

Cu₂ZnSn(S,Se)₄ (CZTSSe) İnce Filminin Sputter Yöntemi ile Büyütülmesi ve Karakterizasyonunun Araştırılması

Ufuk YILMAZ^{1*}, Birol ERTUĞRAL², Cevdet COŞKUN²

¹ Görele Halil Gürel Anadolu Lisesi, Görele, Giresun, Türkiye

² Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü, Giresun, Türkiye

Sorumlu Yazar/Corresponding Author
E-mail: ufkylmzz@gmail.com

Araştırma Makalesi/Research Article
Geliş Tarihi/Received: 10.10.2025
Kabul Tarihi/Accepted: 01.12.2025

Öz

Bu çalışmada Cu₂ZnSn(S,Se)₄ (CZTSSe) ince filmler, sputter yöntemi ile İTO kaplı cam altlık üzerine büyütülmüş olup sonrasında uygun tavlama işlemi uygulanarak filmlerin kristal yapıları geliştirilmiştir. Sputter yöntemi film kalınlığının kontrol edilebilir olması ve yüksek saflıkta ve homojen yapıya sahip ince filmler elde edilmesine olanak sağlaması nedeniyle tercih edilmiştir. Sputter yöntemi ile tek target kullanılarak büyütülen ince filmlerin yapısal özellikleri, X-ışını kırınımı (XRD) ve Raman spektroskopisi, morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile elementel bileşimi ise enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) yöntemiyle analiz edilmiştir. Elde edilen bulgular, sputter yöntemiyle büyütülen CZTSSe ince filmlerin yüksek derecede kristalleşmiş kesterit yapıda oluştuğunu göstermiştir. XRD sonuçlarına göre ince filmlerin CZTSSe ye ait karakteristik pikleri gözlenmiştir ve Raman sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür. AFM sonuçlarında ise yüzeyin yoğun tanecikli kristal yapıda olduğu ve homojen bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiş olup, XRD ve EDX analizleriyle elde edilen kristal faz ve kimyasal homojenlik sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, CZTSSe tabanlı ince filmlerin çevre dostu, düşük maliyetli ve sürdürülebilir fotovoltaik uygulamalarda umut vadeci soğurucu katman olarak değerlendirilebileceğini desteklemektedir.

Anahtar Kelimeler: CZTSSe, XRD, AFM, SEM, Raman Spektroskopisi.

Investigation of the Growth and Characterization of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ (CZTSSe) Thin Film Prepared by the Sputtering Method

Abstract

In this study, Cu₂ZnSn(S,Se)₄ (CZTSSe) thin films were grown on indium tin oxide (ITO) coated glass substrates by the sputtering method, and their crystal structures were subsequently improved through an appropriate annealing process. The sputtering technique was preferred because it enables control over film thickness and allows the deposition of high-purity, homogeneous thin films. The structural properties of the thin films grown using a single target by the sputtering method were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy; the morphological characteristics were examined using scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM); and the elemental composition was determined by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The obtained results revealed that the CZTSSe thin films grown by the sputtering technique exhibited a highly crystallized kesterite structure. According to the XRD results, the characteristic peaks corresponding to CZTSSe were clearly observed and found to be consistent with the Raman analysis. AFM analysis indicated that the film surface possessed a dense, granular crystal morphology with a homogeneous structure, which was in good agreement with the crystal phase and chemical homogeneity results obtained from XRD and EDX analyses. These findings demonstrate that CZTSSe-based thin films can be considered promising absorber layers for environmentally friendly, low-cost, and sustainable photovoltaic applications.

Keywords: CZTSSe, thin films, XRD, AFM, Raman spectroscopy.

Cite as;

Yılmaz, U., Ertuğrul, B., Coşkun, C. (2025). Cu₂ZnSn(S,Se)₄ (CZTSSe) ince filminin sputter yöntemi ile büyütülmesi ve karakterizasyonunun araştırılması. *Recep Tayyip Erdogan University Journal of Science and Engineering*, 6(3), 946-955. Doi. 10.53501/rteufemud.1800766

1.Giriş

Son yıllarda oluşan enerji talebinin hızla artması, yenilenebilir enerjiye ve temiz kaynaklara olan ihtiyacı ön plana çıkarmıştır. Fotovoltaik sistemler ise bu ihtiyaca doğrudan cevap veren teknolojiler arasında ön sıralarda yer almaktadır. Silikon tabanlı güneş hücreleri yüksek verimlilik değerlerine ulaşmasına rağmen, üretim maliyetleri ve süreç zorlukları büyük çaptaki kullanımlarını kısıtlamaktadır (Green vd., 2022). Bir başka pencereden bakıldığında ise CdTe ve CIGSSe tabanlı ince film hücreler yüksek performans göstermelerine rağmen, üretim aşamasında kullanılan elementlerin nadir bulunması ve bu elementlerin toksik özellikleri nedeniyle uzun süreli bir çözüm planı olarak görülmemektedir (Repins vd., 2008). Bu süreç zorluklarını ve üretim maliyeti sıkıntılarını aşmak için son yıllarda çevre dostu ve doğada bol bulunan elementlerden oluşan kesterit bileşikleri ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, CZTS ve $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Ayrıca bu kesterit fazlı bileşikler, toprakta bol, toksik olmayan element bileşimi ve 1.0–1.5 eV aralığında ayarlanabilir bant aralığı sayesinde CIGS/CdTe'ye çevreci bir alternatif olarak öne çıkar (Delbos, 2012; Zaki vd., 2024).

