

الله  
الرحمن الرحيم

Nagsh.ir



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

گرایش: حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز و مشخصه‌یابی نانو ساختارهای سولفید آهن (FeS)

فاطمه رحیمی

اساتید راهنما:

دکتر مرتضی ایزدی فرد

دکتر محمد ابراهیم قاضی

شهریور ۱۳۹۷

شماره:

تاریخ:

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای **فاطمه رحیمی** با شماره دانشجویی **۹۴۰۷۸۸۴** رشته **فیزیک** گرایش **حالت جامد** تحت عنوان **سننر و مشخصه یابی نانو ساختارهای سولفید آهن (FeS)**

که در تاریخ **۱۳۹۷/۰۶/۲۰** با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

<input type="checkbox"/> مردود	<input checked="" type="checkbox"/> قبول (با درجه: <b>خیلی خوب</b> )
<input checked="" type="checkbox"/> عملی	<input type="checkbox"/> نظری

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	دانشیار	دکتر مرتضی ایزدی فرد	۱- استاد راهنمای اول
	دانشیار	دکتر محمد ابراهیم قاضی	۲- استاد راهنمای دوم
			۳- استاد مشاور
	استادیار	<b>دکتر مهدی زیناری</b>	۴- نماینده تحصیلات تکمیلی
	استادیار	دکتر حسامی	۵- استاد ممتحن اول
	دانشیار	دکتر ولی	۶- استاد ممتحن دوم

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: **دکتر حسامی**

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:



تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع

مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

ماحصل آموخته‌هایم را تقدیم می‌کنم به:

پدر و مادر عزیزم، تنه‌پناه، همسنگیم

به استوارترین تکیه‌گاهم، پدرم

به سبزترین نگاه‌زدنم، چشمان مهربان مادرم

که هرچه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هرچه بگو شدم قطره‌ای از

دریای سیکران مهربانیان را پاس توانم گفت...

## شکر و قدردانی

شکرشایان نثار ایزدمنان که توفیق را رفیق را هم ساخت تا این پایان نامه را به پایان برسانم. از اساتید

گرامیم جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد و جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی بسیار سپاسگذارم چرا

که بدون راهنماییهای ایشان تا این پایان نامه بسیار مشکل مینمود.

از جناب آقای عسکری به دلیل یاریها و راهنماییهای بی چشمداشت ایشان که بسیاری از سختیها را بر ابرام

آسانتر نمودند، و در پایان از کلیه کارمندان آزمایشگاه نانوجت بھکاری بیدریغشان بھت پیشبرد این

پایان نامه سپاسگذارم. در آخر از خانواده عزیزم به پاس عاطفه سرشار و محبت های بی دریغشان صمیمانه شکر

می نمایم.

## تعهد نامه

صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز و مشخصه‌یابی نانو ساختارهای سولفید آهن (FeS) تحت راهنمایی دکتر مرتضی ایزدی فرد و دکتر محمد ابراهیم قاضی متعهد می‌شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافت‌های آن‌ها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

### تاریخ

### امضای دانشجو

## مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه‌های رایانه‌ای ، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

در این پایان‌نامه در مرحله اول نمونه‌های سولفید آهن (FeS) با نسبت مولی آهن به گوگرد یکسان با روش گرما آبی در سه دمای  $100^{\circ}\text{C}$ ،  $120^{\circ}\text{C}$  و  $140^{\circ}\text{C}$  سنتز شدند. سپس نمونه‌های سولفید آهن با نسبت‌های مولی آهن به گوگرد ۱:۲ و ۲:۱ در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  و همچنین نسبت مولی آهن به گوگرد ۲ به ۱ در دمای  $140^{\circ}\text{C}$  با روش گرما آبی تهیه شدند. سپس خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده بررسی شدند. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس همه‌ی نمونه‌ها تشکیل فاز چهارگوشی سولفید آهن را تایید کرد. در نمونه‌های با نسبت مولی یکسان افزایش دمای سنتز باعث کاهش اندازه بلورک‌ها شد. بررسی خواص اپتیکی برای نمونه‌ها نشان داد گاف نواری مستقیم آن‌ها در محدوده  $1/56\text{ eV} - 2$  تغییر می‌کند. بررسی مورفولوژی نمونه‌ها نشان داد که تغییرات نسبت مولی باعث تغییر دانه‌بندی آن‌ها می‌شود. طیف رامان نمونه‌ها تشکیل فاز چهارگوشی سولفید آهن را به همراه درصد کمی فاز ناخالصی تایید کرد. اندازه‌گیری اثر هال در دمای اتاق، نمونه‌ها نشان داد که نمونه‌های سولفید آهن تهیه شده نیمرسانای نوع n می‌باشد. بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها رفتار فرومغناطیسی ضعیفی را نشان داد.

**کلمات کلیدی:** سولفید آهن، گرما آبی، خواص مغناطیسی، خواص ساختاری، خواص اپتیکی، نانو پودر.

## مقالات مستخرج از این پایان نامه

۱- رحیمی فاطمه، ایزدی فرد مرتضی، قاضی محمد ابراهیم، (۱۳۹۷)، "مطالعه خواص ساختاری و اپتیکی نانوذرات FeS سنتز شده به روش هیدروترمال در دماهای مختلف" کنفرانس فیزیک ایران، ۸ شهریور، دانشگاه بین المللی امام خمینی (قزوین).



# فهرست مطالب

۱	سنتر نانو پودرهای سولفید آهن و روش های مشخصه یابی	فصل اول
۱-۱	مقدمه	۲
۲-۱	سولفید آهن (FeS)	۴
۳-۱	فرآیند رشد نانو مواد	۶
۱-۳-۱	معرفی روش های رشد نانو ذرات	۶
۴-۱	دستگاه ها و روش سنتز	۷
۱-۴-۱	روش گرما آبی	۷
۲-۴-۱	سانتریفیوژ	۹
۵-۱	دستگاه ها و روش های مشخصه یابی	۱۰
۱-۵-۱	پراش پرتو ایکس (XRD)	۱۰
۲-۵-۱	میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)	۱۴
۳-۵-۱	طیف نگاری فرابنفش- مرئی (UV-Vis-NIR)	۱۶
۱-۳-۵-۱	ضریب جذب	۱۶
۲-۳-۵-۱	گاف نواری	۱۷
۴-۵-۱	طیف سنجی رامان	۱۷
۵-۵-۱	طیف سنجی پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)	۱۹

۶-۵-۱-۱ ..... ۲۱ مشخصه یابی الکتریکی

۷-۵-۱-۱ ..... ۲۱ مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM)

۲۳

## فصل دوم

### مروری بر مقالات

۱-۲ ..... ۲۴ بررسی خواص ساختاری سولفید آهن (FeS)

۲-۲ ..... ۳۱ بررسی مورفولوژی سولفید آهن (FeS)

۳-۲ ..... ۳۲ بررسی خواص اپتیکی سولفید آهن (FeS)

۴-۲ ..... ۳۵ بررسی طیف رامان سولفید آهن (FeS)

۵-۲ ..... ۳۷ بررسی خواص مغناطیسی سولفید آهن (FeS)

