilmiş ve denenmiştir. Çalışmalarda, yüksek kalitede malzemenin (büyük taneli ve hiç boşluk olmayan homojen tek fazlı filmler), düşük maliyetli bir üretim süreci ve yüksek birikim oranı ile elde edilmesi hedeflenmiştir. Püskürtme, fotokimyasal birikme, sol-gel metodu, screen printing, fiziksel buhar birikmesi, çözelti proses yaklaşımı, ve elektrokaplama gibi bir çok metot literatürde bu filmi elde etmek için kullanılmıştır (Friedlmeier ve ark. 1997, Persson ve ark. 2010, Scragg ve ark. 2008, Tanaka ve ark. 2010, Kondrotas ve ark. 2015). Bu yöntemler vakum ve çözelti yöntemleri olarak iki farklı grupta toplanabilir. Elektrokaplama yöntemi, ön plana çıkan çözelti temelli tekniklerden biridir ve CdTe, CZTS ve CIGS gibi çeşitli güneş pili soğurma tabakalarının büyütülmesinde kullanılmaktadır. Elektrokaplama ile ince film yarıiletkenlerin üretimi diğer biriktirme tekniklerine kıyasla birçok avantaj sunar. Düşük çalışma sıcaklığı, düşük maliyetli aparat ve ihmal edilebilir atık maddeler nedeniyle basit ve ekonomik bir tekniktir. CZTSe ve CZTSSe güneş enerjisi hücreleri % 10 verimlikte çözelti yöntemleri kullanılarak üretilmiştir (Vauche ve ark. 2014).

Tez çalışmasında CZTS yarıiletkenini elde etmek için ITO (İndiyum katkılı Kalay Oksit) kaplı camlar üzerine tek bir çözeltide Cu, Zn, Sn ve S elektrokimyasal olarak biriktirilmiştir. Bu biriktirme kronoamperometri (Tek bir sabit voltajda) ve tekrarlamalı kronoamperometri (İki farklı voltajda tekrarlamalı) yöntemleri ile yapılmıştır. Ayrıca örnekler

CZTS yarıiletkeninin oluşması için fırında sülfürizasyon yapılmıştır. Örneklerin Yapısal analizleri SEM, EDX, RAMAN ve XRD ile, Optik özellikleri UV-VIS ile incelenmiştir. Tez çalışması altı bölümden oluşmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Fotovoltaik

Becquerel genellikle fotovoltaiklerin kurucusu olarak kabul edilir ve 1839'da gümüş klorid kaplı platin elektrotlarda ışığın etkilerini araştırmıştır (Becquerel 1839, Ohl ve ark. 1947). Katı hal fotovoltaik cihazları, 1941 yılında Bell Labs'de çalışan Ohl tarafından keşfedilmiştir (Ohl ve ark. 1947). Bir germanyum yarı iletken bağlantısının fotodiyot özelliklerine ilişkin ilk yayın 1946'da yapılmıştır (Benzer 1949). Uzay uygulamaları için enerji kaynağına duyulan ihtiyaç, fotovoltaikler ile ilgili çalışmalarını hızlandırmıştır. Bunun nedeni, fotovoltaiklerin temel bataryalara kıyasla daha uzun bir ömre sahip olmaları ve nükleer reaktörlerden çok daha ucuz olmalarıdır. Başlangıçta, silikon uzayda bir solar emici olarak kullanılmış, ancak galyum arsenide, indiyum fosfid ve bakır indiyum diselenide gibi diğer materyaller üzerinde önemli miktarda araştırma ve geliştirme yapılmıştır (Archer ve ark. 2001).

Yenilenebilir ya da karbon yanlısı olmayan kaynaklardan elektrik üretiminin önemi, 21. yüzyılda daha da önemli hale gelmiştir. Fosil yakıtlar son 50 yıldır aşırı bir şekilde kullanılan sonlu bir kaynaktır. Dünyadaki ülkelerin ekonomileri büyüdükçe, enerji talebinin artması kaçınılmazdır.

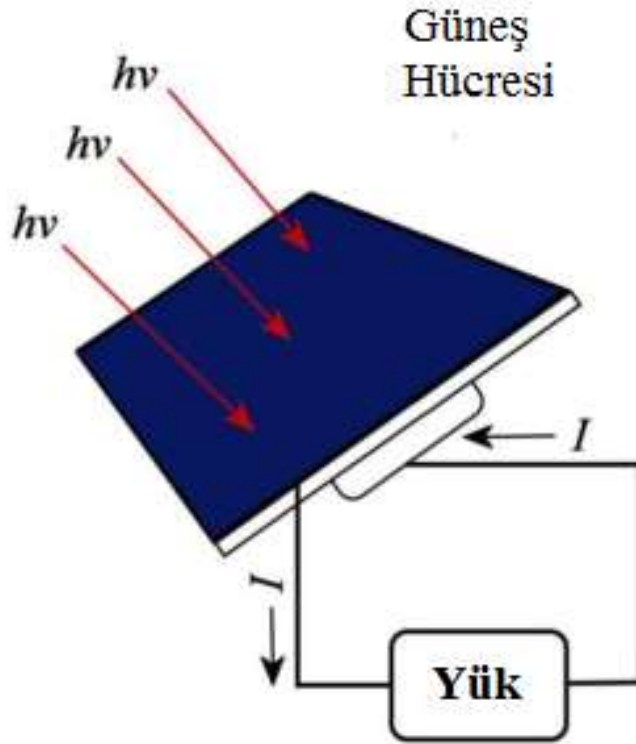
Petrol, gaz ve kömür gibi karbon ihtiva eden Fosil yakıtların yakılması, karbondioksiti (CO_2) atmosfere salmaktadır. CO_2 molekülü, genellikle güneşten gelen ve yer kabuğundan yansıyan fotonları soğurmaktadır.

Uluslararası iklim değişikliği ya da IPCC panelinde dünyada iklim değişikliği sorunu konusunda güçlü kanıtlar ortaya koyulmuştur. Bu raporda, son elli yıldaki iklim değişikliğinin asıl nedeninin insanların aktivitesine bağlı olduğu sonucuna varılmıştır (Hegerl ve ark. 2007). Atmosferdeki CO_2 'deki ani artış büyük ihtimalle iklim değişikliğinin en büyük nedeni olmaktadır. Bununla birlikte, bu değişimin kapsamı literatürdeki tartışma konusudur (Schmittner ve ark. 2011). Katastrofik iklim değişikliğinden kaçınmak için, dünya enerji ihtiyacının 10 adet Terra Watt'ının 2050 yılına kadar temiz yenilenebilir kaynaklardan gelmesi gerektiği öngörülmüştür (Hoffert ve ark. 1998). Bu nedenle insanlığın, elektrik enerjisi üretimi için farklı kaynakları araştırması son derece önemlidir.

Elektriğin üretilebileceği birçok farklı yenilenebilir kaynak mevcuttur. Başlıca örnekler arasında rüzgar, gel-git, jeotermal, biyo-yakıtlar, hidroelektrik, güneş ısı ve fotovoltaikler bulunmaktadır. Bu yenilenebilir kaynakların tümü (jeotermal hariç), Güneş ile ilgilidir.

Bulutsuz bir günde güneşten gelen ışınlar yüksek miktarda enerji sağlanmakta ve tam olarak optimize edilmiş bir eğim açısı için, toprağa çarpan güneş ışınması miktarı $\approx 1 \text{ kW} / \text{m}^2$ 'ye ulaşabilmektedir (MacKay ve ark. 2016).

Güneş ışığını DC elektriğe dönüştüren fotovoltaikler veya güneş pilleri fosil yakıtlara karşı cazip bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Önemli avantajları, hareketli parçalarının olmaması ve en çok 20-30 yıllık yararlı bir kullanım ömrüne sahip olmalarıdır. Ticari uygulamalar, yılda MW'a kadar elektrik üretebilen çok büyük güneş santrallerini içermektedir (First Solar 2015) .



Şekil 2.1 Işığı soğurarak DC akım elde edilen bir güneş pili

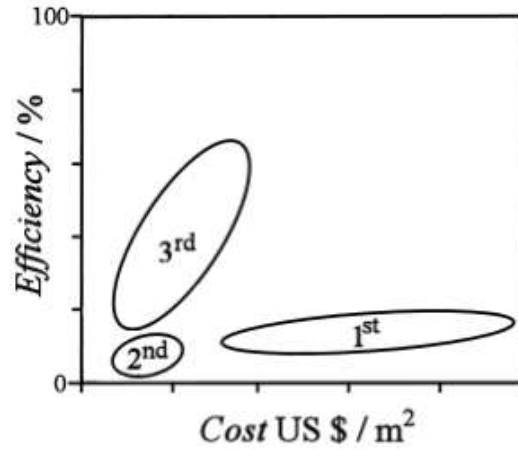
Fotovoltaik cihazların ücretsiz enerji kavramına rağmen, bazı dezavantajları vardır:

- Fotovoltaiklerin mevcut güneş ışığına tam bir bağımlılığı vardır:
 1. Güneş ışığının günlük değişimi
 2. Güneş ışığının yıllık değişimi
- Fotovoltaiklerin düşük güç yoğunluğuna sahip olması
- Fotovoltaik üretim malzemelerinin yüksek saflıkta olması gerekmektedir.
- Fotovoltaiklerin hazırlanmasında ileri teknoloji gerekmektedir.
- Yarı iletken büyütme parametrelerinin kontrolü gerekmektedir (Archer ve ark. 2001)

İlk ikisi temel sınırlamalardır ve güneş ışınım akısının bir sonucudur. Son üçü ise fotovoltaiklerin başlıca araştırma konularıdır. Fotovoltaiklerin, geçerli bir enerji kaynağı olarak fosil yakıtlarla rekabet edebilmesi için, cihazların düşük maliyet ve yüksek verimlilikle hazırlanmaları gerekmektedir.

2.2 Fotovoltaik Çeşitleri

Fotovoltaikler üç ana kategoriye ayrılabilir. Aşağıdaki grafikte birinci, ikinci ve üçüncü nesil güneş pilleri, verimliliğe karşı maliyet oranlarıyla gösterilmiştir (Green ve ark. 2005). Birinci nesil güneş pilleri, makul bir verime sahip olan ancak yüksek bir maliyetle üretilen cihazlardır. Bunlar öncelikle çeşitli silikon temelli fotovoltaik teknolojileri içerir. İkinci nesil güneş pilleri, CİSe, CdTe, CZTS, CİGS, amorf silikon, organik (polimer) güneş pilleri ve boya duyarlı güneş pili cihazları dahil olmak üzere doğrudan bant aralığına sahip absorbe edici malzemeler olan ince film cihazlarıdır. Bu cihazların üretimi ucuz olmakla birlikte, verimlilikleri silikon temelli cihazlar kadar yüksek değildir. Üçüncü nesil cihazlar, çok katmanlı cihazlardır.



Şekil 2.2 Üretim maliyetine karşı verimlilik grafiği. Grafikte, 1. nesil, 2. nesil ve 3. nesil fotovoltaik cihazlara karşılık gelen üç alan bulunmaktadır (Green ve ark. 2005).

2.2.1 Birinci Nesil Fotovoltaik Cihazlar: Silikon Temelli Güneş Hücreleri

Silisyum yarıiletkeni elektronik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir malzemedir (Wise ve ark. 2007). Fotovoltaik sanayide kullanıma başlandığı günden bu yana bilgi ve teknolojinin aktarılmasının bir sonucu olarak, silikon tabanlı güneş pilleri güneş pili pazarına hâkim olmuştur.

Çok kristalli ve tek kristalli silikon tabanlı güneş pillerinin her ikisi de % 12-20'lik verime sahiptir. Ayrıca uzun bir ömür süreleri vardır ve zararlı maddeler içermez, ancak bazı

önemli dezavantajlara sahiptirler. Yüksek saflıkta silikon elde etmenin üretim maliyetleri, çok aşamalı ve yüksek enerji harcanan bir işlemdir. Yüksek saflıkta silikon hazırlamak için tipik olarak kristalin büyümesinin çok hassas bir şekilde izlenmesi gerekir. Yüksek üretim maliyeti silikon tabanlı güneş pillerinin üretimi için uzun vadede karbon salınımına neden olmaktadır (Ranjan ve ark. 2011) .

Silisyumun diğer bir dezavantajı dolaylı bir bant aralığına ve nispeten düşük bir soğurma katsayısına sahip olmasıdır. Uygun bir verim elde etmek için Silikon tabanlı güneş pilinin soğurma tabaka kalınlığı yaklaşık 250 um'dir. Soğurma tabaka kalınlığını azaltmak için ışık yakalama metodolojileri geliştirilmiştir. Bu, gerekli film kalınlığını önemli bir verimlilik kaybı olmadan yaklaşık 80 um'ye düşürmüştür (Campbell ve ark. 1987).

2.2.2 İkinci Nesil Fotovoltaik Cihazlar: İnce Film Güneş Pilleri

İnce film fotovoltaiklerin silikon tabanlı cihazlara göre avantajı, doğrudan bant aralığına sahip olmalarıdır. Bu, büyük bir soğurma katsayısına sahip oldukları anlamına gelir. Örneğin, CİSe yaklaşık 10^{-5} cm^{-2} 'dir (Rickett ve ark. 1991). Sonuç olarak, ince film güneş pillerinin soğurma tabaka kalınlığı 2-3 um'ye kadar düşük olabilir. İnce film güneş pillerinin silikon tabanlı güneş pillerine göre dört önemli avantajı vardır: hammadde maliyetinin az olması, düşük üretim maliyeti, düşük enerji tüketimi ve soğurma tabakasındaki yüksek katkılama imkanı.

İnce filmler, doğada polikristaldir, bu da filmlerin mikron boyutlu kristal taneciklerden oluşması anlamına gelir. İnce film cihazlar en az iki farklı yarı iletken içeren (bir p tipi ve bir n tipi) heteroeklemlerdir. CdS yaygın fotoaktif n-tipi bir malzemedir (Reynolds ve ark. 1954) ve CdTe, CIGS, CZTS ve CİSe gibi ince filmler p tipi soğurucu tabakalardır.

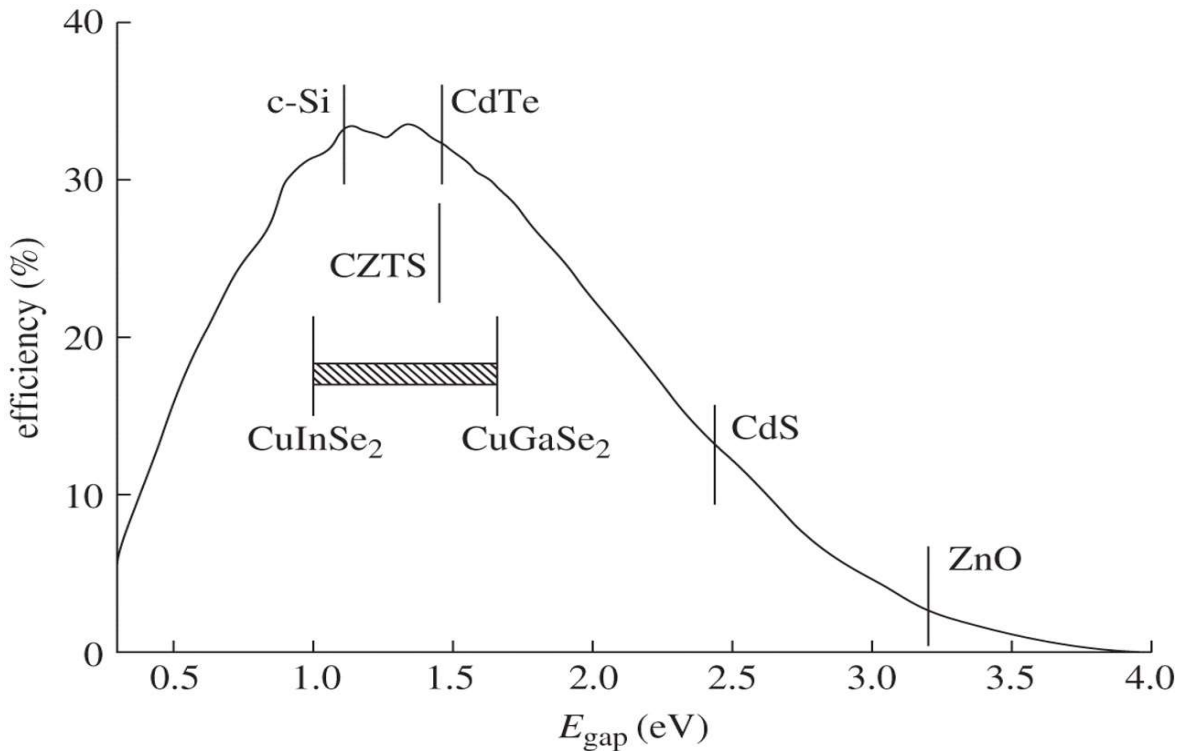
CdTe ve CIGSe, laboratuvar ölçeğinde % 16,5 ve % 20,3'lük verimlilik sergiledikleri ve mono / çok kristalli silikon bazlı fotovoltaiklere alternatif olmaları umut vaat etmektedir (Bosio ve ark. 2011).