CZTSSe bileşimi, CZTS'ye göre daha iyi ışık soğurma kapasitesine sahiptir. Özellikle Se içeriği arttıkça soğurma eşiği daha uzun dalga boylarına kayar; bu sayede cihaz daha kalın olmayan ama etkin bir absorpsiyon sağlayabilir (Zaki vd., 2024). CZTS saf haliyle literatürde 1,4-1,5 eV arasında bir bant aralığına sahiptir. Ancak ideal enerjilerinin spektrumunun tamamına yakını yakalamak için biraz daha düşük bant aralığı daha fazla avantaj sağlayabilir. İşte burada CZTSSe de kükürt yerine selen eklenmesi sayesinde bant aralığını yaklaşık 1,0 ile 1,1 eV seviyesine kadar düşürebilme imkânı verir, bu da ışığı daha geniş spektrumda soğurmasına olanak tanır (Yang vd., 2016; Pakştas vd., 2022; Zaki vd., 2024).

Literatürde, CZTSSe ince filmlerinde elde edilen en iyi laboratuvar verimlerinin CZTS'ye kıyasla daha yüksek olduğu gözlemlenmektedir. CZTS tabanlı cihazların verimleri çoğunlukla düşük

kalırken, CZTSSe tabanlı hücrelerde %12–13 seviyelerinde laboratuvar verimlerine ulaşılmıştır. Bu fark, yalnızca bant aralığının ayarlanabilirliğinden değil, aynı zamanda kristal kristal örgüdeki kusur yoğunluğunun azalması kusur yoğunluğunun azalması ve optik soğurma kapasitesinin artmasından kaynaklanmaktadır (Wang vd., 2024). Buna ek olarak CZTSSe ince filmler, esnek altlıklar ve çift yüzölümlü hücre tasarımları için de incelenmiş ve iç mekân aydınlatması gibi düşük ışık uygulamalarında gelecek vadeden sonuçlar ortaya koymuştur (Deng vd., 2021).

CZTSSe ince filmler, sputter yöntemiyle büyütüldüğünde özellikle bileşim kontrolü, katman homojenliği ve büyük alanlı üretim imkânı açısından önemli avantajlar sunmaktadır. Manyetron sputter tekniği, hedef malzemeden ayrılan atomların kontrollü biçimde altlık üzerine taşınmasını sağlayarak, çok elementli sistemlerde bile yüksek yapışma ve istenen kalınlıkta film elde edilmesine olanak verir (Zaki vd., 2024). Literatürde, sputter ile büyütülen CZTSSe filmlerin tavlama sonrası kristalliliğinin belirgin şekilde arttığı, tane boyutlarının büyüdüğü ve yüzey yoğunluğunun iyileştiği rapor edilmiştir (Zaki vd., 2024).

Bu çalışmamızda CZTS yerine CZTSSe tercih edilmesinin temel nedeni, bant aralığının ayarlanabilirliği, daha iyi kristal kalite ve daha düşük kusur yoğunluğu ile fotovoltaik performansı artırma potansiyelidir. Bu nedenlerle çalışmamızda, sputter yöntemiyle büyütülen ve sonrasında kükürt-selen tavlama yapılan CZTSSe ince filmlerin yapısal ve morfolojik özellikleri araştırılarak, daha yüksek verimli ve çevre dostu güneş hücreleri için uygun bir soğurucu tabaka elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada, üretilen CZTSSe ince filmlerin özelliklerini belirlemek amacıyla çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Yapısal analiz için X-ışını kırınımı (XRD) ve Raman spektroskopisi tercih edilerek kristal yapı, faz saflığı ve olası ikincil faz oluşumları incelenmiştir. Kimyasal bileşim analizi enerji

dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile gerçekleştirilmiş ve filmlerin elementel oranları ile kimyasal bileşim dengesi uyumu değerlendirilmiştir. Optik ve elektronik analiz için PL ölçümü yapılmıştır. Morfolojik analiz ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak yapılmış; yüzey pürüzlülüğü, tane boyutu ve film yoğunluğu gibi özellikler ortaya konulmuştur.

2. Materyal ve metot

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) ince filmler, dörtlü $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ hedef kullanılarak radyo frekanslı (RF) magnetron sıçratma sistemi ile indiyum kalay oksit (İTO) kaplı cam altlıklar üzerine biriktirilmiştir. Biriktirme işleminden önce, İTO altlıklar sırasıyla aseton, etanol ve deiyonize su içinde ultrasonik olarak temizlenmiş ve ardından azot gazı ile kurutulmuştur. Sıçratma işlemi, düzgün film büyümesini sağlamak amacıyla kontrollü bir basınç altında argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Toplam film kalınlığı, biriktirme süresi ve sıçratma hızının ayarlanmasıyla yaklaşık 1 μm olarak elde edilmiştir. Biriktirme işleminden sonra, filmlerin kristalliliğini artırmak ve faz homojenliğini sağlamak amacıyla 550 °C’de tavlama işlemi uygulanmıştır.

XRD analizleri, 20–60° 2 θ aralığında, yüksek çözünürlüklü $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanan GNR Europe XRD600 marka X-ışını kırınımı cihazı ile yapılmıştır. Yüksek çözünürlük elde etmek amacıyla 0,01° adım boyutu kullanılmıştır. Raman spektroskopisi ölçümleri, WITec alpha 300 R marka Raman spektrometresi ile gerçekleştirilmiş olup, uyarım kaynağı olarak 532 nm dalga boyuna sahip bir lazer kullanılmıştır.

