



<연구논문>

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Korean Inst. Surf. Eng.
Vol. 53, No. 1, 2020.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2020.53.1.9>

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 성장시킨 CuS 박막의 구조적 및 광학적 특성

신동혁¹, 이상운¹, 손창식², 손영국¹, 황동현^{2*}

¹부산대학교 재료공학과
²신라대학교 신소재공학부

Structural and Optical Properties of CuS Thin Films Grown by RF Magnetron Sputtering

Donghyeok Shin¹, SangWoon Lee¹, Chang Sik Son²,
Young Guk Son¹, and Donghyun Hwang^{2,*}

¹School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

²Division of Materials Science and Engineering, Silla University, Busan 46958, Korea

(Received 9 January, 2020 ; revised 25 February, 2020 ; accepted 26 February, 2020)

Abstract

CuS (copper sulfide) thin films having the same thickness of 100nm were deposited on the glass substrates using by radio frequency (RF) magnetron sputtering method. RF powers were applied as a process variable for the growth of CuS thin films. The structural and optical properties of CuS thin films deposited under different power conditions (40-100W) were studied. XRD analysis revealed that all CuS thin films had hexagonal crystal structure with the preferential growth of (110) planes. As the sputtering power increased, the relative intensity of the peak with respect to the (110) planes decreased. The peaks of the two bands (264cm^{-1} and 474cm^{-1}) indicated in the Raman spectrum exactly matched the typical spectral values of the covellite (CuS). The size and shape of the grains constituting the surface of the CuS thin films deposited under the power condition ranging from 40W to 80W hardly changed. However, the spacing between crystal grains tended to increase in proportion to the increase in sputtering power. The maximum transmittance of CuS thin films grown at 40W to 80W ranged from 50 % to 51 % based on 580nm wavelength, and showed a relatively small decrease of 48% at 100W. The band gap energy of the CuS thin films decreased from 2.62eV (at 40W) to 2.56eV (at 100W) as the sputtering power increased.

Keywords: Covellite, CuS thin film, RF magnetron sputtering, deposition power, solar cell

1. 서 론

최근 몇 년 동안, 친환경 전자 소재 개발에 대한 이슈와 함께 다양한 과학 기술 분야에서 우수한 물리적 및 화학적 특성으로 인해 광범위하게 응용되

고 있는 반도체형 칼코제나이드(semiconducting chalcogenide) 박막에 대한 연구가 증대되고 있다[1-2]. 특히 태양 에너지의 전력 변환과 저장을 위한 저비용(low cost) 및 무독성(non-toxic) 소재에 대한 개발 연구가 많은 주목을 받고 있다[3]. 구리 황화물(copper sulfides)은 저비용과 무독성 요건을 충족하고, 광기전력효과(photovoltaic effect) 및 광촉매(photocatalytic) 특성이 있기 때문에 이러한 연구에 매우 적합한 물질이다[4-5]. 구리 황화물은 구리가 풍부한(copper-rich), 또는 황이 풍부한(sulfur-rich) 형

*Corresponding Author: Donghyun Hwang
Division of Materials Science and Engineering, Silla University
Tel: +82-10-3156-4055 ; Fax: +82-51-999-5465
E-mail: dhhwang@silla.ac.kr

