Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi

Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering

AKÜ FEMÜBİD **20** (2020) 051101 (783-793) AKU J. Sci. Eng. **20** (2020) 051101 (783-793)

DOI: 10.35414/akufemubid.699924

Araştırma Makalesi / Research Article

$Cu_xZn_{1-x}S$ İnce Filmlerin Hazırlanması ve Fiziksel Karakterizasyonu: Güneş Pillerinde Tampon Tabaka Olarak Kullanılabilirliklerinin Araştırılması

Özge ERKEN[1]

[1] *Adıyaman Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Adıyaman.*

e-posta: ozgerken@adiyaman.edu.tr *ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-6493-3059*

Geliş Tarihi: 06.03.2020 Kabul Tarihi: 27.10.2020

Anahtar kelimeler
Kimyasal Depolama;
$Cu_xZn_{1-x}S$ İnce Filmler;
Güneş Pilleri;
Tampon Tabaka

Öz

Bu çalışmada, $Cu_xZn_{1-x}S$ ince filmler kimyasal depolama yöntemi kullanılarak ticari cam alt tabanlar üzerine elde edilmiştir. Cu-katkılama oranının $Cu_xZn_{1-x}S$ ince filmlerin yapısal, morfolojik, elektriksel ve optiksel özellikler üzerindeki etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu özelliklere bağlı olarak filmlerin güneş pillerinde tampon tabaka olarak kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. XRD ölçümleri filmlerin amorf bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinden katkılama miktarının arttırılması ile daha sıkı bir yapının oluştuğu gözlenmiştir. Film kalınlıkları gravimetrik analiz ile 250-422 nm aralığında hesaplanmıştır. Filmlerin optik özellikleri UV/vis spektrofotometresi ile 300-1100 nm dalga boyu aralığında oda sıcaklığında elde edilen optik geçirgenlik (%*T*) değerleri kullanılarak belirlenmiştir. $Cu_xZn_{1-x}S$ ince filmlerinin görünür bölgedeki optik geçirgenlik değerleri %44-92 olarak bulunmuştur. Yapılan hesaplamalar kırılma indisi (*n*) değerlerinin görünür bölgede 1.36-2.67 arasında olduğunu göstermiştir. Optik bant aralığı değerleri (E_g) 3.19-3.91 eV aralığında bulunmuştur. Hall ölçümleri $Cu_xZn_{1-x}S$ ince filmlerin *p*-tipi iletken olduğunu göstermiştir.

Preparation and Physical Characterization of $Cu_xZn_{1-x}S$ Thin Films: Investigation of Their Usability as Buffer Layer in Solar Cells

Keywords
Chemical Deposition;
$Cu_xZn_{1-x}S$ Thin Films;
Solar Cells;
Buffer Layer

Abstract

In this study, $Cu_xZn_{1-x}S$ thin films were obtained by using chemical bath deposition method on commercial glass substrates. The effect of Cu-doping ratio on the structural, morphological, electrical and optical of $Cu_xZn_{1-x}S$ thin films were examined in detail. Also of the films were investigated usability as a buffer layer in solar cells depending on these features. XRD measurements showed that the films have an amorphous structure. It was observed that a tighter structure is formed by increasing the doping amount from the scanning electron microscope (SEM) images. The film thicknesses were calculated 250-422 nm by using gravimetric analysis. The optical properties of the films were designated by optical transmittance (*T*%) measurements obtained wavelength range 300-1100 nm with UV/vis spectrophotometer at room temperature. The optical transmittance values of $Cu_xZn_{1-x}S$ thin films were found 44-92% in the visible region. The calculations indicated that the refractive index (*n*) values 1.36-2.67 in the visible region. The optical band gap (E_g) values of the films were determined calculated in the range of 3.19-3.91 eV. Hall measurements showed that $Cu_xZn_{1-x}S$ thin films are *p*-type conductivity.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Günümüzde teknolojik gelişmelerin temel ve belirleyici unsurlarından birini yarı iletken teknolojisi oluşturmaktadır. Yarı iletken malzemeler arasında ince filmler fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak güneş pillerindeki uygulamaları sebebiyle araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir. CdS ince filmler, güneş pillerinde tampon tabaka olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Cd endüstriyel ve çevresel kirleticilerden biri olan ve canlılar üzerindeki toksik etkileri bilinen metallerdendir. Bu nedenle CdS'nin zehirli olması çevresel sorunlara neden olabilmektedir (Erdem 2010, Goudarzi *et al*. 2014, Agrawal *et al*. 2019). Güneş pillerinin optik

performansı CdS tampon tabakadan etkilenebilir, çünkü bant aralığı sadece 2.43 eV'dir ve düşük bant aralığı enerji kayıplarına sebep olmaktadır (Karthik *et al*. 2019). Bu sebeplerle alternatif ince filmlerin üretilmesi ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi çalışmaları devam etmektedir. Literatürde Zn(OH,S), ZnSe, Zn(Se,OH), Zn(O,OH), Zn(O,S,OH), In(OH,S), $In(OH)_3$, In_2S_3, SnO_2 ve $Sn(S,O)_2$ alternatif tampon tabakalar üzerine çalışmalar mevcuttur (Jeon *et al*. 2016). II-VI yarı iletken bileşikleri içinde ZnS ince filmler; biyosensörler (Mohagheghpour *et al*. 2009), X-ray sensörleri (Sarma *et al*. 2017), fotovoltaik güneş hücreleri (Ramli *et al*. 2013), optik alanda yansıtıcı (Tec-Yam *et al*. 2012), ışık yayan diyotlar (LED) (Jrad *et al*. 2016) gibi teknolojinin birçok potansiyel uygulamasında kullanılmaktadır. Ayrıca ZnS'nin 3.5 eV'den 3.9 eV'ye kadar değişen geniş optik bant aralığına, yüksek optik geçirgenliğe ve yüksek kırılma indisine sahip olması (2.3) (Manjulavalli e*t al*. 2015, Erken e*t al*. 2017), güneş pillerinde tampon tabaka olarak kullanılan CdS'nin yerini alacak en umut verici adaylardan biri olarak öne çıkmaktadır. Ancak katkısız ZnS ince filmlerin 10^7 Ωcm gibi yüksek özdirenç değerine sahip olması güneş pillerindeki tampon katmanları için uygun değildir (Liao e*t al*. 2013). Bu nedenle özellikle katkılı ZnS ince filmlerin elde edilmesi ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi güneş pillerindeki uygulama alanları açısından son derece önemli ve güncel araştırma konularından biridir.