۳۹

## فصل سوم

### روش سنتز نمونه، نتایج و بحث

۱-۳ ..... ۴۰ مقدمه

۲-۳ ..... ۴۰ روش انجام آزمایش

۱-۲-۳ ..... ۴۱ بررسی طیف پراش پرتو ایکس نمونه

۲-۲-۳ ..... ۴۳ بررسی طیف پراش پرتو ایکس نمونه

۳-۲-۳ ..... ۴۴ بررسی طیف پراش پرتو ایکس نمونه ها

۴-۲-۳ ..... ۴۸ مطالعه طیف رامان نمونه ها

۵-۲-۳ ..... ۵۲ بررسی مورفولوژی نمونه ها

۶-۲-۳ ..... ۵۳ بررسی طیف EDX نمونه ها

- ۵۵ ..... ۷-۲-۳ مطالعه خواص اپتیکی نمونه‌ها با استفاده از طیف عبور و جذب اپتیکی
- ۵۹ ..... ۸-۲-۳ بررسی خواص الکتریکی نمونه‌ها
- ۶۲ ..... ۹-۲-۳ بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها
- ۱۰۰ ..... ۳-۳ مطالعه نتایج حاصل از تغییر نسبت مولی سولفید آهن در نمونه سنتز شده در دمای  $100^{\circ}\text{C}$
- ۶۵ ..... ۱-۳-۳ مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها
- ۶۶ ..... ۲-۳-۳ مطالعه طیف رامان نمونه‌ها
- ۷۰ ..... ۳-۳-۳ مطالعه مورفولوژی نمونه‌ها
- ۷۳ ..... ۴-۳-۳ مطالعه خواص اپتیکی نمونه‌ها با استفاده از طیف عبور و جذب نمونه‌ها
- ۷۴ ..... ۵-۳-۳ مطالعه خواص الکتریکی نمونه‌ها
- ۷۶ ..... ۶-۳-۳ مطالعه خواص مغناطیسی نمونه‌ها
- ۷۸ ..... ۴-۳-۳ مطالعه نتایج حاصل از بررسی خصوصیات نمونه تهیه شده در دمای  $140^{\circ}\text{C}$  با نسبت مولی آهن به گوگرد ۲ به ۱
- ۸۱ ..... ۱-۴-۳ مطالعه خواص ساختاری
- ۸۱ ..... ۲-۴-۳ مطالعه طیف رامان
- ۸۳ ..... ۳-۴-۳ بررسی خواص اپتیکی
- ۸۵ ..... ۴-۴-۳ مطالعه مورفولوژی سطح نمونه
- ۸۶ ..... ۵-۴-۳ بررسی خواص الکتریکی نمونه
- ۸۶ ..... ۶-۴-۳ مطالعه خواص مغناطیسی
- ۸۷

۹۰ ..... ۵-۳ نتیجه گیری

۹۲ ..... ۶-۳ پیشنهادات

۹۳ ..... مراجع

## فهرست جداول

جدول ۳-۱: نتایج حاصل از طیف پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های  $ST_1$ ،  $ST_2$  و  $ST_3$  ..... ۴۶

جدول ۳-۲: نتایج حاصل از تحلیل داده‌های پراش پرتو ایکس با روش ویلیام سون-هال ..... ۴۸

جدول ۳-۳: نتایج اندازه‌گیری رامان نمونه  $ST_1$  سنتز شده در دمای  $100^\circ C$  ..... ۵۰

جدول ۳-۴: نتایج اندازه‌گیری رامان نمونه  $ST_2$  سنتز شده در دمای  $100^\circ C$  ..... ۵۱

جدول ۳-۵: نتایج اندازه‌گیری رامان نمونه  $ST_3$  سنتز شده در دمای  $100^\circ C$  ..... ۵۲

جدول ۳-۶: درصد عناصر موجود در نمونه‌های  $ST_1$ ،  $ST_2$  و  $ST_3$  سنتز شده در دماهای  $100^\circ C$ ،  $140^\circ C$  و  $120^\circ C$  ..... ۵۵

جدول ۳-۷: مقادیر گاف نواری نمونه‌های سولفید آهن سنتز شده در دمای ..... ۵۹

جدول ۳-۸: پارامترهای الکتریکی سولفید آهن سنتز شده  $ST_3$  ..... ۶۱

جدول ۳-۹: پارامترهای مغناطیسی اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های  $ST_1$  و  $ST_2$  ..... ۶۵

جدول ۳-۱۰: پارامترهای ساختاری سولفید آهن سنتز شده با نسبت مولی آهن به گوگرد متفاوت .. ۶۸

جدول ۳-۱۱: نتایج حاصل از تحلیل داده‌های پراش پرتو ایکس با روش ویلیام سون-هال ..... ۶۹

جدول ۳-۱۲: موقعیت قله‌های رامان مشاهده شده در نمونه  $SM_1$  ..... ۷۱

جدول ۳-۱۳: قله‌های رامان مشاهده شده برای نمونه  $SM_3$  ..... ۷۲

جدول ۳-۱۴: گاف نواری نمونه‌های سولفید آهن سنتز شده در دمای  $100^\circ C$  با نسبت مولی‌های

متفاوت ..... ۷۶

- جدول ۳-۱۵: پارامترهای الکتریکی اندازه‌گیری شده برای نمونه  $SM_2$  ..... ۷۶
- جدول ۳-۱۶: پارامترهای مغناطیسی استخراج شده از حلقه‌ی پسماند نمونه‌های  $SM_1$ ،  $SM_2$  و  $ST_1$  ..... ۸۰
- جدول ۳-۱۷: مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله‌ی ترجیحی (۰۰۱) نمونه  $SM_3$  ..... ۸۳
- جدول ۳-۱۸: موقعیت قله‌های مشاهده شده در طیف رامان نمونه  $SM_3$  ..... ۸۴
- جدول ۳-۱۹: پارامترهای الکتریکی  $SM_3$  سنتز شده در دمای  $140^\circ C$  با نسبت مولی ۲ به ۱ ..... ۸۷
- جدول ۳-۲۰: نتایج حاصل از اندازه‌گیری حلقه پسماند مغناطیسی نمونه‌های  $SM_2$  و  $SM_3$  ..... ۸۸

## فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: نمایش شماتیک انواع نانوساختارها، تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانو ساختارهای (الف) صفر بعدی، (ب) یک بعدی و (ج) دو بعدی. .... ۳
- شکل ۱-۲: (الف) ساختار چهارگوشی سولفید آهن در سه بعد، (ب) ساختار شش گوشه سولفید آهن در سه بعد. .... ۵
- شکل ۱-۳: تصاویر (الف) رآکتور (ب) کوره مورد استفاده در این پایان نامه. .... ۹
- شکل ۱-۴: سانتریفیوژ مدل PIT۳۲۰ موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود. .... ۱۰
- شکل ۱-۵: طرح شماتیکی از پراش پرتو ایکس از لایه‌های مختلف اتمی. .... ۱۱
- شکل ۱-۶: طیف نوعی پراش پرتو ایکس نمونه سولفید آهن سنتز شده در این پایان نامه. .... ۱۲
- شکل ۱-۷: (الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو X مدل (D8-Advance)، (ب) محل قرار گرفتن نمونه. .... ۱۴
- شکل ۱-۸: (الف): دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل (۲۳۰۰MV۳۶۰S) دانشگاه تهران (ب) تصویر شماتیک از اجزای داخلی و مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه. .... ۱۵
- شکل ۱-۹: (الف) طیف نگار مدل Shimadzo (UV-Vis,1800) دانشگاه صنعتی شاهرود (ب). جایگاه‌های قرارگیری نمونه‌های آزمایشی و شاهد برای تعیین ضرایب عبور و جذب. .... ۱۶
- شکل ۱-۱۰: طرح واره‌ی طیف سنج لیزری رامان. .... ۱۸
- شکل ۱-۱۱: دستگاه SEM مدل VEGA/TESCAN-XMU مجهز به سیستم EDX. .... ۲۰
- شکل ۱-۱۲: دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS 2065 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود. .... ۲۱
- شکل ۱-۱۳: (الف) مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی VSM (طرح واره) (ب) دستگاه مغناطیس‌سنج

