

Ultrasonik spreyl piroliz yöntemi ile SnS₂ ince filmlerin basit biriktirilmesi

Durmuş Ali ALDEMİR^{1,*}, Zülal KADER²

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Fizik Bölümü, Isparta, Türkiye.

²Bağımsız Akademisyen, Bursa, Türkiye.

Geliş Tarihi (Received Date): 09.04.2025

Kabul Tarihi (Accepted Date): 25.09.2025

Öz

Bu çalışmada SnS₂ ince filmler cam alttaşlar üzerine ultrasonik spreyl piroliz yöntemi (USP) ile biriktirildi. Kalay öncüsü olarak kalay (IV) klorür pentahidrat (SnCl₄.5H₂O) ve sülfür öncüsü olarak da tiyoüre (CH₄N₂S) kullanıldı. Filmlerin yapısal, morfolojik, elektriksel ve elektro-optik karakterizasyonları gerçekleştirildi. Tauc metodu yardımıyla SnS₂ ince filmler için doğrudan ve dolaylı bant aralıkları sırasıyla 2.35 eV ve 2.10 eV olarak belirlendi. Sıcak prob yöntemi ile filmlerin n-tipi olduğu tespit edildi ve öz direnci 285 Ω·cm hesaplandı.

Anahtar kelimeler: SnS₂ ince filmler, kalay disülfür, düşük maliyetli biriktirme yöntemi, ultrasonik spreyl piroliz, optik ve yapısal karakterizasyon.

Facile deposition of SnS₂ thin films by ultrasonic spray pyrolysis method

Abstract

In this study, SnS₂ thin films were deposited onto glass substrates using the ultrasonic spray pyrolysis (USP) method. Tin (IV) chloride pentahydrate (SnCl₄.5H₂O) was used as the tin precursor, and thiourea (CH₄N₂S) as the sulfur precursor. The structural, morphological, electrical, and electro-optical characterizations of the films were performed. Using the Tauc method, the direct and indirect band gaps of the SnS₂ thin films were determined to be 2.35 eV and 2.10 eV, respectively. The films were found to be of n-type conductivity through the hot probe method, and their resistivity was calculated to be 285 Ω·cm.

*Durmuş Ali ALDEMİR, durmusaldemir@sdu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-4819-840X>
Zülal KADER, zullkdr@icloud.com, <https://orcid.org/0009-0002-8628-4616>

Keywords: *SnS₂ thin films, tin disulfide, low-cost deposition method, ultrasonic spray pyrolysis, optical and structural characterization.*

1. Giriş

SnS, Sn₂S₃ ve SnS₂ gibi sülfidler doğada bol bulunan ve toksik olmayan elementler ile üretilen yarıiletken malzemelerdir [1,2]. Sahip oldukları elektriksel ve opto-elektriksel özellikler, bu yarıiletken malzemeleri fotovoltaik ve optoelektronik uygulamalar için hem düşük maliyetli hem de çevre dostu bir alternatif haline getirir [3]. Bunlar arasında SnS₂ 2.0–2.6 eV civarında bir bant aralığına sahip n-tipi bir yarıiletkendir [4,5]. SnS₂ ince filmlerin fotovoltaik [6], phototransistör [7], optik sensör [8], süper kapasitör [9] ve gaz sensörü [10] uygulamaları gibi geniş bir kullanım alanı vardır. Bu yüzden SnS₂ ince filmler gelecekteki teknoloji ve enerji çözümlerinde cazip bir seçenektir.

Louhichi vd. [11] sprej piroliz yöntemi ile cam alttaşlar üzerine ürettikleri SnS₂ ince filmlerin ultraviyole fotodetektörler için ümit verici olduklarını rapor etmişlerdir. Shin vd. [8] çalışmalarında Sb katkılı SnS₂ 2D filmleri, atomik katman biriktirme (ALD) yöntemiyle üretmişlerdir ve katkısız olanlarla kristal yapı, bileşim ve optik özellikler açısından karşılaştırma yapmışlardır. Sb katkısı ile filmlerin iş fonksiyonunun arttığını tespit etmişlerdir. Çalışmalarında Sb katkılı SnS₂'nin gelecek nesil optoelektronik uygulamalardaki potansiyelini ortaya koyduklarını belirtmişlerdir. Hadeef vd. [12] Co katkılı SnS₂ ince filmlerin ultrasonik sprej piroliz yöntemi ile üretimini farklı alttaş sıcaklıklarında gerçekleştirmişlerdir. Yapısal, optik ve yüzey özelliklerinin alttaş sıcaklığına önemli bir derecede bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Filmlerin öz direncinin alttaş sıcaklığına bağlı olarak 117 Ω.cm ile 0.20 Ω.cm arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon (SILAR) [13], kimyasal banyo depolama (CBD) [14], yakın-aralıklı vakum süblimasyon (CSS) [15], kimyasal buhar biriktirme [5], spin kaplama [16], sprej piroliz [17] ve ultrasonik sprej piroliz (USP) [12] gibi birçok farklı yöntem SnS₂ ince filmlerin biriktirilmesinde kullanılmıştır. USP yöntemi ince filmlerin geniş alanlarda homojen bir şekilde üretilmesine imkân tanınmasıyla dikkat çekmektedir. Bu yöntemde piezoelektrik titreştiriciye uygulanan frekans ve solüsyon yoğunluğunun değiştirilmesiyle damlacık çapı ayarlanabilmektedir [18]. Böylelikle filmlerin morfolojisi ve biriktirme kalınlığı kontrol edilebilmektedir. Solüsyon bazlı bir yöntem olmasıyla stokiyometrik yarıiletken ince filmlerin kolayca biriktirilmesini mümkün kılmaktadır [19]. Sprej ve ultrasonik sprej yöntemi ile ince filmlerin üretimleri pahalı ve karmaşık sistemlerle yapılabilmesinin yanı sıra parfüm şişesi gibi ucuz, pratik ve maliyet-etkin sistemler de yapılabilir. Jaber vd. [20] SnS₂ ince filmlerini basit bir parfüm atomizeri kullanarak sprej piroliz yöntemi ile kaplamışlardır. Öncü malzeme olarak SnCl₂ ve tiyoüre kullanmışlardır. Saf suyu çözücü olarak kullandıkları solüsyonla üretilen ince filmler n-tipi, metanol kullandıkları filmler ise p-tipi özellik göstermiştir. Kaawash vd. [21] yine aynı yöntemi kullanarak ZnO ince filmleri cam alttaşlar üzerine üretmişlerdir. Bu filmler kullanılarak üretilen ultraviyole fotodetektörlerin yüksek derecede kararlı ve görünür ışığa duyarlılık göstermediklerini belirtilmiştir. Panneerselvam vd. [22], genellikle makyaj ve resim çalışmalarında kullanılan basit bir sprej tabancasını (airbrush), TiO₂ ince filmlerinin üretiminde kullanmışlardır. Farklı alttaş-nozül mesafelerinde üretimler gerçekleştirerek, bu parametreyi 300 °C sıcaklık için en uygun hâle getirmişlerdir. Araştırmacılar, en uygun üretim parametreleriyle elde

