

**Atf İçin:** Astam, A. ve Çetin, C. (2024). Tavlama İşleminin SILAR Tekniğiyle Elde Edilen  $Cu_3SnS_4$  İnce Filmlerin Yapısal ve Optik Özellikleri Üzerine Etkisi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 14(1), 199-208*.

**To Cite:** Astam, A. & Çetin, C. (2024). Effect of Annealing Process on Structural and Optical Properties of  $Cu_3SnS_4$  Thin Films Obtained by SILAR Technique. *Journal of the Institute of Science and Technology, 14(1), 199-208*.

## Tavlama İşleminin SILAR Tekniğiyle Elde Edilen $Cu_3SnS_4$ İnce Filmlerin Yapısal ve Optik Özellikleri Üzerine Etkisi

Aykut ASTAM<sup>1\*</sup>, Cemal ÇETİN<sup>2</sup>

### Öne Çıkanlar:

- $Cu_3SnS_4$  ince filmler SILAR yöntemiyle büyütüldü
- Çeşitli sıcaklıklarda tavlamanın etkileri incelendi
- Tavlama ile sıcaklığının artmasıyla  $Cu_4SnS_4$ ,  $Cu_2S$  ve  $CuS$ 'nin ikincil fazlarının oluştuğu belirlendi

### Anahtar Kelimeler:

- $Cu_3SnS_4$
- SILAR
- İnce film
- Tavlama

### ÖZET:

$Cu_3SnS_4$  ince filmler, sıralı iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) tekniği kullanılarak cam altlıklar üzerine oda sıcaklığında büyütüldü ve azot atmosferinde farklı sıcaklıklarda tavlama işlemi sonrası tavlama işleminin filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerindeki etkileri incelendi. Filmlerin yapısal, yüzey morfolojik ve optik özellikleri X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDAX), Raman spektroskopisi ve optik soğurma ölçümleri kullanılarak incelendi. XRD sonuçları, filmlerin tavlama öncesinde tetragonal  $Cu_3SnS_4$  fazından oluştuğunu, tavlama sıcaklığının artırılmasının kristal yapının iyileşmesine ve  $Cu_4SnS_4$ ,  $Cu_2S$  ve  $CuS$  ikincil fazlarının oluşmasına neden olduğunu ortaya çıkardı. SEM görüntüleri, filmlerin nanometre boyutunda rastgele şekilli parçacıklardan oluştuğunu gösterdi. EDAX ölçümleri Cu, Sn ve S elementlerinin varlığını ve ayrıca tavlama sıcaklığının artmasıyla Sn ve S elementlerinin miktarlarının azaldığını ortaya koydu. Raman spektrumları  $Cu_3SnS_4$  fazının ve yüksek tavlama sıcaklıklarında  $Cu_4SnS_4$ ,  $Cu_2S$  ve  $CuS$  ikincil fazlarının oluşumunu doğruladı. Optik soğurma ölçümlerinden filmlerin direkt geçişlere sahip olduğu ve artan tavlama sıcaklığıyla yasak enerji aralığı değerinin 1.62 eV'dan 1.47 eV'a azaldığı belirlendi.

## Effect of Annealing Process on Structural and Optical Properties of $Cu_3SnS_4$ Thin Films Obtained by SILAR Technique

### Highlights:

- $Cu_3SnS_4$  thin films were deposited by the SILAR method
- The effects of annealing at various temperatures were examined
- It was determined that secondary phases of  $Cu_4SnS_4$ ,  $Cu_2S$  and  $CuS$  were formed as the temperature increased by annealing

### Keywords:

- $Cu_3SnS_4$
- SILAR
- Thin film
- Annealing

### ABSTRACT:

$Cu_3SnS_4$  thin films were deposited on glass substrates using successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method at room temperature and annealed at different temperatures in the nitrogen atmosphere to investigate the effects of the post-deposition annealing process on the structural and optical properties of the films. Structural, surface morphological, and optical properties of films were analysed using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDAX), Raman spectroscopy, and optical absorption measurements. XRD results revealed that the films consisted of a tetragonal  $Cu_3SnS_4$  phase before annealing, and increasing annealing temperature caused the improvement of crystal structure and the formation of  $Cu_4SnS_4$ ,  $Cu_2S$  and  $CuS$  secondary phases. SEM images showed that the films were composed of nanometer-sized randomly shaped particles. EDAX measurements revealed the existence of Cu, Sn and S elements and also showed that the amounts of Sn and S elements decreased with increasing annealing temperature. Raman spectra confirmed the formation of the  $Cu_3SnS_4$  phase and secondary phases of  $Cu_4SnS_4$ ,  $Cu_2S$  and  $CuS$  at high annealing temperatures. From optical absorption measurements, it was determined that the films had direct transitions and the band gap energies decreased from 1.62 eV to 1.47 eV with increasing annealing temperature.

<sup>1</sup> Aykut ASTAM (Orcid ID: 0000-0002-4321-3626), Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Erzincan, Türkiye

<sup>2</sup> Cemal ÇETİN (Orcid ID: 0000-0003-0293-0095), Cumhuriyet Üniversitesi, Divriği Nuri Demirağ Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, Sivas, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Aykut ASTAM, e-mail: aastam@erzincan.edu.tr

