Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 3, September 2019 , pp. (97-115)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

دراسة تأثير تركيز الثايوريا على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية (Cu_2S) والمحضرة بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD)

علي مصطفى محمد علي[1]، عبدالمجيد عيادة ابراهيم[2]، رائد عبدالوهاب اسماعيل[3]

[1,2] قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة تكريت، تكريت، العراق.

[3] قسم العلوم التطبيقية، الجامعة التكنولوجية، بغداد، العراق.

[1]alimustafa20012001@gmail.com, [2]majeedsa2004@yahoo.com, [3]Raidismail@yahoo.com

الملخص

في هذه الدراسة، تم ترسيب اغشية كبريتيد النحاس (Cu_2S) بواسطة تقنية الترسيب بالحمام الكيميائيCBD. تمت دراسة تأثير تغيير التركيز المولاري لمادة الثايوريا ($SC(NH_2)_2$) عند (0.6, 1, 1.3, 1.5 M) على الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية Cu_2S. اوضحت الخصائص البصرية أن فجوة الطاقة البصرية للاغشية كانت ضمن المدى (2.68-2.75eV). تشير نتائج حيود الأشعة السينية إلى أن الأغشية المرسبة كانت ذات تركيب نانوي عند زاوية الحيود 32.7° يقابله المستوي البلوري (431) والتي تنتمي إلى البنية البلورية احادي الميل (Monoclinic) وذات طور (Chalcocite). الفحص للمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) اوضح تكوين أغشية Cu_2S ذو البنية النانوية بحجم حبيبي يتراوح (90-140nm). وتم أيضًا إستخدام مجهر القوة الذرية (AFM) لدراسة طبوغرافية سطح أغشية (Cu_2S) وكيفية توزيع الحبيبات وخشونة السطح لهذه الأغشية، وتم إستخدام مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX)، وتوضح دراسة التحليل الطيفي لرامان قمتين يقعان عند $265,474cm^{-1}$. نتائج قياس هول اوضحت أن جميع الأغشية من النوع p وأن التوصيلية تتزايد مع زيادة التركيز المولاري لمادة الثايوريا.

الكلمات الدالة: تركيز الثايوريا، الحمام الكيميائي، رامان، الحجم الحبيبي.

DOI: http://doi.org/10.32894/kujss.2019.14.3.9

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 3, September 2019 , pp. (97-115)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

Study an Effect of Thiourea Concentration on the Structural, Optical and Electrical Properties of (Cu_2S) film Prepared by Chemical Bath Deposition (CBD)

Ali M. Muhammed[1], Abdulmajeed E. Ibrahim[2], Raid A. Ismail[3]
[1, 2] Department of Physics, College of Pure Science, Tikrit University, Tikrit, Iraq.
[3]Department of Applied Science, University of Technology, Baghdad, Iraq
[1]alimustafa20012001@gmail.com, [2]majeedsa2004@yahoo.com, [3]Raidismail@yahoo.com

Abstract

In the present study, (Cu_2S) thin films were deposited by using chemical bath deposition (CBD) technique. The effect of the preparation conditions on film properties was studied by varying the molar concentration (M) of thiourea [$CS(NH_2)_2$] (0.6, 1, 1.3, 1.6 M). The optical properties data revealed that the optical Energy gap was in the range (2.68-2.75eV). The structural properties of the films were investigated by X-ray diffraction (XRD). The results indicate that they have a nanocrystalline structure with chalcocite phase and crystalline structure at the diffraction angle 32.7° corresponds to the crystalline level (431) which belongs to the monoclinic crystal structure. The results of the scanning electron microscopy (SEM) showed the formation of nanostructured Cu_2S with grain size in the range of (90-140nm). Atomic Force Microscope (AFM) was used to study the surface topography and grain distribution on the film surface. Energy dispersive X-ray (EDX) was used to investigate the elemental analysis of the film. Raman peaks were observed at (265-474cm^{-1}). Hall Effect showed that all (Cu_2S) films have p-type conductivity due to the copper, and the electrical conductivity increases with increase the molecular concentration of thiourea.

Keywords: Thiourea Concentration; Chemical Bath; Raman; Grain size.

DOI: http://doi.org/10.32894/kujss.2019.14.3.8

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 3, September 2019 , pp. (97-115)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

1. المقدمة:

تعد تقنية الحصول على الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية، ويطلق مصطلح الأغشية الرقيقة عادة على طبقة أو عدة طبقات من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرومتر واحد [1,2]، ولأنها رقيقة وهشة (سهلة التشقق) لذلك يجب ترسيبها على مادة صلبة مثل (الزجاج أو السليكون أو المعادن) والتي تستخدم كقاعدة ترسيب وتسمى بالقاعدة الأساسية. الحصول على الأغشية الرقيقة للمواد شبه الموصلة لفتت إنتباه كثير من الباحثين في السنوات الأخيرة وذلك لميزاتها الفريدة وتنوع خصائصها وتطبيقاتها الواسعة، مثل إستخدام الأغشية الرقيقة في صناعة الخلايا الشمسية لما تمتلكه من إمتصاصية عالية للأشعة الساقطة عليها[3]، وكذلك إستخدامها في الألياف البصرية وفي تصنيع الكواشف الكهروضوئية ضمن مديات طيفية محددة. هنالك العديد من الدراسات والأبحاث التي اجريت في مجال الأغشية الرقيقة ومدى تطويرها من خلال الاهتمام بدراسة المواد شبه الموصلة وخصائصها الفيزيائية والكيميائية ومن هذه المواد هي كبريتيد النحاس (Cu_2S) حيث اهتم الباحثون بتحضير ودراسة أغشية كبريتيد النحاس بطرائق ترسيب مختلفة ودراسة خواصها الكهربائية والبصرية والتركيبية وأهمية استخدامها في التطبيقات الالكترونية، ومن هذه الدراسات ما قام به الباحث Madhuri Patil واخرون [4] في عام (2018) بترسيب أغشية (Cu_2S) الرقيقة شبه الموصلة على القاعدة الزجاجية بواسطة تقنية ترسيب حمام كيميائي حيث تم دراسة خصائص الأغشية الرقيقة المحضرة بواسطة التحليل طيف الإمتصاص بالأشعة فوق البنفسجية كما تم دراسة الخصائص الكهربائية (I-V). تم حساب قيمة طاقة الفجوة وتبين أنها (1.94eV). كما بينت النتائج بأن كبريتيد النحاس هو مادة شبه موصلة من نوع p.

