



## بررسی تأثیر pH بر روی خواص ساختاری و اپتوالکترونیکی نانوساختارهای دی‌سولفید آهن ( $\text{FeS}_2$ ) سنتز شده به روش الکتروانباشت

مریم زبرجد<sup>۱\*</sup>

\* ۱- گروه فیزیک، واحد دزفول، دانشگاه آزاد اسلامی، دزفول، ایران. [zebarjad.m@gmail.com](mailto:zebarjad.m@gmail.com) and [zebarjad.m@iau.ac.ir](mailto:zebarjad.m@iau.ac.ir)

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

### چکیده

در این پژوهش لایه‌های نازک نانوساختارهای دی‌سولفید آهن ( $\text{FeS}_2$ ) در pH های متفاوت به روش الکتروانباشت بر روی زیرلایه 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 مشخصه‌یابی قرار گرفتند. آنالیز XRD، پس از سولفور کردن، فاز مکعبی دی‌سولفید آهن  $\text{FeS}_2$  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  $5.8/7.5 \times 10^{12} / \text{cm}^3$  برای نمونه با کم‌ترین pH اندازه‌گیری شد. مقدار گاف نواری حاصل از آنالیز نورتابناکی برای این نانوساختارها،  $1/62$  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](mailto:zebarjad.m@gmail.com)

نحوه استناد به این مقاله مریم زبرجد. بررسی تأثیر pH بر روی خواص ساختاری و اپتوالکترونیکی نانوساختارهای دی‌سولفید آهن ( $\text{FeS}_2$ ) سنتز شده به روش الکتروانباشت. مهندسی مکانیک تبدیل انرژی. ۱۴۰۴؛ ۱۲ (۴): ۵۳-۶۵.

## ۱- مقدمه

دی سولفید آهن ( $FeS_2$ ) که با نام پیریت شناخته می‌شود، به دلیل 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 این حال، 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 به شدت 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 به صورت ترازهای انرژی میانی در گاف نوری ظاهر شده و موجب کاهش تحرک حامل‌ها و تغییر خواص اپتیکی و الکتریکی ماده می‌گردند. این ماده بسته به شرایط سنتز و نوع آلیاژ می‌تواند نیمه‌رسانای نوع n 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 به دلیل سادگی فرآیند، هزینه کم، قابلیت مقیاس‌پذیری و امکان کنترل دقیق پارامترهای رشد، یکی از روش‌های مناسب برای تهیه لایه‌های نازک  $FeS_2$  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<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۲] با استفاده از تکنیک الکتروانباشت لایه‌های نازک  $FeS_2$  خالص و آلائیده شده با  $Co^{2+}$  را در دمای  $70^\circ C$  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 می‌ماند 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<sup>۲</sup> [۱۳]، دونگ<sup>۳</sup> و همکارانش [۱۴]، همچنین لایه‌های  $FeS_2$  با سولفورده 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  $400^\circ C$  باشد، فازهای کریستالی ناشی از سولفورده کردن، شامل هر دو فاز پیریت  $FeS_2$  و مارکاسیت  $FeS_2$  می‌باشد و هنگامی که دمای بازپخت بالاتر از  $500^\circ C$  باشد، لایه‌های تک فاز پیریت  $FeS_2$  تشکیل می‌گردد. در پژوهشی دیگر کاوایی<sup>۴</sup> و همکارانش [۱۵] توانستند با استفاده از روش الکتروانباشت در ابتدا فیلم‌های 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 سولفورده کردن توسط پودر گوگرد در دمای  $400^\circ C$  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 حالی که درک

<sup>۱</sup> Prabukanthan

<sup>۲</sup> Gomes

<sup>۳</sup> Dong

<sup>۴</sup> Kawai

این ارتباط برای بهینه‌سازی عملکرد  $\text{FeS}_2$  در کاربردهای الکترو-اپتوالکترونیکی ضروری است. بر این اساس، در این پژوهش لایه‌های نازک  $\text{FeS}_2$  با استفاده از روش الکتروانباشت در محیط‌هایی با pH متفاوت تهیه شده‌اند و سپس فرآیند سولفورسازی 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  $\text{FeS}_2$  و فراهم‌سازی مسیر بهینه‌سازی این ماده برای کاربردهای الکترو-اپتوالکترونیکی است.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- کارهای آزمایشگاهی

