



Sülfürleme süresinin sulu çözelti karışımı ile hazırlanan Cu_2SnS_3 ince filmlerin özellikleri üzerine etkisi

Effect of sulfurization time on the properties of Cu_2SnS_3 thin films prepared with aqueous solution mixture

Sevde Erkan^{1,*} , Yavuz Atasoy² , Mehmet Ali Olğar³ , Recep Zan⁴ 

^{1,3,4} Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fizik Bölümü, 51240, Niğde, Türkiye

^{1,2,3,4} Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, 51240, Niğde, Türkiye

² Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde Zübeyde Hanım Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, 51200, Niğde, Türkiye

Öz

Bu çalışmada, basit ve çevre dostu sulu bir öncül karışım kullanılarak Cu_2SnS_3 (CTS) ince filmleri dönel kaplama sisteminde üretilmiştir. 2- metoksietanol -saf su çözeltisi kullanılarak hızlı tavlama fırınında büyütülen CTS ince filmlerinde sülfürleme süresinin yapısal, optik ve elektrik özellikler üzerine etkileri ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. 525°C'de 60s, 180s ve 300s bekleme sürelerinde üretilen CTS ince filmlerin, Cu-zengini stokiyometriye sahip olduğu ve monoklinik fazda kristalleştiği Enerji Dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile tespit edilmiştir. X ışını kırınımı (XRD) analizleri ile hesaplanan parametrelere göre, 35.6 nm kristal boyutuna sahip CTS-180 örneğinin diğer numunelere kıyasla daha düşük dislokasyon yoğunluğuna ve mikro gerinime sahip olduğu, dolayısı ile daha yüksek kalitede kristalleştiği tespit edilmiştir. Raman analizleri, XRD sonuçlarında ortaya çıkan CTS monoklinik fazı ve ikincil faz oluşumlarını desteklemektedir. Diğer taraftan, örneklerin Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ile yüzey görüntüleri incelendiğinde sülfürleme süresinin filmlerin yüzey morfolojisini değiştirdiği belirlenmiştir. Sülfürleme süresinin artması ile homojen dağılımlı kompakt yüzey görüntülerinin elde edildiği tespit edilmiştir. Yapılan optik soğurma ölçümleri ile örneklerin yasak enerji bant aralığı değerlerinin 1.01-1.10 eV arasında olduğu belirlenmiş, bu değerlerin aynı zamanda CTS'nin monoklinik fazına atfedilmiştir. CTS-180 örneğinin diğerlerine göre daha yüksek taşıyıcı yoğunluğuna ve daha düşük özdirence sahip olduğu belirlenmiş olup, tüm karakterizasyon sonuçlarına göre CTS-180 örneğinin güneş hücre uygulamaları için uygun yapısal, morfolojik optik ve elektrik özellikler sergilediği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: CTS ince film, Dönel kaplama, Sülfürleme süresi, Su bazlı çözelti

1 Giriş

Güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çevirebilen ve temiz teknolojik yaklaşım olarak gösterilen fotovoltaik (PV) teknolojisi günümüzde yoğun olarak çalışılan bir araştırma alanıdır. Silikon tabanlı PV'lerin yanı sıra, Bakır

Abstract

In this study, Cu_2SnS_3 (CTS) thin films were produced using a simple and environmentally friendly aqueous precursor mixture in a spin coating system. The effects of sulfurization time on the structural, optical, and electrical properties of CTS thin films grown in a rapid thermal annealing furnace using a 2-methoxyethanol-pure water solution were examined in detail. Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) revealed that CTS thin films produced at 525°C with holding times of 60 s, 180 s, and 300 s have Cu-rich stoichiometry and crystallize in the monoclinic phase. According to the parameters calculated from X-ray diffraction (XRD) analyses, it was determined that the CTS-180 sample with a crystal size of 35.6 nm has lower dislocation density and microstrain compared to other samples, thus exhibiting higher quality crystallization. Raman analyses support the CTS monoclinic phase and secondary phase formations that emerged in the XRD results. On the other hand, when the surface images of the samples were examined using Scanning Electron Microscopy (SEM), it was determined that the sulfurization time changed the surface morphology of the films. It was observed that with the increase in sulfurization time, homogeneously distributed compact surface images were obtained. Through optical absorption measurements, it was determined that the band gap values of the samples were between 1.01-1.10 eV, which is also attributed to the monoclinic phase of CTS. It was found that the CTS-180 sample had a higher carrier density and lower resistivity compared to the others. According to all characterization results, it was concluded that the CTS-180 sample exhibited suitable structural, morphological, optical, and electrical properties for solar cell applications.

Keywords: CTS thin film, Spin coating, Sulfurization time, Water-based solution

İndiyum Galyum Selenyum (CIGS), Kadmiyum Tellür (CdTe) gibi malzemeler, fotovoltaik endüstrisinde kullanılan güneş hücreleri piyasasının temelini oluşturan olgun teknolojiler olarak gösterilmektedir. Ancak Silisyum güneş hücre maliyetlerinin yüksek olması, In (İndiyum) ve Ga (Galyum)'un doğada az bulunması ve Cd (Kadmiyum)'nin

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: sevde1253@hotmail.com (S. Erkan)

Geliş / Received: 13.09.2024 Kabul / Accepted: 12.10.2024 Yayınlanma / Published: 15.01.2025