- ۲۲ موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.....
- شکل ۲-۱: الگوی پراش پرتو ایکس سولفید آهن سنتز شده توسط گروه تولای هورما..... ۲۴
- شکل ۲-۲: پراش پرتو X نمونه سولفید آهن سنتز شده به روش گرما آبی ..... ۲۵
- شکل ۲-۳: الگوی پراش پرتو X سولفید آهن سنتز شده توسط محمود سعید اختر و همکاران..... ۲۶
- شکل ۲-۴: الگوی پراش پرتو X نمونه سولفید آهن سنتز شده توسط دنهولم و همکاران ..... ۲۷
- شکل ۲-۵: الگوی پراش پرتو X نمونه سولفید آهن سنتز شده توسط دنهولم و همکاران ..... ۲۷
- شکل ۲-۶: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه سولفید آهن سنتز شده توسط جرجی جنچو و همکاران (a) نمونه خالص آهن (b) نمونه سولفید آهن سنتز شده به روش الکتروانباشت (c) نمونه سولفید آهن قرار گرفته در معرض اتمسفر..... ۲۸
- شکل ۲-۷: الگوی پراش پرتو ایکس سولفید آهن سنتز شده توسط گروه یان..... ۲۹
- شکل ۲-۸: الگوی پراش پرتو ایکس سولفید آهن سنتز شده توسط گروه لای در فشارهای (الف) ۰/۴GPa (ب) ۷/۴GPa (ج) ۱۲/۹GPa ..... ۳۰
- شکل ۲-۹: تصاویر SEM نمونه‌های گروه‌های تحقیقاتی (الف) استون خان و همکاران (ب) محمد سعید اختر و همکاران (ج) دنهولم و همکاران (د) تولای هورما و سبیحا اکسای..... ۳۲
- شکل ۲-۱۰: نمودارهای طیف عبور، بازتاب و گاف نواری سولفید آهن سنتز شده توسط گروه تولای هرما..... ۳۳
- شکل ۲-۱۱: نمودار طیف جذب (a)، فوتولومینسانس (b) و گاف نواری (شکل ضمیمه) نمونه سولفید آهن سنتز شده توسط محمد سعید اختر..... ۳۳
- شکل ۲-۱۲: نمودار گاف نواری سولفید آهن سنتز شده توسط اسواروپ کومار ماجی و همکاران (a) جذب (b) طیف فوتولومینسانس..... ۳۴



- شکل ۲-۱۳: نمودار محاسبه گاف نواری سولفید آهن سنتز شده توسط محمد سعید اختر و همکاران. ۳۴ .....
- شکل ۲-۱۴: نمودار طیف رامان سولفید آهن سنتز شده توسط تولای هرما و همکاران..... ۳۵
- شکل ۲-۱۵: طیف‌های رامان سولفید آهن سنتز شده توسط گروه اندرس اربی و همکاران..... ۳۶
- شکل ۲-۱۶: طیف‌های رامان سولفید آهن سنتز شده توسط لای و همکاران ..... ۳۶
- شکل ۲-۱۷: نمودارهای پذیرفتاری بر حسب دما و حلقه پسماند FeS سنتز شده توسط گروه دنهولم و همکاران ..... ۳۷
- شکل ۲-۱۸: نمودارهای مغناطش بر حسب دما و حلقه پسماند FeS سنتز شده توسط یان و همکاران ..... ۳۸
- شکل ۳-۱: الگوی پراش پرتو X نمونه تهیه شده در دمای  $120^{\circ}\text{C}$ ..... ۴۱
- شکل ۳-۲: الگوی پراش پرتو X نمونه بازپخت شده در دمای  $200^{\circ}\text{C}$ ..... ۴۲
- شکل ۳-۳: الگوی پراش پرتو X نمونه بازپخت شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$ ..... ۴۲
- شکل ۳-۴: الگوی پراش پرتو X نمونه تهیه شده در دمای  $140^{\circ}\text{C}$ ..... ۴۳
- شکل ۳-۵: نمونه سولفید آهن (FeS) تهیه شده در دمای  $120^{\circ}\text{C}$ ..... ۴۴
- شکل ۳-۶: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی سولفید آهن سنتز شده در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  ( $S_{T1}$ )..... ۴۵
- شکل ۳-۷: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی سولفید آهن سنتز شده در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  ( $S_{T2}$ )..... ۴۵
- شکل ۳-۸: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی سولفید آهن سنتز شده در دمای  $140^{\circ}\text{C}$  ( $S_{T3}$ )..... ۴۵
- شکل ۳-۹: منحنی‌های ویلیام سون-هال برای نمونه‌های سولفید آهن: (الف) نمونه  $S_{T1}$ ، (ب) نمونه

- ۴۷ .....  $S_{T_3}$  و (ج) نمونه  $S_{T_3}$ .
- شکل ۳-۱۰: طیف رامان سولفید آهن سنتز شده در دمای  $100^\circ\text{C}$ . ..... ۴۹
- شکل ۳-۱۱: طیف رامان سولفید آهن (FeS) سنتز شده در دمای  $120^\circ\text{C}$ . ..... ۵۰
- شکل ۳-۱۲: طیف رامان سولفید آهن (FeS) سنتز شده در دمای  $140^\circ\text{C}$ . ..... ۵۱
- شکل ۳-۱۳: تصاویر FESEM نمونه سولفید آهن سنتز شده  $S_{T_1}$  در دمای  $100^\circ\text{C}$ ،  $S_{T_2}$  در دمای  $120^\circ\text{C}$  و  $S_{T_3}$  در دمای  $140^\circ\text{C}$  در دو مقیاس  $500\text{ nm}$  (سمت چپ) و  $1\ \mu\text{m}$  (سمت راست). ..... ۵۳
- شکل ۳-۱۴: آنالیزهای EDX نمونه‌های FeS سنتز شده در سه دمای  $100^\circ\text{C}$  ( $S_{T_1}$ )،  $120^\circ\text{C}$  ( $S_{T_2}$ ) و  $140^\circ\text{C}$  ( $S_{T_3}$ ). ..... ۵۵
- شکل ۳-۱۵: منحنی‌های عبور نمونه‌های سولفید آهن سنتز شده در دمای (الف)  $100^\circ\text{C}$  ( $S_{T_1}$ )، (ب)  $120^\circ\text{C}$  ( $S_{T_2}$ )، (ج)  $140^\circ\text{C}$  ( $S_{T_3}$ ). ..... ۵۷
- شکل ۳-۱۶: منحنی‌های جذب نمونه‌های سنتز شده (الف)  $S_{T_1}$  در دمای  $100^\circ\text{C}$ ، (ب)  $S_{T_2}$  در دمای  $120^\circ\text{C}$  و (ج)  $S_{T_3}$  در دمای  $140^\circ\text{C}$ . ..... ۵۷
- شکل ۳-۱۷: نمودارهای تغییرات  $(Ah\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  نمونه‌های  $S_{T_1}$  و  $S_{T_2}$  و  $S_{T_3}$ . ..... ۵۹
- شکل ۳-۱۸: (الف) تصویر چسب pva (ب) قالب قرص ساز (ج) قرص (د) دستگاه پرس. ..... ۶۰
- شکل ۳-۱۹: نمودارهای I-V (جریان - ولتاژ) نمونه‌های سنتز شده در دماهای  $100^\circ\text{C}$ ،  $120^\circ\text{C}$  و  $140^\circ\text{C}$ . ..... ۶۲
- شکل ۳-۲۰: حلقه پسماند سولفید آهن سنتز شده در دمای  $100^\circ\text{C}$  در شکل ضمیمه حلقه پسماند در محدوده میدان مغناطیسی کوچکتر برای مشاهده بهتر نشان داده شده است. ..... ۶۳