2.3. CZTS (Cu, Zn, Sn, S)

İnce film güneş pillerinde ideal materyaller, güneş ışığını soğurmak için yüksek optik absorpsiyona sahip olmalıdır . Absorpsiyon katsayısı terimi, “belirli bir malzemedeki geçen ışığın yoğunluğundaki azalma oranı” olarak tanımlanabilir. Temel önkoşul büyük bir soğurma katsayısıdır, uygun ışık sadece birkaç mikrometrede absorbe edilmelidir. Bant aralığı, güneş spektrumunun önemli bir bölümünü absorbe etmek için ideal olarak 1.4 eV civarında olmalıdır

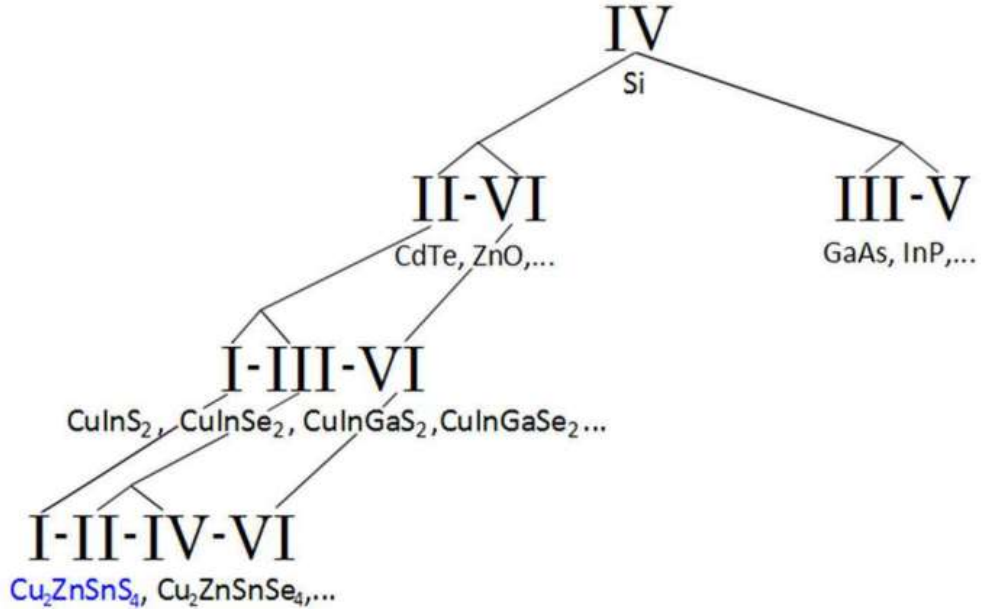
Şekil 2.3 Ayrıca ince film fotovoltaik filmler, uyumlu malzemelerle iyi bir elektronik p-n bağlantı noktası oluşturulmasını sağlamaktadır.

Bununla birlikte, güneş pili üretmek için potansiyel olarak uygun tüm bileşikler kullanılamaz. Kullanılabilirlik, endüstriyel ölçekli üretim imkanı, maliyet ve çevre güvenliği (örneğin, toksisite) dahil olmak üzere birçok diğer koşula bağlıdır. Son zamanlarda, CdTe, Cu (In, Ga) Se₂ (CIGS), Cu₂ZnS₄ (CZTSe), Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) ve Cu₂ZnSn(S, Se)₄ (CZTSS) gibi kalkogenit ince film fotovoltaik (PV) malzemeleri büyük ilgi çekmektedir.

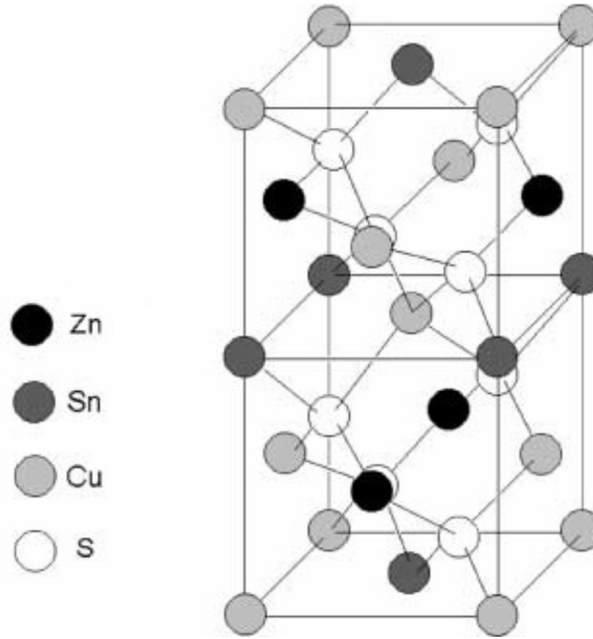


Şekil 2.3 CZTS ve diğer ince filmlerin bant aralığı (Wang ve ark. 2014)

Son on yılda, pek çok çalışmada, CIGS'nin yerine geçebilecek ince film güneş hücrelerinde yeni bir dördü bileşik sınıfının geliştirilmesine odaklanılmıştır. Yarıiletken bileşikler izoelektronik yerdeğiştirme ile mevcut yarıiletkenlerden türetilir. İki atom veya molekül şayet aynı miktarda değerlik elektrona sahipse izoelektroniktir. Mesela, iki silikon atomu galyum arsenik ile izoelektroniktir. Bir bileşik içindeki doğada seyrek bulunan veya toksik elementleri değiştirmek için, aynı elektronik yapıda yeni bir bileşik elde etmek için izoelektronik değişiklikler yapılabilir. CIGS'i ele aldığımızda, indiyum ve galyum (ikisi de III. Grup elementi) bir II. Grup elementi ve bir IV. Grup elementi ile değiştirilebilir. Amaç toksin olmayan ve dünyada bol bulunan materyaller kullanmak olduğundan, kalay ve çinko onların yerini alabilecek adaylardır. Selenyum yerine sülfür kullandığımızda (ikisi de aynı grup elementi) CIGS'i CZTS'ye dönüştürmüş oluruz (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: Silikondan itibaren izoelektronik yer değiştirmeleri gösteren ağaç diyagramı. Roma rakamları periyodik grup numarasını göstermektedir. CZTS maviyle gösterilmiştir.

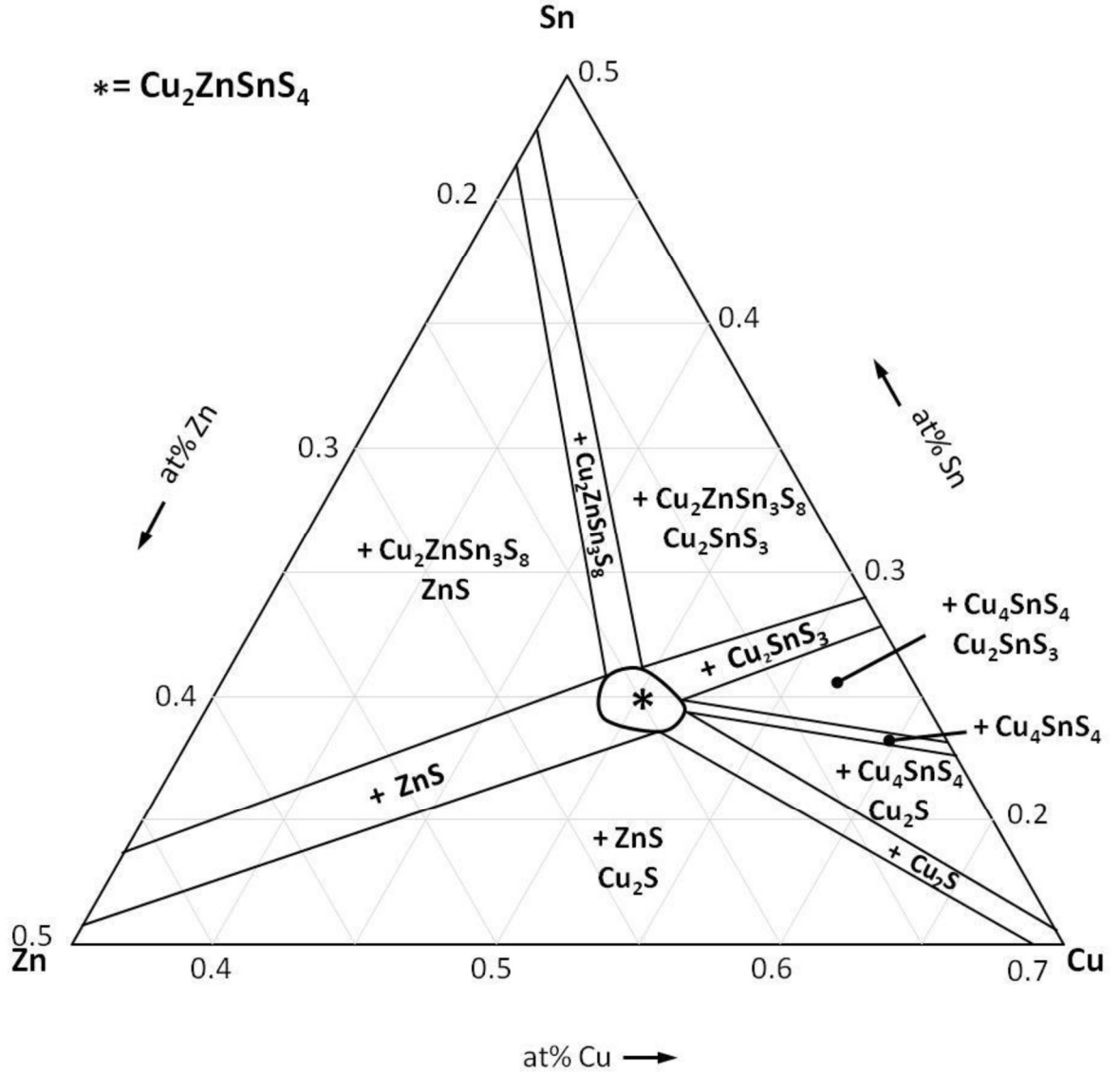


Şekil 2.5: Kesterit yapıdaki CZTS birim hücresi. (Olekseyuk ve ark. 2004)

CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) kesterite yapıdaki kristallerden oluşur. Kesterite yapıda örgü parametreleri $a = 5.434 \text{ \AA}$ olan bir tetragonal kristal yapıdır. CZTS'nin soğurma katsayısı 10^4 cm^{-1} olup, oda sıcaklığında direkt enerji bant aralığı 1.5 eV civarındadır. CZTS'nin sahip olduğu bu özellikler onu ince film güneş hücrelerinde CIGS'in yerine kullanılabilecek uygun soğurucu tabaka adayı yapmaktadır. Bu iddiayı güçlendiren diğer bir özelliği ise; CZTS, CIGS gibi p tipi bir yarıiletkenidir.

2.3.1. İKİNCİ FAZLAR

İkinci fazlar CZTS bileşenlerinin bir veya daha fazlasını ihtiva eden ancak CZTS bulundurmeyen maddelerdir. Bunlar CZTS'nin oluşum sürecinde ortaya çıkan bazı materyallerin fazlalığı veya azlığı sonucunda oluşur. Şekil 2.6 daki faz diyagramı oluşan ikincil fazları göstermektedir.



Şekil 2.6: CZTS'nin faz diyagramı. Bu faz diyagramı % 50 oranında sülfür ihtiva etmektedir (Olekseyuk ve ark. 2004).

Bazı ikinci fazlar filmin özelliklerine iletken bölgeler ekleyerek veya rekombinasyona teşvik ederek, verimliliğe negatif yönde etki etmektedirler.

Bakır Sülfidler

Bakır sülfidler metal olarak davranır yani iyi iletken özelliklere sahiptirler. Kalın olması durumunda güneş hücresinde kısa devre oluşmasına neden olurlar. İnce olması durumunda, kısa devreye neden olmaz fakat rekombinasyonu artırır ve böylece materyal üzerindeki akımı azaltır. Bu durumları engellemek için KCN ile dağlayarak malzemedeki Bakır Sulfitten kurtulunabilinir (Wang ve ark. 2014).

Kalay Sülfid

Kalay Sülfid (SnS_2) 2.2 eV bant aralığına sahip n tipi bir yarıiletkendir. Bunun manası yüksek miktarlarda bulunduğu anda, kalay sülfid CZTS'ye göre zıt polarizasyonda diyot oluşturur ve böylece elektriksel bariyer oluşur. Küçük miktarlarda bulunduğu anda, iletken faz olarak davranır, ayrıca elektriksel özelliklerini azaltır ve elektron- boşluk çiftlerinin oluşum alanlarını azaltır.

Çinko Sülfid

Çinko Sülfid (ZnS) 3.5-3.8 eV gibi büyük bir enerji bant aralığına sahip malzemedir. Bunun sonucunda iletken özellikler göstermektedir. Önceden olduğu gibi, iletken fazlar materyalin elektriksel özelliklerini azaltır ve elektron – boşluk çiftlerinin oluşum alanlarını düşürmektedir. Buna ek olarak, çinko sülfidin kristal yapısı sphalarite CZTS ile aynı yapıdadır. Bunun sonucunda XRD ölçümlerinde aynı değerlere sahip olacaklardır. Bu olay çinko sülfid fazlarının belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Bu farkları belirlemek için nötron mikroskobu kullanmayı seçen araştırma grupları mevcuttur.



Şekil 2.7: CZTS nin kristal yapısı (Wang ve ark 2014)

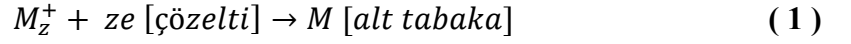
Bakır Kalay Sülfid

Bakır Kalay Sülfid (Cu_2SnS_3 veya CTS) bakır sülfite benzer metalik özelliklere sahiptir. Bunun sonucunda güneş hücresi içinde kısa devreler oluşur veya küçük miktarlarda olduğunda rekombinasyonu artırır. Kalay sülfid gibi, CTS materyali de XRD ölçümlerinde CZTS ile aynı ölçüm değerlerine sahip olmasından dolayı belirlenmesi zordur.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Giriş

Metallerin ve alaşımların iletken bir alttaş üzerinde elektrokimyasal olarak kaplanması, sulu, sulu olmayan, organik, iyonik sıvılar ve erimiş tuzlar gibi çeşitli elektrolitlerde bulunan metal iyonlarının indirgenmesi ile meydana gelir. Genel olarak, katot üzerinde bulunan alt tabaka üzerinde nötr metal M atomunu kaplamak için z pozitif yükü olan M_z^+ ile sulu çözeltide mevcut olan bir katyon türünün indirgenmesi gerekmektedir (Bard ve ark. 1980).



Yukarıdaki reaksiyonda, yükler harici akım kaynağı tarafından sağlanır ve bir M atomu tabakası, istenen bir zaman diliminde alttaş üzerine kaplanır. M_z^+ konsantrasyonu çözeltide yüksek oranda olduğunda, alt tabaka üzerinde kaplanan M atomlarının sayısı daha fazla olacak ve sonunda latis yapısının oluşumuna neden olacaktır.

Denklem 1 ile verilen reaksiyonda, işlem katı iletken elektrot ve sıvı çözelti arasındaki ara yüzde bulunan yüklü parçacıklar arasında oluşmaktadır. Bu yüklü parçacıklar ara yüz içinde bulunan katyon ve elektronlardır. Genellikle elektrokimyasal kaplamada yaygın olarak kullanılan Denklem 1 ile ilişkili dört karakteristik özellik mevcuttur (Paunovic ve ark. 2006).

1. Metal ve çözelti arasındaki ara yüz. Burada metalin kristal yapısı ve elektronik özellikleri, polar çözücünün (sulu ortamın durumunda) moleküler yapısı ve kullanılan elektrolitin yapısı ve özellikleri kapalama yönelimini etkileyen faktörlerdir.
2. Kaplama sürecinin hızı. Kapalama sürecinin hızı katot tarafından üretilen elektronların indirgenmesi için solüsyondaki aktif katyonların konsantrasyonu ile orantılıdır. Burada oran sabiti k olarak gösterilir ve elektrokimyasal aktivasyon enerjisi olarak tanımlanmaktadır. ΔG_e elektrot potansiyelinin bir fonksiyonu olarak belirlenir (Bockris ve ark. 1998).

$$k = \frac{k_B T}{h} \ln \left(-\frac{\Delta G_e}{RT} \right) \quad (2)$$

$$\Delta G_e = f(E) \quad (3)$$

3. İndirgenme için elektrot yüzeyine iyonlar ulaştığında elektrokimyasal kaplama parametrelerine ve kullanılan çözeltinin doğasına bağlı olarak yüzeydeki kaplama bir, iki veya üç boyutta oluşabilir. Bu, çekirdeklenme tarzına bağlı olarak tek tabaka, az tabaka, çok katmanlı veya üç boyutlu büyümenin oluşmasına yol açabilir.
4. Kaplamanın yapısı ve fiziko-kimyasal özellikleri: Kristal yapı, mikroyapı ve belli bir kaplama koşulu altında kaplanan malzemenin temel bileşiminin incelenmesinde, kaplama sırasında oluşumu istenmeyen etkileri önlemek için fiziksel (elektriksel, mekanik, optik vb.) yanı sıra kimyevi (çevre, reaktiviteye karşı reaktivite, vb.) özelliklerinin de araştırılması gerekmektedir. Çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasının daha fazla bir detayı ve sonraki bölümde kısaca verilmiştir (Paunovic ve ark. 2006).

