نشریه علمی-تخصصی تبدیل انرژی (JEED)

J. Energy Conversion

Volume: 12, Issue:4, 2026: 53-65

دوره ۱۲، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۴، ص: ۵۳-۶۵

بررسی تأثیر pH بر روی خواص ساختاری و اپتوالکترونیکی نانوساختارهای دی‌سولفید آهن (FeS_2) سنتز شده به روش الکتروانباشت

مریم زبرجد[1]*

*۱- گروه فیزیک، واحددزفول، دانشگاه آزاد اسلامی، دزفول، ایران، zebarjad.m@iau.ac.ir and zebarjad.m@gmail.com

دریافت: ۱۴۰۴/۹/۲ ، بازنگری: ۱۴۰۴/۱۱/۱۰ ، پذیرش: ۱۴۰۴/۱۱/۳۰

چکیده

در این پژوهش لایه‌های نازک نانوساختارهای دی‌سولفید آهن (FeS_2) در pH های متفاوت به روش الکتروانباشت بر روی زیرلایه‌ی FTO ساخته شدند. تأثیر pH محلول‌ها به‌عنوان پارامتر اثرگذار بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک انباشت شده، مورد بررسی قرار گرفت. لایه‌های نازک تهیه‌شده توسط آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، طیف‌سنجی انرژی اشعه ایکس (EDX)، طیف‌سنجی رامان و نورتابناکی مورد مطالعه و مشخصه یابی قرار گرفتند. آنالیز XRD، پس از سولفوره کردن، فاز مکعبی دی‌سولفید آهن FeS_2 را نشان داد. خلوص فاز نمونه‌های ساخته‌شده توسط طیف‌سنجی رامان و حضور عناصر Fe و S توسط آنالیز EDX مورد تأیید قرار گرفت. تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که تغییر pH باعث تغییر در مورفولوژی، یکنواختی سطح و اندازه ذرات می‌شود. اندازه‌گیری‌های انجام‌گرفته توسط آنالیز موت شاتکی نشان داد که رسانندگی نمونه‌ها نوع p بوده و با کاهش pH چگالی حامل‌ها افزایش می‌یابد. بیش‌ترین چگالی حامل‌ها با این آنالیز $58/75\times10^{12}$ $/cm^3$ برای نمونه با کم‌ترین pH اندازه‌گیری شد. مقدار گاف نواری حاصل از آنالیز نورتابناکی برای این نانوساختارها، ۱/۶۲ الکترون‌ولت محاسبه گردید. این گاف انرژی، جذب مؤثر در ناحیه مرئی را تضمین کرده و زمینه‌ساز استفاده از این ساختارها در ادوات فتوولتائیک خواهد بود. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، این ماده پتانسیل استفاده در ساخت ادوات اپتوالکترونیکی پربازده را دارا می‌باشد.

واژگان کلیدی: نانوساختارهای دی‌سولفید آهن ، پیریت، الکتروانباشت، موت شاتکی، خواص اپتوالکترونیکی، ولتاژ فلت باند

* **عهده‌دار مکاتبات:** zebarjad.m@gmail.com

نحوه استناد به این مقاله مریم زبرجد. بررسی تأثیر pH بر روی خواص ساختاری و اپتوالکترونیکی نانوساختارهای دی‌سولفید آهن (FeS_2) سنتز شده به روش الکتروانباشت. **مهندسی مکانیک تبدیل انرژی. ۱۴۰۴; ۱۲ (۴) : ۶۵-۵۳.**

[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2026-11-06]

[DOI: 10.82377/jeed.2026.w.568]

۱-مقدمه

دی‌سولفید آهن (FeS_2) که با نام پیریت شناخته می‌شود، به‌دلیل فراوانی عناصر سازنده، هزینه‌ی پایین، پایداری شیمیایی مناسب و گاف نواری مطلوب، یکی از مواد نیمه‌رسانای امیدبخش برای کاربردهای فتوولتائیکی و الکترو-اپتوالکترونیکی به شمار می‌رود. این ماده دارای ضریب جذب نوری بسیار بالا در ناحیه مرئی و نزدیک مادون قرمز است و از نظر تئوری می‌تواند بازده بالایی در سلول‌های خورشیدی و آشکارسازهای نوری ارائه دهد. با این‌حال، عملکرد عملی FeS_2 در بسیاری از کاربردها هم‌چنان با محدودیت‌هایی مواجه است که عمدتاً به وجود نقص‌های ساختاری، فازهای ثانویه و کیفیت پایین بلوری نسبت داده می‌شود[۵-۱]. FeS_2 دارای دو پلی‌مورف اصلی شامل پیریت با ساختار مکعبی و مارکاسیت با ساختار ارتورومبیک است که تشکیل هر یک از این فازها به‌شدت به شرایط سنتز وابسته است. گزارش‌ها نشان می‌دهند که پارامترهایی نظیر دما، نسبت آهن به گوگرد و محیط شیمیایی سنتز می‌توانند منجر به تغییر فاز، تغییر اندازه کریستالیت و ایجاد نقص‌های بلوری شوند. این نقص‌ها معمولاً به‌صورت ترازهای انرژی میانی در گاف نواری ظاهر شده و موجب کاهش تحرک حامل‌ها و تغییر خواص اپتیکی و الکتریکی ماده می‌گردند. این ماده بسته به شرایط سنتز و نوع آلایش می‌تواند نیم‌رسانای نوع n و یا p باشد[۶].

در سال‌های اخیر، مطالعات متعددی به بررسی تأثیر شرایط سنتز بر خواص ساختاری و اپتیکی FeS_2 پرداخته‌اند که بخش عمده‌ای از آن‌ها بر روش‌های محلولی نظیر سولوترمال و هیدروترمال متمرکز بوده است[۳، ۴، ۱۱-۶]. این مطالعات نشان داده‌اند که شرایط شیمیایی محیط واکنش نقش تعیین‌کننده‌ای در تشکیل فاز پیریت خالص یا حضور فازهای ثانویه دارد و این موضوع مستقیماً بر گاف انرژی، جذب نوری و کیفیت بلوری ماده اثر می‌گذارد[۶]. در این میان، الکتروانباشت به‌دلیل سادگی فرآیند، هزینه کم، قابلیت مقیاس‌پذیری و امکان کنترل دقیق پارامترهای رشد، یکی از روش‌های مناسب برای تهیه لایه‌های نازک یکنواخت FeS_2 محسوب می‌شود [۹]. در این روش، پارامترهایی نظیر پتانسیل اعمالی، زمان انباشت، ترکیب حمام و به‌ویژه pH می‌توانند به‌طور مستقیم بر ترکیب شیمیایی، ساختار بلوری و مورفولوژی سطح فیلم‌های رشدیافته اثر بگذارند[۱۰].

