



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYASAL BANYO YÖNTEMİ İLE FARKLI SICAKLIKLARDA
 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ TOZLARININ ÜRETİLMESİ VE KAREKTERİZASYONU**

NEZAHAT CAN

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
NİSAN-2017**



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİMYASAL BANYO YÖNTEMİ İLE FARKLI SICAKLIKLARDA
 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ TOZLARININ ÜRETİLMESİ VE KAREKTERİZASYONU**

NEZAHAT CAN

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
NİSAN-2017**

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİMYASAL BANYO YÖNTEMİ İLE FARKLI SICAKLIKLARDA $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
TOZLARININ ÜRETİLMESİ VE KAREKTERİZASYONU**

NEZAHAT CAN
FİZİKANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANSTEZİ

Doç. Dr. Bünyamin ŞAHİN danışmanlığında hazırlanan bu tez 25/04/2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.


Doç. Dr. Bünyamin ŞAHİN
Başkan


Doç. Dr. İdris SORAR
Üye


Yrd. Doç. Dr. Ali GÜNEN
Üye

Kod No: 960

Prof. Dr. Erdal SERTKAYA
Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 13600

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

25.04.2017

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Nezahat CAN

ÖZET

KİMYASAL BANYO YÖNTEMİ İLE FARKLI SICAKLIKLARDA Cu₂ZnSnS₄ TOZLARININ ÜRETİLMESİ VE KAREKTERİZASYONU

Yapılan tez çalışmasında, 0.06M CuCl₂, 0.03M SnCl₂, 0.03M ZnCl₂ ve 0.12M Na₂S bileşikleri kullanılarak, farklı sıcaklıklarda (60, 70, 80 ve 90 °C) Kimyasal Banyo Yöntemi ile Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) toz üretimi yapılmıştır. CZTS tozları oluştuktan sonra, 500°C de 0.5 ve 2.0 gr kükürt ile tavlansmıştır. Tavsız ve tavlı tozların, yapısal özellikleri için XRD ve Raman Analizi yapılmıştır. Özellikle 500 °C de 0.5 gr kükürt ile yapılan tavlamanın Raman analizinde, CZTS piklerinin şiddetlerinde artışlar gözlenmiştir. CZTS ile ilgili ilk defa bir toz üretimi gerçekleştiğinden elde edilen pik değerlerinin literatürdeki ince filmlerin değerleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. CZTS ile birlikte ikincil bileşiklerde fark edilmiştir. Toz içerisinde bulunan elementlerin, atomik ağırlıkları için EDAX analizi yapılmıştır. Mikro boyutlarda, tozların görünümü SEM ile sağlanmıştır. Tozların bant aralık değerleri de, UV-vis Spektrometresi ile ölçüldü. CZTS bant aralığının ve bazı ikincil fazların bant aralık değerlerinin, daha önceki çalışmalarla aynı olduğu gözlenmiştir.

2017, 51 sayfa

Anahtar Kelimeler: CZTS, CBD, Tavlama

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ POWDERS AT DIFFERENT TEMPERATURES WITH CHEMICAL BATH METHOD

In this study, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) powder was produced by the Chemical Bath Method method at different temperatures (60 , 70 , 80 and 90 ° C) using 0.06M CuCl_2 , 0.03M SnCl_2 , 0.03M ZnCl_2 and 0.12M Na_2S compounds. After the CZTS powders are formed, they are annealed at 500 ° C with 0.5 and 2.0 gr of sulfur. XRD and Raman analyzes were carried out for the structural properties of as-grown and annealed powders. Raman analysis of annealed powders with 0.5 gr sulfur at 500 ° C in particular showed increase in the intensity of CZTS peaks. It has been seen that the peak values obtained for the first time in CZTS with the method of dust production are consistent with the values of the thin films in the literature. It was noticed that secondary compounds were also produced with the CZTS. EDAX analysis was performed for the atomic weights of the elements in the powder. In micro dimensions, the appearance of the powders was provided with SEM. The band gap values of the powders were also measured with the UV-vis Spectrometer. It has been observed that the band gap values of the CZTS and some secondary phases are in good agreement with the previous studies.

2017, 51 pages

Key words: CZTS, CBD, Annealing

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konusunun belirlenmesi, araştırılması ve yazımı sırasında sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübesi ile çalışmayı yönlendiren ve her türlü yardımı esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Bünyamin ŞAHİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, maddi destek veren Mustafa Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna (Proje No: 13600) da teşekkür ediyorum.

Çalışmalarım sırasında manevi destek veren sevgili aileme de çok ama çok teşekkür ediyorum.



İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	VIII
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	12
3.1. Materyal	12
3.2. Yöntem.....	13
3.2.1. Kimyasal Banyo Depolama (CBD) ve CZTS Tozu	13
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	16
4.1. X Işını Kırınımı (XRD) Analizi.....	17
4.2. Raman Analizi	22
4.3. Enerji Dağıtıcı X Işını (EDAX) Analizi	33
4.4. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi.....	37
4.5. UV- visible (Ultraviyole) Analizi.....	39
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	47
KAYNAKLAR	48
ÖZ GEÇMİŞ	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1.	(a) CuCl_2 , SnCl_2 ve Na_2S (b) ZnCl_2 ve Na_2S çözeltilerinin ağızları kapalı bir şekilde, sıcak tabaka üzerinde sırasıyla 60, 70, 80 ve 90 °C sıcaklıklarda 4 saat bekletildiği hali.	13
Şekil 3.2.	(a) ve (c) 100 ml'lik beherler içerisindeki birbirine karışmış ve uygun sıcaklıklarda üzerleri kapalı şekilde bekletilmiş sulu çözeltileri ve (b) 200 ml'lik beher içerisine boşaltılmış bütün sulu çözeltileri	14
Şekil 3.3.	Santifürüj Makinesi.....	14
Şekil 3.4.	(a) 80 °C de buharlaştırma ve (b) Buharlaştırılmadan sonra oluşan $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozları.....	15
Şekil 3.5.	RS modeli fırın.....	15
Şekil 4.1.	60 °C sıcaklıkta üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının tavsız ve 500 °C de tavllanmış hallerinin XRD grafiği	17
Şekil 4.2.	70 °C sıcaklıkta üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının tavsız ve 500 °C de tavllanmış hallerinin XRD grafiği	19
Şekil 4.3.	80 °C sıcaklıkta üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının tavsız ve 500 °C de tavllanmış hallerinin XRD grafiği	20
Şekil 4.4.	90 °C sıcaklıkta üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının tavsız ve 500 °C de tavllanmış hallerinin XRD grafiği	21
Şekil 4.5.	60 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (a) tavsız tozların ve (b) 500 °C de 0.5 gr kükürt ile tavlanan tozların Raman analizi.....	23
Şekil 4.5.	60 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (c) 500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavlanan tozların Raman analizi.....	24
Şekil 4.6.	70 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (a) tavsız tozların Raman analizi.....	25
Şekil 4.6.	70 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (b) 500 °C de 0.5 gr kükürt ve (c) 500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavlanan tozların Raman analizi	26
Şekil 4.7.	80 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (a) tavsız tozların ve (b) 500 °C de 0.5 gr kükürt ile tavlanan tozların Raman analizi.....	28
Şekil 4.7.	80 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (c) 500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavlanan tozların Raman analizi.....	29
Şekil 4.8.	90 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (a) tavsız tozların Raman analizi.....	30
Şekil 4.8.	90 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (b) 500 °C de 0.5 gr kükürt ile (c) 500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavlanan tozların Raman analizi	31
Şekil 4.9.	60 °C de (a) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozların, (b) 0.5 gr kükürt ile 500 °C de tavllanmış tozların ve (c) 2.0 gr kükürt ile 500 °C de tavllanmış tozların SEM görüntüleri	37
Şekil 4.10.	70 °C de (a) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)tozların, (b) 0.5 gr kükürt ile 500 °C de tavllanmış tozların ve (c) 2.0 gr kükürt ile 500 °C de tavllanmış tozların SEM görüntüleri	37

Şekil 4.11.	80 °C de (a) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)tozların, (b) 0.5 gr kükürt ile 500 °C de tavllanmış tozların ve (c) 2.0 gr kükürt ile 500 °C de tavllanmış tozların SEM görüntüleri	38
Şekil 4.12.	90 °C de (a) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)tozların, (b) 0.5 gr kükürt ile 500 °C de tavllanmış tozların ve (c) 2.0 gr kükürt ile 500 °C de tavllanmış tozların SEM görüntüleri	38
Şekil 4.13.	60 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (a) tavsız tozların UV-vis analizi.....	39
Şekil 4.13.	60 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (b) 500 °C de 0.5 gr kükürt ve (c) 500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavllanmış tozların UV-vis analizi	40
Şekil 4.14.	70 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (a) tavsız tozların ve (b) 500 °C de 0.5 gr kükürt ile tavllanmış tozların UV-vis analizi	41
Şekil 4.14.	70 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (c) 500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavllanmış tozların UV-vis analizi	42
Şekil 4.15.	80 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (a) tavsız ve (b) 500 °C de 0.5 gr kükürt ile tavllanmış tozların UV-vis analizi	43
Şekil 4.15.	80 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (c) 500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavllanmış tozların UV-vis analizi	44
Şekil 4.16.	90 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (a) tavsız tozların UV-vis analizi.....	44
Şekil 4.16.	90 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (b) 500 °C de 0.5 gr kükürt ile tavllanmış ve (c) 500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavllanmış tozların UV-vis analizi	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1.	60 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının, tavsız ve 500 °C de tavllanmış hallerinin EDAX Analizi.....	33
Çizelge 4.2.	70 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının, tavsız ve 500 °C de tavllanmış hallerinin EDAX Analizi.....	34
Çizelge 4.3.	80 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının, tavsız ve 500 °C de tavllanmış hallerinin EDAX Analizi.....	34
Çizelge 4.4.	90 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının, tavsız ve 500 °C de tavllanmış hallerinin EDAX Analizi.....	35
Çizelge 4.5.	Farlı sıcaklıklarda üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının, tavsız ve 500 °C de tavllanmış hallerinin EDAX analizlerinden elde edilen kükürt miktarlarının karşılaştırılması	36

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

E_g	: Bant Aralığı
eV	: Elektronvolt
K	: Sıcaklık (Kelvin)
m	: Kütle (Gram)
M	: Mol Sayısı (Molar)
M_A	: Molekül Ağırlığı
μ	: Mikron
rpm	:Devir Birimi

KISALTMALAR

CBD	: Kimyasal Banyo Depolama
CdTe	: Kadmiyum Tellür
CZTS	: Cu_2ZnSnS_4
CuCl₂	: Bakır Klorür
CIGS	: Bakır (Cu), Indiyum (In) ve Galyum (Ga) Güneş Enerjileri
DC	: DC Magnetron Saçtırma

Magnetron

FTO	: Florin Kalay Oksit
GaAs	: Galyum Arsenit
ITO	: Indiyum Kalay Oksit
Na₂S	: Sodyum Sülfid
RF	: RF Magnetron Saçtırma

Magnetron

SnCl₂	: Kalay Klorür
ZnCl₂	: Çinko Klorür

1. GİRİŞ

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında modern toplumun enerji ihtiyaçlarını karşılayabilecek en iyi alternatif güneş enerjisidir. Son yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik talep hızla arttığından dolayı, güneş pili üretimi oldukça artmıştır. Güneş pilleri; güneş-elektrik çevriminin kalbi olup, optik ve elektriksel özellikleri bu dönüşüme uygun olarak seçilen yarı-iletken malzemelerden yapılmış diyotlardır. Ayrıca, güneş pilleri ilk olarak bugün hayatın her kesiminde girmiş olan elektronik düzeneklerin içerisinde kullanılabilen ve çok küçük boyutlara sahip olan yarıiletken diyotların, geniş yüzey alanlara uygulanmış şeklidir. Kullanılan malzeme, üretim şekilleri ve diyotların çalışma ilkeleri, temelde benzerdir.

Yarıiletken özellik gösteren birçok madde arasında güneş pili yapmak için en elverişli olanlar; silisyum, GaAs ve CdTe gibi maddelerdir. Silisyum malzeme, güneş pili üretiminde yüksek verim için kullanılan malzemelerden biri olmakla birlikte, üretim maliyetinin yüksek olması bu alanda değişik seçenek olarak polikristalli malzemenin geniş ölçekte kullanılmasına neden olmuştur. Silisyum elektriksel, optik ve yapısal özelliklerinin uzun süre değişmemesi ve silisyum üretim teknolojisinde elde edilen büyük başarılar bu malzemenin en popüler malzeme olarak öne çıkmasını sağlamıştır. GaAs, bu malzemeyle laboratuvar şartlarında %25 ve %28 (optik yoğunlaştırıcılı) verim elde edilmektedir. Diğer yarıiletkenlerle birlikte oluşturulan çok eklemli GaAs pillerde %30 verim elde edilmektedir. GaAs güneş pilleri uzay uygulamalarında ve optik yoğunlaştırıcılı sistemlerde kullanılmaktadır (Anonim, 2015).

Polikristal yapıda bir malzeme olan CdTe ile güneş pili maliyetinin çok aşağılara çekileceği tahmin edilmektedir. Laboratuvar tipi küçük hücrelerde %16, ticari tip modüllerde ise %7 civarında verim elde edilmektedir. Buna rağmen, CdTe içerisinde kadmiyum elementi bulundurduğu için sağlık ve çevre koşullarına toksik özellik yaratır. Bu yüzden, araştırmacılar daha bol ve yeşil malzemeler bulabilmek için yeni arayışlaragirmiştir. İçerisinde bakır (Cu), indiyum (In), galyum (Ga) ve selenyum (Se) elementleribulunduran bileşiklere CIGS adı verilmiştir. Bu bileşikler yarıiletkenözelliktir. Yarıiletken malzemelerin güneş pili olarak kullanılabilmeleri için n ya da p-tipi katkılanmaları gereklidir. Katkılama, saf yarıiletken eriyik içerisine istenilen katkı maddelerinin kontrollü eklenmesiyle yapılır. Güneş pili hücrelerinin üst

tabakaları çatlamaların, kırılmaların ve enerji kaybının önlenmesi için yansımayı önleyici kaplama ve korumalardan oluşur. Bu katmanların altında ise n-tipi ve p-tipi yarıiletken maddeler bulunur. N ve p-tipi maddeler yarıiletken maddelerin eriyik halindeyken istenilen maddeler ile kontrollü olarak katkılandırılması sonucu oluşurlar. Güneş pillerinde yarıiletken madde olarak çoğunlukla polikristalli silisyum kullanılmaktadır. Yani, güneş ışığı güneş pili üzerine düştüğü zaman fotovoltaiik hücreler tarafından absorbe edilir. Güneş pilinde çok elektrona sahip p-tipi yarıiletken madde ve az elektrona sahip n-tipi yarıiletken madde bulunur.

CIGS bileşiğı yerine az maliyet, yüksek etki ve daha az çevresel kirlenme özelliğı gösteren ve içeriğinde bakır (Cu), çinko (Zn), kalay (Sn) ve kükürt (S) bulunan CZTS geliştirilmiştir.

Yer kabuğunda bol bulunan yeni nesil soğurucu malzemeler arasında CZTS bileşiğı CIGS bileşiğine benzer özelliklerinden dolayı ilgi çekmiştir. Bu özelliklerden; taşıyıcı konsantrasyonu ve emme katsayısı CIGS'e benzerdir. CIGS bileşiklerinden farklı olarak; selenyum yerine kükürt, nadir indiyum elementi yerine çinko ve kalay içerir.

CZTS içerisinde bulunan birçok ikincil fazlar güneş pili performansını etkileyebilir. İkincil fazların CZTS performansı üzerinde zararlı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bu ortak fazlar genellikle ZnS, SnS, CuS ve SnS₃ içerir.

CZTS bileşiğinin her bir bileşeni hem yer kabuğunda bol bulunur hem de daha düşük toksik etkiye sahiptir. CZTS bileşiğı 1.4-1.5 eV direkt bant aralığına ve 10⁴ cm⁻¹ gibi yüksek bir soğurma katsayısına sahip olduğundan dolayı soğurucu katman olarak kullanılabilir (Chen ve ark., 2009).

Güneş pillerinde kullanılan malzemenin ve işçiliğın azaltılması, teknolojinin basitleştirilerek maliyetlerinin düşürülmesi yönünde yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları yarıiletken malzemenin geniş yüzeyler üzerine ince film şeklinde kaplanması yöntemi çekici bir yaklaşım olarak ortaya çıkmıştır. Bu alanda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları güneş pilleri üretiminde kullanılabilecek birçok yarıiletken malzemenin düşük maliyetlerde cam, metal ya da plastik folyo gibi tabakalar üzerinde geniş yüzeylere kaplanabileceğini göstermiştir. İnce film fotovoltaiik malzeme genellikle polikristal malzemelerdir.

CZTS ince filmler, çeşitli yöntemler kullanılarak hazırlanabilmektedir. Bu

yöntemler arasında elektrokimyasal depolama, sol-gel spin kaplama, ardışık iyonik adsorpsiyon- reaksiyon (SILAR), Kimyasal Banyo Depolama (CBD) yöntemleri bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasında ince film yerine toz üretimi gerçekleştirilmiştir. Bunun için kimyasal banyo metodu (CBD) kullanılarak belirli sıcaklıklarda CZTS tozları üretilmiştir. Kısaca Kimyasal Banyo Yönteminden bahsederek; uygun stökiyometriye sahip sulu çözeltisi hazırlanan kimyasal maddeleri kullanılarak uygun sıcaklıkta uygun altlıklar üzerinde film etme yöntemi olarak tanımlanabilir. Bu yöntem ilk kez 1869 da tanımlandı ve birçok yarıiletken maddenin ince film olarak üretilmesinde kullanıldı. Bu yöntemde altlık, hazırlanan kimyasal banyo içine daldırılır ve film üretmek için vakumlu ortama ihtiyaç yoktur.

Bu teknik diğer film hazırlama teknikleri ile kıyaslandığında, karmaşık aletlerin kullanılmaması, basit ve kolayca taşınabilir olması, düşük altlık sıcaklıklarına sahip olması, çok az madde israfı olması, büyük yüzey alanlarının ve karmaşık şekle sahip maddelerin kaplanması gibi avantajlara sahiptir.

Daha önce bu metotla toz üretimi gerçekleştirilmemiş olup, elde edilen sonuçların CZTS için elverişli olduğu gözlenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

CZTS ince filmi depolamak için birçok teknik kullanılmıştır. Bu teknikler kullanılırken, başlıca bazı ölçütler belirlenmiştir. Düşük maliyetle yüksek depolama ya da yüksek verim ön planda tutulmuştur. Vakumlu ve vakumlu olmayan teknikler kullanılmıştır.

Vakum depolama tekniklerinin, aynı olan yüksek potansiyeli, onların kapasitesi ile birlikte elementel akıların zaman ayarlı tam iletisi yüksek kalitede ince filmi depolamak için önemli yere sahiptir. Bu teknikte CZTS ince filmi depolamak için, CZTS içinde bulunan atomların bir yüzey üzerinde saçılma ya da buharlaşma yöntemi ile depolama gerçekleştirilir.

Vakum olmayan tekniklerde kullanılarak CZTS ince filmleri üretilmiştir. Vakum cihazları genellikle pahalı ve yüksek değerli olduğu için uygulamada zorlanmalar meydana gelmiştir. Fotovoltaik maliyeti azaltmak için, vakum teknolojisinden kaçınılmıştır. Bu yüzden, vakum olmayan teknik daha tercih edilir bir durum haline gelmiştir.

Her iki teknik ile birçok CZTS üretimi gerçekleştirilmiştir. Bunlar;

Ito ve Nakayama (1988), $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ ve $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ dörtlü yarı iletken filmler, lam yüzeyler üzerine 90°C de depo edilmiştir. Elde edilen yapıların p-tipi filmler olduğunu göstermişlerdir. Filmlerin, soğurma katsayısının, görünür dalga bölgesinde yüksek olduğunu bulmuşlardır. Polikristal yapıdaki filmin bant aralığı sırasıyla, 1.06 ve 1.45 eV olarak bulunmuştur.