Filmlerin yüzey morfolojisi Zeiss Sigma 300 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiş, tane yapısı, yoğunluk ve yüzey homojenliği değerlendirilmiştir. Ayrıca yüzey topografyası ve pürüzlülük analizleri, Hitachi 5100N marka atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak yapılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

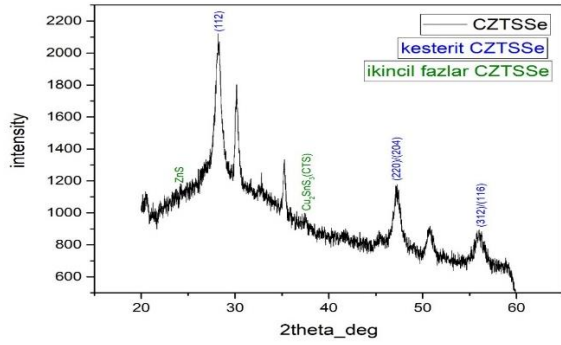
3.1. Yapısal Karakterizasyon

3.1.1. XRD Analizi

İTO kaplı cam altlık üzerinde sputter yöntemiyle büyütülen $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) ince filminin kristal yapısına ait XRD deseni Şekil 1’de sunulmuştur. XRD deseninde gözlenen en belirgin ve baskın pik 28,2° konumunda yer almaktadır. Bu pik, CZTSSe’ye ait kesterit fazının (112) kristal düzlemini temsil etmektedir. Literatürde, CZTSSe filmlerinde (112) düzlemine karşılık gelen kırınım tepe değerinin, S/(S+Se) oranının artmasıyla birlikte daha yüksek 2 θ değerlerine kaydığı bildirilmektedir (Zaki vd., 2024; Zhong vd., 2014). Bu sonuç ile numunenin sülfürce zengin bir CZTSSe bileşimine örnek olduğu gösterilebilir. Ayrıca 47,2° civarındaki (220) / (204) ve 56,0° civarındaki (312) / (116) düzlemleri de kesterit yapıdaki CZTSSe fazının bilinen karakteristik özelliklerini yansıtmaktadır (Miao vd., 2024). Burada gözlemlenen bu üç pik oluşumu, filmin kesterit kristal yapısında olduğunu açıkça göstermektedir.

İTO kaplı cam altlık üzerine büyütülen CZTSSe ince filminde yaklaşık 31° ve 52° İTO ya ait pikler gözlenmiştir. Diğer yandan, 30° ve 50–52° civarında görülen zayıf omuz tepeleri gözlenmiştir. Bu tepelerin ZnS (111) / (220) ya da Cu_2SnS_3 (222) fazlarıyla örtüşebilecek konumlarda olduğu rapor edilmiştir (Tsega vd., 2015).

Bu bulgular, sputter yöntemiyle İTO kaplı cam altlık üzerinde büyütülen CZTSSe ince filminin baskın olarak kesterit fazında kristallendiğini göstermiştir. XRD desenin de olası ikincil fazlar (ZnS veya Cu_2SnS_3 gibi) kısmen gözlenmiştir. XRD deseni, literatürde bildirilen tek fazlı CZTSSe ince film çalışmalarındaki piklerin konumlarıyla yüksek uyum göstermektedir (Zaki vd., 2024; Miao vd., 2024).



Şekil 1. CZTSSe ince filminin XRD analizi
Figure 1. XRD analysis of the CZTSSe thin film

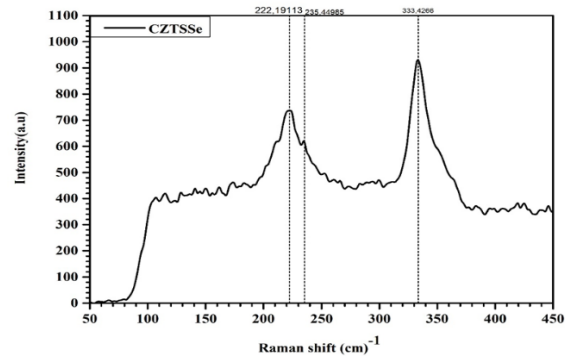
3.1.2. Raman spektroskopisi analizi

Sputter yöntemi ile büyütülmüş CZTSSe ince filmine ait raman spektrumu Şekil 2’de verilmiştir. Raman spektrumu incelendiğinde yaklaşık 333 cm^{-1} civarında belirgin bir tepe gözlenmiştir. Bu tepe CZTS tarafına ait karakteristik A_1 titreşim modunu gösterir ve literatürdeki bu değer genellikle $330\text{--}340 \text{ cm}^{-1}$ arasında bildirilmiştir (Zaki vd., 2024). Bu durum, film içeriğinde kükürt oranının belirgin olduğunu ve kesterit kristal fazının bütünlüğünün korunduğunu göstermektedir. Diğer yandan yaklaşık $222\text{--}235 \text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen pikler, Se açısından zenginleşmenin göstergesi olarak CZTSe yönünde kayma eğilimini yansıtır. Zaki ve ark. çalışmalarında, S/Se oranı küçüldükçe ilk modun pozisyonunun aşağı doğru kaydığı ve yoğunluğunun arttığı ifade edilmektedir (Zaki vd., 2024). Bu tip “iki modlu davranışın (two-mode behavior) birçok kesterit katı çözeltisinde olduğu gözlenmiştir (Schorr vd., 2021).