به‌طور مثال پرابوکانتان[۱] و همکارانش[۱۲] با استفاده از تکنیک الکتروانباشت لایه‌های نازک FeS_2 خالص و آلائیده شده با Co^{2+} را در دمای ۷۰°C بر روی زیر لایه ITO لایه نشانی کردند. آنالیز XRD نشان داد که با آلائیدن Co^{2+} از شدت پیک‌ها کاسته شده، ولی ساختار مکعبی پیریت بدون تغییر می ماند که نشان می‌دهد جانشینی کبالت در غلظت کم ساختار کریستالی را تغییر نمی‌دهد. میانگین اندازه بلورک‌ها در محدوده 20 تا 80 نانومتر اندازه‌گیری شد. توسط گومز[۲][۱۳]، دونگ[۳] و همکارانشان[۱۴]، هم‌چنین لایه‌های FeS_2 با سولفوره کردن لایه‌های FeS تهیه شده به روش مشابه الکتروانباشت سنتز شده و اثر دمای بازپخت بررسی شد. آن‌ها دریافتند که هنگامی که دمای بازپخت کم‌تر از ۴۰۰°C باشد، فازهای کریستالی ناشی از سولفوره کردن، شامل هر دو فاز پیریت FeS_2 و مارکاسیت FeS_2 می‌باشد و هنگامی‌که دمای بازپخت بالاتر از ۵۰۰°C باشد، لایه‌های تک فاز پیریت FeS_2 تشکیل می‌گردد. در پژوهشی دیگر کاوایی[۴] و همکارانش[۱۵] توانستند با استفاده از روش الکتروانباشت در ابتدا فیلم های Fe–S–O را از منابع $FeSO_4$ و $Na_2S_2O_3$ بر روی زیر لایه ITO لایه‌نشانی کنند. نتایج حاصل از طیف پراش اشعه ایکس و طیف‌سنجی رامان نشان داد که لایه حاصله آمورف بوده که پس از سولفوره کردن توسط پودر گوگرد در دمای ۴۰۰°C میزان اکسیژن به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافت و نسبت اتمی این عناصر به (Fe:S:O=1:2.4:0.1) تغییر یافته و فاز پیریت تشکیل گردید.

با وجود پیشرفت‌های اخیر، بررسی‌های انجام‌شده نشان می‌دهد که مطالعات سیستماتیک در مورد اثر pH حمام الکتروانباشت بر خواص ساختاری و الکترو-اپتیکی لایه‌های نازک FeS_2 هم‌چنان محدود است[۹،۱۰]. به‌ویژه، ارتباط میان pH، تشکیل نقص‌های بلوری، تغییر گاف انرژی نواری و رفتار جذب نوری هنوز به‌طور جامع مورد بررسی قرار نگرفته است، در حالی‌که درک

[۱] Prabukanthan
[۲] Gomes
[۳] Dong
[۴] Kawai

[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2026-11-06]
[DOI: 10.82377/jeed.2026.w.568]

این ارتباط برای بهینه‌سازی عملکرد FeS_2 در کاربردهای الکترو-اپتوالکترونیکی ضروری است. بر این اساس، در این پژوهش لایه‌های نازک FeS_2 با استفاده از روش الکتروانباشت در محیط‌هایی با pH متفاوت تهیه شده‌اند و سپس فرآیند سولفوره‌سازی به‌منظور بهبود کریستالینگی و تثبیت فاز پیریت انجام شده است. اثر pH حمام الکتروانباشت بر ساختار بلوری، مورفولوژی سطح، خواص اپتیکی و ویژگی‌های الکتریکی نمونه‌ها بررسی شده است. هدف این مطالعه، ارائه درک دقیق‌تری از نقش pH در کنترل خواص FeS_2 و فراهم‌سازی مسیر بهینه‌سازی این ماده برای کاربردهای الکترو-اپتوالکترونیکی است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- کارهای آزمایشگاهی

انباشت فیلم‌های دی‌سولفید آهن (FeS_2) در یک سلول سه الکترودی شامل FTO (الکترود کاری یا زیرلایه)، ورقه پلاتینی (الکترود ثانویه) و الکترود اشباع کالومل (الکترود مرجع) انجام گرفت. جهت بررسی تاثیر pH بر روی خواص فیزیکی لایه‌های انباشت شده، سه محلول به‌طور جداگانه، تحت شرایط یکسان تهیه گردید. به این‌صورت که در ۱۰۰ mLit آب دو بار یونیزه شده، ۱/۳۵ g (۵۰mM) کلرید آهن (III) شش آبه ($FeCl_3.6H_2O$) و ۲/۴۸ g (۱۰۰Mm) تیوسولفات سدیم پنج آبه ($Na_2S_2O_3.5H_2O$) حل شد. pH محلول اولیه مقدار۴ اندازه‌گیری شد. با افزودن چند قطره اسید سولفوریک (H_2SO_4) و محلول هیدروکسید سدیم (NaOH) به‌طور جداگانه در محلول‌های تهیه شده، pH دو محلول دیگر بر روی مقدار ۳ و ۵ تنظیم گردید.

قبل از انباشت جهت جلوگیری از اتصال کوتاه شدن الکترودها، از یک سمت در حدود 4mm از زیر لایه‌ها توسط پودر روی (Zn) و اسید هیدروکلریک اچ گردید. سپس جهت حذف هر نوع آلودگی احتمالی، زیرلایه‌های FTO در طی چهار مرحله با استفاده از محلول آب و صابون، محلول رقیق شده‌ی اسید هیدروکلریک با اتانول، استون و اتانول هر کدام به مدت ۶ دقیقه در حمام آلتراسونیک تمیز شدند. پس از انجام هر مرحله زیرلایه‌ها با آب دو بار یونیزه شده به مدت ۶ دقیقه در حمام آلتراسونیک شسته شدند. سپس زیرلایه‌ها توسط جریان گاز نیتروژن خشک و در کوره‌ی جعبه‌ای به مدت نیم ساعت در دمای 400^0C قرار گرفتند. با استفاده از دستگاه پتانسیواستات مدل Autolab (Potentiostat, Autolab, A3ut71167, Netherlands) با برقراری ولتاژ ۱/۶۵V- بین الکترود مرجع و الکترود کاری، لایه نشانی‌ها در دمای محیط به‌مدت ۱۵ دقیقه انجام گرفت. پس از اتمام فرآیند لایه نشانی نمونه‌ها به آرامی توسط اتانول شسته و سپس در محیط آزاد خشک شدند.

سپس به‌منظور تشکیل فاز خالص دی‌سولفید آهن، لایه‌های نازک در یک کوره تیوبی افقی تحت خلاء توسط پودر گوگرد سولفوره شدند. برای این منظور این لایه‌ها درون یک لوله کوارتزی درون کوره افقی قرار داده شدند و به مدت یک ساعت با پودر گوگرد در دمای 250^0C و تحت فشار Torr ۱۰ سولفوره و مورد مشخصه‌یابی قرار گرفتند. نمونه‌های با مقادیر پی اچ ۳، ۴ و ۵ به‌ترتیب P(3)، P(4) و P(5) نام‌گذاری شدند.

