

RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착된 CuS 박막의 구조적 및 광학적 특성에 대한 스퍼터링 전력의 영향

이상운¹⁾ · 신동혁¹⁾ · 손영국¹⁾ · 손창식²⁾ · 황동현^{2)*}

¹⁾재료공학과, 부산대학교, 부산, 46241

²⁾신소재공학부, 신라대학교, 부산, 46958

Effect of Sputtering Power on Structural and Optical Properties of CuS Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering Method

Sangwoon Lee¹⁾ · Donghyeok Shin¹⁾ · Young Guk Son¹⁾ · Chang Sik Son²⁾ · Donghyun Hwang^{2)*}

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

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

Received December 16, 2019; Revised January 13, 2020; Accepted January 16, 2020

ABSTRACT: CuS thin films were deposited on glass substrates at room temperature by RF magnetron sputtering. The structural and optical properties of CuS thin films grown by varying RF-power from 40 W to 100 W were studied. From the XRD analysis, we confirmed hexagonal crystal structures grown in the preferred orientation of the (110) plane in all CuS thin films, and the intensity of the main diffraction peak increased in proportion to the increase of RF-power. In the case of CuS thin film deposited at 40W, small-sized particles formed a thin and dense surface morphology with narrow pore spacing, relatively. As the power increased, the grain size and grain boundary spacing increased sequentially. The peaks for the binding energy of Cu 2p_{3/2} and Cu 2p_{1/2} were determined at 932.1 eV and 952.0 eV, respectively. The difference in binding energy for the Cu²⁺ states was the same at 19.9 eV regardless of process parameters. The transmittance and band gap energy in the visible region tended to decrease with increasing sputtering powers.

Key words: Covellite CuS, Thin film, RF magnetron sputtering, Sputtering power, Absorber layer

1. 서론

황화구리(copper sulfide, CuS)는 IB-VIA 족에 속하는 전이 금속 칼코게나이드(transition metal chalcogenide) 물질이며, 정공(hole)을 다수 캐리어(major carrier)로 갖는 전형적인 p-형 반도체(p-type semiconductor)이다^{1,2)}. CuS에서 반도체 거동을 나타내는 결정학적 및 화학량론적으로 안정된 대표적인 4가지 상(phase)은 Cu_{2-x}S (digenite), Cu_{1.96}S (djurleite), Cu_{1.75}S (anilite), 그리고 CuS (covellite) 형태로 상온(room temperature, RT)에서 존재하는 것으로 알려져 있다³⁾. 이러한 상 중에서 코벨라이트(covellite) CuS는 S-Cu-S층(layers) 사이에서 일어나는 알칼리 금속 이온들(alkali metal ions)의 화학적 반응과 층간 분자와 원자 및 이온이 삽입되는 현상인 인터칼레이션(intercalation)을 허용하는 독특한 결정학적 구조를 가진다⁴⁾. 코벨라이트 CuS는 또한 이차전지의 양극재(cathode material for lithium battery)⁵⁾, 가

스 센서(gas sensor)⁶⁾, 광촉매(photocatalysis)⁷⁾, 그리고 태양전지(solar cell)²⁾와 같은 각종 전자 기기에 응용 가능한 우수한 금속 전도성과 물리적 및 화학적 특성을 보유하고 있다. CuS 박막은 일반적으로 분무 열분해법(spray pyrolysis)⁸⁾, 수열법(hydrothermal method)⁹⁾, 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition)¹⁰⁾, 원자층 증착법(atomic layer deposition)¹¹⁾, 그리고 스퍼터링법(sputtering method)¹²⁾과 같은 여러 가지 방법을 사용하여 성장된다. 특히 물리적 기상 증착 기법(physical vapor deposition)의 하나인 고주파(radio frequency; RF) 마그네트론(magnetron) 스퍼터링은 장치의 구성이 간단하고, 스퍼터링 된 박막과 기판 사이 접착력이 강하며, 저렴한 비용과 대규모 산업적 생산(large-scale industrial production)에 적합하다는 점에서 다양한 산업 분야에 응용할 수 있는 충분한 잠재력을 가진다^{13,14)}. 이에 덧붙여 스퍼터링법은 기판 온도(substrate temperature), 증착 시간(deposition time), 증착 파워(deposition power), 공정 압력(working pressure) 및 기판과 타겟의 거리와 같은 다양한 공정 변수의 제어가 용이하고, 균일한 물성을 가진 박막의 구현 및 원소 조성에 대한 제어가