Spektrumda ikincil fazlara (örneğin ZnS, Cu_2SnS_3 , SnSe_2 vb.) ait şiddeti yoğun ve ayırt edici piklerin gözlenmemesi, CZTSSe faz saflığının oldukça iyi olabileceğini gösterebilir. Yapılan çalışmalarda, SnSe_2 fazının oluşumunun Raman sinyallerini olumsuz etkilediği ve bu fazların tespit edilmesi durumunda fotoakım yoğunluğunda azalmaya yol açabileceği rapor edilmiştir (Temgoua vd., 2015). Bu nedenle bu çalışmada Raman spektrumundaki tespit edilen ikincil faz katkısının düşük olduğunun belirlenmesi CZTSSe’ nin saflığı açısından olumlu olarak değerlendirilebilir. Raman tepe genişliği (FWHM) ve pikin asimetric yapısı,

kristal düzensizlik, kusur yoğunluğu ve Cu–Zn kasyon karışımı gibi etkileri yansıtabilir. Yapılan başka bir çalışmada, Cu–Zn karışımı ve kristal yapı düzensizliğinin raman piklerinin kaymasına ve genişlemesine neden olduğu rapor edilmiştir (Schorr vd., 2021). Dolayısıyla bu çalışmadan gözlemlenen tepelerin belirgin olması ve özellikle 222 cm^{-1} civarında omuzların görülmesi, malzemenin nispeten iyi kristallığe sahip olduğunu, fakat tamamen kusursuz olmadığını kısmi düzensizlik ve kompozisyon dalgalanmaları içerdiğini gösterebilir.

Sonuç olarak, CZTSSe’ye ait raman spektrumundaki yaklaşık 333 cm^{-1} ve $222\text{--}235 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bantların birlikte gözlenmesi, filminde kesterit tipi CZTSSe fazının oluştuğunu, S ve Se bileşimini dengeli bir şekilde içerdiğini ve yüksek faz saflığına sahip olduğunu destekler. Ancak pik genişlikleri ve omuz yapısı kristalite, kusur yoğunluğu, kompozisyon dalgalanmaları gibi etkilerin varlığını göstermektedir.



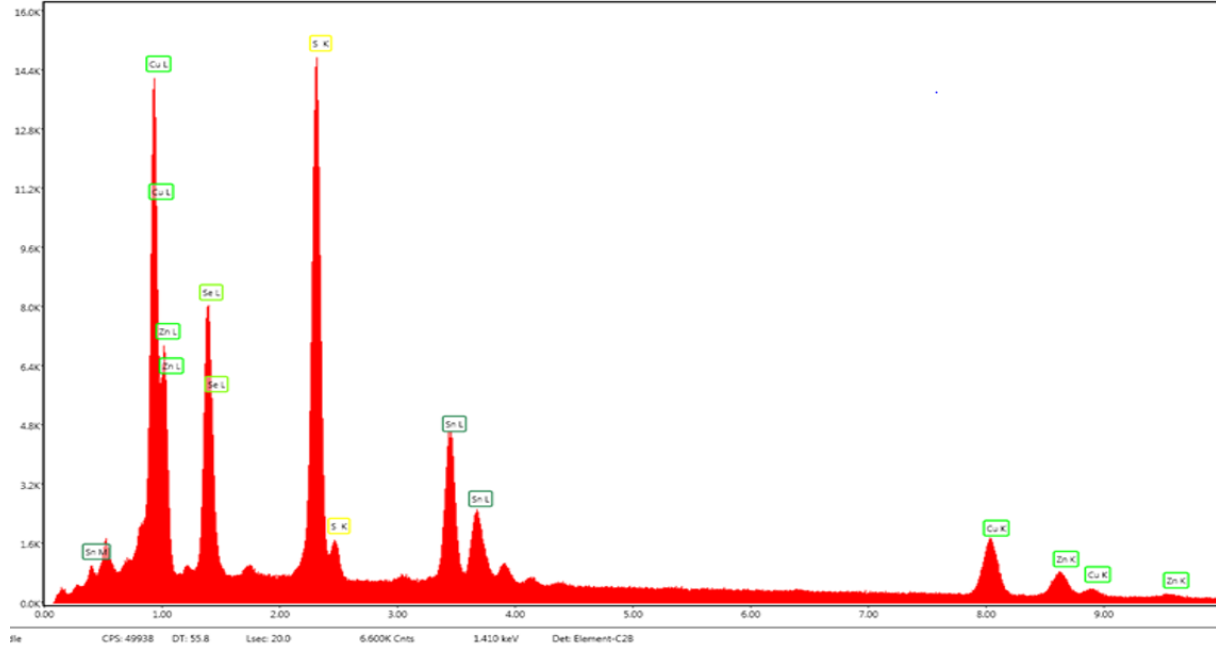
Şekil 2. CZTSSe ince filminin Raman spektrumu
Figure 2. Raman spectrum of the CZTSSe thin film

3.1.3. Elementel bileşim analizi EDX

İTO kaplı cam altlık üzerine sputter yöntemiyle büyütülen CZTSSe ince filminin enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) sonuçları Şekil 3’te verilmiştir. Spektrumda Cu, Zn, Sn, S ve Se’nin karakteristik piklerinin açıkça gözlemlendiği görülmektedir. Bu durum, filmin istenen $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe) kesterit yapısına göre oluştuğunu doğrulamaktadır (Zaki vd., 2024; Miao vd., 2024). EDX analizinde CuL, ZnL, SnL, SK ve SeL bantlarının yoğunluğu, filmin homojen bir kimyasal bileşimine işaret etmektedir. Yaklaşık 2,3 keV de bulunan SK ve yaklaşık 1,4

keV de bulunan SeL piklerinin varlığı, CZTSSe sistemlerinde yaygın olarak belirtilen kükürt ve selenyumun anyonik tabakada ikame yoluyla ($S \leftrightarrow Se$ ikamesi) alaşımlar oluşturduğunu göstermektedir (Zhong vd., 2014). Diğer bir yandan, Cu içeriğinin azalmasının SnSSe veya metalik Sn tabanlı ikincil fazların ortaya çıkmasına neden olduğu literatürde bildirilmiştir