Katkılı ve katkısız ZnS ince filmler, püskürtme (Offor e*t al*. 2018, Jubimol e*t al*. 2018, Sabitha e*t al*. 2018), sol-gel (Goktas 2015, Sathishkumar e*t al*. 2019), termal buharlaştırma (Barman e*t al*. 2019), RF magnetron saçtırma (Chalana e*t al*. 2016), ultrasonik püskürtme (Derbali e*t al*. 2018, Hurma 2018), spin kaplama (Liu e*t al*. 2018), elektrokimyasal depolama (Ghezali e*t al*. 2017), SILAR (Priya e*t al*. 2017), kimyasal depolama (Zhou e*t al*. 2011, Erken *et al.* 2017, Li e*t al*. 2017, Sinha e*t al*. 2018) gibi üretim teknikleriyle elde edilebilmektedir. Bu teknikler arasında kimyasal depolama yöntemi, diğer tekniklere göre bazı avantajlar sunar: (1) düşük sıcaklıklarda ve kolay uygulanabilir; (2) ucuz ve tekrarlanabilir; (3) geniş alan uygulamaları için uygun; (4) herhangi bir vakum işlemi gerektirmez ve (5) çevre dostudur (Goktas *et al*. 2015, Hone and Abza 2019, Diliegros-Godines et *al.* 2019). Teknolojik uygulamalarda birbiriyle örtüşen özelliklere sahip ve aynı amaç için kullanılan ince filmlerin düşük maliyetlerle elde edilebilmesi ayrıca önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada, $Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmler kimyasal depolama yöntemi kullanılarak 80 °C'de ve depolama süresi bir kez daldırma için 7 saatte sabit tutularak ticari cam alt tabanlar üzerinde elde edilmiştir. Çalışmada, $Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) filmlerin fiziksel özelliklerinin karakterizasyonu ile Cu-katkılama oranının filmlerin yapısal, morfolojik, elektriksel ve optik özellikleri üzerindeki etkisi ve bu özelliklere bağlı olarak güneş pillerinde tampon tabaka olarak kullanılabilirlikleri araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. $Cu_xZn_{1-x}S$ İnce Filmlerin Elde Edilmesi

$Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmler kimyasal depolama yöntemi kullanılarak ticari cam alt tabanlar üzerinde elde edilmiştir. Filmleri depolamadan önce 76 mm x 26 mm x 1 mm ebatlarındaki cam alt tabanların temizleme işlemi yapılmıştır. $Cu_xZn_{1-x}S$ ince filmleri elde etmek için kullanılan kimyasal malzemeler, depolama çözeltisindeki işlevleri göz önünde bulundurularak titizlikle seçilmiştir. Filmleri elde etmek için çinko kaynağı olarak $ZnSO_4{\cdot}7H_2O$, kükürt kaynağı olarak N_2H_4CS (Tiyoüre), NH_3/NH_4Cl (tampon çözelti) (pH=10.7), $C_6H_5Na_3O_7{\cdot}2H_2O$ (TSS), $N(CH_2CH_2OH)_3$ (TEA) ve saf su karışımından oluşan çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti içerisine bakır kaynağı olarak $CuCl_2{\cdot}2H_2O$ bileşiği farklı oranlarda ilave edilerek $Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerin üretilmesi için kullanılan depolama çözeltileri hazırlanmıştır. Depolama çözeltileri sterilize edilmiş beherlere konularak manyetik karıştırıcıda homojen olana kadar karıştırılmıştır. Bu işlem bittikten sonra temizlenmiş camlar hazırlanan çözeltilere daldırılmıştır. $Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerin depolanma sürecinde depolama sıcaklığı 80 °C'de ve depolama süresi bir kez daldırma için 7 saatte sabit tutulmuştur. Daldırma

işlemi bittikten sonra filmler saf sudan geçirilmiş ve son olarak hava ortamında kurutulmuştur. Fiziksel özelliklerin araştırılabilmesi için camın iki yüzünde oluşan filmlerin bir tarafı kromik asite daldırılan pamuklu çubuk yardımıyla temizlenmiş ve yeniden saf sudan geçirilerek 24 saat süre ile hava ortamında kurumaya bırakılmıştır.

2.2. $Cu_xZn_{1-x}S$ İnce Filmlerin Karakterizasyonu

$Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerin kristal yapısının belirlenebilmesi için X-ışını kırınım ölçümleri Rigaku RadB-Dmax II difraktometre sistemi kullanılarak ($CuK_{\alpha 1}$, λ=1.5405 Å, 40 kV, 30 mA, tarama hızı 6 derece/dakika) 2θ = 10° – 80° aralığında ve oda sıcaklığında yapılmıştır. Filmlerin yüzey morfolojisi LEO-EVO 40 model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Elektriksel özelliklerin belirlenebilmesi için Ecopia marka Hall Effect Measurement System HS-3000 kullanılmış ve ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır.

$Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerin optik özelliklerini belirlemek için oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik (%T) ölçümleri Perkin Elmer UV/vis Lambda 2S spektrofotometresi kullanılarak 300-1100 nm dalga boyu aralığında yapılmıştır. Optik geçirgenlik (%T) değerleri kullanılarak filmlerin yansıma (%R), soğurma katsayısı (α), kırılma indisi (n), sönüm katsayısı (k) gibi optiksel parametreleri aşağıdaki ilgili denklemlerle hesaplanmıştır.

$$\alpha = -\frac{1}{t} ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (1)$$

$$R = 1 - \left[\left(\frac{T}{T_0}\right) e^{\alpha t}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (3)$$

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (4)$$

Denklemlerde T ve T_0 sırası ile filmden geçen ve spektrofotometreden gelen ışık miktarını göstermektedir. Film kalınlıkları (t) gravimetrik tartım metodu kullanılarak aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır.

$$t = \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{A}\rho} \quad (5)$$

Burada m filmin kütlesini g olarak, ρ filmin yoğunluğunu gcm^{-3} olarak ve A ise depolanan filmin yüzey alanını cm^2 olarak göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen $Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerin optik bant aralıkları Tauc denklemi ile hesaplanmıştır.

$$(\alpha h\nu) \propto \mathrm{A}\left(h\nu - E_g\right)^{\mathrm{n}} \quad (6)$$

Burada A bir sabit, $h\nu$ foton enerjisini, E_g optik bant aralığını göstermektedir. n değeri ise doğrudan izinli geçişler için ½ ve dolaylı izinli geçişler için 2 değerini alır. $(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ grafiklerinde; grafiklerin lineer kısmının $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$'da kestiği nokta belirlenerek izinli direk geçişler için optik bant aralığı (E_g) değerleri belirlenmiştir.

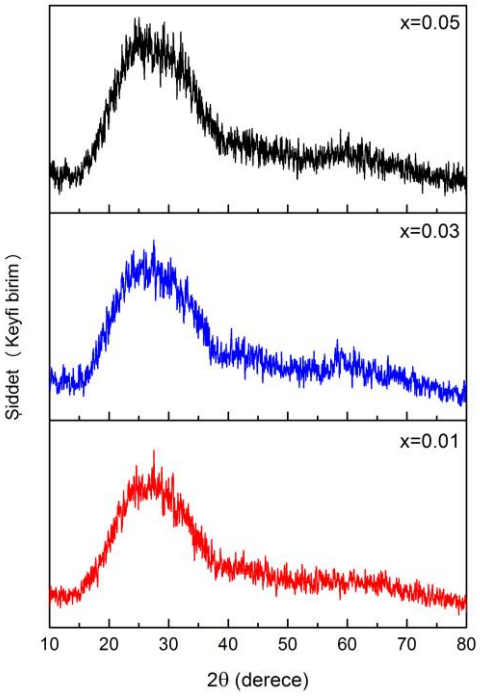
Elektriksel iletkenlik (σ), mobilite (μ) ve taşıyıcı yoğunluğu (N) arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntı aşağıda verilmiştir.