۲-۲- مشخصه‌یابی

خلوص فاز و ساختار بلوری لایه‌های انباشت شده از طریق دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD, $Cu_{k\alpha}$=1.5405Å ,PHILIPS, PW1730, Netherlands) انجام گرفت. مورفولوژی سطحی لایه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, MIRA-3D, TESCAN, Czech Republic) و آنالیز عنصری از طریق آشکارساز تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX) متصل به میکروسکوپ الکترونی روبشی صورت گرفت. مطالعات اپتیکی (رامان و نورتابناکی) توسط Double UniRAm spectrometer ساخت کشور کره جنوبی انجام گرفت. طیف رامان توسط لیزر حالت جامد با طول موج برانگیختگی

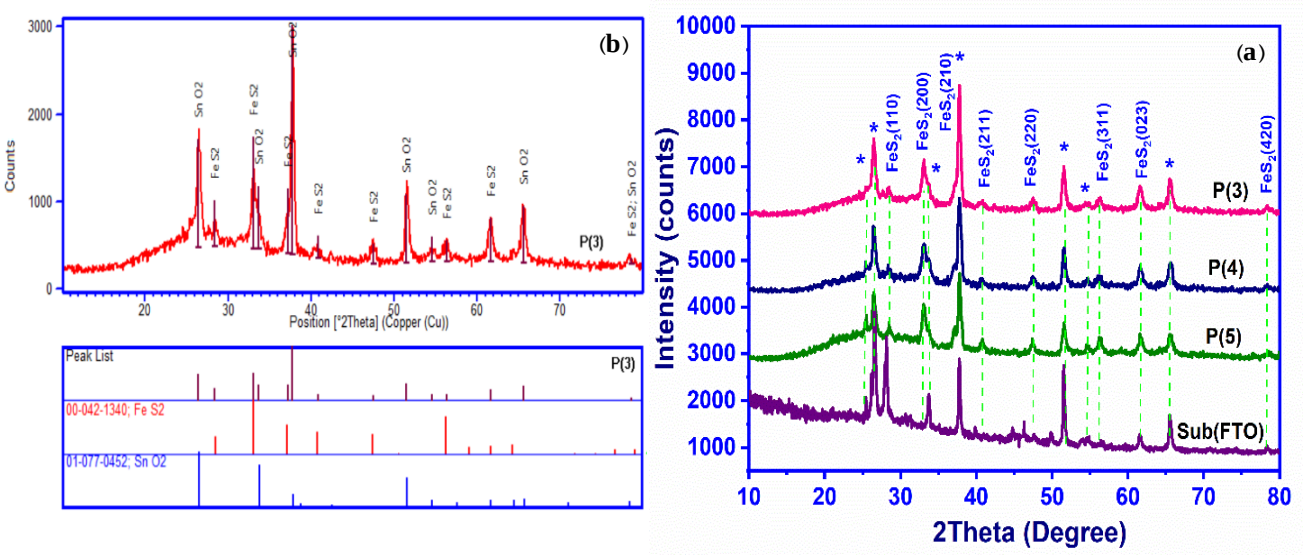
[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2026-11-06]

[DOI: 10.82377/jeed.2026.w.568]

۷۸۵ nm و توان ۱۶۰mW انجام گرفت. آنالیز PL نیز توسط لیزر گازی He-Cd (۲۰۰mW،۳۲۵nm) در محدوده ۹۰۰- nm ۲۰۰ انجام شد. داده‌های ظرفیت-ولتاژ برای رسم گراف‌های موت شاتکی با استفاده از LCR meter (LCR-8000G Series-Gwinstek) ضبط گردید.

۳- نتایج و بحث

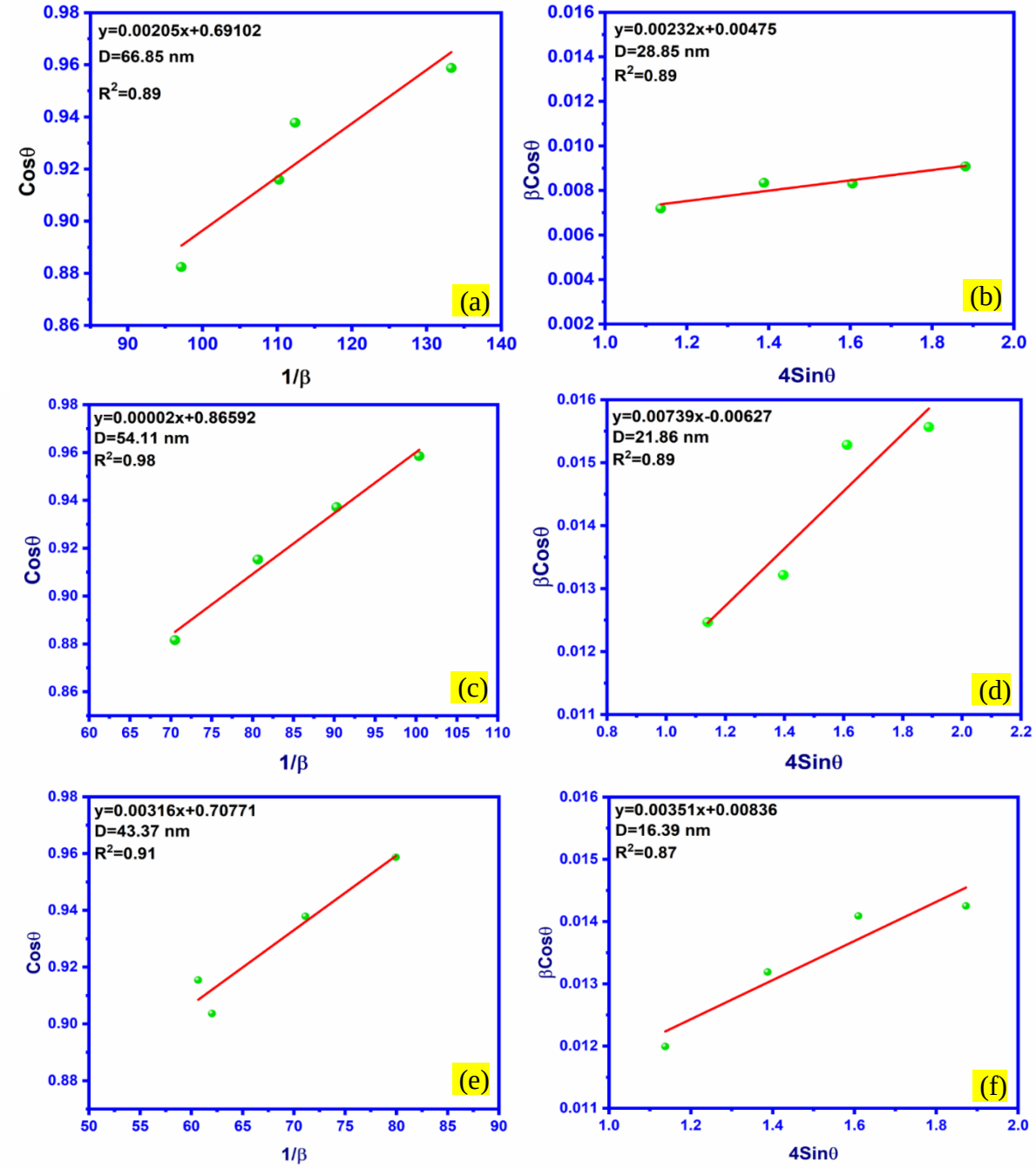
شکل (۱) قسمت (a) الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌های دی‌سولفید آهن را در pH های مختلف نشان می‌دهد. پس از تعیین فاز توسط نرم افزار اکسپرت (شکل ۱ قسمت (b)) مشخص گردید که موقعیت پیک‌های پراش در تمام نمونه‌ها، منطبق با موقعیت پیک‌های دی‌سولفید آهن پلی کریستال ((JCPDS card No:(00-042-1340)) با ساختار مکعبی می‌باشند. هیچ‌گونه فاز ناخالصی از ترکیبات سولفیدی، ترکیبات قلع و اکسیدآهن در این شکل مشاهده نمی‌شود که نشان‌دهنده خلوص فاز فیلم‌های دی‌سولفید آهن می‌باشد. پیک‌هایی که با علامت ستاره مشخص گردیده‌اند مربوط به زیرلایه FTO(SnO_2) با شماره کارت استاندارد (452-77-1) می‌باشند. نتایج حاصله نشان داد که کاهش pH شدت پیک‌های پراش و فاصله بین صفحات بلوری را کاهش و پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) را کاهش داده است. کاهش pH الکترولیت (از ۵ به ۳) با افزایش غلظت یون‌های H^+، موجب افزایش شدت پیک‌های XRD می‌شود که ناشی از بهبود بلورینگی و رشد بلورک‌ها در محیط اسیدی است. محیط اسیدی، فازها و لایه‌های سطحی آمورف و ناخالصی‌های اکسیدی را حل کرده و تحرک یونی را افزایش می‌دهد که منجر به کاهش نقص‌های شبکه و افزایش اندازه بلورک‌ها می‌گردد. از سوی دیگر، کاهش فاصله بین صفحات بلوری با کاهش pH، ناشی از انقباض شبکه بلوری در اثرکاهش نقص‌های شبکه و افزایش نظم ساختاری است.