Bu çalışma Cemal ÇETİN'in Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Son yıllarda Cu-Sn-E (E=S ve Se) şeklindeki I-IV-VI üçlü yarıiletken grubu bileşikler, sahip oldukları optik, mekanik, elektriksel ve termal özellikleri nedeniyle araştırmacıların dikkatini çekmekte ve fotovoltaik, optoelektronik ve mikrobatarya uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Chen ve ark., 2003; Chalapathi ve ark., 2014).  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  ve  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ , şeklinde üç kararlı faza sahip olan Cu-Sn-S bileşikler, p-tipi elektriksel iletkenliğe, güneş enerji dönüşüm sistemleri için uygun yasak enerji aralığına (0.8–1.7 eV) ve görünür spektral bölgede yüksek soğurma katsayısına ( $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) sahip olmaları nedeniyle ince film güneş pillerinde soğurucu katman için potansiyel malzemelerdir (Su ve ark., 2012; Reddy ve ark., 2019). Cu-Sn-S bileşikler zehirli olmayan ve yer kabuğunda bol miktarda bulunan elementlerden meydana gelmeleri nedeniyle de öne çıkmaktadır. Bu üçlü yarıiletken bileşik grubu içerisinde yer alan ve tetragonal, kübik ve ortorombik yapılarda kristalleşebilen  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ , 1.20–1.65 eV aralığında direkt yasak enerji aralığına sahip olup, çeşitli fotovoltaik ve fotokatalitik uygulamalarda kullanılmaktadır (Avellaneda ve ark., 2022; Maheskumar ve ark., 2018). Boya duyarlı güneş pillerinde karşıt elektrot (Chen ve ark., 2017) olarak kullanılan  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ , aynı zamanda hidrojen oluşum reaksiyonu (Maheskumar ve ark., 2018) ve fotokatalitik  $\text{CO}_2$  giderimi (Wang ve ark., 2021) için elektrokatalitik aktivitesi açısından da araştırılmaktadır. Ek olarak  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ , gaz sensörü ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  ve  $\text{CO}$ ) (Thripuranthaka ve ark., 2018) ve termoelektrik (Yang ve ark., 2017) uygulamalarda da kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  ince filmler termal buharlaştırma (Robles ve ark., 2015), spreylendirme (Chalapathi ve ark., 2014), kimyasal banyo biriktirme (CBD) (Naji ve ark., 2018) ve SILAR (Guan ve ark., 2012; Su ve ark., 2012) gibi çeşitli teknikler kullanılarak elde edilmiştir. Bu teknikler arasında bir çözelti fazı kimyasal büyütme tekniği olan SILAR, basitliği, düşük maliyeti, karmaşık ekipmanlar gerektirmemesi ve büyük ölçekli üretime imkân sağlaması nedeniyle ilgi çekmektedir. Bunun yanı sıra taban sıcaklığı, öncül çözeltilerin konsantrasyonu ve pH'sı, adsorpsiyon, reaksiyon ve durulma zamanı gibi büyütme parametrelerinin kolay kontrol edilebilmesi ayrıca tur sayısını değiştirmek suretiyle istenilen kalınlığa sahip filmler elde edilebilmesi SILAR tekniğinin diğer avantajlarıdır. SILAR tekniğinde çözeltinin ulaşabileceği herhangi bir çözünmez yüzey altlık malzeme olarak kullanılabilir ve altlık malzemenin yüzey özellikleri ya da boyutlarıyla ilgili herhangi bir kısıtlama yoktur (Pathan ve Lokhande 2004).

Bu çalışmada büyütme sonrası farklı sıcaklıklarda tavlama işleminin, SILAR tekniğiyle cam altıklar üzerine büyütülen  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  ince filmlerin faz kompozisyonu, kristal yapısı, morfolojik özellikleri ve yasak enerji aralığı üzerine etkileri incelendi.

## MATERYAL VE METOT

$\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  ince filmler, cam taban malzeme üzerine SILAR tekniği kullanılarak oda sıcaklığında büyütüldü. Yaklaşık olarak 1 cm × 3 cm boyutlarına sahip olacak şekilde kesilen 1 mm kalınlığındaki cam altlık malzemeler, büyütme işlemine geçirmede hemen önce sırayla deterjanlı su, aseton ve etanol ile 15'er dakika ultrasonik temizleyici kullanılarak yıkandı ve her bir yıkama işlemi sonunda ultra saf su (18 MΩcm) ile durulandı.  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  ince filmleri büyütme için gerekli öncül çözeltiler kalay klorür ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), bakır klorür ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), sodyum sülfür ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ve hidroklorik asit (HCl) kullanılarak oda sıcaklığında, ultra saf su ile hazırlandı. Katyonik öncül çözelti; ayrı kaplarda hazırlanan 50 ml, 0.05M  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve 50 ml 0.1M  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  çözeltilerinin manyetik karıştırıcı kullanılarak yaklaşık olarak yarım saat karıştırılması suretiyle hazırlandı. Bu esnada  $\text{Sn}^{2+}$  iyonlarının hidrolizini önlemek için HCl kullanıldı ve çözeltinin pH değeri 1.5 oluncaya kadar çözeltiliye eklendi. Başlangıçta beyaz bir renge sahip olan çözelti, pH değeri 1.5 olduğunda berrak bir şekle dönüştü.

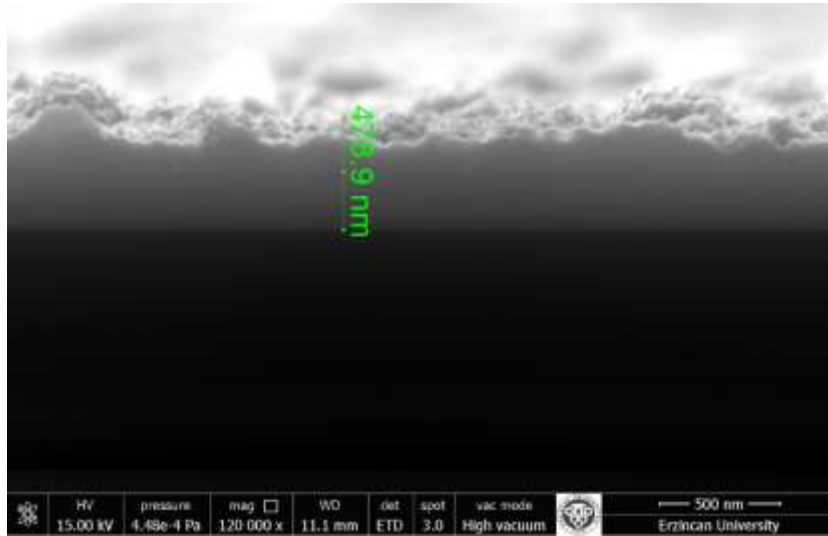
Anyonik öncül çözelti olarak ise 100 ml, 0.05M  $Na_2S.9H_2O$  çözeltisi kullanıldı. Bu çözeltinin pH değeri ise yaklaşık 12 olarak ölçüldü.

