

دراسة تأثير تركيز الثايوريا على الكاشف الضوئي نوع (Cu₂S/Si) بطريقة

الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD)

علي مصطفى محمد علي¹، عبدالمجيد عيادة ابراهيم²، رائد عبدالوهاب اسماعيل³

^{2,1} قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة تكريت، تكريت، العراق.

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

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

الملخص

تمت دراسة تأثير تغيير التركيز المولاري لمادة الثايوريا (SC(NH₂)₂) عند (0.6, 1, 1.3, 1.6 mol) على اداء الكاشف الضوئي (Cu₂S/Si) والمحضرة بواسطة تقنية CBD. فقد تم دراسة الخصائص الكهروضوئية للكاشف والتي شملت دراسة خصائص (تيار - جهد) في حالة الظلام وباستخدام الانحياز الأمامي والانحياز العكسي عند الفولتية المسلطة من -5 الى +5 V، كما أظهرت النتائج أن المفرق الهجين (Cu₂S/Si) هو من النوع غير المتناظر، تم احتساب شكل الميزة (Φ) للأغشية كدالة للتركيز المولاري. كما تم دراسة الخصائص الخطية لمفرق الهجين (Cu₂S/Si)، كما تم دراسة خصائص الكاشف التطبيقية، حيث أظهرت الاستجابة الطيفية (R_λ) وجود قمتين، وإن أعلى قيمة للاستجابة الطيفية هي خصائص الكاشف عند الطول الموجي (λ=450nm) و (R_λ= 2.06A/W) عند الطول الموجي (λ=850nm) في المفرق الهجين غير المتماثل (Cu₂S/Si) والمرسب عند (1.5mol). كما أظهرت الكشفية النوعية (D*) وجود قمتي في طيف الكشفية النوعية، تم حساب الكفاءة الكمية (η) وعمر حامل الأقلية للكاشف الضوئي كما تم حساب طول الانتشار للحاملات.

الكلمات الدالة: تركيز الثايوريا، الهجين، الكاشف، الاستجابة الطيفية، زمن النهوض.

DOI: <http://doi.org/10.32894/kujss.2019.14.3.15>

Study the Effect Thiourea Concentration to (Cu₂S/Si) Heterojunction Photodetector by Chemical Bath Deposition (CBD)

Ali M. Muhammed¹, Abdulmajeed E. Ibrahim², Raid A. Ismail³

^{1, 2} Department of Physics, College of Pure Science, Tikrit University, Tikrit, Iraq.

³ Department of Applied Science, University of Technology, Baghdad, Iraq

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

Abstract

The effect of the preparation conditions was studied by changing the molar concentration (M) for thiourea [CS(NH₂)₂] (0.6, 1, 1.3, 1.6 mol) On the Performance of (Cu₂S/Si) photodetector which Prepared by (CBD) technique. The photovoltaic properties of the detector, which included the study of the characteristics of current-voltage in the case of darkness and using the forward bias and reverse bias at the rated voltages from -5 to +5V, The (Cu₂S/Si) heterojunction is an asymmetric; the figure of merit (Φ) of the films was calculated as a function of molar concentration, The linear characteristics of the (Cu₂S/Si) heterojunction were studied. The properties of the applied photodetector were studied, by The responsivity (R_{λ}) of all photodetectors which exhibits two peaks of response, the maximum responsivity was about 2.06A/W at 450nm and 2.13A/W at 850nm obtained for the photodetector prepared at 1.5mol. the Specific Detectivity (D^*) showed two peaks in the Spectrum of the Specific Detectivity, Quantum Efficiency (η) was calculated and The minority carriers of the photodetector was measured, and the length of diffusion carriers was calculated.

Keywords: Thiourea Concentration, Heterojunction, photodetector, Spectral Responsivity, Life Time.

DOI: <http://doi.org/10.32894/kujss.2019.14.3.15>

1. المقدمة:

يعتبر المركب كبريتيد النحاس (Copper Sulfides) من الجالكوجينيدات (Chalcogenides) المعدنية ويصنف من عائلة المركبات الكيميائية والمعادن وهو مركب كيميائي معقد مكون من الكبريت (S) والنحاس (Cu) يوجد في الطبيعة بشكل مسحوق بني داكن أو كتل [1] ويتكون بتفاعل أحد العناصر الإنتقالية (Transition Elements) مع أحد عناصر الزمرة السادسة في الجدول الدوري مثل الكبريت أو السلينيوم أو التيلوريوم، وبسبب خصائصه البصرية والكهربائية والفيزيائية والكيميائية المناسبة والممتازة يستخدم بشكل كبير في التطبيقات الكثيرة [2]، ويأخذ صيغة على شكل (Cu_xS_y) ويمتلك طاقة فجوة متغيرة تتراوح بين 1.2-2.8 eV وهذا يعتمد على التركيبة متكافئة القياس من (Cu_xS) حيث $(x=1-2)$.

هنالك العديد من الدراسات والأبحاث التي أجريت 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 Nanasaheb P. Huse وآخرون [3] في عام (2016) بتصنيع أغشية رقيقة من (Cu_2S) على ركيزة زجاج السيليكا مع درجة حرارة الحمام عند 40°C ولمدة ساعة، تم فحص الخواص البصرية للأغشية الرقيقة المحضرة بواسطة المطياف الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و تم دراسة الخواص الكهربائية للأغشية الرقيقة المجهزة بواسطة نظام القياس I-V. وكذلك قام Dominik Zimmer وآخرون [4] في عام (2017) بدراسة سلوك لكبريتيد النحاس (Cu_2S) عند درجات الحرارة المنخفضة، بواسطة حيود المسحوق بالأشعة السينية أحادية البلورة وقد وجد بأنه Tetragonal، وتم قياس المقاومة الكهربائية، وطيف الإمتصاص البصري لدرجات الحرارة المحيطة بالاعتماد على حسابات دالة نظرية الكثافة. كما قام Madhuri Patil وآخرون [5] في عام (2018) بترسيب أغشية (Cu_2S) الرقيقة شبه الموصلة على القاعدة الزجاجية بواسطة تقنية ترسيب حمام كيميائي حيث تم دراسة الخصائص الكهربائية (I-V). تم تحديد قيمة طاقة الفجوة وتبين أنها (1.94eV). وتم دراسة خصائص I-V في حالة الظلام والإضاءة للقياسات الكهربائية. أظهرت المنحنيات الخطية I-V السلوك الأومي للغشاء. كما بينت النتائج بأن كبريتيد النحاس هو مادة شبه موصلة من نوع p.