ettikleri TiO₂ filmlerini perovskit tabanlı güneş pillerinde elektron transfer tabakası olarak kullanmıştır.

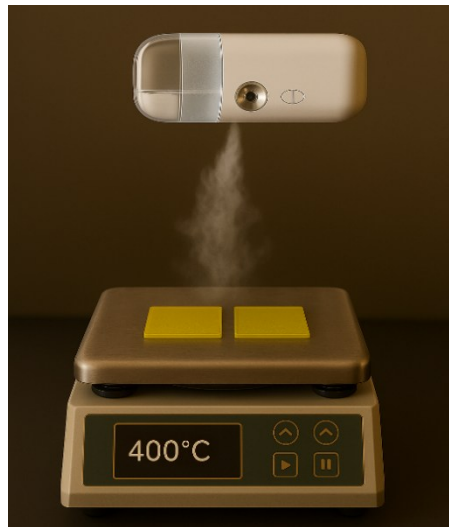
Bu çalışmada yüz nemlendirmede kullanılan basit bir nebulizer ile SnS₂ ince film USP yöntemi ile cam alttaşlar üzerine biriktirilmiştir. İnce filmin yapısal, morfolojik, elektro-optik ve elektriksel karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

2. Deneysel çalışmalar

SnS₂ (kalay (II) sülfür) kaplanacak cam alttaşlar (2×2 cm²) olacak şekilde kesildi. Kesildikten sonra ultrasonik banyoda 70 derecede 10'ar dakika olacak şekilde sırasıyla saf su, etanol, saf su, aseton, saf su, etanol ve saf su karışımı kullanarak organik kirliliklerden temizlendi. Alttaşlar temizlendikten sonra azot gazı ile kurutuldu. 30 dakika UV ışığa maruz bırakıldı. Cam alttaşların UV ışığa maruz bırakılması, yüzeyin temizlenmesini, enerjisinin artmasını ve hidrofilik özellik kazanmasını sağlar. Bu da ince filmin daha iyi tutunmasını ve yüksek kalitede film oluşumunu mümkün kılar [23,24]. Yine aynı amaçla 5 dakika boyunca plazma temizleyici ile alttaşların yüzeyi aşındırıldı.

Kalay öncüsü olarak kalay (IV) klorür pentahidrat (SnCl₄·5H₂O) ve sülfür öncüsü olarak da tiyoüre (CH₄N₂S) kullanıldı. Sprey solüsyonunu hazırlamak için 0.548 g tiyoüre ve 0.840 g kalay öncüsü konulan behere 30 mL saf su eklendi. Böylelikle tiyoürenin molaritesi 0.24 M ve kalay (IV) klorür pentahidratın molaritesi ise 0.08 M olarak ayarlandı. Solüsyon 50 °C'de 600 rpm'de 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı (DVNB MS7-H550-Pro).

Solüsyon ultrasonik nebulizer içine konulduktan sonra, 400 °C'ye getirilmiş alttaşlar üzerine yaklaşık 7 cm yükseklikten püskürtüldü (Şekil 1). Sıcaklık aynı zamanda kaplanmamış cam yüzeyinden bir kızılaltı termometre ile de kontrol edildi. Termometrenin yayıcılık katsayısı değeri 0.83 olarak ayarlandı. Kaplama için geçiş sayısı 200'dür. Geçiş süresi yaklaşık 1 saniyedir. Kaplamanın ardından SnS₂ ince filmler 15 dk boyunca 400 °C'de tavlandı. Daha sonra kaplanan camlar oda sıcaklığına kadar yavaş bir şekilde soğutuldu. Nebulizerin titreşim frekansı 1.7 MHz'dir.

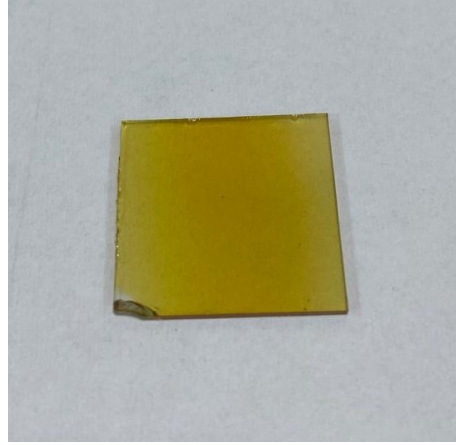


Şekil 1. Deney düzeneğinin yapay zekâ kullanarak oluşturulmuş şematik gösterimi.