$$\sigma = \mathrm{N}e\mu \quad (7)$$

3. Bulgular

3.1. Yapısal ve Morfolojik Özellikler

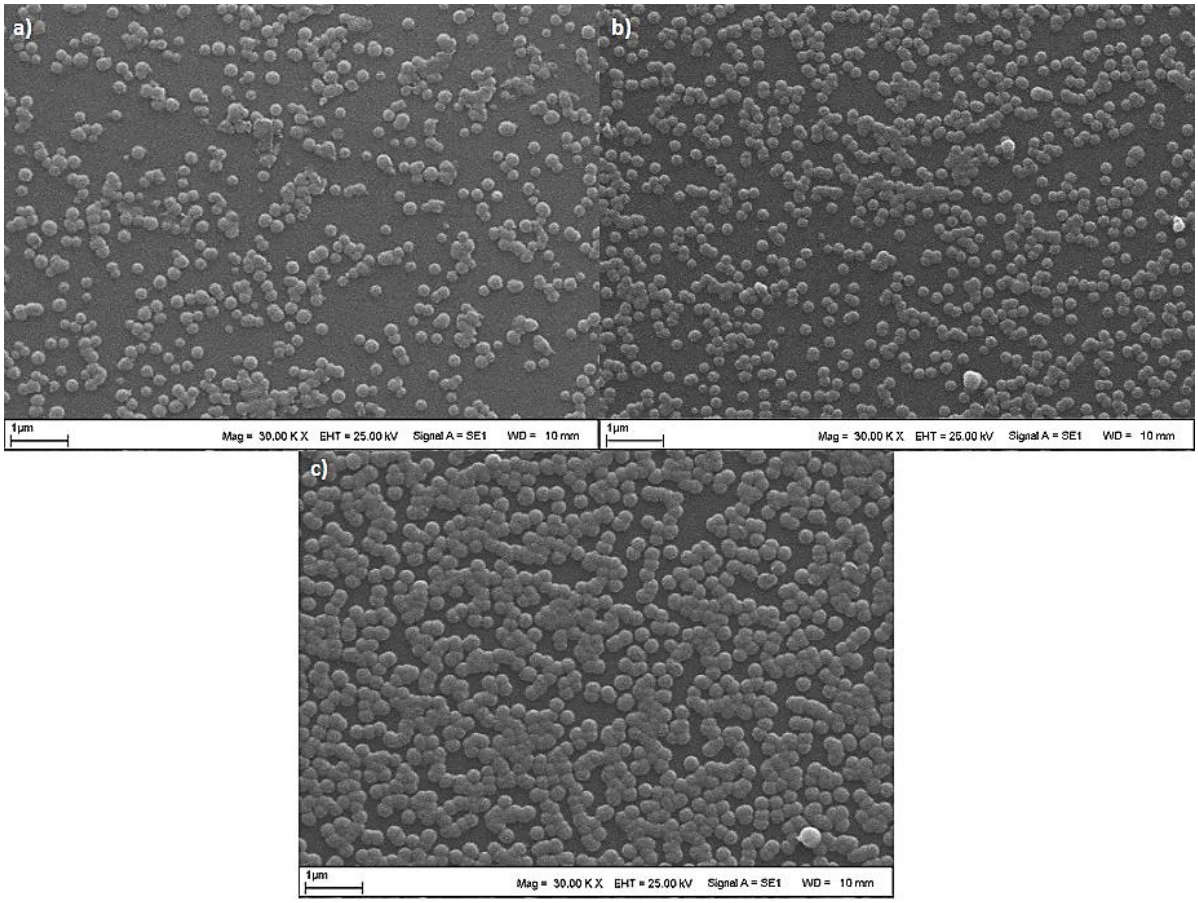
$Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerin 10°-80° aralığında alınan XRD kırınım deseni Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. $Cu_xZn_{1-x}S$ ince filmleri için XRD kırınım desenleri.

Filmlerin yapısında herhangi bir kristal faza rastlanmamış ve filmler amorf bir yapı deseni göstermiştir. Bu desen 20-38° aralığında geniş bir yayılım gösteren bir amorf yapı pikidir.

Farklı bakır konsantrasyonlarına sahip $Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerin yüzey morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri Şekil 2(a-c)'de ve EDX analizleri sonucunda elde edilen atomik yüzde oranları Çizelge 1'de verilmiştir. x=0.01 için elde edilen ince filmin yüzeyinde partikül şeklinde oluşan tanecikler arasında boşluklar olduğu, kümelenme olmadığı ve düzgün dağıldığı görülmektedir (Şekil 2a). x=0.03 için elde edilen ince filmin yüzeyinde partikül şeklinde oluşan tanecik sayısının arttığı, tanecikler arasında boşluklar olduğu, kümelenme olmadığı ve düzgün dağıldığı görülmektedir (Şekil 2b). x=0.05 için elde edilen ince filmin yüzey morfolojisinde tanelerin bir miktar daha büyüdüğü, daha sıkı bir yapının oluştuğu ve tanecikler arasındaki boşlukların azaldığı bir yüzey morfolojisi oluşmuştur (Şekil 2c).



Şekil 2. a) x=0.01 **b)** x=0.03 **c)** x=0.05 için elde edilen $Cu_xZn_{1-x}S$ filmlerinin SEM görüntüleri.

Çizelge 1. EDX sonuçlarından elde edilen $Cu_xZn_{1-x}S$ ince filmlere ait atomik yüzde oranları.

	Atomik (%)		
x	**Cu**	**Zn**	**S**
0.01	0.92	48.75	50.33
0.03	2.40	49.32	48.28
0.05	4.24	49.55	46.21

3.2. Optiksel Özellikler

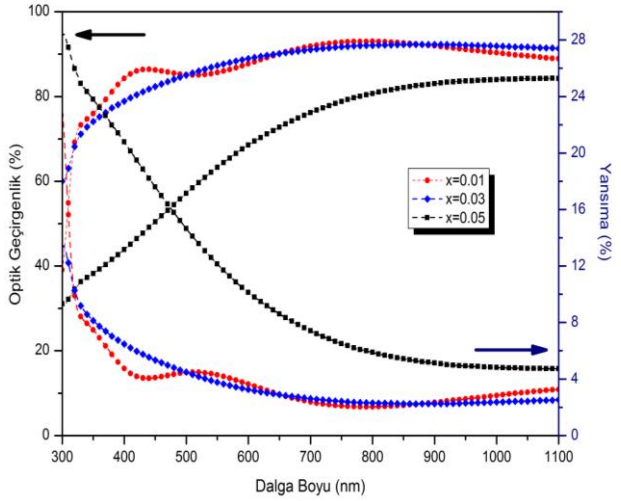
$Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) film kalınlıkları gravimetrik analiz metodu kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 2'de verilmiştir. Katkılama oranının arttırılması ile film kalınlıklarının arttığı açıkça görülmektedir.

Çizelge 2. $Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerin kalınlık değerleri.