شکل(۱): a) الگوی پراش اشعه X نمونه‌های دی‌سولفید آهن در pH های متفاوت b) فازیابی نمونه‌ی P(3)

[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2026-11-06]

[DOI: 10.82377/jeed.2026.w.568]



شکل (۲): نمودارهای شرر و ویلیامسون هال به‌منظور تخمین اندازه بلورک و کرنش شبکه کریستالی نمونه‌های با pHهای متفاوت به‌ترتیب p(5)(e,f), p(4)(c,d), p(3)(a,b)

به‌منظور بررسی تغییرات اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه کریستالی در نمونه‌ها از دو روش ترسیمی متفاوت شرر و ویلیامسون هال (W-H) استفاده گردید. برای این منظور می‌توان از دو معادله زیر استفاده کرد.

$$D = \frac{0.89\,\lambda}{\beta\, COS\Theta} \qquad (۱)$$

$$\beta\, Cos\theta = \left(\frac{0.89\lambda}{D}\right) + 4\varepsilon Sin\theta \qquad (۲)$$

[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2026-11-06]
[DOI: 10.82377/jeed.2026.w.568]

معادله (۱) معادله شرر می‌باشد که در آن D اندازه بلورک، λ طول موج اشعه X ناشی از تابش $Cu_{K\alpha}$ (1·54Å)، β پهنای پیک در نصف شدت ماکزیمم و θ زاویه براگ است. با توجه به این رابطه با رسم نمودار $Cos\theta$ بر حسب $(1/\beta)$ و محاسبه شیب منحنی می‌توان از رابطه $D = \frac{0.89\,\lambda}{\text{شیب منحنی}}$ اندازه بلورک را به‌دست آورد. در معادله (۲) که معادله ویلیامسون هال می‌باشد ε مقدار کرنش کریستالی است. در این روش که نمودار $\beta\,Cos\theta$ بر حسب $4Sin\theta$ رسم می شود اندازه کریستالیت و کرنش شبکه را می‌توان به‌ترتیب با استفاده از شیب منحنی و عرض از مبدأ به‌دست آورد. محاسبات و نمودارها در روش‌های مختلف در جدول (۱) و شکل (۲) نشان داده شده اند. در هر دو روش شرر و ویلیامسون هال از صفحات بلوری (۲۰۰، ۲۱۱، ۲۲۰ و۳۱۱) استفاده شده است. با توجه به داده‌های به‌دست آمده مشاهده می‌شود که با کاهش pH اندازه بلورک افزایش و کرنش کریستالی کاهش می‌یابد. بنابراین کاهش pH باعث بهبود کیفیت کریستالی می‌گردد.

جدول (۱) : مقادیر اندازه بلورک و کرنش شبکه بلوری نمونه‌ها در pH های متفاوت

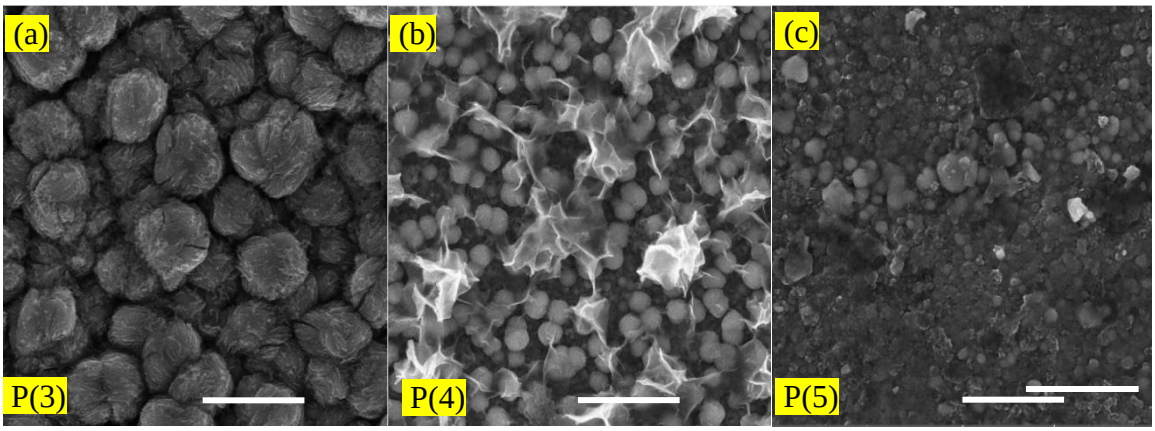
پارامترهای بلوری/ نام نمونه	اندازه بلورک (nm)		(کرنش(بدون بعد)×۱۰$^{-۳}$)
	نمودار شرر	W-H	W-H
P(3)	۶۶/۸۵	۲۸/۸۵	۴/۷۵
P(4)	۵۴/۱۱	۲۱/۸۶	۶/۲۷
P(5)	۴۳/۳۷	۱۶/۳۹	۸/۳۶

شکل (3a-c) تصاویر FESEM نمونه‌ها را (دید از بالا) نشان می‌دهد. تصاویر FESEM نشان‌دهنده تفاوت قابل‌توجه در مورفولوژی و ریزساختار نمونه‌ها هستند. در تصویر (a) که مربوط به نمونه P(3) است، ذرات دارای اندازه بزرگ‌تر و ساختاری متراکم‌تر بوده و سطوح آن‌ها با بافت لایه‌لایه و مرزهای مشخص قابل مشاهده است. این مورفولوژی نشان‌دهنده رشد بیش‌تر ذرات و افزایش انسجام ساختاری نمونه می‌باشد. در تصویر (b) که مربوط به نمونه P(4) است، ذرات نانومتری با شکل تقریباً کروی و توزیع نسبتاً یکنواخت مشاهده می‌شوند که تمایل به تجمع داشته و در برخی نواحی ساختارهای نامنظم سطحی دیده می‌شود. این ویژگی‌ها بیان‌گر افزایش زبری سطح و سطح ویژه نمونه است. تصویر (c) که مربوط به نمونه P(5) است، ساختاری ناهمگن با توزیع گسترده اندازه ذرات را نشان می‌دهد که شامل ذرات ریز و درشت به‌طور همزمان است. وجود تخلخل بیش‌تر و کاهش یکنواختی مورفولوژیکی در این نمونه مشهود است. در مجموع، مقایسه تصاویر FESEM نشان می‌دهد که تغییر در شرایط سنتز منجر به تغییر در اندازه ذرات، میزان تجمع و یکنواختی سطح شده است که می‌تواند تأثیر مستقیمی بر خواص فیزیکی و عملکرد نهایی ماده داشته باشد.