*Corresponding author: dhwang@silla.ac.kr

비교적 쉬운 이점이 있다. 그럼에도 불구하고 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 코벨라이트 CuS 박막을 성장시킨 연구는 거의 보고되지 않고 있다. 본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 기술을 사용하여 유리기판상에 코벨라이트 CuS 박막을 성공적으로 증착하였고, 증착 파워 변화(40-100 W)에 따른 CuS 박막의 구조적 및 광학적 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

직경 50 mm, 두께 4 mm 및 순도 99.999% (5N)의 CuS 타겟(target)을 진공 챔버(chamber) 내 상단 부분에 위치한 타겟 지지대에 기판과 100 mm 간격을 갖도록 장착하였다. 기판은 소다석 회유리(soda-lime glass)를 25 mm × 25 mm 크기로 절단하여 사용하였고, 절단 단계에서 발생하는 미세 입자와 기타 오염 물질을 질소가스총(N₂ gas gun)으로 제거하였다. 시편 표면에 존재하는 잔류 유기물은 초순수(de-ionized water)와 순도 99% 이상을 갖는 아세톤(acetone), 에틸알코올(ethyl alcohol), 이소프로필알코올(isopropyl alcohol) 순으로 각각 5분 동안의 초음파 세척을 통하여 제거하였다. 시편 표면 용매의 추가적 제거를 위하여 자외선 오존 세정기(UV ozone cleaner)를 사용하였고, 20분간 노광 시켜 세척 과정을 완료하였다. 챔버의 기저 압력(base pressure)은 회전 펌프(rotary pump)와 터보 펌프(turbo molecular pump; TMP)를 사용하여 5.0×10^{-6} Torr 이하로 배기하였다. 공정 압력(working pressure)은 질량 유량 제어기(mass flow controller; MFC)를 사용하여 아르곤(argon; Ar) 가스를 20 sccm 단위로 챔버에 유입 시켜 5.0×10^{-3} Torr로 유지하였다. 본 증착에 앞서 타겟의 표면 오염을 제거하기 위한 목적으로 RF-파워 60 W, 상온의 기판 온도 조건에서 20분간 전처리-스퍼터링(pre-sputtering)을 진행하였다. 이후 RF-파워를 40 W에서 100 W로 변화 시켜 40분 동안 CuS 박막을 증착하였다. CuS 박막의 결정학적 특징은 X-선 회절 분석법(XRD, Rikaku, Ultima IV)으로 알아보았다. 표면 형상과 두께 및 화학양론(stoichiometry) 조성은 에너지 분산형 X-선 분광기(EDS)가 결합된 전계-방출형 주사전자현미경(FE-SEM, TESCAN, MIRA 3)으로 관찰하였다. X-선 광전자 분광법(XPS, Scientific, K-Alpha+)을 사용하여 CuS 박막을 구성하는 원소에 대한 결합 에너지와 원자가 상태(valence state)를 조사하였다. CuS 박막의 광학적 투과율과 에너지 밴드 갭(band gap)은 자외선-가시광선-근적외선 분광 광도계(UV-Vis-NIR spectrophotometer, Jasco, V-570)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CuS 박막의 구조적 특성