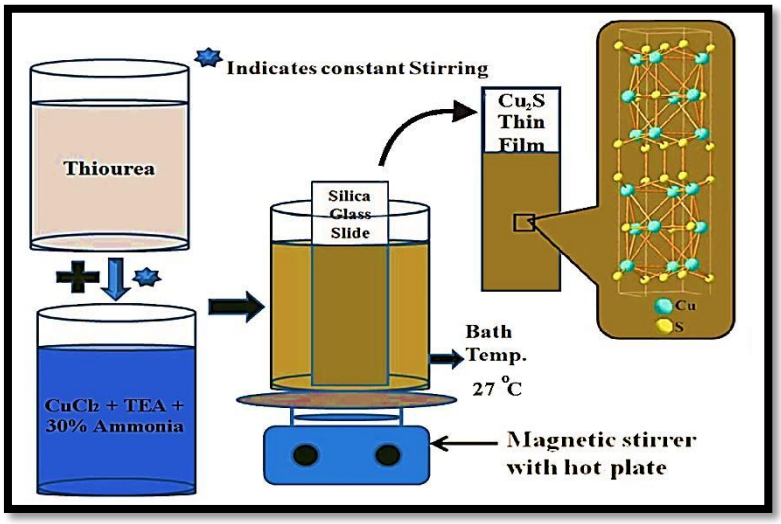
إن الهدف من البحث هو تحضير غشاء (Cu_2S) الرقيق والمرسب على القواعد الزجاجية بواسطة تقنية ترسيب حمام كيميائي مع التغيير في التركيز المولاري لمادة الثايويوريا [$CS(NH_2)_2$] ودراسة خصائصه البصرية والتركيبية والكهربائية.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 3, September 2019 , pp. (97-115)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

2. الجزء العملي:

تم ترسيب مادة (Cu_2S) على القواعد الزجاجية في أول خطوات العمل، وكان الزجاج بأبعاد $(2.5\times2.5\times0.1)cm^3$. حيث تم الحصول على أغشية (Cu_2S) الرقيقة من خلال إستعمال تقنية الترسيب بطريقة الحمام الكيميائي(CBD)، وذلك بإستخدام مادة كلوريد النحاس الثنائي ($CuCl_2$) وتكون على شكل حبيبات أو بلورات زرقاء مخضرة بوزن جزيئي(134.452 g/mol) وبنقاوة (99.9%) التي تكون مصدر لأيونات النحاس(Cu^+) وتذاب في الماء المقطر بنسبة 0.1:25، وكذلك مادة الثايويوريا ($CS(NH_2)_2$] (Thiourea) بوزن جزيئي (76g/mol) وبنقاوة (99.9%) وتكون مصدر لأيونات الكبريت (S^-) تذاب في الماء المقطر بنسبة 1:5، وكذلك محلول تراي ايثانول امين ($N(CH_2CH_2OH)_3$] (Triethanolamine) (2.5ml) وتكون كمركب معقد لتكوين أيونات النحاس. واخيرًا محلول الأمونيا والمخفف 30% (5ml) للحفاظ على الرقم الهيدروجيني (PH). وبعد إجراء وزن المادة تم وضع مادة ($CuCl_2$) والمذاب في (25ml) من الماء المقطر في خلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer) بدرجة حرارة ($27C^o$) وسرعة دوران (40rpm) ثم تم إضافة (2.5ml) من تراي ايثانول امين(Triethanolamine) وبعد ذلك تم إضافة مادة الثايويوريا (Thiourea) والمذابة في (5ml) من الماء المقطر إلى المحلول وبعدها تم تكملة حجم المحلول بإضافة (50ml) من الماء المقطر، وبعد ذلك تم وضع العينة المحضرة داخل المحلول المحضر بواسطة الحامل أو الماسك بحيث تكون العينة مغمورة ولا تلامس قاعدة الدورق الزجاجي والمغناطيس، ثم بعد ذلك تم إضافة محلول الأمونيا المخفف 30% على شكل قطرات للحصول على (PH=11.2)، تم تكرار عملية الترسيب بتغيير التركيز المولاري لمادة الثايويوريا ($CS(NH_2)_2$] بنسب (0.6, 1, 1.3, 1.5M) وبعدها حصلنا على محلول (Cu_2S) وهو محلول متجانس والذي تم تحضيره بدرجة حرارة المختبر. وبعد الترسيب تم غسل العينة بالماء المقطر لإزالة الذرات العالقة على السطح وتم تجفيفها وحفظها في حافظات خاصة. كما موضح في الشكل 1 يتغير لون محلول التفاعل أثناء العملية التجريبية، حيث بدأ باللون الأزرق الغامق والذي دل على تشكيل أيونات النحاس، وبعد بضع دقائق تحول اللون إلى أصفر وبني طفيف والذي دل على تكوين النواة الأولى للنمو وهذه المرحلة تعرف بإسم وقت الحث، لوحظ عدم وجود نمو الغشاء. ومع إستمرار التفاعل، تحول المحلول إلى اللون البني الغامق وبدأت الأغشية في النمو. إن أغشية (Cu_2S) الناتجة كانت ذات لون أخضر – بني، وفي النهاية تحول لون المحلول إلى أسود وترسب في قعر الدورق الزجاجي.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 3, September 2019 , pp. (97-115)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

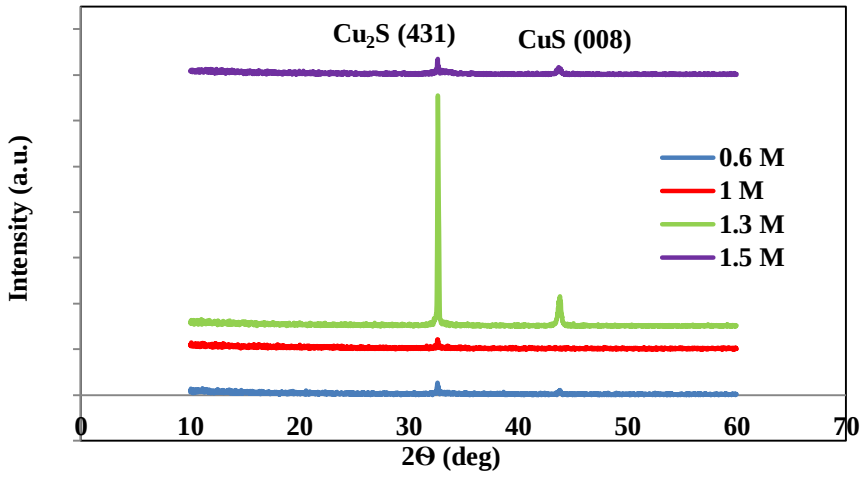


الشكل 1: عملية ترسيب (Cu_2S) بتقنية الحمام الكيميائي (CBD).

3. النتائج والمناقشة:

نتائج طيف حيود الأشعة السينية لأغشية (Cu_2S) الرقيقة والمرسبة بتغيير التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5M) موضحة في الشكل 2، أوضحت بأنها ذات هيكلية نانوية ونلاحظ قمتين حيود ذات شدة عالية الأولى عند زاوية الحيود 32.7° يقابله المستوي البلوري (431) والتي تنتمي إلى البنية البلورية احادي الميل (Monoclinic) وذات طور (Chalcocite) وفقًا إلى JCPD# 23-0961 [5]، والثانية عند زاوية الحيود 43.78° يقابله المستوي البلوري (008) والتي تنتمي إلى البنية البلورية معيني متعامد المحاور (Orthorhombic) وذات طور (Covellite) [6]. إن شدة الحيود تزداد بزيادة التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا حتى التركيز المولاري (1.3M) مما يشير إلى أن الأغشية المرسبة متبلورة بشكل جيد. لقد تم حساب ثابت الشبيكة (a) (Lattice Constants) وقد وجد بأنه يساوي ($3.9\text{-}4.1A^{o}$).