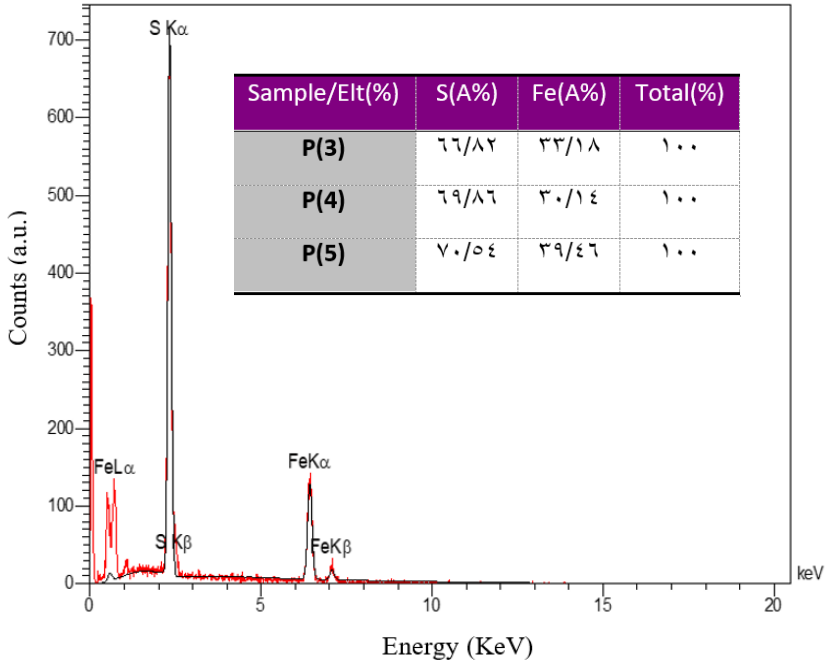
طیف EDX (شکل۴) لایه ها، حضور Fe و S را در تمام نمونه‌ها تایید می‌کند. هیچ‌گونه عنصر ناخالصی دیگر در این طیف‌ها مشاهده نمی‌شود، که نشان‌دهنده خلوص فاز لایه‌های انباشت شده می‌باشد. با توجه به مقادیر جدول، نسبت درصد اتمی S:Fe برای نمونه‌های P(3)، P(4) و P(5) به‌ترتیب ۲/۰۱، ۲/۳۲ و ۲/۳۹ می‌باشد. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهدکه با کاهش pH نسبت درصد اتمی گوگرد به آهن کاهش می‌یابد. این کاهش نشان‌دهنده نزدیک شدن ترکیب نمونه به نسبت استوکیومتری ایده‌آل برای فاز FeS_2 (یعنی نسبت ۲) در شرایط اسیدی‌تر pH(3) می‌باشد.

[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2026-11-06]

[DOI: 10.82377/jeed.2026.w.568]



شکل (۳): (a-c) تصاویر FESEM نمونه‌های P(3)، P(4)، P(5)



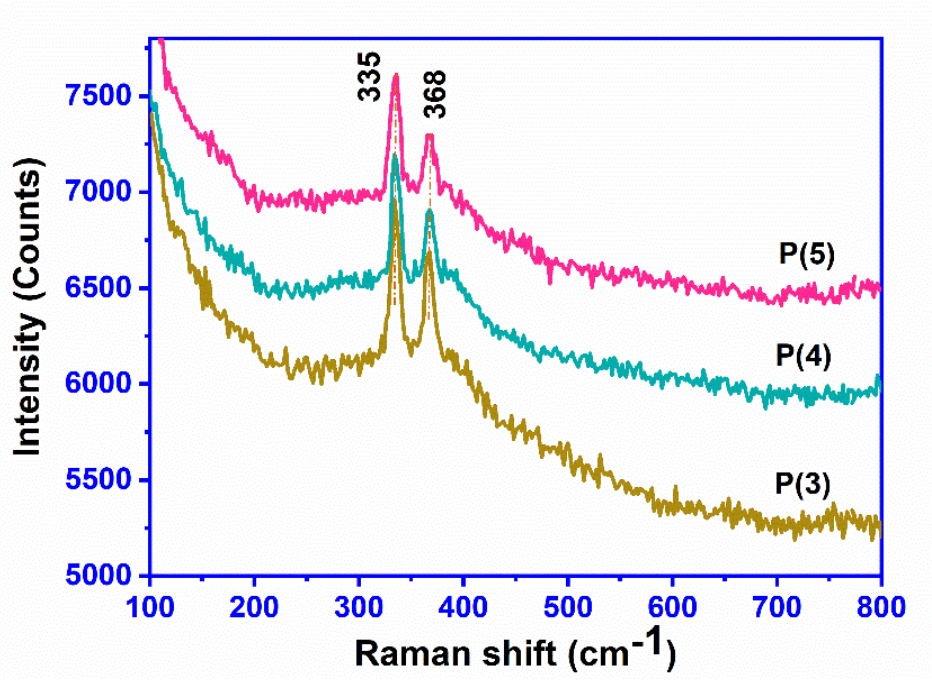
Sample/Elt(%)	S(A%)	Fe(A%)	Total(%)
P(3)	٦٦/٨٢	٣٣/١٨	١٠٠
P(4)	٦٩/٨٦	٣٠/١٤	١٠٠
P(5)	٧٠/٥٤	٣٩/٤٦	١٠٠

شکل (۴): نتایج EDX نمونه‌های P(3)، P(4) و P(5)

شکل (۵) طیف‌های رامان فیلم‌های پیریت تهیه‌شده در مقادیر مختلف pH را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، موقعیت دو باند اصلی رامان با مدهای ارتعاشی مشخصه دی‌سولفید آهن (FeS_2) تطابق کامل دارد. پیک واقع در عدد موجی cm^{-1} ۳۳۵ به مد ارتعاشی خمشی فعال Eg که مربوط به حرکت لیبراسیون واحدهای S_2 است، نسبت داده می‌شود. هم‌چنین، پیک مشاهده‌شده در cm^{-1} ۳۶۸ ناشی از مد کششی هم‌فاز پیوند S–S با تقارن Ag در ساختار دی‌سولفید آهن می‌باشد. موقعیت این پیک‌ها با مقادیر گزارش‌شده در مطالعات پیشین مطابقت دارند[۱۶] [۱۷] [۱۸]. افزون بر این، هیچ‌گونه پیک رامان منتسب به فاز مارکاسیت (۳۲۳ و ۳۸۶ cm^{-1})، ترویلیت (FeS) در بازه ۲۸۰–۲۱۰ cm^{-1}، اکسیدهای آهن یا سایر فازهای سولفیدی مشاهده نشد که این موضوع بیانگر خلوص فازی بالای فیلم‌های پیریت سنتزشده است. علاوه بر این بررسی اثر pH سنتز بر روی طیف‌های رامان نشان می‌دهد که با کاهش pH (گذار از ۵ به ۳)، شدت قله‌های Ag و Eg افزایش می‌یابد. این افزایش شدت نشان‌دهنده ارتقای بلورینگی و کاهش نقص‌های شبکه در نمونه سنتز شده در محیط اسیدی‌تر pH(3) است. این یافته‌ها با نتایج XRD همخوانی کامل دارد.