3.2 Çekirdekleşme ve Büyüme Mekanizmaları

Elektrokimyasal kaplama işlemi, metal katyonların, indirgenme işlemine katılan elektronların ve katot yüzeyi üzerinde biriktirilecek metal atomların arasında dinamik dengenin oluşması işlemidir. Bu dinamik dengenin kurulmasıyla, tamamen çözülmüş (sulu elektrolit veya kompleksleştirici maddelerin kullanılması durumunda ligandlar halinde bağlanan su molekülleri) iyonlar, koulombik kuvvetler tarafından zıt yüklü elektrot yüzeyine doğru çekilir. Bunun sonucunda, iyonlar ve su dipollerinden oluşan iç tabaka ve elektrotunkine karşı yük taşıyan iyonlardan oluşan dış tabakadan, elektriksel bir çift tabaka oluşur. Bu katyonlar, bağlı su moleküllerini veya ligandlarını bırakarak katot yüzeyine kaplanırlar. İki tabakalı bölgeden gelen iyonların sürekli bir şekilde kaplanarak tükenmesi üzerine, taze iyonlar elektrolit yığınınından ya da üç durumun sonucunda sağlanır: (i) konsantrasyon gradyanına bağlı difüzyon, (ii) elektrik alan destekli yer değiştirme ve (iii) Sıcaklık veya çalkalanmalara bağlı olarak elektrolitte oluşan konveksiyon akımı (Bockris ve ark. 1998).

Elektrot içindeki akım yoğunluğu, elektrolitik çözelti koşulu, aktif elektrotun şekli ve karşı elektrotun tipi ve şekli gibi nedenler elektrokimyasal kaplama parametrelerinden bazılarıdır. Akım yoğunluğu, özellikle biriktirme oranını ve dolayısıyla biriken filmin mikro yapısını belirler. Elektrokimyasal kaplama tekniği ile biriken iyon türlerinin her biri için optimum bir akım yoğunluğu deneysel olarak belirlenir. Bireysel iyon türlerinin konsantrasyonu, kompleks ajanların kullanımı ve bunların konsantrasyonu, sıcaklık, aydınlatma veya ışınlatma gibi çözelti parametreleri Helmholtz çift tabakasının iç yapısını doğrudan etkileyebildiği için çekirdeklenme sürecini etkiler. Çözelti sıcaklığı, difüzyondan

Helmholtz katmanına iyonların difüzyon hızını, konveksiyon akımını, herhangi bir kompleksin stabilitesini ve kullanılan herhangi bir katkı maddesinin ayrışmasını kontrol eder. Aktif elektrotun şekli kaplanan katmanın kalınlığını belirler. Kenarlarda veya çıkıntılarda, çatlaklara ve oyuk alanlara kıyasla daha yüksek akım yoğunluğu, kenarlarda daha kalın bir büyümenin oluşmasına yol açar. Karşı elektrot, elektrokimyasal kaplama sırasında devrenin tamamlanması ve yükün dinamik işlemden dengelenmesi için kullanılır. Anyon ve OH⁻ sayısı, katodik kaplama durumunda olduğu gibi pozitif iyon ve protonlara kıyasla çok miktarda olduğundan, karşı elektrotun alanı kaplama için önemli bir faktör haline gelir. Genellikle, bir karşı elektrot alanı, aktif elektrotun geometrik yüzey alanının dört katı kadar büyük olmalıdır (Bard ve ark.1980).

3.3. Katodik Elektrokimyasal Kaplama

Katodik elektrokimyasal kaplama, yani katot yüzeyinde ince filmin birikmesi, tek hücreli, çok katmanlı metaller veya güneş pilleri için bileşik yarı iletken ince filmler, alaşımlar PEC su ayrışması durumunda fotoelektrokimyasal (PEC) hücreler ve Hidrojen oluşum Reaksiyonunda (HER) fotokatalitik etki için özellikle önemlidir. Bir alaşımın elektrokimyasal kaplanması, iyonların bireysel birikme potansiyellerinin aynı hatta yakın olabileceği bir elektrolit içinde bulunmasını gerektirir (Paunovic ve ark. 2006). Katodik bir elektrodepozisyon işleminde takip edilmesi gereken üç ana adım vardır:

3.3.1.İyonik göç

Elektrolit içindeki hidratlı iyon (lar), uygulanan bir potansiyelin etkisi altında olduğu kadar, difüzyon ve / veya konveksiyon yoluyla katoda doğru göç eder.

3.3.2.Elektron transferi

Katot yüzeyinde, hidratlanmış metal iyonu (iyonları), hidratlı iyonun su moleküllerinin bu tabakada bulunan zayıf alan ile hizalandığı difüzyon (çift) tabakasına girer. Sonunda, metal iyon (lar), mevcut olan daha yüksek alan nedeniyle, hidratlı tabakanın kaybolduğu sabit Helmholtz tabakasını girer. Ardından, bireysel iyon katottan elektron transferi ile nötralize edilir ve katot yüzeyinde kaplanır.

3.3.3. Birleştirme

Bu son adımda, kaplanan atom katot üzerinde bir büyüme noktasına sürüklenir ve büyüyen örgü içine dahil edilir. Süreç büyük ölçüde uygulanan potansiyelin iyonlarının indirgenme potansiyellerine yakın olduğu sürece devam eder.

Mz + metal iyonlarının yenilenmesi iki yolla mümkün olabilir: 1. Bir M anodundan gelen M z +: Metal latis içindeki bazı yüzey atomlarından bir metal iyonu elektron (ları) anoduna geri bıraktığı zaman, biriktirilecek metal anot olarak kullanılır. 2. M'nin bir tuzundan gelen M z +: anot, çoğu durumda bileşik oluşturmayan bir Pt elektrodu olan M'den başka bir metal veya iletken bir elektrottan yapılabilir.

Aynı zamanda, yukarıdaki aşama 2'ye göre, solüsyondan gelen iyonlar elektrot üzerinde biriktirilir. Bu iki reaksiyon oranının eşit olduğu spesifik potansiyeller, 25 ° C'de ve belirli bir aktivitede tutulan çözeltiler için tanımlanan standart potansiyeller olarak adlandırılır. Yine, yukarıdaki iki işlem (oksidasyon-redüksiyon) tersine çevrilebilirken, metal elektrottaki denge potansiyeli Nernst denklemi ile bulunabilir:

$$E = E^o + \frac{RT}{zF} \ln Q \quad (4)$$

Burada E^o birim etkinliğe sahip iyonların bir çözeltisine daldırılmış elektrot için standart oksidasyon / azaltma potansiyeli, R gaz sabiti, T sıcaklık, z redoks işlemine katılan değerlik elektronlarının sayısını gösterir. F faraday sabiti ($F = 9.64853399(24) \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$) Q, oksitlenmiş konsantrasyonun, genellikle reaksiyona giren iyonların (a) aktivitesi olarak alınan, indirgenmiş iyon türlerine olan oranı olarak tanımlanabilen reaksiyon bölümüdür. Bununla birlikte, kaplama ekstra potansiyelde meydana gelmesi gereken geri dönüşsüz bir işlemdir, indirgenme tepkimesinin sürdürülmesi için gerekli olan E (aşırı potansiyel) Denk. (5) de yazıldığı gibidir. (Bockris 1998)

$$E_{kap} = E^o + \frac{RT}{zF} \ln a^{z+} + E_{aşırı} \quad (5)$$

Uygulamada, metal kaplama potansiyeli, E_{kap} , akım yoğunluğu, çözelti sıcaklığı, pH, konsantrasyon, iyon değeri ve hareketliliği gibi iyonik parametreler gibi çözelti parametreleri de dahil olmak üzere, sabit bir kaplama koşulu için bir a^{z+} ve $E_{aşırı}$ 'nin çözelti değerlerin bilinmesiyle, döngüsel voltametri tekniği ile kolayca tahmin edilebilir.

Bazı alaşım kaplamalarda , $Zn^{2+} \rightarrow Zn$ ve $Cu^{2+} \rightarrow Cu$ ($E_0^{Zn^{2+};Zn} = -0.762 V$ ve $E_0^{Cu^{2+};Cu} = -0.762 V$) gibi kaplamada birden fazla farklı iyonun standart elektrot potansiyeli farklı olduğundan, birlikte elektrokimyasal kaplama tekniğinin kullanımı zorlaşmaktadır. Ancak, aktivasyon değerlerini değiştirerek farklılık ortadan kaldırılabilir (veya azaltılabilir). Bu, karmaşık iyon oluşumu yoluyla iyonik konsantrasyonlarda kayda değer bir değişiklik getirilerek elde edilebilir.

3.4 Katodik Elektrodepozisyonu Etkileyen Faktörler

Elektrokimyasal kaplamada kullanılan sulu elektrolitler söz konusu olduğunda, hidrojen gazı oluşum reaksiyonu (bir elektron tarafından su molekülünden salınan bir protonun azaltılması) pH'a bağlı olduğundan ve aynı zamanda kaplama ile eşzamanlı olarak meydana gelebileceğinden, katodun üzerinde hidrojenin katyonlar ve elektronlarla indirgenmesi yaygın bir sorundur. Bunun sonucunda kaplanan ince filmde alttaş üzerinde boşlukların oluşması ve morfolojisinin kötüleşmesine neden olabilir. Bu hidrojen birikmesini önlemek için, katotta oluşan H_2 'nin ayrılmasını arttırmak için uygun bir katalizör maddesi kullanılabilir. Bazen iyonik sıvı veya sulu olmayan elektrolit kullanımıyla, H_2 oluşumu önlenir. Elektrokimyasal kaplamada pH kontrolü önemlidir. pH, elektrolitin genel iletkenliğini kontrol eder. Elektrolit kendi başına çok iletken değilse, gerekli iletkenliği sağlamak için uygun bir asit , alkali veya tuz kullanılabilir. Bununla birlikte, pH'ın bir elektrokimyasal kaplama için optimize edilmesi gerekmektedir, çünkü düşük bir pH değeri sadece H_2 oluşumu ile sonuçlanabilirken, yüksek bir pH kaplamaya -OH grubunun dahil olmasına neden olabilir (Bard ve ark. 1980).

Akım yoğunluğu kaplamalar üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Düşük akım yoğunluklarının kullanılması kaplamada daha yüksek safsızlıklara neden olur, bu da artık gerilmenin ve diğer kaplamaların özelliklerini etkiler. Katot yüzeyinin düzlüğü genel olarak alaşım biriktirme durumunda da önemli bir rol oynar. Düz olmayan bir yüzey, mevcut yoğunlukların ve dolayısıyla akım yoğunluğunda çeşitliliğe neden olur. Alttaş üzerine farklı bölgelere farklı akım yoğunluklarının gelmesi durumunda, katot üzerinde düzensiz alaşım bileşimi olabilir.

3.5. Elektrokimyasal Biriktirme Metodu

Şimdiye kadar CZTS ince tabakasının büyütülmesinde birçok metod kullanılmıştır. Bunlar darbeli lazer biriktirmesi, püskürtme, buharlaştırma, sol-jel işlemi, fotokimyasal biriktirme, sprey proliz ve çözeltiye dayalı yöntemlerdir.

Bu metodlardan bazıları darbeli lazer biriktirme veya püskürtme gibi vakum sistemler talep etmektedir. Bunun sonucunda yüksek maliyetler ve karmaşık kaplama düzenekleri karşımıza çıkmaktadır. Bunun yanında vakum sistemler aşırı derecede enerji harcamaktadırlar. Diğer bir dezavantajı da kitlesel ölçekte üretimin zorluğudur. Birçok metod laboratuvar ortamında iyi bir şekilde çalışırken, endüstriyel standartlarda aynı sonuçları elde etmek mümkün olmamaktadır. Bu vakum tabanlı metodların faydaları olarak biriktirilen malzemenin kolayca kontrol edilebilmesi ve iyi stokiometrik özelliğe sahip filmlerin elde edilmesidir. Bu emici tabakada bant aralığı derecelendirilmesine olanak sağlamaktadır.

Diğer taraftan. Elektrokimyasal Biriktirme Metodu maliyeti düşük, çevreye dost ve oda sıcaklığında uygulanabilen bir methodtur. Bunun yanında, laboratuvardaki küçük çaplı biriktirmelerden, ticari seri üretim için gerekli büyük biriktirme alanlarında da kullanılabilir.

Metallerin ve alaşımların Elektrokimyasal biriktirmesi sulu, organik veya kaynamış tuz elektrolitlerinden metal iyonlarını azaltmayı içerir. Bu metalik iyonların indirgenmesi aşağıdaki reaksiyonda gösterilmektedir :



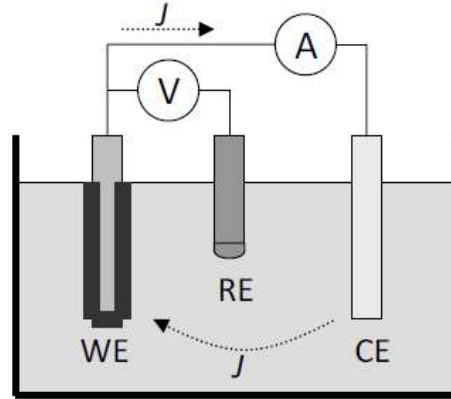
Burada M metalik bileşigi, z ise metalik iyonun yükünü göstermektedir. Bir elektrokimyasal biriktirme deneyi için en basit düzenek 3 elektrot ve bir elektrolitli beherden oluşur. Referans elektrodu 0 volt potansiyelinde bulunur, katod (çalışkan elektrot) ise metal iyonları pozitif yüklü olduğundan negatif potansiyelde bulunmaktadır.

Çalışkan elektrot iyonların indirgenmesinin olduğu yerdir. Pozitif yüklü iyonlar negatif yüklü çalışkan elektrot tarafından çekilir. Elektroda ulaştıklarında atomu nötr hale getirip ve katı filmi oluşturarak indirgenme reaksiyonu gerçekleşir. Şayet bir iletken alt tabaka çalışkan elektroda bağlanmış ise, alt tabakada indirgenme reaksiyonları için bir bölge meydana gelir. Bunun sonucunda Elektrokimyasal biriktirme kullanılarak alt tabaka üzerinde ince filmlerin kaplanması sağlanmış olur. Elektronlar dış bir güç kaynağı veya elektrodun kendisi tarafından sağlanmış olabilir.

Elektrodepozisyon yöntemi düşük çalışma sıcaklığı, düşük maliyetli aparat ve ihmal edilebilir atık maddeler nedeniyle basit ve ekonomik bir tekniktir. Püskürtme veya

buharlaştırma gibi diğer yöntemlerde olduğu gibi çok saf başlangıç materyalleri olması gerekmez, ince film yarıiletkenin kaplanması film kalınlığı, bileşimi, morfolojisi vb özellikleri elektrot voltajı ve akım yoğunluğu gibi elektrik parametreleri ayarlanarak kontrol edilir. Bir elektrokimyasal sentez bir oksidasyon veya indirgeme reaksiyonudur. Uygulanan hücre potansiyelinin ince ayarıyla, oksitleyici veya indirgeyici güç sürekli olarak değiştirilebilir ve uygun şekilde seçilebilir. Depozisyon esas olarak film kalınlığını, bileşimini, morfolojisini kontrol etmek için kolayca ayarlanan elektrot voltajı ve akım yoğunluğu gibi elektrik parametreleri tarafından kontrol edilebilir.

Elektrodepozisyon genellikle metalik katmanları, alaşımları ve bileşik tabakaları biriktirmek için endüstriyel uygulamalarda ve araştırmalarda kullanılan kaplama tekniğidir. Elektrokimyasal deneylerde zaman, akım ve potansiyel değerlerinin önemli rol oynamasından, Elektrodepozisyon tekniği düşük üretim maliyetinin yanında elektrolitin sıcaklığı, pH ı, uygulanan potansiyelin ve akımın değerlerinin kolayca kontrol edilebilmesi sayesinde, büyütülen ince filmlerin kalınlıkları, birbirinden farklı morfolojilerde üretimi ve katkılanmasının kolay olmasından dolayı tez çalışmasında kullanılmıştır.



Şekil 3.1 .Şekilde üç elektrot ve bir iletken elektrolitten oluşan elektrodepozisyon tekniği gösterilmektedir. WE burada kaplama yapılacak iletken camı, RE referans elektrodu göstermektedir. (tezde referans elektrot olarak kullanılmamıştır), CE karşıt elektrodu belirtir (projede grafit kullanılmıştır). Akımın WE ve CE arasında olduğu ve RE ile WE arasında potansiyel uygulandığı gösterilmektedir.

Elektrokimyasal hücreler genellikle iki iletken elektrot ve indirgenme ile yükseltgenme bileşenlerini bulduran en az bir iletken elektrolitten oluşur. Öncelikli olarak yarım hücre içindeki bir elektrolit ve elektrot arasındaki fazın ele alınması gerekmektedir. Burada Fermi seviyesi (metal M)

$$E_F = \mu_e(M) - e \phi_M \quad (7)$$

ve çözelti fazının indirgenme potansiyeli

$$E_{F,indirgenme} = \mu_o(\text{çözelti}) - \mu_R(\text{çözelti}) - e \phi(\text{çözelti}) \quad (8)$$

olarak gösterilmektedir. Denklemden

μ_o =yükseltgenme fazının elektrostatik potansiyeli

μ_R =indirgenme fazının elektrostatik potansiyeli

$e \phi$ =iç elektrostatik potansiyel olarak tanımlanır.

elektrot ve elektrolit birbirine temas ettirildiğinde E_F ve $E_{F,indirgenme}$ arasında eşitlik gerçekleşir (Bard ve ark. 1980).

İki metal ve elektrolit ara yüzlerin bulunduğu elektrokimyasal bir hücrede E_F ve $E_{F,indirgenme}$ her bir ara yüzde eşitlenecektir. İki faz arasındaki potansiyel fark sonucunda açık devre potansiyeli oluşmaktadır. Biriktirme yapılacak elektrot üzerindeki metalin Fermi seviyesini yükseltmek için , elektronlar metalden çözelti içine doğru akar ve burada metal iyonlarının azalmasına ve iletken cam üzerinde (kaplama yapılacak katot elektrotta) kaplamanın gerçekleşmesini sağlar.