Fig. 1은 서로 다른 RF-파워에서 증착한 CuS 박막의 X-선 회절 패턴이다. Fig. 1에 표시된 주요 회절 피크의 위치는 결정질

(crystalline) 코벨라이트 CuS 육방정계 상을 지시하는 00-001-1281의 JCPDS 카드 번호와 잘 일치하였다. (101)면과 (102)면에 대응하는 회절 피크는 2 θ 각을 기준으로 각각 27.3°와 29.4°에서, (103)면과 (116)면에 대응하는 회절 피크는 각각 31.8°와 59.2°에서 관찰되었다. 서로 다른 RF-파워 조건에서 성장시킨 모든 CuS 박막에서 2 $\theta = 48.1^\circ$ 에 일치하는 (110)면에 대한 우선 성장 배향성을 나타내었고, 40 W에서 100 W로 RF-파워가 증가함에 따라 주 회절 피크의 세기는 증가하였다. (110)면에 대한 회절 피크의 반가폭(FWHM) 값은 40 W에서 0.58, 60 W에서 0.58, 80 W에서 0.48, 그리고 100 W에서 0.38로 감소하였다. 각각의 CuS 박막에 대한 반가폭 값을 Scherrer 식¹⁵⁾에 대입하여 계산한 결정립 크기는 15.7 nm (at 40 W)에서 23.9 nm (at 100 W)로 증가하는 경향을 보여주었다(Table 1).

RF-파워를 40 W에서 100 W로 변화시켜 성장한 CuS 박막의 표면 및 단면(cross-sectional)에 대한 FE-SEM 이미지를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

40 W의 RF-파워에서 증착한 CuS 박막의 경우 Fig. 3에 표현된 바와 같이 상대적으로 크기가 작은 입자들이 좁은 공극(void) 간격을 가지고 치밀하면서도 평탄한 형태로 박막 표면을 구성하였다. 증착 파워가 60 W에서 100 W로 증가함에 따라 결정립(grain)의 크기는 점진적으로 증가하였고, 결정립계(grain boundaries) 또한 그 간격이 넓어지는 것을 확인하였다. 이러한 변화는

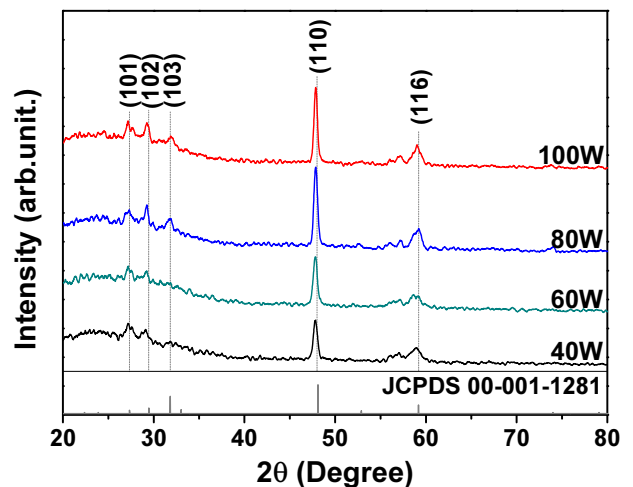


Fig. 1. XRD patterns of CuS thin films grown at various sputtering powers

Table 1. Estimated FWHM value and crystallite size of CuS thin films grown at various sputtering powers

Sputtering Power (W)	FWHM Value (degree)	Crystallite Size (nm)
40	0.58	15.7
60	0.58	15.7
80	0.48	18.9
100	0.38	23.9