انباشت فیلم‌های دی‌سولفید آهن ( $\text{FeS}_2$ ) 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 mL آب دو بار یونیزه شده، ۱/۳۵ g ( $50\text{mM}$ ) کلرید آهن (III) شش آب ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) و ۲/۴۸ g ( $100\text{mM}$ ) تیوسولفات سدیم پنج آب ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) حل شد. pH محلول اولیه مقدار ۴ اندازه‌گیری شد. با افزودن چند قطره اسید سولفوریک ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 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  $400^\circ\text{C}$  قرار گرفتند. با استفاده از دستگاه پتانسیواستات مدل Autolab (Potentiostat, Autolab, A3ut71167, Netherlands) برقراری ولتاژ  $1/65\text{V}$  بین الکترود مرجع و الکترود کاری، لایه نشانی‌ها در دمای محیط به مدت 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 سولفور شده‌اند. 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  $250^\circ\text{C}$  و تحت فشار ۱۰ Torr سولفور و مورد مشخصه‌یابی قرار گرفتند. نمونه‌های با مقادیر پی اچ ۳، ۴ و ۵ به ترتیب P(3)، P(4) و P(5) نام‌گذاری شدند.

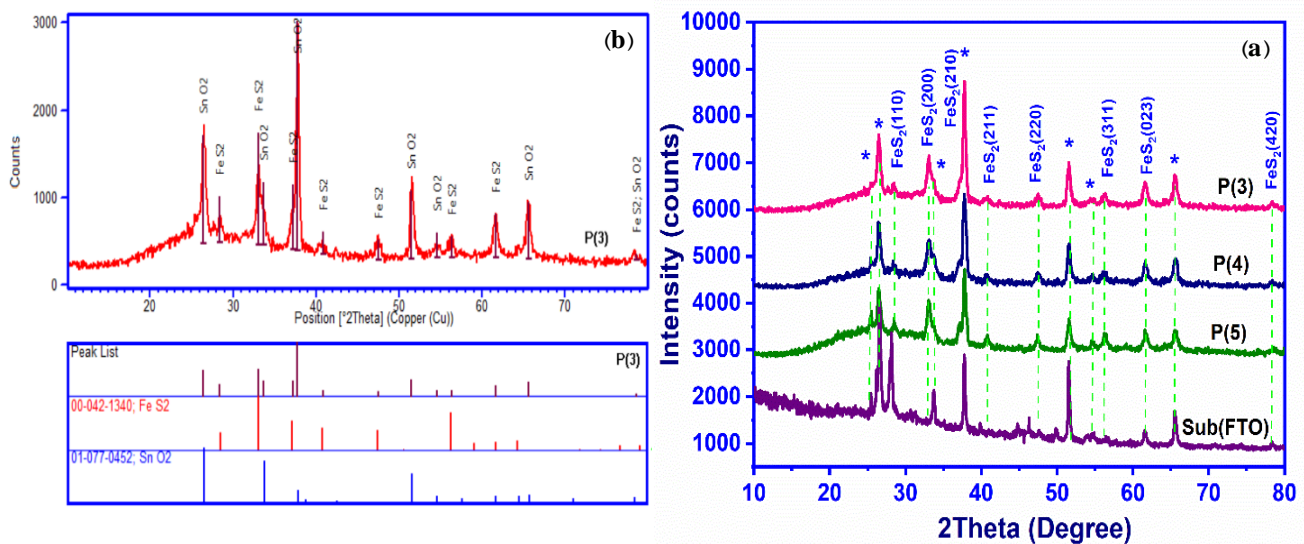
### ۲-۲- مشخصه‌یابی

خلوص فاز و ساختار بلوری لایه‌های انباشت شده از طریق دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD,  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}=1.5405\text{\AA}$ , 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