2. الجزء النظري:

تعرف الكواشف بأنها نبائط تعمل على تحويل الطاقة الضوئية الساقطة عليها (الأشعة الساقطة بكافة الأطوال الموجية فوق البنفسجية، والمرئية وتحت الحمراء) إلى إشارة كهربائية يمكن قياسها اعتماداً على المادة شبه الموصلة المصنوع منها الكواشف وعلى طبيعة التفاعل بين الأشعة الساقطة عليها ومادة الكاشف. وتم تسمية كواشف المفارق الهجينة بكواشف الفولتائية الضوئية لأنها تعمل بخاصيتي الفولتائية الضوئية والتوصيلية الضوئية نتيجة توليد مجال كهربائي داخلي بسبب إنتقال الحاملات من مناطق التركيز العالي إلى مناطق التركيز الواطئ [6]. وتعمل هذه الكواشف بوجود أو عدم وجود مجال كهربائي خارجي وذلك لوجود مجال كهربائي داخلي، إذ تعمل بوجود الإنحياز العكسي وذلك لتحسين معلوماتها. وتصنف الكواشف الضوئية إلى نوعين [7, 8] هما الكواشف الحرارية والكواشف الفوتونية. إن معرفة كفاءة الكاشف وإمكانية توظيفه في التطبيقات يتم من خلال حساب المعلومات المهمة المرافقة للكاشف كـ الاستجابة الطيفية (R_λ) والكفاءة الكمية (η) والكشفية النوعية (D^*) وزمن النهوض (τ_r)، فالاستجابة الطيفية (R_λ) والتي تعرف بأنها مقدار النسبة بين الكمية الخارجة من الكاشف (والتي تكون على شكل تيار ضوئي يقاس مباشرة من الكاشف أو فرق جهد وتقاس عبر مقاومة مربوطة على التوالي مع الكاشف) إلى الكمية الداخلة إلى الكاشف والمتمثلة بقوة الأشعة الساقطة عليه، يمكن التعبير عنها بالعلاقة الآتية [9]:

$$R_\lambda = I_{ph} / P_o \quad (1)$$

حيث أن R_λ تمثل الاستجابة الطيفية وتقاس بوحدة (A/W) أو (V/W). و I_{ph} تمثل التيار المتولد ضوئياً. أما P_o فانها تمثل قدرة الأشعة الساقطة. كما وتُعرف الكفاءة الكمية (η) بأنها النسبة بين عدد أزواج (الكترن- فجوة) المتولدة إلى العدد الكلي للفوتونات الممتصة، ويُمكن حساب الكفاءة الكمية بدلالة الاستجابة الطيفية، وكما موضح في العلاقة الآتية [10]:

$$\eta(\lambda) = R(\lambda) hc / q \lambda \quad (2)$$

حيث أن h يمثل ثابت بلانك. و c تمثل سرعة الضوء. و q تمثل شحنة الإلكترون. و λ يمثل الطول الموجي. أما الكشفية (D) فتعرف بأنها أقل قدرة ضوئية يستطيع الكاشف كشفها، وتعتمد على الطول الموجي ودرجة الحرارة وتردد القطع والجهد المسلط على الكاشف ومساحة الكاشف وعرض حزمة التردد المستخدمة في القياس [11] ، والكشفية تعد من

أكثر معلمات الكاشف أهمية، ويمكن تعريف الكشفية بأنها تمثل مقلوب القدرة المكافئة للضوضاء وتعطى بالعلاقة الآتية [10]:

$$D = 1 / NEP \quad (3)$$

حيث أن NEP تمثل القدرة المكافئة للضوضاء. ويستعاض عن مصطلح الكشفية بالكشفية النوعية (D^*) الذي يعتمد على مساحة الكاشف ويمكن التعبير عن الكشفية النوعية بدلالة الإستجابة الطيفية كما في العلاقة الآتية [12]:

$$D^* = R_\lambda (A_D \Delta f)^{1/2} / I_n \quad (4)$$

حيث أن I_n تمثل تيار الضوضاء ويعطى بالعلاقة ($I_n = (2q I_d \Delta f)^{1/2}$)، حيث أن I_d يمثل تيار الظلام). و A_D تمثل مساحة الكاشف. و Δf يمثل عرض نطاق التردد. يعرف زمن النهوض بأنه الفترة الزمنية التي تقضيها الحاملات الأقلية قبل أن يعاد اتحادها، وتعبير آخر يمكن تعريفها بأنها الفترة الزمنية التي تهبط فيها الشدة إلى نسبة معينة من قيمتها القصوى (لحظة الاضاءة)، ويتأثر هذا المعلم بعدة عوامل أهمها، جهد الانحياز ومساحة المنطقة الحساسة للكاشف ودرجة الحرارة، ويرتبط زمن النهوض τ_r بعوامل كهربائية وهي المقاومة R والسعة C ، ويعطى بالعلاقة الآتية [10]:

$$\tau_r = RC \quad (5)$$

إن زمن النهوض يتحدد بثلاثة عوامل هي زمن انتشار الحاملات وزمن الاختراق في منطقة النضوب وسعة منطقة النضوب [13]. ويمكن حساب طول الانتشار l_e لحاملات من العلاقة الآتية:

$$l_e = \sqrt{\frac{kT}{q}} \mu_e \tau \quad (6)$$

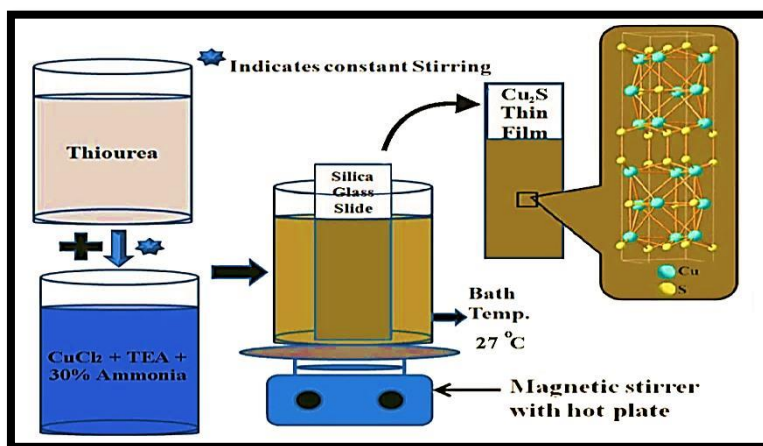
حيث أن μ_e تمثل الحركة. و T درجة الحرارة. و k ثابت بولتزمان.

إن الهدف من البحث هو دراسة تأثير تغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايوبوريا $[CS(NH_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة في خصائص الكهربائية والكهروضوئية لكاشف ضوئي نوع (Cu_2S/Si) والمحضرة بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي وكذلك دراسة معلمات الكاشف من حيث الإستجابة الطيفية والكفاءة الكمية والكشفية النوعية وزمن النهوض.