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 3, September 2019 , pp. (97-115)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)



الشكل 2: طيف شدة حيود الأشعة السينية لأغشية (Cu_2S) الرقيقة بتغيير التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا [$CS(NH_2)_2$] بنسب مولارية مختلفة.

إن زيادة التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا إلى (1.5M) نلاحظ نقصان ذروة الشدة والسبب في ذلك هو نقصان محتوى العينة للمركب [5]. لقد تم حساب معدل الحجم الحبيبي (G) لأغشية (Cu_2S) الرقيقة وبإستخدام معادلة شرر (Scherer's) ($D_{(431)} = 0.9\ \lambda / \beta\cos\theta$,) (حيث أن : K يمثل معامل الشكل وهو قيمة ثابتة وتساوي 0.9، λ يمثل الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في جهاز الحيود ويقاس بوحدات(Å)، β يمثل عرض المنحني عند منتصف الشدة (Full Width at Half Maximum)(FWHM) ويقاس بوحدات (rad). {$\beta_{rad} = (3.14\ \beta_{deg})/180$}، θ يمثل زاوية براك). حيث لاحظنا بأن معدل الحجم الحبيبي يقل مع زيادة التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا كما موضح في الجدول 1.

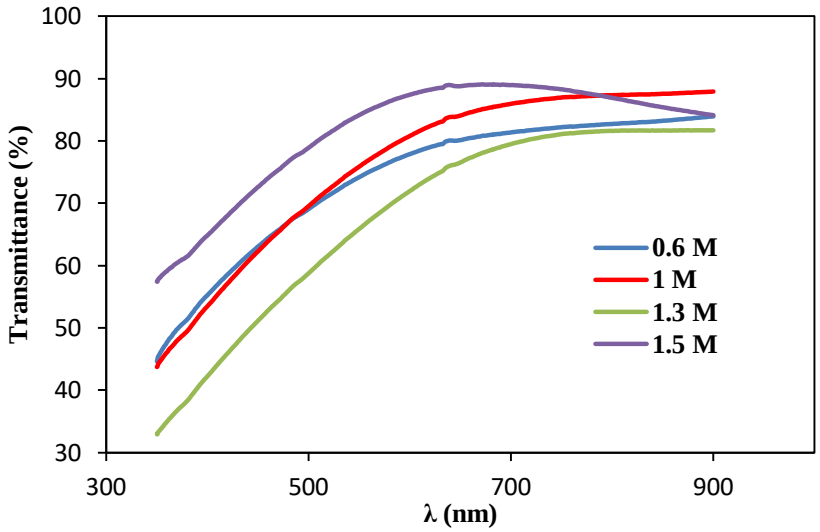
Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 3, September 2019 , pp. (97-115)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

جدول 1: تغير معدل الحجم الحبيبي(G) لأغشية (Cu_2S) الرقيقة بتغيير التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا [$CS(NH_2)_2$] بنسب مولارية مختلفة.

Deposition with Change of $SC(NH_2)_2$ (M)	2Θ (deg)	hkl Plane	β FWHM (deg)	D (nm)
0.6	32.6674	431	0.0845	97.98080796
	43.72	008	0.0583	142.1513573
1	32.6718	431	0.1367	60.56672597
1.3	32.6981	431	0.1168	70.89065629
	43.7514	008	0.12	71.34762229
1.5	32.6573	431	0.1371	60.38777864
	43.805	008	0.3007	28.47796419

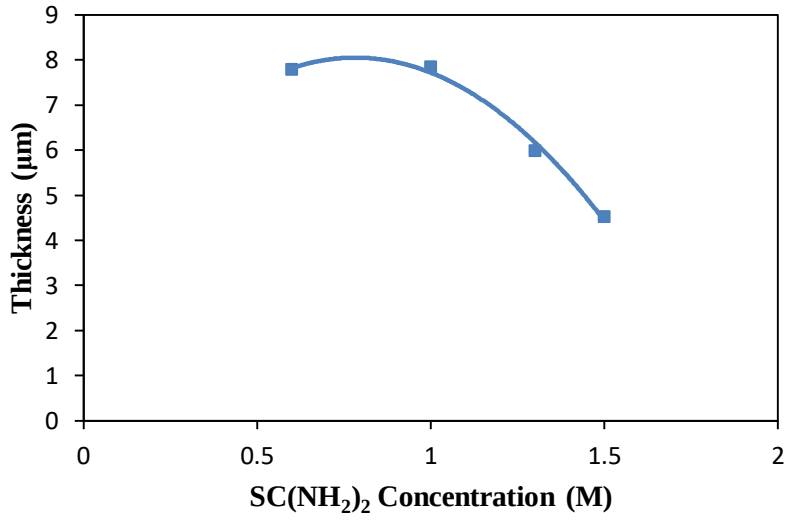
الشكل 3 يوضح أن هناك تأثير على طيف النفاذية البصرية (T) لأغشية (Cu_2S) الرقيقة عند مدى الأطوال الموجية (350-900nm) بتغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايويوريا [$CS(NH_2)_2$] بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5M) مع إضافة محلول الأمونيا المخفف 30%. نلاحظ من الشكل 3 أن في جميع الأغشية المرسبة توجد زيادة غير حادة في طيف النفاذية البصرية وبصورة تدريجية عند المنطقة المرئية (Visible Light) (380-780nm) ثم تصل إلى حد الإشباع عند المنطقة تحت الحمراء القريبة (Near -infrared)، وكذلك نلاحظ تغيرًا نسبيًا لحافة الإمتصاص والتي تمثل الحد الفاصل بين المنطقة التي يكون فيها إمتصاص الضوء كبيرًا والمنطقة التي يكون فيها إمتصاص الضوء قليلاً وهي التي تكون شفافة للضوء. كذلك نلاحظ من الشكل 3 أن طيف النفاذية يزداد مع زيادة التركيز المولاري لمادة [$CS(NH_2)_2$] التي هي مصدر لأيونات الكبريت (S^-) وبالمقابل فإن طيف الإمتصاصية سوف يقل [7].

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 3, September 2019 , pp. (97-115)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)



شكل 3: طيف النفاذية لغشاء (Cu_2S) الرقيق المحضر بتغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة.