- شکل ۳-۲۱: حلقه پسماند سولفید آهن سنتز شده در دمای  $120^{\circ}\text{C}$ . در شکل ضمیمه حلقه پسماند در محدوده میدان مغناطیسی کوچکتر برای مشاهده بهتر نشان داده شده است. ..... ۶۴
- شکل ۳-۲۲: حلقه‌های پسماند نمونه‌های سولفید آهن سنتز شده در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  و  $120^{\circ}\text{C}$ . .... ۶۴
- شکل ۳-۲۳: طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌ی  $\text{SM}_1$  تهیه شده در دمای  $100^{\circ}\text{C}$ . ..... ۶۶
- شکل ۳-۲۴: طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌ی  $\text{SM}_2$  تهیه شده در دمای  $100^{\circ}\text{C}$ . ..... ۶۷
- شکل ۳-۲۵: منحنی‌های ویلیام سون-هال برای نمونه‌های سولفید آهن  $\text{SM}_1$  و  $\text{SM}_2$ . ..... ۶۹
- شکل ۳-۲۶: طیف رامان  $\text{SM}_1$ . ..... ۷۱
- شکل ۳-۲۷: طیف رامان نمونه  $\text{SM}_2$ . ..... ۷۲
- شکل ۳-۲۸: تصاویر FESEM نمونه‌های  $\text{SM}_1$  و  $\text{SM}_2$  در دو مقیاس  $500\text{ nm}$  (سمت چپ) و  $2\ \mu\text{m}$  (سمت راست). ..... ۷۳
- شکل ۳-۲۹: طیف عبور نمونه‌های  $\text{SM}_1$  و  $\text{SM}_2$ . ..... ۷۵
- شکل ۳-۳۰: طیف‌های جذب نمونه‌های  $\text{SM}_1$  و  $\text{SM}_2$ . ..... ۷۵
- شکل ۳-۳۱: نمودار تغییرات  $(Ah\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  نمونه‌های  $\text{SM}_1$  و  $\text{SM}_2$  در دمای  $100^{\circ}\text{C}$ . ..... ۷۶
- شکل ۳-۳۲: نمودار I-V (جریان-ولتاژ) نمونه‌های  $\text{SM}_1$  و  $\text{SM}_2$ . ..... ۷۸
- شکل ۳-۳۳: حلقه پسماند نمونه سولفید آهن  $\text{SM}_1$ . برای مشاهده بهت حلقه پسماند در محدوده میدان مغناطیسی کوچکتر در شکل ضمیمه شده است. ..... ۷۸
- شکل ۳-۳۴: حلقه پسماند نمونه سولفید آهن  $\text{SM}_2$ . برای مشاهده بهت حلقه پسماند در محدوده میدان مغناطیسی کوچکتر در شکل ضمیمه شده است. .... ۷۹
- شکل ۳-۳۵: منحنی‌های حلقه پسماند نمونه‌های سنتز شده  $\text{SM}_1$ ،  $\text{SM}_2$ ، و  $\text{ST}_1$ . ..... ۸۰

- شکل ۳-۳۶: طیف XRD نمونه‌ی  $SM_3$  در  $140^\circ C$  با نسبت مولی ۱ به ۲ ..... ۸۲
- شکل ۳-۳۷: منحنی ویلیام سون-هال برای محاسبه اندازه متوسط بلورک و کرنش در شبکه بلوری نمونه  $SM_3$  ..... ۸۳
- شکل ۳-۳۸: طیف رامان نمونه  $SM_3$  ..... ۸۴
- شکل ۳-۳۹: طیف‌های عبور و جذب نمونه  $SM_3$  ..... ۸۵
- شکل ۳-۴۰: نمودار تغییرات  $(Ahv)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای نمونه  $SM_3$  ..... ۸۵
- شکل ۳-۴۱: تصاویر FESEM نمونه‌ی  $SM_3$  ..... ۸۶
- شکل ۳-۴۲: نمودار I-V (جریان-ولتاژ) نمونه‌ی  $SM_3$  ..... ۸۷
- شکل ۳-۴۳: حلقه پسماند نمونه سولفید آهن  $SM_3$ . برای مشاهده بهتر حلقه پسماند نمونه در محدوده میدان‌های کوچکتر نیز در این شکل ضمیمه شده است. .... ۸۸
- شکل ۳-۴۴: حلقه‌های پسماند نمونه‌های سولفید آهن  $SM_2$  و  $SM_3$  ..... ۸۹

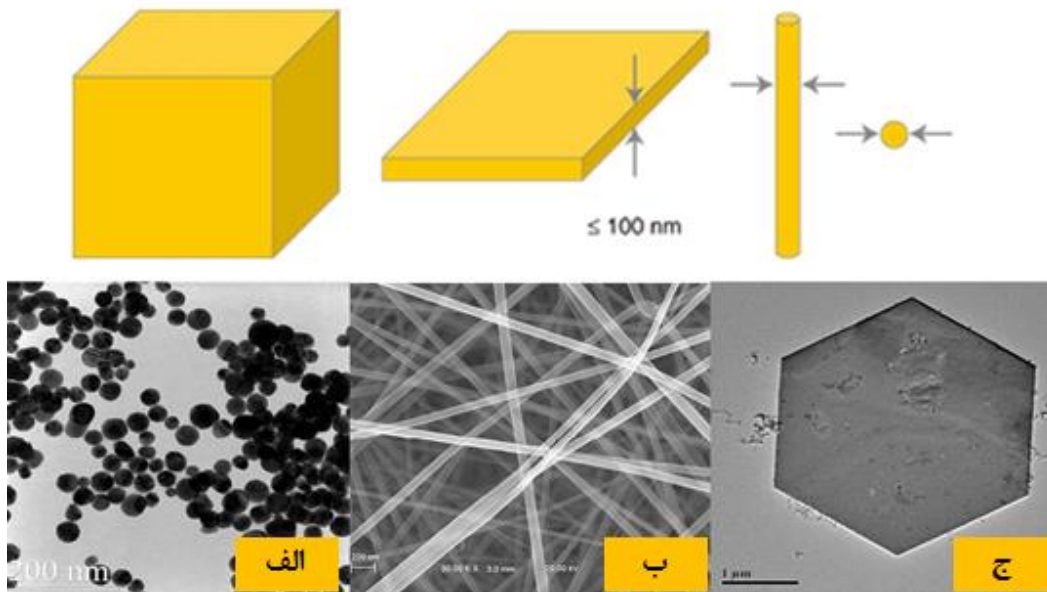
## فصل اول:

سنتر نانو پودر های سولفید آهن و روش های مشخصه یابی

## ۱-۱ مقدمه

فناوری نانو، نانو فناوری یا نانو تکنولوژی رشته‌ای از دانش کاربردی و فناوری است که جستارهای گسترده‌ای را پوشش می‌دهد. موضوع اصلی آن نیز مهار ماده یا دستگاه‌هایی در ابعاد کمتر از یک میکرومتر، معمولاً حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است. در واقع نانو تکنولوژی فهم و به کارگیری خواص جدیدی از مواد و سیستم‌هایی در این ابعاد است که اثرات فیزیکی جدیدی عمدتاً متأثر از غلبه خواص کوانتومی بر خواص کلاسیک از خود نشان می‌دهند. در حدود ۴۰۰ سال پیش از میلاد مسیح، دموکریتوس فیلسوف یونانی، برای اولین بار واژه اتم را که در زبان یونانی به معنی تقسیم نشدنی است، برای توصیف ذرات سازنده مواد به کار برد. از این رو شاید بتوان او را پدر فناوری و علوم نانو دانست. نانو ریشه یونانی «نانس» به معنی کوتوله می‌باشد. ماهیت فناوری نانو توانایی کار کردن در تراز اتمی، مولکولی و فراتر از آن در ابعاد بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر، با هدف ساخت و دخل و تصرف در چگونگی آرایش اتم‌ها یا مولکول‌ها با استفاده از مواد، وسایل و سیستم‌هایی با توانایی‌های جدید و با تغییر این ساختارها و رسیدن به بازدهی بیشتر مواد می‌باشد. فناوری نانو فرایند دستکاری مواد در مقیاس اتمی و تولید مواد و ابزار، به وسیله کنترل آنها در سطح اتم‌ها و مولکول‌هاست. تقسیم‌بندی نانو مواد بر مبنای ابعاد یکی از اساسی‌ترین تقسیم‌بندی‌های نانو ساختارهاست. یک تقسیم‌بندی رایج در نانو مواد (نانو ساختارها) تقسیم آن‌ها بر مبنای تعداد ابعادی است که در محدوده نانومتری قرار دارند. اگر هر سه بعد یک ماده در محدوده نانومتری باشد به آن نانو ساختار صفر بعدی می‌گویند. به همین ترتیب اگر دو بعد ماده در محدوده نانو باشد به آن نانو ساختار یک بعدی و اگر یک بعد در محدوده نانومتری باشد به آن نانو ساختار دو بعدی می‌گویند. برای مشخص شدن این مطلب در شکل ۱-۱ شماتیک و تصویر میکروسکوپ الکترونی تعدادی از نانو ساختارها نشان داده شده است. این سه نوع نانو ساختار، هم از جهت سنتز و تولید، و هم از جهت خواص و کاربردها تفاوت‌های اساسی با هم دارند. به طور کلی خواص الکتریکی، نوری، مغناطیسی، سطحی و ... این سه ساختار با یکدیگر

تفاوت‌های اساسی دارند و بالطبع کاربردهایشان نیز متفاوت است.



شکل ۱-۱: نمایش شماتیک انواع نانو ساختارها، تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانو ساختارهای (الف) صفر بعدی، (ب) یک بعدی و (ج) دو بعدی.

پایان نامه حاضر به معرفی نانو ساختارهای صفر بعدی می‌پردازد. معروف‌ترین نانو ساختارها، نانو مواد صفر بعدی هستند. اصطلاحاً به صفر بعدی‌ها نانو ذره می‌گویند. گرچه اکثر نانو ذرات، کروی و یا حتی بی نظم هستند ولی الزامی نیست که حتماً این گونه باشند. اشکال مختلفی از نانو ذرات به اشکال مکعبی، هرمی، حلقوی، ستاره‌ای، توخالی، هسته-پوسته و غیره وجود دارند که به نوع و شرایط سنتز و کاربردی که از نانو ذره نیاز است بستگی دارد. صفر بعدی‌ها در مقایسه با دو نوع دیگر (یک بعدی و دو بعدی) روش سنتز ساده‌تری دارند و هزینه تولیدشان نیز کمتر است از این رو مشهورتر بوده و کاربرد و گسترش بیشتری یافته‌اند. در نانو ساختارها چون خواص به ابعاد بستگی دارد بنابراین نیاز است که ابعاد مجموعه نانو ذرات تولید شده حتی الامکان نزدیک به هم باشند یعنی توزیع اندازه ذرات باریک باشد. اکثراً همین ساختارهای اتمی (ساختار بلوری) که در حالت حجمی (منظور میکرونی و بزرگ‌تر) وجود دارد در حالت نانو هم وجود دارد و فقط در نانو، ابعاد کاهش یافته است.

## ۲-۱ سولفید آهن (FeS)

سولفید آهن با فرمول شیمیایی FeS و چگالی ۴/۲۸ گرم بر سانتی متر مکعب، نقطه ذوب °C ۱۱۹۴ و جرم مولی ۸۷/۹۱ گرم بر مول یک ترکیب کالکوزنی واسطه با خاصیت نیمرسانایی است. این کانی سولفیدی به طور طبیعی کمبود گوگرد دارد [۱،۲]. سولفید آهن کم و بیش دارای خاصیت مغناطیسی است. این ماده یک پادفرمغناطیس در دمای اتاق می‌باشد. سولفید آهن دارای ساختارهای مختلفی می‌باشد. این ساختارها عبارتند از: پیریت<sup>۱</sup> (FeS<sub>۲</sub>)، پیروتیت<sup>۲</sup> (Fe<sub>۱-x</sub>S) یا (Fe<sub>۷</sub>S<sub>۸</sub>)، تروئلیت<sup>۳</sup> (FeS)، گرئیگیت<sup>۴</sup> (Fe<sub>۳</sub>S<sub>۴</sub>)، مارکاسیت<sup>۵</sup> (FeS<sub>۲</sub>) ساختار کلرید کلسیم، میکنیویت<sup>۶</sup> (Fe<sub>۱-x</sub>S - چهار گوشه) و اسمیث<sup>۷</sup> (Fe<sub>x</sub>S<sub>۷</sub> - شش گوشه) می‌باشد [۳،۴]. ساختار چهارگوشه سولفید آهن شبه پایدار با ترکیبی از آهن و گوگرد است. ثابت‌های شبکه سولفید آهن را نشان می‌دهد. ساختار چهارگوشه FeS یک ساختار لایه‌ای دارد که در آن اتم‌های آهن در محور مرکزی مرتب شده اند و اتم‌های گوگرد نیز به صورت متناوب بالا و پایین لایه‌ها قرار دارند [۱،۵]. هر اتم گوگرد با چهار تا از نزدیک‌ترین اتم‌های آهن احاطه شده است که منجر به هرم بر روی مربع می‌شود. گروه فضایی آن P4/nmm است [۱،۶]. تغییرات اندکی در نسبت عنصری در ساختار FeS باعث تغییرات زیادی در خواص فیزیکی و شیمیایی و اپتیکی ماده می‌شود که این نسبت به روش آماده سازی و دمای واکنش و فشار بستگی دارد [۱،۵،۷،۸]. سولفید آهن دارای هدایت الکتریکی خوب و وادارندگی<sup>۸</sup> کوچک و نفوذ پذیری بالایی است. سولفید آهن تهیه شده توسط فناوری مصنوعی یک محصول با صرفه‌تر نسبت به مواد طبیعی است که می‌تواند حاوی غلظت ناخالصی تعیین شده مورد