doi: 10.28948/ngumuh.1549548

toksik olması bu teknolojilere önemli dezavantajlar getirmektedir. Araştırma grupları doğada bol bulunan aynı zamanda çevre dostu elementler içeren alternatif güneş hücre teknolojilerine yönelmişlerdir. Bu anlamda, Cu_2ZnSnS_4 (CZTS), $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) dördü ve $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ beşli bileşiklerinin yüksek hücre performans potansiyelleri nedeniyle yoğun bir şekilde çalışılmaktadır [1]. Bunlar arasında kesterit fazda kristalleşen CZTS bileşiği, 1.4-1.5 eV optik bant aralığına sahip olması, p-tipi iletkenlik göstermesi ve $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ gibi yüksek soğurma katsayısına olması gibi üstün [2] opto-elektronik özellikler sergilemektedir. CZTS tabanlı güneş hücresinden elde edilen dönüşüm verimliliği %15,2 ye ulaşmasına rağmen içerdiği element sayısındaki fazlalığa bağlı olarak ikincil fazlardan arındırılmış tek bir kesterit fazının elde edilmesindeki zorluklar ortaya çıkmaktadır. Sahip olduğu karmaşık yapıdan dolayı CZTS fazının sentezlenmesindeki zorluklar göz önüne alındığında, I-IV-VI grup yarıiletkenlerden oluşan, daha basit yapı, üçlü Cu_2SnS_3 (CTS) kalkojen bileşiği [3]. CZTS ince filmlerin yerini alabilecek potansiyel bir aday olarak gösterilmiştir. Göreceli sadeliği sayesinde, istenmeyen çinko sülfür (ZnS) fazı ve bakır/çinko (Cu/Zn) yapısal düzensizliklerin oluşma ihtimali önemli ölçüde azaltılmaktadır [4]. Ayrıca, CTS'nin p-tipi yarı iletkenlik göstermesi, değişken bant aralıklı olabilmesi (0.9-1.6 eV), yüksek mobilite ve optik soğurma katsayısına ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) sahip olması gibi özellikler sergilemesi, bu yarı iletken malzemenin özellikle güneş hücreleri ve diğer optoelektronik teknolojilerinde kullanılmasına olanak sağlamaktadır [5]. Ek olarak, kristal yapı anlamında incelendiğinde, CTS'nin monoklinik fazının daha düzenli katyon atom dizilimine sahip olmasından dolayı güneş hücresi uygulamalarında tercih edilmektedir [8]. Shockley-Queisser'in teorik hesaplamalarına göre CTS soğurma katmanı kullanılarak üretilecek hücrelerden elde edilebilecek teorik güneş hücresi verim yaklaşık %32 olabileceği bilinmektedir [6]. Ancak, yapılan çalışmalarda CTS ince film tabanlı güneş hücresinden elde edilen en yüksek verim değeri %6.73'tür [7]. Teorik ve deneysel verim değerleri arasındaki uçurumun, Cu/Sn stokiyometrik oranlarındaki sapmalar, üretim yöntemi ve ideal olmayan üretim koşulları gibi birçok değişkenden kaynakladığı düşünülmektedir [12].

CTS ince filmlerinin üretiminde çeşitli fiziksel ve kimyasal teknikler kullanılmaktadır. Bunlar arasında kimyasal banyo biriktirme [9], püskürtme [10], sprey piroliz [11], sıralı iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) [12], termal buharlaştırma darbeleri lazer biriktirme (PLD) [13], elektro depolama [14] ve dönel kaplama (spin coating) [15] gibi birçok farklı yöntemle biriktirebilir. Fiziksel yöntemle üretilen ince filmler yüksek saflıkta film oluşturma, homojenlik ve kalınlık kontrolü kolaylığı açısından avantaj sağlarken vakum ortamı gerekliliği enerji tüketimini arttırmakta dolayısı ile üretim maliyetini yükseltmektedir.

Kimyasal yöntemlerin ince filmlerin üretiminde düşük maliyet ve hızlı üretim imkânı tanınmaktadır [16]. Ayrıca kimyasal yöntemlerle üretimin en önemli faydalarından biri bu yöntemin daha kontrollü ve tekrarlanabilir bir şekilde ince film sentezlenmesine olanak sağlamasıdır. Geniş alanlara

uygulanabilirliği ve vakum gerektirmeyen düşük sıcaklıklarda çalışabilme olanağı sağladığı için CTS ince film soğurma katmanının büyütülmesinde önemli bir yere sahip olduğu bilinmektedir [17, 18]. Sol-gel ince film üretim yöntemleri içerisinde yer alan dönel kaplama yöntemi çözelti tabanlı yöntemler arasında en çok tercih edilen yöntemlerin başında gelmektedir. Dönel kaplama yöntemi kullanılarak nanometreden mikrometreye kadar değişen kalınlıklarda filmler kolaylıkla elde edilebilir. Bu yöntem ekonomik ve kolay erişilebilir yöntemlerden biri olup hem organik hem de inorganik malzemelerle solüsyon hazırlanarak istenilen kalınlıklarda ve alanlarda ince filmler kaplamaya olanak sağlamaktadır. Ayrıca literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, dönel kaplama yöntemi ile üretilen CZTS tabanlı ince film güneş hücrelerinden %12,6 gibi yüksek bir verim elde edilmesi, bu yöntemin CTS üretiminde kullanılabilirliğini göstermektedir [19]. Bu anlamda, Cho ve ark. [20] tarafından, dönel kaplama yöntemi ile üretilen katkısız CTS ince filmi güneş hücresinde yaklaşık %3 hücre verimi elde edilmiş olup, kimyasal yöntem ile yapılan çalışmaların hücre verimliliği açısından umut vaat ettiği söylenebilir. Sülfürleme sıcaklığı, süresi, ön tavlama işlemi, kimyasal kaynak ve çözücü türü gibi birçok parametrenin hücre performansı üzerine önemli bir etkiye sahip olduğu bir gerçektir. Bu anlamda kimyasal çözücülerin CTS ince film kalitesini önemli ölçüde etkilediği tespit edilmiş olup, organik (alkol ve türevleri) ve inorganik (su vs.) gibi birçok çözücünün CTS ince film üretimi için kullanıldığı bilinmektedir. Yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde Dias ve ark. [21] metal bazlı kaynakları 2-metoksietanol içinde çözerek ürettikleri CTS ince filminin üstün yapısal ve optik özellikler sergilediğini göstermişler ve CTS'nin güneş hücrelerinde ve diğer optoelektronik cihazlarda potansiyel kullanımını rapor etmişlerdir. Başka bir çalışmada ise Sayed ve ark. [24] basit ve çevre dostu olarak nitelenen su bazlı çözücü ile kimyasal sprey piroliz yöntemi kullanılarak ürettikleri CTS ince filmlerinde, su bazlı çözücünün yapısal, morfolojik ve fotovoltajik özellikleri üzerine etkilerini incelemişlerdir. CTS soğurma katmanlarının, boşluksuz ve ince taneli yapıdan oluşan bir morfoloji sergilediğini ve cihaz performansını iyileştirdiği bildirilmiştir. CTS ince film üretiminde organik veya inorganik tabanlı birçok çözücünün ayrı ayrı kullanıldığı rapor edilmişken, farklı çözücülerin farklı oranlarda bir araya getirilmesi ile oluşan karışım halindeki çözücülerin etkilerinin tartışıldığına ilişkin sınırlı sayıda çalışma olduğu tespit edilmiştir. Örneğin, Suryawanshi ve ark. [22] yaptığı bir çalışmada çözelti içerisinde saf su / etanol (5:1) karışımı ile monoetanolinin katkısı kullanılarak dönel kaplama sisteminde güneş hücre uygulamaları için istenilen kalınlıklarda (yaklaşık 1.4 μm) CTS öncü filmleri elde edilmiştir. Karışım formunda kullanılan çözücünün tane yapısını ve kristal kalitesini iyileştirdiği, çözücü içerisindeki suyun boşluksuz bir mikroyapılı morfolojinin oluşumunu desteklediği değerlendirilirken, çözücü tercihinin hücre performansı üzerine önemli etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Bouaziz ve ark. [23] yaptığı başka bir çalışmada CTS ince filmler maliyeti düşük ve kolay uygulanabilir yöntemlerden püskürtme (spray pyrolysis) yöntemi ile sulu bir çözelti (su

ve metanol karışımı) püskürtülerek cam yüzeyler üzerine ardışık olarak biriktirilip ardından kükürt atmosferi altında bir ısıl işlem ile tavlama işlemi ile ince filmler büyütülmüştür. Yapısal, morfolojik ve optik özellikler incelenmiştir. Malzemenin p-tipi olduğu, tanelerin tercihen (111) Cu_2SnS_3 'e yönlendirildiği ve kübik bir yapıda kristalleştiği bulunmuştur. Ayrıca ince filmlerin yüksek bir absorpsiyon gösterdiği ve yaklaşık 1.15 eV'lik bir doğrudan geçiş boşluğu sergilediği gösterilmiştir.