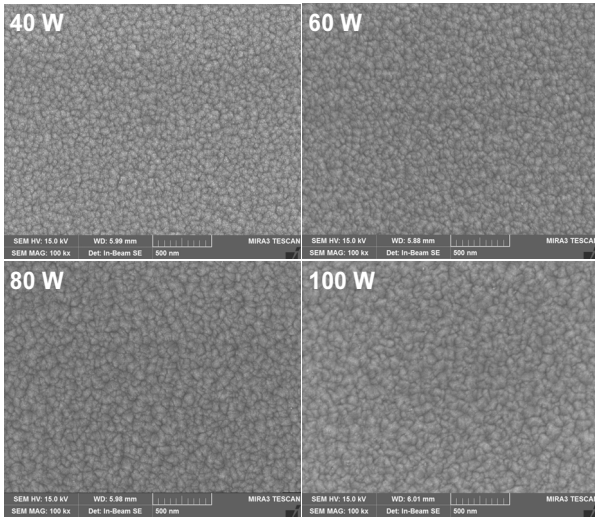


Fig. 2. Surface images of of CuS thin films grown at various sputtering powers

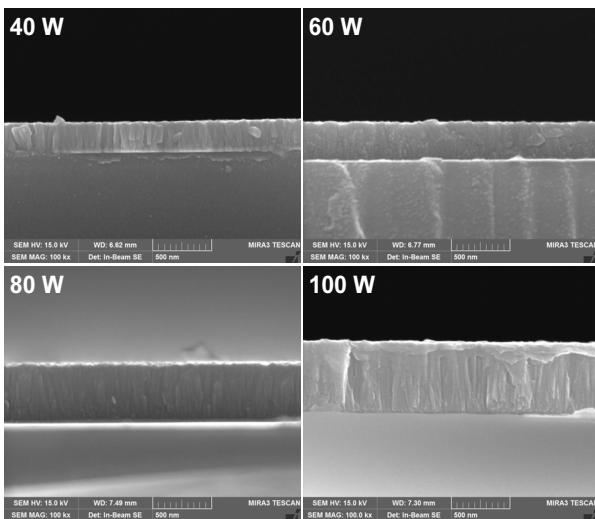


Fig. 3. Cross-sectional images of of CuS thin films grown at various sputtering powers

RF-파워가 증가함에 따라 반가폭 값이 감소하고, 결정자 (crystallite)의 크기가 향상되는 XRD 분석 결과와 잘 일치하였다. Fig. 3에서 보여주는 FE-SEM의 단면 이미지를 통해 CuS 박막의 두께는 40 W에서 대략 250 nm, 60 W에서 310 nm, 80 W에서 460 nm, 그리고 100 W에서 580 nm로 변화하였고, 유리 기판에 대하여 수직 방향으로 길고 편평한 형태로 성장하였음을 관찰하였다.

EDS 분석을 통해 얻은 RF-파워 변화에 따른 CuS 박막의 원자 분율(atomic fraction) 결과를 Table 2에 나타내었다. 40 W의 RF-파워에서 증착한 CuS 박막에 대한 S(sulfur)와 Cu(copper)의 상대적 S/Cu 비율은 0.98로 화학 양론적 조성에 거의 근접하였다. RF-파워가 증가할수록 S/Cu의 비율은 60 W에서 0.96, 80 W에서 0.95, 그리고 100 W에서 0.93으로 감소하는 경향을 보여

Table 2. Estimated film thickness and chemical composition of CuS thin films grown at various sputtering powers

Sputtering Power (W)	Film Thickness (nm)	EDS (Atomic %)	
		S	Cu
40	250	49.6	50.6
60	310	49.1	50.9
80	460	48.9	51.1
100	580	48.4	51.6

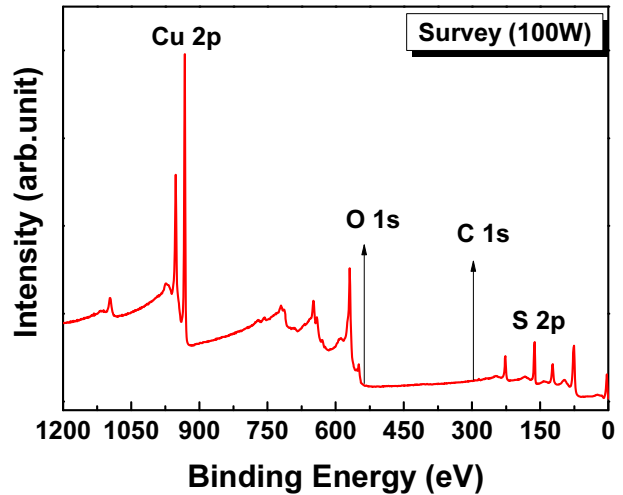


Fig. 4. XPS survey spectrum of CuS thin film grown at the RF-power of 100 W

주었다. 이러한 EDS 결과를 통해 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 CuS 박막을 제조하는 경우 Cu 원소보다는 S 원소가 높은 RF-파워에 보다 의존하는 것을 알 수 있었다.