Seol ve arkadaşları (2003), RF magnetron püskürtme tekniği ile yüzey ısıtması olmadan CZTS ince filmlerini üretmişlerdir. CZTS ince filmlerin özellikleri üzerinde, tavlama sıcaklığı ve püskürtme gücünün etkilerini araştırmışlardır. Depo edilmiş ince filmlerin atomik oranlarının 50W ve 100 W arasında uygun değerler aldığını bulmuşlardır. Aynı zamanda filmleri $\text{Ar}+\text{S}_2$ (g) atmosferinde tavllanmış ve tavlanan filmlerin düzlemleri (112), (200), (220), (312) olarak bulunmuştur. Optik bant aralığı enerjisi 1.51 eV olarak tesbit edilmiştir. Püskürtülerek oluşturulan CZTS ince filmlerin optik soğurma katsayısının CuInS_2 ince filminden daha az olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Ancak, enerji bant aralığının ise fotovoltaik malzemeler için çok daha uygun olduğu gözlenmiştir.

Tanaka ve arkadaşları (2005), ilk kez vakum merkezli hibrit püskürtme yöntemini kullanarak, bir lam üzerine CZTS ince filmi depolamışlardır. Hibrit püskürtme sisteminde, iki püskürtme kaynağı ve iki akıtma hücresi kullanmışlardır. Metal elementlerin art arda depolanması ve yüzey sıcaklıklarının 300°C-500°C arasında değişen sülfür akısı içinde tavlanması ile filmler üretilmiştir. Tek faz, stokimetric CZTS ince filmi stannityapısı 400°C de elde edilmiş. Ancak, Zn havuzuna gelen ince filmlerin bileşimi 450°C'nin yukarısında üretilebilmiştir. Bunun sonucunda, öz direnç 0.13Ωcm, taşıyıcı konsantrasyonu $8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ve 400°C deki filmlerin Hall hareketliliği $6 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Katagiri ve arkadaşları (2005), farklı Cu/(Zn+Sn) oranlarında CZTS ince filmlerini hazırlamışlardır. Bu oran, 0.49 ile 1.18 arasında değerler almaktadır. Üretilen CZTS ince filmi için Cu/(Zn+Sn) oranının, iyi soğurma için 0.8 ya da 0.9'un uygun olduğu sonucuna varmışlardır. Onlar aynı zamanda, CZTS içerisindeki elementlerin oranını değiştirerek filmlerin morfolojik yüzeyinin iyileştirilebileceğini göstermişlerdir.

Oishi ve arkadaşları (2008), çok kaynaklı buharlaşma tekniği ile silikon yüzeyler üzerine CZTS filmlerini depo etmişlerdir. Filmin tetragonal yapıda olduğunu, desen şeklinden gözlemlemişlerdir. 13K sıcaklıkta PL spektrumunun yaklaşık 1.45 ile 1.31 eV aralığında geniş bir bölgeye sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Fernandes ve arkadaşları (2009), Cu/Zn/Sn yapısını lam üzerine DC magnetron püskürtme yöntemi ile hazırlamışlardır. Bunların; 1.5µm kalınlığına sahip olduğu ve gelişime açık olduğu düşünülen (112) düzleminden oluştuğu görülmüştür. Raman pikleri; 338, 339, 288, 256 ve 257 cm^{-1} değerlerinde bulunmuştur. Bu değerler, CZTS'nin varlığını göstermiştir. Aynı yıl içerisinde, aynı grup; CZTS filmlerinin yapısal özelliklerini ve morfolojileri üzerine farklı katmanların etkisi üzerinde çalışma yapmışlardır. Bunun sonucunda, CZTS'yi geliştirmek için, uygun elementlerinin sırasının Mo/Zn/Sn/Cu olduğu sonucuna varmışlardır. Bu durum, CZTS filmlerinin üretiminde farklı bir yol ortaya koymuştur.

Weber ve arkadaşları (2009), çok kademeli buharlaşma tekniği ile CZTS ince filmi depo etmişlerdir. İki farklı durumda CZTS oluşumunu araştırmışlardır. Bunlar;

- a) Zn-S ile tepkime öncüleri olarak Cu_2SnS_3 kullanılarak ve
- b) Cu-Sn-S ile tepkime öncüleri olarak ZnS kullanılarak

Her ikisinden de çıkan CZTS ince filmde, SEM mikrofotografileri göz önüne alınarak b) durumunun a) durumuna göre daha yoğun ve geniş kristaller içerdiği görülmüştür.

Yeh ve arkadaşları (2009), sol-jel spin kaplama yöntemi ile CZTS ince filmlerini üretmişlerdir. Bunun için, CZTS öncülleri olarak, bakır (II) klorür, çinko (II) klorür, kalay (IV) klorür ve tiyoüre kullanılmıştır. Stokiyometrik bir bileşime yakın olarak, 280°C de CZTS ince filmleri hazırlanmıştır. Oluşan filmlerin, soğurma katsayısı 2.9×10^4 ve optik enerji bandı 1.5 eV olarak bulunmuştur.

Shin ve arkadaşları (2011), CZTS ince filmlerini üretebilmek için, lam üzerinde öncüllerin sıralamasında değişiklikler yaparak bazı sonuçlara ulaşmışlardır. Bunun için, Cu, SnS₂ ve ZnS öncülleri oda sıcaklığında kullanılarak Cu/SnS₂/ZnS/lam, ZnS/Cu/SnS₂/lam ve SnS₂/ZnS/Cu/lam farklı sıralamalarda CZTS filmleri üretmişlerdir. Lam üzerinde oluşturulan bu ince filmler, 10 dakika da 550°C deki azot atmosferinde kükürtlenmiştir. Sonuçta, nitelikli bir CZTS ince filmi elde etmek için en uygun sıralamanın Cu/SnS₂/ZnS/lam olduğunu bulmuşlardır.

Shinde ve arkadaşları (2012), yeni bir kimyasal metot olan SILAR (ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyon) yöntemini kullanarak, CZTS ince filmleri oluşturmuşlardır. CZTS fimleri depolamak için 4 beher sistemi kullanılmıştır. 1. beherde, 0.1M CuCl, 0.05 M ZnSO₄ ve 0.05M SnCl₄ (1:1:1) oranında katyonik çözeltilerin karışımı yer almıştır. 2 behere, serbest halde bulunan katyonları ortadan kaldırmak için, saf su konulmuştur. 3.beherde, tiyoasetamid (C₂H₅NS) çözeltisi anyonik öncü olarak kullanılmıştır. Yüzeyden toz halindeki tortuları kaldırmak için, 4.beherde saf su kullanılmıştır. Katyonik ve anyonik öncüllerin ph değerleri sırasıyla 3 ve 6 olarak bulunmuştur. Bütün beherler oda sıcaklığında tutulmuştur (300K). Paslanmaz çelik yüzeye sahip olan lam, 1.behere daldırılarak, Cu⁺, Zn²⁺ ve Sn⁴⁺ iyonlarını üzerine topladığı görülmüştür. Serbest halde bulunan sınırlı katyonları kaldırmak için, lam ikinci behere daldırılmıştır. Daha sonra, 3. Behere daldırılarak, 3. beherde bulunan çözeltideki S²⁻ iyonları ile tepkime verdiği gözlenmiştir.. Son olarak 4. Behere daldırılarak, tekrardan durulamak, S²⁻ iyonları ile tepkimeye girmemişleri ayırt etmek ve yapışmayan CZTS malzemesi meydana getirilmiştir. CZTS ince filmi depolamak için bu işlemi bir kez yapmak yeterli olmuştur. Fakat, CZTS filmin kalınlığı için bu döngü birkaç kez tekrarlanmıştır. Oluşturulan film, 673K de 4 saat boyunca tavlansmıştır.

Filmin yapısal çalışmalarında XRD sonuçlarına bakılmıştır. Tavlandıktan sonra oluşan önemli pikler, (002), (110) ve (200) olarak gözlenmiştir. XRD çalışmaları yapılarak CZTS filmin kesterite yapısı gözlenmiştir.

Mali ve arkadaşları (2012), yaptıkları çalışmada flor katkılı, kalay oksit kaplamalı lam yüzeyler kullanılarak SILAR metodu ile CZTS ince filmi üretmişlerdir. Bunun için, 0.02M CuSO_4 , 0.01M ZnSO_4 ve 0.02M SnSO_4 anyon çözeltisi ve, kation çözeltisi için de 0.16M Na_2S hazırlanmıştır. FTO kaplamalı lam, saf su ve çözeltilerin bulunduğu beherler içerisine ardışık daldırmalarla CZTS ince filmin kaplanmasını sağlamıştır. Filmin yapısal özellikleri için XRD sonuçlarına bakılmıştır. Burada, SnS_2 ait iki pik ve Cu_2S pik değerleri gözlenmiştir. Filmin ZnS pik değerini bulmanın oldukça zor olduğu görülmüştür. Çünkü, ZnS'nin parametreleri, CZTS parametreleriyle özdeş olduğu sonucuna varılmıştır. SEM görüntüleri de incelenen filmlerin görüntülerinde, sınırları iyi tanımlanmış bir araya getirilmiş parçacıkların düzgün olmadan dağılımı görülmüştür. Enerji dağılım spektrumu (EDAX) analizi de yapılmıştır. Cu:Zn:Sn:S element oranlarının 2:1:1:4 stoikiometri ile tutarlı olduğu bulunmuştur. Raman pik değerlerinde, CZTS'nin varlığı araştırılmıştır. En yoğun pik değerini $334\text{ ve }285\text{cm}^{-1}$ de vermiştir. Optik soğurma çalışması da yapılmıştır. Bant enerji aralığı 1.50 eV olarak bulunmuştur.

Guan ve arkadaşları (2013), 0.03M SnCl_2 ve 0.06M CuCl_2 kationik çözeltileri karıştırarak, 0.12M olan Na_2S çözeltisini de anyonik çözelti olarak kullanarak SILAR yöntemini gerçekleştirmişlerdir. Bu yöntemle üretilen CZTS filmler, farklı kükürtleme zamanında 450°C de tavlansmıştır. Tavlama sırasında karıştırılmış (Cu, Sn)S/ZnS ince filmleri nitrojen atmosferinde ve kükürt buharında tutunmuştur. 20 dakika aralıklarla kükürtlenen ince filmlerin XRD kırınım desenleri incelenmiştir. CZTS ince filmin içerisinde bulunan Cu_{2-x} kirliliğinin, kükürtleme zamanının eksikliğinden olduğu düşünülmüştür. Bütün numunelerin, $2\theta=28^\circ$ değerlerinin olduğu görülmüştür. Kırınım desenleri, $2\theta=28^\circ, 32.4^\circ, 46.9^\circ$ ve 55.6° , sırasıyla $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 'ün (112), (200), (220) ve (312) değerlerine karşılık gelmiştir. CZTS'nin kristal yapısı, Cu_2SnS_3 ve $\beta\text{-ZnS}$ birbirine benzer olduğu daha önce bilinmektedir. Aynı şekilde farklı, kükürtleme zamanları ile Raman analizi yapılmıştır. En güçlü pik değerini 338cm^{-1} ve zayıf pik değerini ise 256 ve 370cm^{-1} değerinde vermiştir. Optik özellikleri incelendiğinde ise, farklı kükürtleme zamanlarında tavlanan bant aralığı sırasıyla 1.49, 1.51, 1.56, 1.55 ve

1.56 eV bulunmuştur. 20 ve 40 dakikada kükürtleme ile oluşan CZTS ince filmin bant enerji aralığı 60 dakikaninkinden daha dar olduğu sonucuna varılmıştır.

Swami ve arkadaşları (2013), $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ince filmleri, spin kaplama tekniği kullanılarak üretmişlerdir. Bunun için, 2M bakır klorid, 1M çinko klorid, 1M kalay klorid ve 2- metoksietanol içerisine 8M tiyoüre ekleyerek sulu çözelti oluşturmuşlardır. Ayrıca, çözelti içerisine az miktar da monoetanolamin damlatmışlardır. Çözelti, 50°C de birkaç dakika karıştırıldıktan sonra, spin kaplama tekniği ile CZTS ince filmi meydana getirmişlerdir. İnce filmlerin; bileşik, yapısal, optik ve elektriksel özelliklerini araştırmışlardır. XRD sonuçları incelendiğinde, (112), (200), (220), (312) ve (112) değerlerinde pikleri, Raman analizinde ise, 333 cm^{-1} değerinde piki elde etmişlerdir. Bu pikler, iyi kalitede bir CZTS ince filmin üretildiğinin sonucunu göstermiştir. Aynı zamanda filmin EDAX analizi de yapılmıştır. Optik özellikleri incelendiğinde ise, soğurma katsayısı yaklaşık olarak 10^4 cm^{-1} ve bant enerji aralığı 1.5 eV olarak bulunmuştur. Bu optik özellikler; spin kaplama metodu ile oluşturulan CZTS filmlerinin, çalışılmış güneş enerji uygulamalarından iyi olduğu sonucunu göstermiştir.

Lin ve arkadaşları (2013), Çinko asetat dihidrat ve kükürt, oleilamin ile 240°C sıcaklıkta karıştırılarak ZnS NPs oluşumu gerçekleştirilmiştir. Cu_3SnS_4 NPs'nin üretimi için bir kapta bakır asetilasetonat, kalay klorür, kükürt ve oleilamin 250°C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Oleilamin, çözücü ve dengeleyici olduğu için kullanılmıştır. İnce filmler spin kaplama metodu ve 5 dakika içinde 200°C de ardışık ısı ile oluşturulmuştur. Lam yüzey üzerinde bulunan molibden üzerine filmler üretilmiştir. Filmler, 540°C de tavlansmıştır. İnce filmlerin yapısal özellikleriyle ilgili XRD ve Raman çalışması yapılmıştır. XRD desenlerinde, CZTS' nin kesterit yapısına uygun, tavllanmış numunelerin Bragg tepe görünümü değerleri (020), (101), (103), ve (202) olarak gözlenmiştir. Molibden kaplı cam yüzeyler üzerine oluşturulan numuneler, 540°C de tavlandıktan sonra, Sn_xS_y karşılık gelen bragg zirveleri bulunamamıştır. Bunun sebebinin, bu tabakanın; H_2S , ZnS ve Cu_3SnS_4 ile reaksiyonu sonucu CZTS'ye dönüştüğü ortaya çıkmıştır. Ayrıca, CZTS piklerine ek olarak, MoS_2 pikide tespit edilmiştir. Farklı yüzeyler üzerinde uygulanan Raman spektroskopisinde güçlü pikler, $337\text{-}338\text{ cm}^{-1}$ değerlerinde bulunmuştur. En zayıf pik değerleride 264-266, 288, 364-375 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Ayrıca, uyarım lazer dalga boyunun CZTS Raman spektrumlarına etkisi incelenmiş, 785nm'lik bir dalga boyuna sahip bir uyarım lazer

kullanıldığında 368cm^{-1} de tepe noktasının, iki tepeye ayrılmış olduğu sonucuna varılmıştır. Optik analiz sonucunda ise, optik bant aralıkları 1.55, 1.50 ve güneş enerjisine dönüşüm için ideal olan 1.48 eV olduğu bulunmuştur.

Shinde ve arkadaşları (2013), 0.1M CuCl, 0.05M ZnCl₂ ve 0.05M SnCl₄ katyon çözeltisi ile 0.2M C₂H₅NS anyon çözeltisi kullanılarak SILAR yöntemi gerçekleştirilmiştir. Üretilen ince filmler, 573K ile 773K arasında değişen farklı sıcaklıklarda 4 saat boyunca tavlannmıştır. Tavlanan filmler, ileri karakterizasyon için kullanılmıştır. 573 K de depolanın ince filmlerin, kesterit yapısında ve nanokristal formda olduğu gözlenmiştir. Buna karşılık, 673K de tavlanan filmlerin ise kesterit yapısının polikristal özellik gösterdiği görülmüştür. Ayrıca, 773K de tavlanan ince filmlerin ikincil fazlar olarak ZnS ve SnS' nin karışımı ve polikristal olduğu bulunmuştur. Bu sıcaklık değerindeki tavlama aralıklarında görülmüş ki en yüksek şiddet pikini (002) değeri vermiştir. Bu değeri birlikte, (112), (101), (110) ve (105) kesterit yapısının karakterizasyonu karşılaştırılmıştır. Optik özellikleri incelendiğinde, bant enerji aralığı 1.5-1.8 eV aralığında bulunmuştur.

Kahraman ve arkadaşları (2014), SILAR metodu ve sol jel metodunu kullanarak, Cu₂ZnSnS₄ ince filmlerini üretmiş ve karşılaştırmalarını yapmışlardır. Bunun için öncelikle, Cu_{2-x}S yapısını önlemek için zayıf Cu şartlarında Cu-Zn-Sn-S bileşiklerini geliştirmişlerdir. Aynı zamanda zayıf bakır niteliği kullanıldığı zaman, kükürtleme sırasında bazı kalayların kaybolduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada, bu nedenle zayıf bakır çözeltileri her iki metot için kullanılmıştır. İlk olarak, SILAR metodu kullanılarak Cu₂SnS₃/ZnS oda sıcaklığında kükürtleme ile elde edilmiştir. Cu₂SnS₃ katyon çözeltisi tabakanın depolanması için, 0.005M CuCl₂ ve 0.01M SnCl₂ çözeltileri oluşturulmuştur. Çözeltinin ph değerini ayarlamak için triethanolamin, Cu₂SnS₃ tabakasının üzerine, ZnS tabakasını oluşturmak için, katyon çözeltisi içeren 0.1M ZnCl₂ ve ZnCl₂ çözeltinin ph değerini ayarlamak için de sulandırılmış sülfirik asit kullanılmıştır. Anyon çözeltisi içinde 0.05M Na₂S. 9H₂O hazırlanmıştır. Cu₂SnS₃ tabakasını oluşturmak için 30 kez, bunun üzerine ZnS tabakasını oluşturmak içinde 40 kez SILAR işlem tekrarlanmıştır. Sol -jel spin kaplama metodu kullanılarak CZTS ince filmi üretmek için ise, 2 meoksietanol içine tiyoüre, kalay klorid, çinko asetat dihidrat ve çözünen bakır asetat monohidrat kullanılmıştır. Metal bileşikleri tamamen eritmek için, 1 saat kadar 45°C de bütün bunlar karıştırılarak, son çözelti oluşturulmuştur. Dietanolamin bir dengeleyici

olduğundan, karıştırılma sırasında yavaşça çözelti içerisine bırakılmıştır. Hazırlanan bu çözelti kullanılarak, 30 saniyede 3000rpm de spin kaplama ile ve sıcak plaka üzerinde 10 dakikada 175°C de solvent kaplamayla birlikte lam üzerinde CZTS ince filmi oluşturmuşlardır. İki şekilde de oluşturulan numuneler, 2 saat de 500°C de tavlansmıştır. SILAR ile tavlansan numunenin film kalınlığı, 1.3µm, sol-jel ile tavlansan numunenin film kalınlığı ise, 1.7µm bulunmuştur. Filmlerin yapısal özellikleri incelenmiştir. Elde edilen XRD pikleri aracılığıyla $2\theta=18.25^\circ$, 28.53° , 32.99° , 47.40° ve 56.21° değerlerinde pikler bulunmuştur. Raman analizi de yapılmış, 331cm^{-1} büyük pik ve 368cm^{-1} de küçük pik elde edilmiştir. Daha önce rapor edilmiş Raman sonuçları ile karşılaştırıldığında uyumlu olduğu gözlenmiştir. Ayrıca filmlerin EDAX analizi ve SEM görüntüleride incelenmiştir. Sol- jel ile üretilen ince filmin taramalı elektron mikroskobundaki resmi, SILAR metodundan daha homojen ve pürüzsüz olduğu görülmüştür. Optik özellikleri incelendiğinde ise, bant aralığının SILAR ile üretilen filmin, 1.45 eV, sol-jel spin ile üretilen filmin ise 1.40 eV olduğu görülmüştür. CZTS bileşiğinin E_g değeri, yarı iletken bant aralığı p-tipi olarak 1.4 ve 1.5 eV arasında değer aldığı daha önce bilinmektedir. Sonuç olarak, her iki metodunda yüksek kalitede CZTS ince filmi üretmek için etkili olduğu görülmüştür.