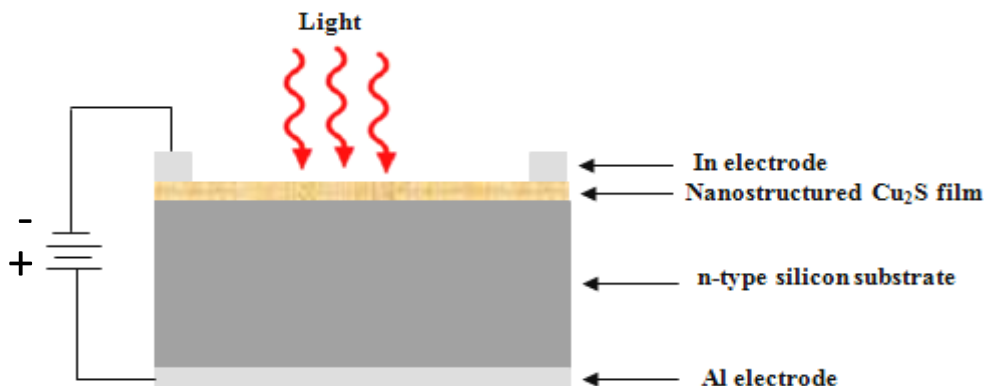
3. الجزء العملي:

تم ترسيب مادة (Cu_2S) على شرائح سليكونية أحادية البلورة (Single Crystal) وذات إتجاهية بلورية (111) من نوع (n-type) وبمقاومية كهربائية ($5\Omega\cdot\text{cm}$) وسمك ($400\mu\text{m}$) ومساحة (1cm^2) وذو سطح صقيل شبه مرآتي (Mirror Like). 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 (Thiourea) [$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$] بوزن جزيئي (76g/mol) وبنقاوة (99.9%) وتكون مصدر لأيونات الكبريت (S^-) تذاب في الماء المقطر بنسبة 1:5، وكذلك محلول تري إيثانول أمين (Triethanolamine) [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$] (2.5ml) وتكون كمركب معقد لتكوين أيونات النحاس. وأخيراً 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 (27°C) وسرعة دوران (40rpm) ثم تم إضافة (2.5ml) من تري إيثانول أمين (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 [$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$] بنسب (0.6, 1, 1.3, 1.5mol) 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، و الشكل 2 يبين الرسم التخطيطي لعملية تصنيع الكاشف الضوئي ($\text{Cu}_2\text{S}/\text{Si}$). 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.



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

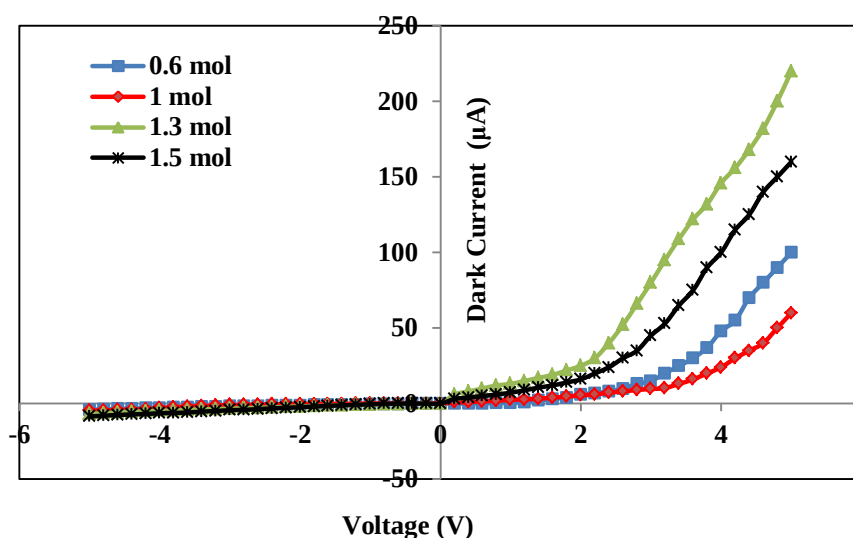


شكل 2: الرسم التخطيطي لعملية تصنيع الكاشف الضوئي ($\text{Cu}_2\text{S}/\text{Si}$).

4. النتائج والمناقشة:

شكل 3 يمثل خصائص تيار - جهد المفرق الهجين ($\text{Cu}_2\text{S}/\text{Si}$) والمحضر بتغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايويوريا $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5mol)، وفي حالة الظلام وباستخدام الانحياز الأمامي والانحياز العكسي عند الفولتية المسلطة من -5 إلى +5 V. نلاحظ من الشكل 3 أن أكبر قيمة لتيار الانحياز الأمامي

سجل عند التركيز (1.3mol)، ونلاحظ أيضًا سلوك تيار الانحياز الأمامي في حالة الظلام يكون مقاربًا لدالة أسية وسيطرة تيار الانتشار على تيار إعادة الاتحاد، حيث نلاحظ إن التيار المار في المفرق يزداد بزيادة فرق الجهد المسلط عليه، وهذه الزيادة تنشأ بسبب إن فرق الجهد المسلط يعمل على حقن حاملات الأغلبية مما ينتج عنه انخفاض في قيمة جهد البناء الداخلي وتناقص عرض منطقة النضوب، وكذلك نلاحظ من الشكل 3 إن تيار الانحياز العكسي يظهر منطقتين، وهما المنطقة الأولى والتي تكون فيها قيم فرق الجهد المسلط على المفرق قليلة والتي ينتج عنها قيم تيار الانحياز العكسي تكون قليلة أيضًا، ويعزى هذا إلى ازدياد عرض منطقة النضوب ونقصان تركيز الحاملات. أما المنطقة الثانية فنلاحظ ظهور فولتية الانهيار. كما أن المفرق الهجين ($\text{Cu}_2\text{S}/\text{Si}$) هو من النوع غير المتناظر، إذ يختلف سلوك تيار الانحياز الأمامي عن سلوك تيار الانحياز العكسي.



شكل 3: تغير تيار - جهد للمفرك الهجين ($\text{Cu}_2\text{S}/\text{Si}$) في حالة الظلام المحضر بتغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايويوريا $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة.

تم حساب عامل المثالية (n) للمفرك الهجين ($\text{Cu}_2\text{S}/\text{Si}$) والمحضر بتغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايويوريا $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5mol)، من خلال المعادلة

$$n = qV / k_B T \ln (I_f / I_{\text{sat}}) \quad (7)$$

حيث أن V يمثل فولتية الإنحياز الأمامي. و k_B يمثل ثابت بولتزمان. و I_F يمثل تيار الإنحياز الأمامي. و I_{sat} يمثل تيار الإشباع، والذي يمكن تفسيره بكثافة الحالات السطحية التي تظهر على السطح البيني بين شريحة السليكون وطبقات الغشاء لمادة (Cu_2S) ، ويعتمد عامل المثالية بشكل كبير على خصائص السطح. نلاحظ من الجدول 1 أن الغشاء المرسب عند $(1.3mol)$ له عامل مثالي أصغر من الأغشية المحضرة الأخرى، كما وأن قيمة عامل المثالية (n) تأخذ أكبر من الواحد، بسبب وجود أكثر من ميكانيكية لنقل التيار، وكذلك بسبب عدم التوافق الشبكي (Lattice Mismatch) بين مادة (Cu_2S) والسليكون (بحدود $\sim 27\%$)، وكذلك بسبب العيوب البلورية التي تحدث خلال عملية الترسيب، كل هذه الأسباب تحرف المفرق عن خصائصه المثالية. نلاحظ من الجدول 1 أن قيمة عامل المثالية (n) للمفرق الهجين (Cu_2S/Si) يزداد مع زيادة قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايوبوريا $[CS(NH_2)_2]$ ، ويعزى ذلك إلى نمو غير جيد لغشاء (Cu_2S) مع زيادة قيم التراكيز، وبالتالي انخفاض سمك الغشاء وزيادة العيوب البلورية. كما نلاحظ من الجدول 1 أن قيم فولتية التشغيل $(V_{turn-on})$ تقل بزيادة بتغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايوبوريا $[CS(NH_2)_2]$ ويعزى ذلك إلى نقصان المقاومة الكهربائية لغشاء (Cu_2S) مع زيادة قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايوبوريا $[CS(NH_2)_2]$.