İki elektrot hücresi kullanıldığında , elektrot ve elektrolitin E_F ve $E_{F,indirgenme}$ değerlerinin eşitlenmesiyle, elektrotun yüzeyinde net bir yük yaratacak ve elektriksel alanın oluşumuna neden olacaktır. Oluşan bu elektriksel alan , ara yüzdeki elektrolitten iyonların birikmesine yol açmaktadır ve bu alana Helmholtz tabakası denmektedir. Bu tabaka boyunca potansiyelin azalış miktarı hesaplanamamaktadır.

Farklı kimyasal türler indirgenme için farklı birleşme eğilimine sahiptirler ve buna indirgenme potansiyeli denir. Bu birleşme eğilim volt cinsinden ifade edilmektedir. Düşük indirgenme potansiyeline sahip türler, yüksek indirgenme potansiyeli olanlara elektronlarını vermektedir. Türlerin indirgenme potansiyelinin değerleri Standart Hidrojen Elektroda göre (SHE) belirlenmektedir. Referans elektrotlar gümüş kloride veya kalomel malzemelerden oluşmaktadır. Bu elektrotlar SHE'ye göre bir potansiyele sahiptirler ve ölçümler yapıldığında

veya veriler alındığında hesaba katılmaları gerekmektedir. Dönüşüm aşağıdaki denklemlerle gösterilmiştir :

$$E_{WE} = E_{SHE} - E_{RE} \quad (9)$$

Burada E_{SHE} SHE'ye göre indirgenme potansiyelinin, E_{WE} çalışkan elektrolitteki ölçülen indirgenme potansiyelini ve E_{RE} SHE'ye göre referans elektrodun potansiyelini göstermektedir. Çalışkan elektrot (WE) üzerinde biriktirmenin sağlanması için, elektrodun potansiyeli kaplanacak malzemelerin indirgenme potansiyelinden düşük olmalıdır.

Birden çok bileşiğin bulunduğu tabakayı elde etmek için iki tür biriktirme bulunmaktadır. Biri bütün bileşiklerin aynı çözelti içinde bulunduğu tek basamaklı elektrokimyasal biriktirme, diğeri ise farklı tabakaların elde edilmesi için farklı elektrolitlerin kullanılarak kaplanmadığı sırayla biriktirme metodudur (SEL). Daha sonrasında, farklı tabakaların birleşmesi ve istenen kristal yapıyı elde etmek için tavlama kullanılır. Tavlama gerektiren, biriktirilen ince filmlere öncü malzeme de denilmektedir.

Çizelge 3.1. CZTS elde edilmesinde kullanılan metodların verimlilik değerleri (Scragg ve ark.2008)

	Teknik	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA cm⁻²)	FF (%)	η (%)	Yıl
Vakum Tabanlı Yaklaşım	Püskürtme	610	17.9	62.0	6.77	2008
	Termal Buharlaştırma	708	21.6	60.1	9.19	2013
	Darbeli Lazer Biriktirme	376	38.9	40.0	5.85	2014
Vakum Olmayan Tabanlı Yaklaşım	Püskürtme pirolizi	620	15.5	45.0	4.32	2011
	Kimyasal Buhar Biriktirme	658	16.5	55.0	6.03	2012
	Spin Kaplama	558	18.5	51.2	5.29	2014
	Elektrokimyasal Biriktirme	705	18.0	63.2	8.10	2015

Çizelge 3.2. Farklı Elektrokimyasal Biriktirme Metotlarının Avantajları ve Dezavantajları

Elektrodepozisyon Yöntemi	Avantajları	Dezavantajları	Yorum
Sırayla Biriktirme (SEL)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ CZTS filminin bileşiminin kontrolü kolay ✓ Kararlı elektrolitler ✓ CZTS filminin yüksek kaliteli olması 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Çoklu elektrolit ✓ Çoklu biriktirme adımı ✓ Yüksek üretim süresi 	Seri üretim için uygun fakat yüksek verimli üretim açısından uygun olmayabilir
İki bileşikler ile Biriktirme	<ul style="list-style-type: none"> ✓ CZTS filminin bileşik oranlarını kontrol etmek daha kolaydır. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Çoklu elektrolit ✓ Çoklu biriktirme adımı ✓ Yüksek üretim süresi 	Üretilen CZTS filminin kalitesini artırmak için çalışılması gerekmektedir.
Birlikte Biriktirme	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Zamandan Tasarruf ✓ Tek elektrolit ✓ Tek adımda kaplama 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Dengesiz elektrolit çözeltisi ✓ CZTS Bileşiklerinin kontrolü zor 	Sanayide yüksek verimli üretim potansiyeline sahiptir.
Tek Kademeli Biriktirme	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Tek elektrolit ✓ Tek adımda kaplama 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Dengesiz elektrolit çözeltisi ✓ CZTS Bileşiklerinin kontrolü zor 	Kararlı elektrolit çözeltisi geliştirilmesi gerekme.
Elektro-Kimyasal atomik Katman Epitaksisi (EC-ALE)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ CZTS filminin yüksek kaliteli olması 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Çok aşamalı ✓ Yüksek üretim süresi 	Üretilen CZTS filminin kalitesini artırmak için çalışılması gerekmektedir.

3.6. Deney Parametreleri

Bu çalışmanın amacı alt tabaka üzerinde stokiometrik CZTS ince filmlerinin oluşum koşullarının belirlenmesidir. Oluşum işlemi elektrokimyasal biriktirme ve tavlama olarak iki basamaktan oluşmaktadır.

Elektrokimyasal biriktirmede alt tabaka, filmlerin büyütülmesi için iletken olmalıdır. Bu deneyde alt tabaka olarak, alanı $1 \times 2 \text{ cm}^2$ ve 150-200 nm kalınlığında bulunan ITO (İndiyum Kalay Oksit) ince film ile kaplanmış camlar kullanılmıştır. Biriktirmeye başlamadan önce alt tabaka ultrasonik havuzda deterjan, aseton, etanol ve saf su kullanılarak 5 dk süre ile temizlenmiştir. Sonrasında alt tabaka nitrojen gazı kullanılarak kurutulmuştur.

Elektrokimyasal biriktirme deneyi birçok farklı parametrenin değiştirilmesine olanak sağlamaktadır. Bunlar uygulanan potansiyel, malzemelerin konsantrasyonu, sıcaklık, pH değeri ve kaplama zamanıdır.

3.6.1. Uygulanan Potansiyel

Uygulanan potansiyel iki işleve sahiptir. Bunlardan birincisi çalışma elektrodunda metal iyonlarının indirgenmesi için belirli bir potansiyel değeri gerekir. İkinci işlev ise uygulanan potansiyel, kaplanma oranını etkilemektedir. Elektron transferinin oranı çalışma elektroduna uygulanan potansiyele bağlıdır. Daha yüksek bir potansiyel büyümeyi hızlandırır, fakat yüksek potansiyelerde malzemenin yüzeye tutunma oranı azalır.

3.6.2. pH Değeri

pH, kationların hidrolize uğramasını engelleyerek termodinamik kararlılık sağlar. Elektrolitin pH değerini asidik olarak belirlediğimizde H^+ iyonlarının çözelti içinde çökmesini ve devingenliğini önlemiş oluruz. Literatürde asidik çözelti elde edebilmek için 0.1 M/L tartarik asit kullanılmıştır.

3.6.3. Malzemelerin Konsantrasyonları

Elektrokimyasal biriktirmede, elektrolit içindeki malzemelerin konsantrasyonları kaplanan malzemeyi büyük oranda etkilemektedir. Yüksek konsantrasyondaki malzemeler genellikle daha çok oranda kaplanmaktadır. CZTS malzemesinin elde edilmesi için elektrolit içinde bakır:çinko:kalay:sülfür, 2:1:1:4 oranı sağlayacak optimize değerlerde hammaddeler kullanılmıştır.. Hazırlanacak elektrolitte kalayın erime sıcaklığı $231 \text{ }^\circ\text{C}$ olduğundan ve fırında sülfürle tavlama sürecinde kalayın birazı buharlaşacağından dolayı oranı 1'den yüksek

değerlerde denenmiştir. Başlangıçta tavlama sülfür oranı 4 olarak uygulanmıştır. Fakat CZTS tek solüsyonda kaplandığından dolayı bu oran daha sonraki denemelerde optimize edilmeye çalışılmıştır.

3.6.4. Zaman

Biriktirme zamanı alt tabaka üzerinde kaplanan malzemenin miktarını belirler. Fakat çok uzun süre kaplama sonucunda katmanın üstünde toz oluşumları meydana gelir ve yeni katmanların oluşmasını engeller. Diğer taraftan, kaplama zamanı çok kısa tutulduğunda, film çok ince olacak ve tavlama sonrasında tamamen kaybolma olasılığı mevcuttur. Deneyimizde kaplama zamanını verilen akıma göre Faraday yasasına uygun olarak belirlenmiştir.

3.6.5. Sıcaklık

Yüksek sıcaklıklarda, biriktirme oranı artmasına rağmen; su temelli çözeltimizde bozucu etkilere neden olabilir. Bunun yanında, oda sıcaklığında yapılması herhangi bir sorun teşkil etmemektedir. Bunun nedeni üretim maliyetlerini kolay ve ucuz hale getirme ihtiyacıdır.

3.6.6. Katalizör

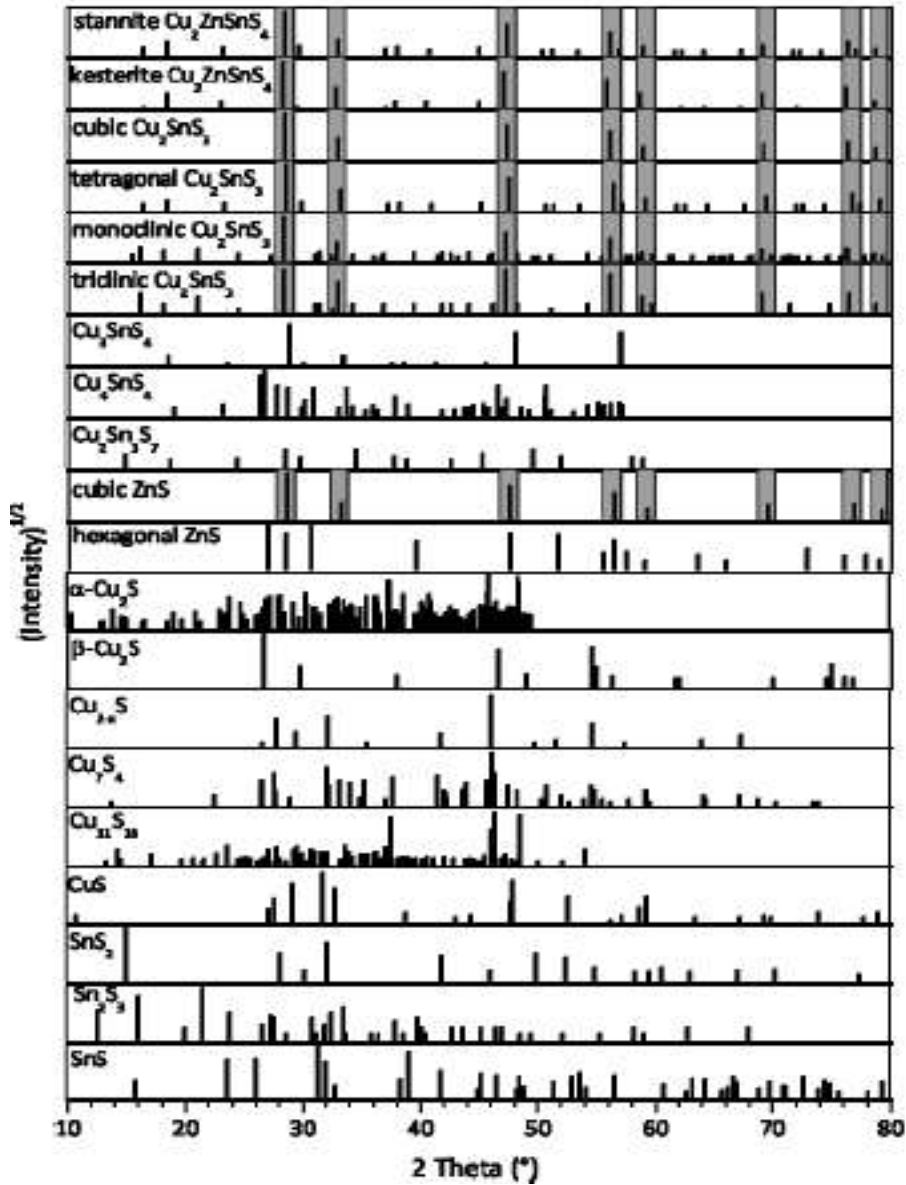
Kompleks yapıcılar kinetik kararlılığı sağlamaktadır. Elektrolit içindeki farklı metaller farklı indirgenme potansiyellerine sahiptirler. Bunun sonucunda kararsız biriktirmeye neden olurlar ve stokiometrik sapmalara yol açarlar. Bir kompleks yapıcı farklı metallerin indirgenme potansiyellerini birbirine yaklaştırmak için çözeltiliye eklenmektedir. Bu deneyde trisodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) belirli konsantrasyonda çözeltiliye eklenmiştir.

3.7. Kaplama

Biriktirme yapılacak iletken tabaka çalışma elektroduna bağlanır. Kronoamperometri modunda potantiostat (sabit potansiyelde biriktirme) kullanılarak, çalışma elektroduna (karbon çubuk) potansiyel uygulanmıştır ve referans elektrot olarak gümüş kloride (AgCl) kullanılmıştır. Çalışma elektrodu, pozitif metal iyonlarını çekmesi gerektiğinden negatif olmalıdır. Optimum büyüme potansiyelini belirlemek için 0.50 ve -2.00 V aralında voltaj uygulanmıştır. Büyütme zamanları 3 ile 45 dakika aralığında değiştirilmiştir. Kaplama sonrasında, numune saf su ile yıkanıp nitrojen gazı kullanılarak kurutulmuştur.

3.8. İnce Film Özelliklerinin Ölçümü

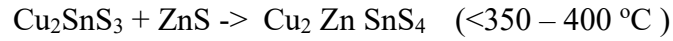
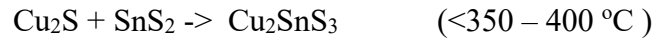
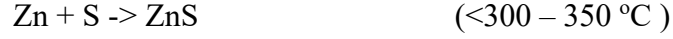
Filmin istenen özelliklere sahip olup olmadığını belirlemek için çeşitli ölçüm metodları kullanılmıştır. İnce filmin kristallığı X – ışını kırınımı (XRD) ile ölçülmüştür. Bunun sonucunda filmin istenen kesterite yapıda oluşup oluşmadığı belirlenmiştir. Yüzey morfolojisi ve ince filmin kalınlığı taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak elde edilmiştir. İnce film güneş hücreleri için CZTS'nin tabaka kalınlığı 1 µm civarında olmalıdır. Numunenin içeriğinin stokiometrik olup olmadığı Enerji Dağılımlı Röntgen Spektroskopisi (EDX) ile belirlenmiştir. Optiksel özelliklerinin incelenmesinde UV spektrofotometrisi kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Cu-Zn-Sn-S (alt) sisteminin en yaygın fazlarının XRD paterni (Kristalografik veri tabanı)

3.9 Tavlama (Fırınlama)

Kaplama sırasında bakır sülfür, çinko sülfür, kalay sülfür ve diğer ikincil fazlar amorf film meydana getirmektedir. CZTS kristal yapısının elde edilmesi ve alt tabaka ile daha güçlü bağların kurulması için elde edilen öncü yapının tavlama işlemi gerekmektedir. Aşağıda fırınlama sırasında CZTS'nin oluşumunu sağlayan kimyasal reaksiyonlar görülmektedir.

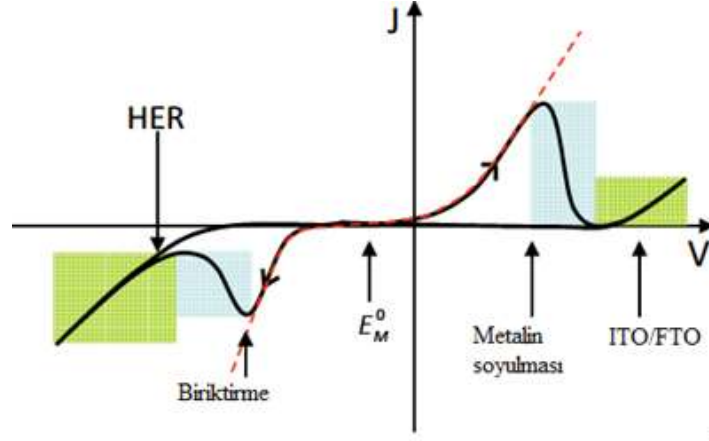


Tavlama süresinde saflaştırılmış sülfür ve nitrojen gazı fırına verilmiştir ve CZTS nin oluşturulması tamamlanmıştır.