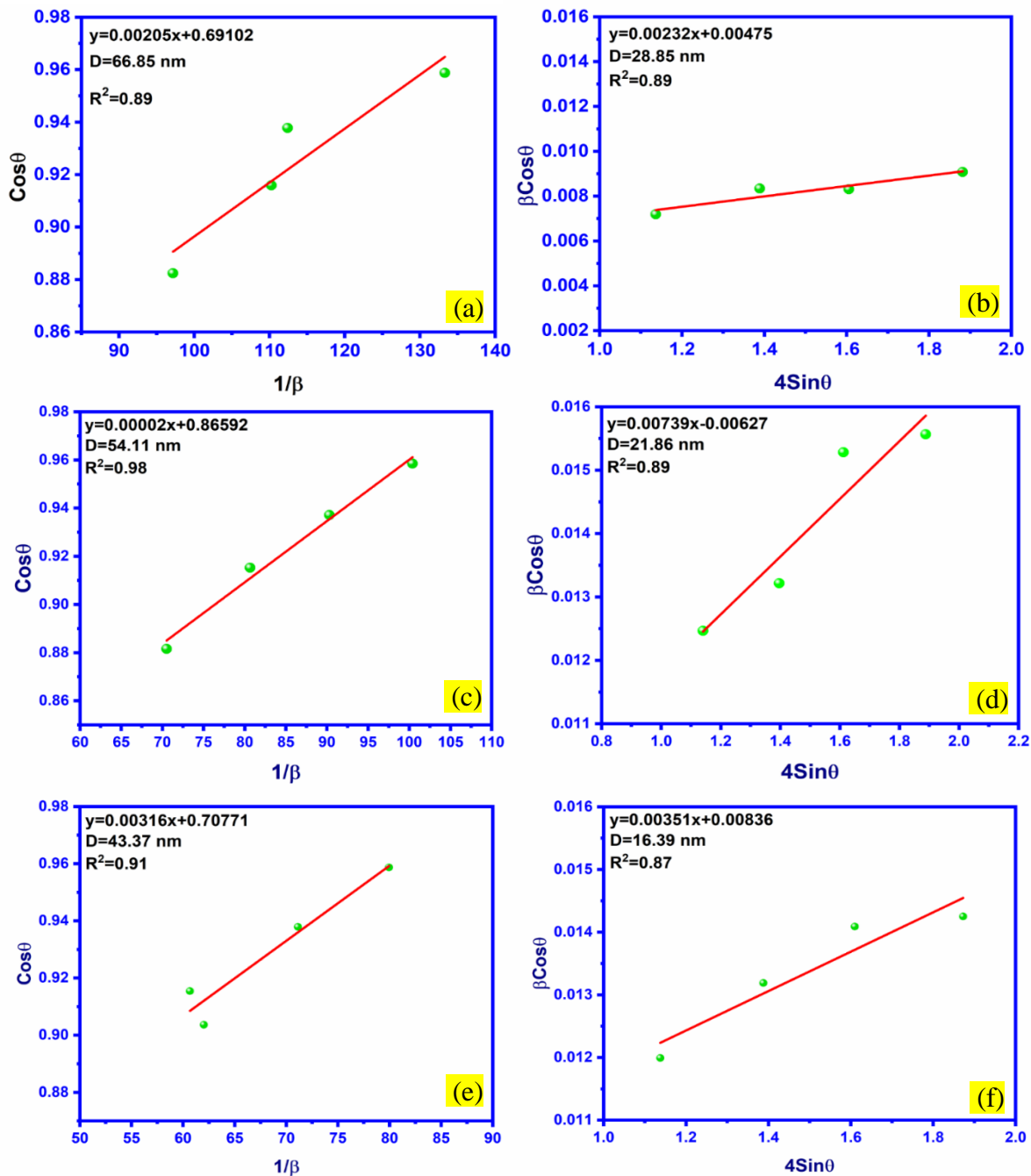
۷۸۵ nm و توان ۱۶۰ mW انجام گرفت. آنالیز PL نیز توسط لیزر گازی He-Cd (۳۲۵nm، ۲۰۰ mW) در محدوده ۹۰۰- nm LCR meter (LCR-8000G Series- استفاده از موت شاتکی با استفاده از Gwinstek ضبط گردید.