Subramaniam ve arkadaşları (2014), $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ince filmlerini kimyasal banyo metodu kullanılarak üretilmişlerdir. Analitik reaktif sınıfı (AR) olan 0.20M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 0.10M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 0.15M SnCl_4 ve 0.40M tiyoüre kimyasalları metanol içinde eritilmiştir. Çökeltiyi önlemek için dengeleyici olarak, monoetanolamin kullanılmıştır. Magnetik karıştırıcı kullanılarak, 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak şeffaf çözelti oluşturulmuştur. CZTS ince filmler, ITO yüzeyler üzerinde kimyasal banyo metodu ile sülfürizasyon olmadan depolanmıştır. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ince filmler 623K de 1 saat tavlansmıştır. Daha sonra CdS nano parçacıkları, SILAR metodu ile $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ filminin üzerine üretilmiştir. Oluşturulan CZTS/CdS tabakası vakum içerisinde yavaşça kurutulmuş ve Al tabakası CdS üstünden buharlaştırılmıştır. Filmin XRD sonuçları incelenmiş ve 2θ pozisyonları olan 28.26° , 47.28° değerleri bulunmuştur. Bunlar, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ kesterite yapısının tetragonal tipi (112) ve (220) düzlemlerinden yansımalar olarak tespit edilmiştir. Aynı zaman da bu düzlemlerle beraber (110) ve (220) düzlemleri ZnS bileşiğine karşılık geldiği görülmüştür. Yapılan SEM analizinde,

pürüzsüz ve homojen görüntü elde edilmiştir. Optik bant enerji değeri de 1.5 eV olarak bulunmuştur.

Litaratür çalışmalarında, birçok üretim tekniği kullanılarak CZTS ince filmleri üretilmiştir. Ama bu zamana kadar CZTS ile ilgili toz üretimi gerçekleştirilmemiştir. Yapılan tez çalışmasında ilk defa CZTS toz üretimi gerçekleştirilmiş olup, belirgin sonuçların varlığı gözlenmiştir.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

CZTS toz üretiminde, 0.06M CuCl₂, 0.03M SnCl₂, 0.03M ZnCl₂ ve 0.12M Na₂S bileşikleri kullanılmıştır. Bunun için, öncelikle 5 tane 100ml'lik beher ve bir tane 200ml'lik beher kullanılmıştır. Beherler, sülfürik asit ve saf su ile temizlenmiştir. Her bir bileşiğin, kütle değeri $m = \mu \times V \times M_A$ (1) (μ : molarite, M_A : molekül ağırlığı ve V : hacim) denkleminde bulunmuş ve hassas tartı ile kütle miktarları tartılmıştır. Sulu çözeltileri hazırlamak için beherler içerisindeki, miktarlar şu şekilde belirlenmiştir.

- CuCl₂ bileşiği, 100ml'lik beher içine 20ml'lik saf su
- SnCl₂ bileşiği, 100ml'lik beher içine 40ml'lik saf su
- Na₂S bileşiği, 100ml'lik beher içine 40ml'lik saf su konulmuştur.

Her biri, içerisinde bulunan manyetik karıştırıcı ile birlikte oda sıcaklığında bileşiklerin iyi çözünmesi için karıştırılmıştır. Beherlerdeki saf su miktarlarının bu şekilde belirlenmesinin sebebi ise; CuCl₂ saf su da kolay çözünebilen bir bileşiktir. Ancak, SnCl₂ ve Na₂S bileşikleri saf su da daha zor çözünürler. Bu yüzden farklı miktarları belirlenmiştir. Daha sonra bütün çözeltiler birleştirilmiş ve 100 ml'lik çözelti oluşmuştur. Aynı şekilde;

- ZnCl₂ bileşiği, 100ml'lik beher içine 40ml'lik saf su
- Na₂S bileşiği, 100ml'lik beher içine 60ml'lik saf su konularak karıştırılmıştır.

Daha sonra, CuCl₂, SnCl₂, Na₂S çözeltileri bir beherde (100ml), ZnCl₂ ve Na₂S çözeltileri de başka bir beherde (100ml) birleştirilip iki beherin de oda sıcaklığında bir süre karıştırılmasına devam edilmiştir.

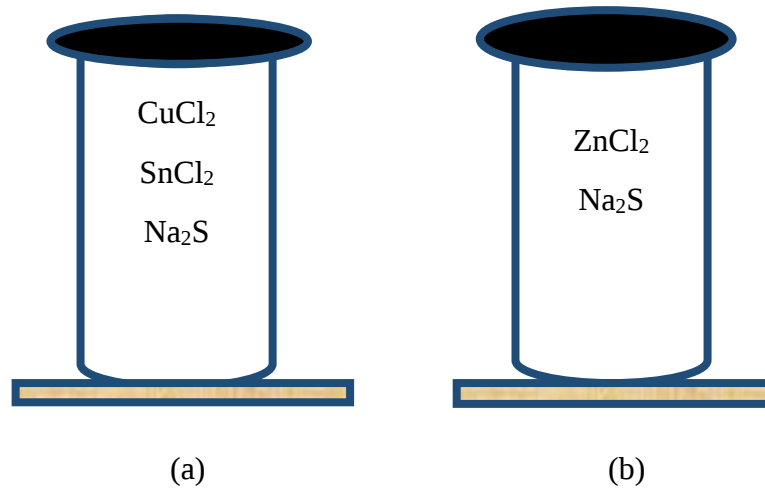
Kimyasal Banyo Yönteminden (CBD) sonra; ultrasonik banyo, santifürj tüpleri ve makinesi, saf su ve etanol kullanılmıştır. CZTS tozları oluştuktan sonra, 500°C de önce 0.5 gr kükürt ve sonra 2.0 gr kükürt ile tavlanmıştır. Ayrıca UV-vis analizi için, üretilen tozlardan bir miktar alınarak, havanda dövülmüştür. İyice, un haline geldikten sonra etanol eklenerek karıştırılmıştır. Temiz lam üzerine, 200ml dökülmüştür. Bu işlem iki kez daha tekrarlandıktan sonra lam oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmıştır.

3.2. Yöntem

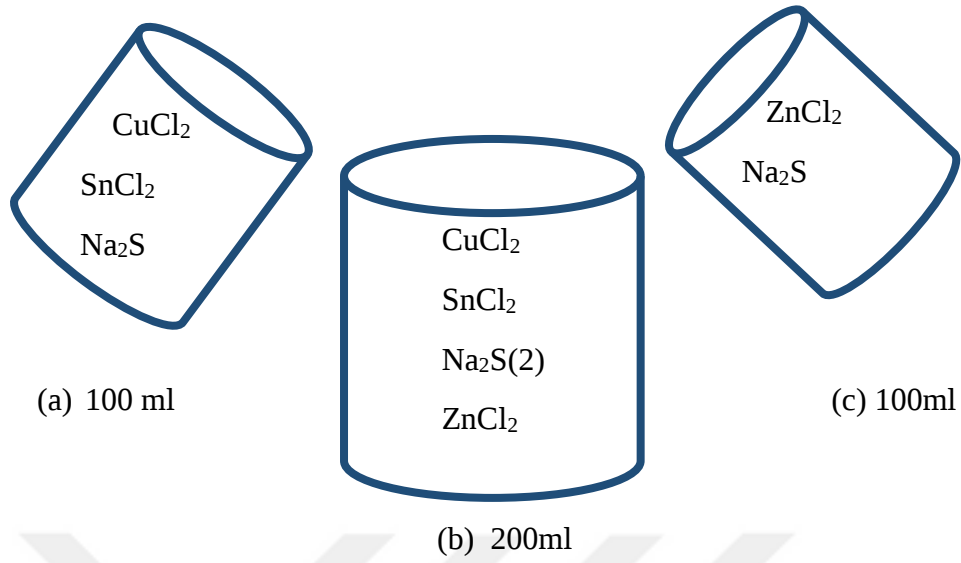
Sunulan tezde Kimyasal Banyo Yöntemi (CBD) ile CZTS tozları üretilmeye çalışılmıştır. Bu yöntem, aslında film üretme yöntemi olarak bilinir. Diğer film hazırlama teknikleri ile kıyaslandığında, karmaşık aletlerin kullanılmaması, basit ve kolayca taşınabilir olması, çok az madde israfı olması, büyük yüzey alanlarının ve karmaşık şekle sahip maddelerin kaplanması gibi avantajlara sahiptir. Biz de bu avantajları dikkate alarak, bu yöntemi CZTS toz üretiminde kullandık. Böylelikle, CZTS tozu ile ilgili ilk çalışmayı yapmış olduk.

3.2.1. Kimyasal Banyo Depolama (CBD) ve CZTS Tozu

Oda sıcaklığında karışımı gerçekleştiren, 1. beherde CuCl_2 , SnCl_2 , Na_2S ve 2.beher de ZnCl_2 , Na_2S sulu çözeltilerinin üzeri, hava alımını az miktarda da olsa önlemek için alüminyum folya ile kapatılmıştır. Daha sonra, sıcak tabaka üzerinde 60, 70, 80ve 90°C sıcaklıklarda 4 saat boyunca tutulmuştur (Şekil 3.1. (a) ve (b)). 4 saatin sonunda 100ml'lik iki beheri tek beherde toplamamız için 200ml'lik beher içine bütün çözeltiler boşaltılmıştır (Şekil 3.2.).



Şekil 3.1. (a) CuCl_2 , SnCl_2 ve Na_2S (b) ZnCl_2 ve Na_2S çözeltilerinin ağzları kapalı bir şekilde, sıcak tabaka üzerinde sırasıyla 60, 70, 80 ve 90 °C sıcaklıklarda 4 saat bekletildiği hali



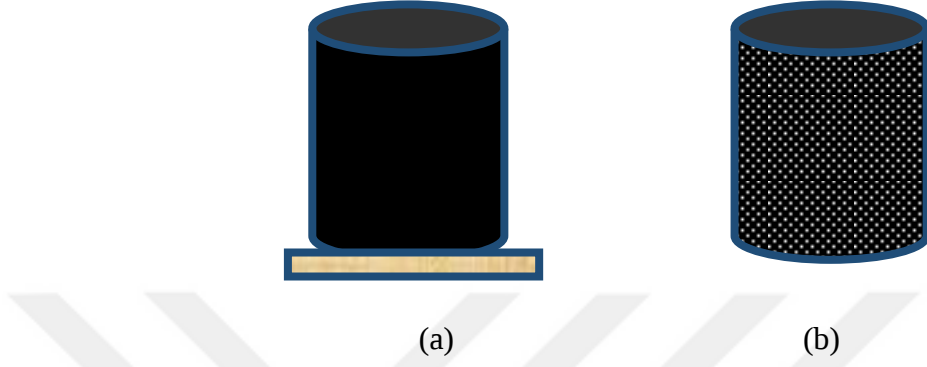
Şekil 3.2.(a) ve (c) 100 ml' lik beherler içerisinde birbirine karışmış ve uygun sıcaklıklarda üzerleri kapalı şekilde bekletilmiş sulu çözeltileri ve (b) 200 ml'lik beher içerisinde boşaltılmış bütün sulu çözeltileri

Bütün sulu çözeltilerin bulunduğu 200ml'lik beher, 1 saat boyunca ultrasonik banyo içerisinde kalmıştır. Buradan, beher içerisindeki çözelti santifürüj tüplerinin içerisine boşaltılmış ve santifürüj makinesi ile saf su ile kimyasal bileşiklerin ayrışımı yapılmıştır (Şekil 3.3.). Bu ayrışımından sonra, saf suyu boşaltıp içerisine yeniden saf su katılmış ve bütün tüpler çalkalanmıştır. Bu işleminden sonra, bütün tüpler santifürüj makinesinden tekrar geçmiştir. Tekrar birbirinden ayrılan saf su ve çözeltiden, saf su tekrar boşaltılarak etanol eklenmiştir. Tekrar bütün tüpler çalkalanmıştır. Santifürüjden bir kez daha geçtikten sonra, dökülen etanol yerine yeniden etanol konulup bütün tüpler bir beher içerisine boşaltılmıştır.



Şekil 3.3. Santifürüj makinesi

Etanolün buharlaşma sıcaklığı 80 °C olduğu için, 1 gün boyunca üzeri açık bir şekilde beher 80°C de bekletilmiştir. Böylelikle, etanol ortadan kaybolmuş ve $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozları meydana gelmiştir.



Şekil 3.4. (a) 80°C de buharlaştırma ve (b) Buharlaştırılmadan sonra oluşan $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozları

Üretilen tozlar, 500 °C de boru tipi RS modeli fırında önce, 0.5 gr, sonra 2.0 gr kükürt ile tavlantısıdır (Şekil 3.5.).



Şekil 3.5. RS modeli fırın

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ tozlarının XRD, Raman, EDAX, SEM ve UV-vis analizleri yapılmıştır. Bunlardan kısaca bahsederek;

XRD (X-ışını kırınım yöntemi) analizi, her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. X-ışını kırınım metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerin yapılmasına olanak sağlar. Atomik düzeyde bilgiyi edinmek için kullanılan analiz olup numunenin yapısı hakkında bilgi veren güçlü bir yöntemdir.

Raman analizi, güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanan ve numunenin yapısı ile ilgili fonksiyonel gruplar hakkında bilgi veren bir analizdir. Aynı zamanda, moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bir Raman pikinin şiddetini etkileyen faktörler; molekülün polarize olabilme özelliği, kaynağın şiddeti ve aktif grubun konsantrasyonudur.

EDAX analizi, elektron demeti numuneye çarptığında içerdiği elementlerden karakteristik X ışınları (elektron ile uyarma) ortaya çıkarır. EDAX (Energy Dispersive X-rays) spektrometresi ile kimyasal analiz yaygın olarak yapılır. Burada, asıl olan iki sorunun cevabı aranır.

- Numunenin, bölgelerinde ne tür elementler mevcut?
- Bir elementin miktarı bölgeden bölgeye nasıl değişiyor?

Böylelikle numunedeki kalıntılar, partiküller tanımlanabilir, konsantrasyon değişimleri tespit edilebilir.

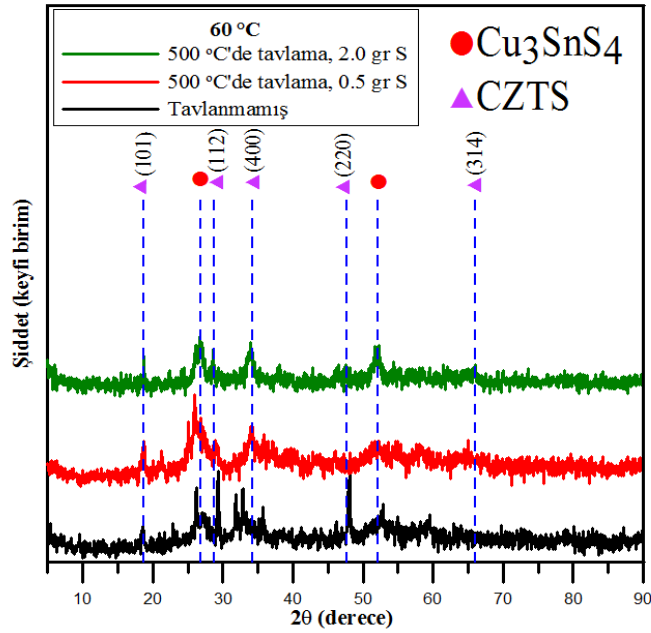
SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması esasına dayanır. SEM ile alınan ölçümler, klasik yöntemler ile karşılaştırıldığında doğruluk oranları yüksek bulunmuştur. SEM metalik malzemelerin mikro yapılarının incelenmesinde kullanılan çok amaçlı bir cihazdır. Optik mikroskopla kıyaslandığı zaman, cihazın kalitesine bağlı olarak, ayırma gücü 3-10nm mertebesinde olur. Uygun fiyatı, kullanım kolaylığı ve geniş bir aralıkta bilgiyi vermesinden dolayı SEM, malzeme incelemeleri için kullanılan optik mikroskoba göre tercih edilir hale gelmiştir.

UV-visible (Ultraviyole), malzemelerin soğurma özeliğinden bant aralıklarının hesabında ve aynı zamanda geçirgenliğin tayininde kullanılır.

4.1. X Işını Kırınımı (XRD) Analizi

CZTS'nin ana iki tane yapısı vardır. Bunlar; stannit tipi ve kesterit tipidir. Bu iki yapı 'Cu' ve 'Zn' atomlarının farklı düzenlemeleri dışında benzerdir. Ancak, CZTS malzemesi genellikle kesterit yapısı olarak görünür (Schorr, 2007). Çünkü, bu yapı stannit yapısına kıyasla termodinamik olarak daha istikrarlıdır (Maeda ve ark., 2009).

Burada 60, 70, 80 ve 90 °C sıcaklıklar da üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlar ile bu tozların 500 °C de 0.5 ve 2.0 gr kükürt konsantrasyonunda tavllanmış hallerinin XRD analizi yapılmıştır. Bu sonuçlar literatürdeki değerlerle karşılaştırılmıştır.



Şekil4.1. 60 °C sıcaklıkta üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının tavsız ve 500 °C de tavllanmış hallerinin XRD grafiği

Şekil 4.1.' de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının tavsız hallerinin XRD grafiği incelendiğinde, 18.6°, 29.3° ve 48.1° de ki piklerde $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) gözlenmiştir. Literatür de bu değerler, 18.205°, 28.530° ve 47.331° de Schafer ve Nitsche (1974)

tarafından tek kristal yapısı olarak bulunmuştur. Bunların sırasıyla da CZTS kesterit yapısının (101), (112) ve (220) düzlemine ait olduğu bilinmektedir. 33.02° de (400) düzleminde yer alan CZTS piki grafik de 32.85° olarak bulunmuştur (Fernandes ve ark., 2011). Ayrıca, 27.5° de de ortorombik yapıda Cu_3SnS_4 bileşiği gözlenmiştir. Bu değer literatürde 27.318° olarak bulunmuştur (Fernandes ve ark., 2010).