태의 다양한 화학 양론(chemical stoichiometry) 조성을 갖는 p-형(p-type) 반도체이다[6-7]. 일반적으로 휘동석(chalcocite, Cu_2S), 디줄레아이트(djurleite, $\text{Cu}_{1.95}\text{S}$), 방휘동광(digenite, $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$), 아닐나이트(anilite, $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$), 그리고 코벨라이트(covellite, CuS)와 같은 5가지의 동질이상(polymorphism) 형태로 실온에서 안정적으로 존재하며, 각각의 동질이상에 대한 결정질(crystalline) 구조와 상(phase)의 조성은 제조 방법 및 공정 조건에 크게 영향을 받는다[6]. 이러한 구리 황화물 중에서 코벨라이트(CuS)는 S-Cu-S층에서의 금속 이온(metal ion) 간 반응을 가능하게 하는 독특한 결정학적 구조(crystallographic structure)와 금속과 유사한 전도성(metallic-like conductivity), 그리고 우수한 광학 및 화학적 특성(optical and chemical properties)으로 인해 리튬 이온 이차전지(Li-ion battery) 응용을 위한 전극(electrode), 가스 센서(gas sensor), 전기 전도성 코팅(electro-conductive coating), 그리고 박막 태양 전지(thin film solar cell)의 흡수층 소재(absorber material)와 같은 다양한 연구 분야에 활용되고 있다[8-12].

CuS 박막은 화학 조 침착법(chemical bath deposition)[13]을 포함한 분무 열분해법(spray pyrolysis)[14], 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition)[15], 원자층 증착법(atomic layer deposition)[16], 그리고 스퍼터링(sputtering)[17-18] 등의 여러 가지 방법으로 제조된다. 이들 방법 중 스퍼터링 기술은 박막의 화학양론(stoichiometry)을 비교적 간단하면서도 유연하게 제어할 수 있으며, 저렴한 비용으로 대면적 박막 생산이 가능한 장점으로 인해 산업적 응용 분야에 충분한 잠재력을 가진다[17]. 그럼에도 불구하고, 순수 코벨라이트 박막을 스퍼터링 방법으로 제조한 연구 결과는 몇몇 논문에서 국한되어 있다. 본 논문에서는 고주파(radio frequency, RF) 마그네트론 스퍼터링 방법으로 유리 기판 위에 100nm의 동일한 두께를 갖는 순수 코벨라이트 박막을 증착하였고, RF 파워(power)가 CuS 박막의 구조적 및 광학적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

증착 기판은 소다석회유리(soda lime glass)를 $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 크기로 절삭하여 사용하였다. 제단 단계에서 발생하는 미세 유리 파편 및 기판 표면의 잔류 유기물은 초순수(de-ionized water)와 99% 이상의 순도를 갖는 아세톤(acetone), 에틸알코올(ethyl alcohol), 이소프로필알코올(isopropyl alcohol)이 담

겨있는 비커에 기판을 침수 시켜 각각 5분 동안의 초음파 세척 공정을 통하여 제거하였다. 이후 자외선 세정기를 사용하여 시편 표면을 20분간 노광시킴으로써 세척 과정을 마무리하였다. CuS 박막 증착용 스퍼터링(sputtering) 타겟(target)은 직경 50mm (1.97inch), 두께 4mm (0.16inch), 그리고 99.999% (5N)의 순도를 지니며, 진공 챔버(chamber) 내 상단 부분에 위치한 타겟 지지대에 기판과 100mm 간격을 갖도록 장착하였다. 진공 챔버의 기저 압력(base pressure)은 회전 펌프(rotary pump)와 터보 몰레큘러 펌프(turbo molecular pump; TMP)를 사용하여 $3.0 \times 10^{-6}\text{Torr}$ (0.4mPa) 이하로 배기하였다. 질량 흐름 제어기(mass flow controller; MFC)로 아르곤(argon; Ar) 가스의 유량을 20sccm 단위로 조정하였고, 챔버 내 유입시켜 $5.0 \times 10^{-3}\text{Torr}$ (0.67Pa)의 증착 압력을 유지하였다. 본 증착에 앞서 60W의 RF 파워(power)를 상온(room temperature; RT)에서 인가하였고, 20분간의 스퍼터링 전처리(pre-sputtering) 과정을 통하여 CuS 타겟 표면의 오염을 세정하였다. CuS 박막의 성장을 위하여 공정 주요 변수인 RF 파워를 40W에서 100W 범위에서 20W씩 상승시켜 인가하고, 각각의 파워 조건에서 서로 상이한 초당 증착 속도를 조정하여 100nm의 동일한 두께를 갖는 CuS 박막을 구현하였다. CuS 박막의 결정학적 특성은 회절 각인 2 θ 를 기준으로 20°~80° 범위에서 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.541\text{\AA}$) 방사선을 사용하는 X-선 회절 분석법(X-ray diffractometer, XRD, Rigaku, Ultima IV)으로 분석하였다. CuS 박막에 대한 분자 진동 에너지는 532nm의 여기(excitation) 파장을 갖는 레이저 광원이 200~700 cm^{-1} 범위에 입사하는 라만 분광법(Raman microscopy, Witec, Alpha 300R)으로 측정하였다. CuS 박막의 화학 양론(chemical stoichiometry) 조성과 미세표면 형상은 에너지 분산형 X-선 분광기(energy dispersive X-ray spectrometer, EDS)가 결합한 전계 방출형 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscope, FE-SEM; Hitachi, Su-70)으로 관찰하였다. CuS 박막의 광학적 특성인 투과율(transmittance)과 에너지 밴드 갭(energy band gap)은 400nm에서 1,200nm의 파장 범위를 갖는 자외선-가시광선-근적외선(ultraviolet-visible-near infrared, UV-Vis-NIR) 분광광도계(spectrophotometer, Jasco, V-570)를 사용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