CuS 박막의 순도(purity)와 조성(composition), 및 원자가 상태(valence states)를 보다 정밀하게 분석하기 위하여 XPS 측정을 수행하였고, 1분간의 에칭을 통해 표면 불순물을 제거한 샘플의 XPS 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4에서 CuS 박막을 구성하는 요소인 Cu 원소와 S 원소에 대한 스펙트럼 피크를 찾을 수 있다. Fig. 5는 Cu^{2+} 상태(state)와 S^{2-} 상태에 대한 XPS 결과이다. Fig. 5(a)를 통하여 Cu^{2+} 상태(state)에 해당하는 2개의 강한 결합 에너지(binding energy) 피크($\text{Cu } 2p_{3/2}$ 및 $\text{Cu } 2p_{1/2}$)를 932.1 eV와 952.0 eV에서 각각 확인하였다¹⁶⁾. 이론적으로 이러한 두 개의 상태에 대한 결합 에너지 차이는 20 eV인 것으로 보고된다⁹⁾. 스퍼터링 파워 변화에 따라 증착한 CuS 박막의 경우, 증착 파워에 관계없이 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 와 $\text{Cu } 2p_{1/2}$ 의 결합 에너지 차이가 19.9 eV로 나타나 이론적인 값과 거의 동일한 값을 보여주었다. Fig. 5(b)는 S 2p 영역(region)에 대한 XPS 결과다. S^{2-} 상태에 해당하는 S $2p_{3/2}$ 및 S $2p_{1/2}$ 의 결합 에너지에 대한 피크를 162.2 eV 과 163.2 eV 에서 각각 확인하였다¹⁷⁾. 이러한 XPS 분석 결과를 통하여 RF 마그네트론 스퍼터링법이 고품질 CuS 박막을 성장시킬 수 있는 적합한 증착 기술임을 확인하였다.

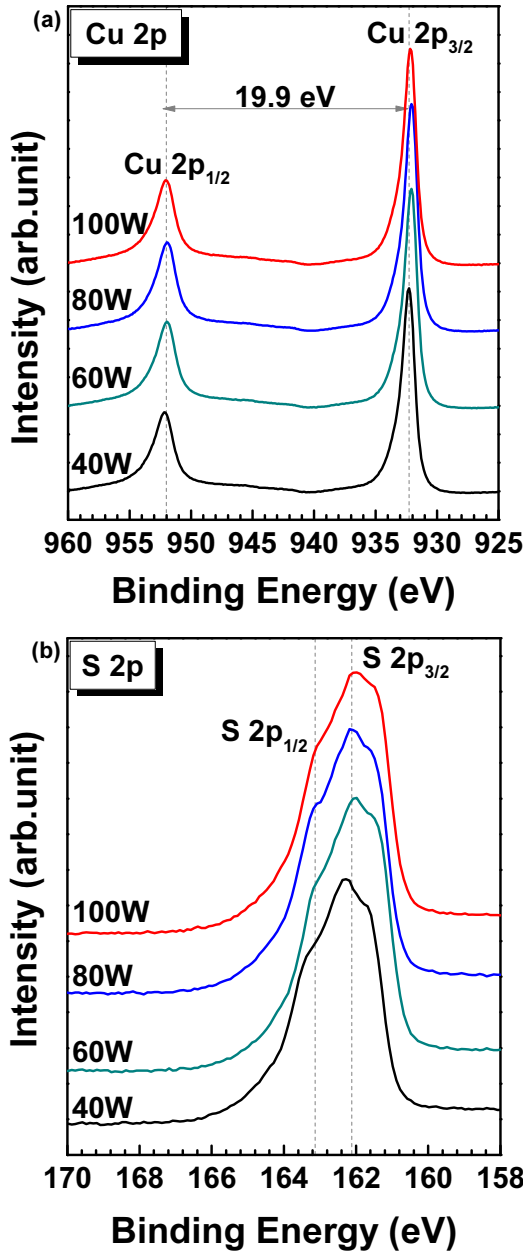


Fig. 5. XPS spectra of CuS thin films grown at various sputtering powers: (a) Cu 2p, and (b) S2p peaks