(Kim vd., 2022). Ancak bu çalışmadaki EDX spektrumunda söz konusu ikincil fazlara ait herhangi bir ek tepe gözlenmemiştir. EDX sonuçlarında ikincil fazlara ait herhangi bir ek tepenin gözlenmemesinin nedeni, filmin kimyasal olarak homojen bir yapı gösterdiğinin belirtisi olduğu rapor edilmiştir (Just vd., 2016).



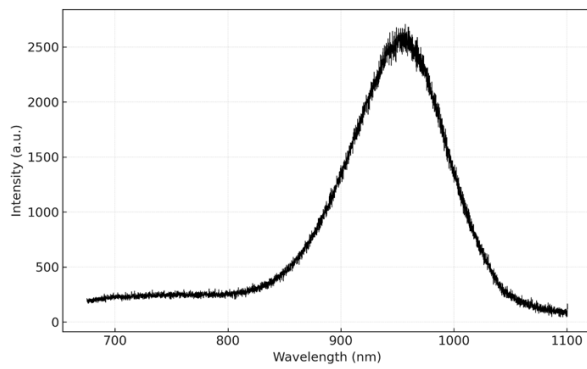
Şekil 3. Sputter yöntemi ile büyütülen CZTSSe ince filmine ait edx analizi
Figure 3. EDX analysis of the CZTSSe thin film grown by the sputtering method

3.1.4. Optik Özelliklerin Fotolüminesans (PL) Analizi

Şekil 4 'te verilen İTO kaplı cam altılık üzerine sputter yöntemi ile büyütülmüş CZTSSe' ye ait PL spektrumunda ~960–980 nm aralığında merkezlenen ve tepe enerjisi yaklaşık 1,29 eV olan geniş ve asimetrik bant gözlenmiştir. Kesterit fazlı CZTSSe yapılarda karakteristik özellik olarak rapor edilen bant kuyruğu veya donör akseptör çifti kaynaklı ışımaya uyumlu olduğu gözlenmiştir. Bu tür yayılımların çoğunlukla nokta kusurları ve yerel bant aralığı dalgalanmalarından dolayı tepe genişliği ile Stokes kaymasının artması şeklinde gözlemlendiği rapor edilmiştir (Rey vd., 2018; Sendler vd., 2016). Sputter ile büyütülen CZTSSe filmlerde tavlama sonrası kusur görünümü ve potansiyel dalgalanmaları belirleyici olduğundan, oda sıcaklığında 1,0–1,3 eV bandında geniş PL tepesinin görülmesinin yaygın olduğu belirtilmiş

ve bu durumun derin ara seviyelerinin yeniden birleşmelerinin önemine işaret ettiği rapor edilmiştir (Sendler vd., 2016; Shi vd., 2024). PL tepesinin ideal bant kenarına göre alt enerjide ve geniş çıkmasının nedeni, Cu–Zn yer değişim düzensizliği, kompleks kusur kümeleri ve nano ölçekli kompozisyon dalgalanmaları ile ilişkilendirilen bant kuyruk hallerinin varlığı ile açıklanabilir. Son zamanlarda yapılan güncel çalışmalar, PL tepesinin geniş olmasının yalnızca Cu–Zn düzensizliğinin değil, özellikle kimyasal bileşim dalgalanmalarının band kuyruğu için en önemli sebeplerinden biri olduğunu vurgulamıştır (Karade vd., 2022; Rey vd., 2018). Bu tür kusur kaynaklı bant kuyruğu durumlarının güçlü olduğu kesterit fazlarda genellikle Voc kaybı ve taşıyıcı ömrü sınırlamaları beklenebilir. Bu nedenle PL sonuçlarının sıcaklık bağımlı PL/TRPL ve EQE ile desteklenmesi, yeniden birleşme kanallarının ayrıştırılması ve tavlama ve bileşim

optimizasyonunun yönlendirilmesi açısından kritik öneme sahip olacağı rapor edilmiştir (Gong vd., 2021; Shi vd., 2024). Buradan çıkarılacak sonuç, spektrumun 1,29 eV civarında geniş bir maksimum göstermesidir. Bu durum, sputter yöntemiyle büyütülen CZTSSe'nin beklenen katı çözelti bant aralığını literatürdeki verilerle doğrularken; spektrumun tepe genişliği ile kusur kaynaklı bant kuyuklarından veya malzeme içindeki donör ve akseptör kusurları arasındaki geçişlerden kaynaklanan özellikler, malzemede potansiyel dalgalanmaların bulunduğunu göstermektedir.