스퍼터링 파워가 100nm의 두께를 갖는 CuS 박

막에 미치는 영향에 대한 X-선 회절 결과를 그림 1에 표시하였다. 스퍼터링 파워를 변화 시켜 증착한 모든 CuS 박막에서 JCPDS 카드 번호 00-001-1281에 제시된 데이터와 잘 일치하는 회절 각 $2\theta = 48.1^\circ$ 에 대응하는 (110)면의 회절 피크가 주 피크(main peak)로 관찰되었다. 스퍼터링 파워가 40W에서 80W로 증가함에 따라 주 피크에 대한 회절 강도는 소폭 감소하였다. 회절 각 2θ 를 기준으로 27.3° , 29.4° , 31.8° , 59.2° 선상에 일치하는 피크는 각각 (101)면, (102)면, (103)면 그리고 (116)면을 나타낸다. 이들 중 (110)면에 대한 회절 피크를 제외한 나머지 면들에 대한 회절 강도는 스퍼터링 파워 변화와 관계없이 모든 증착 조건에서 약한 세기를 보여주었다. 이러한 결과 분석을 통하여 본 연구에서 제조한 CuS 박막이 육방정계(hexagonal system) 결정구조와 (110)면 우선 성장 방향성(preferred orientation)을 나타내는 코벨라이트(CuS)임을 확인하였다.

RF 파워 변화에 따른 CuS 박막의 결정립(grain) 크기는 (110)면에 대하여 측정된 X-선 회절 값을 Scherrer식($d = 0.9\lambda / B\cos\theta$)에 대입하여 계산하였고, 표 1에 나타내었다 [19].

$$d = 0.9\lambda / B\cos\theta \tag{1}$$

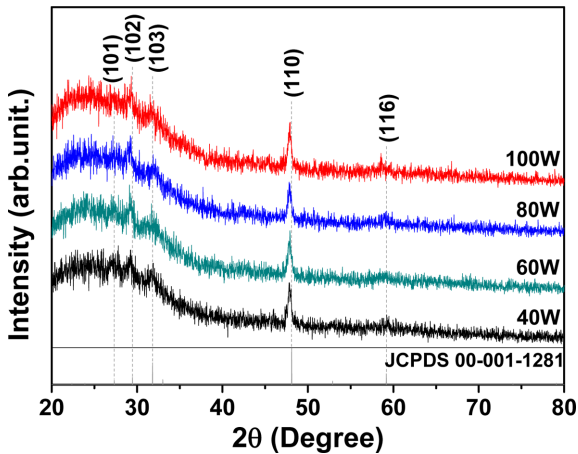


Fig. 1. XRD patterns of CuS thin films with 100nm thickness grown at various sputtering powers.