Filmlerin yüzey morfolojisi ve kesitsel görüntüleri, FEI Quanta FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak analiz edildi. Kristal yapıya ilişkin X-ışını kırınım (XRD) verileri, Bruker D8 Advance Twin-Twin cihazı ile elde edildi. Raman spektrumları konfokal Raman mikroskobu kullanılarak elde edilmiştir (Alpha 300 R, WITec, Oxford Instruments). Elektro-optik özelliklerin belirlenmesine yönelik UV-Visible-NIR spektroskopi ölçümleri ise PG Instruments T80+ UV/VIS spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirildi. SnS_2 ince filmlerin elektriksel ölçümlerinde Keithley 2400 SourceMeter cihazı ve TT T-ECHNI-C VC97 dijital multimetresi kullanıldı.

3. Sonuçlar ve tartışma

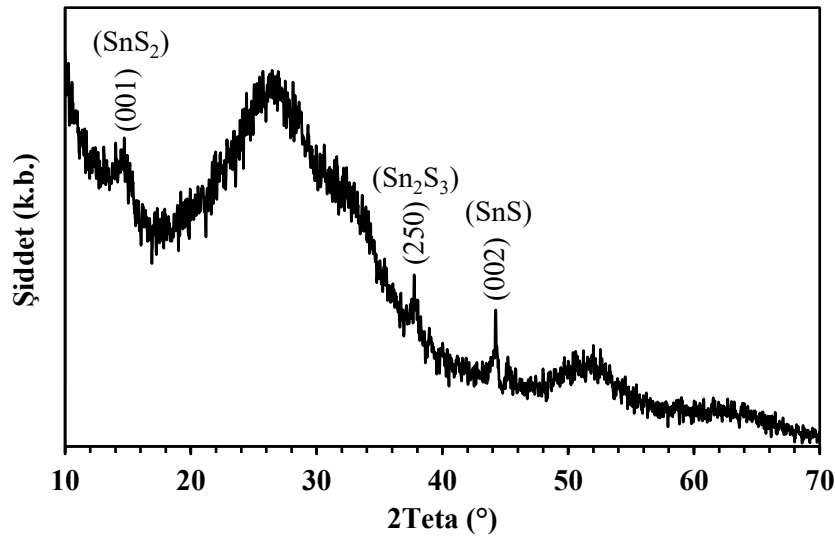
Şekil 2’de cam yüzeyine ultrasonik spreyl piroliz (USP) yöntemiyle kaplanan kalay (II) sülfür (SnS_2) filmlerinin bir görüntüsü sunulmaktadır. Film sarı ve koyu sarı renktedir.



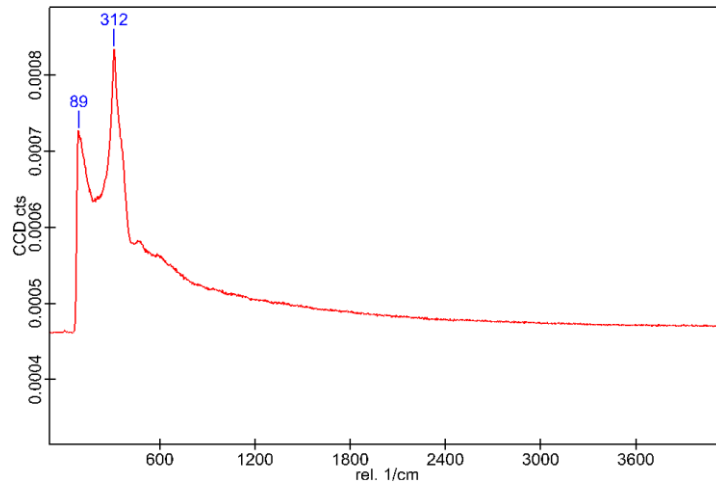
Şekil 2. Cam üzerine USP yöntemi ile kaplanmış kalay (II) sülfür filmi.

Şekil 3’te cam üzerine USP yöntemi ile biriktirilmiş SnS_2 ince filmlerine ait XRD deseni verilmektedir. Desende görülen piklerin şiddetinin az oluşu filmlerin amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Var olan küçük pikler SnS_2 (JCPDS 23-0677), Sn_2S_3 (JCPDS 14-0169 ve [25]) ve SnS (COD 00-152-7226) yapılarına aittir. Tek kristal olarak üretilen SnS , Sn_2S_3 ve SnS_2 bileşikleri sırasıyla koyu gri, parlak siyah ve sarı renklindedirler [2]. Farklı çalışmalarda SnS_2 ’ün renginin sarı veya açık sarı olduğu rapor edilmiştir [26,27]. Bu çalışmada da filmler sarı renkli olarak elde edilmiştir. Dolayısıyla baskın sülfür yapısının SnS_2 olduğu söylenebilir. JCPDS 23-0677 kartına uygun olarak SnS_2 hekzagonal kristal yapıdadır. SnS_2 filmi biriktirilirken SnS ve Sn_2S_3 fazlarının ortaya çıkması sıklıkla karşılaşılan bir durumdur [28–30]. SnS ve SnS_2 filmlerin spreyl piroliz yöntemi üretiminde altta sıcaklığı önemli bir parametredir. Altta sıcaklığı, filmde oluşan fazların termodinamik kararlılığı ve kinetik büyüme mekanizmaları üzerinde doğrudan etkilidir [31]. Kaplama esnasında yüzeye gelen atomize edilmiş damlacıkların bazılarının boyutları büyük olabilir ve bu damlacıklar lokal olarak altta sıcaklığının düşmesine sebep olabilir. Bu durumda SnS gibi düşük sülfür içeriğine sahip fazlar meydana gelebilir. Yüksek sıcaklıklarda ise SnS_2 ’nin termal kararsızlığı artmaktadır ve Sn_2S_3 fazı ortaya çıkabilmektedir [32].