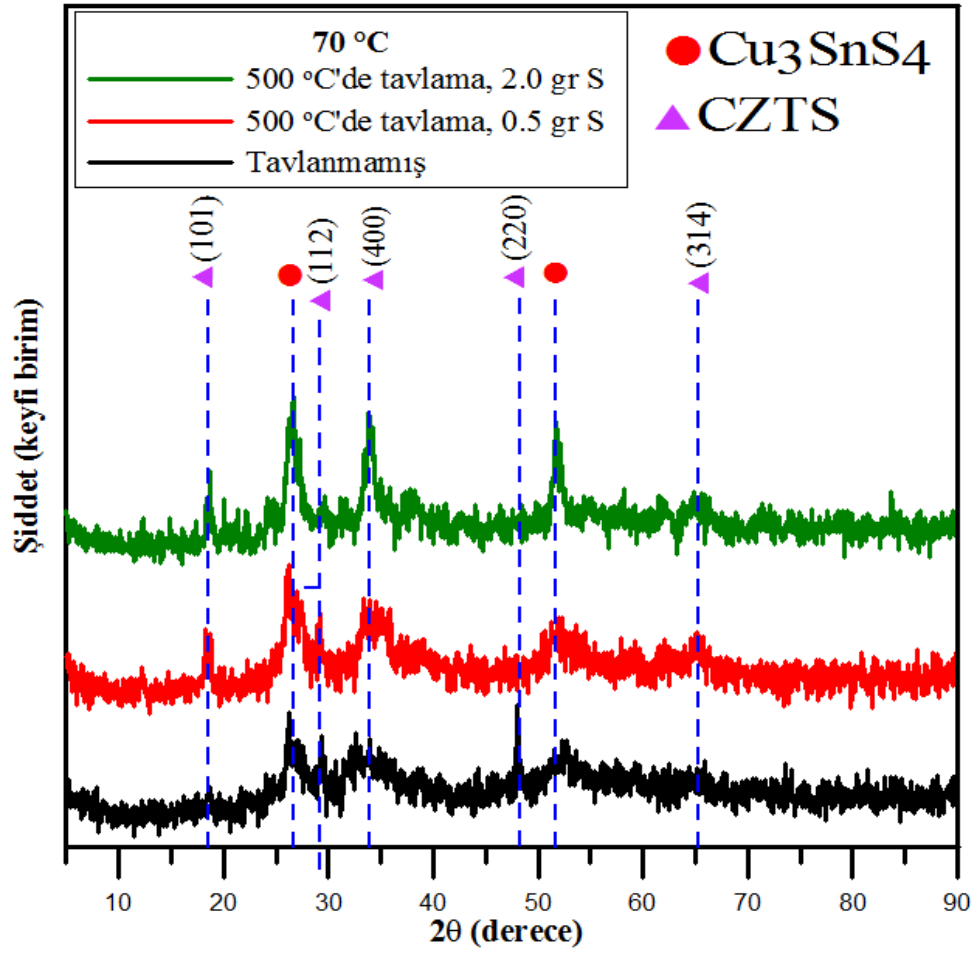
0.5 gr kükürt ile 500°C de tavalanan tozların XRD analizi incelendiğinde de (Şekil 4.1.), 18.75° , 28.95° ve 64.95° de CZTS pikleri gözlenmiştir. Bunlar da Schafer ve Nitsche (1974) tarafından bulunan sırasıyla, (101), (112) ve (314) düzlemlerine aittir. 33.02° de (400) düzleminde gözlenen CZTS' nin buradaki değeri kaymalardan dolayı 34.2 olarak elde edilmiştir (Fernandes ve ark., 2011).

2.0 gr kükürt ile 500°C de tavlanan tozların XRD analizinde ise (Şekil 4.1.), 18.7° , 28.6° , 47.55° ve 66.1° de CZTS gözlenmiştir. Bunlarda yine Schafer ve Nitsche (1974) tarafından bulunan sırasıyla, (101), (112), (220) ve (314) düzlemine aittir. 33.02° de bulunan (400) düzlemindeki değer burada 34.86° de elde edilmiştir (Fernandes ve ark., 2011). Aynı şekilde, 51.847° de ortorombik Cu_3SnS_4 yapısı vardır (Fernandes ve ark., 2010). Bu değer, burada kaymadan dolayı 51.75° de bulunmuştur.

60°C de sıcaklıkta üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının XRD analizi incelendiğinde, 500°C de 0.5 gr kükürt tavlamasında CZTS piklerinin biraz daha şiddetli olduğu söylenebilir. Ayrıca, hem 0.5 gr hem de 2.0 gr tavlamalarda sırasıyla 64.95° ve 66.1° de CZTS pikleri yer almaktadır. Bu derecelerden en iyi görünüme sahip pikin 0.5 gr tavlama olduğu görülmektedir. Sadece bu pik değeri için değil bütün grafik de 0.5 gr tavlamanın iyi sonuç verdiği görülmüştür.

Şekil 4.2.' de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tavsız hallerinin XRD grafiği incelendiğinde, 18.7° , 29.3° , 48° ve 65.9° de CZTS pikleri gözlenmiştir. Bunlar daha önce belirtildiği gibi sırasıyla; (101), (112), (220) ve (314) düzlemlerine aittir. 33.9° (400) pik değerinde de CZTS yer almaktadır (Fernandes ve ark., 2011). Ayrıca 27.15° ve 52.7° de ortorombik yapıda Cu_3SnS_4 gözlenmiştir (Fernandes ve ark., 2010).

0.5 gr kükürt ile 500°C de tavlanan tozların XRD analizinde (Şekil 4.2.), 18.65° (101), 29.2° (112), ve 65.1° (314) de CZTS pikleri bulunmuştur. Ayrıca; 33.4° (400) de de CZTS piki vardır (Fernandes ve ark., 2011). 26.2° ve 52.2° de ortorombik yapıda Cu_3SnS_4 gözlenmiştir (Fernandes ve ark., 2010).



Şekil 4.2. 70 °C sıcaklıkta üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının tavsız ve 500 °C de tavllanmış hallerinin XRD grafiği

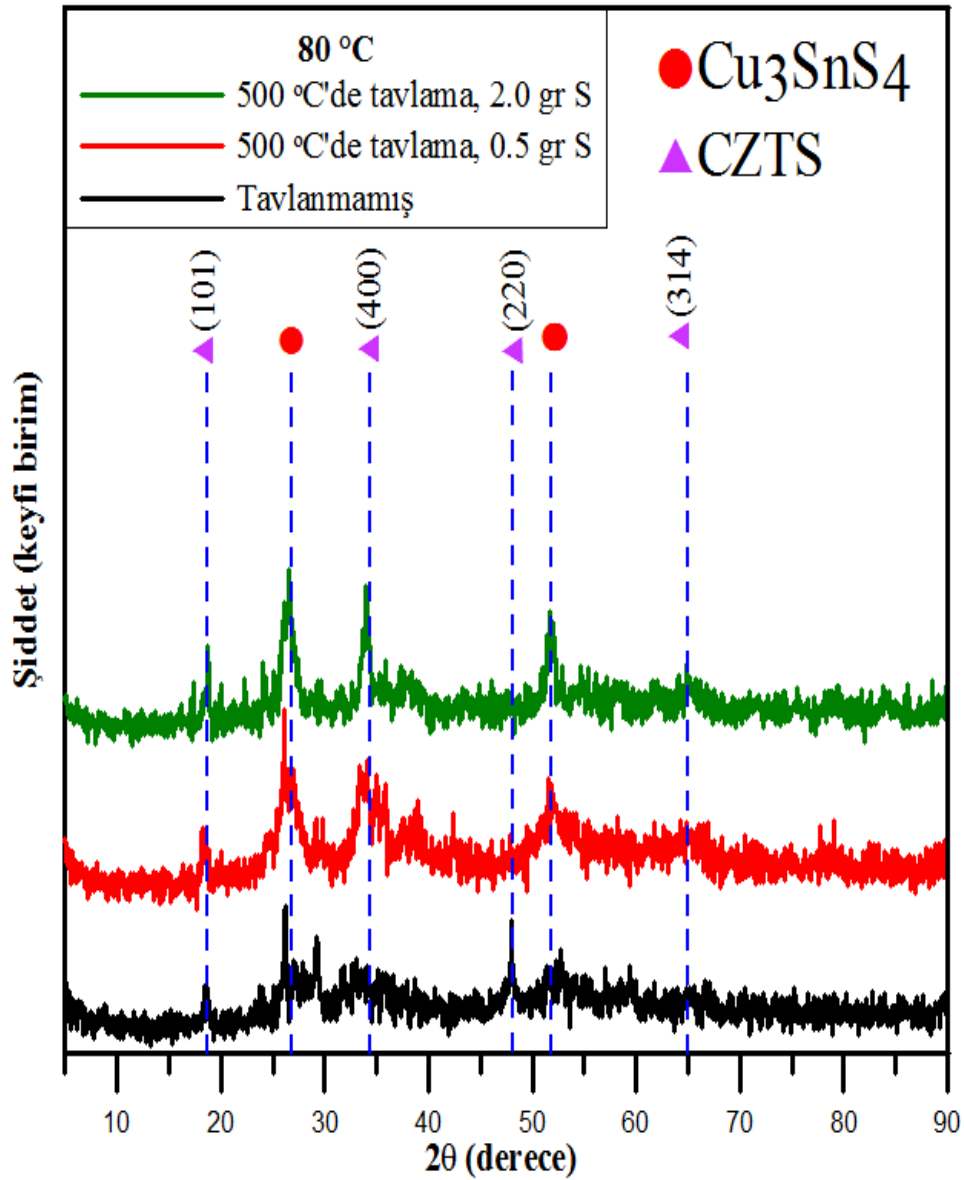
2.0 gr kükürt ile 500 °C de tavlanan tozların XRD analizinde ise (Şekil 4.2.), 18.7° (101), 29.7° (112), 64.9° (314) de CZTS pikleri yer almaktadır. Ayrıca 33.85° (400)(Fernandes ve ark., 2011) de de CZTS pikleri vardır. 26.65° ve 51.65° de ortorombik yapıda Cu_3SnS_4 gözlenmiştir (Fernandes ve ark., 2010).

Şekil 4.3.' de tozların tavsız XRD analizleri incelendiğinde, 18.65° (101), 29.2° (112) ve 48° (220) değerlerinde CZTS pikleri gözlenmiştir. 34.05° (400) de de CZTS piki yer almaktadır (Fernandes ve ark., 2011). Ayrıca, 27.2° ve 52.75° de ortorombik yapıda Cu_3SnS_4 bileşiği gözlenmiştir (Fernandes ve ark., 2010).

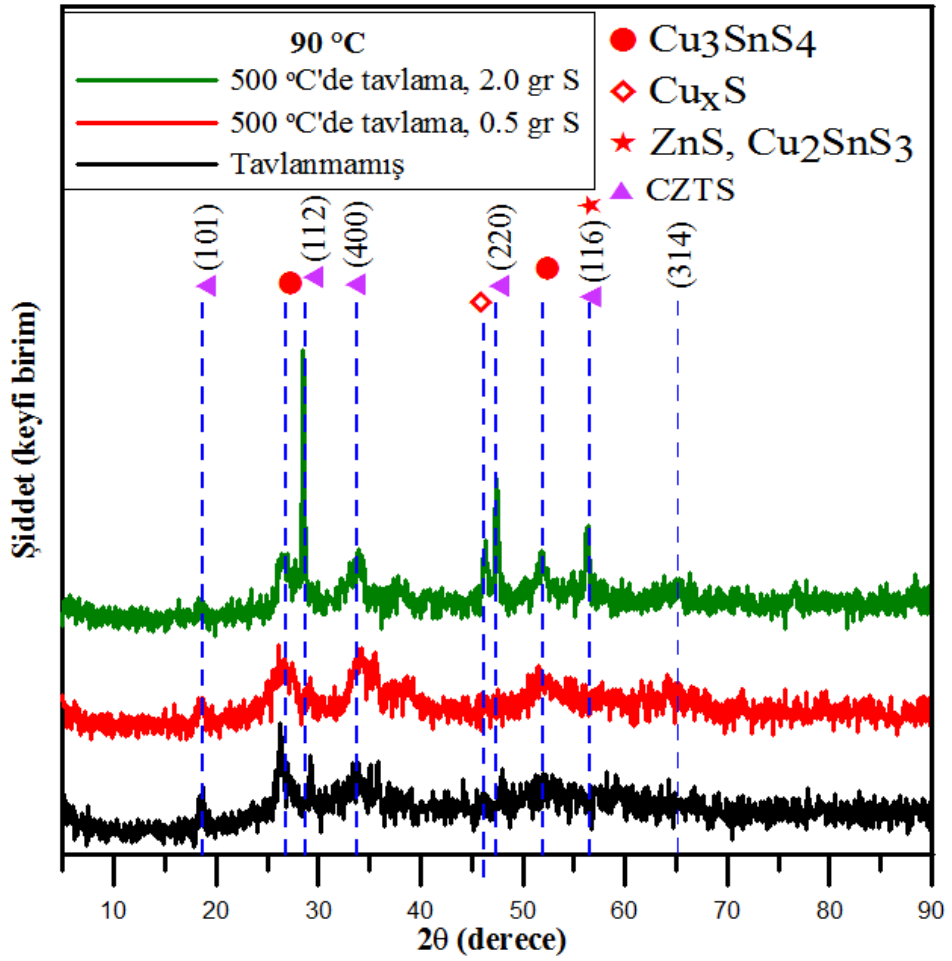
0.5 gr kükürt ile 500 °C de tavlanan tozların XRD analizinde (Şekil 4.3.), 18.3° (101) ve 64.85° (314) de CZTS pikleri bulunmuştur. 34.05° (400) de de CZTS piki

vardır (Fernandes ve ark., 2011). 51.57° de ise ortorombik yapıda Cu_3SnS_4 bileşiği gözlenmiştir (Fernandes ve ark., 2010).

2.0 gr kükürt ile 500 °C de tavlanan tozların XRD analizinde ise (Şekil 4.3.), 18.75° (101) ve 64.85° (314) CZTS pikleri gözlenmiştir. 34° (400) de CZTS piki vardır (Fernandes ve ark., 2011). 26.6° de ise ortorombik yapıda Cu_3SnS_4 gözlenmiştir (Fernandes ve ark., 2010).



Şekil 4.3. 80 °C sıcaklıkta üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının tavsız ve 500 °C de tavllanmış hallerinin XRD grafiği



Şekil 4.4. 90 °C sıcaklıkta üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının tavsız ve 500 °C de tavllanmış hallerinin XRD grafiği

Şekil 4.4.' de tavsız tozların XRD analizine baktığımızda, 18.75° (101), 29.25° (112), 33.4° (400) ve 47.95° (220) değerlerindeki piklerde CZTS yer almaktadır. 26.25° ve 52° de ortorombik yapıda Cu_3SnS_4 bileşiği gözlenmiştir (Fernandes ve ark., 2010).

0.5 gr kükürt ile 500 °C de tavlanan tozların XRD analizinde (Şekil 4.4.), 18.75° (101), 29.25° (112) ve 64.1° (314) de CZTS pikleri bulunmuştur. 34.3° (400) de de CZTS piki vardır (Fernandes ve ark., 2011). 26.75° ve 51.5° de ortorombik yapıda Cu_3SnS_4 gözlenmiştir (Fernandes ve ark., 2010).

2.0 gr kükürt ile 500 °C de tavlanan tozların XRD analizlerine bakıldığında (Şekil 4.4.), 18.25° (101), 28.5° (112) ve 65.6° (314) de CZTS piklerinin olduğu bilinmektedir. 33.95° (400) ve 56.35° (116) pik değerleri de CZTS bileşiğine aittir (Fernandes ve ark., 2011). 27° ve 51.91° de ortorombik yapıda ise Cu_3SnS_4 bileşiği bulunur (Fernandes ve

ark., 2010). Ayrıca, 46.3° değerinin Cu_xS , 56.35° değerinin de CZTS pikinin yanı sıra kübik ZnS ve tetragonal ya da kübik Cu_2SnS_3 olduğunu daha önceki çalışmalar bize göstermiştir (Fernandes ve ark., 2011).

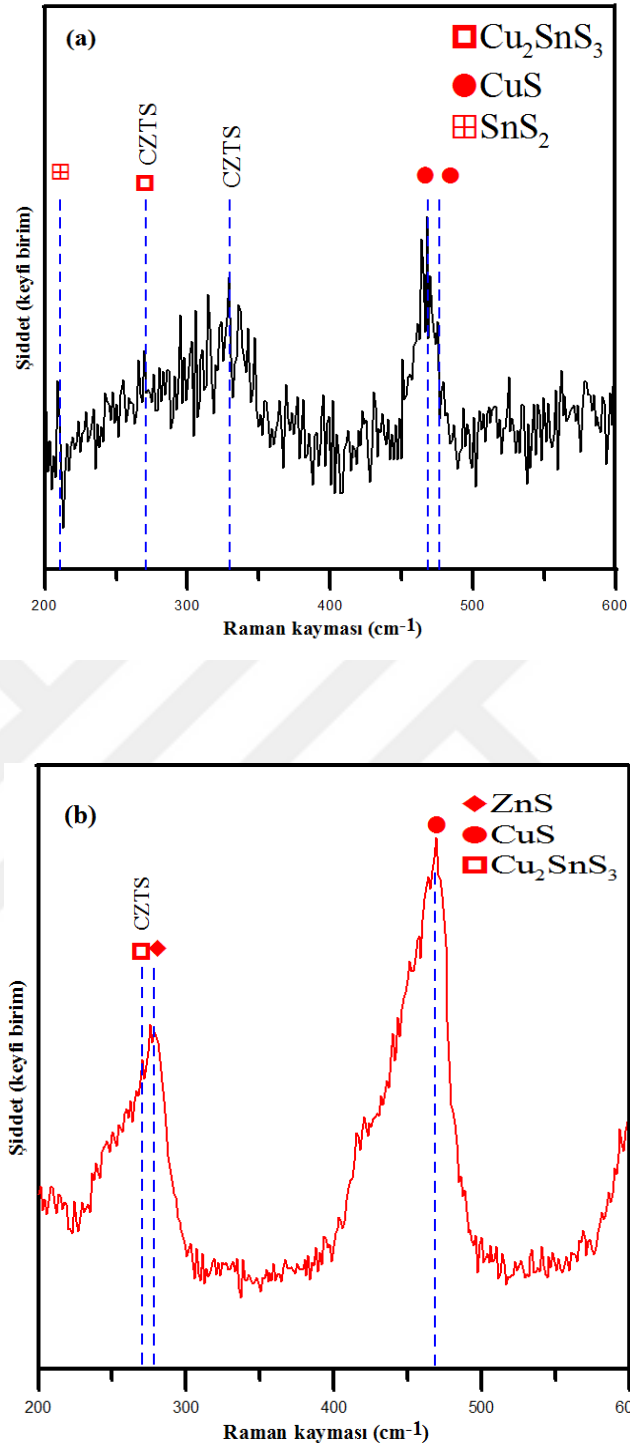
Sıcaklık artışı ile üretilen CZTS tozlarının XRD analizinde, XRD zirveleri daha yoğun hale gelmektedir. (101), (112), (400), (220), (314) ve (116) düzlem dataları, genel olarak bütün sıcaklık ve tavlama değerinde gözlenmiştir. Bu düzlemlerin şiddetlerinin tavlama ile artması beklenen bir durumdur. Tavlama kristallenme kalitesini artırır. Bu da piklerin daha keskin olmasını sağlar. Fakat, dikkat edilirse piklerin konumlarında hafif kaymalar olmuştur. Bunun sebebi, yapıdaki zorlanma, kusurlar, uyumsuzluklar, kirlilikler vb. olarak bilinmektedir.

Şekil 4.4. de üretilen CZTS tozlarının analizinde, ZnS, ve Cu_2SnS_3 ikili ya da üçlü bileşiklerin CZTS bileşiğine benzer kırınım desenleri vardır. Bu yüzden, XRD analizinden daha kesin sonuçlar elde edebileceğimiz bir analiz olan Raman analizi yapılmıştır.

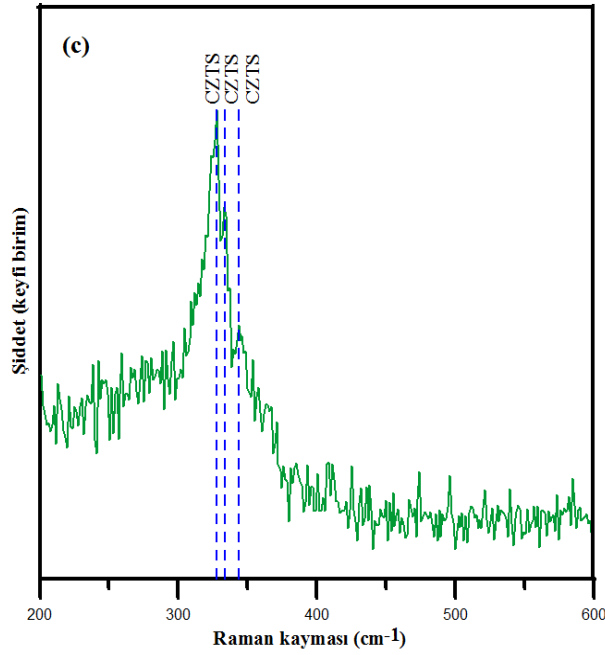
4.2. Raman Analizi

XRD analizinde, pik değerinin sadece CZTS bileşiğine ait olmadığını, ikili ve üçlü bileşiklerini de içerebildiğini gözlemledik. Bu analizi de, bu yapılar ve genel yapı ile ilgili net bir durum elde etmek için kullandık. Bunun için; 60, 70, 80 ve 90 °C sıcaklıklar da üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlar ile bu tozların 500 °C de 0.5 ve 2.0 gr kükürt konsantrasyonunda tavllanmış hallerinin Raman analizi yapılmıştır.