<sup>۱</sup> Pyrite

<sup>۲</sup> Pyrrhotite

<sup>۳</sup> Troilite

<sup>۴</sup> Greigite

<sup>۵</sup> Marcasite

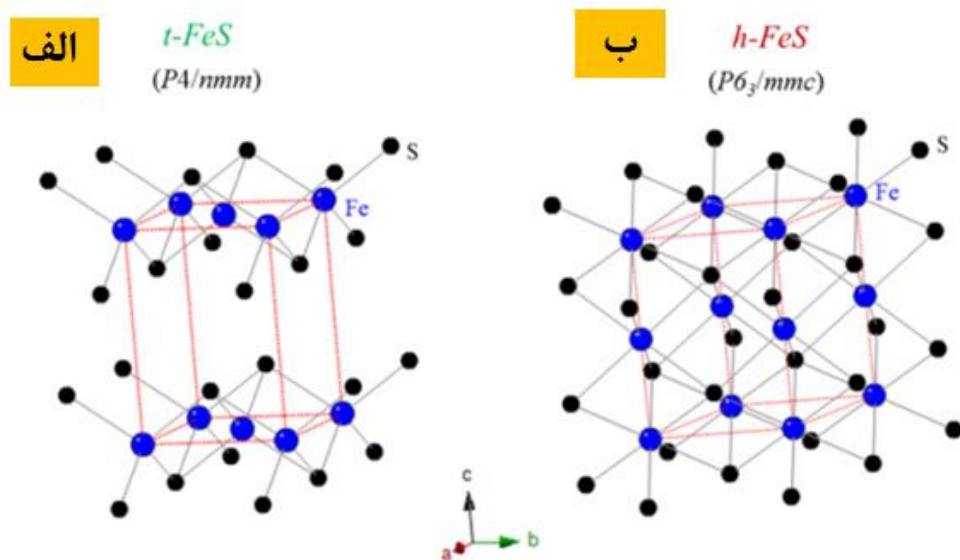
<sup>۶</sup> Tetragonal (Mackinawite)

<sup>۷</sup> (Hexagonal) Smythite

<sup>۸</sup> Coercivity



نظر باشد. علاوه بر این کیفیت این محصول به شدت وابسته به روش‌های آماده سازی آن است. اخیراً تلاش‌های بسیاری برای سنتز نانو ساختارهای سولفید آهن انجام شده است. با توجه به این که ساختار بلوری سولفید آهن به دما، فشار و غلظت گوگرد وابسته است لذا تشکیل فاز خالص تک بلوری سولفید آهن دشوار خواهد بود. برای رشد نانو ساختارهای سولفید آهن با کیفیت مناسب از روش‌های متفاوتی استفاده می‌شود [۸،۹]. در فاز چهارگوشی سولفید آهن در دمای ۵ کلوین خاصیت ابررسانایی مشاهده شده است. خواص مغناطیسی نشان می‌دهد که نمونه یک نیمرسانا است. اندازه‌گیری‌های مقاومت الکتریکی نشان داد که FeS یک نیمرسانا با گاف نواری مستقیم با مقدار  $1/17 \text{ eV}$  در دمای اتاق می‌باشد [۹،۱۰]. فاز چهارگوشی سولفید آهن طیف وسیعی از خواص الکترونیکی، مغناطیسی و اپتیکی را در بر می‌گیرد و از جمله کاربردهای آن می‌توان به عنوان نانو مواد در ابررساناها، به عنوان ماده‌ی جاذب در سلول‌های خورشیدی و به شکل لایه نازک به منظور استفاده در دستگاه‌های اپتوالکترونیکی نام برد.



شکل ۱-۲: الف) ساختار چهارگوشی سولفید آهن در سه بعد، ب) ساختار شش گوشه سولفید آهن در سه بعد [۵].

## ۱-۳ فرآیند رشد نانو مواد

اصلی‌ترین روش‌های ساخت مواد نانو را می‌توان در دو روش کلی از بالا به پایین و از پایین به بالا خلاصه نمود. در روش از بالا به پایین با استفاده از یک سری ابزارها، مواد از جسم حجیم جدا شده و جسم کوچک می‌شود تا به اندازه‌های نانومتری برسد. روش از پایین به بالا درست در جهت مخالف روش از بالا به پایین می‌باشد. در این روش مواد نانو با استفاده از به هم پیوستن بلوک‌های سازنده مانند اتم‌ها و مولکول‌ها و قرار دادن آن‌ها در کنار یکدیگر و یا استفاده از خودآرایی، تولید می‌شوند. خودآرایی عبارت است از طراحی مولکول‌ها و ابرمولکول‌هایی که اساس تشکیل آن‌ها مکمل بودن شکل ساختاری است. باید توجه داشت که اتم‌ها و مولکول‌ها همیشه در جایی که مورد نظر است قرار نخواهند گرفت و عاملی که محل قرارگیری آن‌ها را تعیین می‌کند انرژی آن‌ها است. به این صورت که مولکول‌ها در جایی قرار خواهند گرفت که کمترین انرژی آزاد را داشته باشند و به سمت انرژی آزاد منفی تمایل دارند. انرژی آزاد در یک سیستم به وسیله استحکام پیوند و آنتروپی تعیین می‌شود [۱۱].

## ۱-۳-۱ معرفی روش‌های رشد نانو ذرات

روش‌هایی که برای تولید مواد نانو به کار می‌روند عبارتند از: روش سل-ژل<sup>۱</sup>، واکنش حالت‌های جامد-مایع، چگالش فاز گازی، انباشت بخار شیمیایی یا CVD<sup>۲</sup>، انباشت فیزیکی بخار یا PVD<sup>۳</sup>، روش گرماآبی<sup>۴</sup> [۱۲]. در این پایان نامه از روش گرما آبی استفاده شده است که در ادامه به تفصیل بیان خواهد شد.