Biriktirilen SnS₂ ince filmin kristal yapısını ve fazını doğrulamak adına Raman ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4). Şekilde x-ekseni Raman kaymasını (cm⁻¹), y-ekseni ise sinyal şiddetini göstermektedir. Spektrumda yaklaşık 312 cm⁻¹'de gözlemlenen baskın Raman piki SnS₂ fazına ait Sn–S bağlarının düzlem içi (in-plane) titreşim modunu temsil eden A_{1g} moduna karşılık gelmektedir [33]. Bu mod 2H fazlı SnS₂'nin karakteristik titreşim modu olarak tanımlanmaktadır [34]. 89 cm⁻¹'deki belirgin pik ise SnS fazına aittir ve A_g titreşim moduna karşılık gelmektedir [35]. Raman spektrumunda Sn₂S₃ pikleri bulunmamaktadır. Sn₂S₃ fazının küçük alanlarda veya yüzeyde değil de filmin alt kısımlarında yer alması bu durumun ortaya çıkmasına sebep olabilir. XRD ölçümlerinde daha geniş ve daha derinlerden veriler alınabiliyorken Raman ölçümlerinin alındığı alan XRD'ye göre çok daha küçüktür [36]. Ayrıca Price vd. [26] yaptıkları çalışmalarında Sn₂S₃'ün en şiddetli iki pikini 60 cm⁻¹ ve 307 cm⁻¹'de rapor etmişlerdir. Dolayısıyla bu pikler SnS ve SnS₂ pikleri tarafından baskılanmış olabilir.

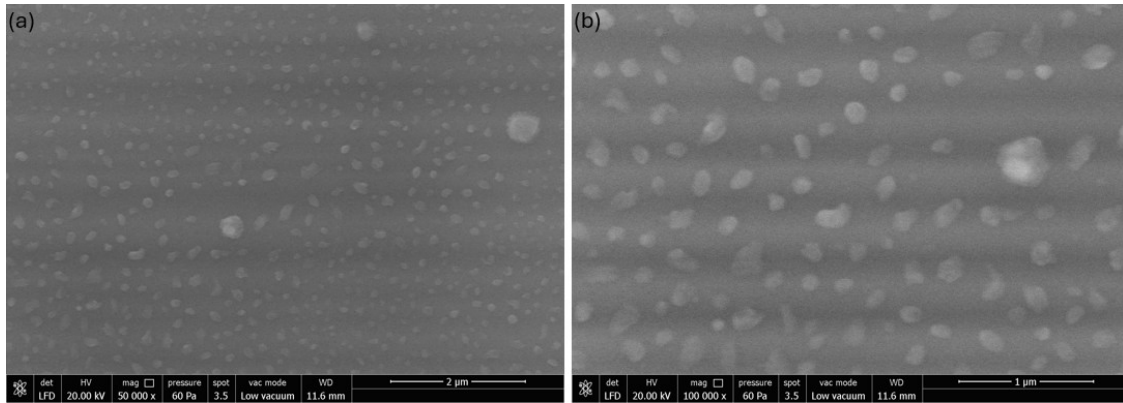


Şekil 3. Cam üzerine biriktirilmiş SnS₂ ince filmin XRD deseni.



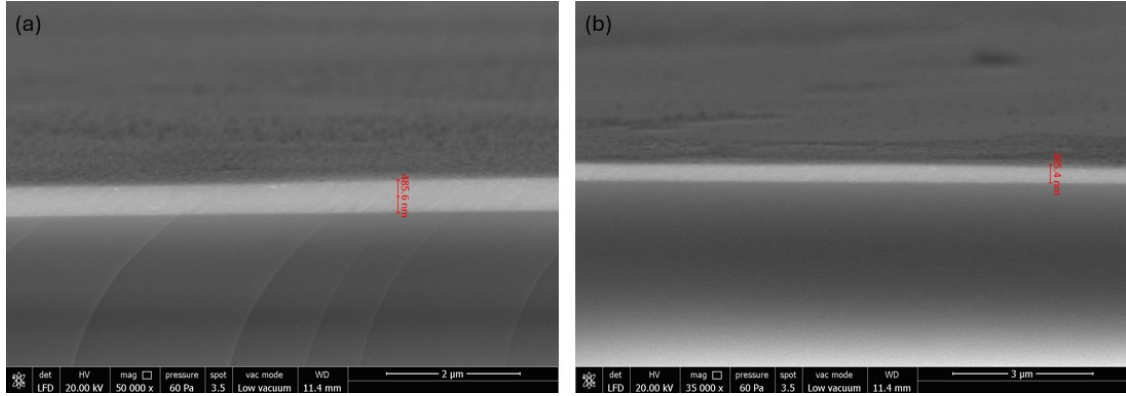
Şekil 4. Cam üzerine biriktirilmiş SnS₂ ince filmlerin Raman spektrumu.

Şekil 5'te cam alttaşlar üzerine biriktirilen SnS_2 ince filmlerinin yüzeylerine ait $\times 50000$ ve $\times 100000$ büyütmelemlerde elde edilen SEM görüntüleri verilmektedir. Film yüzeyinde boyutları 145 nm ile 211 nm arasında değişim gösteren kümelenmeler bulunmaktadır. Bu durum nebulizerden çıkan bazı damlacıkların boyutlarının büyük olmasına bağlanabilir. Bu kümeler dışındaki bölgelerin oldukça düzgün ve homojen bir şekilde kaplandığı görülmektedir. Cam yüzeyine kaplanmış SnS_2 ince filmlerin yüzey özellikleri kaplama yöntemine ve kaplama parametrelerine göre farklılıklar göstermektedir. Yakın-aralıklı vakum süblimasyon (CSS) yöntemiyle biriktirilen SnS_2 ince filmlerin yüzeylerinin, geniş yüzey alanına sahip ancak kalınlığı düşük olan levha biçimli kristal tanelerden (nano-flake veya platelet-shaped) oluştuğu bildirilmiştir [15]. Benzer yüzey özellikleri kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilen SnS_2 , Sn_2S_3 ve SnS ince filmleri için de gözlemlenmiştir [26]. Sprey veya ultrasonik spreylir piroliz yöntemi ile yüksek alttaş sıcaklıklarında üretilen SnS_2 ince filmlerde ise küresel yapıların varlığı dikkat çekmektedir [11,12,17]. Farklı alttaş sıcaklıklarında spreylir piroliz yöntemiyle üretilen SnS_2 ince filmlerde, düşük sıcaklıklarda film yüzeyinin nano-pul (nano-flake) yapılarla kaplandığı, yüksek sıcaklıklarda ise yüzey morfolojisinin küresel yapılara dönüştüğü gözlemlenmiştir [12,17]. Bizim çalışmamızda ise yüzey ve kesit SEM görüntülerinden görüldüğü üzere nano-pul yapıları bulunmamaktadır ve bütün yüzeyde küresel yapılar hakimdir.