$Cu_3SnS_4$  ince filmlerin SILAR tekniği ile büyütülmesi işlemi 50 ml hacimli cam beherler içerisinde gerçekleştirildi ve cam altlıkları çözeltilere daldırmak için teflon kaplı tutucular kullanıldı.  $Cu_3SnS_4$  ince filmlerin SILAR tekniği ile büyütülmesi işlemi, her biri dört adımdan oluşan SILAR turları tekrarlanmak suretiyle gerçekleştirildi. Birinci adımda cam altlık, katyonik öncül çözelti içerisine 20 s süreyle daldırılarak çözelti içerisinde bulunan bakır ve kalay iyonlarının cam yüzeyi üzerine yapışmaları sağlandı. İkinci adımda, yüzeye zayıf bir şekilde bağlanan iyonların uzaklaştırılması için altlık malzeme ultra saf su içerisinde 50 s süreyle durulandı. Bu aşamada altlık yüzeyinde iç tarafta katyonlar, dış tarafta ise yük nötrallliğini sağlayan anyonlardan oluşan bir ikili tabaka oluşmaktadır. Üçüncü adımda cam altlık anyonik öncül çözelti içerisine 20 s süreyle daldırılarak çözelti içerisinde bulunan sülfür iyonlarının yüzeye difüzyonu ve önceden yüzeye tutunmuş olan katyonlarla reaksiyona girmeleri sağlandı. Dördüncü ve son adımda ise reaksiyona girmeyen ve yüzeye zayıf bir şekilde tutunan iyonların uzaklaştırılması için altlık malzeme ultra saf su içerisinde 50 s süreyle tekrar durulandı. Bu şekilde bir SILAR turu tamamlanmış oldu ve cam altlık yüzeyinde katı bir ince film tabakası elde edildi. Yukarıda açıklanan SILAR turu 60 kere tekrar edilerek cam altlık malzeme yüzeyinde hemen hemen homojen görünümlü, kahverengi bir ince film tabakası büyütüldü. Homojen bir büyümenin gerçekleşebilmesi için her 10 turda durulama suları; 30. turun sonunda ise kaynak çözeltiler yenilendi. Cam altlıkların her ki yüzeyinde de film oluşumu gerçekleşti. Büyütme işlemi sonunda altlığın bir yüzeyinde oluşan filmler seyreltik HCl ile nemlendiriliş pamuk yardımıyla çıkarıldı, elde edilen filmler ultra saf su içerisinde birkaç kere yıkandı ve oda sıcaklığında, azot ortamında kurutuldu. SILAR tekniğiyle büyütülen filmlerin birtakım özellikleri üzerine büyütme sonrası tavlama işleminin etkisini incelemek için filmler azot atmosferinde, 200, 250, 300, 350 ve 400°C sıcaklıklarda 1 saat süreyle tavlandı. Tavlama işlemini gerçekleştirmek için MTI GSL 1100X tüp fırın kullanıldı.

Büyütülen filmlerin yaklaşık kalınlıkları ve tavlama öncesi ve sonrası filmlerin yüzeyinin mikro yapısı ve morfolojisi SEM görüntüleri yardımıyla belirlendi. Bunun için FEI Quanta FEG 450 SEM kullanıldı. Filmlerin tavlama öncesi ve farklı sıcaklıklarda tavlama sonrası kristal yapısı ve faz kompozisyonu XRD yöntemi kullanılarak incelendi. Kırınım desenleri oda sıcaklığında,  $2\theta=20^\circ-70^\circ$  aralığında,  $Cu-K\alpha$  ( $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ) radyasyonu kullanılarak PANalytical Empyrean XRD cihazı ile elde edildi. Filmlerin elementel bileşimleri SEM'e bağlı Ametek marka EDAX cihazı kullanılarak belirlendi. Raman spektrumları 200-500  $cm^{-1}$  aralığında, Witec Alpha 300S Raman cihazı yardımıyla elde edildi. Optik analiz için, filmlerin tavlama öncesi ve farklı sıcaklıklarda tavlama sonrası soğurma spektrumları 600-1100 nm dalga boyu aralığında UV-1810 DASPC UV-VIS çift ışınli spektrofotometre kullanılarak incelendi. Filmlerin direkt yasak enerji aralığı değerleri bu soğurma spektrumları yardımıyla belirlendi.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

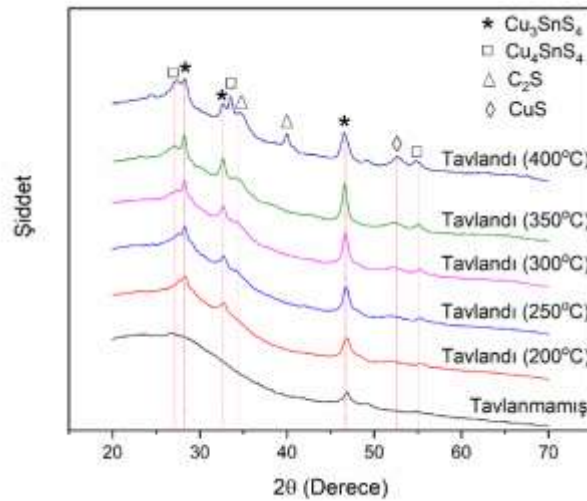
Cam altlıklar üzerine SILAR tekniği kullanılarak büyütülen  $Cu_3SnS_4$  ince filmlerin yaklaşık kalınlıklarını bulmak için kesit SEM ölçümleri gerçekleştirildi. Elde edilen kesit SEM görüntüsü Şekil 1'de gösterilmektedir. Şekilden görüleceği üzere, 60 SILAR turu neticesinde elde edilen filmin kalınlığı yaklaşık olarak 480 nm ve tur başına büyüme oranı ise 8 nm'dir.



