
	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>	
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: http://dergipark.gov.tr/saufenbilder	
	<u>Geliş/Received</u> 02.02.2016 <u>Kabul/Accepted</u> 21.03.2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.289305



SILAR yöntemiyle elde edilen Cu_2SnS_3 ince filmlerin yapısal ve optik özellikleri

Aykut Astam^{1*}

ÖZ

Cu_2SnS_3 ince filmler, cam altlıklar üzerine SILAR yöntemi kullanılarak, oda sıcaklığında elde edilen filmlerin $350^\circ C$ 'de 1 saat süre ile sülfür atmosferinde tavlama neticesinde büyütüldü. Filmlerin yapısal ve optik özellikleri, tavlama öncesi ve sonrası, X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji ayırmalı X-ışını analizi (EDAX) ve optik soğurma ölçümleri kullanılarak incelendi. XRD sonuçları, tavlama işleminin filmlerin kristal yapısını amorf dan polikristale dönüştürdüğünü gösterdi. SEM görüntülerinden tavlama ile filmlerin yüzey morfolojisinin değiştiği, EDAX sonuçlarından ise filmlerde tavlama işlemi öncesi ve sonrası bakır fazlalığının olduğu belirlendi. Yapılan optik soğurma ölçümlerinden filmlerin direk yasak enerji aralığının tavlama ile, 1.27 eV değerinden 1.21 eV değerine azaldığı gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Cu_2SnS_3 , SILAR, ince film

Structural and optical properties of Cu_2SnS_3 thin films obtained by SILAR method

ABSTRACT

Cu_2SnS_3 thin films were obtained by annealing of SILAR deposited films at $350^\circ C$ for 1 hour in sulphur atmosphere. The structural and optical properties of the films were investigated using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDAX) and optical absorption measurements, before and after annealing. The XRD results showed that the annealing process transformed the crystal structure of the films from amorphous to polycrystalline. SEM images revealed that the surface morphology of films was changed after annealing while EDAX analysis showed that the films were excess in copper concentration before and after annealing. Optical absorption measurements confirmed that the direct band gap of films decreased from 1.27 eV to 1.21 eV with annealing.

Keywords: Cu_2SnS_3 , SILAR, thin film

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1 Erzincan Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, ERZİNCAN - aykutastam@gmail.com

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

I-IV-VI grup yarıiletkenlerden olan üçlü Cu-Sn-S(Se) sistemleri, sahip oldukları optik, termal, elektriksel ve mekanik özelliklerden dolayı birçok araştırmacının ilgisini çekmektedir [1-2]. Bu grup içerisinde yer alan ve p-tipi bir bileşik yarıiletken olan Cu_2SnS_3 , güneş pilleri için uygun yasak enerji aralığına (0.93–1.51eV) ve yüksek soğurma katsayısına ($>10^4\text{cm}^{-1}$) sahip olması nedeniyle, güneş enerjisi dönüşüm sistemleri uygulamaları için önemli malzemelerden birisidir [3-6]. Bunun yanı sıra Cu_2SnS_3 , bileşiminde yer alan elementlerin yer kabuğunda bol miktarda bulunması ve toksik özellik göstermemesi nedeniyle de dikkat çekmektedir. Ayrıca Cu_2SnS_3 oda sıcaklığında sahip olduğu iletkenlik (3.43 S/cm) ve kristal yapısından dolayı lityum-iyon piller için de umut verici malzemelerden birisidir [1,7].