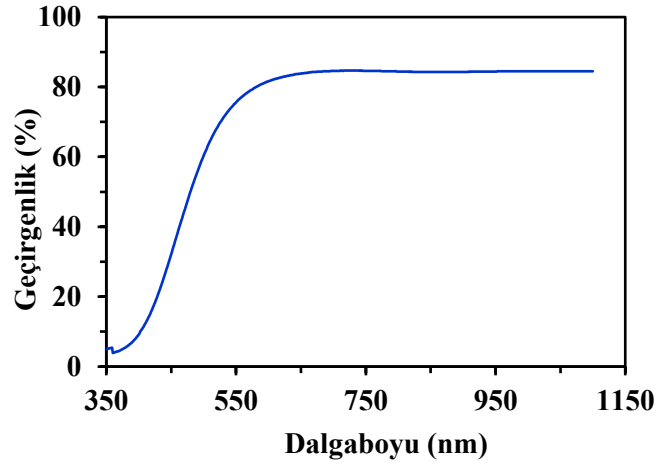
Şekil 5. SnS_2 ince filmlerin yüzeyinden farklı büyütmelemlerdeki SEM görüntüleri a) ölçek $2\mu\text{m}$ ($\times 50000$) b) ölçek $1\mu\text{m}$ ($\times 100000$).

Şekil 6'te SnS_2 kaplı ince filmlerin $\times 50000$ ve $\times 35000$ büyütmelemlerinde kesit görüntüleri görülmektedir. Film kalınlığı geniş bir aralıkta büyük bir dalgalanma sergilememektedir. Bu da SnS_2 ince filmlerinin USP yöntemiyle homojen bir şekilde kaplanabildiğini göstermektedir. Filmin farklı yerlerinden alınan kalınlık ölçümleri sonucunda filmin kalınlığı ortalama olarak 450 nm hesaplanmıştır. Her geçiş yaklaşık olarak 2 nm'ye karşılık gelmektedir.



Şekil 6. SnS₂ kaplı ince filmlerin sırasıyla $\times 50000$ ve $\times 35000$ büyütmelerindeki SEM görüntüleri a) ölçek 2µm b) ölçek 3µm.

Şekil 7’de SnS₂ ince filminin optik geçirgenliğinin (%T) dalga boyuna karşı grafiği görülmektedir. Grafikten de görülebileceği üzere 600 nm’den itibaren geçirgenlik hızlı bir şekilde düşmektedir. Ortalama geçirgenlik değerleri, morötesi (UV) bölgede (200-400 nm) %9.2, görünür bölgede (Vis) (400-800 nm) %84.0 ve yakın kızılaltı (NIR) bölgede (800-1100 nm) ise %84.4’dür. Farklı alttaşı sıcaklıklarında nebulize edilmiş spreylendirme yöntemi üretilen 439 nm ve 485 nm kalınlıklara sahip SnS₂ ince filmler için literatürde, görünür ve NIR bölge için %80’nin üzerinde geçirgenlik değerleri rapor edilmiştir [29]. Bu kalınlık değerleri çalışmamızdaki kalınlık değerlerine yakındır ve çalışmamızdaki geçirgenlik değerleri literatürdeki çalışma ile uyumludur.



Şekil 7. SnS₂ ince filmlerinin optik geçirgenliğinin dalga boyuna karşı grafiği.

Tauc yöntemi yarıiletken malzemelerin bant aralığını bulmada kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Malzemenin bant aralığı (E_g), absorpsiyon katsayısı (α) ve malzeme üzerine düşen fotonun enerjisi ($h\nu$) arasındaki ilişki aşağıdaki denklem ile verilir [37]:

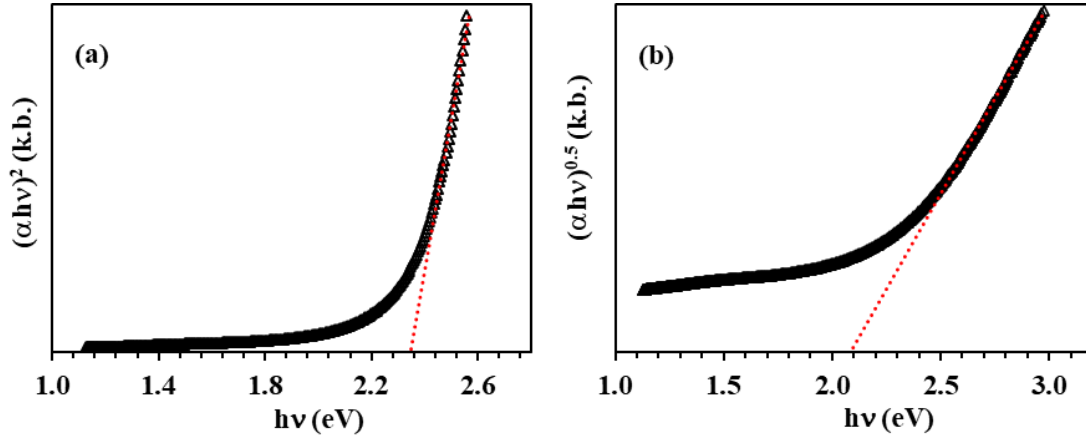
$$(\alpha h\nu)^{1/n} = \beta(E_g - h\nu) \quad (1)$$

Burada h , Planck sabiti ve ν , fotonun frekansdır. β malzemelerdeki düzensizlik derecesini yansıtan ve geçiş olasılığına bağlı olan bir parametredir [38]. n ise doğrudan geçişli bant aralığı yapısına sahip malzemeler için $\frac{1}{2}$ ve dolaylı geçişliler için ise 2'dir.