Şekil 1.  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  ince filmin kesit SEM görüntüsü

SILAR tekniği kullanılarak cam altlıklar üzerine büyütülen ince filmlerin kristal yapısı ve faz kompozisyonu tavlama öncesi ve farklı sıcaklıklarda azot atmosferinde gerçekleştirilen tavlama işlemi sonrası XRD ölçümleri kullanılarak incelendi. Elde edilen XRD deseni Şekil 2’de gösterilmektedir. Şekilden, tavlama işlemi öncesi kristalleşmenin düşük olduğu, sadece  $46.7^\circ$ ’de düşük şiddette bir kırınım pikinin varlığı açık bir şekilde görülebilir.  $46.7^\circ$ ’de ortaya çıkan bu pik tetragonal yapıdaki  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ ’ün standart verileri ile uyumludur ve (220) düzleminden kırınımı göstermektedir (JCPDS 33–0501). Tavlama işleminin gerçekleştirilmesi ile filmlerde kristalleşme artmaktadır.  $200^\circ\text{C}$ ’de tavlanan filmde  $46.7^\circ$ ’de gözlenen kırınım pikinin şiddetinin arttığı bunun yanı sıra  $28.2^\circ$  ve  $32.7^\circ$ ’de ilave iki kırınım pikinin oluştuğu görülmektedir.  $28.2^\circ$  ve  $32.7^\circ$ ’de gözlenen bu pikler de tetragonal  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ ’ün standart verileri ile uyumludur ve sırasıyla (112) ve (004) düzlemlerinden kırınımı göstermektedir (JCPDS 33–0501). Tetragonal  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ ’e ait pikler şekilde \* işareti ile gösterilmektedir. Şekil 2’den tavlama sıcaklığının artırılmasının bu piklerin şiddetlerinde genel olarak artışa neden olduğu açık bir şekilde görülebilir. Bu durum tavlama sıcaklığının artması ile filmlerdeki kristalleşmenin arttığını gösterir. Bununla birlikte, tavlama sıcaklığının  $300^\circ\text{C}$ ’ye yükseltilmesi elde edilen kırınım desenlerinde ilave birtakım piklerin ortaya çıkmasına neden olmakta ve tavlama sıcaklığının daha da artırılmasıyla bu pikler daha da belirgin hale gelmektedir. Yaklaşık  $27.1^\circ$ ,  $33.5^\circ$  ve  $55.1^\circ$ ’de gözlenen kırınım pikleri ortorombik  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ’ün standart verileri ile uyumludur (JCPDS 27–0196) ve şekilde □ işareti ile gösterilmektedir. Yaklaşık  $34.3^\circ$  ve  $39.9^\circ$ ’de gözlenen kırınım pikleri sırasıyla monoklinik (JCPDS 33–0490) ve tetragonal  $\text{Cu}_2\text{S}$ ’ün (JCPDS 36–0217) standart verileri ile uyumludur ve Δ işareti ile gösterilmektedir.  $52.6^\circ$ ’de gözlenen kırınım piki ise hekzagonal  $\text{CuS}$ ’ün standart verileri ile uyumludur (JCPDS 79–2331) ve şekilde ◇ işareti ile gösterilmektedir. Buna göre XRD ölçümleri, büyütülen filmlerin tetragonal  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  fazından oluştuğunu, artan tavlama sıcaklığı ile filmlerin kristal yapısının iyileştiğini bunun yanı sıra  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  ve  $\text{CuS}$  ikincil fazlarının oluştuğunu göstermektedir. Bu durum artan tavlama sıcaklığı ile yapıdan Sn ve S elementlerinin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır ve daha önce bildirilen çalışmalarla uyumludur (Alias ve ark., 2016; Aihara ve ark., 2022; Avellaneda ve ark., 2022). Elde edilen kırınım spektrumlarının tamamında  $20\text{--}35^\circ$  aralığında gözlenen tepe, amorf yapıdaki cam altlık malzemeden kaynaklanmaktadır.

SILAR tekniği kullanılarak cam altlıklar üzerine büyütülen  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  ince filmlerin tavlama öncesi ve farklı sıcaklıklarda tavlama sonrası mikro yapısı ve yüzey morfolojisi SEM ölçümleriyle incelendi. 100000 büyütmede elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3’te gösterilmektedir.