3.10. Dönüşümlü Voltametre

Dönüşümlü Voltametri redoks sistemlerinin çalışması için kullanılan elektroanalitik bir tekniktir. Redox çiftlerinin araştırılmasında elektrot potansiyelinin hızlı bir şekilde taramasına olanak sağlar. Ölçümler V_1 (0 V) belirli potansiyelde başlar ve V_2 diğer bir potansiyele kadar sabit tarama hızında devam eder. V_2 potansiyeline ulaştığında, başlangıç potansiyeli olan V_1 e geri dönecektir. Bu potansiyel süpürme sırasında akım ölçülür.

Tersinir bir sistem için, ileri yöndeki tarama elektrolitin oksidasyonunu tetikleyebilir. Bunun yanında ters yöndeki tarama indirgenme reaksiyonuna neden olabilir. Grafiklerin ileri ve ters yönlerde aynı görünüme sahip olması beklenir. Fakat elektrokimyasal biriktirme tersinir bir sistem değildir. Malzeme elektrot üzerinde depolandığından dolayı, elektrolitin ve elektrodun elektriksel özellikleri değişime uğramaktadır. Bunun sonucunda voltammogram simetrik yapıda olmamaktadır. Fakat grafik elektrolit içindeki bütün bileşiklerin indirgenmesi için gerekli potansiyelin belirlenmesini sağlamaktadır.



Şekil 3.3. Sulu bir elektrokimyasal sistem için uygulanan potansiyele bağlı reaksiyonların tipik bir CV'nin şematik gösterimi.

Yukarıdaki grafikte HER hidrojen oluşum reaksiyonunu belirtmektedir HER bölgesinde su molekülleri iyonlarına ayrılmaya başlar ve çalışkan elektrot üzerinde kabarcıklar görülmeye başlar. Bunun nedeni HER de ortaya çıkan hidrojen iyonlarının çalışkan elektrot etrafında birikmesidir ve elektrokimyasal biriktirmeyi olumsuz yönde etkiler. E_M^0 ise indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının birbirine eşit olduğu evreyi göstermektedir. Biriktirme bölgesinde potansiyelde istenen kaplama yapılabilir. Bu potansiyele ulaşıldığında kaplama gerçekleşecektir. Metalin soyulması evresinde önceden kaplanan film tabakası alt tabaka üzerinden sökülmeye başlar. Bu kaçınmamız gereken bir olaydır. ITO/FTO evresinde ise alt tabak üzerinde iletken olan yüzey soyulmaya başlar.

3.11 Karakterizasyon Metodları

3.11.1 SEM –Taramalı Elektron Mikroskobu

SEM ölçümleri filmlerin morfolojik analizleri için önemli bir yere sahiptir. Malzemeler hakkında direkt veya dolaylı olarak yaklaşım belirlenmesinde popüler bir ölçüm metodudur.

Bir SEM'in çalışma prensibi, elektromanyetik mercekle kullanılarak bir elektron demeti bir noktaya odaklanır ve malzeme noktadan noktaya taranır. Her noktada, elektron ışını örnekle etkileşime girer ve numunenin karakteristik özelliklerini yansıtan sinyaller üretir. Örnek üzerinde noktadan noktaya doğru ilerleyerek, ilgili sinyal yoğunluğu bir görüntünün ilgili piksellerine saptanır ve eşleştirilir. Bu şekilde, numunenin bir görüntüsü oluşturulur ve yüzey topoğrafyası, katman yapısı, malzeme bileşimi, elektriksel özellikler ve daha fazlası hakkında sonuçlar çıkarılmasına izin verir.

Kaplanan ince filmlerin yüzey morfolojileri SEM cihazı kullanılarak incelenmiştir. Yüzeyde kaplanan CZTS ve ikincil faz oranları fırınlama yapılmadan ve yapıldıktan sonra karşılaştırılmıştır. Oluşan yığın kristallerinin kusurları hem yüzeysel hem de yanal boyutlarda incelenmiştir.

Tez kapsamında üretilen ince filmlerin SEM incelemeleri , Üniversitemiz Merkez Laboratuvarında bulunan SEM cihazı kullanılmıştır.

3.11.2 XRD

XRD oluşturulan filmlerdeki ikincil fazların belirlenme çalışmalarında kullanılmıştır. XRD latis tarafından dalgaların kırınımı temeline dayanmaktadır. Bunu başarabilmek için gelen ışığın dalga boyunun latis sabitiyle aynı oranda olması gerekmektedir. Kristaller nanometre veya anström oranlarında olduğu için benzer dalga boyuna sahip X ışınları kullanılır.

Kristali ele aldığımızda gelen ışık dalgaları kristal düzlemler tarafından yansıtılmaktadır. Dalga boyu λ ve kristal düzlemlerin uzunluğu d ye bağlı olarak belirli bir θ açısında yansıyan dalgalar yapıcı çatışır ve ölçülebilir bir yoğunluk verir. Buna Bragg yasası denilmektedir.

XRD ölçümü sonucunda bilinen açılarda ve latis uzunluklarının dalga boylarında veriler elde edilmesini mümkün kılar. Diğer taraftan bilinmeyen fazların latis parametrelerine bağlı olan karakteristik yansıma modelleri tarafından belirlenmesine olanak sağlamaktadır.

Bu tekniğin avantajı olarak numune üzerinde bozucu etkilerinin olmaması ve numune hazırlanma aşamasında ayrıntılara girme gereksiniminin olmamasıdır. İnce fimler için asıl problem sinyal üretiminde yararlanılan malzemenin hacminin çok küçük olmasıdır. Bundan dolayı sayım zamanı artmaktadır. Bundan kurtulmak için yatay geliş tekniği kullanılmaktadır. Çok küçük bir açıda uygulanması sonucunda etkin hacim arttırılmış olur.

XRD uç noktaları genellikle farklı dalga yoğunluklarında bulunmaktadır ve prensip olarak ölçülen sinyal sadece ilişkilendirilen patern ile data fazlarında karşılaştırılabilmektedir. Buradan, CZTS açıkça belirlenmemektedir. Ancak ZnS'den farklı pikler karşımıza çıkmaktadır. Bu, ZnS var olduğu sürece kristalin CZTS (ve / veya CTS) asla kanıtlanamayacağı veya hariç tutulabileceği anlamına gelir. Literatürde bu sinyale Σ -sinyali denir.

Bir diğer yaygın problem, birinci aşamadaki piklerin yalnızca bir kısmının varsayımıdır. Buradan beklenen az sayıda pikin ortaya çıkması durumunda bu fazın kanıtlanamaması ve hariç

tutulamayacağı sonucunu doğurmaktadır. Bu XRD analizimizde büyük bir problemdir ve kristallerin tercih edilen yönlenmesine bağlı olabilir. Genellikle referans spektrumları toz kırınımı içindir ve tercih edilen oryantasyon durumunda mevcut bazı tepeler olmayabilir. Dahası, bir XRD sinyalinin bulunmaması durumunda ikincil faz veya amorf faz mevcut olabilir.

Tez kapsamında filmlerin XRD incelemeleri için, ODTÜ üniversitesinde bulunan XRD cihazları kullanılmıştır.

3.11.3 Raman Spektroskopisi

Yarıiletken biliminde, Raman spektroskopisi tipik olarak kristalin kusurlarını, içinde bulunan yabancı malzemeleri araştırmak için kullanılmaktadır, ancak Raman modları malzemenin kimyasal kompozisyonundan ve kristal yapısı tarafından güçlü bir şekilde etkilendiğinden dolayı, her bir Raman spektrumu malzemenin "parmak izi" gibi davranır. Bu şekilde, farklı fazları ayırt etmek mümkündür.

Raman spektroskopisinin bir avantajı, tahribatsız olmasıdır (kullanılan lazer gücü çok yüksektir). Modern teknoloji ve konfokal optik ile birlikte, çok kısa bir süre içinde tam Raman spektrumu 1µm'nin altındaki çözünürlüklere ulaşılır. Gelen ışığın enerjisini ayarlayarak, rezonans modunda çalışmak mümkündür, böylece belirli bir malzemenin küçük miktarlarını algılamayı mümkün kılar. Bununla birlikte, Raman spektroskopisinin sadece yüzey hassasiyetine sahip olduğundan 100 nm'den daha düşük bir probleme derecesine (incelenen materyal ve kullanılan uyarılma dalga boyu) dikkat edilmelidir.

Tez kapsamında filmlerin Raman Spektroskopisi incelemeleri için, Üniversitemiz Merkez Laboratuvarında bulunan Raman Spektroskopisi cihazları kullanılmıştır.

3.11.4 Enerji Dağılımlı X-Ray Analizi (EDAX)

EDAX, EDS veya EDX olarak adlandırılan, Enerji Dağılımlı X-Ray Analizi, malzemelerin elementel bileşimini tanımlamak için kullanılan bir x-ışını tekniğidir. Uygulamalar materyal ve ürün araştırması, sorun giderme, deformasyon ve daha fazlasını içerir.

EDX sistemleri, mikroskopun görüntüleme kabiliyetinin ilgili örneği belirlediği Elektron Mikroskopu cihazlarına SEM veya TEM araçlarına bağlıdır.

EDX analizi ile elde edilen veriler analiz edilen numunenin gerçek bileşimini oluşturan elemanlara karşılık gelen zirveleri gösteren spektrumlardan oluşur. Bir örnek ve görüntü analizi elemental haritalama da mümkündür.

Çok-teknik bir yaklaşımda EDX, özellikle kontaminasyon analizleri ve endüstriyel bilimler araştırmalarında çok güçlü hale gelir. Bu teknik niteliksel, yarı niceliksel, nicel ve haritalama yoluyla elemanların mekansal dağılımını saptayabilir. EDX tekniği tahribatsızdır ve numune örnekleri az veya hiç hazırlanmadan yerinde incelenebilir.

Tez kapsamında filmlerin SEM-EDS incelemeleri için, Üniversitemiz Merkez Laboratuvarında bulunan SEM-EDS cihazları kullanılmıştır.

3.11.5 UV-VIS Spektroskopisi

UV-Vis Spektroskopisi, analit konsantrasyonunu bir seferde veya sıklıkla arzu edilen bir süre boyunca belirlemek için kullanılır. Teknik, numuneyi kullanarak ultraviyole ve görünür ışık dalga boylarındaki ışığın Emilimini ölçer. Numuneler bir UV-Vis ışığı ile bir detektör arasındaki yola yerleştirilir. Beer-Lambert yasasına göre, sabit bir ışık yolu uzunluğu ve bilinen absorpsiyon katsayısı (dalga boyuna bağlı olarak) ile bir bileşiğin konsantrasyonu, o dalga boyundaki numunenin soğurduğu ışıktan belirlenebilir. Elde edilen CZTS ince filmde oluşan bant aralıklarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

UV / Vis spektroskopisi, 190 ila 1100 nm dalga boyunu kapsayan, yansımaya, geçirgenlik ve absorpsiyon ölçerek malzemenin optik özelliklerini karakterize eden bir ölçüm tekniğidir. ITO alttaşları üzerinde biriktirilen CZTS ince filmlerinin yansımaya ve geçirgenlik spektrumlarını doğrudan ölçmek için 150 mm'lik entegre küre içeren bir PG Aletleri T60 UV / Vis spektrometresi kullanılmıştır.

Filmlerin optik absorpsiyon katsayısı $\alpha(\lambda)$, aşağıdaki oran kullanılarak ölçülen yansımaya ($R(\lambda)$) ve geçirgenlik ($T(\lambda)$)'dan hesaplanabilir (Pankove ve ark. 1971).

Soğurma katsayısı, yarıiletkenin optik bant aralığı enerjisiyle ilgilidir ve aşağıdaki denklem ile verilir.

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (10)$$

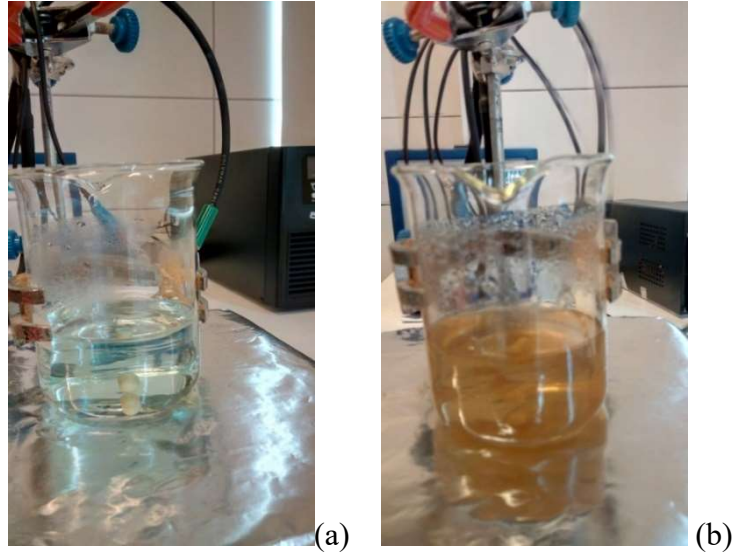
A sabittir, h Planck sabitidir, ν gelen fotonların frekansdır ve n optik geçişin sabiti tanımlar ve doğrudan izin verilen için $1/2$, $3/2$ veya 2 değerlerini alabilir, Doğrudan yasak ve dolaylı olarak izin verilen geçişler (Fernandes ve ark. 2010, Kumar ve ark. 2009).

Optik bandgap enerjisi, CZTS ($n = 1/2$) (Fernandes ve ark. 2010, Kumar ve ark. 2009) için doğrudan izin verilen geçişi dikkate alarak ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimin lineer olan kısmının ekseni kestiği değerdir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Örneklerin Üretimi

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) ince filmleri, geleneksel bir iki elektrotlu elektrokimyasal hücre düzeneğinde potansiyostatik olarak elektrokimyasal kaplama yöntemi ile elde edildi. Çalışma elektrotu olarak 2 cm x 1 cm'lik bir kaplama alanına sahip ITO (İndiyum kalay oksit) kaplı cam alttaş, karşıt elektrot olarak karbon çubuk kullanıldı. Elektrolitik banyo (Şekil 4.1), 0,0011M CuSO_4 , 0,0055 M ZnSO_4 , 0,0025 M SnSO_4 , 0,04 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ içeriyordu. Tri-sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), 0,025 M konsantrasyonda, çözeltide katalizör olarak işlev görür. Çözeltinin pH'ı 7,24 olarak ölçüldü. Solüsyonun pH değeri NaOH bazik ve H_2SO_4 asidik çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Öncü çözelti hazırlama için analitik reaktif dereceli (AR) kimyasallar (SIGMA-ALDRICH tarafından tedarik edilir) kullanıldı. ITO kaplı cam altlıklar ultrasonik olarak deterjan, aseton, methanol ve damıtılmış su içinde 5 dk boyunca temizlendi ve son olarak azot gazı ile kurutuldu. Öncelikle dönüşümlü voltametri ile kaplanma potansiyelleri belirlendi (Şekil 4.3). Sabit potansiyelde CZTS ince filmler, Gamry 3000 Çok Kanallı Potentiostat / Galvanostat -1,6V'de 60 dakika boyunca oda sıcaklığında potansiyostatik olarak kaplandı (Şekil 4.4). Ayrıca -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeleri elektrokimyasal kaplama ile 720 döngüde (30 dk) ITO üzerinde biriktirilmiştir (Şekil 4.5). Biriktirmeden sonra, filmler iki kez de iyonize suda durulanmıştır. Kaplanan filmler N atmosferinde 0,5 mg S tozu bulunan quartz tüp içinde 1 saat boyunca 450 C° 'de tavlandı ve daha ileri araştırmalar için kullanıldı.