Tablo 1. Literatürde farklı yöntemlerle üretilmiş SnS₂ ince filmlerine ait bant aralığı değerleri.

Yöntem	E_g (eV) (doğrudan)	E_g (eV) (dolaylı)	Referans
Katıhal reaksiyonu	2.21-2.25		[27]
SILAR	2.60	-	[13]
Kimyasal banyo	2.35		[39]
Atomik tabaka biriktirme	-	2.17	[8]
Hesaplamalı	-	2.24	[2]
USP	2.35	2.10	Bu çalışmada

SnS₂'ün bant aralığı bazı çalışmalarda doğrudan bazılarında ise dolaylı olarak ele alınmıştır [13,27,40]. Bu yüzden SnS₂ ince filmlerine ait hem doğrudan ve hem de dolaylı geçişler için Tauc grafikleri Şekil 8'de verilmektedir. Grafiklerin lineer kısmına uydurulan eğrilerden doğrudan geçiş için bant aralığı 2.35 eV ve dolaylı geçiş için 2.10 eV olarak hesaplanmıştır. Tablo 1'de literatürde farklı yöntemlerle üretilmiş SnS₂ ince filmlerine ait bant aralığı değerleri yer almaktadır. Hesaplanan değerler, SnS₂ için verilen değerlerle uyum içindedir.

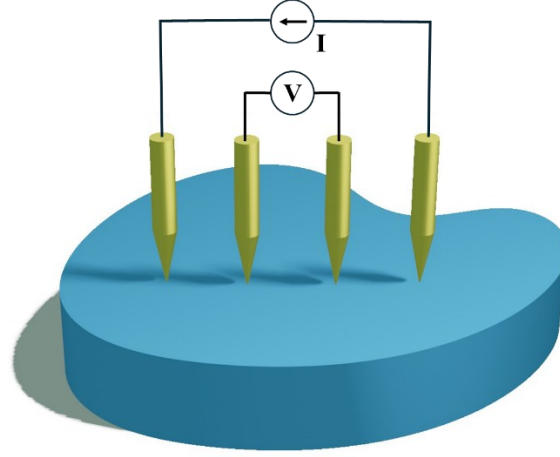


Şekil 8. SnS₂ ince filmine ait Tauc eğrisi a) doğrudan geçiş b) dolaylı geçiş.

Dört nokta kontak yöntemi ince filmlerin öz dirençlerini belirlemede kullanılan yaygın yöntemlerden bir tanesidir. Bu yöntemde Şekil 9'de gösterildiği gibi dışarıdaki problemlerden sabit akım verilir ve içerideki problemlerden ise gerilim ölçümü yapılır. Eğer filmin kalınlığı (t) problemlerin numuneye dokunduğu uçları arasındaki mesafeye (s) göre çok çok küçükse filmin öz direnci (ρ) aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır [41]:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} t \left(\frac{V}{I} \right) \quad (2)$$

SnS₂ ince filmin elektriksel karakterizasyonu dört nokta kontak yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Problar arası mesafe 1 mm ve uygulanan sabit akım 0.1 μ A seçilmiştir. Ortalama gerilim değeri 0.140 V olarak belirlenmiştir. 450 nm kalınlığa sahip SnS₂ ince filmlerin öz direnci dört farklı ölçümün sonucunda ortalama olarak 285 Ω -cm hesaplanmıştır. Bu değer farklı yüzey morfolojisine sahip SnS₂ için rapor edilen öz direnç değerine yakındır [29]. Sıcak prob yöntemi ile filmlerin n-tipi olduğu belirlenmiştir.



Şekil 9. Dört nokta prob yönteminin şematik gösterimi.

Sonuç olarak, USP yöntemi ile üretilen filmin, XRD ve Raman ölçümleri ile yapısal, SEM görüntüleri ile morfolojik ve Uv-Vis-NIR ölçümleri ile elektro-optik özellikleri ortaya konmuştur. Ayrıca dört nokta prob yöntemi ve sıcak prob yöntemi ile filmlerin elektriksel karakterizasyonu yapılmıştır. XRD ölçümlerinden, filmde SnS, Sn₂S₃ ve SnS₂ fazlarını varlığı tespit edilmiştir. Raman ölçümlerinde de SnS ve SnS₂ fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Filmin rengine, Raman spektroskopisi ve elektro-optik karakterizasyon sonuçlarına dayanarak, ince filmde baskın fazın SnS₂ olduğu belirlenmiştir. JCPDS 23-0677 kartına atıfla, SnS₂ ince filminin hekzagonal bir kristal yapıya sahip olduğu görülmüş; bu sonuç Raman spektroskopisi ile de doğrulanmıştır. Doğrudan ve dolaylı bant aralığı değerleri sırasıyla 2.35 eV ve 2.10 eV olarak elde edilmiştir. Dört nokta kontak yöntemi ile 450 nm kalınlığa sahip SnS₂ ince filmlerin öz direnci ortalama olarak 285 Ω -cm hesaplanmıştır. Filmlerin geçirgenliği görünür bölge için ortalama olarak %84 bulunmuştur. Elde edilen bulguların ışığında SnS₂ ince filminin USP yöntemi ile kolay bir şekilde üretilebileceği söylenebilir. Ayrıca USP yöntemi ile üretilen SnS₂'nin fiziksel özellikleri göz önüne alındığında CIGS ve CZTS güneş pillerinde yaygın olarak kullanılan CdS yerine alternatif bir tampon tabakası adayı olduğu açıktır.