جدول 1: قيمة عامل المثالية (n) وفولتية التشغيل $(V_{turn-on})$ للمفرق الهجين (Cu_2S/Si) مع تغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايوبوريا $[CS(NH_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة.

$SC(NH_2)_2$ Concentration (mol)	Ideal factor (n)	$V_{(turn-on)} (V)$
0.6	4.04	2.4
1	4.16	2.2
1.3	3.61	1.8
1.5	4.54	1.4

كما تم حساب شكل الميزة (Φ) (كمية تستخدم لوصف أداء الكاشف بالنسبة إلى بدائله) كدالة لتغيير قيم التراكيز

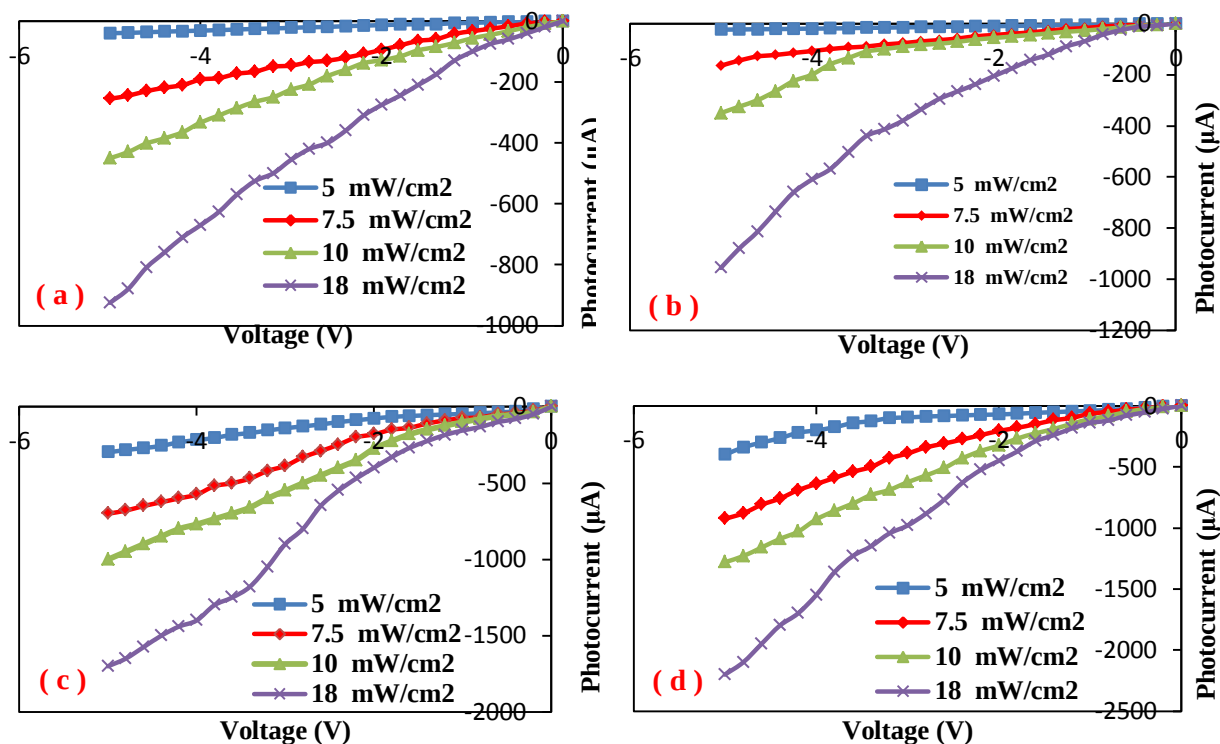
المولارية (M) لمادة الثايوبوريا $[CS(NH_2)_2]$ من خلال معادلة (Haake Relation) [14].

$$\Phi = T^{10} R_s^{-1} \quad (8)$$

حيث ان T يمثل معدل النفاذية البصرية عند المنطقة المرئية (400-750nm). و R_s^{-1} يمثل مقاومة الورقة أو الشريحة الكهربائية و (تساوي $R_s = \sigma^{-1}/t$) حيث أن σ يمثل التوصيلية الكهربائية و t يمثل سمك الغشاء المرسب)، أظهرت الحسابات بأن قيم شكل الميزة (Φ) كانت 5.4×10^{-4} , 1.92×10^{-4} , 2.64×10^{-3} , $1.8 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ بقيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$ 0.6, 1, 1.3, و 1.5mol على التوالي. تشير هذه القيم إلى أن الغشاء المرسب عند 1.3mol أعطى أفضل الخصائص البصرية والكهربائية [15].

الشكل 4 يمثل خصائص (تيار – جهد) للمفرك الهجين (Cu_2S/Si) نوع (p-type) والمحضر بتغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايويوريا $[CS(NH_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5mol) بإضافة محلول الأمونيا المخفف 30%، وفي حالة الضوء وباستخدام الانحياز العكسي. وقد تم تعريض كاشف المفرك الهجين (Cu_2S/Si) لضوء أبيض بشدات مختلفة، ونلاحظ أن تيار الضوء يزداد بزيادة فرق الجهد المسلط. ويعزى هذا إلى أن الكاشف سوف يمتص الفوتونات الساقطة التي تزداد بزيادة شدة الضوء الساقط وبالتالي تؤدي إلى زيادة تولد الحاملات الضوئية ضمن منطقة النضوب وضمن عمق انتشار الحاملات ينتج عنه توليد أزواج إلكترون- فجوة. كما أن المجال الكهربائي الداخلي يمنع إعادة اتحاد الإلكترونات مع الفجوات، وإن الفوتونات الممتصة خارج منطقة النضوب وعمق انتشار الحاملات لا تولد أي تيار ضوئي بسبب إعادة اتحاد الإلكترونات مع الفجوات. كما أن تيار الضوء يزداد بزيادة فرق الجهد المسلط في حالة الانحياز العكسي بسبب أن عرض منطقة النضوب يزداد مع زيادة فرق الجهد المسلط ونحصل على امتصاص الضوء ضمنها أو ضمن المنطقة القريبة (عمق انتشار الحاملات) منها، وبالتالي سوف تتعاظم احتمالية مساهمة الحاملات المتولدة في زيادة تيار الضوء. إن زيادة فرق الجهد المسلط على الكاشف تعمل أيضاً على زيادة قيمة المجال الكهربائي الداخلي ضمن منطقة النضوب مما يؤدي إلى احتمالية المساهمة في زيادة تيار الضوء ونقصان احتمالية عمليات إعادة الاتحاد السطحية والحجمية. ويعتمد تيار الضوء في حالة الانحياز العكسي على معدل التولد لحاملات الشحنة وعلى عمق الانتشار للحاملات ويعتمد عمق الامتصاص على طاقة الفوتون الساقط وعلى معامل الامتصاص لمادة الكاشف (Cu_2S/Si)، فالحاملات المتولدة بعيداً عن المفرك (أبعد من طول الانتشار) قد لاتصل إلى منطقة النضوب وبالتالي لا تساهم في توليد تيار الضوء. كما يتضح من **الشكل 4** أيضاً أن الغشاء المرسب عند (1.5mol) له سطح خشن والذي يساعد مادة الغشاء من التفاعل مع مزيد من الفوتونات وبزوايا السقوط المختلفة مما يؤدي إلى زيادة في امتصاص