### ۳- نتایج و بحث

شکل (۱) قسمت (a) الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌های دی سولفید آهن را در pH های مختلف نشان می‌دهد. پس از تعیین فاز توسط نرم افزار اسپرت (شکل ۱ قسمت b)) مشخص گردید که موقعیت پیک‌های پراش در تمام نمونه‌ها، منطبق با موقعیت پیک‌های دی سولفید آهن پلی کریستال ((JCPDS card No:(00-042-1340)) با ساختار مکعبی می‌باشند. هیچ‌گونه فاز ناخالصی از ترکیبات سولفیدی، ترکیبات قلع و اکسید آهن در این شکل مشاهده نمی‌شود که نشان‌دهنده خلوص فاز فیلم‌های دی سولفید آهن می‌باشد. پیک‌هایی که با علامت ستاره مشخص گردیده‌اند مربوط به زیرلایه FTO( $SnO_2$ ) با شماره کارت استاندارد (1-77-452) 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 اثر کاهش نقص‌های شبکه و افزایش نظم ساختاری است.



شکل (۱): (a) الگوی پراش اشعه X نمونه‌های دی سولفید آهن در pH های متفاوت (b) فاز یابی نمونه‌ی P(3)



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

به منظور 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.

$$D = \frac{0.89 \lambda}{\beta \cos\theta} \tag{1}$$

$$\beta \cos\theta = \left(\frac{0.89\lambda}{D}\right) + 4\epsilon\sin\theta \tag{2}$$

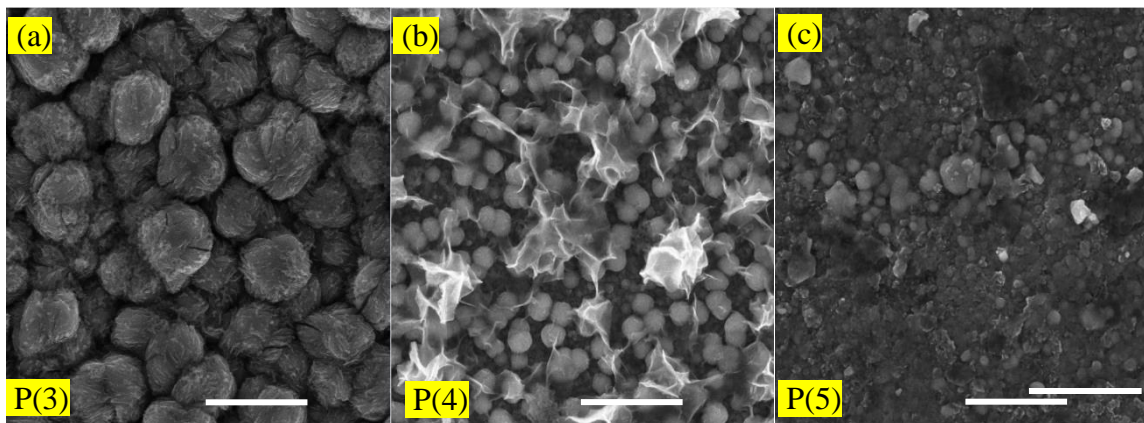
معادله (۱) معادله شرر می باشد که در آن  $D$  اندازه بلورک،  $\lambda$  طول موج اشعه  $X$  ناشی از تابش  $Cu_{K\alpha}$  ( $1.54 \text{ \AA}$ )،  $\beta$  پهناي پیک در نصف شدت ماکزیمم و  $\theta$  زاویه براگ است. با توجه به این رابطه با رسم نمودار  $\cos\theta$  بر حسب  $(1/\beta)$  و محاسبه شیب منحنی می توان از رابطه  $D = \frac{0.89\lambda}{\text{شیب منحنی}}$  اندازه بلورک را به دست آورد. در معادله (۲) که معادله ویلیامسون هال می باشد  $\varepsilon$  مقدار کرنش کریستالی است. در این روش که نمودار  $\cos\theta$  بر حسب  $4\sin\theta$  رسم می شود اندازه کریستالیت و کرنش شبکه را می توان به ترتیب با استفاده از شیب منحنی و عرض از مبدأ به دست آورد. محاسبات و نمودارها در روش های 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 و ۳۱۱) استفاده شده است. با توجه به داده های به دست آمده مشاهده می شود که با کاهش pH اندازه بلورک افزایش و کرنش کریستالی کاهش می یابد. بنابراین کاهش pH باعث بهبود کیفیت کریستالی می گردد.