여기서 λ 는 X-선의 파장(0.514nm), B 는 회절 각 2θ 에서의 CuS 박막에 대한 XRD 회절 피크의 반치폭(full width at half maximum, FWHM), θ 는 브래그(Bragger) 회절 각을 나타낸다. 주 회절 피크인 (110)면에 대한 반치폭 값은 스퍼터링 파워가 40W에서 60W로 증가함에 따라 0.28에서 0.45로 증가하였고, 80W와 100W에서는 0.49의 동일한 값을 나타내었다. 반치폭 값을 Scherrer 식에 대입하여 계산한 결정립의 크기는 40W에서 32.4nm, 60W에서 20.2nm, 그리고 80W와 100W에서 18.5nm로 나타나 스퍼터링 파워 증가에 따라 감소하는 결과를 보여주었다.

그림 2는 40W의 스퍼터링 파워 조건에서 성장시킨 CuS 박막의 라만 스펙트럼 결과이다. 코벨라이트의 경우 474cm^{-1} 주파수에서 그 세기가 강한, 264cm^{-1} 주파수에서 그 세기가 상대적으로 약한 두 개의 대표적인 라만 피크를 가진다[20-21]. 그림 2를 통하여 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 성장시킨 CuS 박막의 라만 스펙트럼 피크 위치가 참조 문헌과 정확히 일치하는 것을 확인하였다.

그림 3은 100nm의 동일한 두께를 갖는 CuS 박막의 미세 표면 형상에 스퍼터링 파워가 미치는 영향을 보여주는 전계 방출형 주사전자현미경 관찰

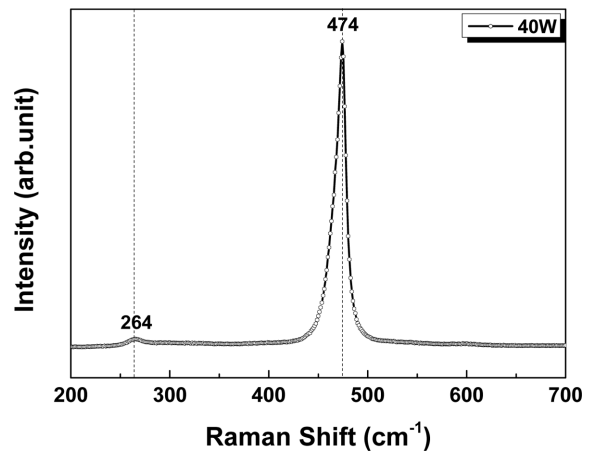


Fig. 2. Raman spectra of CuS thin film with 100nm thickness grown at the sputtering power of 40W.

Table 1. Estimated FWHM value, crystallite size, and chemical composition of CuS thin films with 100nm thickness grown at various sputtering powers

Sputtering Power [W]	FWHM Value [degree]	Crystallite Size [nm]	EDS [Atomic %]		
			S	Cu	Cu/S ratio
40	0.28	32.4	52.0	48.0	0.92
60	0.45	20.2	50.9	49.1	0.96
80	0.49	18.5	51.4	48.6	0.95
100	0.49	18.5	50.6	49.4	0.98

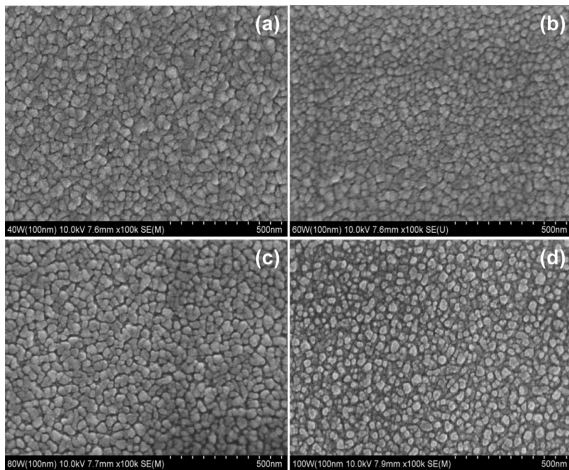


Fig. 3. Surface and cross-sectional image of CuS thin films with 100nm thickness grown at various sputtering powers: (a) 40W, (b) 60W, (c) 80W, and (d) 100W.