Aşağıda ayrı ayrı çizilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının ve tavllanmış hallerinin Raman grafikleri yer almaktadır. Piklerin şiddeti ve altında kalan alan bize yapı hakkında detaylı bilgi vermektedir. Örneğin artan şiddet kristallenme kalitesi hakkında ipuçları verir. Grafiklere bakıldığında şiddeti az olan piklerin, tavlamalarla daha da netleştiği elde edilen sonuçlardan gözlemlenmiştir.



Şekil 4.5. 60 °C de üretilen Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) (a) tavsız tozların ve (b) 500 °C de 0.5 gr kükürt ile tavlanan tozların Raman analizi



Şekil 4.5. (Devam) 60 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (c) 500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavlanan tozların Raman analizi

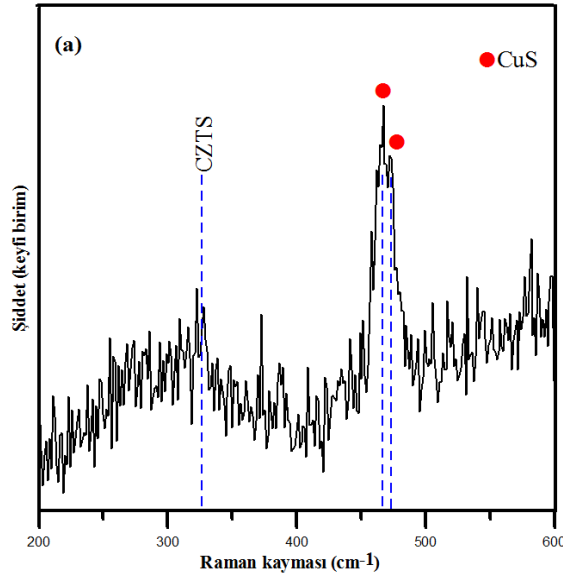
Şekil 4.5.(a)' da, 60 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozunun tavsız halinin Raman analizi incelendiğinde, düşük şiddette 208.878 cm^{-1} hekzagonal SnS_2 piki yer almaktadır (Price ve ark., 1999). Aynı zamanda, 269.902 ve 329.066 cm^{-1} de CZTS pikleri gözlenmektedir (He ve ark., 2013; Dimitrievska ve ark., 2014). Ayrıca, 269.902 cm^{-1} 'deki pik hem CZTS hem de kübik Cu_2SnS_3 bileşiğinin olabilir. Fakat; kübik Cu_2SnS_3 bileşiğine, bu değer daha yakındır. Çünkü; bu pik literatürde 267 cm^{-1} değerinde bulunmaktadır (Fernandes ve ark., 2010). Çeşitli kaymaları hesaba kattığımız zaman bu pikin iki durumu da içerebileceğini söyleyebiliriz. 467.687 ve 475.376 cm^{-1} de gözüken pikler hekzagonal CuS olarak bilinir. Hekzagonal CuS pik değeri literatürde 475 cm^{-1} 'de yer alır (Munce ve ark., 2007). Fakat; yine bazı kaymaları hesaba katarsak 467.687 cm^{-1} 'deki pik değerini de hekzagonal CuS olarak ele alabiliriz.

500 °C de 0.5 gr kükürt ile tavlanan $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozunun Raman analizinde (Şekil 4.5.(b)); 266.529 cm^{-1} değerindeki pik, CZTS ve kübik Cu_2SnS_3 bileşiğine ait olabilir (Fernandes ve ark., 2010; Dimitrievska ve ark., 2014). 274.431 cm^{-1} pik de kübik ZnS'dir (Nilsen, 1969). 466.722 cm^{-1} değerindeki pik ise hekzagonal

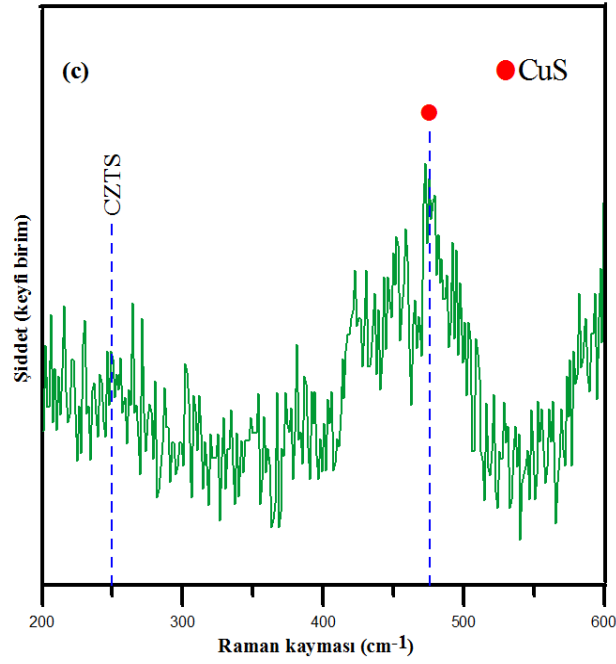
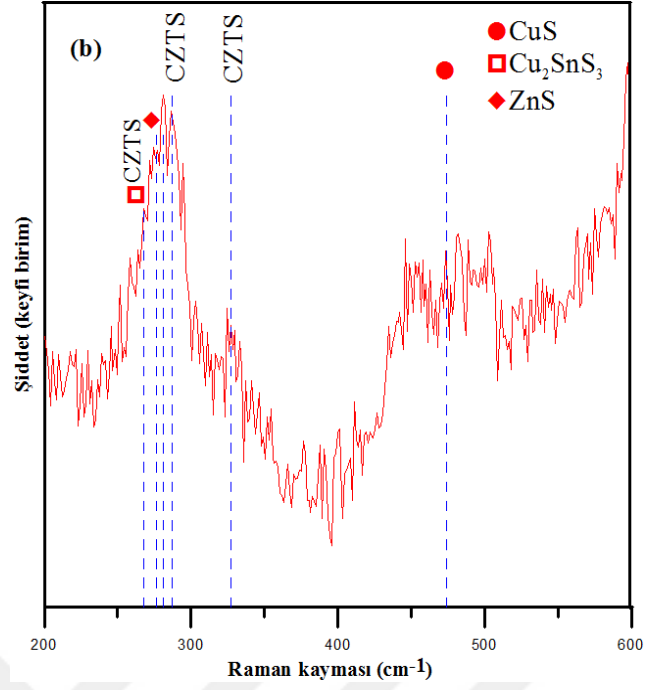
CuS bileşiğinin (Munce ve ark., 2007). Tavlanmış tozun analizinde bu pik değerinin daha şiddetli olduğu da görülmektedir.

500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavlanan $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozunun Raman analizinde ise (Şekil 4.5. (c)); 327.757, 334.300 ve 343.450 cm^{-1} değerinde CZTS pikleri gözlenmiştir (Altosaar ve ark., 2008; Fernandes ve ark., 2009; He ve ark., 2013; Lin ve ark., 2014).

Sonuç olarak; Şekil 4.5.(a) analizinde 269.902 cm^{-1} ' de gözükten CZTS piki ile Şekil 4.5.(b) analizinde gözükten 266.529 cm^{-1} ' de ki pik aynıdır. 269.902 ve 266.529 cm^{-1} ' de CZTS ile birlikte kübik Cu_2SnS_3 bileşiği bulunmaktadır. Şekil 4.5.(b)' de kükürt ile tavlama olayı gerçekleştiğinden bu pik de yer alan CZTS ve kübik Cu_2SnS_3 bileşiklerinin şiddetleri, Şekil 4.5.(a)'da ki pikden daha fazladır. Yani; Şekil 4.5. (b)' deki analizde bu pik şiddetini arttırmıştır. Aynı şekilde Şekil 4.5.(a)' da bulunan 329.066 cm^{-1} değerindeki pik ile Şekil 4.5.(c)' de bulunan 327.757 cm^{-1} değerindeki pik aynıdır. Şekil 4.5.(c)'deki analizde bu pik şiddetini arttırmıştır. Ayrıca, Şekil 4.5. (a) ve Şekil 4.5.(b)' deki analizde görünen hekzagonal CuS piki, Şekil 4.5. (c) analizinde kaybolduğu görülmüştür. Aynı zamanda dikkat edilirse, Şekil 4.5. (a) analizinde ortaya çıkan SnS_2 bileşiği, sıcaklık artışıyla birlikte kaybolmuştur.



Şekil 4.6.70 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (a) tavsız tozların Raman analizi



Şekil 4.6. (Devam) 70 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (b) 500 °C de 0.5 gr kükürt ve (c) 500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavlanan tozların Raman analizi

Şekil 4.6.(a)'da, 70 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozunun tavsız Raman analizi incelendiğinde; 327.818 cm^{-1} de görülen pikin CZTS olduğu görülmektedir (He

ve ark., 2013). 467.058 ve 473. 493 cm^{-1} 'de ki pik değeri de hekzagonal CuS bileşiğininidir (Munce ve ark., 2007).

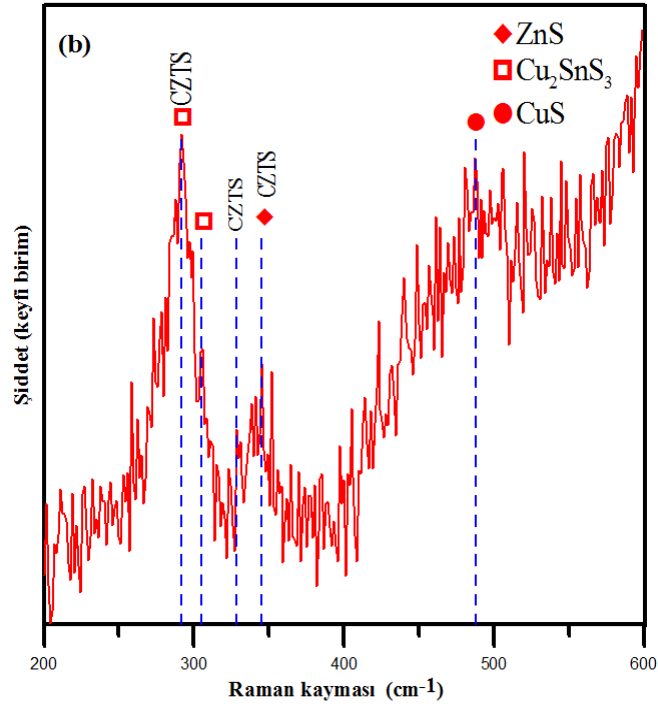
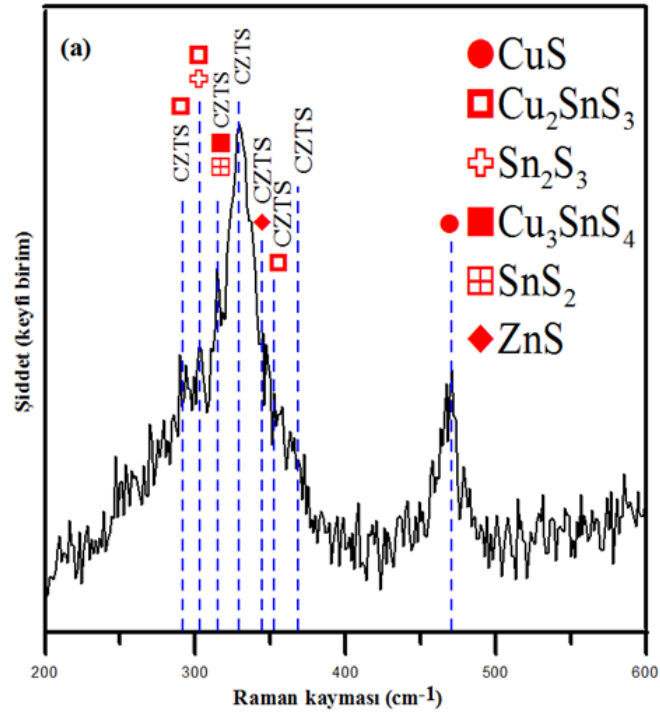
500 ° C de 0.5 gr kükürt ile tavlanan $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozunun Raman analizinde (Şekil 4.6.(b)); 267.847 cm^{-1} piki hem CZTS hem de kübik Cu_2SnS_3 bileşiğine ait olabilir (Fernandes ve ark., 2010). 274.431 cm^{-1} pikinde kübik ZnS görünmektedir. (Nilsen, 1969). 281.009, 286.267 ve 326. 894 cm^{-1} pik değerlerindedir CZTS pikleri yer almaktadır (Altosaar ve ark., 2008; Fernandes ve ark., 2009; He ve ark., 2013). Tavsız tozun analizinde görülen CZTS pik değeri tavllanmış tozun analizinde de görülmektedir. Fakat burada ek olarak; 281.009 ve 286.267 cm^{-1} değerinde CZTS pikine rastlanmıştır. Tavlı durumdaki analizde CZTS pikleri daha belirgin şiddette ortaya çıkmıştır. 473.132 cm^{-1} 'de gözüken pik ise yine hekzagonal CuS bileşiğine aittir (Munce ve ark., 2007).

500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavlanan $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozunun Raman analizinde ise (Şekil 4.6.(c)), 250.064 cm^{-1} değerinde CZTS piki ve 472.814 cm^{-1} değerinde de hekzagonal CuS yer almaktadır (Munce ve ark., 2007; Lin ve ark., 2014).

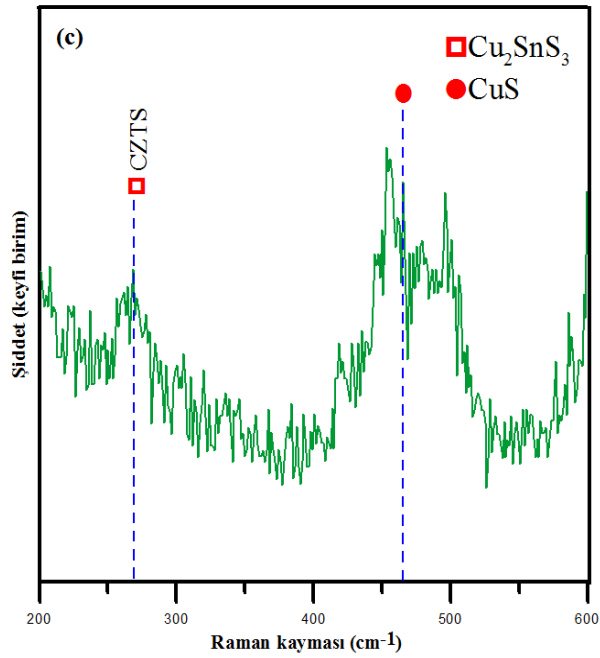
Burada, tavsız tozların Raman analizinde; Şekil 4.6.(a)' da, 327.818 cm^{-1} ' de görünen CZTS piki ile 0.5 gr kükürt ile tavlı tozların Raman analizindeki Şekil 4.6.(b)' de ki 326.894 cm^{-1} piki aynıdır. Sadece Şekil 4.6.(a)' da bulunan pik Şekil 4.6.(b)' de şiddetini arttırmış durumda bulunmaktadır.

70 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının Raman analizinde Şekil 4.6. (b)' de oluşan piklerin diğer grafiklere oranla daha belirgin ve şiddetli olduğu görülmüştür. Özellikle CZTS piklerinin daha şiddetli olduğu fark edilmiştir. Bu durumda 500 °C de 0.5 gr kükürt ile tavlamanın CZTS pikleri için daha verimli olduğu söylenebilir.

Şekil 4.7. (a)' da, 80 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozunun tavsız Raman analizi incelendiğinde; 289.570, 314.654, 329.132, 347.515 ve 357.995 cm^{-1} ve 372.382 cm^{-1} değerlerinde CZTS pikleri yer almaktadır (Altosaar ve ark., 2008; Fernandes ve ark., 2009; Khare ve ark., 2012; He ve ark., 2013; Dimitrievska ve ark., 2014). Ayrıca, 347.515 ve 357.995 cm^{-1} pik değerleri CZTS ile birlikte, sırasıyla kübik ZnS ve kübik Cu_2SnS_3 bileşiklerine ait olabilir (Nilsen, 1969; Fernandes ve ark., 2010). 289.570 cm^{-1} değerindeki pik, CZTS ile birlikte tetragonal yapıdaki Cu_2SnS_3 bileşiğinin olabilir (Fernandes ve ark., 2011). 314.654 cm^{-1} 'deki pike de sadece CZTS diyemeyebiliriz.



Şekil 4.7. 80 °C de üretilen Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) (a) tavsız tozların ve (b) 500 °C de 0.5 gr kükürt ile tavlanan tozların Raman analizi



Şekil 4.7. (Devam) 80 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (c) 500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavlanan tozların Raman analizi

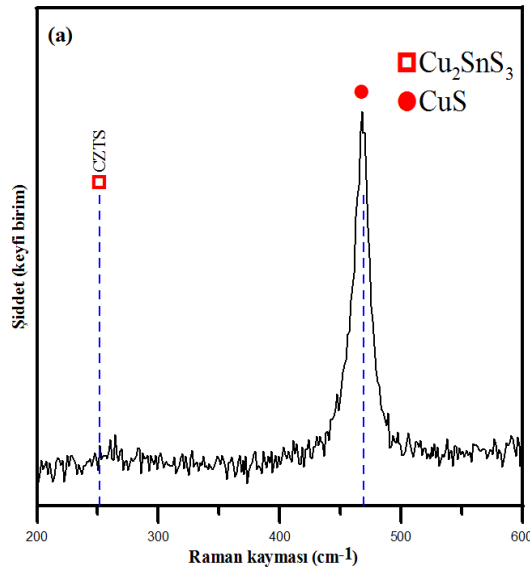
Fernandes ve ark. (2010a), ortorombik yapıdaki Cu_3SnS_4 bileşiğinin pik değerini 318 cm^{-1} ' de bulmuşlardır. Fernandes ve ark. (2010b), yine ortorombik yapıdaki Cu_3SnS_4 bileşiğinin aynı pik değerini elde etmişlerdir. Bu yüzden, 314.654 cm^{-1} ' de ki pik bu fazın bileşiği de olabilir. Aynı zamanda bu pik değeri hekzagonal SnS_2 bileşiklerine de ait olabilir (Price ve ark.,1999). 304.103 cm^{-1} ' de bulunan pik; kübik yapıdaki Cu_2SnS_3 ve Sn_2S_3 bileşiklerinin değerleridir (Price ve ark., 1999; Fernandes ve ark., 2010). Sadece tek birinin pikiymiş gibi ele alamayız. Bazı kaymalardan dolayı iki bileşiğe de ait olabileceğini söyleyebiliriz. 470.921 cm^{-1} değerindeki pik de hekzagonal yapıdaki CuS bileşiğine aittir (Munce ve ark., 2007).