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

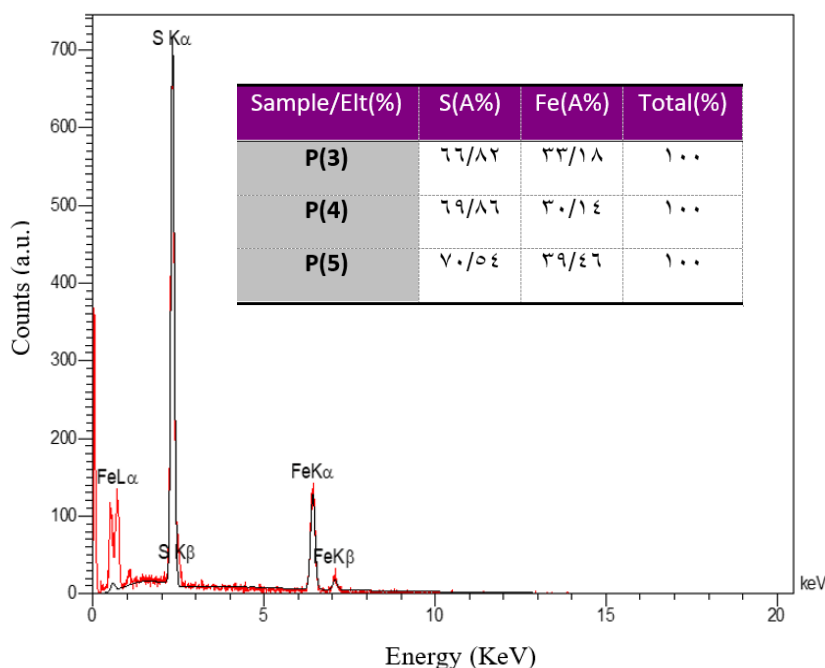
پارامترهای بلوری/ نام نمونه	اندازه بلورک (nm)		(۱۰ <sup>-۳</sup> × کرنش) بدون بعد)	
	نمودار شرر	W-H	W-H	W-H
P(3)	۶۶/۸۵	۲۸/۸۵	۴/۷۵	۴/۷۵
P(4)	۵۴/۱۱	۲۱/۸۶	۶/۲۷	۶/۲۷
P(5)	۴۳/۳۷	۱۶/۳۹	۸/۳۶	۸/۳۶

شکل (3a-c) تصاویر FESEM نمونه ها را (دید از بالا) نشان می دهد. تصاویر FESEM نشان دهنده تفاوت قابل توجه در مورفولوژی و ریزساختار نمونه ها هستند. در تصویر (a) که مربوط به نمونه P(3) است، ذرات دارای اندازه بزرگ تر و ساختاری متراکم تر بوده و سطوح آن ها با بافت لایه لایه و مرزهای مشخص قابل مشاهده است. این مورفولوژی نشان دهنده رشد بیش تر ذرات و افزایش انسجام ساختاری نمونه می باشد. در تصویر (b) که مربوط به نمونه P(4) است، ذرات نانومتری با شکل تقریباً کروی و توزیع نسبتاً یکنواخت مشاهده می شوند که تمایل به تجمع داشته و در برخی نواحی ساختارهای نامنظم سطحی دیده می شود. این ویژگی ها بیان گر 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 می دهد که شامل ذرات ریز و درشت به طور همزمان است. وجود تخلخل بیش تر و کاهش یکنواختی مورفولوژیکی در این نمونه مشهود است. در مجموع، مقایسه تصاویر FESEM نشان می دهد که تغییر در شرایط سنتز منجر به تغییر در اندازه ذرات، میزان تجمع و یکنواختی سطح شده است که می تواند تأثیر مستقیمی بر خواص فیزیکی و عملکرد نهایی ماده داشته باشد.