---

<sup>۱</sup> Sol-gel

<sup>۲</sup> Chemical Vapor Deposition

<sup>۳</sup> Physical Vapor Deposition

<sup>۴</sup> Hydrothermal synthesis

## ۴-۱ دستگاه‌ها و روش سنتز

پس از ساخت نمونه‌های FeS مورد نظر، کار بر روی بررسی خواص ساختاری و اپتیکی آنها متمرکز می‌شود. روش‌ها و ابزارهای مورد استفاده در مشخصه‌یابی نمونه‌ها بایستی از دقت کافی برخوردار بوده و در حد امکان هزینه انجام آنها پایین باشد. در ادامه روش سنتز نمونه‌های سولفید آهن و برخی از روش‌های مشخصه‌یابی که در این پایان‌نامه برای بررسی ساختار بلوری، خواص اپتیکی و مغناطیسی استفاده شده است، معرفی شده‌اند.

### ۴-۱-۱ روش گرما آبی

گرما آبی<sup>۱</sup> یکی از قوی‌ترین و پرکاربردترین روش‌های از پائین به بالا برای تولید نانو ساختارها است که به خاطر ساده و مقرون به صرفه بودن امروزه بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. گستره وسیعی از اکسیدهای فلزی، هیدروکسیدها، سیلیکات‌ها، کربنات‌ها، فسفات‌ها، سولفیدها، نیتريد‌ها با نانو ساختارهایی همچون نانو لوله، نانو سیم، نانو میله و غیره با استفاده از این روش تهیه می‌شوند [۱۳، ۱۴].

روش گرما آبی به عنوان روشی بر پایه شکل‌گیری و رشد بلورها در اثر واکنش‌های شیمیایی در یک محلول آبی تحت دما و فشار مناسب مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش ابتدا واکنش دهنده‌ها در حلال مناسب حل می‌شوند. سپس محلول مواد اولیه درون رآکتور ریخته شده و عایق‌بندی می‌شود. از رآکتور (شکل ۱-۳ الف) برای ایجاد دما و فشار بالا جهت استریل کردن ابزارهای آزمایشگاهی و انجام برخی از واکنش‌ها استفاده می‌شود. ابعاد این وسیله از اندازه آزمایشگاهی (که معمولاً به شکل یک استوانه در دار است) تا ابعاد صنعتی متغیر است. سپس رآکتور

---

<sup>۱</sup> Hydrothermal.

حاوی محلول واکنش دهنده‌ها، تا دمای مناسب حرارت‌دهی می‌شود. در اثر این حرارت‌دهی فشار درون رآکتور بالا رفته و شرایط مناسب برای واکنش پیش‌ماده‌ها فراهم می‌شود. پس از گذشت زمان کافی برای انجام واکنش شیمیایی درون رآکتور، حرارت‌دهی متوقف شده، محصولات از درون آن بیرون آمده و در صورت نیاز برای خشک یا کلسینه شدن حرارت‌دهی می‌شوند.

کلسینه کردن به عملیات حرارتی‌ای گفته می‌شود که در غیاب هوا و اکسیژن، بر روی مواد جامد برای تجزیه حرارتی، انتقال فاز و یا حذف مواد فرار اعمال می‌شود. در بعضی موارد برای بلوری کردن ذرات تولیدی آن‌ها را حرارت داده و کلسینه می‌کنند. با افزایش زمان کلسینه کردن، همراه با بلوری شدن ذرات، به هم چسبندگی و کلوخه شدن آن‌ها نیز اتفاق می‌افتد. از این رو زمان و دمای کلسینه کردن در ساختار بلوری و ابعاد ذرات تولیدی موثر است.

از مزایای روش گرما آبی می‌توان به بازدهی بالا، کنترل پذیری مطلوب، آسان بودن مراحل رشد، تولید محصول با توزیع اندازه یکنواخت، مصرف انرژی کم‌تر، آسیب‌رسانی کمتر به محیط زیست اشاره کرد. یکی از اصلی‌ترین شرایط محیطی واکنش، شیوه انرژی دهی به سیستم است. به طور معمول در روش گرما آبی از کوره برای حرارت‌دهی به سیستم استفاده می‌شود. استفاده از کوره و انتقال حرارت رسانی باعث ایجاد شیب دمایی زیاد در قسمت‌های مختلف محفظه واکنش، شرایط واکنش غیریکنواخت و در نتیجه تولید ذرات در دامنه ابعادی بسیار وسیعی می‌شود. یکی از عیوب واکنش‌های گرما آبی، زمان واکنش است که می‌تواند تا چندین روز ادامه پیدا کند [۱۵].

متغیرهای این فرایند عبارتند از:

نوع آب: این مورد شامل آب مقطر، آب دوبار یونیزه و بررسی سختی آب در مقیاس صنعتی است.

زمان: تغییرات زمان بر میزان رشد و در نتیجه اندازه نهایی ذرات تأثیر می‌گذارد.

دما: دمای بالا باعث تغییر در سرعت هسته زایی و حتی سرعت رشد ماده می‌شود.

pH محلول: بر اساس نوع اسیدی یا بازی بودن عمدتاً بر روی روند آزمایش اثر می‌گذارد.

سورفکتانت<sup>۱</sup>: هنگامی که به مقدار بسیار ناچیز استفاده می‌شوند کشش سطحی آب را به میزان

قابل توجهی کاهش می‌دهند [۱۶].



شکل ۱-۳: تصاویر (الف) رآکتور (ب) کوره مورد استفاده در این پایان نامه.

## ۱-۴-۲ سانتریفیوژ

سانتریفیوژ به هر دستگاهی گفته می‌شود که با سرعت زیادی به دور خود چرخیده و در همین حال با استفاده از نیروی گریز از مرکز ایجاد شده، مواد درون خود را نیز به سمت بیرون می‌راند. سانتریفیوژ انواع و اقسام مختلفی داشته و استفاده از آن در تولید انرژی هسته‌ای تنها یکی از موارد کاربردی آن است. در یک سانتریفیوژ به واسطه ی چرخش بسیار سریع محفظه‌ای به دور خودش، هر آن چه در درون آن وجود دارد به سمت بیرون تحت فشار قرار می‌گیرد. این دستگاه می‌تواند در برگیرنده هر ماده‌ای باشد، از نمونه‌های خونی گرفته تا مواد شیمیایی مختلف از این رو نمونه‌های آن بسیار متنوع است. دستگاه سانتریفیوژ در سرعت‌ها و زمان‌های مختلف قابل استفاده می‌باشد که دستگاه مورد استفاده در این پایان‌نامه با مدل PIT۳۲۰ موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد (شکل ۱-۴) که در این پژوهش از این دستگاه با دور ۴۵۰۰ در زمان ۴ دقیقه استفاده شد.

<sup>۱</sup> Surfactant



شکل ۱-۴: سانتریفیوژ مدل PIT320 موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.