Yukarıda özetlendiği üzere çözücü türünün ve karışımlarının CTS ince film özellikleri üzerine önemli etkilere sahip olduğu görülmektedir. Diğer taraftan çözücü olarak kullanılan saf suyun basit, çevre dostu, ucuz, güvenli ve ölçeklenebilir üretimi destekleyen bir öncül çözücü olmasının yanı sıra hızlı buharlaşma ile özellikle boşluksuz yüzey morfolojisi oluşumu ve tane büyümesini desteklediği rapor edilmiştir. Özellikle saf suyun çözücü olarak PV uygulamalarında kullanılabilirliği ortaya koyulurken, 2-metoksietanol çözücüsünün üstün yapısal ve optik özellikler sergileyen CTS ince filmlerin elde edilebileceği, dolayısı ile CTS tabanlı yüksek hücre performanslı güneş hücrelerin oluşturma potansiyeli olduğu tespit edilmiştir. CTS üretiminde 2- metoksietanol ve saf su çözücülerin ayrı ayrı kullanımının avantajları bahsedilmiş, benzer bir bakış açısı ile farklı çözücülerin beraber kullanımının CTS soğurma katmanların özellikleri üzerine pozitif etkileri ayrıntılı olarak belirtilmiştir. Ancak, bilinen literatür dahilinde 2-metoksietanol -saf sudan oluşan ikili çözeltinin kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Literatürden farklı olarak 2 metoksietanol-saf su karışımından elde edilen bir çözücü ile hazırlanan ve elde edilen sulu karışımı kullanılarak hazırlanan CTS ince filmler dönele kaplama yöntemi kullanılarak üretildi. Üretilen ince filmlerin sülfürleme süresinin etkisinin araştırıldığı bu çalışmanın literatüre yenilik katma potansiyeline sahip olduğu düşünülmekte olup, bu anlamda sülfürleme süresinin ikili çözelti ile üretilen CTS ince filmlerin bazı yapısal, optik ve elektrik özellikleri üzerine etkileri detaylı bir şekilde araştırıldı. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, üretilen CTS ince filmlerin güneş hücresine uygulamalarında kullanıma potansiyeli olduğu bu çalışma ile ortaya konulmuştur.

2 Materyal ve metod

2.1 CTS ince filmlerin üretilmesi

İlk olarak CTS filminin büyütüldüğü cam altlıklara standart temizlik işlemi uygulanmıştır. Cam altlıklar 1.5cm x1.5cm olarak kesilmiş ve daha sonra altlıklar sırasıyla 10 dakika aseton, 10 dakika izopropil alkol (IPA), 10 dakika saf su olmak üzere ultrasonik banyo cihazında içerisinde titreştirildikten sonra N_2 gazı ile kurutulmuştur. Dönele kaplamada kullanılan öncül elementler bakır (II) klorür dihidrat ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$ - 1.2mmol/l), kalay (II) klorür dihidrat ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$ - 0.6mmol/l) ve tiyoüre (H_2NCSNH_2 - 2.5mmol/l) olup, bu öncüller 10 mL 2-metoksietanolde-saf su karışımı (4:1) içerisinde çözündürülmüştür. Hazırlanan çözelti, berrak ve homojen bir hale gelinceye kadar iki saat boyunca 50°C'de karıştırılmıştır. Daha sonra homojen bir çözelti elde etmek için damla damla etanolamin eklenerek pH 8'de tutulmuş ve çözelti oda koşullarında yaklaşık 12 saat

boyunca ağzı kapalı bir şekilde manyetik karıştırıcıyla karıştırılmıştır. Kaplama için hazır olan öncül çözeltisi temizlik adımları uygulanmış cam altlıklar üzerine dinamik yöntem ile dönele kaplama sistemi ile kaplanmıştır. Bu yöntemin ilk adımında altlığa damlatılan çözelti 500 rpm gibi düşük bir hızda 20 s boyunca döndürüldükten sonra kaplama işlemi 3500 rpm yüksek hızda 50 s süreyle döndürülerek tamamlanmıştır. Organik çözücü kalıntısını ortadan kaldırmak için 250°C de 10 dk. süreyle oda koşullarında sıcak tabla üzerinde kurutma işlemi gerçekleştirilmiş sonrasında Dektak profilometre kullanılarak kalınlık ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

İnce film kalınlığı yaklaşık 1,3 μm olana kadar bu işlem birkaç kez tekrarlanmıştır. Kalınlığı optimize edilen CTS ince filmler devamında hızlı tavlama sisteminde (Rapid Thermal Processing -RTP) tavlannmıştır. Bu işlem için öncül katman yapıları ile beraber 10 mg toz formda sülfür kapalı grafit bir kutu içerisine yerleştirilmiş, daha sonra öncül katmanlar 525°C'de farklı bekleme süreleri (60 s, 180 s ve 300 s) kullanılarak Ar (%95) + H_2 (%5) atmosferinde sülfürlenmiştir. Tüm sülfürleme işlemlerinde RTP sistemi 1 °C/s'lik hızla ısıtılmıştır.

Farklı bekleme sürelerinde sülfürlenerek üretilen CTS örneklerinin atomik kompozisyonları Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX); yapısal özellikleri, X-ışını Difraktometresi (XRD-PANalytical-EMPYREAN instrument) ve Raman spektroskopisi (Renishaw inVia Spectrometer) analizleri ile belirlenmiştir. Bu analizler kullanılarak kristal yapının oluşup oluşmadığı, ikincil fazların varlığı ve kristal kalitesi araştırılmıştır. Üretilen CTS filmlerin yüzeyi Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) kullanılarak incelenmiş, böylece tavlama süresinin filmlerin morfolojik özellikleri üzerine olan etkileri incelenmiştir. CTS filmlerinin optik geçirgenlikleri, Spektroskopik Elipsometre ile ve öz dirençleri, taşıyıcı konsantrasyonları gibi temel elektriksel parametreleri Hall Etkisi ölçümleri ile belirlenmiştir.