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda Cu_2SnS_3 ince filmler; buharlaştırma [8], magnetron saçırma [9-10], sol-jel [5], püskürtme [11] ve sıralı iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) [4,12] gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal ince film büyütme yöntemleri kullanılarak üretilmiştir. Bu yöntemler arasında SILAR, ucuz, basit, kolay uygulanabilen, vakum gerektirmeyen bir yöntem olması ve büyütme parametrelerinin kolay kontrol edilebilmesi gibi birtakım avantajları nedeniyle öne çıkmaktadır. Literatürde kimyasal banyo biriktirme yönteminin modifiye edilmiş hali olarak da bilinen ve bir tabaka-tabaka ince film büyütme yöntemi olan SILAR, ilk defa 1985 yılında bildirilmiştir [13]. Bu yöntemde ince film büyütme işlemi, altlık malzeme yüzeyinde ardışık reaksiyonlar meydana getirmek suretiyle gerçekleştirilir. Uygun şekilde temizlenen altlık malzeme, katyonik ve anyonik öncül çözeltiler içerisine ayrı ayrı daldırılır. Her bir daldırma işlemi sonrası altlık malzeme, yüzeye zayıf bağlı ve reaksiyona girmeyen iyonların uzaklaştırılması için, ultra saf su içerisinde bir süre çalkalanır. Bu adımlar bir SILAR döngüsü diye adlandırılır. İstenilen kalınlığa sahip filmler, döngü sayısı değiştirilerek elde edilebilir. SILAR yönteminde katyonik ve anyonik öncül çözeltilerin ayrı ayrı kaplarda bulunması; hem altlık malzeme yüzeyi dışında reaksiyonun meydana gelmesini engellerken, hem de katyonik ve anyonik öncül çözeltiler için konsantrasyon, pH, sıcaklık, adsorpsiyon ve reaksiyon süreleri gibi büyütme parametrelerinin ayrı ayrı kontrol edilebilmesine olanak sağlar [4,14-16].

Bu çalışmada polikristal yapıda Cu_2SnS_3 ince filmler, cam altlıklar üzerine SILAR yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında büyütülen filmlerin 350°C 'de 1 saat süre ile sülfür atmosferinde tavlama işlemi neticesinde elde edildi. Filmlerin kristal yapısı, yüzey özellikleri, kompozisyonu

ve yasak enerji aralığı tavlama işlemi öncesi ve sonrası incelendi.

2. DENEY (EXPERIMENT)

Cu_2SnS_3 ince filmleri SILAR yöntemiyle elde etmek için bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), kalay sülfat (SnSO_4), sodyum sülfür ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ve tartarik asit kullanıldı. Katyonik öncül çözelti; 50ml, 0.05M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 50ml 0.1M SnSO_4 çözeltileri karıştırılmak suretiyle hazırlandı. Çözeltideki Sn^{2+} iyonlarının hidrolizini önlemek için çözeltiye tartarik asit eklendi ve yaklaşık 1,6 pH değerinde berrak bir çözelti elde edildi. 100ml, 0.05M $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ise anyonik öncül çözelti olarak kullanıldı (pH~12). Çözeltilerin tamamı ultra saf su (18 M Ωcm) kullanılarak hazırlandı. Büyütme işlemi öncesi yaklaşık boyutları 2cm×1cm olan cam altlıklar sırayla aseton, 1:1 etanol-su karışımı ve ultra saf su içerisinde 15'er dakika ultrasonik olarak temizlendi ve azot atmosferinde kurutuldu. Büyütme işlemi 100ml kapasiteli cam beherler kullanılarak gerçekleştirildi. Cu_2SnS_3 ince filmleri SILAR yöntemiyle elde etmek için şu dört adım izlendi:

- Altlık malzeme ilk olarak katyonik öncül çözelti içerisine daldırıldı ve 25s süreyle bu çözeltide bekletildi. Bu sayede çözelti içerisindeki bakır ve kalay iyonlarının altlık yüzeyine tutunmaları sağlandı.
- Sonra altlık malzeme, zayıf bağlı iyonların yüzeyden uzaklaştırılması için ultra saf su içerisinde 50s süreyle çalkalandı.
- Daha sonra altlık malzeme anyonik öncül çözelti içerisine daldırıldı ve 25s süreyle bu çözeltide bekletildi. Burada, çözelti içerisindeki sülfür iyonlarının daha önceden yüzeye tutunmuş olan bakır ve kalay iyonları ile reaksiyona girmeleri sağlandı.
- Son olarak altlık malzeme, reaksiyona girmeyen ve zayıf bağlı iyonların yüzeyden uzaklaştırılması için ultra saf su içerisinde 50s süreyle tekrar çalkalandı.