طیف EDX (شکل ۴) لایه ها، حضور Fe و S را در تمام نمونه ها تایید می کند. هیچ گونه عنصر ناخالصی دیگر در این طیف ها مشاهده نمی شود، که نشان دهنده خلوص فاز لایه های انباشت شده می باشد. با توجه به مقادیر جدول، نسبت درصد اتمی S:Fe برای نمونه های P(3)، P(4) و P(5) به ترتیب ۲/۰۱، ۲/۳۲ و ۲/۳۹ می باشد. نتایج به دست آمده نشان می دهد که با کاهش pH نسبت درصد اتمی گوگرد به آهن کاهش می یابد. این کاهش نشان دهنده نزدیک شدن ترکیب نمونه به نسبت استوکیومتری ایده آل برای فاز  $FeS_2$  (یعنی نسبت ۲) در شرایط اسیدی تر pH(3) می باشد.

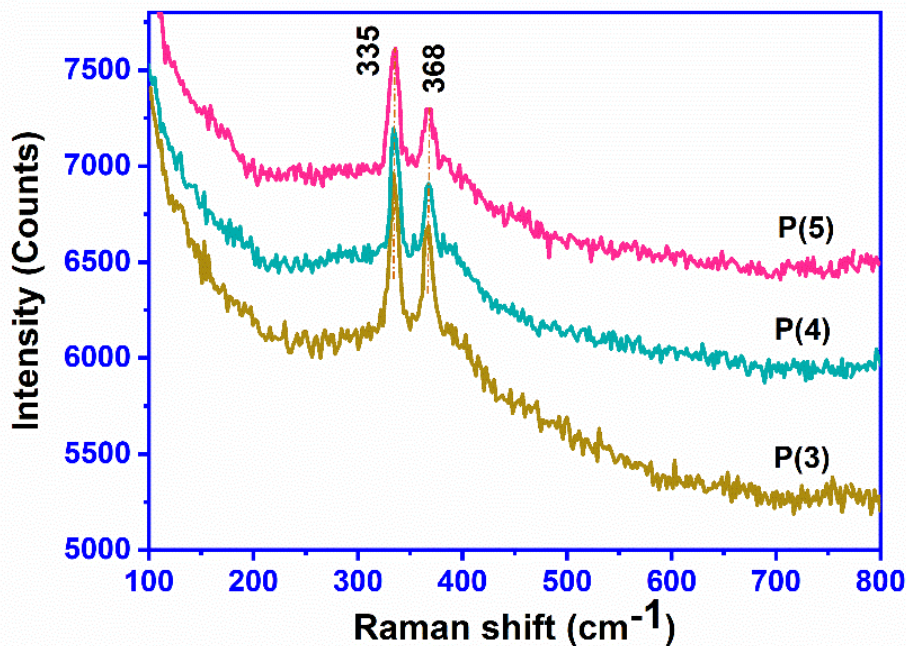


شکل (۳): تصاویر FESEM نمونه‌های P(3)، P(4)، P(5)



شکل (۴): نتایج EDX نمونه‌های P(3)، P(4)، 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 ( $\text{FeS}_2$ ) تطابق کامل دارد. پیک واقع در عدد موجی  $335 \text{ cm}^{-1}$  به مد ارتعاشی خمشی فعال Eg که مربوط به حرکت لیبراسیون واحدهای  $\text{S}_2$  است، نسبت داده می‌شود. هم‌چنین، پیک مشاهده‌شده در  $368 \text{ cm}^{-1}$  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 متناسب به فاز مارکاسیت ( $323$  و  $386 \text{ cm}^{-1}$ )، ترویلیت ( $\text{FeS}$ ) در بازه  $280$ – $210 \text{ cm}^{-1}$ ، اکسیدهای آهن یا سایر فازهای سولفیدی مشاهده نشد که این موضوع بیانگر خلوص فازی بالای فیلم‌های پیریت سنتز شده 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 اسیدی تر (pH(3) است. این یافته‌ها با نتایج XRD همخوانی کامل دارد.