500 °C de 0.5 gr kükürt ile tavlanan $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozunun Raman analizinde(Şekil 4.7.(b)); 290.208 , 329.507 ve 345.169 cm^{-1} değerlerinde CZTS pikleri gözlenmiştir. (Altosaar ve ark., 2008; Fernnades ve ark., 2009; He ve ark., 2013). Ayrıca, 290.208 cm^{-1} 'de görünen pik tetragonal olan Cu_2SnS_3 bileşiğine ve 345.169 cm^{-1} 'deki pik ise kübik ZnS bileşiğine ait olabilir (Fernandes ve ark., 2011). Literatürde 352 cm^{-1} ' de güçlü ZnS piki olduğu görülmektedir (Nilsen, 1969). 300.708 cm^{-1} ' de gözükten pik ise kübik Cu_2SnS_3 bileşiğinin olduğunu söyleyebiliriz (Fernandes ve ark.,

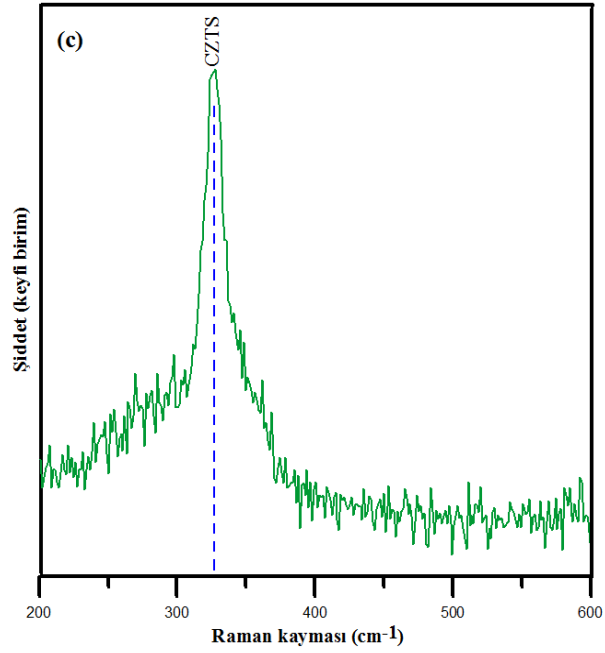
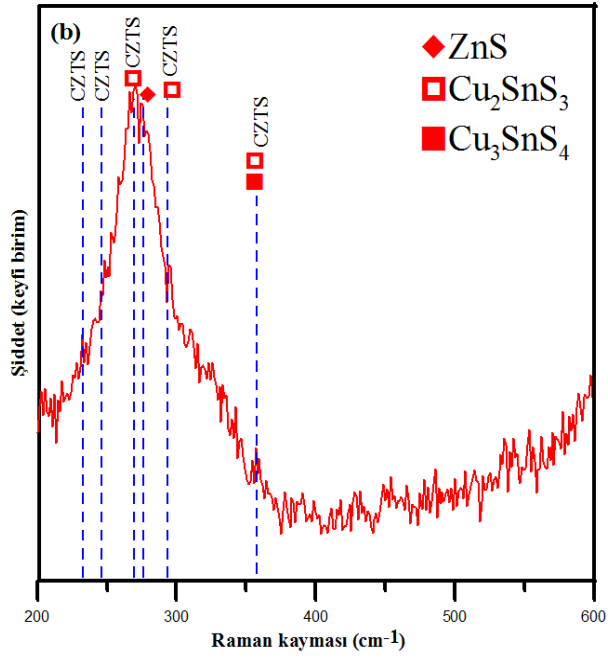
2010). 482.097 cm^{-1} de bulunan pik ise hekzagonal yapıdaki CuS bileşiğidir (Munce ve ark., 2007).

500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavlanan $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozunun Raman analizinde ise (Şekil 4.7.(c)); 268.581 cm^{-1} dekipikin hem CZTS hem de kübik Cu_2SnS_3 bileşiğine ait olabilir (Fernandes ve ark., 2010; Dimitrievska ve ark., 2014). 465.122 cm^{-1} deki pik de,hekzogonal CuS bileşiği yer almaktadır (Munce ve ark., 2007). Bu sonuçlara göre; 2.0 kükürt ile tavlanan $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozunun Raman analizinde; tavsız ve 0.5 gr tavlı analizlerde gözlenen CZTS piklerinin kaybolduğu görülmüştür. Ek olarak, 268.581 cm^{-1} gibi bir değerde, tavsız ve 0.5 gr tavlı tozların analizinde gözükmeyen bir CZTS pikine rastlanmıştır.

Burada; tavsız tozların Raman analizinde Şekil 4.7.(a)'da görülen 289.570 cm^{-1} değeri ile 0.5 gr kükürt ile tavllanmış tozların Raman analizinde Şekil 4.7.(b)'de görülen 290.208 cm^{-1} değerindeki pik aynıdır. Fakat, Şekil 4.7.(b)'de bulunan CZTS ile tetragonal Cu_2SnS_3 piki, Şekil 4.7.(a)'da ki pikinden daha şiddetli olduğu görülmektedir. Dolayısıyla tavsız tozların tavlınmasında kükürdün etkili bir faktör olduğunu söyleyebiliriz. Yani, kükürt ile tavlama da belirginliği olmayan ya da şiddeti az olan piklerin daha net bir şekilde görünebileceğini ve şiddetini artırabileceğini söylemek mümkün olur. Ama bu bazı piklerde farklılık gösterebilir. Örneğin; Şekil 4.7.(b)'de 329.507 cm^{-1} bulunan pik Şekil 4.7.(a)'da bulunan pikinden daha az bir şiddette ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.8. 90 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (a) tavsız tozların Raman analizi



Şekil 4.8. (Devam) 90 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (b) 500 °C de 0.5 gr kükürt ile (c) 500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavlanan tozların Raman analizi

Şekil 4.8.(a)'da, 90 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tavsız Raman analizi incelendiğinde, 264.616 cm^{-1} değerindeki pikin, hem CZTS hem de kübik yapıdaki Cu_2SnS_3 bileşiğine ait olduğunu söyleyebiliriz (Fernandes ve ark., 2010; Dimitrievska

ve ark., 2014). 467.687cm^{-1} ' deki pik de hekzagonal CuS bileşiğininidir (Munce ve ark., 2007). Burada görülen CZTS pikinin şiddeti zayıftır.

500 °C de 0.5 gr kükürt ile tavlanan $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozunun Raman analizinde(Şekil 4.8.(b)), 232.195 , 248.060 , 269.163 , 294.148 ve 356.894 cm^{-1} ' de görülen pikler CZTS bileşiğine aittir (Altosaar ve ark., 2008; Fernades ve ark., 2009; Dimitrievska ve ark., 2014; Lin ve ark., 2014). Ayrıca; 269.163 cm^{-1} 'de bulunan pik kübik yapıdaki Cu_2SnS_3 bileşiğine de ait olabilir. 275.745 cm^{-1} 'de gözükten pik de kübik ZnS bileşiğininidir (Nilsen, 1969). 294.148 cm^{-1} ' de de CZTS' nin yanı sıra tetragonal yapıda bulunan Cu_2SnS_3 bileşiği de olabilir (Fernades ve ark., 2011). 356.894 cm^{-1} 'de bulunan pik ise CZTS ile birlikte kübik yapıdaki Cu_2SnS_3 , tetragonal yapıdaki Cu_3SnS_4 ve ZnS bileşiklerinin olabilir (Nilsen, 1969; Fernandes ve ark., 2010).

500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavlanan $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozunun Raman analizinde ise(Şekil 4.8.(c)); 327.757 cm^{-1} 'deki pik CZTS bileşiğine aittir (He ve ark., 2013).

Sonuç olarak,Şekil 4.8.(b)' de bulunan 269.163 cm^{-1} piki ile Şekil 4.8.(a)' da yer alan 264.616 cm^{-1} piki aynı piktir. Fakat şiddet olarak Şekil 4.8.(b)' deki pikin daha şiddetli olduğu söylenebilir. Yani, tavsız tozun Raman analizindeki CZTS ile kübik Cu_2SnS_3 pikinin şiddeti, tavllanmış tozun analizinde artmış durumdadır. Ayrıca; tavsız tozun analizinde gözükten hekzagonal CuS pikinin tavllanmış tozlardaki analizde kaybolduğu görülmüştür.

Yapılan Raman analizlerinde; tavsız tozların analizlerinde bulunan bazı pikler şiddetlerini, 500 °C deki 0.5 gr kükürt tavlamaındaki analizde arttırmışlardır. Özellikle; CZTS ve kübik, tetragonal Cu_2SnS_3 bileşiklerinin piklerinde görünür bir artış gözlenmiştir. Bu durumda, 500 °C de 2.0 gr kükürtden, daha belirgin şiddetleri, 0.5 gr kükürt tavlamaında gözlemledik. Yani şunu söyleyebiliriz ki; 500 °C de 0.5 gr kükürt ile tavlamanın bazı piklerin şiddetlerinin artışında en iyi katkıyı sağladığı söylenebilir. Ayrıca; hekzagonal CuS bileşiğinin, 60 ve 90 °C deki tavsız analizlerinde yer aldığını fakat, 2.0 gr kükürt ile tavlanan analizlerinde kaybolduğunu görmüş olduk. Yine aynı şekilde 90 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozunun, 0.5 gr kükürt ile tavlamaından elde edilen piklerde de, hekzagonal CuS bileşiğinin olmadığı da görülmüştür.

4.3. Enerji Dağıtıcı X Işını (EDAX) Analizi

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) bileşik tozlarının 2:1:1:4 oranında dağılımı vardır. Buna göre; ‘Cu’ elementinin atomik yüzdesinin %25, ‘Zn’ %12.5, ‘Sn’ %12.5 ve ‘S’ elementinin %50 değerinde olması gerektiğini söyleyebiliriz. EDAX analizi her bir elementin atomik yüzdesini hesaplar. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bileşik tozlarının element analizinde en iyi atomik yüzde değerlerinin bilinen değerlerle aynı ya da yakın olması beklenir.

60, 70, 80 ve 90 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının tavlama öncesi ve sonrası EDAX sonuçları aşağıdaki tablolarda gösterilmiştir. Tavlama, 0.5 ve 2.0 gr kükürt konsantrasyonunda, 500°C de 1 saat boyunca yapılmıştır.

Çizelge 4.1.60 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının tavsız ve 500 °C de tavllanmış hallerinin EDAX analizi

ELEMENT	TAVSIZ	500 °C (0.5 gr S)	500 °C (2.0 gr S)
Cu (Atomik %)	31.11	28.31	24.21
Zn (Atomik %)	14.21	14.56	14.51
Sn (Atomik %)	15.48	16.35	20.91
S (Atomik %)	39.20	40.78	40.38

Çizelge 4.1.’de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının EDAX analizi incelendiğinde; ‘Cu’ elementinin tavsız yüzdesi 31.11, 0.5 gr kükürt ile (500 °C) tavlama da 28.31 ve 2.0 gr kükürt ile (500 °C) tavlama da 24.21 atomik yüzdesi elde edilmiştir. Görüldüğü gibi, kükürt ile (500 °C) tavlama işlemi ‘Cu’ konsantrasyonunda bir kayba neden olmuştur. Bunun sebebinin, tavlama işlemlerinde ‘Cu’ elementinin bir miktarlarının buharlaşması ile açıklanabilir. ‘Zn’ elementine baktığımız zaman tavsız, 0.5 ve 2.0 gr kükürt ile (500 °C) tavlama işlemlerinde element yüzdesinde çok görünür bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Sadece şunu söyleyebiliriz ki, tavlama sırasında ‘Zn’ miktarının tavsıza göre bir miktar arttığı gözlenmiştir. Sn’ element analizinde ise, tavlama ‘Sn’ elementinin atomik değerini bir önceki duruma göre arttırdığı görülmektedir. ‘S’ miktarına baktığımız da ise, tavsız durumdayken, yetersiz görünen değer, 0.5 gr kükürt ile (500 °C) tavlama da değerini arttırırken, 2.0 gr kükürt ile (500 °C) deki tavlama da ise 0.5 gr kükürde göre biraz düştüğü görülmüştür. Bunun nedeni;

tavlama ile yapıdaki kükürt birleşiminin buharlaşması olabilir. Kükürt, yüksek sıcaklıklar da çok uçucu bir elementtir (Nakayama ve Ito, 1996). Belki de, çok daha fazla bir atomik yüzdeye sahip ‘S’ elementi ile karşılaşmamız gerekirken, bu sebepten ötürü daha az bir ‘S’ değerine rast geldik. Burada, 2.0 gr kükürt ile (500 °C) de yapılan tavlamada kükürt miktarında bir artış görülmektedir.

Çizelge 4.2. 70 ° C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının tavsız ve 500 °C de tavllanmış hallerinin EDAX analizi

ELEMENT	TAVSIZ	500 °C (0.5 gr S)	500 °C (2.0 gr S)
Cu (Atomik %)	30.35	34.86	31.23
Zn (Atomik %)	13.30	14.65	14.20
Sn (Atomik %)	17.20	18.39	16.44
S (Atomik %)	39.16	32.11	38.13

Çizelge 4.2.’de EDAX analizi incelendiğinde; ‘Cu’ elementinin atomik yüzdesinin, 0.5 gr kükürt ile (500 °C) ve 2.0 gr kükürt ile (500 °C) tavlamalarda değerini arttırdığı gözlenmiştir. Aynı şekilde; ‘Zn’ konsantrasyonunda, kükürt ile tavlamalarda arttığı görülmektedir. ‘Sn’ miktarını göz önüne aldığımızda; tavsız iken 17.20 olduğu, 0.5 gr kükürt ile (500 °C) tavlendiğinde 18.39 olduğu görülmektedir. Fakat; 2.0 gr kükürt ile (500 °C) de tavlamada ‘Sn’ kaybının olduğu gözlenmiştir. Bunu; vakum altında ısıtma işlemi sırasında ‘Sn’ elementinin buharlaşması ile açıklayabiliriz. ‘S’ elementine baktığımızda; bu element yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında çok uçucu bir özelliği vardır. Buna dayanarak, tavsız durumdaki atomik yüzdenin, 0.5 ve 2.0 gr kükürt ile tavlamada azaldığını söyleyebiliriz.

Çizelge 4.3. 80 ° C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının tavsız ve 500 °C de tavllanmış hallerinin EDAX analizi

ELEMENT	TAVSIZ	500 °C (0.5 gr S)	500 °C (2.0 gr S)
Cu (Atomik %)	35.12	41.29	24.85
Zn (Atomik %)	11.31	13.91	15.23
Sn (Atomik %)	14.90	18.43	15.94
S (Atomik %)	38.66	26.31	43.99

Çizelge 4.3.'deki EDAX analizinde; 'Cu' elementinin atomik konsantrasyonu, 0.5 gr kükürt ile (500 °C) tavlanan değerinde 41.29 olduğu görülmektedir. Yani, konsantrasyonunu arttırdığı görülmektedir. 2.0 gr kükürt ile (500 °C) de ise 'Cu' elementinin konsantrasyonunda görünür bir kayıp vardır. Bunu, kükürt miktarı artırılarak yapılan tavlamanın, 'Cu' konsantrasyonunu etkilediğini söyleyebiliriz. 'Zn' elementi ise kükürt miktarı arttıkça yapılan tavlama da değerini arttırdığı söyleyebiliriz. 'Sn' elementi de tavsız duruma göre, miktarını arttırmıştır. Fakat; daha çok artış sağladığı tavlama, 0.5 gr kükürt de (500 °C) gerçekleşmiştir. 'S' elementinin atomik değerine baktığımızda, yüksek sıcaklıklarda kükürt miktarının kaybolduğunu bildiğimizden, 0.5 gr kükürt ile (500 °C) tavlama da bu durum görülmektedir. Fakat; 2.0 gr kükürt ile (500 °C) tavlama da ise çok fazla bir artışın olduğunu, buna bir önceki tavlama da kaybolan kükürt ve tavlama kükürt miktarının etkili olabileceğini söyleyebiliriz.

Çizelge4.4. 90 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının tavsız ve 500 °C de tavllanmış hallerinin EDAX analizi

ELEMENT	TAVSIZ	500 °C (0.5 gr S)	500 °C (2.0 gr S)
Cu (Atomik %)	34.64	34.40	29.10
Zn (Atomik %)	14.25	14.76	12.17
Sn (Atomik %)	13.78	18.60	17.03
S (Atomik %)	37.33	32.23	41.70

Çizelge 4.4.'de EDAX analizine bakıldığında ise; 'Cu' elementinin, 0.5 gr kükürt ile (500 °C) tavlama da çok az miktarının kayba uğradığı görülmektedir. Aynı şekilde, 2.0 gr kükürt ile (500 °C) tavlama da 'Cu' elementinden bir kayıp vardır. Bu durumun; kükürt ile tavlamanın 'Cu' konsantrasyonunda bir kayba neden olduğu söylenebilir. 'Zn' miktarının 0.5 gr kükürt ile (500 °C) tavlama da bir miktar arttığı, 2.0 gr kükürt ile (500 °C) tavlama da ise azaldığı görülmektedir. 'Sn' elementinin atomik yüzdesinde, kükürt ile (500 °C) tavlama da konsantrasyonunu arttırdığı gözlenmiştir. 'S' elementi için, 0.5 gr kükürt ile (500 °C) tavlama da, bir miktarını kaybettiğini söyleyebiliriz. 2.0 gr kükürt ile (500 °C) tavlama da ise atomik yüzdesini

arttırdığı görülmektedir. Aslında burada da kükürt kaybı mevcuttur, fakat bir önceki tavlamadan fırın içinde kalan kükürtler ve kükürt miktarı ancak bu kadar bir artışa sebep olmuştur.

Bütün tablolar için genel olarak; ‘Zn’ ve ‘Sn’ elementleri her iki tavlamada da tavsız göre konsantrasyonlarını arttırdıklarını söyleyebiliriz. Daha önce yapılan çalışmalarda ‘Cu’ ve ‘Zn’ bakımından zengin olan bir CZTS güneş pilinin yüksek dönüşüm verimliliği gösterdiği kanıtlanmıştır (Katagiri ve ark., 2008). Burada da , ‘Cu’ ve ‘Zn’ elementleri, her bir tabloda 0.5 gr kükürt ile (500 °C) tavlamaadaki konsantrasyonlarını genellikle arttırdığı görülmüştür. Yani; 0.5 gr kükürt ile tavlamanın, CZTS tozları için daha verimli olduğu söylenebilir.

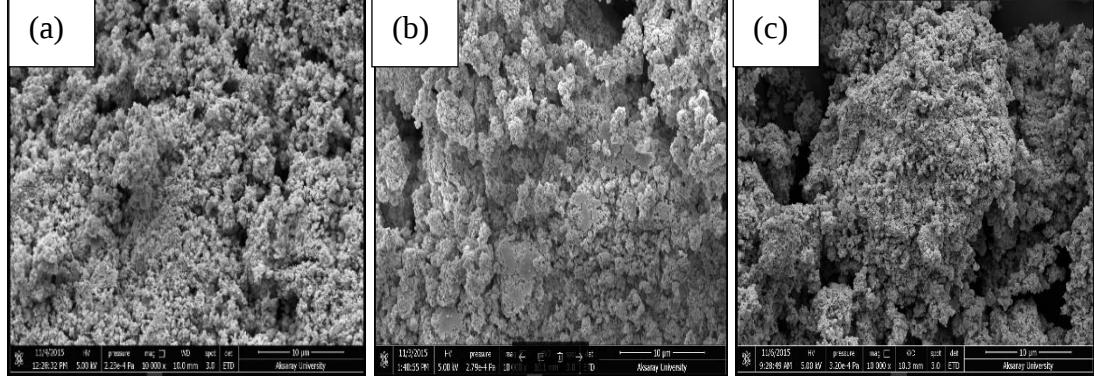
Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıklarda üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının, tavsız ve 500 °C de tavllanmış hallerinin EDAX analizlerinden elde edilen kükürt miktarlarının Karşılaştırılması

CZTS tozları	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
Tavsız	39.20	39.16	38.66	37.13
0.5 gr	40.78	32.11	26.31	32.23
2.0 gr	40.38	38.13	43.99	41.70

Çizelge 4.5.’de tavsız, 500 °C de 0.5 ve 2.0 gr ile tavllanmış tozların, her bir sıcaklıkta ki kükürt değerlerinin karşılaştırılması görülmektedir. Genel olarak 0.5 gr kükürt ile tavlamanın numunelerde kükürt miktarında bir azalmanın varlığı dikkat çekmektedir. Bu durum tavlama ile kaybolan kükürt miktarının sonradan ilave edilen 0.5 gr kükürt miktarından daha fazla olabileceği ile ilişkilendirilebilir. Ancak 2.0 gr kükürt ile tavlamanın numunelerin kükürt değerlerinin ise tavsız ve 0.5 gr kükürt ortamında tavlı numunelerden daha yüksek olduğu gözlenmektedir.