3 Bulgular ve tartışma

3.1 CTS ince filmlerin yapısal özellikleri

3.1.1 Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizi (EDX)

Tablo 1'de ikili çözücü karışımın çözelti tabanlı büyütülen CTS ince filmlere ait elementlerin atomik yüzdeleri ve oranları verilmiştir.

Tablo 1. Farklı bekleme sürelerinde sülfürlenen CTS numunelerin EDX ölçümleri

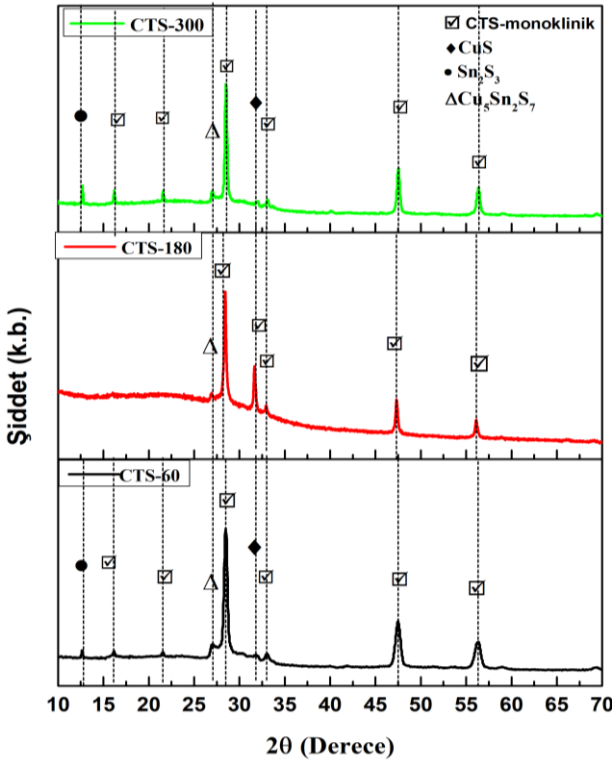
Örnek	Atomik Yüzde (%)			Atomik Oran	
	Cu	Sn	S	Cu/Sn	S/(Cu+Sn)
CTS-60	39.7	15.6	44.7	2.54	0.81
CTS-180	37.8	15.6	46.6	2.42	0.87
CTS-300	39.7	15.7	44.6	2.52	0.81

Bu tablodan görüldüğü üzere, tavlama sıcaklığından bağımsız olarak filmlerin Cu/Sn oranının 2'nin üzerinde yani Cu-zengini (Cu-rich) yapıda olduğu görülmüştür. 525 °C 'lik bir sıcaklıkta, kalayın kısmen yapıdan uzaklaştığı ve bu eksikliğin Cu açısından zengin bir duruma neden olduğu söylenebilir. Diğer taraftan, S/(Cu+Sn) oranı tüm numuneler

için yaklaşık olarak 0.8-0.9 aralığındadır. Geniş alanda alınan (100x100µm²) ölçüm sonuçlarına göre, Cu ve Sn atomik oranların büyük ölçüde değişmediği, elementel olarak homojen film dağılımının sağlandığı tespit edildi. Bu durum özellikle yüksek bekleme süresinde üretilen örneklerin SEM ölçümleri ile desteklenmektedir.

3.1.2 X-Işın kırınım analizi (XRD)

Sülfürleme süresinin CTS ince filmlerin kristal yapısı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla alınan XRD spektrumları Şekil 1'de gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere, 525 °C'de 60, 180 ve 300 s boyunca tavlanan filmlerin tamamının CTS monoklinik fazında kristalleştiği ve bu faza ait belirgin kırınım piklerinin oluştuğu gözlenmiştir. Analiz sonucunda CTS-60, CTS-180 ve CTS-300 örnekleri için şiddetli ana pikin 2θ= 28,50° civarında oluştuğu, karakteristik diğer piklerin 2θ=16.05°, 33.05°, 47.50°, 56.35°, 59.00°, 69.30°, 76.65°, 79.00° civarında meydana geldiği gözlemlenmiştir (JCPDS- 00-019-0412).



Şekil 1. Farklı sürelerde sülfürlenen CTS ince filmlerin XRD desenleri

Ayrıca, CTS-60 ve CTS-300'de 2θ=12,65° konumunda bulunan Sn₂S₃ (JCPDS -01-072-0031) ile 2θ=31.75° konumunda bulunan CuS (JCPDS 01 -78-0876) ikincil fazları tespit edilmiştir Sülfürleme süresine bakılmaksızın tüm örneklerde 26.95° konumuna ait olan ve Cu zengini olarak nitelendirilen Cu₅Sn₂S₇ fazının ortaya çıktığı görüldü. CTS-180 örneğinde kısmen daha düşük şiddette oluşan bu fazın, EDX sonuçlarında belirlenmiş olan Cu-zengini yapı ile uyum içerisinde olduğu belirlendi. CTS-180 de ikincil fazlardan arındırılmış tek bir minimal ikincil faz Cu₅Sn₂S₇ ile CTS monoklinik fazı elde edilmiştir. CTS-60 da var olan

ikincil fazların oluşumu, tek faz oluşması için yeterli sürenin olmaması ile ilişkilendirilebilirken, CTS-300 içinse bu durum faz ayrışımına atfedilebilir. Üretim koşulları çerçevesinde, iki farklı çözücü karışımı ile üretilen en ideal örneğin CTS-180 olduğu tespit edildi.

İnce filmlerin ortalama kristalit (D) boyutu Denklem (1)'de sunulan Debye Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır [25].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Burada β(radyan), yarı maksimum yoğunlukta ölçülen kırınım çizgisinin genişlemesidir, λ = 1.5406 Å (X-ışını kaynak radyasyonunun dalga boyu) ve θ Bragg açısıdır. Burada k, SEM fotoğraflarında görüldüğü üzere küresel tane yapıları için 0.94 değerinde olduğu varsayılan kristalitlerin şekil faktörüdür. Williamson ve Smallman'ın (W_S) yöntemini kullanarak mikrogerinim (ε) ve dislokasyon yoğunluğu (δ) dahil olmak üzere diğer yapısal parametreleri hesaplamak için sırasıyla Denklem (2) ve (3) kullanılmıştır.

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (2)$$

Dislokasyon yoğunluğu ise aşağıdaki Denklem (3) ile belirlenmiştir.