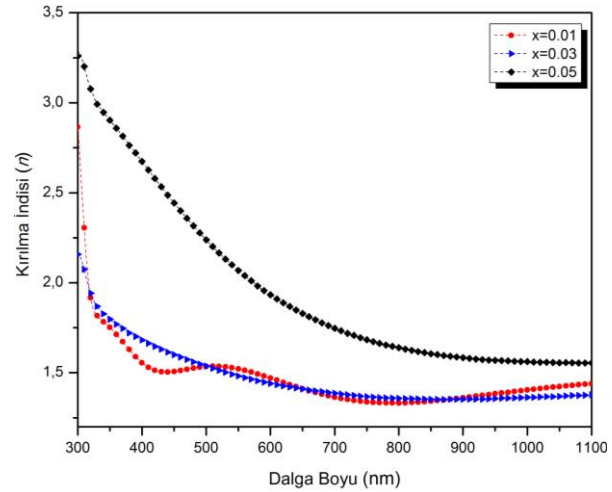
x	**Film Kalınlığı (*t*) (nm)**
0.01	250
0.03	264
0.05	422

Şekil 3'te verilen dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik spektrumları incelendiğinde; filmlerin %*T* değerlerinin görünür bölgede %44-92 aralığında değiştiği görülmektedir. λ=550 nm'de x=0.01 ve x=0.03 için elde edilen $Cu_xZn_{1-x}S$ ince filmlerin optik geçirgenlik değerleri %85'in üzerinde iken x=0.05 için elde edilen $Cu_xZn_{1-x}S$ ince filmin aynı dalga boyundaki optik geçirgenlik değeri %63'tür.

$Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma (%*R*) grafiklerinden Cu-katkılama oranının arttırılması ile birlikte yansıma (%*R*) değerlerinin arttığı belirlenmiştir. x=0.01, x=0.03 ve x=0.05 Cu-katkılama ile elde edilen $Cu_xZn_{1-x}S$ filmlerin optik geçirgenlik spektrumları da bu analizi destekler niteliktedir.

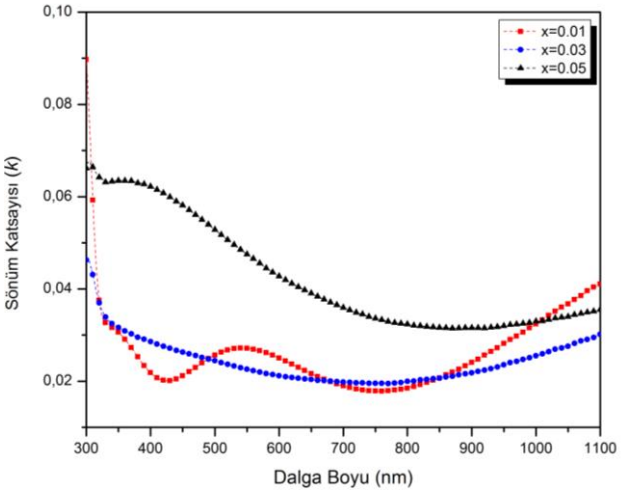


Şekil 3. $Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) filmlerinin %*T* ve %*R* değişimleri.



Şekil 4. $Cu_xZn_{1-x}S$ filmlerinin kırılma indisi değişimleri.

$Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerinin dalga boyuna bağlı kırılma indisi (n) değişimleri Şekil 4'te ve sönüm katsayısı (k) değişimleri Şekil 5'te verilmiştir.



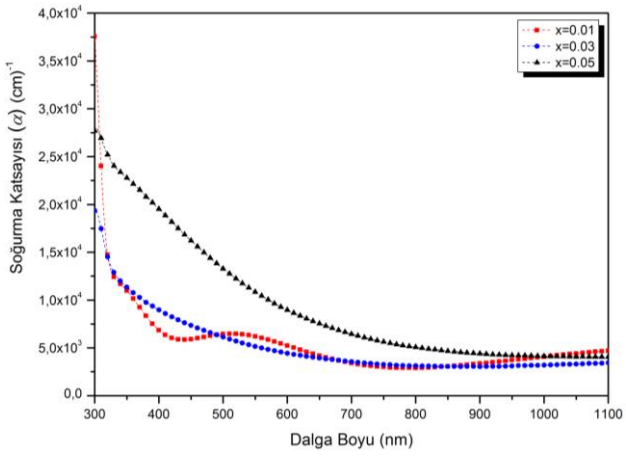
Şekil 5. $Cu_xZn_{1-x}S$ filmlerinin sönüm katsayısı değişimleri.

Kırılma indisinin film yoğunluğuna bağımlılığı Clausius-Mossotti ilişkisi ile açıklanmıştır (Talebian ve Talebian 2013). Filmlerin görünür bölgedeki (400-700 nm) kırılma indisi değerleri Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. $Cu_xZn_{1-x}S$ ince filmleri için görünür bölgedeki (400-700 nm) en küçük ve en büyük n değerleri.

x	Kırılma indisi (n)
0.01	1.36-1.55
0.03	1.38-1.68
0.05	1.74-2.67

$Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) filmlerinin dalga boyuna bağlı soğurma katsayısı (α) değişimleri Şekil 6'da verilmiştir.



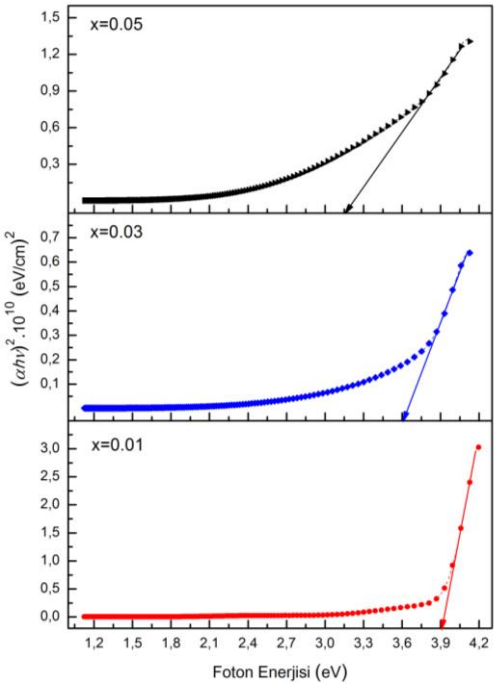
Şekil 6. $Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) filmleri için soğurma katsayısı değişimleri.

$Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) filmleri için $(\alpha hv)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimi Şekil 7 ile

verilmiştir. Şekil 7'de değişimin lineer kısmına karşılık gelen doğrunun foton enerjisini $(\alpha h\nu)^2$=0'da kestiği nokta doğrudan izinli geçişler için optik bant aralığı (E_g) değerlerini göstermektedir ve bu değerler Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 4. $Cu_xZn_{1-x}S$ ince filmleri için optik bant aralığı değerleri.

x	E_g (eV)
0.01	3.91
0.03	3.60
0.05	3.19



Şekil 7. $Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimleri.