[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2026-11-06]

[DOI: 10.82377/jeed.2026.w.568]



شکل (۵): طیف رامان نمونه‌های نمونه‌های P(3)، P(4) و P(5)

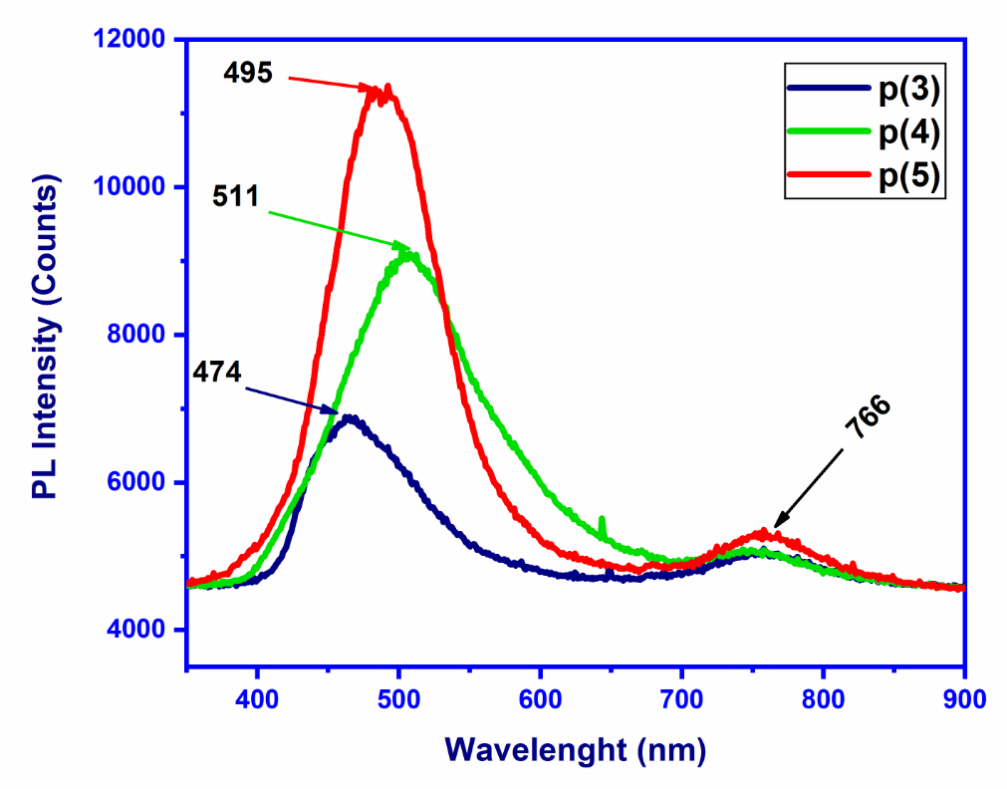
شکل (۶) طیف نورتابناکی (PL) نمونه‌های FeS_2 را به‌منظور بررسی خواص اپتیکی نشان می‌دهد. باندهای نشری مشاهده‌شده در ناحیه طول موج کوتاه (۴۰۰–۵۷۰ nm) به ترازهای مرتبط با عیوب بلوری در نانوساختارهای پیریت نسبت داده می‌شوند. مطابق نتایج به‌دست‌آمده، با کاهش pH، شدت این باندها کاهش یافته و هم‌زمان جابه‌جایی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر (جابه‌جایی آبی) مشاهده می‌شود. این تغییرات می‌تواند ناشی از اصلاح ساختار بلوری، تغییر اندازه دانه‌ها و تفاوت‌های مورفولوژیکی باشد. کاهش شدت این باندها نشان‌دهنده کاهش مراکز نقص ساختاری در نمونه‌ها است. در پیریت، این نقص‌ها نقش مراکز بازترکیب تابشی را ایفا می‌کنند؛ بنابراین حذف آن‌ها منجر به تضعیف فرآیندهای بازترکیب تابشی و کاهش شدت PL می‌گردد.

علاوه بر این، تمامی نمونه‌ها یک باند نشری در حدود ۷۶۶ nm از خود نشان می‌دهند که با توجه به مقادیر گزارش‌شده برای گاف نواری پیریت، به نشر لبه باند (NBE) نسبت داده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که کاهش pH موجب کاهش شدت این باند نشری می‌گردد، که بیانگر کاهش نرخ بازترکیب حامل‌ها و در نتیجه افزایش چگالی حامل‌ها در نمونه‌ها است. در میان نمونه‌ها، بیشترین کاهش شدت مربوط به نمونه P(3) بوده که نشان‌دهنده حداقل بازترکیب حامل‌ها در این ترکیب است. بر اساس آنالیز طیف PL، انرژی گاف نواری نمونه‌ها در حدود ۱/۶۲ eV برآورد شد که با مقادیر گزارش‌شده برای نانوساختارهای پیریت در مطالعات پیشین هم‌خوانی دارد. به‌عنوان نمونه، خان[۱] و همکاران انرژی گاف نواری نانوکریستال‌های پیریت و نمونه بالک را به‌ترتیب ۱/۷۱eV و ۱/۵۱eV گزارش کرده‌اند و افزایش گاف نواری را به کاهش اندازه نانوساختارها نسبت داده‌اند[۱۹].

[۱] Khan

[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2026-11-06]

[DOI: 10.82377/jeed.2026.w.568]



شکل (۶): طیف نور تابناکی نمونه‌های نمونه‌های P(3) ، P(4) و P(5)

در ادامه خواص الکتریکی نمونه‌ها با پیکربندی‌های (FTO/FeS_2/Au) توسط آنالیز موت شاتکی مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز موت–شاتکی (رابطه ۳) یکی از روش‌های متداول برای تعیین پارامترهای الکتریکی نیم رساناها از جمله نوع رسانندگی، غلظت حامل‌های دهنده یا پذیرنده و پتانسیل فلت‌باند (V_{FB}) می‌باشد. با استفاده از معادله زیر و با رسم منحنی $\frac{1}{C_{sc}^2}$ بر حسب ولتاژ اعمالی، این پارامترها قابل استخراج هستند.

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left(\frac{2}{e\varepsilon_r\varepsilon_0 N}\right)\left[V - V_{FB} - \frac{KT}{e}\right] \qquad (۳)$$

که در این رابطه C_{sc} ظرفیت فضای بار در واحد سطح مؤثر، e بار الکتریکی الکترون، N غلظت حامل‌های دهنده و یا پذیرنده، V_{FB} پتانسیل فلت باند، $\varepsilon_r = 10.9$ ثابت دی الکتریک نسبی پیریت [۲۰]، ε_0 ثابت گذردهی خلأ، T دمای مطلق و K ثابت بولتزمن می‌باشد.