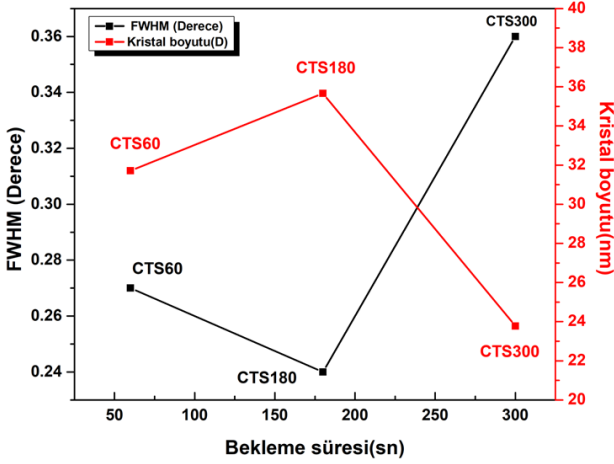
$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3)$$

Yukarıdaki denklemler yardımıyla hesaplanan CTS örnekleri için ortalama kristalit boyutu, dislokasyon yoğunluğu ve mikro gerinim değerleri Tablo 2'de verildi.

Tablo 2. CTS ince filmlerin kimyasal bileşimini ortaya koymaya yönelik elementlerin atomik konsantrasyonu ve oranları

Örnek	FWHM β (°)	D (nm)	δ (10 ⁻⁴) (nm ⁻²)	ε (10 ⁻³)
CTS-60	0.36	23.7	17.68	1.52
CTS-180	0.24	35.6	7.86	1.01
CTS-300	0.27	31.7	9.95	1.14

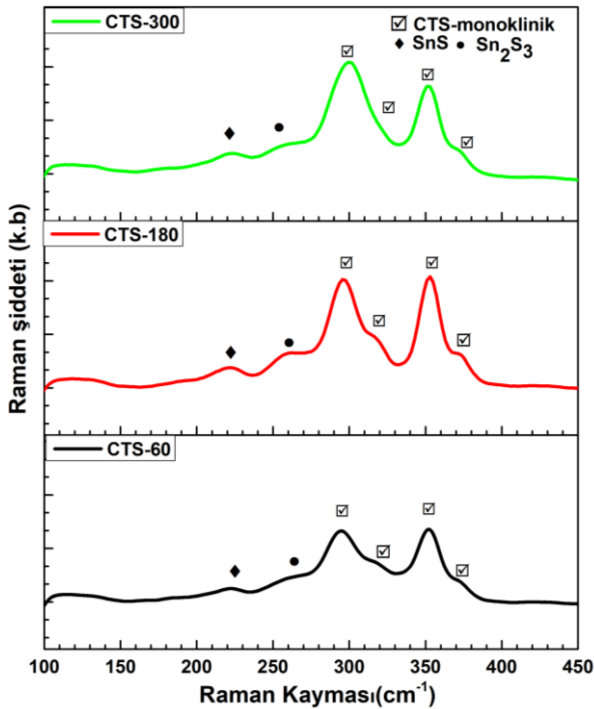
Şekil 2'de görüldüğü kristallenmenin bir ölçüsü olarak gösterilen FWHM değerindeki değişim ile kristal boyutundaki şekillenmenin birbiri ile ters olduğu görülmüştür. Grafikten, D değerinin CTS-60 için en küçük değere sahip olduğu, bekleme süresinin artması ile maksimum değeri olan 35,6 nm'ye ulaştığı ve tekrar azalma eğilimine girdiği görüldü. Diğer taraftan ince filmdeki kusur ve tuzak oluşumlarına karşılık gelen dislokasyon yoğunluğu ve mikro gerinim parametrelerinin CTS-180 örneği için minimum değerde olduğu tespit edilmiştir. Kristal yapıdaki bozunmanın göstergeleri olarak gösterilen bu parametrelere ve kristalit boyut değerlendirmesine göre CTS-180 örneğinin en iyi yapıda kristalleştiği tespit edilmiş olup, bu durumun CTS örneklerinin kristalleşme, ikincil faz analizleri ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2. Farklı sürelerde süflürlenen CTS ince filmlerin FWHM-D grafiğı

3.1.3 RAMAN spektroskopisi analizleri

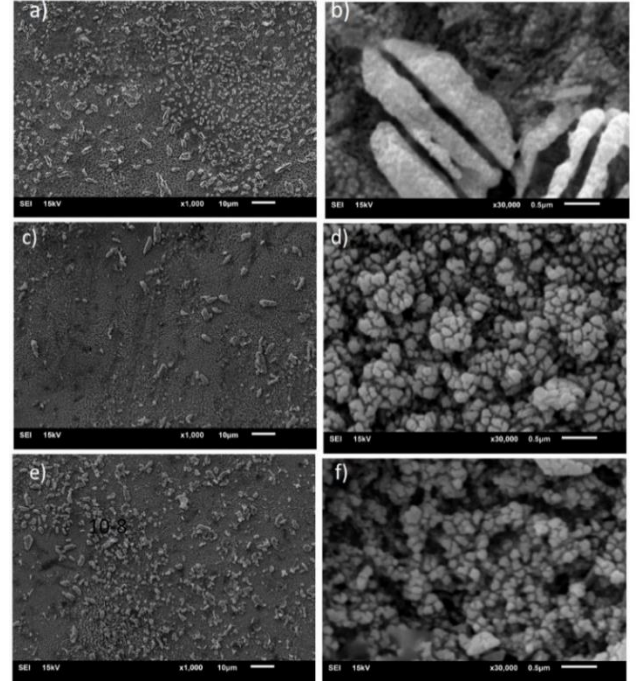
525 °C süflürleme sıcaklığında, 1 °C/s sıcaklık çıkış hızı kullanılarak 60 s, 180 s ve 300 s bekletme sürelerinde süflürlenerek üretilen CTS ince filmlere ait Raman spektrumları Şekil 3'te verilmiştir. CTS'ye ait monoklinik yapının Raman pikleri 220 cm^{-1} , 295 cm^{-1} , 317 cm^{-1} , 353 cm^{-1} ve 373 cm^{-1} konumlarında belirlenmiştir [26]. Ayrıca ikincil faz olarak 260 cm^{-1} 'de Sn_2S_3 zayıf bir bant gösterdiği, bu faz önceden rapor edilen çalışmalarla ve XRD analizleri ile desteklenmektedir [27]. Ancak, XRD analizlerinde ortaya çıkan CuS fazının Raman ölçümlerinde kullanılan lazerin girme derinliğinin düşük olmasına bağılı olarak Raman ölçümlerinde tespit edilemediği, buna bağılı olarak bu fazın yüzeyden içeride film boyunca oluştuğı düşünölmektedir.