결과이다. 40W의 스퍼터링 파워에서 증착한 CuS 박막의 경우 45nm 정도의 평균 크기를 갖는 결정립(crystal grain)들이 상대적으로 좁은 공극(void) 간격을 가지며 매우 치밀하면서도 균일한 형상으로 박막 표면에 분포되어 있음을 보여준다. 증착 파워가 80W로 증가함에 따라 결정립의 크기 및 형상 변화는 크지 않았지만, 결정 입자 사이의 간격은 파워 증가에 비례하여 소폭 넓어지는 경향을 나타내었다. 100W의 증착 파워에서 성장한 CuS 박막의 표면에서는 더 넓어진 결정립계(grain boundary)의 간격과 공극 사이에 존재하는 아결정립(sub-grain)들을 관찰 가능하였다.

스퍼터링 파워 변화에 따른 CuS 박막의 원자 농도(atomic percentage)를 에너지 분산형 X-선 분광기(EDS)로 분석하였고, 표 1에 나타내었다. 40W의 파워에서 증착한 CuS 박막의 황(sulfur, S)에 대한 구리(copper, Cu)의 비율(Cu/S)은 0.92이며, 증착 파워가 증가함에 따라 60W에서 0.96, 80W에서 0.95로 상승하였다. 100W의 경우 Cu/S 비율이 0.98로 나타나 화학 양론(stoichiometry)에 매우 근접하는 결과를 보여주었다. 이러한 결과를 통해 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 CuS 박막을 제조하는 조건에서는 S 원소가 Cu 원소보다 증착 파워의 증가에 더욱 의존하는 것을 알 수 있었다. 이 결과는 스퍼터링 파워가 증가할수록 Cu 원소보다 가벼운 S 원소의 선택적 스퍼터 또는 스퍼터링율(sputtering yield)이 증가하고, 아르곤(Ar) 이온과의 충돌 산란 또한 결과적으로 증가하기 때문으로 생각된다.

그림 4는 100nm의 동일한 두께를 갖는 CuS 박

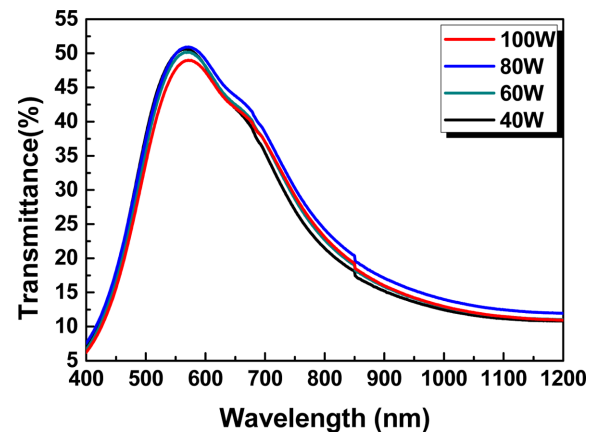


Fig. 4. Optical transmittance spectra of CuS thin films with 100nm thickness grown at various sputtering powers.