الفوتونات بواسطة محاصرة الضوء وبالتالي تزداد الحساسية الضوئية للكاشف الضوئي وهذه النتيجة تتفق مع الباحث [16].



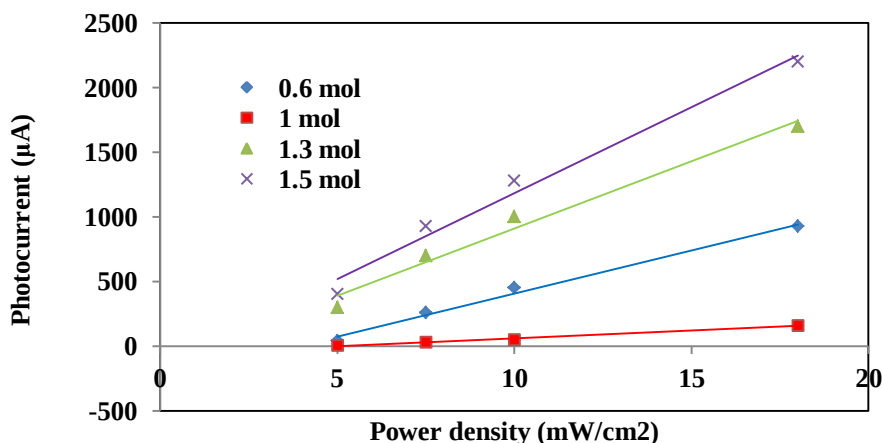
شكل 4: تغير تيار - جهد للمفرك الهجين (Cu₂S/Si) في حالة الضوء بتغيير قيمة التركيز المولاري (M) لمادة

الثايبوريا [CS(NH₂)₂] (a) 0.6mol (b) 1mol (c) 1.3mol and (d) 1.5mol

أما الشكل 5 فيوضح تباين التيار الضوئي مع شدة الضوء الأبيض عند إنحياز (5V) للمفرك الهجين (Cu₂S/Si) والمحضرة بتغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايبوريا [CS(NH₂)₂] بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5mol)، حيث نلاحظ بأن التيار الضوئي قد ازداد مع زيادة شدة الضوء الساقط على المفرك الهجين، مما يشير إلى أنه يمكن استخدام المفرك الهجين (Cu₂S/Si) ككاشف ضوئي. إن سبب اضاءة العينات مع تغيير في شدة الضوء وتقليل المقاومة لهذه العينات هو زيادة في توليد أزواج إلكترون- فجوة.

تسمى علاقة زيادة التيار الضوئي عند زيادة كثافة الضوء بالخصائص الخطية للمفرك الهجين (Cu₂S/Si) (المدى الديناميكي). ولم يلاحظ أي تشبع كبير في التيار الضوئي لمركب (Cu₂S/Si) حتى عند مستوى عال من شدة الضوء،

مما يشير إلى أن المفرق الهجين ($\text{Cu}_2\text{S}/\text{Si}$) له خصائص خطية جيدة (نطاق ديناميكي مرتفع). إن الكاشف الضوئي المرسب عند 1mol تظهر خصائص خطية جيدة على مدى ديناميكي كبير. يمكن أن تعزى الاستجابة الخطية للكاشف الضوئية في ظل شدة الضوء العالية إلى عدم وجود حدود للحبوب في غشاء (Cu_2S) (قابلية الحركة الكبيرة) مما يقلل من إعادة إتحاد حامل الشحنة، والتي تتفق مع الباحث [16].

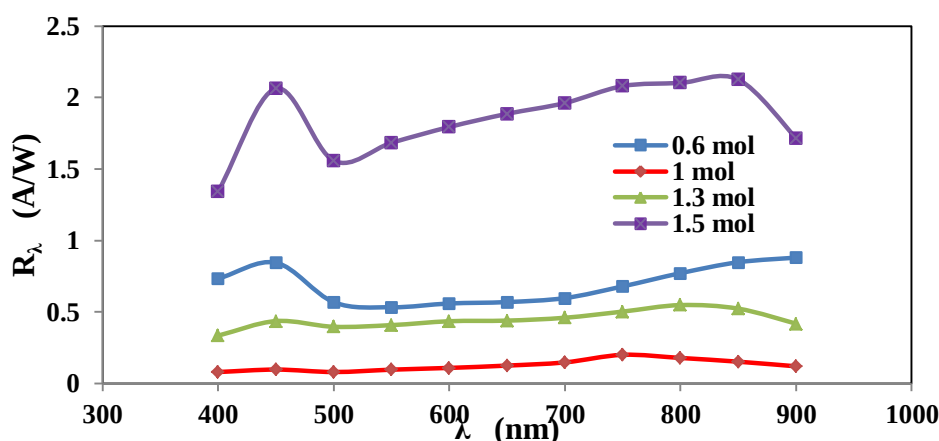


شكل 5: الخصائص الخطية للمفرق الهجين ($\text{Cu}_2\text{S}/\text{Si}$) والمحضرة بتغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة

الثايورييا $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة.