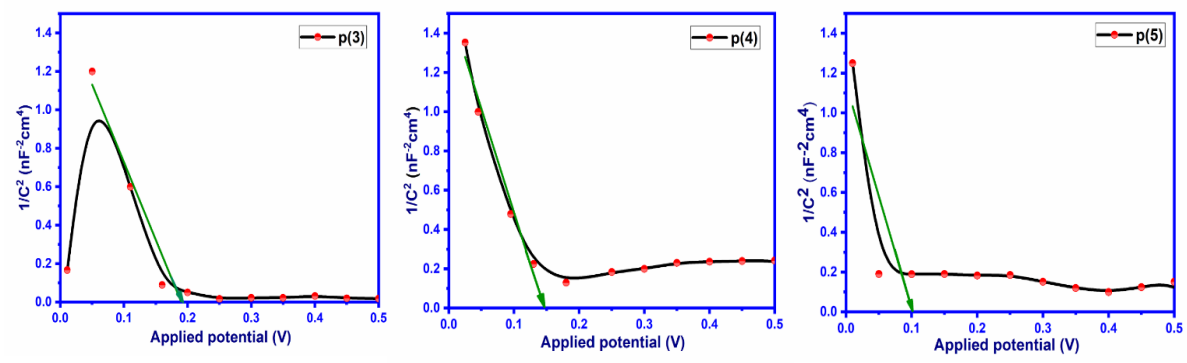
شکل (۷) نمودارهای موت–شاتکی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. شیب منفی خطوط حاصل از برازش خطی منحنی‌ها بیانگر رفتار نیم رسانای نوع p نانوساختارهای FeS_2 می‌باشد. مقدار پتانسیل فلت‌باند از محل تقاطع برون‌یابی خطی منحنی موت–شاتکی با محور ولتاژ استخراج شد. علاوه بر این با قرار دادن شیب خط مماس بر منحنی‌ها در رابطه $N_{A.D} = \frac{2}{(\varepsilon_0 \times \varepsilon_r \times e) \times slope}$ می‌توان غلظت حامل‌های دهنده (N_D) و یا پذیرنده (N_A) را محاسبه کرد[۲۱].

[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2026-11-06]

[DOI: 10.82377/jeed.2026.w.568]

مقادیر به‌دست‌آمده از آنالیز موت–شاتکی در جدول (۲) خلاصه شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که با کاهش pH محلول، چگالی حامل‌ها و پتانسیل فلت‌باند نمونه‌ها افزایش می‌یابد. بیش‌ترین مقادیر V_{FB} و غلظت حامل‌ها مربوط به نمونه P(3) است که نشان‌دهنده بهبود جداسازی بار در این نمونه می‌باشد. هم‌چنین رسانندگی تمام نمونه‌ها از نوع p می‌باشد.

مون[۱] و همکارانش فیلم‌های نازک پیریت اصلاح شده با Na (Na-Mediated) را سنتز کرده و با آنالیز موت شاتکی غلظت حامل‌های دهنده‌ی ناشی از نقص گوگرد را 10^{18}~ محاسبه کردند[۲۲]. به‌وسیله‌ی همین روش غلظت حامل‌های دهنده 10^{18}~ توسط اقبال نیا[۲] و همکارانش گزارش شد[۲۲]. بوکر[۳] و همکارانش برای کریستال‌های پیریت سنتز شده‌ی نوع n مقدار 2×10^{16} cm^{-3} را به‌دست آوردند[۲۳]. فرر[۴] و همکارانش نیز با استفاده از روش هال مقادیر غلظت حامل‌ها را برای فیلم‌های پیریت نوع p در محدوده‌ی 2×10^{18} تا $10^{22}cm^{-3}$ و برای فیلم‌های نوع n در محدوده‌ی 6×10^{17} تا $10^{21}cm^{-3}$ اندازه‌گیری کردند[۲۴].



شکل (۷): منحنی‌های موت شاتکی نوری نمونه‌های P(3)، P(4) و P(5)

جدول (۲): پارامترهای فیزیکی به‌دست آمده از نمودار موت – شاتکی در نمونه‌های P(3)، P(4) و P(5)

نمونه ها/پارامترها	P(3)	P(4)	P(5)
نوع حامل‌ها	p	p	p
ولتاژ فلت باند (ولت): V_{FB}	۰/۱۹	۰/۱۵	۰/۱۰
غلظت حامل‌های پذیرنده ($10^{12}/cm^3$): N_A	۵۸/۷۵	۲۴/۳۹	۵/۸۲

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوساختارهای پیریت در مقادیر مختلف pH و در محیط آبی، با استفاده از پیش‌ماده‌های ارزان‌قیمت و غیرسمی، به روش الکتروانباشت لایه‌نشانی شدند. نتایج حاصل از آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی رامان تشکیل فاز

[۱] Moon
[۲] Eghbalnia
[۳] Bueker
[۴] Ferrer

[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2026-11-06]
[DOI: 10.82377/jeed.2026.w.568]

مکعبی پیریت را تأیید کرد. محاسبات انجام‌شده با بهره‌گیری از روش‌های مختلف نشان داد که با کاهش pH محلول، اندازه بلورک‌ها افزایش یافته و کیفیت بلوری نمونه‌ها بهبود می‌یابد. تصاویر FESEM نشان داد که مورفولوژی و ریزساختار فیلم‌ها به‌طور محسوسی به شرایط سنتز وابسته است؛ به‌طوری‌که در برخی نمونه‌ها مورفولوژی ناهمگن با توزیع گسترده اندازه ذرات و تخلخل درحالی‌که در نمونه‌های دیگر رشد ذرات بزرگ‌تر، ساختار متراکم‌تر با بافت لایه‌لایه و مرزهای دانه‌ای مشخص دیده می‌شود. نتایج مشخصه‌یابی الکتریکی نشان داد که لایه‌های نانوساختار پیریت رفتار نیمه‌رسانای نوع p از خود نشان داده و حفره‌ها به‌عنوان حامل‌های اکثریت نقش ایفا می‌کنند. با توجه به آنالیز نورتابناکی گاف نواری به اندازه ۱/۶۲ الکترون ولت اندازه‌گیری شد. نتایج نشان می‌دهد که کاهش pH موجب کاهش شدت باند نشری می‌گردد، که بیان‌گر کاهش نرخ بازترکیب حامل‌ها و در نتیجه افزایش چگالی حامل‌ها در نمونه‌ها است. در مجموع، نتایج به‌دست‌آمده پتانسیل بالای استفاده از نانوساختارهای دی‌سولفید آهن و روش ساخت ارائه‌شده را به‌عنوان یک رویکرد کم‌هزینه و دوستدار محیط زیست برای توسعه کاربردهای اپتوالکترونیکی نشان می‌دهد.

مراجع :

[1]. Denize, C., et al., Enhancing the cathodic performance of FeS_2 in lithium-ion batteries via sulfurization treatment. Scientific Reports, 15(1) (2025): 31653.

[2]. Cedeño Morales, E., et al., Tunable Bandgap in Cobalt-Doped FeS_2 Thin Films for Enhanced Solar Cell Performance. Materials, 18(9) (2025): 4546.