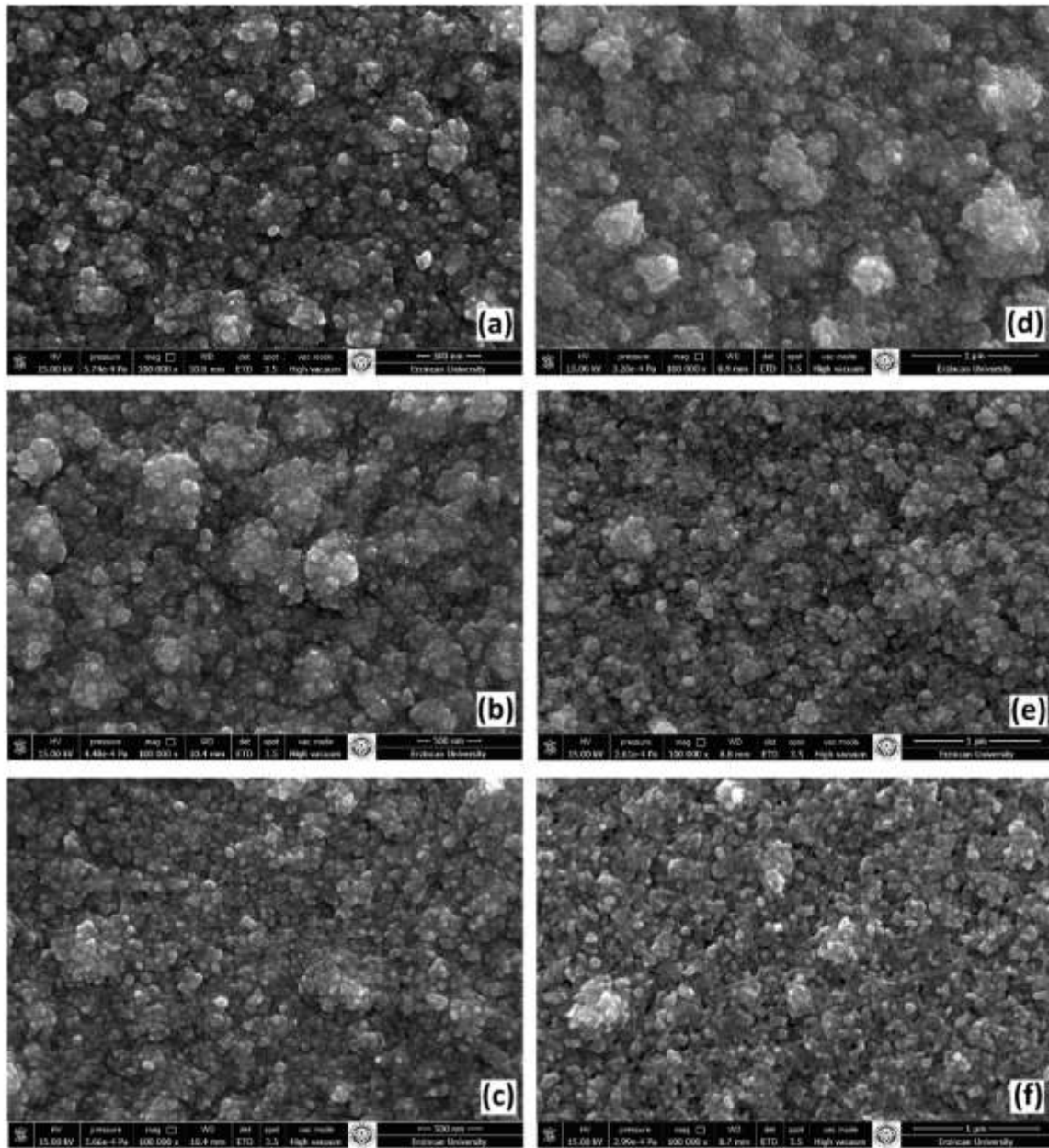
Şekil 2.  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  ince filmlerden tavlama sıcaklığına bağlı olarak elde edilen XRD desenleri

Elde edilen SEM görüntülerinden filmlerin nanometre mertebesinde boyutlara sahip, rastgele şekilli parçacıklardan oluştuğu ve bu parçacıkların fazla ara yüzey enerjisini azaltmak için yer yer birleşerek kümeleşmeler meydana getirdiği görülmektedir. Ayrıca altlık malzeme yüzeyinin boşluk kalmayacak şekilde yoğun olarak kaplandığı da Şekil 3'den görülebilir. 400°C'de tavlanan filmin SEM görüntüsü incelendiğinde tanecik sınırlarının nispeten ortadan kalktığı ayrıca yüzeyde yer yer noktasal boşlukların oluştuğu görülmektedir. Bu durumun tavlama ile beraber kalay sülfürün süblimleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Aihara ve ark., 2022).

SILAR tekniği kullanılarak cam altlıklar üzerine büyütülen  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  ince filmlerin elementel bileşimi EDAX ölçümleri yardımıyla incelendi ve elde edilen spektrumlar Şekil 4'te gösterilmektedir. Spektrumların tamamında görülen Si ve O elementlerine ait pikler cam altlık malzemeden kaynaklanmakta, Cu, Sn ve S elementlerine ait pikler ise filmlerin bu elementlerden oluştuğunu ortaya koymaktadır. EDAX spektrumları yardımıyla filmlerdeki Cu, Sn ve S elementlerinin atomik miktarları ve ayrıca Cu/Sn, S/(Cu+Sn) oranları hesaplanarak sonuçlar Çizelge 1'de verilmektedir. Çizelgeye göre hem tavlama işleminden önce hem de tavlama işlemi sonrasında elde edilen filmlerin tamamında Cu miktarının fazla olduğu ve ayrıca tavlama sıcaklığının artmasıyla filmlerdeki Cu oranının genel olarak arttığı görülebilir. Bu durum tavlama ile birlikte yapıdan Sn ve S elementlerinin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. XRD desenlerinde, artan tavlama sıcaklığı ile filmlerde  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  ve  $\text{CuS}$  gibi bakır açısından zengin fazların görülmesi de bu durumu desteklemektedir. Bu sonuç daha önce bildirilen çalışmalarla uyumludur (Guan ve ark., 2012; Fernandes ve ark., 2010).