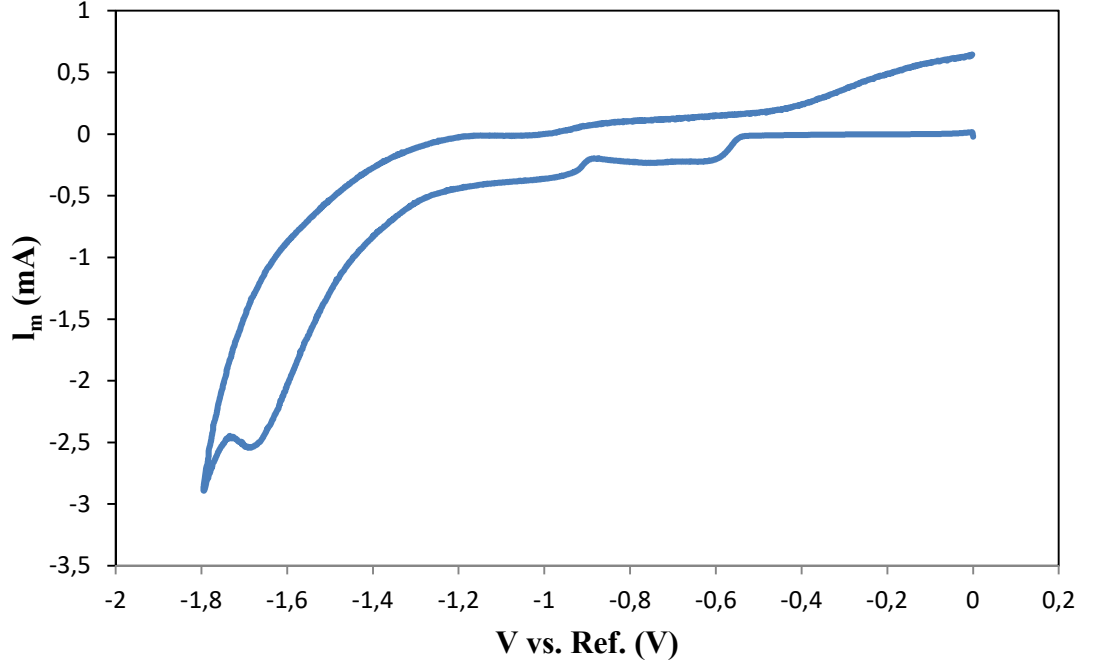
Şekil 4.1: Hazırlanan CZTS çözeltisinde (a) ilk zamanlardaki renk (b) iki saat sonrası renk



Şekil 4.2: (Tez1) -1,6V sabit voltajda kaplanan CZTS ince film (Tez2) Darbeli elektrokimyasal kaplama ile 30 dk da kaplanan film (Tez3) Tez1 de kaplanan filmin tavlandıktan sonraki görüntüsü (Tez4) Tez2 de kaplanan filmin tavlandıktan sonraki görüntüsü

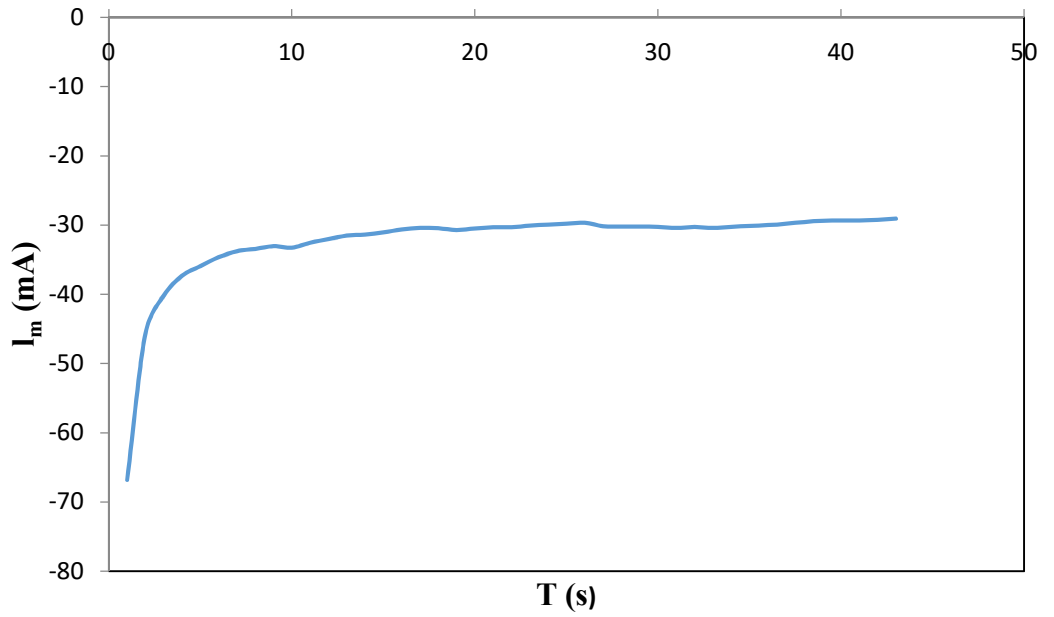
4.2. Dönüşümlü Voltametre

Cu, Zn, Sn ve S öncüllerini içeren çözeltide karbon referans elektroduna göre kaydedilen dönüşümlü voltammogram, Şekil 1'de gösterilmektedir. Çözelti sıcaklığı, deney boyunca 180 rpm ile sürekli karıştırılarak oda sıcaklığında tutuldu. Cu, Zn, Sn ve S'nin redoks potansiyelleri farklıdır; bu nedenle, bu elemanların birlikte biriktirilmesi zor olduğundan katalizör yardımı ile stokiometrik birikme elde edilebilir. Katalizör maddesi, iyonik türlerle kompleks veya ligandlar oluşturarak reaksiyon hızını yavaşlatabilir. Katodik tarama sırasında, -1 V'a kadar akım neredeyse sabitti, uygulanan büyütme potansiyelinin, öncülleri biriktirmek için yeterli olmadığını gösterir. -1V'dan -1,8 V'a yükseldiği tespit edilen akım, çinko metallerin birikmesinden dolayı olabilir. - 1.4 V - -1.6 V aralığı CZTS'in kaplanması için uygun olabileceğini ortaya koymaktadır. Hidrojenin evrimi ile birlikte metalik Cu_xZn_y alaşımının hızlı büyümesi nedeniyle -1.8 V'un üzerindeki akımda keskin doğrusal yükselme görülmüştür. Yaklaşık -1.8 V, -1.1 V ve + 0.30 V anodik tarama sırasında görülen tepe sırasıyla Zn, Sn ve Cu sıyırma ile ilişkilidir. Aslında, CV ölçümünün tamamlanmasından sonra katmanın tamamen sıyırıldığını gözlemledik.

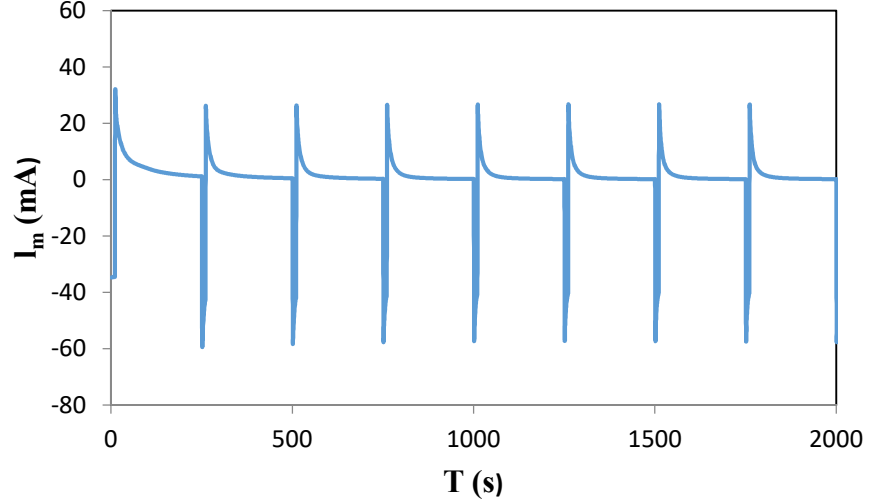


Şekil 4.3: -2V ve 0,5V arasında dönüşümlü voltametre grafiği.

Kompleks iyonik türlerin elektrotlara akışı sürekli karıştırılarak sürdürüldü. Biriktirme potansiyelini optimize etmek için dönüşümlü voltametri deneyi sırasında karbon referans elektroduna göre çözeltilerin indirgenme potansiyelleri taranmış ve -1.6 V olduğu bulunmuştur.



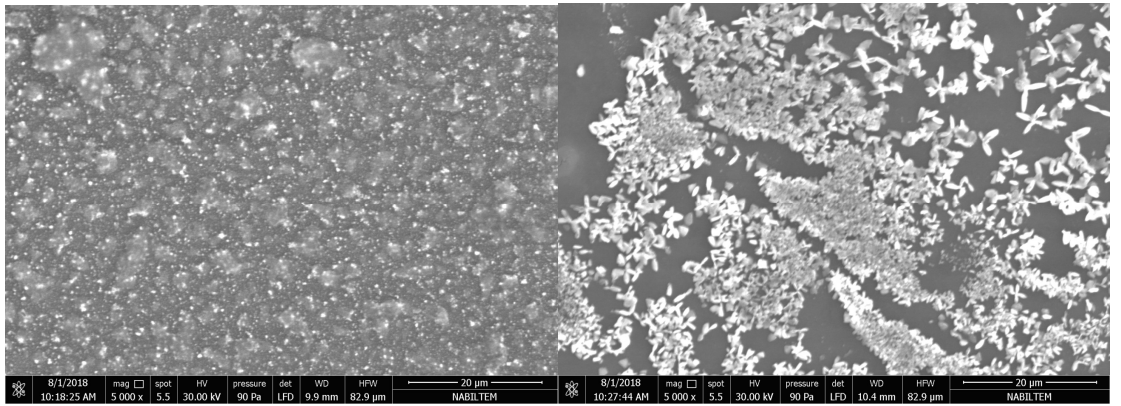
Şekil 4.4: -1,6V sabit voltajda kaplanan CZTS ince film potantiostati



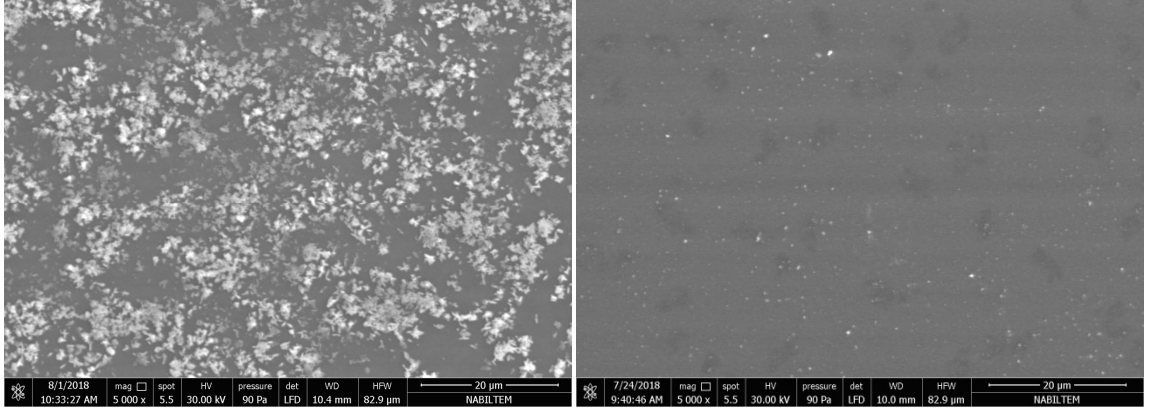
Şekil 4.5: -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeli elektrokimyasal kaplama 2000s için

4.3. SEM –Taramalı Elektron Mikroskobu

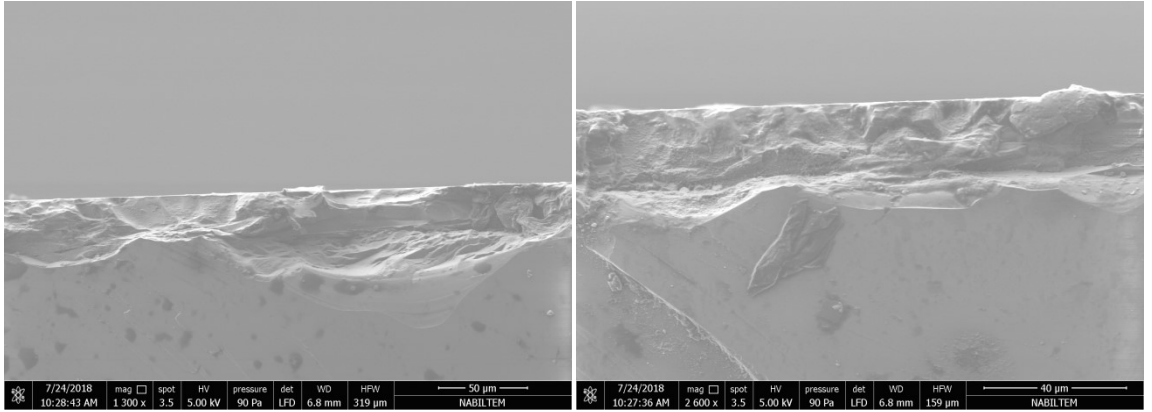
CZTS örneklerinin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. Şekil 4.6 ve 4.7, sırasıyla sabit, darbeli ve tavllanmış CZTS ince filmlerinin SEM görüntülerini göstermektedir. Kompakt ve iyi yapışan CZTS tabakaları, -1.6 V'de elektrodepozisyon tekniği ile biriktirildi. Şekil 5'den, küçük tanelerin, tavlandıktan sonra topaklandığı açıkça görülebilir. Tavlama üzerine parçacık boyutunda gelişme sağlanmıştır. Her iki SEM görüntüsü aynı büyütme için elde edildiğinden, her SEM görüntüsünde verilen ölçek çubuğu küme boyutunu tahmin etmek için kullanılabilir. Metalik bakır ve çinko konsantrasyonunun daha yüksek olması nedeniyle parçacık boyutunun küresel olduğu bulunmuştur. Kaplanmış filmdeki tane büyüklüğü ~ 1 µm iken, tavlamanın ardından ~ 3-4 µm arttığı belirlenmiştir. Hem biriken hem de tavllanmış numunelerde bir karnabahar benzeri morfoloji gözlemlenmiştir.



Şekil 4.6: : (sol) -1,6V sabit voltajda kaplanan CZTS ince film SEM grafiği,(sağ) -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeli elektrokimyasal kaplama SEM grafiği



Şekil 4.7 : (sol) -1,6V sabit voltajda kaplanan 450 C de 5 mg S ile tavlanan CZTS ince film SEM grafiği,(sağ) -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeleri elektrokimyasal kaplanan 450 C de 5 mg S ile tavlanan CZTS ince film SEM grafiği



Şekil 4.8 : (sol) -1,6V sabit voltajda kaplanan 450 C de 5 mg S ile tavlanan CZTS ince filmin kesit kalınlığı SEM grafiği,(sağ) -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeleri elektrokimyasal kaplanan 450 C de 5 mg S ile tavlanan CZTS ince filmin kesit kalınlığı SEM grafiği

4.4. Enerji Dağılımlı X-Ray Analizi (EDAX)

Çizelge 4.1. -1,6V sabit voltajda kaplanan CZTS ince filmin EDAX elemental oranı sonuçları

	S	Sn	Cu	Zn
EDX	16,94	49,84	25,1	8,12
EDX1	17,16	48,07	26,02	8,75
EDX2	16,11	46,5	27,49	9,89
Ortalama	16,76	48,13	26,20	8,92

Çizelge 4.1 de elde edilen değerler sonucunda Sn oranının yüksek olmasının nedeni olarak ITO alttaşı üzerinde bulunan Sn miktarından dolayıdır. Çözeltinin bazik olmasından dolayı Zn kaplanma oranının az olduğu görülmektedir.Cu kaplanma miktarı fazla olmasının

nedeni olarak çözültisinin ilk safhalarında CuS ve CuS₂ nin oluşma potansiyellerinin diğer ikincil fazlardan düşük olmasıdır.

Çizelge 4.2: -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeleri elektrokimyasal kaplanan CZTS ince filmin EDX elemental oran tablosu

	S	Sn	Cu	Zn
EDX	49,95	38,41	6,8	4,55
EDX1	41,94	44,23	8,87	4,96
EDX2	39,43	45,95	9,06	5,56
Ortalama	43,77	42,86	8,24	5,02

Çizelge 4.2’de S oranının yüksek olmasının nedeni darbeleri elektrokimyasal kaplama sırasında S nin indirgenme potansiyelinin bu dört kaplanana element arasında 0 V a en yakın değerde olması ve 0 V da döngüsel kaplanma süresinin -3 V daki süreden yüksek olmasıdır. Kaplanan Cu,Sn ve Zn bu darbeleri kaplama sırasında dökülme potansiyellerinde olduğundan özellikle Zn diğerlerinden daha az kaplanmıştır. Sn nin yüksek olmasının nedeni olarak ITO alttaş üzerinde olan Sn miktarından dolayıdır.