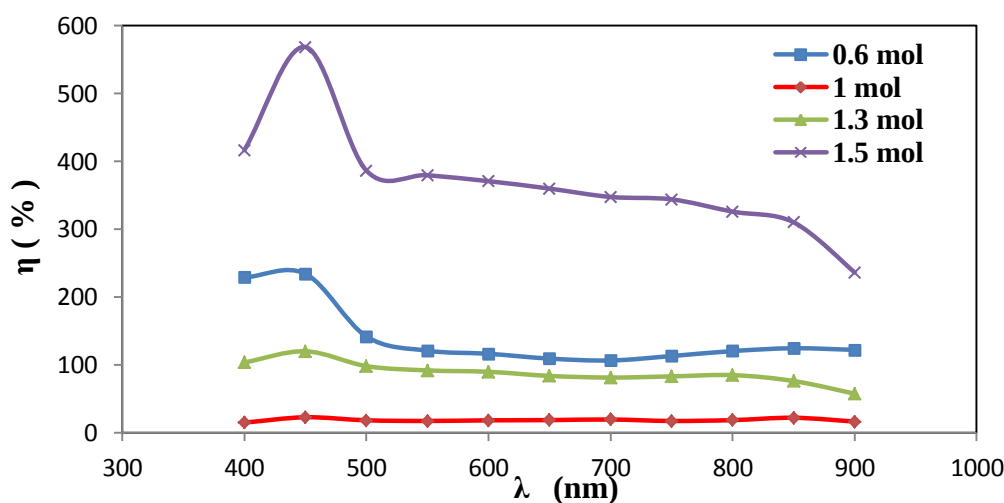
يوضح الشكل 6 تغير الإستجابة الطيفية (R_λ) كدالة لتغير الطول الموجي (λ) عند الفولتية (3V) لكاشف المفرق الهجين ($\text{Cu}_2\text{S}/\text{Si}$) والمحضر بتغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايورييا $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5mol). نلاحظ من الشكل وجود قمتين في طيف الإستجابة الطيفية، الأولى عند طول موجي بقيمة (450nm) والتي تمثل حافة الإمتصاص في غشاء (Cu_2S) والثانية عند طول موجي بقيمة (750-850nm) وتمثل حافة الإمتصاص في السليكون (Si). القمة الأولى وهي (450nm) فإنها تشير إلى أن أغشية (Cu_2S) الرقيقة تمتص الضوء في هذا الطول الموجي وفي منطقة النضوب وعلى طرفيها بما يساوي عمق إنتشار الحاملات الأقلية، حيث أن منطقة النضوب تمتلك القابلية على فصل الأزواج المتولدة نتيجة المجال الكهربائي الداخلي فضلاً عن قلة عملية إتحاد الأزواج في هذه المنطقة. لكن بعد زيادة الطول الموجي عن (450nm) فإن الغشاء يكون شفافاً لذلك فإن الإستجابة الطيفية نقل إلى أن تبدأ عملية الإمتصاص من قبل السليكون وهذا ماظهره القمة الثانية (750-850nm) والتي تمثل حافة الإمتصاص

الأساسي للسليكون. كما نلاحظ من الشكل 6 إنه بزيادة الطول الموجي عن قيمة (850nm) فإن الإستجابة الطيفية تقل بسبب إقتراب الطول الموجي في هذه المنطقة من طول موجة القطع للسليكون (λ_c). كما يمكن ملاحظة حدوث تحول في إستجابة الذروة الثانية للكاشف الضوئي بسبب تباين عرض منطقة النضوب مع قيم التراكيز. إن أعلى قيمة للإستجابة الطيفية هي ($R_\lambda = 2.06 \text{ A/W}$) عند الطول الموجي ($\lambda = 450 \text{ nm}$) و ($R_\lambda = 2.13 \text{ A/W}$) عند الطول الموجي ($\lambda = 850 \text{ nm}$) في المفرق الهجين غير المتماثل ($\text{Cu}_2\text{S/Si}$) والمرسب عند (1.5mol). كما وتكون الإستجابة في المنطقة المرئية أعلى أو مماثلة لبعض طاقة الفجوة العالية للسليكون أساس المفرق الهجين، وهذه النتيجة تتفق مع الباحث [17].



شكل 6: تغير الإستجابة الطيفية كدالة لتغير الطول الموجي للمفرق الهجين ($\text{Cu}_2\text{S/Si}$) والمحضرة بتغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايويوريا [$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$] بنسب مولارية مختلفة.

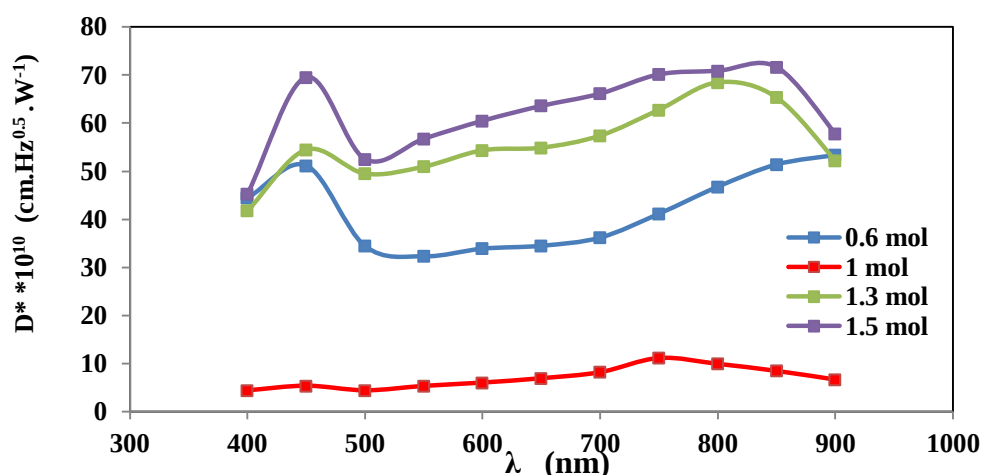
الشكل 7 يشير إلى أن الكفاءة الكمية (η) كدالة للطول الموجي (λ) عند الفولتية (3V) لكاشف المفرق الهجين ($\text{Cu}_2\text{S/Si}$) والمحضر بتغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايويوريا [$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$] بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5mol)، وكذلك فإن الشكل 7 يوضح أن أعلى قيمة للكفاءة الكمية كانت عند الطول الموجي (450nm) ويعزى هذا إلى أن النفاذية أزدادت عند هذه المنطقة وبالتالي زيادة توليد حاملات الشحنة في منطقة النضوب ومن ثم زيادة الإستجابة الطيفية التي تؤدي إلى زيادة الكفاءة الكمية. إن أفضل قيمة للكفاءة الكمية هي ($\eta = 568.62\%$) عند الطول الموجي ($\lambda = 450 \text{ nm}$) في المفرق الهجين غير المتماثل ($\text{Cu}_2\text{S/Si}$) والمرسب عند (1.5mol).



شكل 7: تغير الكفاءة الكمية كدالة لتغير الطول الموجي للمفرق الهجين (Cu₂S/Si) والمحضرة بتغيير قيم التراكيز

المولارية (M) لمادة الثايوبوريا [CS(NH₂)₂] بنسب مولارية مختلفة.