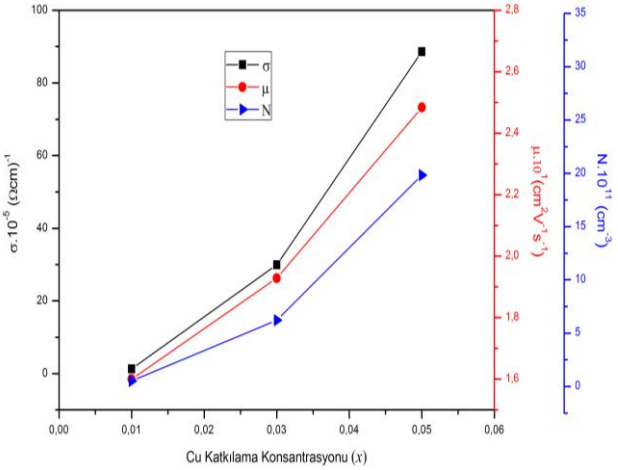
3.3. Elektriksel Özellikler

$Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerin Hall ölçümleri ile belirlenen elektriksel iletkenlik (σ), mobilite (μ), taşıyıcı yoğunluğu (N) ve Hall katsayısı (R_H) değerleri Çizelge 5'te verilmiştir.

Çizelge 5. $Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) filmlerinin elektriksel parametreleri.

x	σ $(\Omega cm)^{-1}$	μ $(cm^2V^{-1}s^{-1})$	N (cm^{-3})	R_H (cm^2C)
0.01	$1.301x10^{-5}$	$1.600x10^{1}$	$5.205x10^{10}$	$2.209x10^{8}$
0.03	$2.992x10^{-4}$	$1.928x10^{1}$	$6.209x10^{11}$	$9.371x10^{7}$
0.05	$8.862x10^{-4}$	$2.484x10^{1}$	$2.983x10^{12}$	$3.574x10^{7}$

İletkenlik tipinin belirlenmesini sağlayan Hall katsayısından (R_H) ve taşıyıcı konsantrasyonundan (N) tüm filmlerin *p*-tipi iletkenlik gösterdiği Çizelge 5'te görülmektedir. Bununla birlikte $Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerin Hall ölçümleri ile belirlenen elektriksel iletkenlik (σ), mobilite (μ) ve taşıyıcı yoğunluğu (N) değişimleri Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 8. $Cu_xZn_{1-x}S$ filmlerinin elektriksel iletkenlik, mobilite ve taşıyıcı yoğunluğu değişimleri.

4. Tartışma ve Sonuç

$Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmler kimyasal depolama yöntemi kullanılarak ticari camlar üzerinde depolama sıcaklığı 80 °C'de ve depolama süresi bir kez daldırma için 7 saatte sabit tutularak elde edilmiştir.

$Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) filmlerinin Şekil 1 ile verilen XRD kırınım desenlerinde cam alt tabanla ilişkili 20-38° arasındaki geniş aralık, filmlerde kristalleşmesinin zayıf olduğunu ve cam kırınım pikinin baskın olduğunu göstermektedir. Piklerin konumu, şiddeti ve genişliği, filmlerin depolanma parametrelerine sıkı sıkıya bağlıdır ve elde edilen XRD analiz sonuçları literatürle örtüşmektedir (Goktas *et al*. 2015, Nikzad *et al*. 2019). Bunun yanı sıra Şekil 2 ile verilen SEM görüntülerinde Cu-katkılama oranının arttırılmasıyla tanecik sayısının arttığı ve taneciklerin büyüdüğü gözlenmiştir. $Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerin yüzey morfolojilerinde gözlemlenen tanecikler arası boşluklar filmlerin XRD kırınım desenleri ile belirlenen amorf yapısını desteklemektedir.

$Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerde Cu oranının arttırılmasıyla taşıyıcı konsantrasyonu artar ve bu durum film kalınlığının artmasına neden olur

(Mohamed *et al*. 2010, Ortíz-Ramos *et al*. 2014, Goktas *et al*. 2015, Sabitha *et al*. 2018). *x*=0.01, 0.03 ve 0.05 için elde edilen $Cu_xZn_{1-x}S$ filmlerin kalınlıkları gravimetrik analiz ile sırasıyla 250, 264 ve 422 nm olarak bulunmuştur ki katkı miktarının arttırılması ile film kalınlıklarının artması beklenen bir sonuçtur. Optik geçirgenlik (%*T*) değerlerinin film kalınlığı ile azaldığı Şekil 3'te görülmektedir. Dalga boyuna karşılık gelen optik geçirgenlik (%*T*) değerleri görünür bölgede %44-92 aralığında değişmektedir. *x*=0.01 ve *x*=0.03 için elde edilen $Cu_xZn_{1-x}S$ ince filmlerin *λ*=550 nm'deki optik geçirgenlik değerleri %85'in üzerinde iken *x*=0.05 için elde edilen filmin aynı dalga boyundaki optik geçirgenlik değeri %63'tür. Ayrıca katkı artışı lineer olmasına karşın *x*=0.05 için optik geçirgenlik (%*T*) değerlerinin daha keskin bir şekilde düşmesi şu şekilde açıklanabilir: (1) Cu iyonlarının eklenmesiyle çekirdekleşme hızında artış olduğu ve bunun sonucunda depolama sürecinde film büyüme oranının diğerlerine göre (*x*=0.01 ve *x*=0.03) daha hızlı arttığı söylenebilir; (2) Depolama çözeltisindeki iyonların cam yüzeyinde oluşan çekirdeklenme yerlerine daha iyi tutunmasıyla film kalınlığı daha kısa sürede artmış olabilir (Pathan ve Lokhande 2004, Ortíz-Ramos *et al*. 2014). Bununla birlikte Cu-katkılama oranının arttırılmasına bağlı olarak artan film kalınlığı birlikte yansıma değerlerinin de arttığı Şekil 3'te görülmektedir. Elde edilen sonuçlar katkılama miktarının optik geçirgenlik ve yansıma üzerindeki etkisini açıkça ortaya koymaktadır. Bunun yanı sıra literatürde Cu oranının arttırılmasıyla elde edilen ZnS ince filmler için yapılan çalışmalarda film kalınlığı, *%T* ve *%R* değerlerinin değişimi buradaki sonuçlarla örtüşmektedir (Farid *et al*. 2014, Ortíz-Ramos *et al*. 2014, Goktas *et al*. 2015, Sabitha *et al*. 2018).