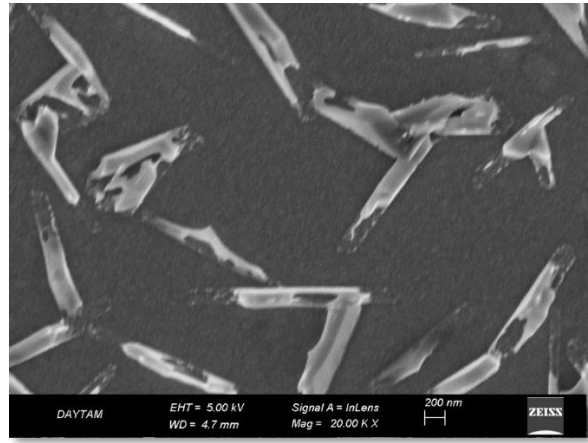
Şekil 4. CZTSSe numunesine ait PL

Figure 4. Photoluminescence (PL) spectrum of the CZTSSe sample

3.1.5. Yüzey Morfolojisi (SEM Analizi)

Şekil 5'te verilen SEM görüntüsü, sputter yöntemiyle İTO kaplı cam altlık üzerine büyütülen ve sonrasında tavlama işlemine tabi tutulan CZTSSe ince filminin tipik yüzey morfolojisini vermektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde çok kristalli yapı açıkça görülmekte, ayrıca birbirine temas eden taneler ve belirgin tane sınırları gözlenmektedir. Filmin genel olarak, kompakt ve sürekliliği yüksek bir yüzey morfolojisine sahip olduğu söylenebilir. Bu durum, taşıyıcı taşınımının kolaylaşmasına katkıda bulunarak fotovoltaik uygulamalar için olumlu bir özellik olarak değerlendirilmektedir (Zaki vd., 2024). Bununla birlikte, bazı bölgelerde görülen mikro ölçekteki gözenekler ve boşluklar, taşıyıcıların yeniden birleşmesine neden olabilecek potansiyel kusur merkezleri olarak düşünülebilir (Paktaş vd., 2022). Literatürde, Se oranının artışıyla tane boyutunun büyüdüğü, film

yoğunluğunun arttığı rapor edilmiştir ve gözlenen morfoloji de bu eğilimle uyumludur (Jeong vd., 2020). Bu sonuçlar ışığında, elde edilen SEM görüntüsü, CZTSSe ince filmlerin yapısal bütünlüğü açısından umut verici olmakla birlikte, mikro gözeneklerin azaltılması ve tane büyümesinin teşvik edilmesi için büyütme ve tavlama koşullarının daha da optimize edilmesi gerektiğini göstermektedir (Espinel Pérez vd., 2024).



Şekil 5. Cam altlık üzerine sputter ile büyütülen CZTSSe ince filminin SEM görüntüsü

Figure 5. SEM image of the CZTSSe thin film grown on glass substrate by the sputtering method

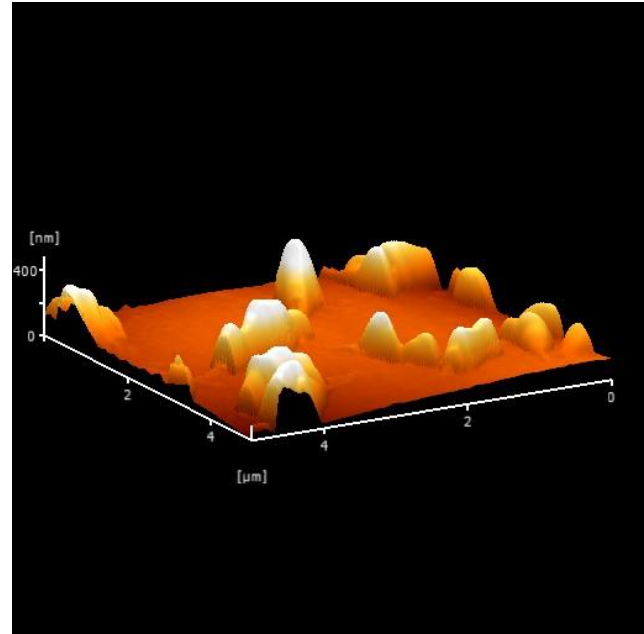
3.1.6. Yüzey Pürüzlülüğü (AFM Analizi)

Şekil 6'da verilen atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri, İTO kaplı cam altlık üzerine sputter yöntemiyle büyütülen $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe) ince filminin yüzey morfolojisini üç boyutlu olarak göstermektedir. Ayrıca CZTSSe ince filminin yüzey pürüzlülük parametreleri Tablo 1'de verilmiştir. AFM görüntüleri ve Tablo 1 incelendiğinde, yüzeyin yoğun şekilde kristalleşmiş ve homojen bir mikro yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Ölçülen ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_a) değeri 10,29 nm, RMS pürüzlülük (R_q) değeri 13,30 nm ve maksimum tepe-vadi yüksekliği (R_z) 67,34 nm olarak gözlenmiştir. Bu veriler, CZTSSe ince filminin yüksek kalitede kesterit fazına sahip olduğunu ve literatürde bildirilen pürüzlülük aralıklarıyla uyumlu olduğunu göstermektedir (Li vd., 2021). AFM sonuçlarına göre, CZTSSe ince filminin yüzey morfolojisi, küçük tepe ve çukurcuklardan

(mikro-çöküntülerden) oluşan yoğun ve tanecikli bir yüzey yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Bu tür yüzey yapısının, genellikle kesterit fazda bulunan CZTSSe ince filmlerinde iyon difüzyonunun, tavlama sonrası yeniden kristalleşmesiyle gerçekleştiği rapor edilmiştir (Wei vd., 2023). Bundan dolayı, yüksek sıcaklıkta sülfürizasyon veya selenizasyon işlemi sırasında oluşan tane büyümesinin, CZTSSe yüzeyinin daha yoğun ve düzenli hale gelmesini sağladığı bildirilmiştir (Jiang vd., 2013). Yüzey pürüzlülüğünün orta düzeyde olması, filmin optik absorpsiyon ve taşıyıcı hareketliliği açısından genellikle olumlu kabul edilmektedir. Buna benzer pürüzlülük değerleri, yüksek fotovoltaj verime sahip CZTSSe ince film hücrelerinde rapor edilmiştir (Miao vd., 2024).