Şekil 3. CTS-60, CTS-180, CTS-300 ait ince filmlerin Raman spektrumları

3.1.4 Taramalı elektron mikroskopu analizleri (SEM)

Farklı büyütme oranlarında (1.000x ve 30.000x) alınan örneklere ait SEM görüntüleri Şekil 4'te verilmiştir. Şekilde göröldüğü üzere, bekletme süresinin yüzey morfolojisi ve tane yapısında önemli değışikliklere neden olduğı görölmektedir. CTS-60 örneğinde alt ince taneli üstte ise mikron boyutlarına ulaşan büyüklükte tanelerden oluşan homojen dağılım sergilemeyen iki katmanlı bir yapının oluştuğı, bu yapıya ait görüntüye yakından bakıldığında ise kısmi boşlukların ortaya çıktığı görölmektedir. Ancak CTS-180 ve CTS-300 de daha homojen ve boşluksuz yüzey görüntüleri elde edilmiştir. SEM analizleri ile numunelerin süflürleme sürelerinin artışı ile tane boyutunda bir artış olduğunu ortaya konmuştur. Süflürleme süresinin arttırıldığı CTS-180 örneğinde ise, belirtilen iki katmanlı yapının kısmen kaybolduğı, mikron altı boyutlu taneli, boşluksuz, yoğun ve homojen dağılıma sahip bir morfolojinin oluştuğı görölmüştür. Bilindiğı üzere, güneş hücresi olarak kullanılan soğurma katmanlı yapıların delik veya boşluklu olması kısa devreye neden olmakta, bu da hücre performansını olumsuz etkilemektedir [28]. Elde edilen sonuçlar doğultusunda güneş hücresi uygulaması için en uygun yüzey morfolojinin CTS-180 örneğine ait olduğı değılendirilmiştir.



Şekil 4. Farklı büyütmelerde (1.000x ve 30.000x) alınan CTS-60 (a-b), CTS-180(c-d) ve CTS-300 (e-f) ince filmlerine ait SEM görüntüleri

3.2 Cu_2SnS_3 numunelerinin optik özellikleri

3.2.1 Geçirgenlik-bant aralığı hesaplaması

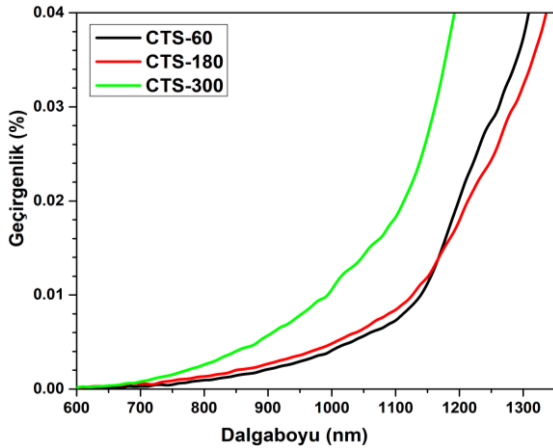
Oda sıcaklığında 600-1350 nm dalga boyu aralığında ölçölen geçirgenlik değıerleri kullanılarak, örneklere ait soğurma katsayıları Lambert-Beer yasasına göre hesaplanmıştır [29]. Bu yasaya göre soğurma katsayısı Denklem (4) ile verilmiştir.

$$a = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4)$$

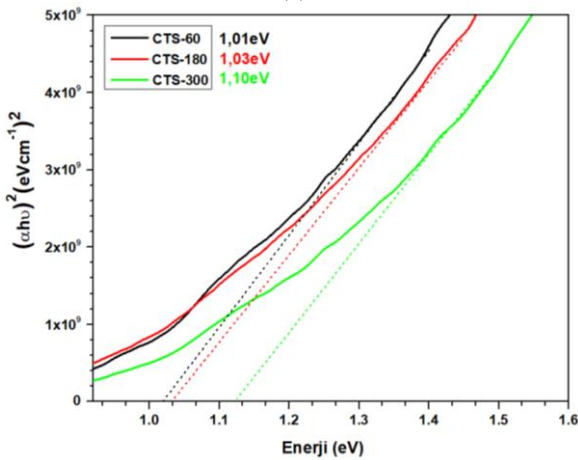
Bu bağıntıdaki α , soğurma katsayısını, d , numunenin kalınlığını ve T ise optik geçirgenliği temsil etmektedir. Denklem (4) yardımıyla hesaplanan α kullanılarak soğurma faktörü değerleri bant aralığı enerjisini hesaplamak için kullanılmıştır. Optik bant aralığı ve geçiş için iyi bilinen Tauc ilişkisi Denklem (5) kullanılarak belirlenmiştir [30].

$$(ahv) = A(hv - Eg)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Eg yasak enerji bant aralığı, A orantı sabiti, hv fotonun enerjisidir. Burada n değeri ise geçiş doğasını ifade eder ve CTS gibi direkt geçişli yarıiletken malzemelerde $1/2$ değerini alır. Denklem (5) kullanılarak örneklerin $(ahv)^2 - (hv)$ grafiği çizdirilmiş ve grafikten filmin bant aralığı tespit edilmiştir. Bunun için grafikte, eğrinin lineer kısmının, hv yatay eksenini kestiği nokta yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığını vermektedir. Şekil 5(a) ile verilen örnekler için geçirgenlik spektrumları incelendiğinde, görünür bölgenin tamamı ile yakın kızılötesi bölgenin bir kısmında yüksek soğurma gösterdiği, en yüksek geçirgenlik değerinin %4 ile sınırlı olduğu görülmüştür.



(a)



(b)

Şekil 5. 525 °C'de 3 farklı sürede tavlanmış CTS ince filmlerin (a) geçirgenlik ve (b) $(ahv)^2 - (hv)$ grafiği

Bu hesaplamalar ince filmlerin elektriksel özelliklerini anlamaya yönelik avantaj sağlar ve bu filmlerin optik ve elektriksel davranışlarını ayrıntılı bir şekilde karakterize etmeye katkı sağlamaktadır. Şekil 5(a)'da CTS-60 ve CTS-180 örneklerinde 1200 nm civarında, CTS-300'ün ise 1100 nm civarında hızlı bir geçişin olduğu ve bu geçişlere karşılık gelen yasak enerji aralığı değerlerinin, Şekil 5(b)'te örneklerin soğurma spektrumlarından belirlenen Eg değerleri ile uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir. CTS ince film yasak bant aralığında meydana gelen değişimler, ince filmin kristal yapısını ve morfolojisini belirleyen ana etkenlere doğrudan etkisi bulunmaktadır. CTS fazının yasak enerji aralığı; monoklinik kristal yapı için ~ 0.9 - 1.0 eV, kübik kristal yapısında yaklaşık olarak 1.3 - 1.4 eV ve tetragonal yapısında ise yaklaşık 1.6 - 1.7 eV civarındadır [31]. Diğer taraftan Sn_2S_3 fazının CTS ince filmin özellikleri üzerine net bir etkisinin olduğuna dair sınırlı sayıda çalışma var olmakla beraber, bu çalışmaların birinde Na katkısı ile Sn_2S_3 fazının CTS ince film yüzeyinde ince bir katman olarak oluştuğu, bunun da hücre performansını kötüleştirdiği rapor edilmiştir [32]. Ancak, bu çalışmada Sn_2S_3 fazının CTS ince filmlerin üzerine net bir etkisinin olduğu tespit edilmedi.