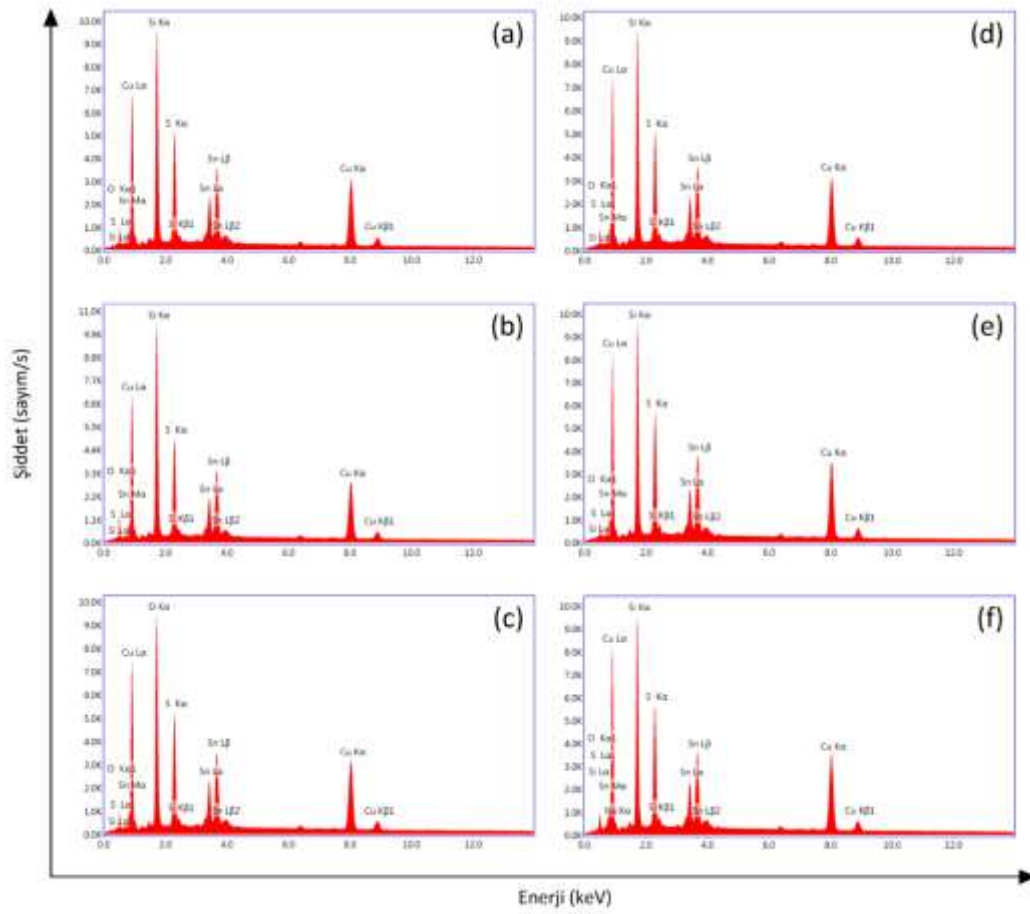
Çizelge 1.  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  ince filmlerde Cu, Sn ve S miktarları ve Cu/Sn ve S/(Cu+Sn) oranlarının tavlama sıcaklığıyla değişimi

Tavlama Sıcaklığı (°C)	Cu (atomik%)	Sn (atomik%)	S (atomik%)	Cu/Sn	S/(Cu+Sn)
Tavlansız	37.99	12.13	49.88	3.13	0.99
200	38.68	11.61	49.71	3.33	0.99
250	39.92	11.42	48.66	3.50	0.95
300	39.68	11.70	48.62	3.39	0.95
350	40.36	10.78	48.86	3.74	0.96
400	40.43	10.84	48.73	3.73	0.95



Şekil 3.  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  ince filmlerden tavlama sıcaklığına bağlı olarak elde edilen SEM görüntüleri

Yapısal karakterizasyonu için, Raman saçılması gibi titreşim spektroskopik tekniklerin, XRD analizlerine alternatif veya tamamlayıcı yöntemler olduğu bilinmektedir (Julien ve ark., 2004). SILAR tekniği kullanılarak büyütülen ince filmlerden tavlama işlemi öncesinde ve farklı sıcaklıklarda tavlama işlemi sonrasında elde edilen Raman spektrumları Şekil 5'te verilmektedir. Şekilden görüleceği gibi hem tavlama öncesi hem de tavlama sonrası Raman spektrumlarının tamamında yaklaşık olarak  $316 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan şiddetli pik, filmlerin ağırlıklı olarak  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  fazından meydana geldiğini ortaya koymaktadır (Avellaneda ve ark., 2022; Tipcompor ve ark., 2015). Bunun yanı sıra  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  fazına ait titreşimlerin de  $317\text{-}322 \text{ cm}^{-1}$  aralığında olduğu bilinmektedir (Avellaneda ve ark., 2022). Dolayısıyla  $316 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bu geniş pik aynı zamanda ince filmlerde  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  fazının da bulunduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca tavlama öncesi ve  $200^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$  ve  $400^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda tavlama sonrası filmlerin Raman spektrumlarında yaklaşık  $469 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf pik, filmlerde bakır sülfür ikincil fazının da bulunduğunu göstermektedir (Chalapathi ve ark., 2014) ve  $400^\circ\text{C}$  tavlama sıcaklığı için XRD sonuçları ile uyumludur.