막에 대하여 서로 다른 스퍼터링 파워가 광 투과율에 미치는 영향을 보여주는 스펙트럼 결과이다. 투과율 측정의 파장 범위(wavelength range)는 400nm에서 1,200nm로 조정하였다. 가시광선 파장 영역($\lambda = 400 \sim 750 \text{nm}$)의 경우, 공정 변수와 상관없이 제조한 모든 CuS 박막에서 570nm 파장을 기준으로 최소 48% 이상의 투과율을 보여준다. 반면, 근적외선 파장 범위($\lambda > 750 \text{nm}$)에서는 최대 30% 이하의 투과율을 나타내었고, 파장 범위 1,000nm 이상에서는 13% 미만의 매우 낮은 평균 투과율을 보여주었다. 40W에서 80W의 스퍼터링 파워 조건에서 증착한 CuS 박막의 최대 투과율은 50%에서 51%로, 파워 증가에 따른 최대 투과율의 변동 폭은 크지 않았다. 100W의 조건에서 제조한 CuS 박막의 투과율은 소폭 감소한 48%를 보여주었다. 이러한 투과율 감소의 원인은 박막 표면을 구성하는 결정립 및 결정립 계의 형상과 연관된다. 그림 3에서 보여주는 바와 같이, 100W 조건에서 제조한 CuS 박막의 표면은 상대적으로 넓은 결정립 계 간격과 불균일한 결정립 분포로 구성되어 있다. 이러한 표면 형상은 박막과 기판 사이에 입사 되어 투과되는 빛의 경로를 변화시키고, 투과율을 감소시키는 요인으로 작용한다.

CuS 박막의 밴드 갭 에너지(bandgap energy, E_g)는 투과율 스펙트럼으로 얻은 흡수 계수(absorption coefficient) α 에 대하여 타우 그래프(Tauc plot)로 결정하였고, 그 결과를 그림 5에 나타내었다 [22]. 40W의 스퍼터링 파워로 제조한 CuS 박막의 밴드 갭 에너지는 2.62eV이었고, 파워 증가에 따라 밴드 갭 에너지는 60W에서 2.58eV, 80W에서 2.58eV, 그리고 100W에서 2.56eV로 감소하였다. 이러한 결과

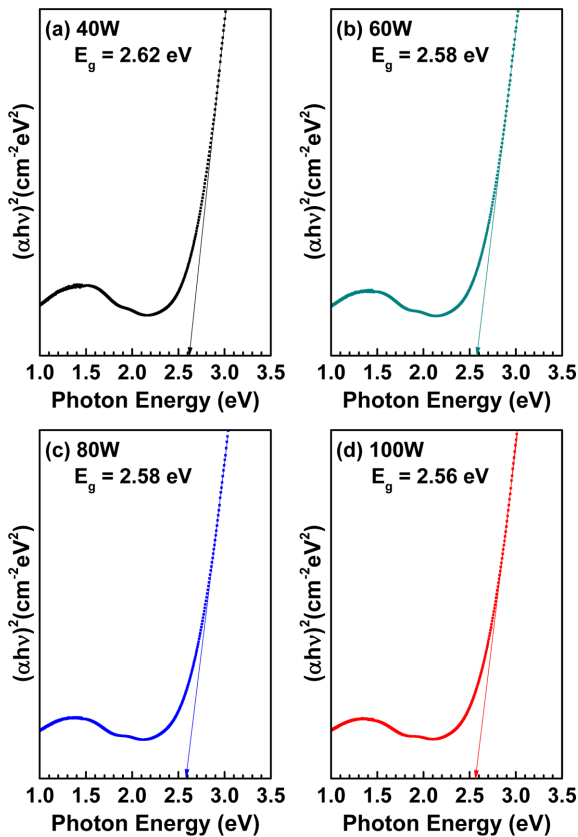


Fig. 5. Plot $(\alpha hv)^2$ versus photon energy (hv) of CuS thin films with 100nm thickness grown at various sputtering powers: (a) 40W, (b) 60W, (c) 80W, and (d) 100W.

는 그림 4의 투과율 스펙트럼에서 알 수 있듯이 스퍼터링 파워 증가와 함께 스펙트럼의 흡수단 (absorption edge)이 장파장으로 이동한 것에 기인한다.