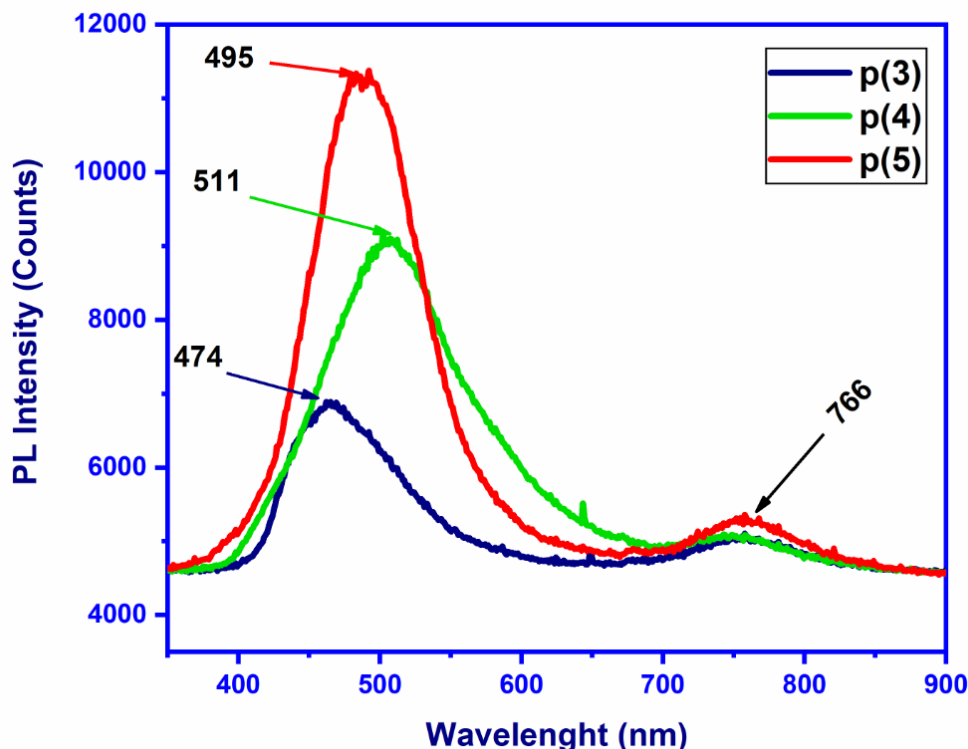


شکل (۵): طیف رامان نمونه‌های نمونه‌های P(3)، P(4) و P(5)

شکل (۶) طیف نورتابناکی (PL) نمونه‌های  $FeS_2$  را به منظور بررسی خواص اپتیکی نشان می‌دهد. باندهای نشری مشاهده شده در ناحیه طول موج کوتاه (۴۰۰–۵۷۰ nm) به ترازهای مرتبط با عیوب بلوری در نانوساختارهای پیریت نسبت داده می‌شوند. مطابق نتایج به دست آمده، 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 گزارش شده 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 گزارش شده برای نانوساختارهای پیریت در مطالعات پیشین هم‌خوانی دارد. به‌عنوان نمونه، خان<sup>۱</sup> و همکاران انرژی گاف نواری نانوکریستال‌های پیریت و نمونه بالک را به ترتیب ۱/۷۱ eV و ۱/۵۱ eV گزارش کرده‌اند و افزایش گاف نواری را به کاهش اندازه نانوساختارها نسبت داده‌اند [۱۹].

<sup>۱</sup> Khan



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

در ادامه خواص الکتریکی نمونه‌ها با پیکربندی‌های (FTO/FeS<sub>2</sub>/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.