3.2.2 Cu_2SnS_3 numunelerinin elektriksel özellikleri

Yaklaşık $0,48$ T manyetik alan yoğunluğu altında ve 0.1 mA akım kullanılarak Van der Pauw yöntemi ile belirlenen elektriksel özelliklere ait özdirenç, taşıyıcı yoğunluğu, taşıyıcı tipi gibi sonuçlar Tablo 3'de sunulmuştur. Tüm ince filmler p-tipi iletkenlik göstermekle beraber CTS-60, CTS-180 ve CTS-300 örneklerinin özdirenç değerleri sırasıyla 2.48 Ohm-cm, 1.64 Ohm-cm ve 3.78 Ohm-cm ve taşıyıcı yoğunlukları 5.5×10^{16} cm⁻³, 4.5×10^{17} cm⁻³ ve 9.7×10^{16} cm⁻³ olarak ölçüldü.

Tablo 3. Örneklere ait özdirenç ve taşıyıcı yoğunluğu değerleri

	CTS-60	CTS-180	CTS-300
Özdirenç (Ohm-cm)	2.48	1.64	3.78
Taşıyıcı Yoğunluğu (cm ⁻³)	5.5×10^{16}	4.5×10^{17}	9.7×10^{16}
İletkenlik Tipi	p-tipi	p-tipi	p-tipi

Sn_2S_3 ince filmleri malzemenin büyüme koşullarına bağlı olarak hem n-tipi hem de p -tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğu bilinmektedir [33, 34]. Bu fazın yapının içerisinde hangi tipte oluştuğu belirlenemediğinden ince filmlerin elektriksel özellikler üzerine etkisi hakkında net bir yorum getirmenin mümkün görünmemektedir. Ancak, n tipi Sn_2S_3 'nin oluşma ihtimalinin çoğunluk akım taşıyıcıları boşlukların azalmasını tetikleyeceği, bunun da hücre performansını olumsuz etkileyeceği söz konusudur. Diğer taraftan yapıdaki bir diğer ikincil CuS fazı iletken bir faz olarak bilinmektedir. Ancak XRD analizlerinde de görüldüğü üzere pik şiddetinin göreceli olarak çok düşük olması taşıyıcı konsantrasyonu üzerine bariz bir etkisinin olduğu düşünülmemekle beraber CTS-60 ve CTS-180 örneklerindeki düşük taşıyıcı konsantrasyon değerleri ikincil CuS fazına kısmen atfedilebilir. Güneş pili uygulamaları için arzu edilen elektriksel özellikler olarak gösterilen en düşük özdirenç ve en yüksek taşıyıcı yoğunluğu değerlerine CTS180 ince filmi sahip olduğu belirlenmiş olup elektriksel

ölçüm sonuçlarının yapısal ve optik analizlerin sonuçları ile uyum içerisinde.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada CTS öncül katman yapısı 2-metoksietanol-saf su karışım formundaki çözelti kullanılarak dönele kaplama yöntemiyle kaplanmış ve farklı sülfürleme sürelerinin (60sn, 180sn ve 300sn) kullanılması ile üretilen CTS ince filmlerin bazı yapısal, optik ve elektrik özellikleri analiz edilmiştir. EDX ölçüm sonuçlarına göre tüm örneklerin Cu-zengini yapıda olduğu görülmüş olup, XRD ve Raman analizlerinde tüm CTS filmlerinin monoklinik kristal yapıda kristalleştiği ancak Cu zengini yapıya atfedilen $Cu_5Sn_2S_7$ faz oluşumunun meydana geldiği tespit edilirken, CTS-60 ve CTS-300 örneklerinde Sn_2S_3 ikincil fazının varlığı tespit edilmiştir. Bu kapsamda, CTS-180 örneğinin diğer örneklerle göre daha yüksek kristal kaliteye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Karışım içerisindeki saf suyun boşluksuz, mikron-altı boyutlarda taneli ve kompakt bir morfoloji oluşumunu desteklediği SEM analizleri ile ortaya konmuştur. Monoklinik CTS fazına ait beklenen yasak enerji değerinin düşük sülfürleme süreli örneklerde (CTS-60 ve CTS-180) elde edilmiştir. p tipi iletkenlik gösteren, en düşük (1.64 Ohm-cm) özdirenç ve en yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna ($4.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) sahip CTS-180 örneğinin en uygun elektriksel özelliklere sahip olduğu değerlendirilmiştir. Yapılan bütün bu analizlerin ışığında, en uygun özelliklere sahip CTS-180 ince filminin fotovoltaik uygulamada kullanılma potansiyelinin yüksek olduğu sonucuna ulaşılmış olup, araştırma grubumuz tarafından konu ile ilgili çalışmalara devam edilecektir.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK ARDEB tarafından yürütülen 122F217 numaralı proje ve BİDEB tarafından yürütülen "BİÇABA Birlikte Çalışıp Birlikte Başaracağız" Burs Programı kapsamında desteklenmiştir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %7

Kaynaklar

- [1] I. M. El Radaf and A. S. Hassanien, Effect of thickness on structural, optical, and optoelectrical properties of sprayed $CuInSnS_4$ thin films as a new absorber layer for solar cells. *Physica B: Condensed Matter*, 659, 414867, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.414867>.
- [2] G. P. Reddy and K. R. Reddy, Preparation and characterization of Cu_2SnS_3 thin films by two stage process for solar cell application. *Materials Today: Proceedings*, 4(13), 12401-12406, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.010>.
- [3] G. P. Reddy and K. R. Reddy, Physical Properties of Cu_2SnS_3 Thin Films Prepared by Sulfurization of co-sputtered Cu-Sn Metallic Precursors. *Materials Today: Proceedings*, 4(14), 12518-12524, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.054>.