4. 결 론

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 100nm 두께의 코벨라이트 박막을 상온에서 스퍼터링 파워(40W~100W)를 달리하여 유리 기판 위에 제조하였고, 스퍼터링 파워에 따른 CuS 박막의 구조적 및 광학적 특성 변화를 고찰하였다. 모든 CuS 박막에서 회절 각 $2\theta = 48.1^\circ$ 에 대응하는 (110) 면에 대한 주 피크가 관찰되었고, 스퍼터링 파워가 증가할수록 주 피크의 상대적 세기는 감소하였다. CuS 박막의 구조적 특성을 더욱 면밀히 분석하기 위하여 40W에서 증착한 CuS 박막으로 라만 측정을 진행하였고, 라만 스펙트럼에서 보여주는 2가지 대역(264cm^{-1} , 474cm^{-1})에 대한 피크는 전형적인 코벨라이트 박막에서 나타나는 스펙트럼의 값과 정확

히 일치하였다. 이러한 결과를 통하여 육방정계 결정 구조(hexagonal structure)와 (110)면 우선 성장 방향성(preferred orientation)을 가지는 코벨라이트 박막을 성공적으로 제조하였음을 확인하였다. 에너지 분산형 X-선 분광기가 결합한 전계 방출형 주사전자현미경으로 스퍼터링 파워가 40W에서 100W로 증가함에 따라 CuS 박막 표면을 구성하는 결정립 계의 간격이 넓어지며, 황에 대한 구리의 원자 농도 비율이 화학양론에 근접함을 알 수 있었다. 투과 스펙트럼 측정 결과, 40W에서 80W의 조건에서 증착한 CuS 박막의 최대 투과율에 대한 변동 폭은 크지 않았고, 100W의 스퍼터링 파워에서 증착한 CuS의 최대 투과율은 48%로 소폭 감소하였다. 40W의 파워에서 증착한 CuS 박막의 밴드 갭 에너지는 2.62eV이었고, 스퍼터링 파워 증가와 함께 밴드 갭 에너지는 60W와 80W에서 2.58eV, 그리고 100W에서 2.56eV로 줄어들었다.

후 기

이 과제는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

참조문헌

- [1] A.K. Sahoo, P. Mohanta, A.S. Bhattacharyy, Structural and optical properties of CuS thin films deposited by thermal co-evaporation, IOP conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 73 (2015) 012123.
- [2] M. Adelifard, H. Eshghi, M.M. Bagheri Mohagheghi, Comparative studies of spray pyrolysis deposited copper sulfide nanostructural thin films on glass and FTO coated glass, Bull. Mater. Sci. 35 (2012) 739-744.
- [3] H.S. Sanchez Rangel, A. Carrillo Castillo, J.F. Hernandez Paz, J.R. Farias Mancilla, H. Camacho Montes, P.E. Garcia Casillas, C.A. Martinez Perez, C.A. Rodriguez Gonzalez, Synthesis of copper sulfide (CuS) thin films by a solid-vapor reaction, Chalcogenide Lett. 12 (2015) 381-387.
- [4] C. Lai, M. Lu, L. Chen, Metal sulfide nanostructures: synthesis, properties and applications in energy conversion and storage, J. Mater. Chem. 22 (2012) 19-30.
- [5] C.H. Lai, K.W. Huang, J.H. Cheng, C.Y. Lee, B.J. Hwang, L. Chen, Direct growth of high-rate capability and high capacity copper sulfidenanowire array cathodes for lithium-ion batteries, J. Chen, J. Mater. Chem. 20 (2010) 6638-6645.
- [6] I. Puspitasari, T.P. Gujar, K.D. Jung, O.S. Joo,