Çizelge 4.3: -1,6V sabit voltajda kaplanan 450 C de 5 mg S ile tavlama yapılan CZTS ince filmin EDAX elemental oranı sonuçları

	S	Sn	Cu	Zn
EDX	7,65	55,76	36,58	0
EDX1	12,76	57,32	29,01	0,92
EDX2	12,23	61,14	25,7	0,93
Ortalama	10,88	58,07	30,43	0,62

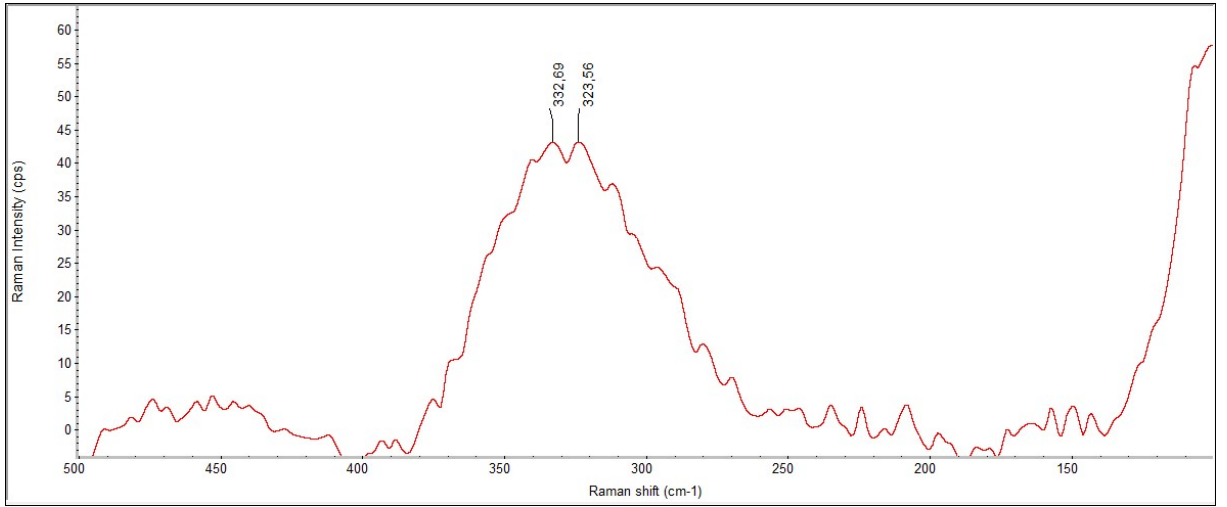
Tavlama sonucunda quartz tüpte bulunan 5 mg elemental S nedeniyle S oranında artma olması beklenirken,N gazı ile 450 C de tavlama yapılırken Nitrojen gazı tavlama sırasında oluşan ara fazların CZTS kaplanması beklenen yüzeyden süpürülmesi sonucunda Cu ve Sn dışındakilerin oranı azalmıştır.Sn oranının sıcaklık arttıkça S ile bileşik oluşturup azalması beklenirken ITO un içinde bulunan Sn nin İndiyum ve Oksijen ile oluşturduğu bileşiğin bozulmadığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.4: -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeleri elektrokimyasal kaplanan 450 C de 5 mg S ile tavlama yapılan CZTS ince filmin EDAX elemental oranı sonuçları

	S	Sn	Cu	Zn
EDX	12,28	49,06	37,79	0,87
EDX1	15,58	50,26	34,16	0
EDX2	12,68	57,95	28,94	0,43
Ortalama	13,51	52,42	33,63	0,43

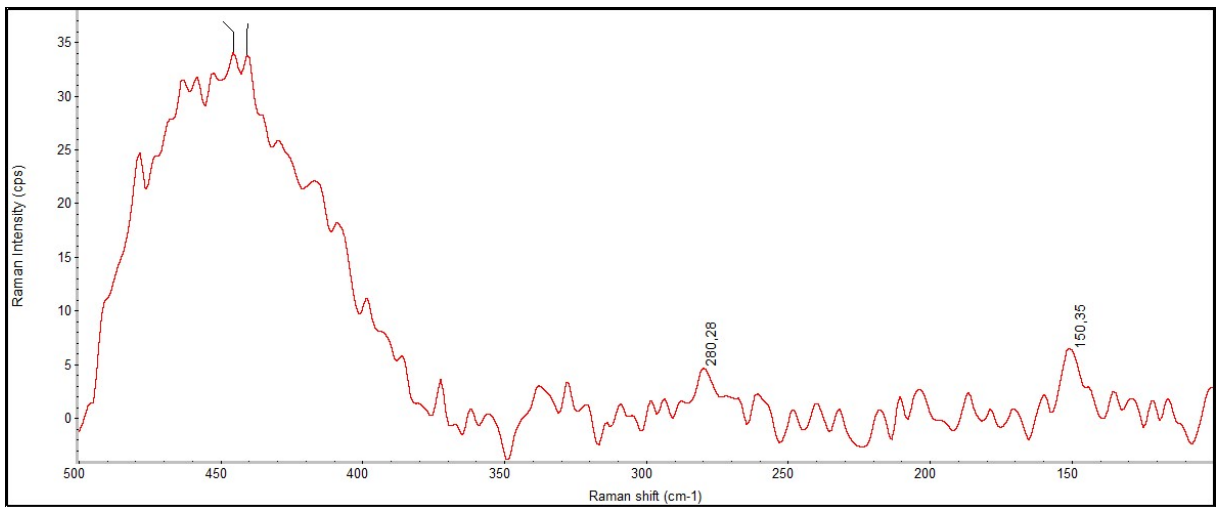
Çizelge 4.2’de Sn miktarının oranın arttığı Cu miktarının yüksek oranlarda arttığı, Zn oranının aşırı derecede azaldığı belirlenmiştir. Cu oranının artması olarak ince film üzerinde bulunan Cu tavlama sırasında quartz tüpte bulunan S ile bileşik oluşturmuş ve alınan EDX sonuçlarında bu CuS ve Cu₂S bileşiğinin üzerinden alındığı düşünülmektedir. Homojen olarak kaplama yapılan yüzey bölgesinden EDX sonuçlarının alınmaması Zn oranının çok düşük kalmasına neden olmuştur.

4.5.Raman Spektroskopi



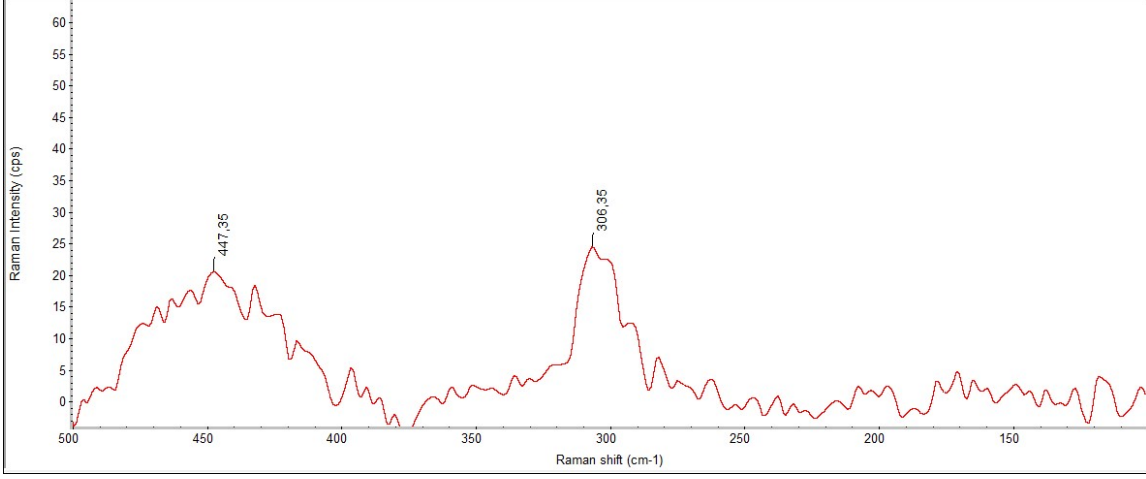
Şekil 4.9: -1,6V sabit voltajda kaplanan CZTS ince filmin Raman spektroskopi sonuçları

Şekil 4.9’da, tavlannmamış numune için 332 cm⁻¹ de Raman zirveleri gözlenmiştir ve Cu₃SnS₄ oluşumunun bir sonucudur. CuS ve Cu₂S oluşumu 150 cm⁻¹ değerinin sağında bulunan tepelerde bulunmaktadır. Bu sonuçlar diğer çalışmalarla uyumluydu (Dimitrievska ve ark.2014).



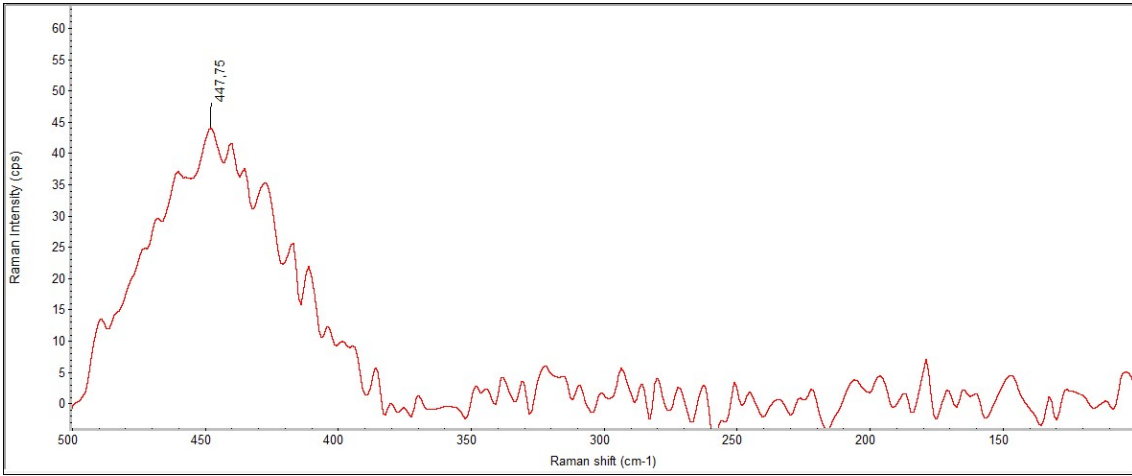
Şekil 4.10: -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeli elektrokimyasal kaplama ile üretilen CZTS ince filmi

Şekil 4.10'da tavlannmamış ince filmi için 280 cm^{-1} de ZnS, 150 cm^{-1} CuS bileşiklerine karşılık gelmektedir. 450 cm^{-1} civarında bulunan zirvelerde oksitlenmeden dolayı CZTS ikincil fazları görülmektedir.



Şekil 4.11: -1,6V sabit voltajda kaplanan CZTS tavlannmış ince filmin Raman spektroskopisi sonuçları

Şekil 4.11'de bulunan 306 cm^{-1} tepesi CZTS ye karşılık gelmektedir. 447 cm^{-1} ikincil fazların oksitlenmesi sonucunda oluşan zirve ve etrafındaki tepelerdir.

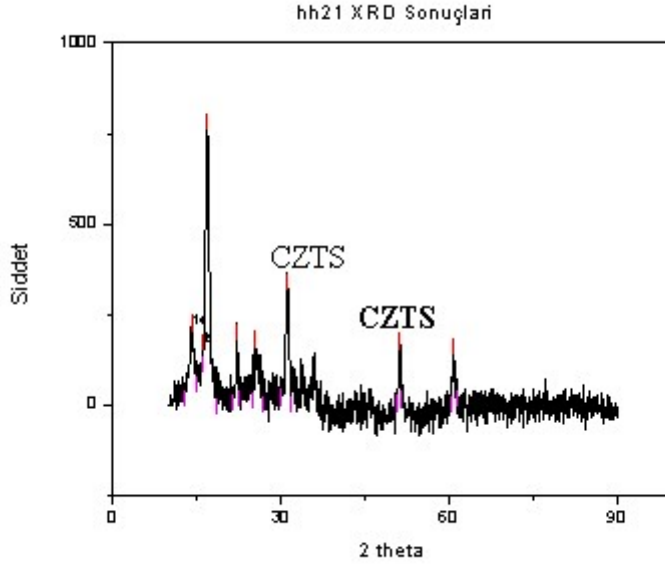


Şekil 4.12: -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeleri elektrokimyasal kaplama ile üretilen tavlannmış CZTS ince filmin Raman sonucu

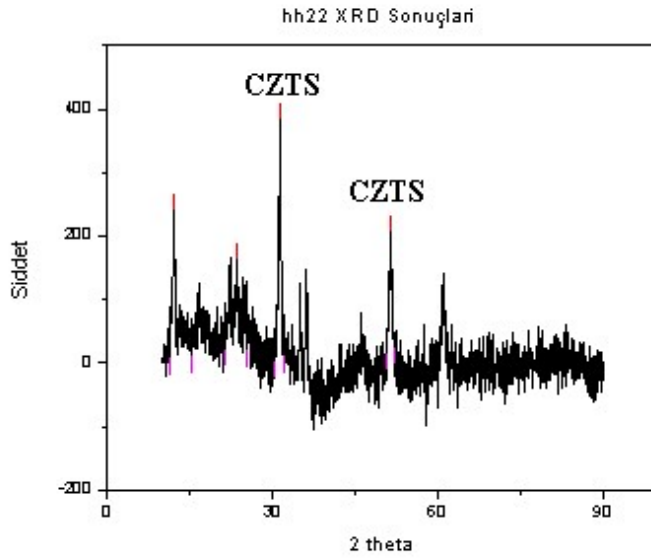
Raman zirveleri, azot gazı akışı altında 450 C° de tavlannmış numune için 276 cm^{-1} , 310 cm^{-1} , 335 cm^{-1} , 349 cm^{-1} , 358 cm^{-1} ve 475 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 276 cm^{-1} , 310 cm^{-1} ve 335 cm^{-1} zirveleri CZTS yapısının bir sonucu olarak, 349 cm^{-1} , 358 cm^{-1} ve 475 cm^{-1} piklerinin sırasıyla ZnS, CuSnS₃ ve CuS'nin bir sonucudur. Raman kaymaları, azot gazı akışı altında 450 C° de tavlannmış numuneler için 265 cm^{-1} , 297 cm^{-1} , 313 cm^{-1} , 322 cm^{-1} , 337 cm^{-1} ve 356 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Zirve 337 cm^{-1} , CZTS yapısının bir sonucudur; 297 cm^{-1} Cu₂SnS₃'ye, 313 cm^{-1} SnS₃'ye, 322 cm^{-1} Cu₃SnS₄'e ve 356 cm^{-1} pik ZnS'e bağlı olabilir.

Raman kaymaları, azot gazı akışı altında 450 ° C'de tavllanmış ince filmlerde 262 cm⁻¹, 287 cm⁻¹, 337 cm⁻¹ ve 365 cm⁻¹'de gözlenmiştir. 262 cm⁻¹, 287 cm⁻¹, 337 cm⁻¹ ve 365 cm⁻¹'deki pikler CZTS yapısına bağlandı (Dimitrievska ve ark. 2014). Özellikle CZTS'yi temsil eden bu iki tepe noktasından, bu şekilde üretilen ve tavlanan CZTS'nin güneş hücrelerinde kullanım için saf ve en iyisi olduğu açıktır.

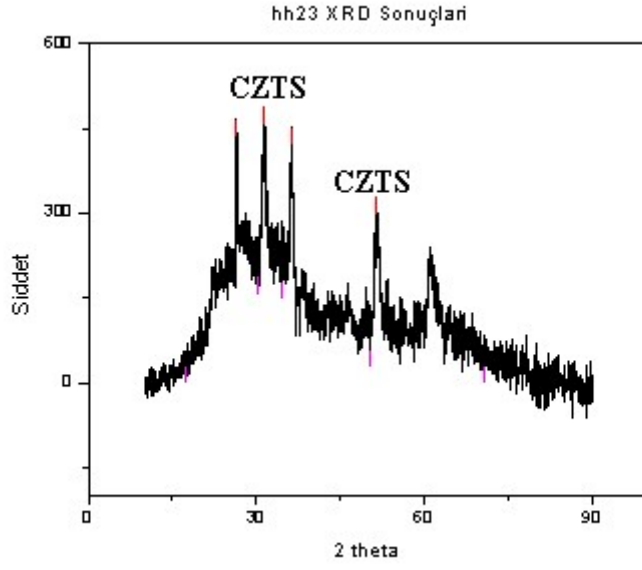
4.6. XRD Sonuçları



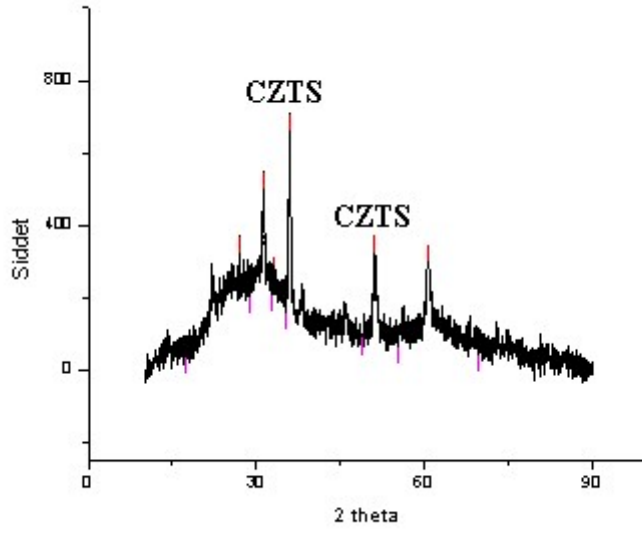
Şekil 4.13: -1,6V sabit voltajda kaplanan CZTS ince filmin XRD sonuçları



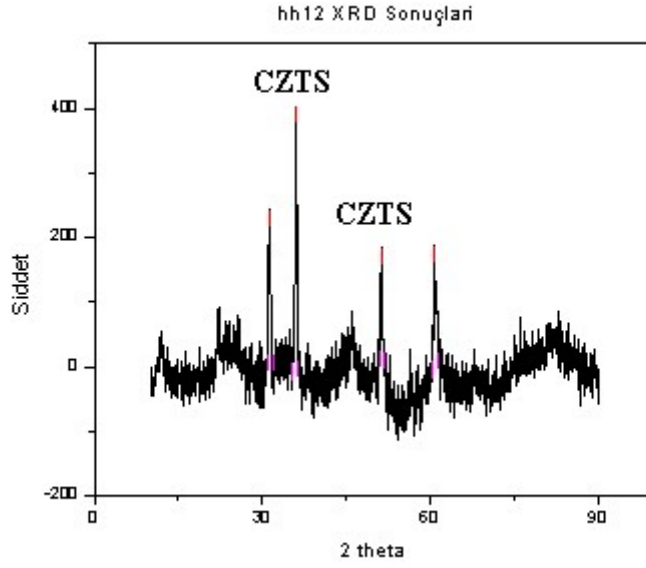
Şekil 4.14: -1,6V sabit voltajda kaplanan CZTS 450 C de tavllanmış ince filmin XRD sonuçları



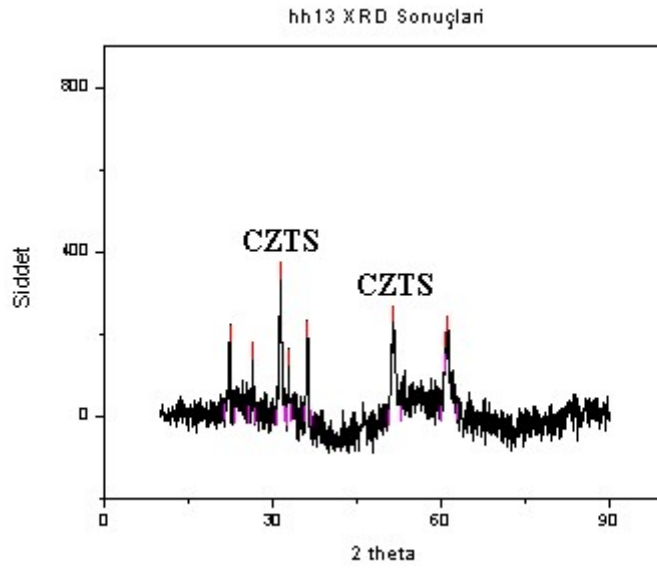
Şekil 4.15: -1,6V sabit voltajda kaplanan CZTS 570 C de tavllanmış ince filmin XRD sonuçları