- [4] M. M. Abusnina, Synthesis and characterization of kesterite Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) thin films for solar cell applications. Ph.D. Thesis, University of Denver, USA, 2016.
- [5] M. Adelifard, M. M. B. Mohagheghi and H. Eshghi, Preparation and characterization of Cu_2SnS_3 ternary semiconductor nanostructures via the spray pyrolysis technique for photovoltaic applications. *Physica Scripta*, 85(3), 035603, 2012. <http://doi.org/10.1088/0031-8949/85/03/035603>.
- [6] H. Queisser and W. Shockley, Some theoretical aspects of the physics of solar cells. *Energy Conversion for Space Power*, 3, 317, 1961.
- [7] M. Umehara, S. Tajima, Y. Aoki, Y. Takeda and T. Motohiro, $Cu_2Sn_{1-x}Ge_xS_3$ solar cells fabricated with a graded bandgap structure. *Applied Physics Express*, 9(7), 072301, 2016. <http://doi.org/10.7567/APEX.9.072301>.
- [8] E. A. Pogue, A. Sutrisno, N. E. Johnson, M. B. Goetter, Z. Jiang, N. E. Johnson, D. P. Shoemaker, and A. A. Rockett, Phase stability and structural comparison of phases in the Cu-Zn-Sn-S system using solid-state NMR. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 190, 37-48, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.10.007>.
- [9] D. Avellaneda, M. Nair and P. Nair, Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(6), D346-D352, 2010. <http://doi.org/10.1149/1.3384660>.
- [10] A. C. Lokhande, K. V. Gurav, E. Jo and J. H. Kim, Chemical synthesis of Cu_2SnS_3 (CTS) nanoparticles: A status review. *Journal of Alloys and Compounds*, 656, 295-310, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.232>.
- [11] J. A. Oke and T. C. Jen, Atomic layer deposition and other thin film deposition techniques: from principles to film properties. *Journal of Materials Research and Technology*, 21, 2481-2514, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.10.064>.
- [12] H. Guan, H. Shen, C. Gao and X. He, Structural and optical properties of Cu_2SnS_3 and Cu_3SnS_4 thin films by successive ionic layer adsorption and reaction. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24, 1490-1494, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10854-012-0960-x>.
- [13] A. Weber, R. Mainz and H. W. Schock, On the Sn loss from thin films of the material system Cu-Zn-Sn-S in high vacuum. *Journal of Applied Physics*, 107, 013516, 2010. <https://doi.org/10.1063/1.3273495>.
- [14] V. Robles, J. F. Trigo, C. Guillén and J. Herrero, 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, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.104>.
- [15] J. Tao, L. Chen, H. Cao, C. Zhang, J. Liu, Y. Zhang and J. Chu, Co-electrodeposited Cu_2ZnSnS_4 thin-film solar cells with over 7% efficiency fabricated via fine-tuning of the Zn content in absorber layers. *Journal of*

- Materials Chemistry A, 4(10), 3798-3805, 2016, <https://doi.org/10.1039/C5TA09636G>.
- [16] Q. Chen, X. Dou, Y. Ni, S. Cheng and S. Zhuang, Study and enhance the photovoltaic properties of narrow-bandgap Cu_2SnS_3 solar cell by p-n junction interface modification. *J Colloid Interface Sci.* 15;376(1):327-30,2012. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.03.015>
- [17] E. Indubala, N. Sneha, V. Sudha and S. Harinipriya, Non-vacuum synthesis of CZTS by sulphurization of electrochemically layered zinc and tin on copper. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 101, 3745, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.05.027>
- [18] H. Ahmoum, P. Chelvanathan, M. S. Su'ait, M. Boughrara, G. Li, A. H. Al-Waeli and N. Amin, Impact of preheating environment on microstructural and optoelectronic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films deposited by spin-coating. *Superlattices and microstructures*, 140, 106452, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106452>.
- [19] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, and D. B. Mitzi, Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. *Advanced Energy Materials*, 4(7), 1301465, 2014. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301465>.
- [20] A. Cho, S. Banu, Y. Cho, S. K. Ahn, J. H. Yun and J. S. Cho, The effect of metal-chelate complex in Cu_2SnS_3 thin film solar cells and their characteristics, photovoltaic performance, and defect analysis. *Solar Energy*, 185, 131-145, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.04.065>.
- [21] S. Dias, B. Murali and S. B. Krupanidhi. Solution processible Cu_2SnS_3 thin films for cost effective photovoltaics: Characterization. *Materials Chemistry and Physics*, 167, 309-314, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.10.049>.
- [22] M. P. Suryawanshi, U. V. Ghorpade, S. W. Shin, S. A. Pawar, I. Y. Kim, C. W. Hong and J. H. Kim, A simple aqueous precursor solution processing earth-abundant Cu_2SnS_3 absorbers for thin-film solar cells. *ACS applied materials & interfaces*, 8(18), 11603-11614, 2016. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b02167>.
- [23] M. Bouaziz, M. Amlouk and S. Belgacem, Structural and optical properties of Cu_2SnS_3 sprayed thin films. *Thin Solid Films*, 517(7), 2527-2530, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.039>.
- [24] M. H. Sayed, E. V. Robert, P. J. Dale and L. Gütay, Cu_2SnS_3 based thin film solar cells from chemical spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 669, 436-439, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.11.002>.
- [25] V. Uvarov and I. Popov. Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials. *Materials Characterization*, 85, 111-123, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.09.002>.
- [26] D. M. Berg, R. Djemour, L. S. Gütay, P. J. Dale, X. Fontane and A. Rodriguez, Raman analysis of monoclinic Cu_2SnS_3 thin films. *Applied Physics Letters*, 100(19), 192103, 2012. <https://doi.org/10.1063/1.4712623>.
- [27] D. P. Antunez, A. D. Torelli, Y. Fan, A. Federico, Rabuffetti, N. S. Lewis and L. Brutchey, Low temperature solution-phase deposition of SnS thin films *Chemistry of Materials*, 26(19), 5444-5446, 2014. <https://doi.org/10.1021/cm503124u>.
- [28] G. Dölek, Perovskit güneş hücrelerinde kaliksaren molekül temelli kendiliğinden oluşan tek tabaka arayüzey modifikasyonunun performans üzerine etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Konya Teknik Üniversitesi. Türkiye, 2020.
- [29] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*: Courier Corporation, 1975.
- [30] O. G. Abdullah, S. B. Aziz, K. M. Omer and Y. M. Salih, Reducing the optical band gap of polyvinyl alcohol (PVA) based nanocomposite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26, 5303-5309, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3067-3>.
- [31] T. Bayazıt, M. A. Olğar, T. Küçükömeroğlu, E. Bacaksız and M. Tomakin, Growth and characterization of Cu_2SnS_3 (CTS), Cu_2SnSe_3 (CTSe), and Cu_2Sn (S, Se) (CTSSe) thin films using dip-coated Cu-Sn precursor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 12612-12618, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01622-4>.
- [32] J. Chantana, K. Tai, H. Hayashi, T. Nishimura, Y. Kawano and T. Minemoto. Investigation of carrier recombination of Na-doped Cu_2SnS_3 solar cell for its improved conversion efficiency of 5.1%. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 206, 110261, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110261>.
- [33] T. S. Reddy, M. C. S. Kumar and S. Shaji, Deposition rate dependant formation and properties of Sn_2S_3 and SnS thin films by co-evaporation, *Materials Research Express*, 4, 046404, 2017. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa6b71>.
- [34] T. S. Reddy and M. C. S. Kumar, Co-evaporated SnS thin films for visible light photodetector applications, *RSC Advances*, 6, 95680-95692, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6RA20129F>.