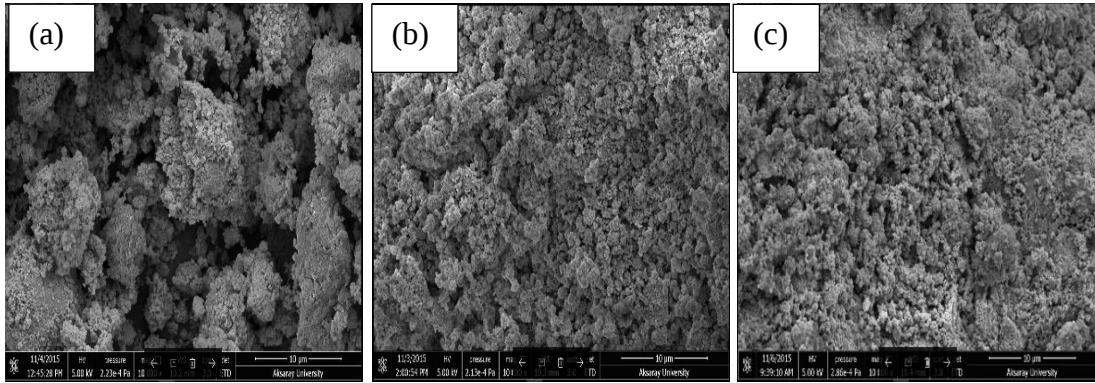
Bu sonuca göre, ‘S’ elementinin atomik yüzdesinin istenilen sonuca ulaştığı tavlama 500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavlama olacağını söyleyebiliriz. Fakat, CZTS verimliliği açısından en iyi tavlamanın 500 °C de 0.5 gr kükürt tavlama olduğunu söyleyebiliriz.

4.4. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi



Şekil 4.9. 60 °C de (a) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozların (b) 0.5 gr kükürt ile 500 °C de tavllanmış tozların ve (c) 2.0 gr kükürt ile 500 °C de tavllanmış tozların SEM görüntüleri

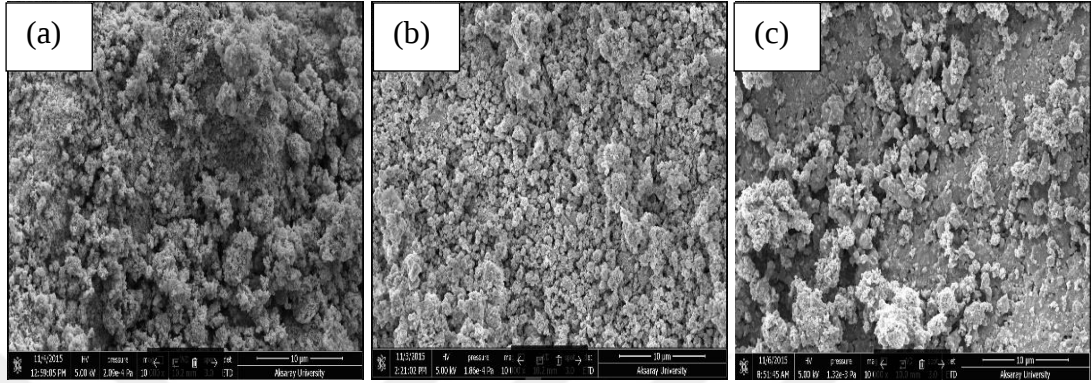
Şekil 4.9. (a)' da, tavsız $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının arasında yer yer boşluklar görülmektedir. Şekil 4.9.(b)' de, tavsız duruma göre taneciklerin bir araya gelerek daha büyük yapılar oluşturduğu görülmektedir. Şekil 4.9. (c)' de ise, 0.5 gr kükürt ile 500 °C de tavlama da görülen bazı düzgün görünümünün kısmen kaybolduğunu ve boşlukların arttığı görülmektedir. Burada en iyi SEM görüntüsünü verenin Şekil 4.9.(b) olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.10. 70 °C de (a) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozların (b) 0.5 gr kükürt ile 500 °C de tavllanmış tozların ve (c) 2.0 gr kükürt ile 500 °C de tavllanmış tozların SEM görüntüleri

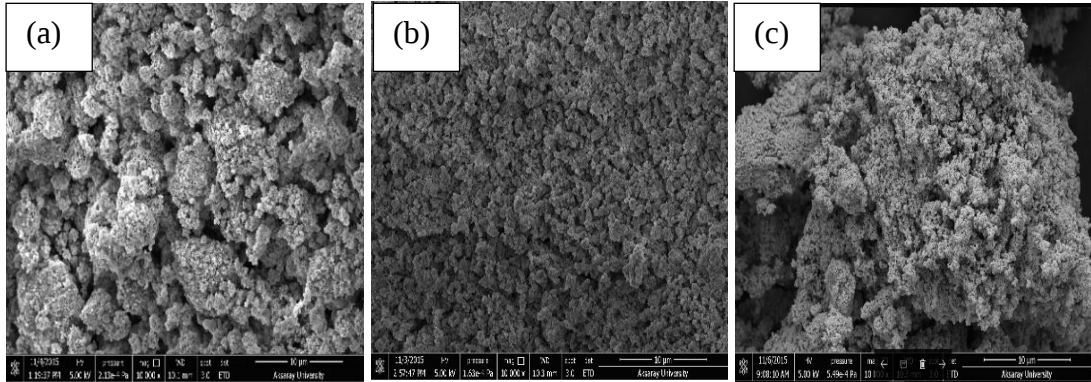
Şekil 4.10.(a)' da tavsız $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozların arasında boşluklar vardır. Şekil 4.10. (b)' de Şekil 4.10. (a)' da oluşan boşluklardan yok denecek kadar azdır.

Şekil 4.10.(c)' de ise Şekil 4.10. (b)'ye göre daha sık yapı görünmesine rağmen, bazı yerlerde birbirinden daha ayrıık duran tanecikler görölmektedir. Bu yüzden Şekil 4.10 (b)' de ki görüntünün kısmen daha düzenli olduğunu belirtebiliriz.



Şekil 4.11. 80 °C de (a) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozların (b) 0.5 gr kükört ile 500 °C de tavllanmış tozların ve (c) 2.0 gr kükört ile 500 °C de tavllanmış tozların SEM görüntüleri

Şekil 4.11. (a)' da 60 ve 70 °C de ki boşluların burada pek görölmediği fark edilmiştir. Şekil 4.11.(b)' de ise yapının daha sıkı olduğu görölmektedir. Bunu, 'S' miktarındaki değişim ve tavlamanın etkisi ile ilişkilendirebiliriz.



Şekil 4.12. 90 °C de (a) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozların (b) 0.5 gr kükört ile 500 °C de tavllanmış tozların ve (c) 2.0 gr kükört ile 500 °C de tavllanmış tozların SEM görüntüleri

Şekil 4.12.(a)' da boşluklar ve bazı çatlaklar görölmektedir. Şekil 4.12.(b)' de çok düzgün ve yoğun bir görüntü elde edilmiştir. Şekil 4.12.(c)' deki görüntüde ise Şekil 4.12 (b)' de ki yoğunluğun kaybolduğu ve bazı açılmaların olduğu fark edilmektedir.

SEM görüntüleri alınan $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının tavsız durumundaki resimlerinde, boşluklar ve çatlaklara rastlanmıştır. 500 °C de 0.5 gr kükürt ile yapılan tavlama işleminde, pürüzsüzlüğün ve boşlukların kaybolup, daha yoğun bir görüntünün elde edildiği görülmüştür.

4.5. UV-visible (Ultraviyole) Analizi

Çeşitli tekniklerle hazırlanan $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) için literatüre işlenen bant aralığı; 1.4 ile 1.55 eV arasında olduğu bilinmektedir (Chen ve ark., 2009). Ayrıca; CZTS'nin soğurma katsayısı 10^4 cm^{-1} 'den fazladır (Fernandes ve ark., 2011; Cui ve ark., 2011).

CZTS ince filmlerinin optik bant aralıkları, CdO filmlerinin E_g optik bant aralık enerjileri denklemi (2) kullanılarak hesaplandı.

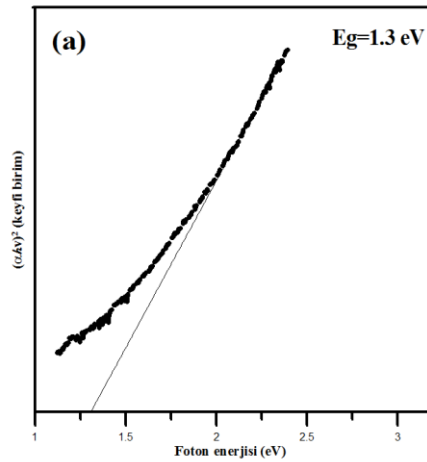
$$(\alpha h\nu) = C(h\nu - E_g)^m \quad (2)$$

Burada α soğurma katsayısı, $h\nu$ gelen foton enerjisi ve C bir sabittir. Doğrudan (direkt) bant aralıklı yarıiletkenler için m sayısal değeri $m=1/2$ 'dir.

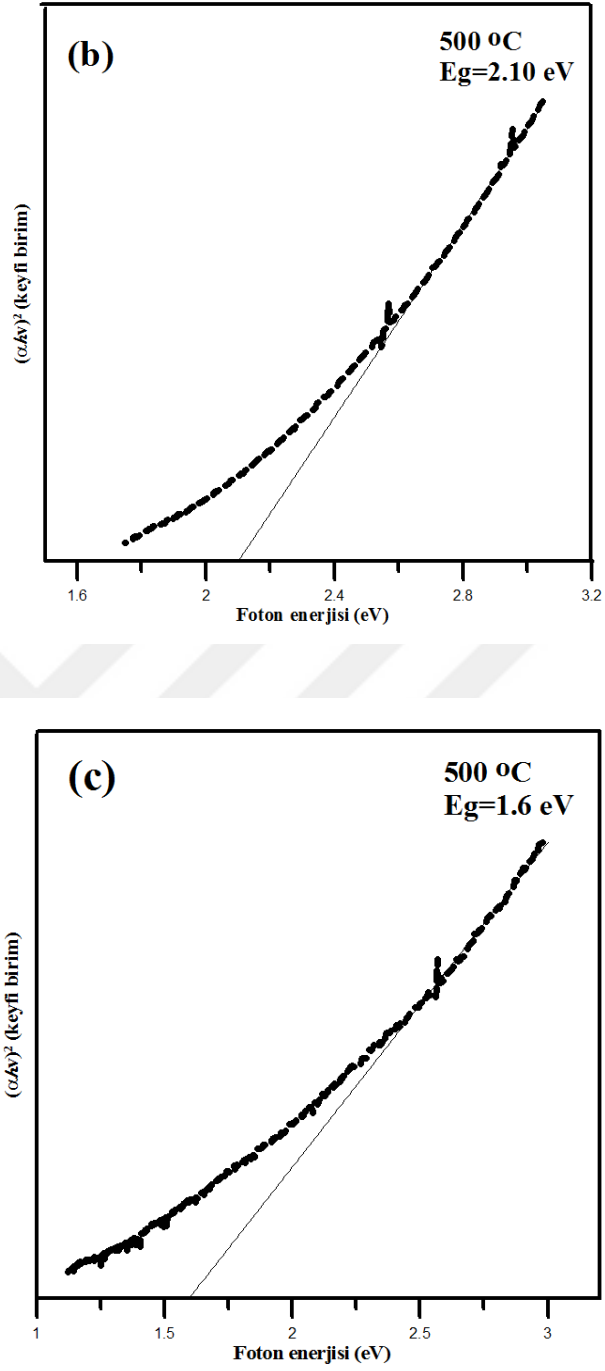
Dolayısıyla bu denklem (2) kullanılarak hesaplanan CZTS bant aralık değerlerinin, 1.4 ile 1.55 eV arasında olduğu bulunmuştur.

60, 70, 80 ve 90 °C üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının tavsız, 500 °C de 0.5 ve 2.0 gr kükürt ile tavllanmış hallerinin UV-vis analizi; Thermo Scientific Genesys 10S UV-vis Spektrometre ile yapıldı.

Aşağıdaki şekillerde her bir sıcaklığa ait analiz ve yorumlar yer almaktadır.



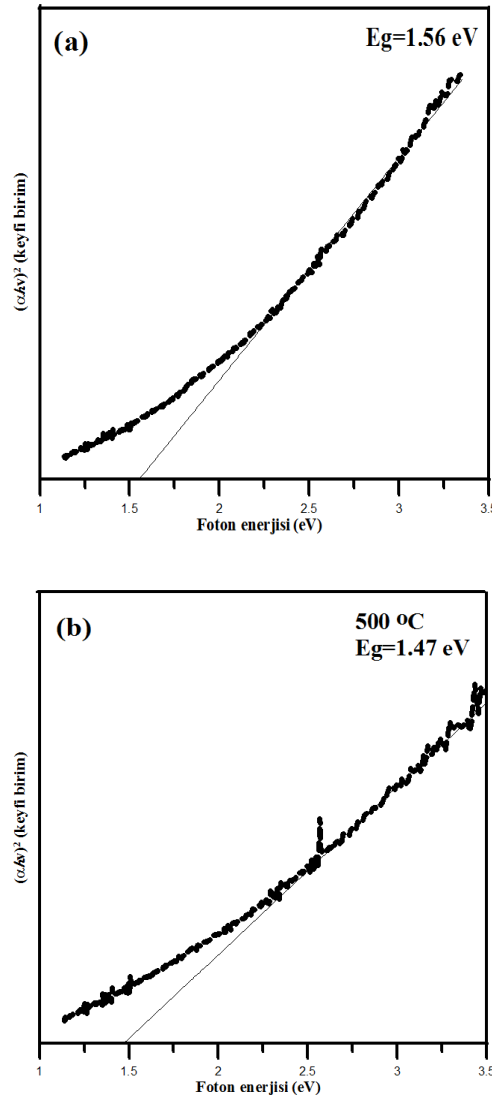
Şekil 4.13. 60 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (a) tavsız tozların UV-vis analizi



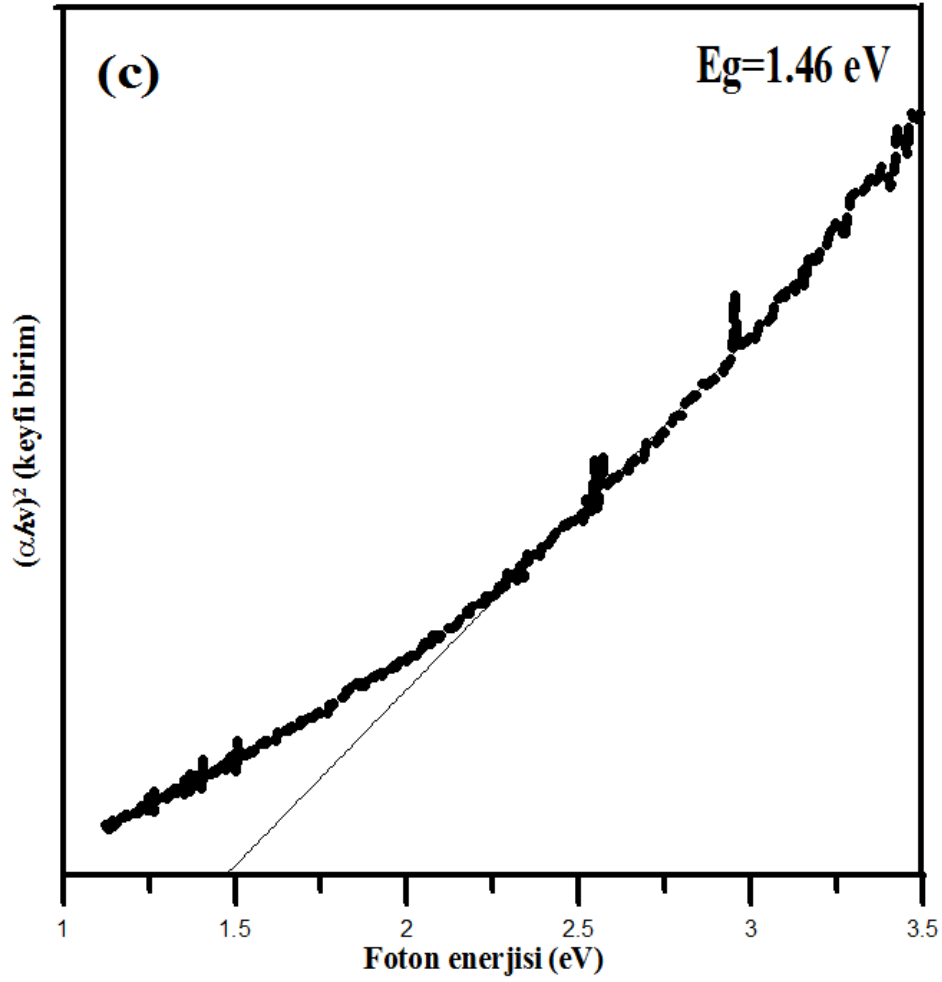
Şekil 4.13. (Devam) 60 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (b) 500 °C de 0.5 gr kükürt ve (c) 500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavlanmış tozların UV -vis analizi

Şekil 4.13. (a)'da tavsız tozun analizinde bant aralığı 1.3 eV olarak bulunmuştur. Literatürde 1.35 eV bant genişliğine sahip tetragonal Cu_2SnS_3 ve 1.34 eV bant genişliğinde SnS bileşikleri yer almaktadır (Yue ve ark., 2009; Fernandes ve ark., 2010). Dolayısıyla bulunan 1.3 eV bant genişliği bu bileşiklere ait olabilir. Burada

gözlenen sapma değeri ile ilgili olarak da, kimyasal bileşimin sapması yüzünden olabileceğini söyleyebiliriz. Şekil 4.13.(b)'de bant genişliği 2.10 eV değerindedir. Burada bulunan 2.10 eV bant genişliği, literatürde CuS bileşiğine denk geldiği görülmektedir. Çünkü, CuS bileşiğinin bant aralığı, 1.7 ile 2.16 eV arasında değiştiği bilinmektedir (Rastogi ve ark., 1982). Şekil 4.13. (c)' de ise 1.6 eV bant genişliğinin ise ortorombik Cu_3SnS_4 ya da bazı kaymalardan dolayı CZTS olduğu söylenebilir (Chen ve ark., 2009; Fernades ve ark., 2010). CZTS için optimum değere yaklaşan analizin, 500 °C de 2.0 gr kükürt ile yapılan analiz olduğunu söyleyebiliriz.