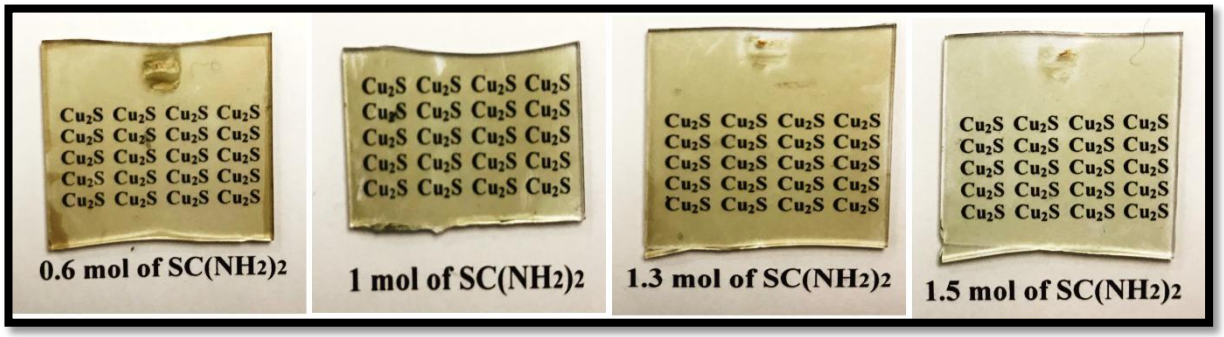
ومن الشكل 4 نلاحظ أن سمك الغشاء للمادة (Cu_2S) المحضرة يقل مع زيادة قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5M). كما تم حساب معدل الترسيب (بأخذ الميل بين سمك الغشاء والتركيز لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$ وقد وجد بأنه يساوي (4nm/min).



شكل 4: تغير سمك الغشاء (Cu_2S) الرقيق المحضر بتغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5M).

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 3, September 2019 , pp. (97-115)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

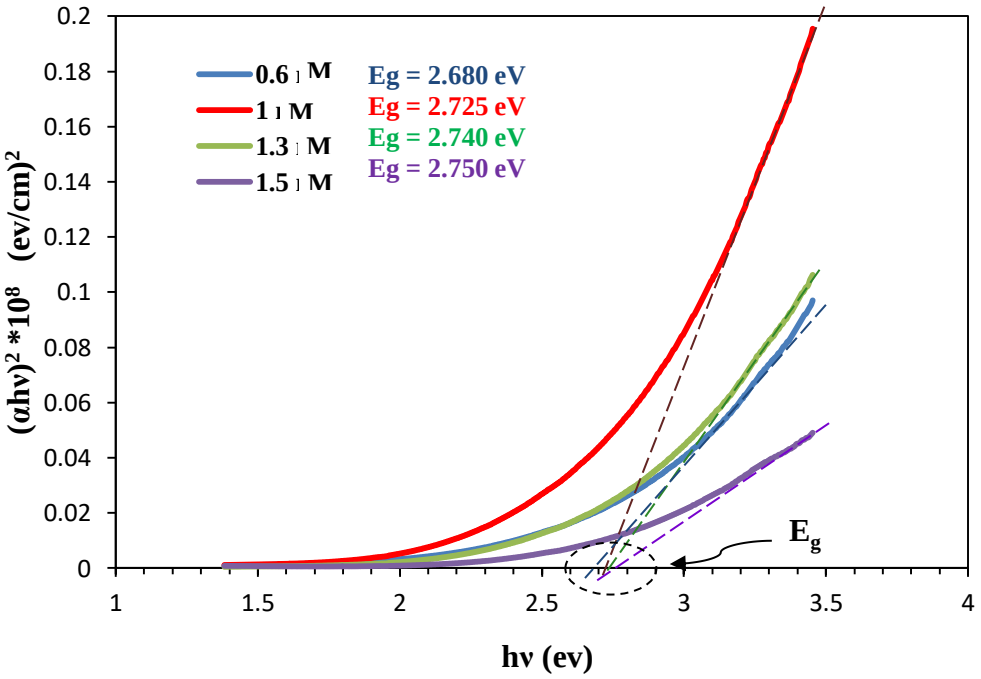
يظهر الشكل 5 صورًا لأغشية Cu_2S والمرسبة على القواعد الزجاجية بتغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5M)، نلاحظ تغير لون الغشاء مع زيادة التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا بسبب انخفاض حجم الحبيبي.



الشكل 5: الصور لأغشية (Cu_2S) الرقيقة والمحضرة بتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي.

تم حساب قيمة فجوة الطاقة البصرية (E_g) لأغشية (Cu_2S) الرقيقة، وذلك من خلال رسم علاقة بيانية بين $(\alpha h\upsilon)^2$على المحور الصادي و$(h\upsilon)$ على المحور السيني ومن ثم مد خط مستقيم بحيث يكون مماسًا للمنحني الذي يمثل حافة الإمتصاص وتقاطعه مع المحور السيني عندما تكون $(\alpha h\upsilon)^2=0$. حيث تم في البداية حساب قيمة معامل الامتصاص (α) لكل طول موجي لأغشية (Cu_2S) الرقيقة وبينت النتائج بأن قيمة معامل الامتصاص كانت أكبر من (10^4 cm^{-1}) والتي تدل على أن جميع الإنتقالات الإلكترونية كانت من النوع المباشر ولجميع أغشية (Cu_2S) الرقيقة. علمًا أن مدى الطول الموجي كانت بين (350-900nm). نلاحظ من الشكل 6 أن قيم فجوة الطاقة البصرية المباشرة (E_g) تتغير بتغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5M) بإضافة محلول الأمونيا المخفف 30%، ولقد تم تحديد قيمة طاقة الفجوة البصرية بين (E_g=2.68-2.75eV)، حيث أن قيمة فجوة الطاقة البصرية تزداد بزيادة قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$، ويعزى هذا إلى أن زيادة تركيز أيونات الكبريت (S^-) يؤدي إلى تقليل سمك الغشاء وبالتالي تقليل إمتصاصية غشاء (Cu_2S) الرقيق وزيادة نفاذيته [7].

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 3, September 2019 , pp. (97-115)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)



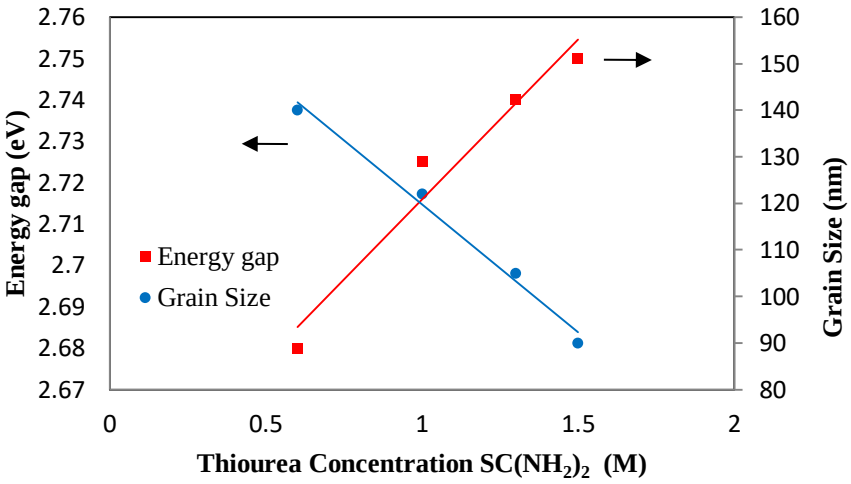
شكل 6: قيمة فجوة الطاقة المباشرة E_g لغشاء (Cu_2S) الرقيق المحضر بتغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5M).