Kaynaklar

- [1] Iguchi, Y., Sato, K., Inoue, K., Fukui, K. and Yanagi, H., Br-doped n-type SnS single crystals with carrier concentrations suitable for homojunction solar cells, **Solid State Sciences**, 140, 107206, (2023).
- [2] Burton, L. A., Colombara, D., Abellon, R. D., Grozema, F. C., Peter, L. M., Savenije, T. J., Dennler, G. and Walsh, A., Synthesis, characterization, and electronic structure of single-crystal SnS, Sn₂S₃, and SnS₂, **Chemistry of Materials**, 25, 4908–4916, (2013).

- [3] Andrade-Arvizu, J. A., Courel-Piedrahita, M. and Vigil-Galán, O., SnS-based thin film solar cells: perspectives over the last 25 years, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 26, 4541–4556, (2015).
- [4] Isik, M., Gullu, H. H., Terlemozoglu, M., Surucu, O. B., Parlak, M. and Gasanly, N. M., Investigation of band gap energy versus temperature for SnS₂ thin films grown by RF-magnetron sputtering, **Physica B: Condensed Matter**, 591, 412264, (2020).
- [5] Ye, G., Gong, Y., Lei, S., He, Y., Li, B., Zhang, X., Jin, Z., Dong, L., Lou, J., Vajtai, R., Zhou, W. and Ajayan, P. M., Synthesis of large-scale atomic-layer SnS₂ through chemical vapor deposition, **Nano Research**, 10, 2386–2394, (2017).
- [6] Cho, J. Y., Kim, S. Y., Nandi, R., Jang, J., Yun, H. S., Enkhbayar, E., Kim, J. H., Lee, D. K., Chung, C. H., Kim, J. H. and Heo, J., Achieving over 4% efficiency for SnS/CdS thin-film solar cells by improving the heterojunction interface quality, **Journal of Materials Chemistry A**, 8, 20658–20665, (2020).
- [7] Gao, J., Yang, H., Mao, H., Liu, T., Zheng, Y., Wang, Y., Xiang, D., Han, C. and Chen, W., Out-of-plane homojunction enabled high performance SnS₂ lateral phototransistor, **Advanced Optical Materials**, 8, (2020).
- [8] Shin, D., Yang, J., Mukherjee, S., Bahrami, A., Lehmann, S., Nasiri, N., Krahle, F., Pang, C., Wrzesińska-Lashkova, A., Vaynzof, Y., Wohlrab, S., Popov, A. and Nielsch, K., SnS₂ thin film with in situ and controllable Sb doping via atomic layer deposition for optoelectronic applications, **Advanced Materials Technologies**, 9, 2302049, (2024).
- [9] Chu, H., Zhang, F., Pei, L., Cui, Z., Shen, J. and Ye, M., Ni, Co and Mn doped SnS₂-graphene aerogels for supercapacitors, **Journal of Alloys and Compounds**, 767, 583–591, (2018).
- [10] Yan, W., Lv, C., Zhang, D., Chen, Y., Zhang, L., Ó Coileáin, C., Wang, Z., Jiang, Z., Hung, K. M., Chang, C. R. and Wu, H. C., Enhanced NO₂ sensitivity in Schottky-contacted n-type SnS₂ gas sensors, **ACS Applied Materials & Interfaces**, 12, 26746–26754, (2020).
- [11] Louhichi, M., Souissi, R., Alaya, A., Toumi, M., Tiss, B., Amara, A. B. H., Bouguila, N. and Alaya, S., Spray-pyrolyzed tin disulfide (SnS₂) thin film: a promising approach for both visible and UV detection applications, **Journal of Electronic Materials**, 54, 5709–5722, (2025).
- [12] Hadeef, Z., Kamli, K., Kamli, O. and Labiod, S., Effect of substrate temperature on physical properties of Co doped SnS₂ thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, **Chalcogenide Letters**, 20, 587–597, (2023).
- [13] Sankapal, B. R., Mane, R. S. and Lokhande, C. D., Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for the deposition of large area (approximately 10 cm²) tin disulfide (SnS₂) thin films, **Materials Research Bulletin**, 35, 2027–2035, (2000).
- [14] Gümüş, C. and Altındemir, G., N-tipi SnS₂ yarıiletken ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu, **Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi**, 31, 83–92, (2016).
- [15] Voznyi, A., Kosyak, V., Opanasyuk, A., Tirkusova, N., Grase, L., Medvids, A. and Mezinskis, G., Structural and electrical properties of SnS₂ thin films, **Materials Chemistry and Physics**, 173, 52–61, (2016).
- [16] Chaki, S. H., Joshi, H. J., Tailor, J. P. and Deshpande, M. P., Study of SnS₂ thin film deposited by spin coating technique, **Materials Research Express**, 4, 076402, (2017).