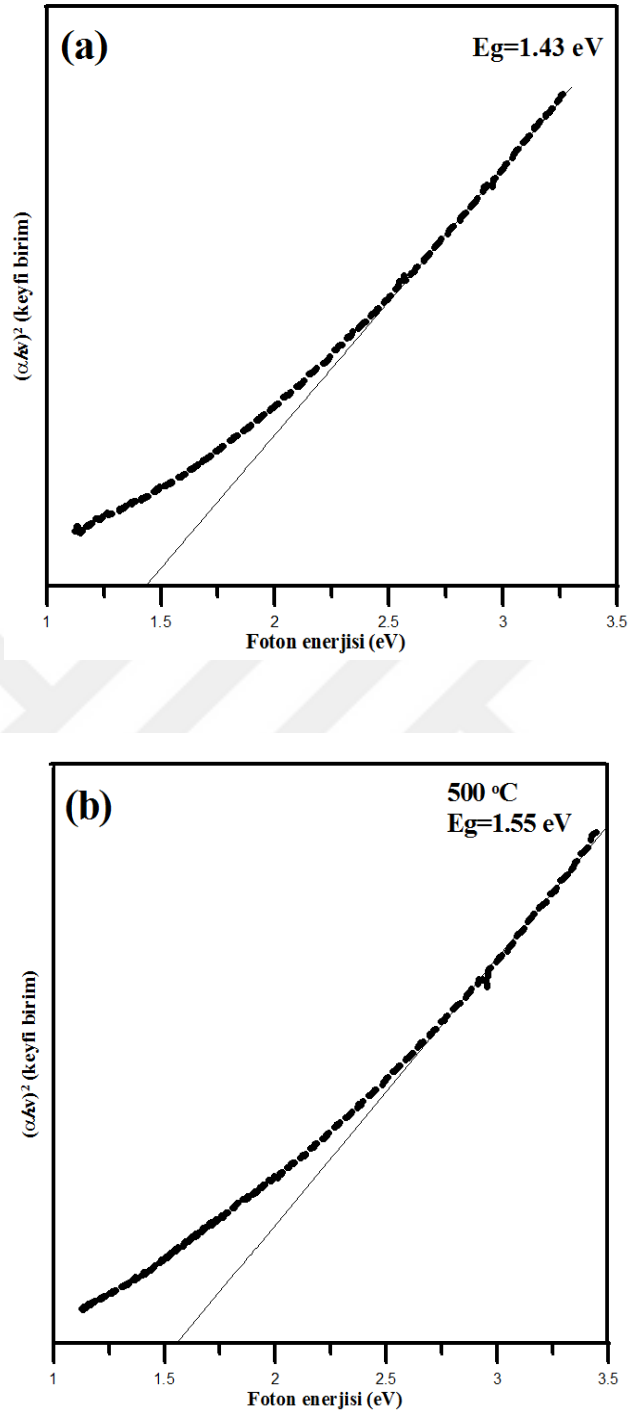


Şekil 4.14. 70 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (a) tavsız tozların ve (b) 500 °C de 0.5 gr kükürt ile tavlanmış tozların UV-vis analizi

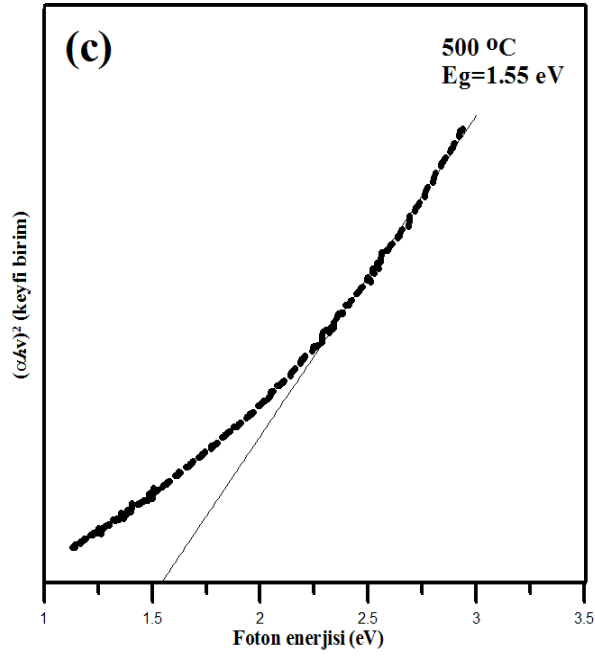


Şekil 4.14. (Devam) 70 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (c) 500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavllanmış tozların UV-vis analizi

Şekil 4.14.(a)' da bant genişliği 1.56 eV olarak bulunmuştur. CZTS'nin de bant aralığının 1.4ve 1.55 eV arasında olduğunu biliyoruz. Dolayısıyla buradaki bant genişliğinin de CZTS bileşiğine ait olduğunu söyleyebiliriz. Şekil 4.14.(b) ve Şekil 4.14.(c)' de bulunan, 1.47 ve 1.46 eV bant genişliğinin de yine CZTS olabileceğini söyleyebiliriz. Görüldüğü üzere, CZTS' nin bant aralıklarındaki değerlerde sonuçlara ulaşılmıştır.

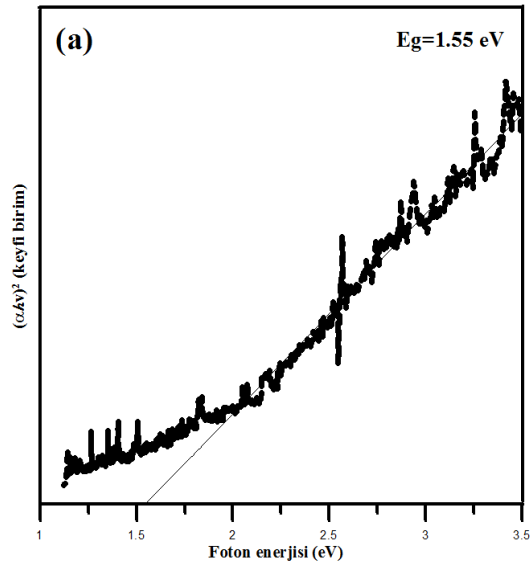


Şekil 4.15.80 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (a) tavsız ve (b) 500 °C de 0.5 gr kükürt ile tavllanmış tozların UV-vis analizi

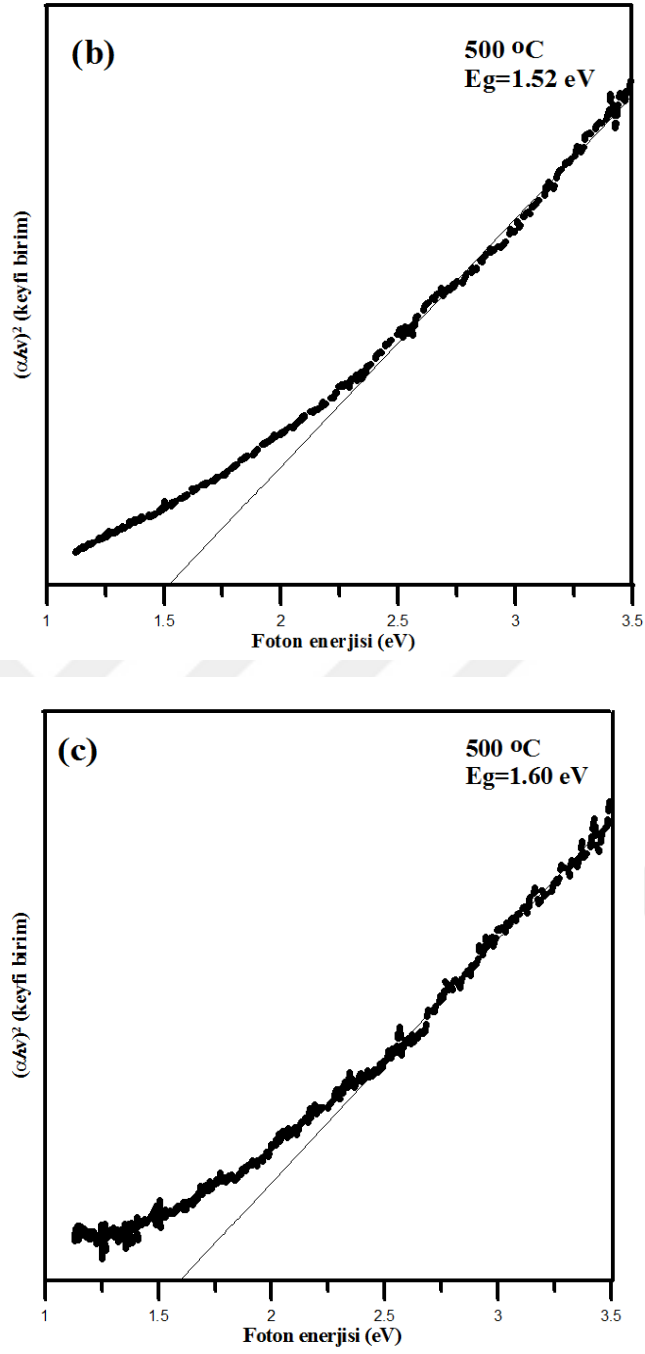


Şekil 4.15. (Devam) 80 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (c) 500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavllanmış tozların UV -vis analizi

Şekil 4.15. (a), (b), (c)' de sırasıyla,; 1.43, 1.55 ve 1.55 eV bant genişliklerinin CZTS bileşik tozlarına ait olduğunu söyleyebiliriz (Chen ve ark., 2009).



Şekil 4.16. 90 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (a) tavsız tozların UV-vis analizi



Şekil 4.16. (Devam) 90 °C de üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (b) 500 °C de 0.5 gr kükürt ile tavllanmış ve (c) 500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavllanmış tozların UV -vis analizi

Şekil 4.16. (a),(b)' de gözlenen 1.55 ve 1.52 eV bant genişliklerinin CZTS bileşik olduğunu söyleyebiliriz. Şekil 4.16.(c)' de ise gözlenen 1.60 eV bant değerinin hem CZTS hem de ortorombik yapıdaki Cu_3SnS_4 bileşiğinin olabileceğini söyleriz (Chen ve ark., 2009; Fernandes ve ark., 2010).

Yapılan UV-vis analizinde; 70 , 80 ve 90 °C deki değerlerde bulunan bant genişliklerinin, literatürdeki CZTS ile uyum içinde olduğu görölmüşür. 60 °C' de ise, CZTS bant genişliği ile uyum sadece 500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavlannmış grafik de rastlanmıştır.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında oluşan $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tozlarının karakteristik analizlerini yaptık. Tozları, 500 °C de 0.5 ve 2.0 gr kükürt ile tavlayarak analizlerini gerçekleştirdik. İlk olarak, tozların XRD analizleri yapıldı. Burada tozların hepsinde CZTS ve ikincil bileşikler gözlemleyebildik. Özellikle, CZTS ve Cu_3SnS_4 bileşiklerinin varlığı gözlemlendi. Daha ayrıntılı bir analiz olan Raman analizi yardımıyla CZTS bileşiğinin yanı sıra farklı bileşikler de bulmamız mümkün oldu. Burada, XRD analizinde bulamadığımız Cu_2SnS_3 bileşiği net bir şekilde elde edildi. Ayrıca, 90 °C de üretilen tozların 500 °C de 2.0 gr kükürt ile tavllanmış hallerinde CuS bileşiğine rastlanmıştır. Fakat, CuS bileşiği Raman analizlerinin hepsinde görülmüştür. Bu yüzden şunu net bir şekilde söyleyebiliriz ki, XRD analizinde bulunan CZTS ve diğer bileşik pikleri, Raman analizinde daha güvenilir bir sonuç olarak karşımıza çıkmıştır. Tozların optik özellikleri de UV-vis analizi yapılarak ele alınmıştır. Her birinde CZTS bant genişlik değeri literatür ile uyumlu bulunmuştur.

Sonuç olarak yapılan tez çalışmasında, üretilen tozlar ve tavllanmış hallerinin karakteristik, optik, SEM ve EDAX analizleri yapılarak, literatürdeki değerlerde veya bu değerlere yakın sonuçlar elde ettiğimizi gördük. Daha önce CZTS ile ilgili ince film üretimi ve analizleri yapılmıştır. Burada ilk defa bir toz üretimi gerçekleşmiş olup, ince film analizlerindeki sonuçları ve bunlara yakın değerleri elde ettiğimizi gördük. Buda bu çalışmanın farklılığını ve önemini ortaya koymaktadır. Ayrıca; ortorombik, hekzagonal, tetragonal ve kübik yapıdaki bileşiklerin pik değerlerini, literatür ile uyumlu olarak bulduk. Fakat, bizim ürettiğimiz toz CZTS yapıları olduğu için, bir ince filmde görünebilecek bu yapılar toz da görünemez. Ancak, literatür ile uyumlu bu pik değerleri, tozların filme dönüşümünde de aynı sonuçları vereceğinden direkt olarak bileşik yapıların bunlar olabileceğini söyleyebiliriz.

Ayrıca, XRD ve Raman analizlerinde şu sonuç dikkatimizi çekmiştir. 500 °C de 0.5 gr kükürt ile tavlamaadaki CZTS piklerinin daha belirgin ve şiddetli olduğunu söyleyebiliriz.

KAYNAKLAR

- Altosaar, M., Raudoja, J., Timmo, K., Danilson, M., Grossberg, M., Krustok, J., Mellikov, E., 2008. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_4$ solid solutions as absorber materials for solar cells. **WILEY-VCH Verlag**, 205, 167-170.
- Anonim, Anonim, 2015. www.thrakis.org/content/uploads/2015/03/5G_Pilleri. Erişim tarihi: 2015.
- Chen, S., Gong, X.G., Walsh, A., Wei, S., 2009. Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First- principles insights. **Applied Physics Letters**, 94, (4).
- Cui, Y., Zuo, S., Jiang, J., 2011. Synthesis and characterization of co-electroplated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films as potential photovoltaic material. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 95, 2136-2140.
- Dimitrievska, M., Fairbrother, A., Fontane, X., Jawhari, T., Izquierdo-Roca, V., 2014. Multiwavelength excitation Raman scattering study of polycrystalline kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. **Applied Physics Letters**, 104.
- Fernandes, P.A., Salome, P.M.P., Cunha, A.F., 2009. Growth and Raman scattering characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. **Thin Solid Films**, 517, 2519-2523.
- Fernandes, P.A., Salome, P.M.P., Cunha, A.F., 2010. A study of ternary Cu_2SnS_3 and Cu_3SnS_4 thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 43, (21).
- Fernandes, P.A., Salome, P.M.P., Cunha, A.F., 2011. Study of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by Raman scattering. **Journal of alloys and compounds**, 509, 7600-7606.
- Guan, H., Shen, H., Gao, C., He, X., 2013. Sulfurization time effects on the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by solution method. **Journal of Materials Science Materials in Electronics**, 24, 2667-2671.
- He, X., Shen, H., Pi, J., Zhang, C., Hao, Y., 2013. Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films from sequentially electrodeposited Cu-Sn-Zn precursors and their structural and optical properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 24, 4578-4584.
- Ito, K., Nakazawa, T., 1988. Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films. **Japanese Journal of Applied Physics**, 27 (11): 2094-2097.
- Kahraman, S., Çetinkaya, S., Çetinkara, H.A., Güder, H.S., 2014. A comparative study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films growth by successive ionic layer adsorption-reaction and sol-gel methods. **Contents Lists Available at Science Direct**, 550, 36-39.
- Katagiri, H., Kobayashi, T., Jimbo, K., Tsuchida, K., Shinoda, S., Oyanagi, T., 2005. Investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells using abundant materials. **Japanese Journal of Applied Physics**, 44, (1B): 783-787.
- Khare, A., Himmetoğlu, B., Cococcioni, M., Aydil, E.S., 2012. First principles calculation of the electronic properties and lattice dynamics of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$. **Journal of Applied Physics**, 111, (12).
- Lin, X., Kavalakkatt, J., Kornhuber, K., Levchenko, S., Lux-Steiner, M., Ennaoui, A., 2013. Structural and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films absorbers

- from ZnS and Cu_3SnS_4 nanoparticles precursors. **Thin Solid Films**, 535, 10-13.
- Lin, Y., Ikeda, S., Septina, W., Kawasaki, Y., Harada, T., Matsumura, M., 2014. Mechanistic aspects of preheating effects of electrodeposited metallic precursors on structural and photovoltaic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 120, 218-225.
- Maeda, T., Nakamura, S., Wada, T., 2009. Electronic structure and phase stability of In-free photovoltaic semiconductors, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ by first-principles calculation. **Thin-film compound semiconductor photovoltaics**, 1165, 137-146.
- Mali, S. S., Patil, B. M., Betty, C. A., Bhosale, P. N., Oh, Y. W., Jadkar, S. R., Devan, R. S., Ma, Y. R., Patil, P. S., 2012. Novel synthesis of kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoflakes by successive ionic layer adsorption and reaction technique: Characterization and application. **Electrochimica Acta**, 66, 216-221.
- Munce, C. G., Parker, G. K., Holt, S. A., Hope, G. A., 2007. A Raman spectroelectrochemical investigation of chemical bath deposited Cu_xS thin films and their modification. **Collids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 295, 152-158.
- Nakayama, N., Ito, K., 1996. Sprayed films of stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. **Applied Surface Science**, 92, 171-175.
- Nilsen, W. G., 1969. Raman spectrum of cubic ZnS. **Physical Review and Reviews of Modern Physics**, 182, 838-850.
- Oishi, K., Saito, G., Ebina, K., Nagahashi, M., Jimbo, K., Maw, W. S., Katagiri, H., Yamazaki, M., Araki, H., Takeuchi A., 2008. Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films on Si (100) substrates by multisource evaporation. **Thin Solid Films**, 517, 1449-1452.
- Price, L. S., Parkin, I. P., Hardy, M. E., Clark, R. J. H., 1999. Atmospheric pressure chemical vapor deposition of tin sulfides (SnS , Sn_2S_3 and SnS_2) on Glass. **Chemistry of Materials**, 11, 1792-1799.
- Rastogi, A. C., Salkalachen, S., 1982. Optical absorption behaviour of evaporated Cu_xS thin films. **Thin Solid Films**, 97, 191-199.
- Schafer, W., Nitsche, R., 1974. Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4(\text{Se}_4)$. **Materials Research Bulletin**, 9, 645-654.
- Schorr, S., 2007. Structural aspects of adamantane like multinary chalcogenides. **Thin Solid Films**, 515, 5985-5991.
- Seol, J. S., Lee, S. Y., Lee, J. C., Nam, H. D., Kim, K. H., 2003. Electrical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by rf magnetron sputtering process. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 75, 155-162.
- Shin, S. W., Pawar, S. M., Park, C. Y., Yun, J. H., Moon, J. H., Kim, J. H., Lee, J. Y., 2011. Studies on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) absorber layer using different stacking orders in precursor thin films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 95, 3202-3206.
- Shinde, N. M., Dubal, D. P., Dhawale, D. S., Lokhande, C. D., Kim, J. H., Moon, J. H., 2012. Room temperature novel chemical synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) absorbing layer for photovoltaic application. **Materials Research Bulletin**, 47, 302-307.

- Shinde, N.M., Deokate, R. J., Lokhande, C.D., 2013. Properties of spray deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 100, 12-16.
- Subramaniam, E. P., Rajesh, G., Muthukumarasamy, N., Thambidurai, M., Asokan, V., Velauthapillai, D., 2014. Solar cells of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by chemical bath deposition method. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, 52, 620-624.
- Swami, S. K., Kumar, A., Dutta, V., 2012. Deposition of kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films by spin coating technique for solar cell application. **Energy Procedia**, 33, 198-202.
- Tanaka, T., Nagatomo, T., Kawasaki, D., Nishio, M., Guo, Q., Wakahara, A., Yoshida, A., Ogawa, H., 2005. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by hybrid sputtering. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 66, 1978-1981.
- Weber, A., Krauth, H., Perlt, S., Schubert, B., Kötschau, I., Schorr, S., Schock, H. W., 2009. Multi-stage evaporation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. **Thin Solid Films**, 517, 2524-2526.
- Yeh, M. Y., Lee, C. C., Wu, D. S., 2009. Influences of synthesizing temperatures on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ prepared by sol-gel spin – coated deposition. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 52, 65-68.
- Yue, G. H., Peng, D.L., Yan, P. X., Wang, L. S., Wang, W., Luo, X. H., 2009. Structure and optical properties of SnS thin film prepared by pulse electrodeposition. **Journal of Alloys and Compounds**, 468, 254-257.

ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1988 yılında Karaman/Merkez’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini aynı şehirde tamamladı. 2008 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı. 2012 yılında üniversiteden mezun oldu ve aynı yıl yüksek lisans öğrenimine başladı. 2014 yılında, Mersin Üniversitesinde pedagojik eğitimini tamamladı. Yazar halen, yüksek lisan eğitimine devam etmektedir.