الشكل 7 يبين تغير قيمة فجوة الطاقة البصرية والحجم الحبيبي مع التغير في التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$. حيث نلاحظ أن الزيادة في التركيز المولاري يؤدي إلى الزيادة في قيمة الفجوة الطاقة البصرية من 2.68eV إلى 2.75eV بسبب النقصان في الحجم الحبيبي ونقصان في سمك الغشاء.

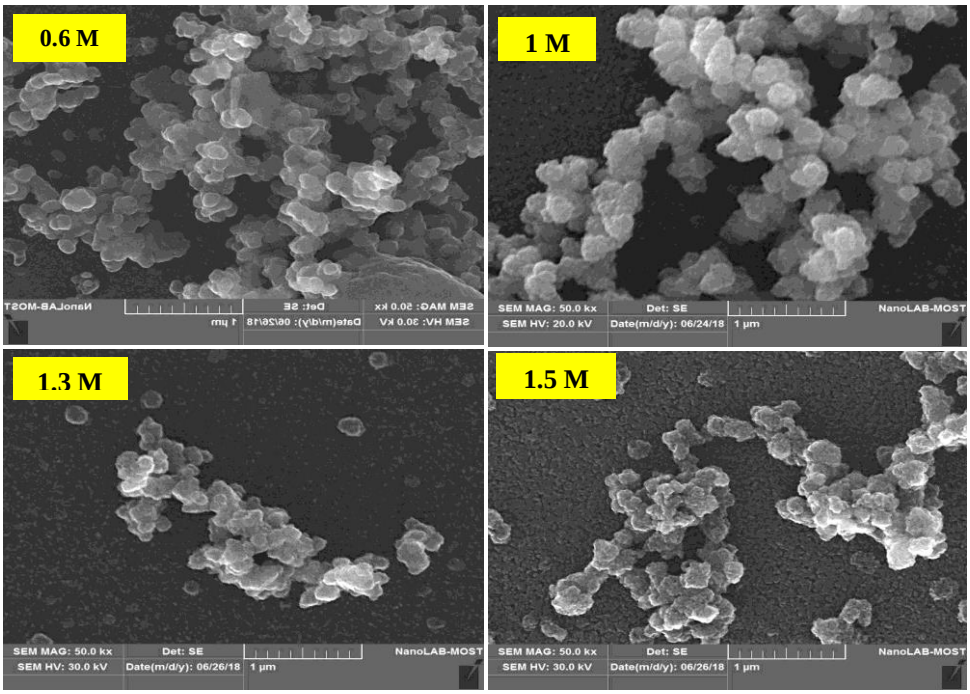
يبين الشكل 8 نتائج فحص المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) حيث أن أغشية (Cu_2S) الرقيقة والمرسبة بتغيير التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5M) ذات حبيبات جيدة نسبيًا، ومدمجة، وغير متجانسة، ولوحظت بعض مجموعات من الجزيئات الكبيرة غير منتظمة وغير مغطاة بشكل منتظم. كما يتضح من الشكل 8 أن كل جسيم كبير يتكون من العديد من الجسيمات النانوية المتكتلة ذات الشكل الكروي ويقل عدد المجموعات مع زيادة التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$، ولم يلاحظ أي شقوق صغيرة أو ثقوب على سطح الأغشية. تم حساب متوسط حجم الجسيمات للأغشية ووجد أنه بحدود (90-140nm) يشير إلى تشكيل أغشية (Cu_2S) النانوي البنية. إن متوسط أحجام الجسيمات التي تم تحديدها من خلال فحص (SEM) أكبر من أحجام بيانات

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 3, September 2019 , pp. (97-115)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

(XRD) بسبب تجميع نوى البلورة المنتجة حديثًا [5]. كما وأن زيادة تركيز لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$ فإنها تعمل على تقليل الترسيب وبالتالي تقليل سمك الغشاء المحضر.



شكل 7: تغير فجوة الطاقة البصرية E_g والحجم الحبيبي لغشاء (Cu_2S) الرقيق المحضر بتغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5M)



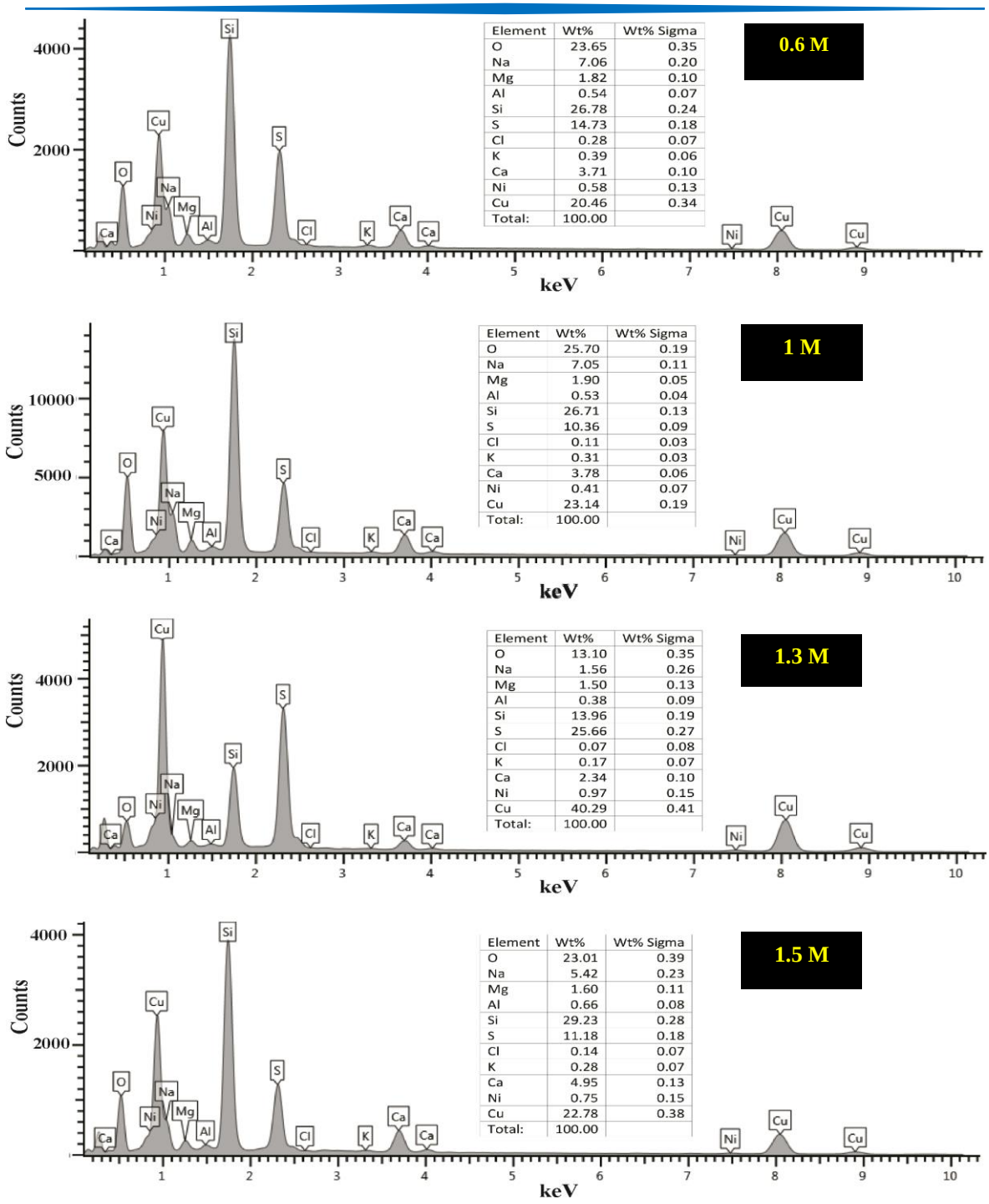
الشكل 8: صور (SEM) لأغشية (Cu_2S) الرقيقة بتغيير التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 3, September 2019 , pp. (97-115)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