3.2 CuS 박막의 광학적 특성

Fig. 6은 400 nm에서 1200 nm 파장 범위에서 측정된 CuS 박막에 대한 광학 투과율 스펙트럼이다. 40 W의 RF-파워 조건에서 증착한 CuS 박막의 투과 스펙트럼의 경우 가시광 영역(visible region)인 450 nm ~ 900 nm 범위에서 최대 약 18%의 투과율을 갖는 뚜렷한 피크 모양을 보여준다. 60 W에서는 450 nm ~ 750 nm 범위에 대하여 40 W 조건 대비 급격히 감소한 6% 정도의 투과율을 나타내었다. 80 W인 경우 500 ~ 700 nm 범위에서 약 2%의 투과율을, 그리고 100 W인 경우 500 ~ 650 nm 범위에서 약 1% 미만의 투과율을 가지는 것을 확인하였다. RF-파워가 증가할수록 감소하는 투과율은 박막 두께 및 박막 표면을 구성하는

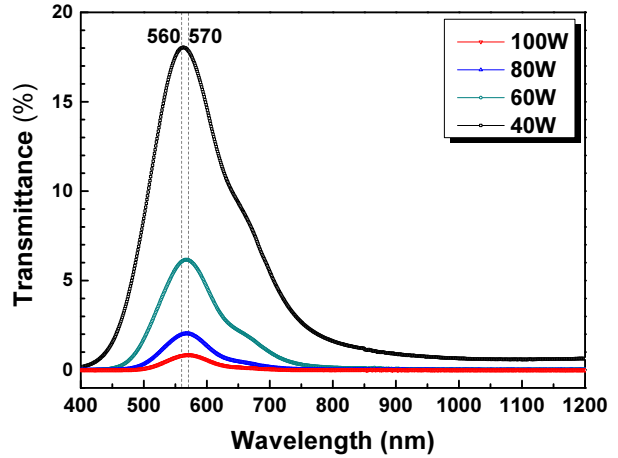


Fig. 6. Optical transmittance spectra of CuS thin films grown at various sputtering powers

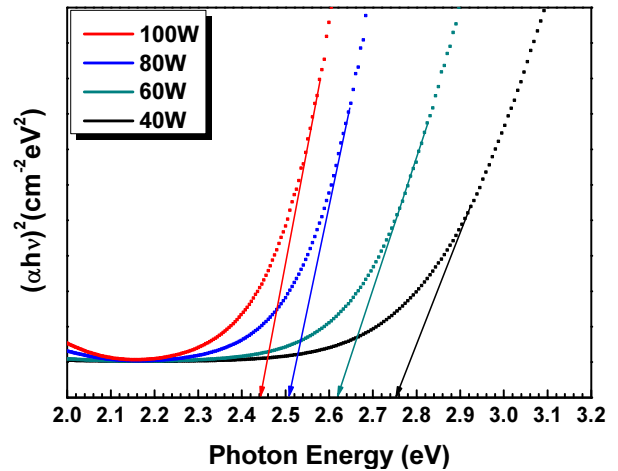


Fig. 7. Plot $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy $(h\nu)$ of CuS thin films grown at various sputtering powers: 40 W, 60 W, 80 W and 100 W

결정립, 또는 결정립계의 형상과 연관 된다¹⁸⁾. Figs. 2, 3을 통해 RF-파워가 증가할수록 박막의 두께는 250 nm에서 580 nm로 증가하고, 상대적으로 불균일한 결정립들이 SnS 박막의 표면에 분포되는 것을 확인하였다. 이러한 표면 형상의 변화는 박막과 기판 사이에 투과되는 빛의 산란을 증가시키고, 투과율을 감소시키는 원인으로 작용한다.

투과 스펙트럼 피크의 최대 중심점은 RF-파워 증가와 함께 560 nm (40 W)에서 570 nm (100 W) 파장으로 이동하였다. 40 W를 제외한 나머지 스퍼터링 파워 조건(60~100 W)에서 증착한 CuS 박막의 경우 근적외선 영역($\lambda > 750$ nm)에서 비 투과 특성을 보여 주었다. CuS 박막의 밴드 갭(E_g)은 투과율 스펙트럼으로부터 얻은 흡수 계수(absorption coefficient) α 에 대하여 Tauc plot을 사용하여 계산하였고, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다¹⁹⁾. 다양한 방법으로 증착된 CuS 박막에 대한 밴드 갭 에너지는 2.0 ~ 2.58 eV 정도로 알려져 있다²⁰⁻²²⁾. RF-파워를 40 W로 증착한 CuS 박막의 밴드 갭 에너지는 2.76 eV이었다. 파워 증가에 따라 밴드 갭 에너지

지는 60 W에서 2.62 eV, 80 W에서 2.51 eV, 그리고 100 W에서 2.44 eV로 감소하였다. 이러한 경향은 XRD 패턴(Fig. 1), FE-SEM 이미지(Figs. 2, 3) 분석에서 확인한 RF-파워 증가에 따른 CuS 박막의 결정성 향상 및 두께 증가에 따른 결과이다.