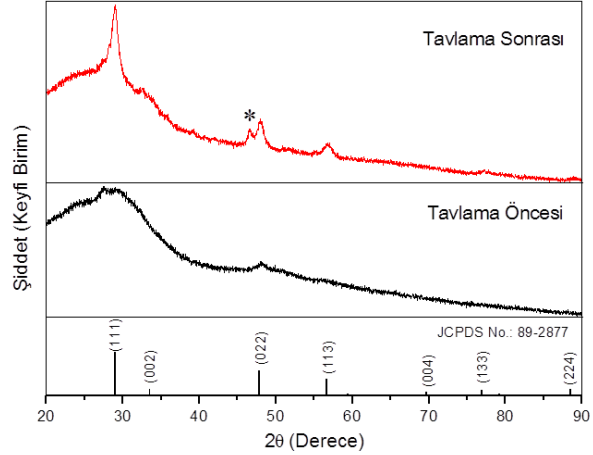
Yukarıda anlatılan dört adım bir SILAR döngüsünü meydana getirdi. Bu şekildeki SILAR döngüsü 80 defa tekrar edilmek suretiyle altlık yüzeyinde koyu kahverengi renkte ve yaklaşık homojen filmler elde edildi. Büyütülen filmler ultra saf su içerisinde yıkandı ve azot atmosferinde kurutuldu. Tur sayısının 80'i aşması durumunda tortu oluşumu ve filmlerin yer yer altlık malzeme yüzeyinden dökülmeye başladığı gözlemlendi. Filmlerin kalınlığı kütle farkı yöntemi kullanılarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlar, 80 SILAR döngüsü neticesinde filmlerin kalınlığının yaklaşık 1.1 μm ve tur başına ortalama büyüme miktarının ise yaklaşık 13.75 nm olduğunu gösterdi. Büyütülen filmler, tüp fırın

kullanılarak ve tavlama esnasında meydana gelebilecek sülfür kaybını önlemek için sülfür atmosferinde, 350°C 'de, 1 saat süreyle tavlandı.

Üretilen filmlerin yapısal ve optik özelliklerini belirlemek için tavlama öncesi ve sonrası birtakım karakterizasyon işlemleri gerçekleştirildi. Filmlerin kristal yapısı PANalytical Empyrean X-ışını difraksiyon cihazı (XRD) kullanılarak, $2\theta=20-90^\circ$ aralığında incelendi. Filmlerin yüzey özellikleri ve elemental kompozisyonu FEI Quanta FEG 450 taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve buna bağlı enerji ayrımlı X-ışını analiz cihazı (EDAX) yardımıyla belirlendi. Optik soğurma ölçümleri için Shimadzu UV-3600 UV-vis-NIR spektrometre kullanıldı. Soğurma ölçümleri oda sıcaklığında ve 700–1400 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirildi.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

SILAR yöntemi kullanılarak üretilen Cu_2SnS_3 ince filmlerden tavlama öncesi ve tavlama sonrası elde edilen XRD desenleri, kübik yapıya sahip Cu_2SnS_3 'ün standart deseni ile birlikte Şekil 1'de verilmektedir. Şekilden de açıkça görüleceği üzere, tavlama işlemi öncesi elde edilen XRD deseninde belirgin bir pik bulunmamaktadır. Bu durum tavlama öncesi filmlerin amorf bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Tavlama işlemi sonrası elde edilen XRD deseninde gözlenen pikler ise tavlama ile birlikte filmlerin kristal yapısının amorfdan polikristale dönüştüğünü göstermektedir. Gözlenen pikler, kübik yapıya sahip Cu_2SnS_3 'ün standart deseni ile uyumludur (JCPDS No.: 89-2877). Tavlama sonrası elde edilen XRD deseninden, polikristal Cu_2SnS_3 ince filmlerin örgü parametresi $a=3,36\text{\AA}$ olarak hesaplandı. Bu değer kübik Cu_2SnS_3 için verilen standart örgü parametresi değerine ($a=3,43\text{\AA}$) yakındır. Bunun yanı sıra, bu XRD deseninde $2\theta=46,65^\circ$ 'de gözlenen ve (*) simgesi ile işaretlenen zayıf pik, tavlama sonrasında az bir miktar Cu_2S ikincil fazının da oluştuğunu göstermektedir (JCPDS No.: 26-1116). Hem tavlama öncesi hem de tavlama sonrası elde edilen XRD desenlerinde $2\theta=20-35^\circ$ aralığında gözlenen hörgüç, cam altlık malzemeden kaynaklanmaktadır.