أن الشكل 9 يوضح أطياف EDX لأغشية Cu_2S الرقيقة والمرسبة مع تغيير في التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5M)، وقد لوحظت قمم EDX لها صلة بعناصر Cu و S، كما تم ملاحظة قمم أخرى مرتبطة بعناصر Mg و Si و Na و Cl و O و K و Ca و Ni والتي تنتمي إلى القاعدة الزجاجية المرسبة عليها غشاء Cu_2S الرقيق. لاحظنا تغير غير منتظم في نسبة الوزن لكل من Cu و S في غشاء Cu_2S المرسب مع زيادة التغيير في التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$، وإن نسبة الوزن [Cu] / [S] هي 1.39 و 2.1 و 1.57 و 2 للأغشية المرسبة في 0.6 و 1 و 1.3 و 1.5M على التوالي. استنادًا إلى النتائج التي تم الحصول عليها، يمكننا أن نستنتج أن الغشاء المرسب في 1.5M كان متوازن كيمياويا بالكامل stoichiometric (Cu_2S)، وإن الغشاء المرسب في 1M ($Cu_{2.1}S$) كان غير متوازن كيمياويا والغشاء التي نمت عند تركيز مولاري 0.6M ($Cu_{1.39}S$) كان غير متوازن والغشاء المرسب في 1.3M ($Cu_{1.57}S$) كان بداية التوازن.

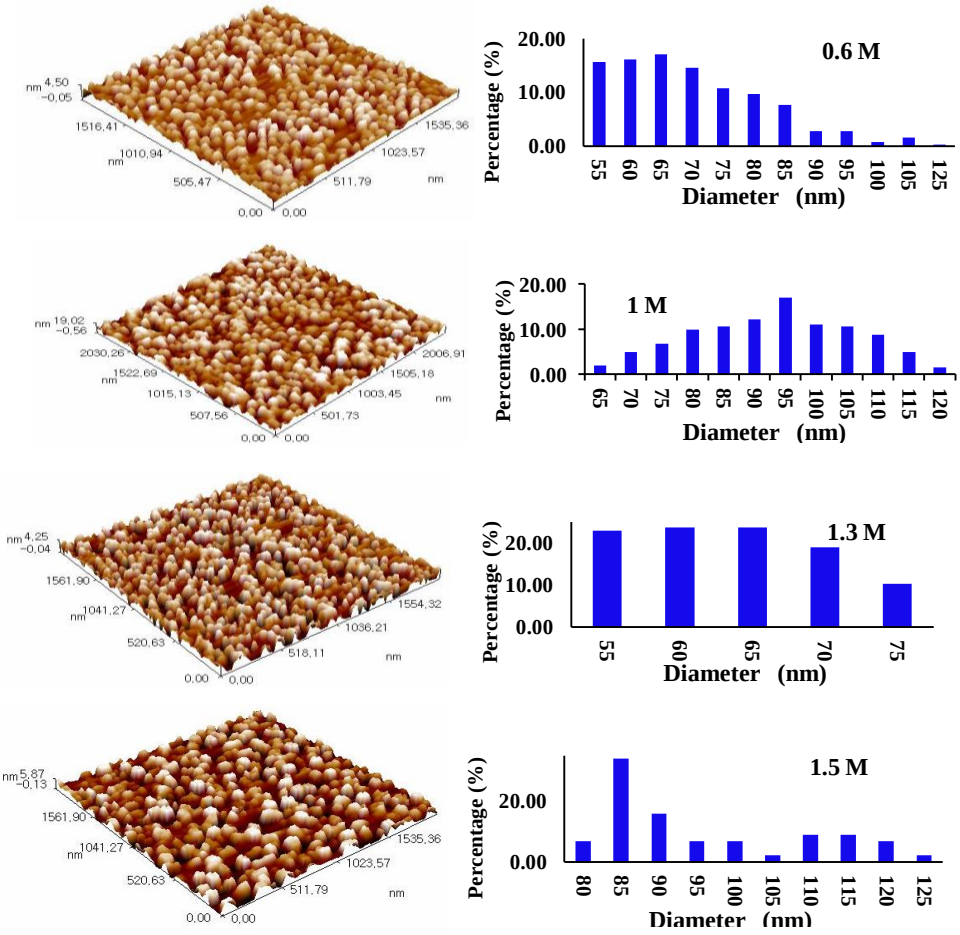
يوضح الشكل 10 صور AFM ثلاثية الأبعاد لغشاء Cu_2S والمرسبة بتغيير التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5M). كما يوضح أيضًا نقصان في حجم الجسيمات مع زيادة التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$ وإنخفاض إنتظام الأغشية، ونلاحظ أن جسيمات الغشاء المرسب عند (0.6M) موزعة بشكل منتظم وذات شكل كروي وبكثافة عالية بينما يحتوي الغشاء المرسب في تراكيز أعلى بأحجام مختلفة من الجسيمات بكثافة أقل. إن الإنتظام الكامل للغشاء المرسب يعتمد على تحديد موقع الغشاء أثناء ترسيبه على القاعدة. حيث أن معدل الحجم الحبيبي للغشاء في منطقة الوسط يختلف عن المعدل في منطقة الحافات.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 3, September 2019 , pp. (97-115)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)



شكل 9: أطياف (EDX) لأغشية (Cu_2S) الرقيقة والمحضرة بتغيير في التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا[$CS(NH_2)_2$]

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 3, September 2019 , pp. (97-115)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