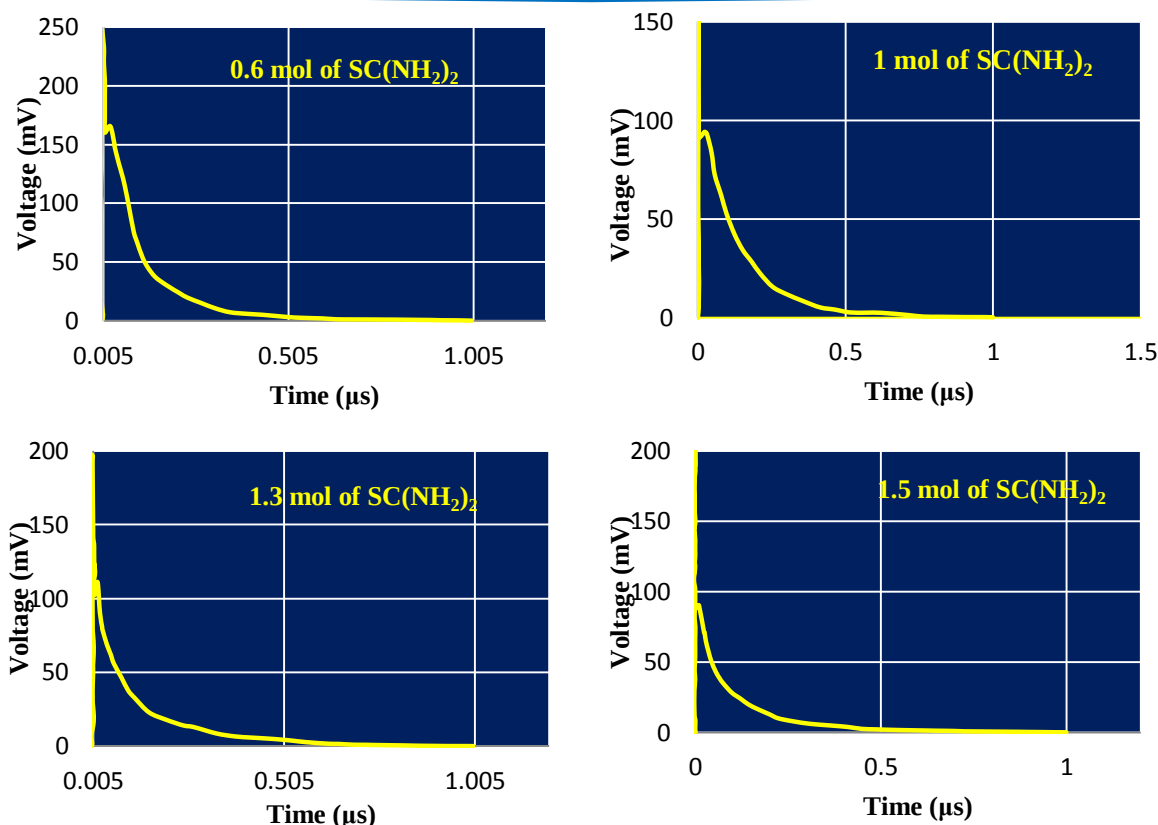
يوضح الشكل 8 تغير الكشفية النوعية (D^*) كدالة لتغير الطول الموجي (λ) عند الفولتية (3V) لكاشف المفرق الهجين (Cu₂S/Si) والمحضر بتغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايوبوريا [CS(NH₂)₂] بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5mol). إن أفضل قيمة للكشفية النوعية هي ($D^*=6.95 \times 10^{11} \text{ cm.Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$) يقابله القدرة المكافئة للضوء (NEP) بمقدار ($1.43 \times 10^{-12} \text{ W}$) عند الطول الموجي ($\lambda=450 \text{ nm}$) كذلك قيمة للكشفية النوعية هي ($D^*=7.16 \times 10^{11} \text{ cm.Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$) يقابله القدرة المكافئة للضوء (NEP) بمقدار ($1.39 \times 10^{-12} \text{ W}$) عند الطول الموجي ($\lambda=850 \text{ nm}$) في المفرق الهجين غير المتماثل (Cu₂S/Si) والمرسب عند (1.5mol). ومع زيادة قيم التركيز تزداد الكشفية النوعية بسبب الزيادة في الإستجابة الطيفية مع زيادة قيم التركيز.



شكل 8: تغير الكشفية النوعية كدالة لتغير الطول الموجي للمفرق الهجين (Cu₂S/Si) والمحضرة بتغيير قيم التراكيز

المولارية (M) لمادة الثايويوريا [CS(NH₂)₂] بنسب مولارية مختلفة

تم قياس عمر حامل الأقلية للكاشف الضوئي باستخدام تقنية OCVD (open circuit voltage decay technique). هذه المعلمة مهمة جداً لتقييم الخواص الفولتائية وعملية إعادة إتحاد الإلكترون-فجوة للكاشف الضوئي [18]. يبين الشكل 9 نبضات الضوء الخارجة من كواشف المفرق الهجين (Cu₂S/Si) والمحضرة بتغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايويوريا [CS(NH₂)₂] بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5mol) تم حساب عمر حاملات الأقلية من تقنية OCVD ومن نتائج عمر حاملات الأقلية تم حساب طول الانتشار للحاملات باستخدام العلاقة (2.45)، وأدرجت في الجدول 2 التي تشير أن الزيادة في عمر الحاملات الاقلية في الكاشف الضوئي يؤدي إلى انخفاض معدل إعادة الإتحاد. كما يؤكد الجدول 2 أن عمر الحاملات الاقلية أو زمن النهوض (τ_r) يزداد مع زيادة قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايويوريا [CS(NH₂)₂] لكواشف المفرق الهجين (Cu₂S/Si)، مما يشير إلى تعزيز الخواص الفولتائية بسبب انخفاض معدل إعادة الإتحاد والناجمة من تقليل العيوب الهيكلية أو التركيبية للمفرق والتي تؤدي إلى التقليل من حالات السطح البيني التي تكون كمراكز قنص للحاملات وبالتالي نقصان فترة حياة الحاملات وهذه النتائج تتفق مع الباحث [19]. من ناحية أخرى، فإن الكاشف الضوئي المرسب في (1.3mol) تعطي قيمة عظمى (V_{oc}) بمقدار (124mV).



شكل 9: زمن النبضة (τ_r) للمفرق الهجين (Cu_2S/Si) والمحضرة بتغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة

الثايوبوريا $[CS(NH_2)_2]$.

من الجدول 2 نلاحظ أن طول الانتشار للحاملات يزداد من 17 إلى $74\mu m$ مع زيادة قيم التراكيز المولارية (M)

لمادة الثايوبوريا $[CS(NH_2)_2]$ من 0.6 إلى 1.5mol مما يشير إلى تحسن إستجابة الكاشف الضوئي بأطوال موجية طويلة والتي تتفق مع نتائج الاستجابة.