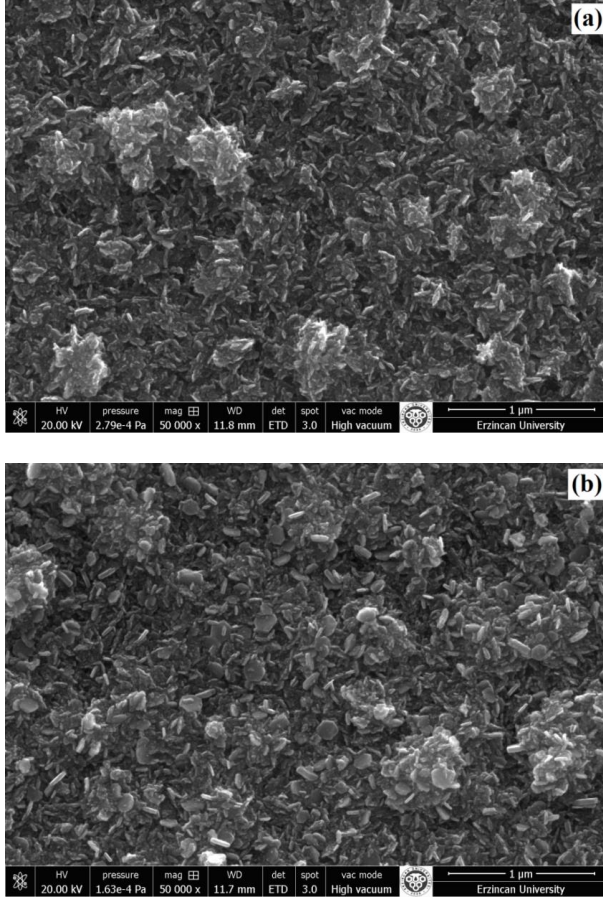
Şekil 1 Cu_2SnS_3 ince filmlerin tavlama öncesi ve sonrası XRD desenleri (XRD patterns of Cu_2SnS_3 thin films before and after annealing)

Tavlama sonrası elde edilen polikristal Cu_2SnS_3 ince filmlerin ortalama tanecik boyutu Scherer bağıntısı yardımıyla hesaplandı. Scherer bağıntısı;

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

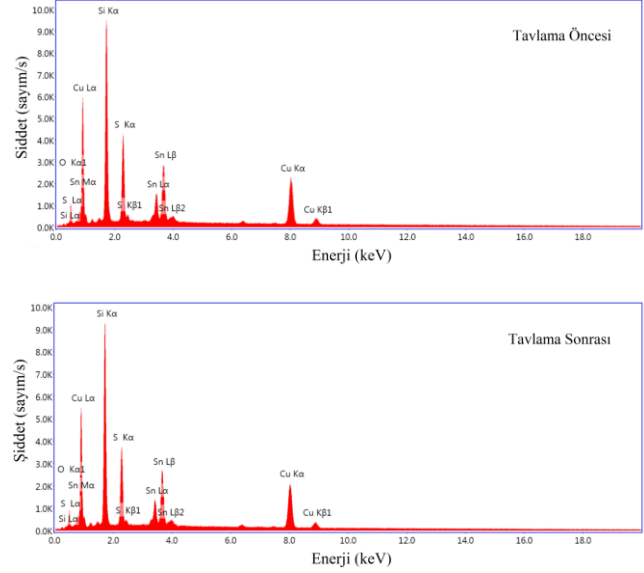
ifadesi ile verilmektedir [17]. Burada λ kullanılan X-ışınının dalga boyu, β yarı maksimumdaki pik genişliği, θ ise ilgili pike ait Bragg açısıdır. Yapılan hesaplamalardan, tavlama sonrası Cu_2SnS_3 ince filmlerin ortalama tanecik boyutunun 10.2 nm olduğu belirlendi.