4. 결론

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 코벨라이트 CuS 박막을 유리 기판상에 성공적으로 증착하였고, CuS 박막의 구조적, 형태적(morphological), 구성적(compositional) 및 광학적 특성에 대한 스퍼터링 파워의 영향을 연구하였다. RF-파워에 따라 성장한 모든 CuS 박막에서 회절각 $2\theta \approx 48.1^\circ$ 에 대응하는 (110)면 우선 성장 배향성과 주 회절피크의 강도가 RF-파워에 비례하여 증가하는 경향을 확인하였다. FE-SEM 이미지 분석을 통해 기판과 수직인 방향으로 CuS 결정이 성장하고, 최대 약 330 nm 정도의 두께 증가와 함께 결정립의 크기 및 결정립계의 간격 또한 점진적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. XPS 연구를 통해 Cu^{2+} 상태에 해당하는 Cu 2p_{3/2} 및 Cu 2p_{1/2}의 결합 에너지에 대한 2개의 강한 피크를 932.1 eV 와 952 eV에서, S^{2-} 상태에 해당하는 S 2p_{3/2} 및 S 2p_{1/2}의 결합 에너지에 대한 피크를 162.2 eV 과 163.2 eV 에서 각각 관찰하였다. 상기 결과로부터 불순물 상이 존재하지 않는 순수 covellite CuS 상으로 구성된 육방정계 결정구조의 CuS 박막을 성공적으로 제조하였음을 확인하였다. 40 W의 RF-파워에서 증착한 CuS 박막의 투과율은 450 nm 에서 850 nm 파장 범위에서 대략 18% 이었고, 100 W 조건에서 성장한 CuS 박막의 투과율은 500 nm 에서 650 nm 파장 범위에서 약 1% 미만이었다. RF-파워가 증가할수록 CuS 박막의 최대 투과율 값과 투과 파장의 범위는 함께 감소하였고, 흡수단(absorption edge)이 장파장으로 이동함에 따라 밴드 갭 에너지는 2.76 eV (at 40 W)에서 2.44 eV (at 100 W)로 줄어들었다.

후 기

본 연구는 산업통산자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No.2017301013140, No. 20183010014260).

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행한 연구임(No. 2017R1C1B5018403).