Sonuç olarak, AFM analizi, cam altlık üzerine sputter yöntemiyle büyütülen CZTSSe ince filminin düzgün, homojen ve yoğun bir yüzey yapısına sahip olduğunu göstermiştir. Bu morfolojik yüzey yapısının, XRD ve EDX analizleriyle elde edilen kristal faz ve kimyasal

homojenlik sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 6. CZTSSe ye ait atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri

Figure 6. Atomic force microscopy (AFM) images of the CZTSSe thin film

Tablo 1. CZTSSe ince filminin AFM yüzey pürüzlülük parametreleri

Table 1. AFM surface roughness parameters of the CZTSSe thin film

Parametre	Sembol	Değer (nm)	Açıklama
Ortalama pürüzlülük	Ra	10,29	Yüzey tepe ve vadilerinin ortalama yükseklik farkı
Kök ortalama kare pürüzlülük	Rq	13,30	Yüzey yüksekliği değişimlerinin RMS değeri
Maksimum yükseklik farkı	Rz (Rmax)	67,34	En yüksek tepe ile en derin vadi arasındaki fark
Tepe yüksekliği	Rp	32,32	Ortalama düzlemde itibaren en yüksek tepe noktası
Vadi derinliği	Rv	35,02	Ortalama düzlemde itibaren en derin vadi noktası

4. Sonuçlar

Bu çalışmada İTO kaplı cam altlık üzerine sputter yöntemi ile büyütülen CZTSSe ince filmi incelenmiştir. Yapılan karakterizasyon sonuçları değerlendirildiğinde CZTSSe ye ait kesterit fazının başarı ile elde edildiği gözlenmiştir. XRD sonuçlarında yaklaşık 28,2° civarındaki (112) düzlemi ile 47,2° civarındaki (220) / (204) düzlemi ve yaklaşık 56° civarındaki (312) / (116)

düzlemlerinin belirginliği CZTSSe ye ait kesterit fazını doğrulamaktadır. Ayrıca raman analizlerinde yaklaşık 331 cm⁻¹ gözlemlenen belirgin A1 modu yapının kesterit fazında olduğunu teyit eder niteliktedir. Raman analizleride gözlemlenen ikincil fazlara ait kuvvetli ve ayırt edici bantların belirgin olmaması, XRD'den elde edilen faz yorumunu güçlendirmektedir. Bununla birlikte tepe genişliği ve olası omuz yapıları, Cu-Zn katyon yer

değişimi, lokal kompozisyon dalgalanmaları ve kusur yoğunluğu gibi faktörlerin varlığının olabileceğine işaret edebilir. EDX spektrumunda Cu, Zn, Sn, S ve Se'ye ait karakteristik çizgilerin net biçimde gözlenmesi, filmin saf CZTSSe stokiometrisine ait yakın ve yatayda homojen bir bileşim oluşturduğunu göstermektedir. SEM görüntüleri, tavlama sonrası kompakt ve sürekliliği yüksek çok kristalli yüzey morfolojisi ile belirgin tane sınırlarını göstermiştir. Yer yer görülebilen mikro ölçekli boşluklar ve gözenekler olası yeniden birleşme merkezleri olarak değerlendirilebilir. Bu boşluk ve gözenekler büyütme-tavlama parametrelerinin (güç, basınç, altlık sıcaklığı; S/Se kısmi basıncı, süre) daha iyi optimize edilmesiyle azaltılabilir. Oda sıcaklığında yapılan PL ölçümünde yaklaşık 1.29 eV civarında geniş ve asimetrik bir emisyon bandı elde edilmiştir. Tepe enerjisinin ideal bant kenarına göre daha düşük ve bantın geniş olması, donör-akseptör çifti (DAP) geçişleri ve bant kuyruğu hâlleri gibi kusur kaynaklı yeniden birleşmelerin oluşabileceğini gösterebilir. Bu durumun, Cu-Zn yer değişimi ve nano-ölçekli kompozisyon dalgalanmaları gibi kesterit sistemlerine özgü yapılarda olduğu söylenebilir.

Genel anlamda bu çalışma, İTO kaplı cam altlık üzerine sputter yöntemi ile büyütülen CZTSSe filmlerin kesterit faz oluşumu, kimyasal homojenlik ve yüzey bütünlüğü bakımından fotovoltaik soğurucu katman gerekliliklerini büyük ölçüde karşıladığını göstermektedir.

Yazar katkısı

U.Y: literatür taraması, deneysel çalışmaların yapılması, C.C: İnceleme, yazım, gözden geçirme, B.E: yazım denetimi ve planlama.

Teşekkür

Bu çalışmanın yapılmasında sırasında deneysel süreçte Niğde Üniversitesinde görevli Doç. Dr. Mehmet Ali Oğlar'a, ölçümlerin alınmasında Erzurum Üniversitesinde görevli Öğr. Gör. Dr. Fatma Yıldırım'a desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

Finansman beyanı

Bu araştırma herhangi bir fon kuruluşundan, ticari veya kâr amacı gütmeyen sektörlerden özel bir hibe almamıştır.

Çıkar çatışması beyanı

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Etik standartlar

Bu çalışma için Etik Kurul Kararı gerekmemektedir.