Şekil 4'te artan dalga boyu ile kırılma indisi (*n*) değerlerinin azaldığı, bu bağlamda filmlerin normal dağılım özelliği gösterdiği söylenebilir. Ayrıca artan dalga boyu ile kırılma indisi değerlerinin azalması, Cu-katkılama oranının arttırılması sonucunda filmlerin optik geçirgenliğindeki değişim ile ilişkilendirilebilir (Mimouni *et al*. 2015, Erken *et al*. 2017). Bununla birlikte Cu-katkılama oranının arttırılması ile kalınlığı artan filmlerin kırılma indisi (*n*) değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Şekil 5 ile verilen dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı (*k*) değişimleri incelendiğinde diğerlerinden farklı olarak *x*=0.01 için elde edilen $Cu_xZn_{1-x}S$ ince filmin sönüm katsayısı (*k*) değerlerinin dalgalandığı durumlar görülmektedir. Bu, gelen ışığın numuneden birçok kez geçtiği ve geçirgen bölgede girişim saçakları olduğu anlamına gelmektedir (Suhail ve Ahmed 2014, Samba Vall *et al*. 2018). Şekil 3 ile verilen optik geçirgenlik (%*T*) değişimleri bu sonucu desteklemektedir. Girişim saçaklarının oluştuğu bölgelerde sönüm katsayısındaki (*k*) dalgalanmalar banttan-banda geçişten kaynaklanmaktadır (Horng *et al*. 2020, Kumar Das *et al*. 2020). Ayrıca yakın kızıl ötesi bölgede girişim etkisi soğurma ile kaybolduğundan bu bölgede sönüm katsayısı artmış olabilir (Hofmeister *et al*. 2003, Gungor *et al*. 2016). Bunun yanı sıra Cu-katkılama oranının arttırılmasına bağlı olarak artan film kalınlığından dolayı optik saçılım ve optik kayıp artacağından *k* değerleri yakın kızıl ötesi bölgede artmış olabilir. Şekil 6 ile verilen $Cu_xZn_{1-x}S$ ince filmlerin soğurma katsayısı (*α*) değişimleri, sönüm katsayısındaki (*k*) değişimleri destekler niteliktedir. $Cu_xZn_{1-x}S$ filmlerindeki kırılma indisi (*n*) ve sönüm katsayısı (*k*) değerlerinin değişimine film yapısının tane sınırları da sebep olabilir (Mimouni *et al*. 2015, Erken *et al*. 2017). Ayrıca bu değişimler iyonların polarize edilebilirliği ve Cu-katkılama oranının değiştirilmesiyle ZnS içinde yerel alandaki varyasyondan kaynaklanabilir (Goktas ve Mutlu 2016, Hassanien *et al*. 2020).

$Cu_xZn_{1-x}S$ (*x*=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerde Cu oranının arttırılmasıyla optik bant aralığı (E_g) değerlerinin 3.91 eV'den 3.19 eV'ye kadar azaldığı ve bu değerlerin CdS'nin optik bant aralığı (E_g) değerinden (2.43 eV) (Karthik *et al*. 2019) yüksek olduğu Çizelge 4'te açıkça görülmektedir. Optik bant aralığı (E_g) değerlerinin azalması ZnS'ye Cu katkılamadan kaynaklanan yapısal değişikliklerle ilgilidir. Katkılama ile birlikte Cu^{+2} iyonları yapıdaki ara yerleri işgal edebilir veya Zn^{+2} iyonları ile yer değiştirebilir, bu durumda yapısal kusurlar oluşur (Hasanzadeh *et al*. 2013, Goktas *et al*. 2015, Chalana *et al*. 2016, Nikzad *et al*. 2019). Katkısız ZnS'de elektronik geçişler değerlik bandından iletim

bandına doğrudan gerçekleşir (Chalana *et al*. 2016). Ancak Cu-katkılı ZnS'de dolu olmayan Cu^{+2} s-d durumları elektronları yakaladığından elektronlar iletim bandına doğrudan uyarılmaz ve bu durumda valans bandı kenarına yakın enerji seviyeleri oluşur (Choudhury *et al*. 2013, Chalana *et al*. 2016). Kuantum mekaniksel değerlendirmelere göre Cu katkılamaya bağlı olarak oluşan yapısal bozukluk yerel bir elektrik alan oluşumuna yol açar ve bu durum bant yapısında lokalize durumlar oluşturarak ZnS'nin bant aralığının azalmasına neden olur (Prathap *et al.* 2007, Chalana *et al*. 2016). Bu çalışmada $Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerde Cu oranının arttırılmasıyla optik bant aralığı (E_g) değerlerinin azaldığı sonucu literatürle örtüşmektedir (Mohamed *et al*. 2010, Farid *et al*. 2014, Goktas *et al*. 2015, Chalana *et al*. 2016, Ganesha Krishna ve Mahesha 2020).

Şekil 8'den Cu-katkılama oranının arttırılması ile elektriksel iletkenlik (σ), mobilite (μ) ve taşıyıcı yoğunluğunun (N) orantılı bir şekilde arttığı açıkça görülmektedir. Bunun sebebi şu şekilde açıklanabilir: Cu-katkılama oranının arttırılması ile ZnS yapına giren Cu^{+2} iyonlarının Zn^{+2} iyonları ile yer değiştirmesi veya yapıdaki ara yerleri işgal etmesi sonucunda Cu^{+2} iyonları alıcı görevi görür ve yapıdaki boşluk sayısı artar, bu durum taşıyıcı konsantrasyonunun artmasına neden olur ve böylelikle elektriksel iletkenlikte artış meydana gelir (Samanta *et al*. 2009, Ganesha Krishna ve Mahesha 2020). Özdirenç elektriksel iletkenliğin tersi olarak tanımlanır ve oda sıcaklığında yarı iletkenlerin özdirencinin 10^{-3}-10^{7} Ωcm aralığında olduğu bilinmektedir (Kumar Singh 2017). Dolayısıyla $Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerin elektriksel iletkenlik ölçümleri (Çizelge 5) filmlerin yarı iletken davranışını ortaya koymaktadır. Ayrıca bir yarı iletkende iletkenlik tipi Hall katsayısı (R_H) ve taşıyıcı yoğunluğu (N) işareti ile belirlenir. Bu parametreler pozitif ise yarı iletken *p*-tipi olarak adlandırılır (Ellmer 2012). Çizelge 5'te görüldüğü gibi $Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerin Hall katsayısı (R_H) ve taşıyıcı yoğunluğu (N) değerleri pozitiftir. Buna bağlı olarak filmlerin *p*-tipi iletkenlik gösterdiği sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada elde edilen $Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerin elektriksel özellikleri daha önce yapılan çalışmalarla uyum içerisindedir (Samanta *et al*. 2009, Ortíz-Ramos *et al*. 2014, Goktas *et al*. 2015, Ganesha Krishna ve Mahesha 2020).

Güneş pillerinde tampon tabaka olarak kullanılabilen ince filmler optiksel ve elektriksel açıdan bazı özelliklere sahip olmalıdır. Bu özellikler: (1) optik geçirgenlik değerlerinin görünür bölgede yüksek olması (%T>60); (2) film kalınlığının 450 nm'den küçük olması; (3) optik bant aralığı (E_g) değerlerinin yüksek ve geniş bant aralığına sahip olmasıyla birlikte enerji kayıplarına yol açmaması; (4) optiksel parametrelerin yanı sıra ince filmin özdirencinin ~10^{3}-10^{5} Ωcm aralığında olması; şeklinde ifade edilebilir (Goudarzi *et al*. 2014, Kim *et al*. 2014, Lee ve Ebong 2017, Agrawal *et al*. 2019). Bu çalışmada $Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerde Cu-katkılama oranının değişmesiyle yüzey morfolojisinin, elektriksel ve optiksel özelliklerinin önemli ölçüde değiştiği belirlenmiş olup elde edilen sonuçlar literatürle uyum içerisindedir (Ortíz-Ramos *et al*. 2014, Goktas *et al*. 2015, Chalana *et al*. 2016, Nikzad *et al*. 2019). Yapılan analizler sonucunda $Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerin görünür bölgede yüksek optik geçirgenlik (%T), film kalınlığı, geniş optik bant aralığı (E_g) ve elektriksel iletkenlik (σ) değerlerinin güneş pillerinde kullanılan tampon tabakalar için uygun olduğu söylenebilir. Ayrıca pratik anlamda yaygın kullanılan CdS'nin bant aralığının düşük olması (2.43 eV) sebebiyle güneş pillerinde enerji kayıplarına yol açtığı ve toksik etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Karthik *et al*. 2019). Bu nedenlerle güneş pillerinde tampon tabaka olarak kullanılabilen alternatif ince filmlerin üretilmesi ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi çalışmaları devam etmektedir. Literatürde CdS yerini alabilecek güneş pillerinde tampon tabaka olarak kullanılabilen ince filmlere yönelik çalışmalar mevcuttur (Goudarzi *et al*. 2014, Kaushalya *et al*. 2018, Agrawal *et al*. 2019). Sonuç olarak, CdS ince filmine alternatif olması amacıyla üretilen $Cu_xZn_{1-x}S$ (x=0.01, 0.03, 0.05) ince filmlerin yukarıda açıklanan özelliklere göre güneş pillerinde tampon tabaka olarak kullanılabilecek yarı iletken ince filmler arasında umut vaat eden bir aday olduğu kanısına varılmıştır.