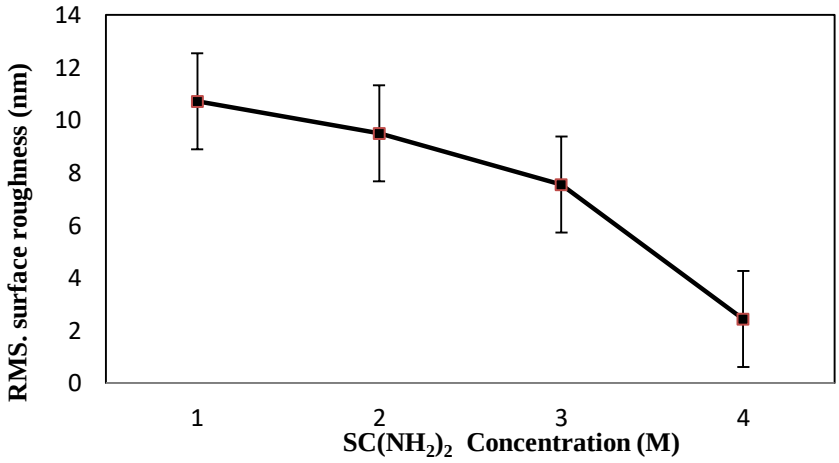


الشكل 10: توزيع المجاميع الحبيبية وصورة ثلاثية الأبعاد (3D) لغشاء (Cu_2S) النانوي الرقيق والمحضر بتغيير التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا [$CS(NH_2)_2$] بنسب مولارية مختلفة.

إن الغشاء المرسب عند (1.3M) له توزيع ضيق لحجم الجسيمات يتراوح من (55-75nm)، بينما يمتلك الغشاء الآخر توزيعًا أكبر لحجم الجسيمات، والأغشية المرسبة عند (1M) لها توزيع كاوسي تقريبًا. يقل متوسط جذر متوسط التربيعي (RMS) لخشونة السطح و (Error bars) مع زيادة التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا [$CS(NH_2)_2$] كما هو موضح في الشكل 11 بسبب تكوين جسيمات صغيرة وغير منتظمة عند ازمان ترسيب أطول.

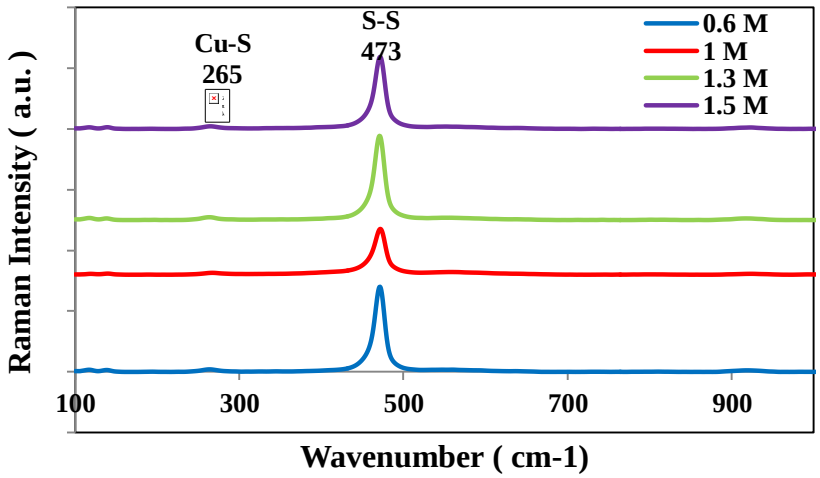
يوضح الشكل 12 طيف رامان لأغشية (Cu_2S) الرقيقة ذات البنية النانوية والمرسبة بتغيير في التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا [$CS(NH_2)_2$] بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5 M) في درجة حرارة الغرفة وجود قمتي رامان عند ($265\text{-}473cm^{-1}$).

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 3, September 2019 , pp. (97-115)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)



الشكل 11: تغير خشونة السطح لغشاء (Cu_2S) النانوي الرقيق والمحضر بتغيير التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا [$CS(NH_2)_2$] بنسب مولارية مختلفة

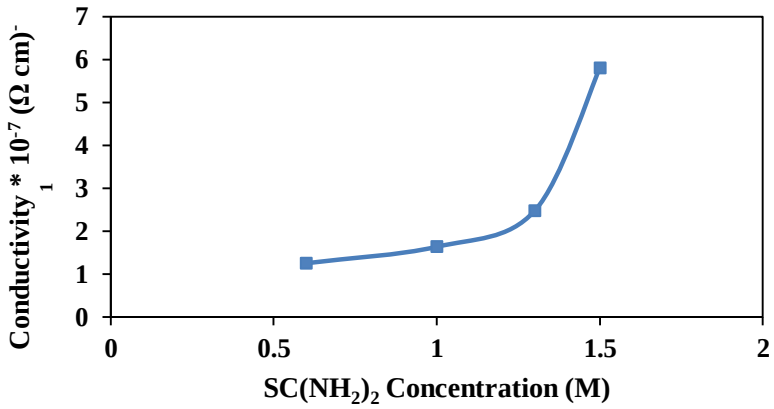
الذروة أو القمة الاولى وتكون عالية وحادة مع كثافة عالية عند حوالي($473\ cm^{-1}$) وتنتمي إلى وضع التمدد الإهتزازي لآصرة S-S التساهمية للأيونات S_2 [8]، وهذه النتائج تتفق مع النتائج المبلغ عنها [10, 9]، والذروة الثانية ذات كثافة أضعف نسبيًا عند حوالي($265\ cm^{-1}$) وتنتمي إلى وضع التمدد الإهتزازي لآصرة Cu-S [11]. كما نلاحظ عدم وجود إنحراف في قمة رامان. كما وأن الشدة والعرض الكامل عند الإرتفاع النصفي لقمة رامان وجد أنها تعتمد على قيم التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا بسبب تغير الحجم الحبيبي مع سمك الغشاء.



الشكل 12: مطياف رامان لأغشية (Cu_2S) الرقيقة ذات البنية النانوية والمحضرة بتغيير في التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا [$CS(NH_2)_2$] بنسب مولارية مختلفة.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 3, September 2019 , pp. (97-115)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

أوضحت نتائج قياس تأثير هول (Hall Effect) أن جميع أغشية (Cu_2S) الرقيقة والمحضرة بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي ذات توصيلية (Conductivity) من النوع الموجب (p-type) بسبب الفجوات النحاسية. كما يوضح الشكل 13 التوصيلية الكهربائية (Conductivity) كدالة لتغير التراكيز لأغشية (Cu_2S) الرقيقة والمحضرة بتغيير في التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5M)، وكانت توصيلية الفجوات (Conductivity) ضمن المدى $(1.258-5.808) \times 10^{-7}$ $(\Omega cm)^{-1}$، ويمكن أن يُعزى ازدياد توصيلية الفجوات (Conductivity) لغشاء Cu_2S مع زيادة في التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$ إلى انخفاض عدد الفجوات النحاسية (غشاء النحاس الغني) الناتجة عن عدم أكسدة سطح الغشاء [12] ، هذه النتيجة تتفق مع نتائج EDX التي ظهرت للأغشية المرسبة عند زيادة التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$، والسبب الاخر في ازدياد توصيلية الفجوات (Conductivity) لأغشية (Cu_2S) الرقيقة مع التغير في التركيز المولاري هو أن زيادة في التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$ يؤدي إلى انخفاض معدل نمو الذرات وانخفاض معدل الحجم الحبيبي وهذا ما أظهرته نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر القوة الذرية (AFM).