Bu çalışmada SILAR yöntemiyle elde edilen Cu_2SnS_3 ince filmlerin yüzey özellikleri SEM ölçümleri kullanılarak incelendi. Tavlama işlemi öncesi ve sonrası elde edilen SEM görüntüleri Şekil 2 (a-b)'de verilmektedir. Bu SEM görüntülerinden, hem tavlama işlemi öncesi, hem de sonrası altlık yüzeyinin herhangi bir boşluk ya da çatlak bulunmayacak bir şekilde yoğun olarak kaplandığı ayrıca tavlama sonrasında filmlerin yüzey morfolojisinde değişim meydana geldiği açıkça görülebilir. Tavlama öncesi filmler, kısa çubuk benzeri yapılardan meydana gelirken, tavlama sonrası yüzey üzerinde düzlemsel birtakım yapılar da ortaya çıkmaktadır. Bunun dışında hem tavlama öncesi hem de tavlama sonrası film yüzeylerinin pürüzlü olduğu ve yer yer küçük taneciklerin bir araya gelmesi ile oluşmuş topaklanmaların bulunduğu görülmektedir. Bu topaklanmalar küçük tanecik boyutu ve yüksek yüzey enerjisinden kaynaklanmaktadır [18].



Şekil 2 Cu_2SnS_3 ince filmlerin tavlama öncesi (a) ve sonrası (b) SEM görüntüleri (SEM images of Cu_2SnS_3 thin films before (a) and after (b) annealing)

Cu_2SnS_3 ince filmlerin elementel kompozisyonu tavlama işlemi öncesi ve sonrası gerçekleştirilen EDAX analizleri yardımıyla incelendi ve elde edilen desenler Şekil 3’de gösterildi. Hem tavlama öncesi hem de tavlama sonrası elde edilen EDAX desenlerinde gözlenen Cu, Sn ve S elementlerine ait pikler bu elementlerin filmlerde bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca her iki desende gözlenen Si ve O pikleri cam altlık malzemeden kaynaklanmaktadır. Cu_2SnS_3 ince filmlerin elementel analizi yalnızca Cu, Sn ve S elementlerine ait pikler dikkate alınarak yapıldı ve elde edilen sonuçlar Tablo 1’de gösterildi. Tabloya göre SILAR yöntemi kullanılarak üretilen Cu_2SnS_3 ince filmlerde hem tavlama işlemi öncesi hem de tavlama sonrası bakır fazlalığının bulunduğu, ayrıca tavlama ile birlikte yapıdaki kalay ve sülfür oranlarının da bir miktar azaldığı söylenebilir. Tavlama sonrası elde edilen XRD deseninde Cu_2S ikincil fazına ait pike rastlanması, yapıda bulunan bu bakır fazlalığına bağlanabilir [10].



Şekil 3 Cu_2SnS_3 ince filmlerin tavlama öncesi ve sonrası EDAX desenleri (EDAX patterns of Cu_2SnS_3 thin films before and after annealing)

Tablo 1. Cu_2SnS_3 ince filmlerin tavlama öncesi ve sonrası elementel kompozisyonu (Elemental compositions of Cu_2SnS_3 thin films before and after annealing)

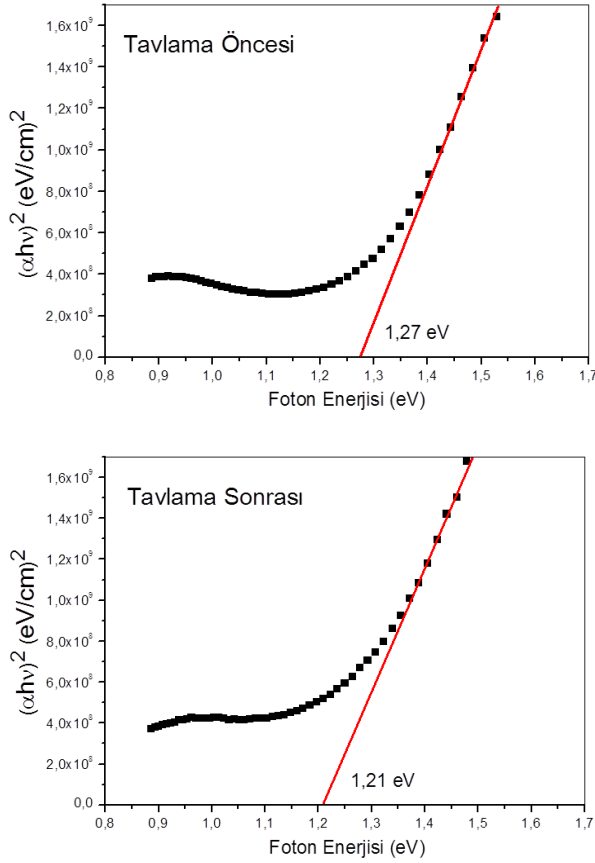
Örnek	Cu (at.%)	Sn (at.%)	S (at.%)	Cu/Sn	S/(Cu+Sn)
Tavlama Öncesi	35.42	11.46	53.12	3.09	1.13
Tavlama Sonrası	36.85	11.10	52.05	3.32	1.09