جدول 2: قيم زمن النهوض (τ_r) وطول انتشار الحاملات للمفرق الهجين (Cu_2S/Si) والمحضرة بتغيير قيم التراكيز

المولارية (M) لمادة الثايوبوريا $[CS(NH_2)_2]$

CS(NH ₂) ₂ Concentration (mol)	τ (μs)	L (μm)
0.6	12.9	17
1	16.5	45
1.3	17.2	53
1.6	20.6	74

5. الاستنتاجات:

في هذه الدراسة نخلص إلى ما يلي:

1. تم الحصول على أغشية كبريتيد النحاس (Cu_2S) الرقيقة من خلال استعمال تقنية الترسيب بطريقة الحمام الكيميائي (CBD)، تمت دراسة تأثير تغيير التركيز المولاري (M) لمادة الثايويوريا $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5mol) مع إضافة محلول الأمونيا المخفف 30%.
2. يؤكد خصائص التيار الظلام للمفreck الهجين ($\text{Cu}_2\text{S}/\text{Si}$) ولمختلف ظروف التحضير أنه من نوع المفreck الهجين غير المتماثل، حيث أن سلوك التيار في الإنحياز الأمامي يختلف عن سلوكه في الإنحياز العكسي عند الفولتية المسلطة من -5 الى +5 V.
3. إن قيمة عامل المثالية (n) المفreck الهجين ($\text{Cu}_2\text{S}/\text{Si}$) والتي تم تحضيرها بتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي تأخذ أكبر من الواحد، بسبب وجود أكثر من ميكانيكية لنقل التيار، وكذلك بسبب عدم التوافق الشبيكي بين مادة (Cu_2S) والسليكون، وكذلك بسبب العيوب البلورية التي تحدث خلال عملية الترسيب، كل هذه الأسباب تحرف المفreck عن خصائصه المثالية.
4. عند الرسم بين التيار الضوئي وكثافة القدرة عند الفولتية (5V) حصلنا على الخصائص الخطية للمفreck الهجين ($\text{Cu}_2\text{S}/\text{Si}$) ولمختلف ظروف التحضير ولم يلاحظ أي تشبع كبير في التيار الضوئي حتى عند مستوى عالٍ من شدة الضوء.
5. الحصول على ذروتين في الإستجابية للمفreck الهجين ($\text{Cu}_2\text{S}/\text{Si}$) ولمختلف ظروف التحضير، الأولى والمتمثلة بإمتصاص الفوتون عند طاقة الفجوة للغشاء (Cu_2S)، والثانية والمتمثلة بحافة الإمتصاص للسليكون. وإن أعلى قيمة للإستجابية الطيفية هي ($R_\lambda = 2.06\text{A/W}$) عند الطول الموجي ($\lambda = 450\text{nm}$) و ($R_\lambda = 2.13\text{A/W}$) عند الطول الموجي ($\lambda = 850\text{nm}$) في المفreck الهجين غير المتماثل ($\text{Cu}_2\text{S}/\text{Si}$) والمرسب عند (1.5mol).
6. تم الحصول على أفضل قيمة للكفاءة الكمية وهي ($\eta = 568.62\%$) عند الطول الموجي ($\lambda = 450\text{nm}$)، للمفreck الهجين ($\text{Cu}_2\text{S}/\text{Si}$) والمحضر بتغيير قيم التراكيز المولارية (M) لمادة الثايويوريا $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$ والمرسب عند

(1.5mol). كذلك تم الحصول على أعلى قيمة للكشفية النوعية ($D^*=5.82 \times 10^{11} \text{ cm.Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$) عند الطول

الموجي (850nm)، كما وأن أقل قيمة لزمن النهوض هي (12.9μs).

7. إمكانية استخدام المفرق الهجين ($\text{Cu}_2\text{S/Si}$) والتي تم تحضيرها بتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي بتغيير قيم

التراكيز المولارية (M) لمادة الثايوبوريا $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$ بنسب مولارية مختلفة (0.6, 1, 1.3, 1.5mol) في معظم

التطبيقات ومنها تصنيع الكواشف بما في ذلك الكواشف الضوئية.

المصادر

- [1] Wells A.F, ***“Structural Inorganic Chemistry”***, 3rd Ed., Oxford University press, (1962).
- [2] J. Gao, Q. Li, H. Zhao, L. Li, C. Liu, Q. Gong and L. Qi, ***“One- Pot Synthesis of Uniform Cu_2O and CuS Hollow Spheres and Their Optical Limiting Properties”***, Chem. Mater. 20(19), 6263 (2008).
- [3] N. P. Huse, Deepak S. Upadhyea, Avinash S. Dive and Ramphal Sharma, ***“Study of Opto-Electronic Properties of Copper Sulphide Thin Film Grown by Chemical Bath Deposition Technique for Electronic Device Application”***, Renewable Energy, 6(2), 74 (2016).
- [4] Dominik Zimmer, Javier Ruiz-Fuertes, Lkhamsuren Bayarjargal and Eiken Haussühl, ***“Phase transition of tetragonal copper sulfide Cu_2S at low temperatures”***, Physical Review B, 96(5), (2017).
- [5] 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”***, Chemistry of Materials, 20, 505 (2018).
- [6] B.A.Ezekoye, P.O. Offer, V. A. Ezekoye and F. I. Ezma, ***“Chemical Bath Deposition Technique of Thin Films”***, International Journal of Scientific Research, 2(8), 452 (2013).

-
- [7] R. Vanzeei, ***“Practical Applications of Infrared Techniques”***, John Wiley and Sons, In., CH. 1, 2, (1972).
- [8] P. W. Kruse, ***“Uncooled IR Focal Plane Array”***, OPTO-Electronics Review, 7(4), 253 (1999).
- [9] K. J. Button, ***“Infrared and Millimeter Waves”***, Academic Press New York, London, (1980).
- [10] W. Budde, ***“Physical Detector of Optical Radiation”***, Optical Radiation Measurements, 4, Academic Press, (1983).
- [11] R. J. Keyes, ***“Optical and Infrared Detector”***, Springer-Verilog. 19, 43, (1980).
- [12] Kirik-Othmer, ***“Photodetectors”***, Encyclopedia of chemical Technology, 17, John wily and Sons, (1982).
- [13] M. S. Lundstrom and R. J. Sckuelke, ***“Modeling semiconductor heterojunctions in equilibrium”***,Solid State Electronics 25(8), 683 (1982).
- [14] G. Haacke, ***“New figure of merit for transparent conductors”***, Applied Physics, 47, 4086 (1976).
- [15] R.A.Ismail, ***“Improved characteristics of sprayed CdO films by rapid thermal Annealing”***, Mater Sci. Mater Electron, 20, 1219 (2009).
- [16] Chunxiong Bao, Zhaolai Chen, Yanjun Fang, Haotong Wei, Yehao Deng, Xun Xiao,Lingliang Li, and Jinsong Huan, ***“Low-Noise and Large-Linear-Dynamic-Range Photodetectors Based on Hybrid-Perovskite Thin-Single-Crystals”***, Advanced Materials, 29(39), (2017).

-
- [17] R.A. Ismail , W.K. Hamoudi, and K.K. Saleh, *“Effect of rapid thermal annealing on the characteristics of amorphous carbon/n-type crystalline silicon heterojunction solar cells”*, Materials Science in Semiconductor Processing, 21(2014) 194.
- [18] R.A.Ismail, R. S. Abdul Hamed, *“Decoration of copper oxide nanoplatelets with gold nanoparticles by laser ablation in methanol for photodetection Applications”*, Optical and Quantum Electronics, 50, 300 (2018).
- [19] R.A. Ismail, K. S. Khashan, R.O. Mahdi, *“Characterization of high Photosensitivity nanostructured 4H-SiC/p-Si heterostructure prepared by laser Ablation of silicon in ethanol”*, Materials Science in Semiconductor Processing, 68, 252 (2017).