- Simple chemical preparation of CuS nanowhiskers, *Mater. Sci. Eng. B.* 140 (2007) 199-202.
- [7] X. Chen, Z. Wang, X. Wang, R. Zhang, X. Liu, W. Lin, Y. Qian, Synthesis of novel copper sulfide hollow spheres generated from copper (II)-thiourea complex, *J. Cryst. Growth.* 263 (2004) 570-574.
- [8] Y. Xie, G. Bertoni, A. Riedinger, A. Sathya, M. Prato, S. Marras, R. Tu, T. Pellegrino, L. Manna, Nanoscale transformations in covellite (CuS) nanocrystals in the presence of divalent metal cations in a mild reducing environment, *Chem. Mater.* 27 (2015) 7531-7537.
- [9] L. De Trizio, L. Manna, Forging colloidal nanostructures via cation exchange reactions, *Chem. Rev.* 116 (2016) 10852-10887.
- [10] F. Di Benedetto, M. Borgheresi, A. Caneschi, G. Chastanet, C. Cipriani, D. Gatteschi, G. Pratesi, M. Romanelli, R. Sessoli, First evidence of natural superconductivity: covellite, *Eur. J. Mineral.* 18 (2006) 283-287.
- [11] S. Lindroos, A. Arnold, M. Leskelä, Growth of CuS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction method, *Appl. Surf. Sci.* 158 (2000) 75-80.
- [12] M.I. Medina-Montes, E. Campos-González, M. Morales-Luna, T.G. Sánchez, M. Becerril-Silva, S.A. Mayén-Hernández, F. de Moure-Flores, J. Santos-Cruz, Development of phase-pure CuSbS₂ thin films by annealing thermally evaporated CuS/Sb₂S₃ stacking layer for solar cell applications, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 80 (2018) 74-84.
- [13] C.J. Diliégros-Godines, D.I. Lombardero-Juarez, R. Machorro-Mejía, R. Silva González, Mou Pal, Electrical properties and spectroscopic ellipsometry studies of covellite CuS thin films deposited from non ammoniacal chemical bath, *Opt. Mater.* 91 (2019) 147-154.
- [14] F.A. Sabah, N.M. Ahmed, Z. Hassan, M.A. Almessiere, Influences of substrate type on the pH sensitivity of CuS thin films EG-FET prepared by spray pyrolysis deposition, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 63 (2017) 269-278.
- [15] M.D. Khan, M.A. Malika, J. Akhtar, S. Mlowe, N. Revaprasadu, Phase pure deposition of flower-like thin films by aerosol assisted chemical vapor deposition and solvent mediated structural transformation in copper sulfide nanostructures, *Thin Solid Films.* 638 (2017) 338-344.
- [16] N. Schneider, D. Lincot, F. Donsanti, Atomic layer deposition of copper sulfide thin films, *Thin Solid Films.* 600 (2016) 103-108.
- [17] Y.B. He, A. Polity, I. Osterreicher, D. Pfisterer, R. Gregor, B.K. Meyer, M. Hardt, Hall effect and surface characterization of Cu₂S and CuS films deposited by RF reactive sputtering, *Physica B.* 308-310 (2001) 1069-1073.
- [18] F. Ghribi, A. Alyamani, Z. Ben Ayadi, K. Djessas, L. EL Mir, Study of CuS Thin Films for Solar Cell Applications Sputtered from Nanoparticles Synthesised by Hydrothermal Route, *Energy Procedia.* 84 (2015) 197-203.
- [19] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978-982.
- [20] B. Minceva-Sukarova, M. Najdoski, I. Grozdanov, Raman spectra of thin solid films of some metal sulfides, *J. Mol. Struct.* 410 (1997) 267-270.
- [21] S.Y. Wang, W. Wang, Z.H. Lu, Asynchronous-pulse ultrasonic spray pyrolysis deposition of Cu_xS (x = 1, 2) thin films, *Mater. Sci. Eng. B* 103 (2003) 184-188.
- [22] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vanacu, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys. Stat. Sol.* 15 (1966) 627-637.