Malzemelerin soğurma katsayıları (α) ile yasak enerji aralıkları (E_g) arasındaki ilişki;

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (2)$$

eşitliği ile verilir [19]. Burada $h\nu$ foton enerjisi, A ise bağımsız bir sabittir. n 'nin değeri direkt geçişleri için $\frac{1}{2}$ dir. Bu ifadeye göre, malzemelerin direk yasak enerji aralığı, $(ah\nu)^2 - h\nu$ grafiğindeki lineer bölgenin $\alpha=0$ da x-eksenine extrapole edilmesi ile bulunabilir. Cu_2SnS_3 ince filmler için, tavlama öncesi ve sonrası, gerçekleştirilen optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(ah\nu)^2 - h\nu$ grafikleri Şekil 4’de verilmektedir. Bu grafiklere göre Cu_2SnS_3 ince filmlerin direk yasak enerji aralığı tavlama ile birlikte 1.27 eV değerinden 1.21 eV değerine azalmaktadır. Yasak enerji aralığındaki bu azalma XRD desenlerinden de açıkça görülebilen, kristal yapıdaki iyileşmeye bağlanabilir. Bununla birlikte, elde edilen 1.21 eV değeri kübik yapıya sahip Cu_2SnS_3 ince filmler için daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen değerden (~ 0.98 eV) biraz büyüktür [9,10]. Bu durumun, yapıda bulunan bakır miktarının fazlalığından ve dolayısıyla

ortaya çıkan Cu_2S ikincil fazının varlığından kaynaklandığı düşünülebilir [4,12].



Şekil 4 Cu_2SnS_3 ince filmlerin tavlama öncesi ve sonrası $(\alpha hv)^2 - hv$ grafikleri (Plots of $(\alpha hv)^2 - hv$ of Cu_2SnS_3 thin films before and after annealing)

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada polikristal Cu_2SnS_3 ince filmler, cam altlıklar üzerine basit ve ucuz SILAR yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında büyütülen filmlerin 350°C 'de 1 saat süre ile sülfür atmosferinde tavlama sonucunda elde edildi ve filmlerin birtakım yapısal ve optik özellikleri tavlama işlemi ve sonrası incelendi. XRD sonuçları filmlerin kristal yapısının tavlama ile birlikte amorf dan polikristale dönüştüğünü ve az bir miktar Cu_2S ikincil fazının oluştuğunu gösterdi. SEM görüntüleri tavlama işleminin filmlerin yüzey morfolojisinde bir değişim meydana getirdiğini, EDAX ölçümleri ise yapıda bakır fazlalığının bulunduğunu ve ayrıca tavlama ile kalay ve sülfür oranlarında da bir miktar azalma olduğunu ortaya koydu. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen optik soğurma ölçümlerinden, Cu_2SnS_3 ince filmler direk yasak enerji aralığının tavlama ile birlikte 1.27 eV değerinden 1.21 eV değerine azaldığı belirlendi.

KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] C. Wu, Z. Hu, C. Wang, H. Sheng, J. Yang ve Y. Xie, "Hexagonal Cu_2SnS_3 with metallic character: Another category of conducting sulfides," *Applied Physics Letters*, cilt 91, pp. 143104, 2007.
- [2] X. Chen, X. Wang, C. An, J. Liu ve Y. Qian, "Preparation and characterization of ternary Cu-Sn-E (E=S, Se) semiconductor nanocrystallites via a solvothermal element reaction route," *Journal of Crystal Growth*, cilt 256, pp. 368–376, 2003.
- [3] S. A. Vanalakar, G. L. Agawane, A. S. Kamble, C. W. Hong, P. S. Patil ve J. H. Kim, "Fabrication of Cu_2SnS_3 thin film solar cells using pulsed laser deposition technique," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, cilt 138, pp. 1–8, 2015.
- [4] S. Kahraman, S. Çetinkaya, H. M. Çakmak, H. A. Çetinkara ve H. S. Güder, " Cu_2SnS_3 absorber thin films prepared via successive ionic layer adsorption and reaction method," *International Journal of Materials Research*, cilt 104, pp. 1020–1027, 2013.
- [5] S. Dias, B. Murali ve S. B. Krupanidhi, "Solution processible Cu_2SnS_3 thin films for cost effective photovoltaics: Characterization," *Materials Chemistry and Physics*, cilt 167, pp. 309–314, 2015.
- [6] A. C. Lokhande, R. B. V. Chalapathy, M. He, E. Jo, M. Gang, S. A. Pawar, C. D. Lokhande ve J. H. Kim, "Development of Cu_2SnS_3 (CTS) thin film solar cells by physical techniques: A status review," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, cilt 153, pp. 84–107, 2016.
- [7] B. Qu, M. Zhang, D. Lei, Y. Zeng, Y. Chen, L. Chen, Q. Li, Y. Wang ve T. Wang, "Facile solvothermal synthesis of mesoporous Cu_2SnS_3 spheres and their application in lithium-ion batteries," *Nanoscale*, cilt 3, pp. 3646–3651, 2011.
- [8] N. Aihara, H. Araki, A. Takeuchi, K. Jimbo ve H. Katagiri, "Fabrication of Cu_2SnS_3 thin films by sulfurization of evaporated Cu-Sn precursors for solar cells," *Physica Status Solidi C*, cilt 10, pp. 1086–1092, 2013.
- [9] Y. Dong, J. He, X. Li, W. Zhou, Y. Chen, L. Sun, P. Yang ve J. Chu, "Synthesis and optimized sulfurization time of Cu_2SnS_3 thin films obtained from stacked metallic precursors for solar cell application," *Materials Letters*, cilt 160, pp. 468–471, 2015.
- [10] P. A. Fernandes, P. M. P. Salome ve A. F. da Cunha, "A study of ternary Cu_2SnS_3 and Cu_3SnS_4 thin films prepared by sulfurizing stacked metal

- precursors," *Journal of Physics D: Applied Physics*, cilt 43, pp. 215403, 2010.
- [11] M. Bouaziz, M. Amlouk ve S. Belgacem, "Structural and optical properties of Cu_2SnS_3 sprayed thin films," *Thin Solid Films*, cilt 517, pp. 2527–2530, 2009.
- [12] H. Guan, H. Shen, C. Gao ve 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*, cilt 24, pp. 1490–1494, 2013.
- [13] Y. F. Nicolau, "Solution deposition of thin solid compound films by a successive ionic-layer adsorption and reaction process," *Applications of Surface Science*, cilt 22/23, pp. 1061–1074, 1985.
- [14] H. M. Pathan ve C. D. Lokhande, "Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method," *Bulletin of Materials Science*, cilt 27, pp. 85–111, 2004.
- [15] E. Yücel, Y. Yücel ve M. Durak, "Process optimization for window material CdS thin films grown by a successive ionic layer adsorption and reaction method using response surface methodology," *Journal of Alloys and Compounds*, cilt 664, pp. 530–537, 2016.
- [16] R. Aydın, B. Şahin ve F. Bayansal "SILAR yöntemi ile üretilen CuO filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerine ikili katkılamanın (Zn, Li) etkisi," *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, cilt 20, pp. 481–487, 2016.
- [17] C. Barret ve T. B. Massalski, *Structure of Metals*, Pergamon, Oxford, 1980.
- [18] B. Li, Y. Xie, J. Huang ve Y. Qian, "Solvothermal synthesis to Cu_2SnSe_4 nanocrystals at low temperature," *Solid State Ionics*, cilt 126, pp. 359–362, 1999.
- [19] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, New York, 1971.