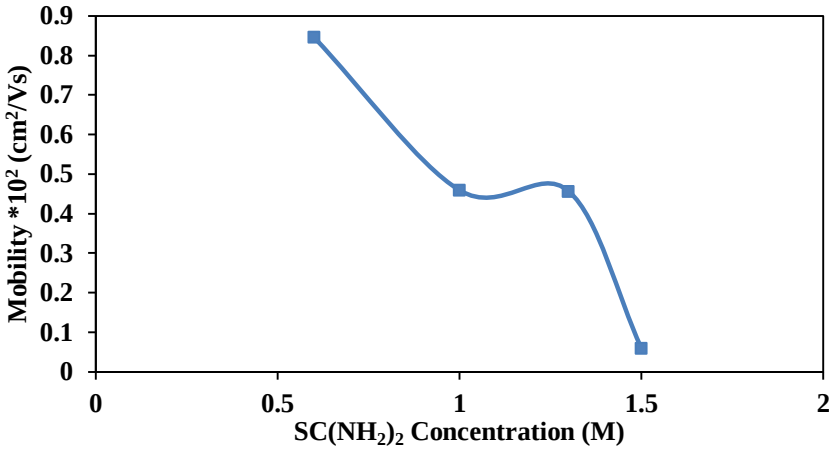


الشكل 13: تغير التوصيلية الكهربائية لأغشية (Cu_2S) الرقيقة ذات البنية النانوية والمحضرة بتغيير في التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة.

يوضح الشكل 14 تأثير تغير التراكيز لأغشية (Cu_2S) الرقيقة والمحضرة بتغيير في التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5M) على التحركية (Mobility)، وكانت التحركية (Mobility) ضمن المدى $(0.8455-0.0598) \times 10^{-2}$ $(cm^2V^{-1}s^{-1})$. نلاحظ بأن التحركية (Mobility) تقل مع

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 3, September 2019 , pp. (97-115)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

زيادة التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا [$CS(NH_2)_2$]، والسبب على الارجح يمكن أن يكون بسبب نقصان الحجم الحبيبي وزيادة مساحة الحدود الحبيبية.



الشكل 14: تغير التحركية لأغشية (Cu_2S) الرقيقة ذات البنية النانوية والمحضرة بتغيير في التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا [$CS(NH_2)_2$] بنسب مولارية مختلفة

4. الاستنتاجات:

في هذه الدراسة تم التوصل إلى الاستنتاجات التالية:

1. تمت دراسة تأثير تغيير التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا [$CS(NH_2)_2$] بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5M) مع إضافة محلول الأمونيا المخفف 30%. على خصائص اغشية كبريتيد النحاس المحضرة بطريقة الترسيب بالبخار الكيميائي
2. إن نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) تشير بأن أغشية كبريتيد النحاس (Cu_2S) الرقيقة ذات بنية بلورية احادي الميل (Monoclinic) وهيكلية نانوية وطور (Chalcocite).
3. وبينت النتائج بأن قيمة معامل الامتصاص لأغشية كبريتيد النحاس (Cu_2S) الرقيقة والمحضرة بمختلف ظروف التحضير كانت أكبر من (10^4 cm^{-1}) والتي تدل على أن جميع الإنتقالات الإلكترونية هي من النوع المباشر.
4. أوضحت نتائج قياس تأثير هول (Hall Effect) أن جميع أغشية (Cu_2S) الرقيقة والمحضرة بمختلف ظروف التحضير ذات توصيلية (Conductivity) من النوع الموجب (p-type).

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 14, Issue 3, September 2019 , pp. (97-115)
ISSN: 1992-0849 (Print), 2616-6801 (Online)

5. اوضحت نتائج معادلة شيرر و (SEM) و(AFM) بأن الحجم الحبيبي للغشاء بجميع ظروف التحضير هي متقاربة وضمن النانو.

المصـــادر

[1] K. L. Chopra, **"*Thin Film Phenomena*"**, McGraw-Hill, London, (1969).

[2] K. L. Leaver, **"*Thin Films*"**, Wykeham Publications London LTD (1971).

[3] R. A. Smith, **"*Semiconductor*"**, 2nd Ed., Cambridge University Press London, (1987).

[4] Madhuri Patil, Deepika Sharma, Avinash Dive, Sandip Mahajan and Ramphal Sharma, ***"Synthesis and Characterization of Cu_2S Thin Film Deposited by Chemical Bath Deposition Method"***, Procedia Manufacturing, 20, 505 (2018).

[5] Swarup Kumar Maji, Amit Kumar Dutta, Gopala Ram Bhadu, Parimal Paul, Anup Mondal and Bibhutosh Adhikary,***"A novel amperometric Biosensor For hydrogen Peroxide and glucose based on cuprous sulfide nanoplates"***, Materials Chemistry B, 1, 4127 (2013).

[6] N. P. Husea, Avinash S.Divea, Ketan P.Gattub and Ramphal Sharma, ***"An experimental and theoretical study on soft chemically grown CuS Thin film for photosensor application"***, Materials Science in Semiconductor Processing, 67, 20 (2017).

[7] سليم عزاره، عامره صالح، ***"دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لاغشية كبريتيد النحاس(CuS) بطريقة الانحلال بالرش الكيميائي الحراري"***، المؤتمر العلمي الرابع–الدولي الاول، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة كربلاء، (2017).

[8] M. Ishii, K. Shibata, H. Nozaki, ***"Anion Distributions and Phase Transitions in $CuS_{1-x}Se_x$ (x = 0-1) Studied by Raman Spectroscopy"***, Solid State Chemistry, 10(2), 504 (1993).

[9] N. Kh. Abbas, N. J. Ghdeeb, ***"The effect of thickness on the optical Properties of Cu_2S Thin films"***, Iraqi Journal of Physics, 13(26), 121 (2015).

[10] Ravindra N. Bulakhe, Sumanta Sahoo, Thi Toan Nguyen, Chandrakant D. Lokhande, Changhyun Roh, Yong Rok Lee and Jae-Jin Shim, ***"Chemical Synthesis of 3D Copper sulfide with different morphologies for high Performance supercapacitors application"***, Royal Society of Chemistry Advances**,** 6**,** 14844 (2016).

[11] Mustafa .A. H, ***"The effect of doping in some physics properties Of Cu_2S thin film prepared by spraying pyrolysis"***, M.Sc. thesis, University of Technology, Iraq (2006).

[12] Shannon C. Riha, Richard D. Schaller, David J. Gosztola, Gary P. Wiederrecht, And Alex B. F. Martinson, ***"Photoexcited Carrier Dynamics of Cu_2S Thin Films"***, Physical Chemistry Letters, 5(22), 4055(2014).