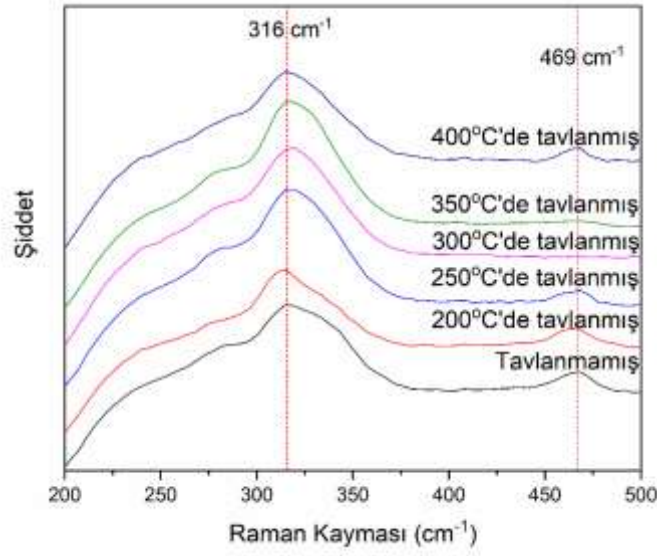
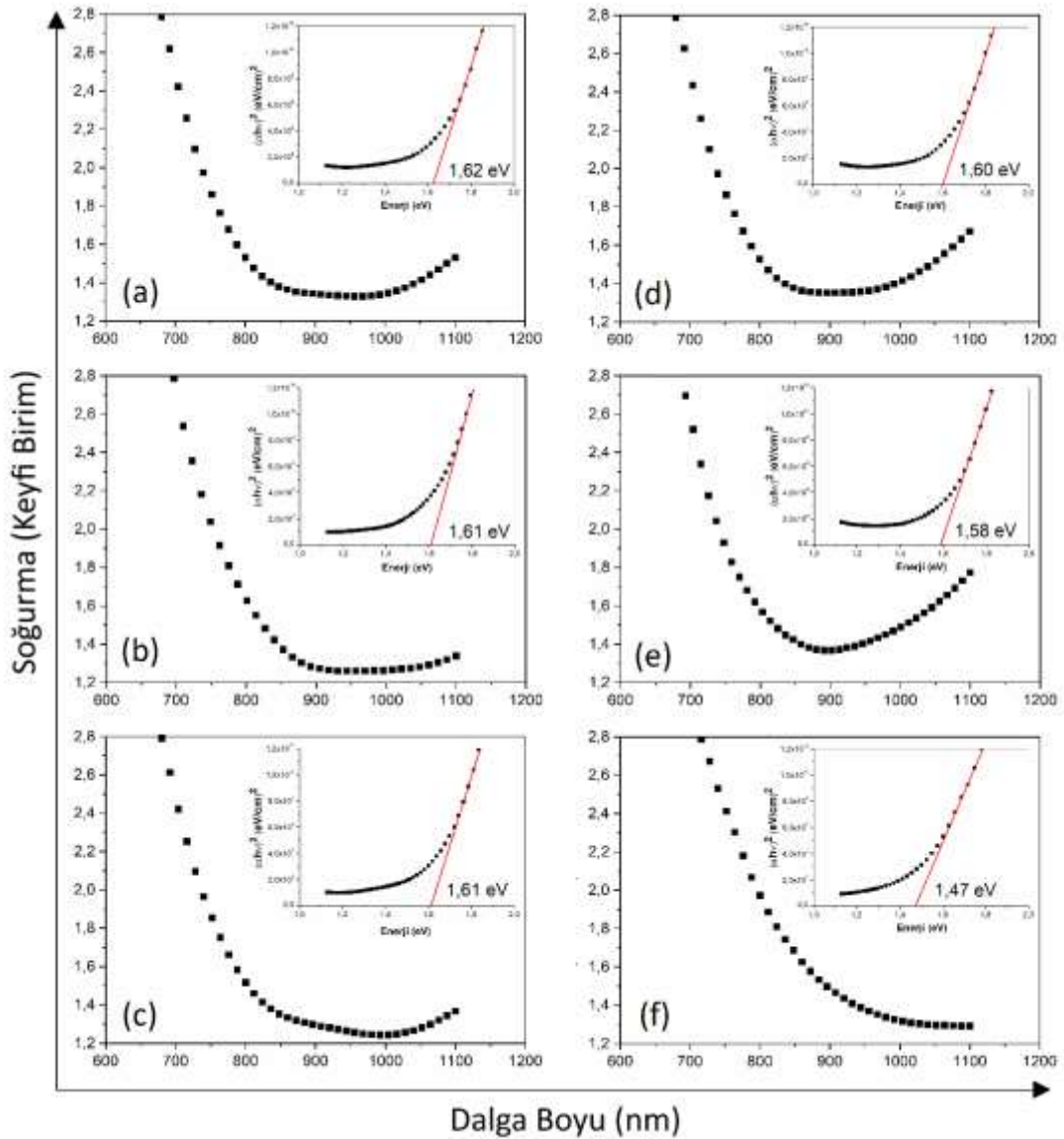
Şekil 4.  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  ince filmlerden tavlama sıcaklığına bağlı olarak elde edilen EDAX spektrumları

Tavlama öncesi ve 200°C ve 250°C sıcaklıklarda tavlama sonrası filmlerin XRD desenlerinde bakır sülfüre ait belirgin kırınım piklerin gözlenmemesi bakır sülfür miktarının az olması ve/veya bakır sülfürün kristal halde olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

SILAR tekniği ile cam altlıklar üzerine büyütülen  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  ince filmlerin optik özelliklerin belirlemek için oda sıcaklığında optik soğurma ölçümleri gerçekleştirildi. Filmlerden elde edilen soğurma spektrumları ve  $(\alpha h\nu)^2$ -Enerji grafikleri Şekil 6'da gösterilmektedir. Malzemelerin soğurma katsayılarıyla ( $\alpha$ ) yasak enerji aralıkları ( $E_g$ ) arasındaki ilişki;

$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (1)$$

ifadesiyle verilir. Burada  $h\nu$  foton enerjisidir,  $A$  ise etkin kütle ile ilişkili bir sabittir.  $n$ 'nin değeri ise geçişin doğasına bağlıdır (direkt geçişler için  $n=1/2$ , indirekt geçişler için  $n=2$ ). Eşitlik 1'e göre,  $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşı enerji grafiğine yapılan uygun fitin enerji eksenini kestiği nokta, malzemenin direkt yasak enerji aralığının değerini verir. Hem tavlama öncesi hem de tavlama sonrası  $(\alpha h\nu)^2$ -Enerji grafiklerinin doğrusal karakteristiği, filmlerde direkt optik geçişin olduğunu gösterir. Şekil 6'dan görülebileceği gibi filmlerin tavlama işlemi öncesinde yasak enerji aralığı değeri 1.62 eV iken 350°C'de tavlama sonrası filmlerin yasak enerji aralığı değeri 1.58 eV'a düşmektedir. Bu değerler daha önce bildirilen çalışmalarla uyumludur (Fernandes ve ark., 2010 ; Maheskumar ve ark., 2018). Bu sıcaklık aralığında yasak enerji aralığında gözlenen daralma, XRD sonuçlarından da görüleceği üzere kristal yapıdaki iyileşmeden kaynaklanmaktadır. 400°C'de tavlama sonrası elde edilen filmin yasak enerji aralığının ise 1.47 eV olduğu görülmüştür. Yasak enerji aralığında görülen bu değişimin ise  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ 'e kıyasla daha düşük yasak enerji aralığı değerlerine sahip olan  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  (~1 eV) ikincil fazının oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Nair ve ark., 2003).