References

- Chaki, S. H., Tailor, J. P., Deshpande, M. P., "Covellite CuS-Single crystal growth by chemical vapour transport (CVT) technique and characterization," *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, Vol. 27, pp. 577-585, 2014.
- Hu, R., Zhang, R., Ma, Y., Liu, W., Chu, L., Mao, W., Zhang, J., Yang, J., Pu, Y., Li, X., "Enhanced hole transfer in hole-conductor-free perovskite solar cells via incorporating CuS into carbon electrodes," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 462, pp. 840-846, 2018.
- Ivan G., "Optical and electrical properties of copper sulfide films of variable composition," *J. Solid State Chem.*, Vol. 114, pp. 469-475, 1995.
- Page, M., Niitsoo, O., Itzhaik, Y., Cahen, D., Hodes, G., "Copper sulfide as a light absorber in wet-chemical synthesized extremely thin absorber (ETA) solar cells," *Energy Environ. Sci.*, Vol. 2, pp. 220-223, 2009.
- Chung, J. S., Sohn, H. J., "Electrochemical behaviors of CuS as a cathode material for lithium secondary batteries," *J. Power Sources*, Vol. 108, pp. 226-231, 2002.
- Sabah, F. A., Ahmed, N. M., Hassan, Z., Rasheed, H. S., "High performance CuS p-type thin film as a hydrogen gas sensor," *Sens. Actuators A*, Vol. 249, pp. 68-76, 2016.
- Masar, M., Urbanek, M., Urbanek, P., Machovska, Z., Maslik, J., "Synthesis, characterization and examination of photocatalytic performance of hexagonal covellite CuS nanoplates," *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 237, p. 121823, 2019.
- Isac, L., Andronic, L., Enesca, A., Duta, A., "Copper sulfide films obtained by spray pyrolysis for dyes photodegradation under visible light irradiation," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, Vol. 252, pp. 53-59, 2013.
- Lu, Q., Gao, F., Zhao, D., "One-step synthesis and assembly of copper sulfide nanoparticles to nanowires, nanotubes, and nanovesicles by a simple organic amine-assisted hydrothermal process," *Nano Lett.*, Vol. 2, pp. 725-728, 2002.
- Reijnen, L., Meester, B., Lange, F.D., Joop Schoonman, A., Goossens, A., "Comparison of CuxS films grown by atomic layer deposition and chemical vapor deposition." *Chem. Mater.*, Vol. 17, pp. 2724-2728, 2005.
- Tripathi, T. S., Lahtinen, J., Karppinen, M., "Atomic layer deposition of conducting CuS thin films from elemental sulfur," *Adv. Mater. Interfaces.*, Vol. 5, p. 1701366, 2018.
- Ghribi, F., Alyamani, A., Ben Ayadi, Z., Djessas, K., EL Mir, L., "Study of CuS thin films for solar cell applications sputtered from nanoparticles synthesised by hydrothermal route," *Energy Procedia.*, Vol. 84, pp. 197-203, 2015.
- Dong, Y., He, J., Sun, L., Chen, Y., Yang, P., Chu, J., "Effect of sulfurization temperature on properties of Cu₂SnS₃ thin films and solar cells prepared by sulfurization of stacked metallic precursors," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, Vol. 38, pp. 171-176, 2015.
- Hong, X., Xu, Z., Zhang, F., He, C., Gao, X., Liu, Q., Guo, W., Liu, X., Ye, M., "Sputtered seed-assisted growth of CuS nanosheet arrays as effective counter electrodes for quantum dot-sensitized solar cells," *Mater. Lett.*, Vol. 203, pp. 73-76, 2017.
- Patterson, A. L., "The scherrer formula for X-ray particle size determination," *Phys. Rev.*, Vol. 56, pp. 978-982, 1939.
- Pejjai, B., Reddivari, M., Kotte, T. R. R., "Phase controllable

- synthesis of CuS nanoparticles by chemical co-precipitation method: Effect of copper precursors on the properties of CuS. Mater,” Chem. Phys., Vol. 239, p. 122030, 2020.
17. Zhang, L. J., Xie, T. F., Wang, D. J., Li, S., Wang, L. L., Chen, L. P., Lu, Y.C., “Noble-metal-free CuS/CdS composites for photocatalytic H₂ evolution and its photogenerated charge transfer properties,” Int. J. Hydrogen Energy., Vol. 38, pp. 11811-11817, 2013.
 18. Manoj, P. K., Joseph, B., Vaidyan, V. K., Amma, D. S. D., “Preparation and characterization of indium-doped tin oxide thin films,” Ceram. Int., Vol. 33, pp. 273-278, 2007.
 19. Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A., “Optical properties and electronic structure of amorphous germanium,” Phys. Stat. Sol., Vol. 15, pp. 627-637, 1966.
 20. Sartale, S. D., Lokhande, C. D., “Growth of copper sulphide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method,” Mater. Chem. Phys., Vol. 65, pp. 63-67, 2000.
 21. Yuan, K. D., Wu, J. J., Liu, M. L., Zhang, L. L., Xu, F. F., Chen, L. D., Huang, F. Q., “Fabrication and microstructure of p-type transparent conducting CuS thin film and its application in dye-sensitized solar cell,” Appl. Phys. Lett., Vol. 93, p. 132106, (2008).
 22. Adelifard, M., Eshghi, H., Mehdi, M., Mohagheghi, B., “An investigation on substrate temperature and copper to sulphur molar ratios on optical and electrical properties of nano-structural CuS thin films prepared by spray pyrolysis method,” Appl. Surf. Sci., Vol. 258, pp. 5733-5738, 2012.