5. Kaynaklar

Agrawal, D., Patel, S.L., Himanshu, Chander, S., Kannan, M.D., Dhaka, M.S., 2019. Role of low-cost non-toxic $MgCl_2$ treatment on ZnS films:Optimization of physical properties for buffer layers. *Optik*, **199**, 163307.

Barman, B., Kasturi, V.B., Shivakumar, G.K., 2019. Preparation of thermally deposited $Cu_x(ZnS)_{1-x}$ thin films for opto-electronic devices. *Journal of Alloys and Compounds*, **772**, 532–536.

Chalana, S.R., Jolly Bose, R., Reshmi Krishnan, R., Kavitha, V.S., Sreeja Sreedharan, R., Mahadevan Pilla, V.P., 2016. Structural phase modification in Cu incorporated nanostructured zinc sulfide thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **95**, 24–36.

Choudhury, B., Dey, M., Choudhury, A., 2013. Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO_2 nanoparticles. *International Nano Letters*, **3**, 25.

Derbali, A., Attaf, A., Saidi, H., Benamra, H., Nouadji, M., Aida, M.S., Attaf, N., Ezzaouia, H., 2018. Investigation of structural, optical and electrical properties of ZnS thin films prepared by ultrasonic spray technique for photovoltaic applications. *Optik*, **154**, 286–293.

Diliegros-Godines, C.J., Lombardero-Juarez, D.I., Machorro-Mejia, R., Silva González, R., Pal, M., 2019. Electrical properties and spectroscopic ellipsometry studies of covellite CuS thin films deposited from non ammoniacal chemical bath. *Optical Materials,* **91**, 147–154.

Ellmer, K., 2012. Hall Effect and Conductivity Measurements in Semiconductor Crystals and Thin Films. Characterization of Materials. In Characterization of Materials, E.N. Kaufmann (Ed.), *John Wiley & Sons*, 564-579.

Erdem, T., 2010. Ratlarda Tek Doz Uygulanan Kadmiyum Toksikasyonunun Patolojisi ve Eş Zamanlı Uygulanan Klorpromazinin Koruyucu Etkisinin Araştırılması. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Konya, 110.

Erken, O., Gunes, M., Gumus, C., 2017. Synthesis of Mn-doped ZnS thin films by chemical bath deposition: Optical properties in the visible region. *AIP Conference Proceedings,* **1833**, 020093.

Erken, O., Gunes, M., Ozaslan, D., Gumus, C., 2017. Effect of deposition time on optical and electrical properties of semiconductor ZnS thin films prepared by chemical bath deposition. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, **55**, 471–477.

Farid, H., Rafea, M.A., El-Wahidy, E.F., El-Shazly, O., 2014. Preparation and characterization of ZnS nanocrystalline thin films by low cost dip technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **25**, 2017–2023.

Ganesha Krishna, V.S., Mahesha , M.G., 2020. Characterization of transparent p-type Cu:ZnS thin films grown by spray pyrolysis technique. *Journal of Alloys and Compounds*, **848**, 156568.

Ghezali, K., Mentar, L., Boudine, B., Azizi, A., 2017. Electrochemical deposition of ZnS thin films and their structural, morphological and optical properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **794**, 212–220.

Goktas, A., 2015. Sol–gel derived $Zn_{1-x}Fe_xS$ diluted magnetic semiconductor thin films: Compositional dependent room or above room temperature ferromagnetism. *Applied Surface Science*, **340**, 151—159.

Goktas, A., Aslan F., Tumbul A., 2015. Nanostructured Cu-doped ZnS polycrystalline thin films produced by a wet chemical route: the influences of Cu doping and film thickness on the structural, optical and electrical properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **75**, 45–53.

Goktas, A., Mutlu, İ.H., 2016. Structural, Optical, and Magnetic Properties of Solution-Processed Co-Doped ZnS Thin Films. *Journal of Electronic Materials,* **45,** 5709–5720.

Goudarzi, A., Namghi, A.D., Ha, C.S., 2014. Fabrication and Characterization of Nano-structured ZnS Thin Films as the Buffer Layers in Solar Cells. *RSC Advances*, **4**, 59764–59771.

Gungor, T., Gungor, E., Saka, B., 2016. Fast and interference fringe independent optical characterization of zinc oxide nano thin films using model-based genetic algorithm for optoelectronic applications. *Nanomaterials and Nanotechnology,* **6**, 1–7.

Hasanzadeh, J., Taherkhani, A., Ghorbani M., 2013. Luminescence and Structural Properties of ZnS:Cu Nanocrystals Prepared Using a Wet Chemical Technique. *Chinese Journal of Physics*, **51**, 540–550.

Hassanien, A.S., Sharma, I., Akl, A.A., 2020. Physical and optical properties of a-Ge-Sb-Se-Te bulk and film samples: Refractive index and its association with electronic polarizability of thermally evaporated a-$Ge_{15-x}Sb_xSe_{50}Te_{35}$ thin-films. *Journal of Non-Crystalline Solids,* **531**, 119853.

Hofmeister, A M., Keppel, E., Speck, A.K., 2003. Absorption and reflection infrared spectra of MgO and other diatomic compounds. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **345**, 16–38.

Hone F.G., Abza, T., 2019. Short Review of Factors Affecting Chemical Bath Deposition Method for Metal Chalcogenide Thin Films. *International Journal of Thin Films Science and Technology,* **8**, 43–52.

Horng, J., Martin, E.W., Chou, Y.S., Courtade, E., Chang, T.C., Hsu, C.Y., Wentzel, M.H., Ruth, H.G., Lu, T.C., Cundif, S.T., Wang, F., Deng, H., 2020. Perfect Absorption by an Atomically Thin Crystal. Physical Review Applied, **14**, 024009.

Hurma, T., 2018. Structural and optical properties of nanocrystalline ZnS and ZnS:Al films, *Journal of Molecular Structure*, **1161**, 279–284.

Jrad, A., Naffouti, W., Ben Nasr, T., Turki-Kamoun, N., 2016. Comprehensive optical studies on Ga-doped ZnS thin films synthesized by chemical bath deposition. *Journal of Luminescence*, **173**, 135–140.

Jubimol, J., Sreejith, M.S., Sudha Kartha, C., Vijayakumar, K.P., Louis, G., 2018. Analysis of spray pyrolysed copper zinc sulfide thin films using photoluminescence. *Journal of Luminescence*, **203**, 436–440.