Kaynaklar

- Delbos, S. (2012). Kesterite thin films for photovoltaics: A review. *EPJ Photovoltaics*, 3(35004), 1–13. <https://doi.org/10.1051/epjpv/2012008>
- Deng, X., Yang, B., Xu, S., Zhang, X. (2021). Recent progress on flexible and bifacial CZTSSe solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 230, 111283. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23343-1>
- Gong, X., Li, Y., Liu, X., Zhang, Y. (2021). Defect-related photoluminescence in kesterite thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 861, 157940. <https://doi.org/10.1039/D4TA03883E>
- Green, M. A., Dunlop, E. D., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., Kopidakis, N., Hao, X. (2022). Solar cell efficiency tables (Version 60). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 30(1), 3–12. <https://doi.org/10.1002/pip.3595>
- Jeong, S., Lee, D., Park, N. (2020). Structural improvement of CZTSSe absorber layer by selenium incorporation. *Solar Energy*, 208, 450–456. <https://doi.org/10.3390/jcs9030143>
- Karade, V. C., Suryawanshi, M. P., Jang, J. S., Gour, K. S., Jang, S., Park, J., Shin, S. W. (2022). Understanding defects and band tailing characteristics and their impact on the device performance of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(15), 8466–8478. <https://doi.org/10.1039/D2TA00165A>

- Kim, J., Ahn, S., Lee, S., Park, H. (2022). Secondary phase control in sputtered CZTSSe thin films. *Thin Solid Films*, 757, 139095. <https://doi.org/10.3390/en17071600>
- Li, Y., Wang, W., Chen, Z. (2021). Morphological and electrical properties of CZTSSe thin films grown by sputtering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, 13893–13902. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.160>
- Miao, C., Sui, Y., Cui, Y., Wang, Z., Yang, L., Wang, F., Yao, B. (2024). Insight into the role of Rb doping for highly efficient kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells. *Molecules*, 29(15), 3670. <https://doi.org/10.3390/molecules29153670>
- Jiang, M., & Y, X. (2013). $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film Solar Cells: Present Status and Future Prospects. InTech. doi: 10.5772/50702
- Rey, G., Spindler, C., Babbe, F., Rachad, W., Siebentritt, S., Nuys, M., Platzer-Björkman, C. (2018). Absorption coefficient of a semiconductor thin film from photoluminescence. *Physical Review Applied*, 9(6), 064008. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.9.064008>
- Schorr, S., and Gurieva, G. (2021). Energy band gap variations in chalcogenide compound semiconductors: influence of crystal structure, structural disorder, and compositional variations. *Crystallography in Materials Science: From Structure-Property Relationships to Engineering*, 123–138. <https://doi.org/10.1515/9783110674910-004>
- Sendler, J., Thevenin, M., Werner, F., Redinger, A., Li, S., Hägglund, C., Siebentritt, S. (2016). Photoluminescence studies in epitaxial CZTSe thin films. *Journal of Applied Physics*, 120(12). <https://doi.org/10.1063/1.4962630>
- Shi, J., Wang, J., Meng, F., Zhou, J., Xu, X., Yin, K., Meng, Q. (2024). Multinary alloying for facilitated cation exchange and suppressed defect formation in kesterite solar cells with above 14% certified efficiency. *Nature Energy*, 9(9), 1095–1104. <https://doi.org/10.1038/s41560-024-01551-5>
- Son, D. H., Kim, Y. I., Kim, S. H., Nam, D., Cheong, H., Kang, J. K., Kim, D. H. (2019). Effects of S and Se contents on the physical and photovoltaic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ thin films: achieving a PCE of 9.47%. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(40), 22986–22995. <https://doi.org/10.1039/C9TA08319G>
- Temgoua, S., Bodeux, R., Naghavi, N., Delbos, S. (2015). Effects of SnSe_2 secondary phases on the efficiency of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ based solar cells. *Thin Solid Films*, 582, 215–219. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.10.058>
- Tsega, M., Dejene, F. B., Kuo, D. H. (2015). Morphological evolution and structural properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin films deposited from single ceramic target by a one-step sputtering process and selenization without H_2Se . *Journal of Alloys and Compounds*, 642, 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.103>
- Wang, Y., Guo, J., Siqin, L., Yang, C., Wang, L., Li, S., Zhu, C. (2024). Enhancing the photovoltaic efficiency of CZTSSe thin-film solar cells via Ag-doping induced defect modulation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 277, 113138. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2024.113138>
- Wei, Y., Zhuang, D., Zhao, M., Gong, Q., Sun, R., Ren, G., Wei, J. (2019). An investigation on the relationship between open circuit voltage and grain size for CZTSSe thin film solar cells fabricated by selenization of sputtered precursors. *Journal of Alloys and Compounds*, 773, 689–697. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.258>
- Yang, Y., Kang, X., Huang, L., Pan, D. (2016). Tuning the band gap of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin films via lithium alloying. *ACS*

- Applied Materials and Interfaces**, 8(8), 5308–5313.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b11535>
- Zaki, M. Y., Sava, F., Simandan, I. D., Mihai, C., Velea, A. (2024). Structural and Compositional Analysis of CZTSSe Thin Films by Varying S/(S+Se) Ratio. *Energies*, 17(15), 3684.
<https://doi.org/10.3390/en17153684>
- Zhong, J., Li, J., Chen, Y. (2014). Influence of sulfur to selenium ratio on CZTSSe thin film properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 584, 552–556.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.158>