[3]. Chakraborty, R.N., et al., Negative ion implantation enabled controlled oxygen doping in iron pyrite thin films. Small Methods, (2026): 01185.

[4]. Hakami, J., Enhanced thermoelectric performance of Co-doped FeS_2 thin films synthesized by thermal evaporation. International Communications in Heat and Mass Transfer, 170 (2026): 110013.

[5]. Lee, J. and J. Yang, Advances in the synthesis and functionalization of two-dimensional iron sulfides for energy applications: J. Lee, J. Yang. MRS Energy & Sustainability, 12(1) (2025): 62-80.

[6]. Budiman, S., N. Nawaukkaratharnant, and N. Insin. Influence of Surfactant on the Properties of Pyrite Synthesized via Hydrothermal Method for Photocatalytic Degradation Applications. in International Conference on Materials and Manufacturing Technologies. 2025. Springer.

[7]. Zaka, A., S. Alhassan, and A. Nayfeh, Understanding the phase changes and optical properties in the solvothermal synthesis of iron pyrite. Scientific Reports, 15(1) (2025): 18763.

[8]. Botchway, E.A., et al., Growth of a pure and single phase iron sulfide (pyrite) thin film by electrochemical deposition for photovoltaic applications. Open J. Appl. Sci, 9(09) 2019: 725-735

[9]. Zaka, A., S.M. Alhassan, and A. Nayfeh, Iron pyrite in photovoltaics: A review on recent trends and challenges. ACS Applied Electronic Materials,4(9) (2022): 4173-4211.

[10]. Bhandari, K.P., et al., Analysis and characterization of iron pyrite nanocrystals and nanocrystalline thin films derived from bromide anion synthesis. Journal of Materials Chemistry A, 3(13) (2025): 6853-6861.

[11]. Paal, M., et al., The effect of deposition time and sulfurization temperature on the optical and structural properties of iron sulfide thin films deposited from acidic chemical baths. Science Journal of University of Zakho, 8(3) (2020): 97-104.

[12]. Prabukanthan, P., S. Thamaraiselvi, and G. Harichandran, Single step electrochemical deposition of p-type undoped and Co^{2+} doped FeS_2 thin films and performance in heterojunction solid solar cells. Journal of The Electrochemical Society, 164(9) (2017): 581-589.

[13]. Gomes, A., et al., Formation of n-type pyrite films from electrodeposited iron sulphides: effect of annealing temperature. Materials research bulletin, 38(7) (2003): 1123-1133.

[14]. Dong, Y., et al., Formation of pyrite (FeS_2) thin nano-films by thermal-sulfurating electrodeposition films at different temperature. Materials Letters, 59(20-19) (2005): 2398-2402.

[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2026-11-06]

[DOI: 10.82377/jeed.2026.w.568]

[15]. Kawai ,S., T. Kajima, and M. Ichimura, Comparison of amorphous Fe–S–O and crystalline FeS_2 pyrite for photovoltaic application. Materials Research Express, 3(2) (2016): 25901.
[16]. Trinh, T.K., et al., Effect of sulfur annealing on the morphological, structural, optical and electrical properties of iron pyrite thin films formed from FeS_2 nano-powder. Korean Journal of Chemical Engineering, 35(7) (2018): 1525-1531.
[17]. Srivastava, R., A. Saxena, and S. Ingole, n-Type iron pyrite (FeS_2) thin-films obtained at different sulfur vapor pressures. Chalcogenide Letters, 14(6) 2017: 227-237.
[18]. Srivastava, R.P. and S .Ingole, An investigation on the phase purity of iron pyrite (FeS_2) thin films obtained from the sulfurization of hematite (Fe_2O_3) thin films. Materials Science in Semiconductor Processing, 106 (2020): 104775.
[19]. Khan, M.A., et al., Synthesis, characterization and processing of cubic iron pyrite nanocrystals in a photovoltaic cell. Materials Chemistry and Physics, 148(3) (2014): 1022-1028.
[20]. Eghbalnia, M. and D.G. Dixon, In situ electrochemical characterization of natural pyrite as a galvanic catalyst using single-particle microelectrode technique in ferric sulfate solutions. Journal of Solid State Electrochemistry, 17(1) (2013): 235-267.
[21]. Shooshtari, L., et al., Ultrafast and Stable Planar Photodetector Based on SnS ۲ Nanosheets/Perovskite Structure. (2021).
[22]. Moon, D.G., et al., Na-Mediated Stoichiometry Control of FeS_2 Thin Films: Suppression of Nanoscale S-Deficiency and Improvement of Photoresponse. ACS Applied Materials & Interfaces, 11(46) 2019: 43244-43251.
[23]. Büker, K., N. Alonso- Vante, and H. Tributsch, Photovoltaic output limitation of n- FeS_2 (pyrite) Schottky barriers: A temperature- dependent characterization. Journal of applied physics, 72(12) (1992): 5721-5728.
[24]. Ferrer, I., J. Ares, and C. Sanchez, A note on the Hall mobility and carrier concentration in pyrite thin films. Solar energy materials and solar cells, 76(2) (2003): 183-188.

[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2026-11-06]

[DOI: 10.82377/jeed.2026.w.568]

Investigating the effect of pH on the structural and optoelectronic properties of iron disulfide (FeS_2) nanostructures synthesized by the electrodeposition method

Maryam Zebarjad*

* Assistant Professor, Department of pyysics, Dez.C., Islamic Azad University, Dezful, Iran.

Received: Autumn 2025 Accepted: Winter 2026

Abstract

In this study, iron disulfide (FeS_2) nanostructured thin films were fabricated at different pH values on Fluorine-doped Tin Oxide (FTO) substrates via the electrodeposition method. The effect of solution pH, as an influential parameter, on the physical properties of the deposited thin films was investigated. The prepared thin films were characterized using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Raman spectroscopy, and photoluminescence (PL) spectroscopy. XRD analysis revealed the cubic phase of iron disulfide (FeS_2) after the sulfurization process. The phase purity of the synthesized samples was confirmed by Raman spectroscopy, while the presence of Fe and S elements was verified by EDX analysis. FESEM images showed that varying the pH alters the morphology, surface uniformity, and particle size of the films. Mott-Schottky analysis indicated that the samples exhibit p-type conductivity, with the carrier density increasing as the pH decreases. The highest carrier density, measured by this analysis, was 58.75 $\times 10^{12}$ /cm^{-3} for the sample prepared at the lowest pH. The bandgap value, calculated from photoluminescence analysis, was found to be 1.62 eV. This bandgap ensures efficient absorption in the visible region, paving the way for the application of these structures in photovoltaic devices. Based on the obtained results, this material demonstrates significant potential for application in the fabrication of high-efficiency optoelectronic devices.

Keywords: FeS_2 nanostructures, Pyrite, Electrodeposition, Mott-Schottky analysis**,** Optoelectronic properties, Flat band voltage.

*Corresponding author: zebarjad.m@gmail.com

[Downloaded from jeed.dezful.iau.ir on 2026-11-06]

[DOI: 10.82377/jeed.2026.w.568]

Cite this article as: Maryam Zebarjad, Investigating the effect of pH on the structural and optoelectronic properties of iron disulfide (FeS_2) nanostructures synthesized by the electrodeposition method .**Journal of Energy Conversion, 2026, 12(4), 53-65**.