Karthik K, Pushpa S, Madhukara Naik M, Vinuth M., 2019. Influence of Sn and on structural, optical and magnetic properties of spray pyrolysed CdS thin films. *Materials Research Innovations*, **24**, 82–86.

Kaushalya, Patel, S.L., Purohit, A., Chander, S., Dhaka, M.S., 2018. Thermal annealing evolution to physical properties of ZnS thin films as buffer layer for solar cell applications. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **101**, 174–177.

Kim, J., Park, C., Pawar, S.M., Inamdar, A.I., Jo, Y., Han, J., Hong, J.P., Park, Y.S., Kim, D.Y., Jung, W., Kim, H., Im, H., 2014. Optimization of sputtered ZnS buffer for Cu_2ZnSnS_4 thin film solar cells. *Thin Solid Films*, **566,** 88–92.

Kumar Das, S., Parvin, S.,Honey, U., Rana, S., Jewena, N., Khandaker, J.I., Ahmed, F., 2020. Bandgap Saturation in Room Temperature Synthesized Cobalt Doped ZnS Nanoparticles. *Journal of Materials Science and Engineering A,* **10**, 103—110.

Kumar Singh, V., 2017. Band Gap And Resistivity Measurements of Semiconductor Materials For Thin Films. *Journal of Emerging Technologies and Innovative Research*, **4**, 1200–1210.

Lee, T.D., Ebong, A.U., 2017. A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* **70,** 1286–1297.

Li, Y., Liu, Z., Duo, S., Zhong, R., Liu, T., 2017. Structural, optical, photocurrent and mechanism-induced photocatalytic properties of surface-modified ZnS thin films by chemical bath deposition. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **28**, 28–42.

Liao, J., Cheng, S., Zhou, H., Long, B., 2013. Al-doped ZnS thin films for buffer layers of solar cells prepared by chemical bath deposition. *Micro & Nano Letters*, **8**, 211–214.

Liu, K., Li, J., Xu Y., Li, H., Gao, W., 2018. Investigation of ZnS films prepared with different solvents and zinc sources under different experimental conditions. *Results in Physics*, **11**, 749–754.

Manjulavalli, T.E., Kannan, A.G., 2015. Structural and optical properties of ZnS thin films prepared by chemical bath deposition method. International *Journal of ChemTech Research*, **8**, 396–402.

Mimouni, R., Kamoun, O., Yumak, A., Mhamdi, A., Boubaker, K., Petkova, P., Amlouk, M., 2015. Effect of Mn content on structural, optical, opto-thermal and electrical properties of ZnO:Mn sprayed thin films compounds. *Journal of Alloys and Compounds,* 645, 100–111.

Mohagheghpour, E., Rabiee, M., Moztarzadeh, F., Tahriri, M., Jafarbeglou, M., Bizari, D., Eslami, H., 2009. Controllable synthesis, characterization and optical properties of ZnS:Mn nanoparticles as a novel biosensor. *Materials Science and Engineering C*, **29**, 1842–1848.

Mohamed, S.H., 2010. Photocatalytic, optical and electrical properties of copper-doped zinc sulfide thin films. Journal of Physics D: Applied Physics, **43,** 035406.

Nikzad, M., Khanlary, M.R., Rafee, S., 2019. Structural, optical and morphological properties of Cu-doped ZnS thin flms synthesized by sol–gel method. *Applied Physics A*, **125**, 507.

Offor, P.O., Okorie, B.A., Lokhande, C.D., Patil, P.S., Ezema, F.I., Omah, A.D., Aigbodion, V.S., Ezekoye, B.A., Ezema, I.C., 2018. The properties of spray-deposited zinc sulfide thin films using trisodium citrate complexant. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **95**, 1849–1857.

Ortíz-Ramos, D.E., González, L.A., Ramirez-Bon, R., 2014. p-type transparent Cu-doped ZnS thin films by the chemical bath deposition method. Materials Letters, **124**, 267–270.

Pathan, H.M., Lokhande, C.D., 2004. Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. Bull. Mater. Sci., **27(2)**, 85–111.

Prathap, P., Subbaiah, Y.P.V., Ramakrishna Reddy, K.T., Miles, R.W., 2007. Influence of growth rate on

microstructure and optoelectronic behaviour of ZnS films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **40**, 17.

Priya, K., Ashith, V.K., Rao, G.K., Sanjeev, G., 2017. A comparative study of structural, optical and electrical properties of ZnS thin films obtained by thermal evaporation and SILAR techniques. *Ceramics International*, **43**, 10487–10493.

Ramli, H., Rahim, S.K.A., Rahim, T.A.B.D., Aminuddin, M.M., 2013. Optimization of zinc sulfide (ZnS) electron affinity in copper indium sulfide (CIS) based photovoltaic cell. *Chalcogenide Letters*, **10**, 189–195.

Sabitha, C., Deva Arun Kumar, K., Valanarasu, S., Saranya, A., Hubert Joe, I., 2018. Cu:ZnS and Al:ZnS thin films prepared on FTO substrate by nebulized spray pyrolysis technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, 4612–4623.

Samanta, K., Bhattacharya, P., Katiyar, R.S., 2009. Microstructural and ferromagnetic properties of $Zn_{1-x}Cu_xO$ thin films. *Journal of Applied Physics*, **105**, 113929.

Samba Vall, C.M., Chaik, M., Ait Dads, H., El Aakib, H., Elyaagoubi, M., Aggour, M., Outzourhit, A., 2018. Effect of RF power on the structural and optical properties of ZnS thin films prepared by RF-sputtering. *Journal of Semiconductors*, **39**, 123001.

Sarma, M.P., Kalita, J.M., Wary, G., 2017. Chemically deposited ZnS thin film as potential X-ray radiation sensor. *Materials Science in Semiconductor Processing,* **61**, 131–136.

Sathishkumar, M., Saroja, M., Venkatachalam, M., 2019. Influence of (Cu, Al) doping concentration on the structural, optical and antimicrobial activity of ZnS thin films prepared by Sol-Gel dip coating techniques. *Optik*, **182**, 774–785.

Sinha, T., Lilhare, D., Khare, A., 2018. Effects of Various Parameters on Structural and Optical Properties of CBD-Grown ZnS Thin Films: A Review. *Journal of Electronic Materials*, **47**, 1730–1751.

Suhail, M.H., Ahmed, R.A., 2014. Structural, optical and electrical properties of doped copper ZnS thin films prepared by chemical spray pyrolysis technique. *Advances in Applied Science Research,* **5(5)**, 139–147.

Talebian E., Talebian M., 2013. A general review on the derivation of Clausius–Mossotti relation. *Optik*, **124**, 2324–2326.

Tec-Yam, S., Rojas, J., Rejón, V., Oliva, A.I., 2012. High quality antireflective ZnS thin films prepared by chemical bath deposition. *Materials Chemistry and Physics*, **136**, 386–393.

Zhou, L., Tang, N., Wu S., Hu, X., Xue, Y., 2011. Influence of Deposition Time on ZnS Thin Films Performance with Chemical Bath Deposition. *Physics Procedia*, **22**, 354–359.