- [17] Amroun, M. N. and Khadraoui, M., Effect of substrate temperature on the properties of SnS₂ thin films, **Optik**, 184, 16–27, (2019).
- [18] Lang, R. J., Ultrasonic atomization of liquids, **The Journal of the Acoustical Society of America**, 34, 6–8, (1962).
- [19] Şen, E., Kaleli, M., Aldemir, D. A. and Lapa, H. E., Investigation of MASn_xBr_{3-x} (x = 3, 2, 1, 0) perovskite thin films produced by ultrasonic spray pyrolysis method, **Arabian Journal for Science and Engineering**, 49, 10085–10094, (2024).
- [20] Jaber, A. Y., Alamri, S. N. and Aida, M. S., SnS₂ thin film deposition by spray pyrolysis, **Japanese Journal of Applied Physics**, 51, 065801, (2012).
- [21] Kaawash, N. M. S., Kejriwal, N., Halge, D. I., Narwade, V. N., Rana, A. S., Dadge, J. W., Jejuri, S. M., Alegaonkar, P. S. and Bogle, K. A., Highly stable and sensitive photon detection performance of ZnO thin film for ultraviolet light, **Physica B: Condensed Matter**, 639, 413905, (2022).
- [22] Panneerselvam, P., Murugadoss, V., Kim, T. G. and Angaiah, S., Preparation of compact TiO₂ thin film by artist spray gun-assisted pyrolysis method for lead-free perovskite solar cell, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 32, 10412–10423, (2021).
- [23] Wang, H., Yu, B., Jiang, S., Jiang, L. and Qian, L., UV/ozone-assisted tribochemistry-induced nanofabrication on Si(100) surfaces, **RSC Advances**, 7, 39651–39656, (2017).
- [24] Ossila, UV ozone cleaning: theory and application, https://www.ossila.com/pages/uv-ozone-theory?_pos=3&_sid=d129be9c1&_ss=r (Erişim Tarihi: 25.07.2025).
- [25] Timoumi, A., Alzahrani, R. and Alsherif, G., Growth and transparent substrates effect on Sn₂S₃ thin films obtained via physical solid interactions, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 34, 1–10, (2023).
- [26] Price, L. S., Parkin, I. P., Hardy, A. M. E., Clark, R. J. H., Hibbert, T. G. and Molloy, K. C., Atmospheric pressure chemical vapor deposition of tin sulfides (SnS, Sn₂S₃, and SnS₂) on glass, **Chemistry of Materials**, 11, 1792–1799, (1999).
- [27] Zhang, Y. C., Du, Z. N., Li, S. Y. and Zhang, M., Novel synthesis and high visible light photocatalytic activity of SnS₂ nanoflakes from SnCl₂·2H₂O and S powders, **Applied Catalysis B: Environmental**, 95, 153–159, (2010).
- [28] Baltakesmez, A., Electrical characterization and solar light sensitivity of SnS₂/n-Si junction, **Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 10, 214–224, (2020).
- [29] Anitha, N., Anitha, M., Raj Mohamed, J., Valanarasu, S. and Amalraj, L., Influence of substrate temperature on the physical properties of SnS₂ thin films prepared using nebulized spray pyrolysis technique, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 29, 11529–11539, (2018).
- [30] Nebatti Ech-Chergui, A., Ghediya, P.R., Khane, Y., Guezoul, M., Popa, A., Kadari, A.S., Adjdir, M., Kesavan, K., Lockwood, D.J., Khodja, K.D., Amrani, B., Zekri, A. and Aïssa, B., Spray coated of newly La-doped SnS₂ thin films for photocatalytic degradation application, **Physica B: Condensed Matter**, 667, 415206, (2023).
- [31] Hadeif, Z., Kamli, K., Zaidi, B., Boulkheissaim, S. and Chouial, B., Study of Substrate Temperatures Effects on the Properties of Ultrasonically Sprayed SnS₂ Thin Films, **Journal of Nano Research**, 77, 105–118, (2023).

- [32] Kumar, S.S., Valanarasu, S., Isaac, R.S.R., Juliet, A.V., Ganesh, V. and Yahia, I.S., Improve the photodetector properties of SnS thin films via nebulizer spray pyrolysis (NSP) technique for UV sensor applications, **Journal of Alloys and Compounds**, 1019, 179275, (2025).
- [33] Ren, Y., Shi, Q. and Zhang, G., Lithium Storage Properties of TiC-Modified SnS₂ Nanosheets, **ChemElectroChem**, 9, e202101567, (2022).
- [34] Liu, Y., Liu, Y., Luo, G., Zhu, W., Li, N., Song, Y., Song, H., Shan, Y., Wu, Q., Ding, Y., Liang, A. and Liu, L., Photothermally inducing SnS₂ phase transition in Cu₂O@CuS@SnS₂ core-shell heterostructure to trigger efficient photocatalytic CO₂ reduction, **Chemical Engineering Journal**, 510, 161537, (2025).
- [35] Asif, O. and Rastogi, A.C., Tin Disulfide-Oxide (SnS₂-xO_x) as n-type Heterojunction Layer Processed by Chemical Bath Technique for Cd Free Fabrication of Compound Semiconductor Thin Film Solar Cells, **MRS Advances**, 3, 3301–3306, (2018).
- [36] El Mendili, Y., Vaitkus, A., Merkys, A., Gražulis, S., Chateigner, D., Mathevet, F., Gascoin, S., Petit, S., Bardeau, J.-F., Zanatta, M., Secchi, M., Mariotto, G., Kumar, A., Cassetta, M., Lutterotti, L., Borovin, E., Orberger, B., Simon, P., Hehlen, B. and Le Guen, M., Raman Open Database: first interconnected Raman–X-ray diffraction open-access resource for material identification, **Journal of Applied Crystallography**, 52, 618–625, (2019).
- [37] Tauc, J., Grigorovici, R. and Vancu, A., Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, **Physica Status Solidi**, 15, 627–637, (1966).
- [38] Priyadarshini, P., Das, S., Alagarasan, D., Ganesan, R., Varadharajaperumal, S. and Naik, R., Observation of high nonlinearity in Bi doped Bi_xIn_{35-x}Se₆₅ thin films with annealing, **Scientific Reports**, 11, 1–14, (2021).
- [39] Lokhande, C. D., A chemical method for tin disulphide thin film deposition, **Journal of Physics D: Applied Physics**, 23, 1703–1705, (1990).
- [40] Nozaki, H. and Imai, I., Indirect absorption of SnS₂, **Physica B+C**, 105, 74–77, (1981).
- [41] Schroder, D. K., **Semiconductor Material and Device Characterization**, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New Jersey, (2015).