Şekil 4.16: -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeleri elektrokimyasal kaplama ile üretilen tavlannmamış CZTS ince filmin XRD sonucu



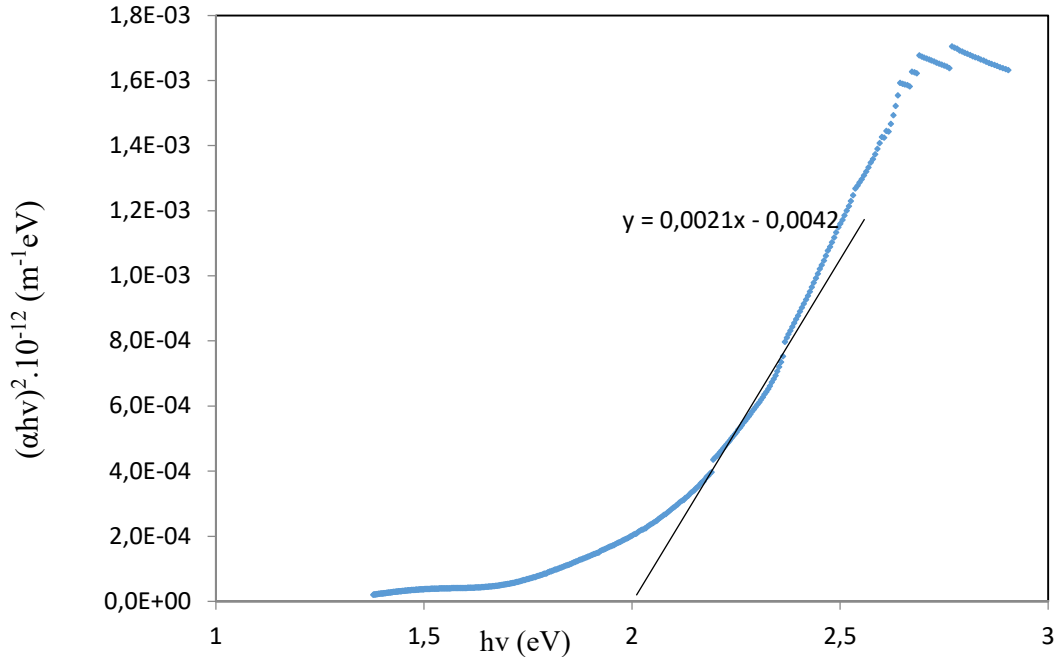
Şekil 4.17: -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeli elektrokimyasal kaplama ile üretilen 450 C de tavllanmış CZTS ince filmin XRD sonucu



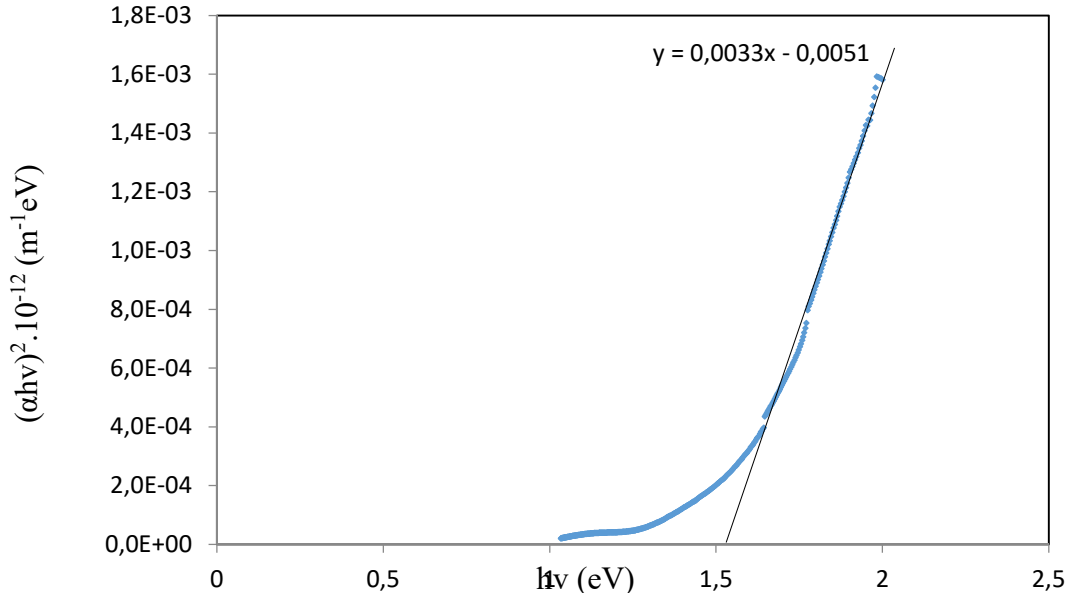
Şekil 4.18: -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeli elektrokimyasal kaplama ile üretilen 570 C de tavllanmış CZTS ince filmin XRD sonucu

Şekil 14-18 de azot atmosferinde 450 ila 570 ° C'de tavllanmış CZTS filmlerinin X ışını kırınım desenleri görülmektedir. XRD spektrumu kaplanmış CZTS ince filmlerinin amorf olduğunu ortaya koymaktadır. Bu amorf yapı, 450 C°'ye kadar aynı kalır. Tavlama sıcaklığındaki 450'den 550 C°'ye yükselme ile, (112) kırınım pikinin yoğunluğu nispeten daha yoğun ve keskin hale gelir. Tavlama sıcaklığının artırılmasıyla CZTS ince filmlerin kristalli yapısının iyileştirilebileceği görülmektedir. Kristalleşme süreci 450 C°'de başlamış gibi görünmektedir. 450 C°'de tavllanmış CZTS filmi için (112) ve (220) düzlemlere karşılık gelen tepe noktalarının gözlemlenmektedir. Dorukların yoğunlukları, 570 C° tavlama ile CZTS ince filmler için (200) ve (312) için artmaktadır. XRD analizinde, 570 C°'de tavlanan öncül filmin kesterit kristal yapılı polikristal yapıya sahip olduğu görülmektedir (Araki ve ark. 2009) .

4.7. UV-Vis Spektroskopisi



Şekil 4.19: -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeleri elektrokimyasal kaplama ile CZTS ince filmin UV bant aralığı



Şekil 4.20: -3V 0,25 s; 0 V 2,25 s de darbeli elektrokimyasal kaplama kaplanan ve 570 C° de tavllanmış CZTS ince filmin UV bant aralığı

CZTS ince filmler için optik soğurma spektrumları oda sıcaklığında 350-800nm dalga boyu aralığında kaydedilir. Optik soğurma verileri, bant iletken kenarına yakın yarı iletkendeki optik soğurma aşağıdaki klasik ilişki kullanılarak analiz edilir (Mechelti 1967) .

E_g , iletim bandının altı ile valans bandının üstü arasındaki ayırımıdır, $h\nu$, foton enerjisidir ve n , bir sabittir. N 'nin değeri, geçiş olasılığına bağlıdır; doğrudan izin verilen, doğrudan yasaklanan, dolaylı izin verilen ve dolaylı yasaklanan geçişler için 1/2, 3/2, 2 ve 3 olarak değerlerini alır. Böylece, eğer $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ doğrusal ise, geçişe doğrudan izin verilir. Aynı zamanda, mevcut durumda emme katsayısının değeri, depolanan CZTS ince filminin doğrudan bant aralığı niteliğini destekleyen 10^4 cm^{-1} seviyesindedir. Düz çizginin sıfır emme katsayısına ($\alpha=0$) ekstrapolasyonu, bant aralığı enerjisi (E_g) değerlerinin tahminine yol açar. Şekil 4.20-21, kaplanmış CZTS ince filmi için foton enerjisinin ($h\nu$) bir fonksiyonu olarak $(\alpha h\nu)^2$ varyasyonunu göstermektedir. Bant boşluğundaki azalmanın, tavlama sıcaklığındaki artışla birlikte 2'den 1,50 eV'ye yükseldiği ve bunun CZTS ince filmler için daha önce bildirilen E_g değerleri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir (Scragg ve ark. 2008, Scragg ve ark. 2009 , Chan ve ark. 2010).

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ince filmleri, ITO cam alttaşı üzerinde oda sıcaklığında zayıf bazik ortamdan (pH 7-7,5) elektrokimyasal kaplama yöntemi ile üretildi. Katalizörün (üç sodyum sitrat) CZTS ince filmlerinin yapısal, morfolojik ve bileşimsel özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Birikmiş ve tavllanmış ince filmler, yapısal, morfolojik, bileşimsel ve kimyasalları için Optik soğurma spe U-Vis ktrometri (U-Vis),X ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), EDAX teknikleri ile sırasıyla karakterize edildi. XRD çalışmaları, kaplanmış ince filmin amorf yapıdan Nitrojen gazı atmosferinde tavlamanın ardından kesterit kristal yapısı ile polikristaline dönüştüğü tespit edilmiştir. Kompleksleştirici madde darbeli Elektrokimyasal Kaplama ve Sabit Voltajda Elektrokimyasal Kaplama ile İletken Alttaşlar üzerinde filmin yüzeyinde bir miktar çatlaklar bulunan iyi örtülmüş bir yüzey morfolojisi sergilerken, kompleksleştirici madde kullanılarak hazırlananlar, filmlerin yüzeyinde düzensiz ve hafif gözenekli ve bazı büyümüş partiküller sergiledi. Tavlama işleminden sonra, morfolojik olarak düz tanelere dönüştüğü ve alttaşın üzerinde eşit bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir. EDAX, 0.025M üç-sodyum sitrat kullanılarak darbeli Elektrokimyasal Kaplama ile üretilen ve 570 C°'de tavllanmış filmlerin neredeyse stokiyometrik olduğu tespit edilmiştir.

Gelecek çalışmalarda fırınlama yöntemlerinde iyileştirmeler ve farklı tavlama teknikleri kullanılarak CZTS ince filmlerinin verimlilikleri artırılabilir. Darbeli Elektrokimyasal kaplamanın üretimde kullanılması için yeni katalizörler ve pH değerini kontrol etmede farklı çözeltilerin hazırlanması yüksek verimlilik sağlayabilir.

KAYNAKLAR

- Araki H, Kubo Y, Mikaduki A, Jimbo K, Maw WS, Katagiri H, Yamazaki M, Oishi K, Takeuchi A (2009). Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 93, Issues 6–7:996-999..
- Archer M, Hill R (2001). Clean Electricity from photovoltaics. Imperial College Press, 1 A 123 p, Cambridge, UK.
- Bard AJ, Faulkner LR (1980). Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. Wiley, 161-256 p, USA.
- Becquerel (1839). Recherches Sur Les Effects De La Radiation Chimique De La Lumiere Solaire Au Moyen Des Courants Electriques. Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 9: 145-149.
- Benzer S (1949). Hall Effect in Metal-Semiconductor Point Contacts American Physical Society. 76:150
- Bockris JO, Reddy M (1998). Modern electrochemistry. New York: Plenum Press. 171-239 p, New York, USA.
- Bosio A, Romeo A, Menossi D, Mazzamuto S, Romeo N (2011). The Second-Generation of CdTe and CuInGaSe₂ Thin Film PV Modules. Crystal Research and Technology, 46:857
- Campbell P, Green M (1987). Light Trapping Properties of Pyramidally Textured Surfaces. Journal of Applied Physics, 62:243
- Chan CP, Lam H, Surya C (2010). Preparation of Cu₂ZnSnS₄ Films by Electrodeposition Using Ionic Liquids. Solar Energy Materials And Solar Cells, Volume 94, Issue 2:207-211.
- Chen SY, Gong XG, Walsh A, Wei SH (2010). Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber Cu₂ZnSnS₄. Applied Physics Letters, 96:021902.
- Dimitrievska M, Fairbrother A, Fontane X, Jawhari T, Izquierdo-Roca V, Saucedo E and Perez-Rodriguez A (2014). Multiwavelength Excitation Raman Scattering Study of Polycrystalline Kesterite Cu₂ZnSnS₄ Thin Films, Applied Physics Letters, 104:5.
- Fernandes PA, Cunha AF (2010). A Study of Ternary Cu₂Sns₃ And Cu₃Sns₄ Thin Films Prepared by Sulfurizing Stacked Metal Precursors. Journal of Physics D: Applied Physics, 43(21), 215403.

- First Solar Ground Mounts (2015) web: <http://www.firstsolar.com/Applications/Ground-Mount>. (erişim tarihi, 17.09.2016).
- Friedlmeier TM, Wieser N, Walter T, Dittrich H, and Schock HW (1997). in 14th European PVSEC, p. 1242.
- Green M (2005). Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion. Springer, 127 p, USA.
- Green MA , Emery K, Hishikawa Y, Warta W, Dunlop ED (2011). Solar cell efficiency tables (version 37). Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 19:84-92 .
- Hoffert M, Caldeira K, Jain A, Haites E, Harvey L, Potter S, Schlesinger S, MacKay SD (2015), Suitable energy without hot air, web: <http://www.withouthotair.com/> (erişim tarihi, 11.06.2017).
- Ito K, Nakazawa T (1988). Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 27:2094
- Kondrotas R, Juškėnas R, Naujokaitis A, Selskis A, Giraitis R, Mockus Z, Kanapeckaitė S, Niaura G, Xie H, Sánchez Y (2015) . Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Solar Cells Prepared From Electrochemically Co-Deposited Cu–Zn–Sn Alloy. Solar Energy Materials and Solar Cells, 132:21-28.
- Kumar YB, Babu GS, Bhaskar PU, aja VS (2009). Effect of Starting-Solution pH on The Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis. Physica Status Solidi (a), 206(7), 1525-1530
- Mechelti F, Mark P (1967). Effects of Chemisorbed Oxygen on The Electrical Properties of Chemically Sprayed Cds Thin Films. Applied Physics Letters, 10:136
- Olekseyuk ID, Dudchak IV, Piskach LV (2004). Phase Equilibria in The Cu_2S –Zns– SnS_2 System. Journal of Alloys and Compounds, 368:135-143.
- Pankove JI (1971). Optical Processes in Semiconductors. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall. 119-234, New Jersey, USA.
- Persson C (2010). Electronic and Optical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Journal of Applied Physics, 107:053710

- Ranjan S, Balaji S, Panella A (2011). Silicon Solar Cell Production. An International Journal of Computer Applications in Chemical Engineering, 35:1439:1453.
- Reynolds D, Leies G, Antes L, Marburger R (1954). Photovoltaic Effect in Cadmium Sulfide. Physical Review Journals, 96:533
- Rockett A, Birkmire R (1991). CuInSe₂ for Photovoltaic Applications. Journal of Applied Physics, 70:R81
- Schmittner A, Urban N, Sharkun J, Mahowald N, Clark P, Bartlein P, Rosell-Melé A (2011). Climate Sensitivity Estimated from Temperature Reconstructions of the Last Glacial Maximum. Science, 334:1385-1388
- Scragg JJ, Dale PJ, Peter LM (2008). Towards Sustainable Materials for Solar Energy Conversion: Preparation and Photoelectrochemical Characterization of Cu₂ZnSnS₄. Electrochemica Communications, 10:639-642.
- Scragg JJ, Dale PJ, Peter LM, Zoppi G, Forbes I (2008). New Routes to Sustainable Photovoltaics: Evaluation of Cu₂ZnSnS₄ as an Alternative Absorber Material. Physica Status Solidi (b), 245:1772-1778. Scragg JJ, Dale PJ, Peter LM (2009). Thin Solid Films 517 2481.
- Tanaka T, Nagatomo T, Kawasaki D, Nishio M, Guo Q, Wakahara A, Yoshida A., Ogawa H (2005). Preparation of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films by Hybrid Sputtering. Physical Chemistry Solids, 66:1978-1981.
- Todorov TK, Reuter KB, Mitzi DB (2010). High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber. Advanced Materials, 22:E156
- Tolcin AC (2008). U.S. Geological Survey. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium>. (erişim tarihi, 21.10.2018).
- United Nations (2011). Department of Economic and Social Affairs, Population Division, Population Estimates and Projections Section. (erişim tarihi, 12.08.2018).
- Vauche L, Dubois J, Laparre A, Mollica F, Bodeux R, Delbos S, Ruiz CM, Pasquinelli M, Bahi F, de Monsabert TG (2014). Cu₂ZnSnSe₄ Thin Film Solar Cells Above 5% Conversion Efficiency From Electrodeposited CuSn-Zn Precursors. Physica Status Solidi (a), 211 2082-2085.

Wang W, Winkler MT, Gunawan O, Gokmen T, Todorov TK, Zhu Y, Mitzi DB (2014). Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Advanced Energy Materials* , 4:1301465.

Wise K (2007). Integrated Sensors, MEMS, and Microsystems: Reflections on a Fantastic Voyage. *Sensors and Actuators A: Physical*, 136:39-50.

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa TEKİN 01.01.1985 yılında Tekirdağ'da doğmuştur. Bilkent Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünü 2014 yılında bitirmiş ve 2015 yılında Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen- Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında Yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Ağustos 2019 tarihinde Yüksek Lisans Tezini bitirmiştir.