Şekil 5.  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  ince filmlerden tavlama sıcaklığına bağlı olarak elde edilen Raman spektrumlarıŞekil 6.  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  ince filmlerden tavlama sıcaklığına bağlı olarak elde edilen soğurma ve  $(\alpha h\nu)^2$ -Enerji grafikleri



## SONUÇ

Bu çalışmada; farklı sıcaklıklarda azot atmosferinde tavlama işleminin, SILAR tekniği kullanılarak oda sıcaklığında, cam altlıklar üzerine büyütülen  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  ince filmlerin özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, yaklaşık olarak 480 nm kalınlığa sahip olan filmlerin tavlama öncesi tetragonal  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  fazından oluştuğunu, artan tavlama sıcaklığı ile filmlerin kristal yapısının genel olarak iyileştiğini, bunun yanı sıra  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  ve  $\text{CuS}$  ikincil fazlarının oluştuğunu ve filmlerin direkt yasak enerji aralığı değerlerinin 1.62 eV'dan 1.47 eV'a azaldığını göstermektedir. Artan tavlama sıcaklığı ile birlikte  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  ve  $\text{CuS}$  ikincil fazlarının oluşumu yapıdan kalay ve sülfürün uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 400°C'de tavlanan filmlerin yasak enerji aralığının 1.47 eV'a azalmasının da yine bu ikincil fazların oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Aihara, N., Araki, H., Takeuchi, A., Jimbo, K., Katagiri, H. (2013). Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  thin films by sulfurization of evaporated Cu-Sn precursors for solar cells. *Physica Status Solidi C*, 10, 1086–1092.
- Alias, M. F. A., Naji, I. S., Taher, B. Y., Al-Douri A. A. J. (2016). Synthesis  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ , nanopowder and studying the composition, structural and morphological properties. *Journal of Non-oxide Glasses*, 8, 93–97.
- Avellaneda, D., Paul, A., Shaji, S., Krishnan, B. (2022). Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ , and  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  thin films by sulfurization of SnS-Cu layers at a selected temperature and /or Cu layers thickness. *Journal of Solid State Chemistry*, 306, 122711.
- Chalapathi, U., Kishore Kumar, Y. B., Uthanna, S., Sundara Raja, V. (2014). Investigations on  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 556, 61–67.
- Chen, X., Wang, X., An, C., Liu, J, Qian, Y. (2003). Preparation and characterization of ternary Cu-Sn-E (E=S, Se) semiconductor nanocrystallites via a solvothermal element reaction route. *Journal of Crystal Growth*, 256, 368–376.
- Chen, S. L., Tao, J., Shu, h. B., Tao, h. J., Tang, Y. X., Shen, Y. Z., Wang, T., Pan, I. (2017). Efficient electron transfer kuramite  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  nanosheet thin film towards platinum-free cathode in dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 341, 60–67.
- Fernandes, P. A., Salome, P. M. P., Cunha, A. F. (2010). A study of ternary  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43, 215403.
- Guan, H., Shen, H., Gao, C., He, X. (2013). Structural and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  thin films by successive ionic layer adsorption and reaction. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24, 1490–1494.
- Julien, C. M., Massot, M., Poinson, C. (2004). Lattice vibrations of manganese oxides Part I. Periodic structures. *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 689–700.

- Maheskumar, V., Selvaraju, T., Vidhya, B. (2018). Influence of solvent in solvothermal synthesis of  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ : Morphology and band gap dependant electrocatalytic hydrogen evolution reaction and photocatalytic dye degradation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 22861–22873.
- Nair, M. T. S., Lopez-Mata, C., GomezDaza, O., Nair, P. K. (2003). Copper tin sulfide semiconductor thin films produced by heating SnS–CuS layers deposited from chemical bath. *Semiconductor Science and Technology*, 18, 755–759.
- Naji, I. S., Alias, M. F. A., Taher, B. Y., Al-Douri, A. A. J. (2018). Structural and electrical properties of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  thin films prepared by CBD technique. *Chalcogenide Letters*, 15(2), 83–89.
- Pahtan, H. M., & Lokhande, C. D. (2004). Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Bulletin of Materials Science*, 27(2), 85–111.
- Reddy, V. R. M., Pallavolu M. R., Guddeti, P. R., Gedi, S., Reddy, K. K. Y. B., Pejjai, B., Kim, W. K., Kotte, T. R. R., Park, C. (2019). Review on  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ , and  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  thin films and their photovoltaic performance. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, 39–74.
- Robles, V., Trigo, J. F., Guillen, C., Herrero, J. (2015). Copper tin sulfide (CTS) absorber thin films obtained by co-evaporation: Influence of the ratio Cu/Sn. *Journal of Alloys and Compounds*, 642, 40–44.
- Su, Z., Sun, K., Han, Z., Liu, F., Lai, Y., Li, J., Liu, Y. (2012). Fabrication of ternary Cu–Sn–S sulfides by a modified successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 16346–16352.
- Thripuranthaka, M., Neha, S., Tilak, D., Swapnil, V., Satish, S. B., Musthafa, O. T., Mukul, K., Satishchandra, Ogale. (2018). A Combined Experimental and Computational Study of Gas Sensing by  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  Nanoparticulate Film: High Selectivity, Stability, and Reversibility for Room Temperature  $\text{H}_2\text{S}$  Sensing. *Advanced Materials Interfaces*, 5, 1701492.
- Tipcompor, N., Thongtem, S., Thongtem, T. (2015). Effect of microwave radiation on the morphology of tetragonal  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  synthesized by refluxing method. *Superlattices and Microstructures*, 85, 488–496.
- Yang, Y., Ying, P., Wang, J., Liu, X., Du, Z., Chao, Y., Cui, J. (2017). Enhancing the thermoelectric performance of  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ -based solid solutions through coordination of the Seebeck coefficient and carrier concentration. *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 18808–18815.
- Wang, J., Bo, T., Shao, B., Zhang, Y., Jia, L., Tan, X., Zhou, W., Yu, Z. (2021). Effect of S vacancy in  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  on high selectivity and activity of photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 297, 120498.