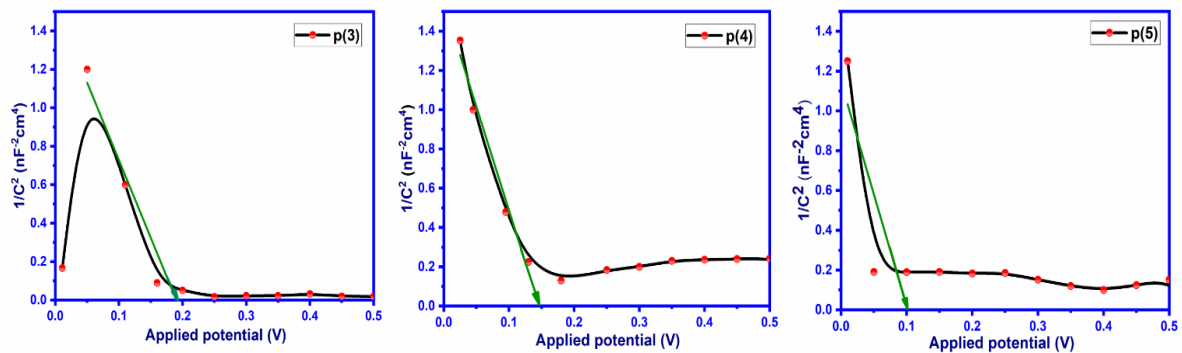
$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left( \frac{2}{e\epsilon_r\epsilon_0 N} \right) \left[ V - V_{FB} - \frac{KT}{e} \right] \quad (3)$$

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،  $\epsilon_r = 10.9$  ثابت دی الکتریک نسبی پیریت [۲۰]،  $\epsilon_0$  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<sub>2</sub> 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  $N_{A,D} = \frac{2}{(\epsilon_0 \times \epsilon_r \times e) \times slope}$  می‌توان غلظت حامل‌های دهنده ( $N_D$ ) و یا پذیرنده ( $N_A$ ) را محاسبه کرد [۲۱].

مقادیر به دست آمده 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<sup>۱</sup> 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 نیآ<sup>۲</sup> و همکارانش گزارش شد [۲۲]. بوکر<sup>۳</sup> و همکارانش برای کریستال‌های پیریت سنتز شده‌ی نوع n مقدار  $2 \times 10^{16}$   $cm^{-3}$  را به دست آوردند [۲۳]. فرر<sup>۴</sup> و همکارانش نیز با استفاده از روش‌های مقادیر غلظت حامل‌ها را برای فیلم‌های پیریت نوع p در محدوده‌ی  $2 \times 10^{18}$  تا  $10^{22} cm^{-3}$  و برای فیلم‌های نوع n در محدوده‌ی  $6 \times 10^{17}$  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 به دست آمده از نمودار موت - شاتکی در نمونه‌های P(3)، P(4) و P(5)

نمونه‌ها/پارامترها	P(3)	P(4)	P(5)
نوع حامل‌ها	p	p	p
$V_{FB}$ : ولتاژ فلت باند (ولت)	۰/۱۹	۰/۱۵	۰/۱۰
$N_A$ : (10 <sup>12</sup> /cm <sup>3</sup> ) غلظت حامل‌های پذیرنده	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 لابه‌نشانی شدند. نتایج حاصل از آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی رامان تشکیل فاز

<sup>۱</sup> Moon  
<sup>۲</sup> Eghbalnia  
<sup>۳</sup> Bueker  
<sup>۴</sup> Ferrer

مکعبی پیریت را تأیید کرد. محاسبات انجام شده 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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. Nawaukharatharnant, 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<sup>2+</sup> doped FeS<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>) thin nano-films by thermal-sulfurating electrodeposition films at different temperature. *Materials Letters*, 59(20-19) (2005): 2398-2402.

- [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]. Shoostari, L., et al., Ultrafast and Stable Planar Photodetector Based on  $SnS$   $\gamma$  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]. Bükler, 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.

## Investigating the effect of pH on the structural and optoelectronic properties of iron disulfide (FeS<sub>2</sub>) nanostructures synthesized by the electrodeposition method

Maryam Zebarjad\*

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

Received: Autumn 2025 Accepted: Winter 2026

### Abstract

In this study, iron disulfide (FeS<sub>2</sub>) 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<sub>2</sub>) 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  $58.75 \times 10^{12} / \text{cm}^{-3}$  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<sub>2</sub> nanostructures, Pyrite, Electrodeposition, Mott-Schottky analysis, Optoelectronic properties, Flat band voltage.

\*Corresponding author: zebarjad.m@gmail.com

**Cite this article as:** Maryam Zebarjad, Investigating the effect of pH on the structural and optoelectronic properties of iron disulfide (FeS<sub>2</sub>) nanostructures synthesized by the electrodeposition method. *Journal of Energy Conversion*, 2026, 12(4), 53-65.