## ۱-۵ دستگاه‌ها و روش‌های مشخصه‌یابی

### ۱-۵-۱ پراش پرتو ایکس<sup>۱</sup> (XRD)

پراش پرتو ایکس (XRD) روشی برای مطالعه ساختار مواد بلوری است که در سال ۱۹۱۲ میلادی توسط فون لاهه<sup>۲</sup> کشف شد و توسط ویلیام هنری براگ<sup>۳</sup> و ویلیام لورنس براگ<sup>۴</sup> برای بررسی بلورها به کار گرفته شد [۱۷]. با استفاده از این روش می‌توان اطلاعاتی نظیر فازهای تشکیل شده، نوع ساختارهای بلوری، ثابت‌های شبکه بلوری و اندازه بلورک‌ها را بدست آورد. عمق نفوذ پراش پرتوهای X در ماده بیشتر است، لکه‌های پراش X در مقایسه با پراش الکترون حدود ۱۰۰۰ بار قوی‌تر است. دلیل مناسب‌تر بودن پراش پرتو X برای نمونه‌های ضخیم‌تر، قدرت نفوذ بیشتر آن است. اگر پرتوهای X به اندازه کافی در نمونه جذب شوند، خط‌های مشخصه پرتو X عنصرهای موجود در نمونه برانگیخته می‌شوند. بنابراین این روش برای تعیین عنصرهای سنگین‌تر مناسب‌تر است. پرتو X در طیف امواج الکترومغناطیس در محدوده بین پرتو گاما و فرابنفش قرار دارد. برای یک ماده خاص الگوی پراش پرتو X، همانند اثر انگشت برای آن ماده است. با استفاده از این پایگاه داده موسوم به

<sup>۱</sup> X –ray diffraction

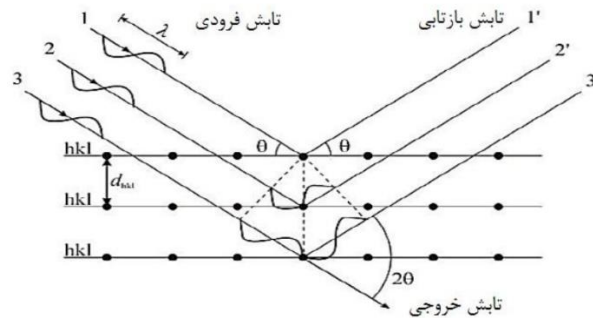
<sup>۲</sup>Max Theodor Felix von Laue

<sup>۳</sup> William Henry Bragg

<sup>۴</sup>William Lawrence Bragg

JCPDS و به کمک روش تطبیق و جستجو می توان ترکیب هر ماده را مشخص نمود [۱۸]. شکل ۱-

۵ پراش پرتو X از لایه های اتمی را به طور شماتیک نشان می دهد.



شکل ۱-۵: طرح شماتیکی از پراش پرتو ایکس از لایه های مختلف اتمی.

از آنجا که طول موج پرتو X از مرتبه فواصل بین اتمها در مواد بلوری است بنابراین این مواد برای این پرتو نقش توری را ایفا می کنند. اختلاف راه پرتو X که به دو صفحه متوالی برخورد می کند، مضرب درستی از طول موج پرتو فرودی است و با رابطه براگ<sup>۱</sup> داده می شود [۱۸].

$$(۱-۱)$$

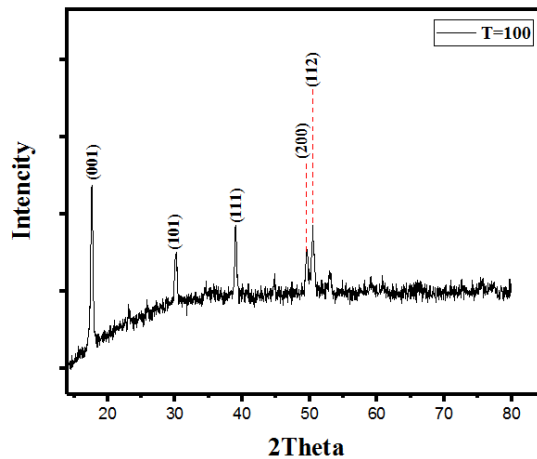
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

که در این رابطه  $d_{hkl}$  فاصله بین صفحات بلوری،  $\theta$  زاویه ی پرتو فرودی،  $\lambda$  طول موج پرتو X فرودی،  $hkl$  اندیس های میلر<sup>۲</sup> و  $n$  مرتبه ی پراش (عدد صحیح) می باشند.

در شکل ۱-۶ یک طیف نوعی پراش پرتو X از نمونه های سولفید آهن ساخته شده در این پایان نامه نشان داده شده است. با استفاده از طیف به دست آمده و اطلاعات ثبت شده در بانک اطلاعاتی دستگاه، نوع ماده و جهت صفحات بلوری مشخص می شود. همچنین امکان تعیین راستای ترجیحی رشد صفحات بلوری وجود دارد.

<sup>۱</sup> Bragg equation

<sup>۲</sup> Miller Index



شکل ۱-۶: طیف نوعی پراش پرتو ایکس نمونه سولفید آهن سنتز شده در این پایان نامه.

اکنون با معلوم شدن  $d$  با استفاده از رابطه‌ی (۲-۱) می‌توان ثابت‌های شبکه (a) و (c) برای

ساختار چهار گوشه را به دست آورد [۱۹]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2-1)$$

اندازه متوسط بلورک (D) را نیز می‌توان با استفاده از پهنای خط‌های پراش به کمک رابطه‌ی

شرر<sup>۱</sup> (۳-۱) به دست آورد [۲۰]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3-1)$$

که در این رابطه  $\lambda$  طول موج پرتو X فرودی،  $\theta$  زاویه‌ی براگ (موقعیت زاویه‌ای قله پراش) و  $\beta$

پهنای زاویه‌ای قله پراش در نصف شدت بیشینه<sup>۲</sup> (FWHM) بر حسب رادیان است.

از نتایج مربوط به آنالیز ساختاری نمونه‌ها، می‌توان کمیت‌های دیگری مثل کرنش ( $\epsilon$ ) و چگالی

دررفتگی ( $\delta$ ) را محاسبه کرد. کمیت کرنش  $\epsilon$  با استفاده از اطلاعات مربوط به قله‌های پراش از

رابطه‌ی (۴-۱) به دست می‌آید [۲۱].

<sup>۱</sup> Debye Scherrer

<sup>۲</sup> Full Width of Half Maximum



(۴-۱)

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta}$$

همچنین چگالی در رفتگی‌ها  $\delta$  (تعداد در رفتگی‌ها در واحد حجم بلور) از رابطه‌ی (۵-۱) به

دست می‌آید [۲۱].

(۵-۱)

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

در این رابطه  $D$  ابعاد بلورک است. کاهش اندازه بلورک‌ها سبب افزایش عرض قله‌های پراش و کاهش شدت آن شده و بر اثر جهت‌گیری ترجیحی دانه‌ها در ساختار، شدت برخی از قله‌ها افزایش و برخی دیگر کاهش می‌یابد. یکی از ایرادهای استفاده از روش شرر برای محاسبه اندازه بلورک‌ها این است که پهن‌شدگی قله‌ها را تنها به اندازه بلورک‌ها مربوط می‌کنند در حالیکه مطالعات نشان می‌دهد که پهنای قله علاوه بر اندازه بلورک‌ها به کرنش‌های شبکه بلوری هم مربوط است. ویلیام سون - هال اندازه بلورک‌ها و کرنش‌های درون شبکه‌ای را عامل پهن‌شدگی قله‌های حاصل از پراش پرتو ایکس معرفی کرد. بر اساس نظر ارائه شده توسط ویلیام سون - هال عرض قله در نصف شدت بیشینه تابعی از اندازه بلورک و همچنین کرنش‌های درون شبکه‌ای است:

$$\beta = \beta_S + \beta_D \quad (۶-۱)$$

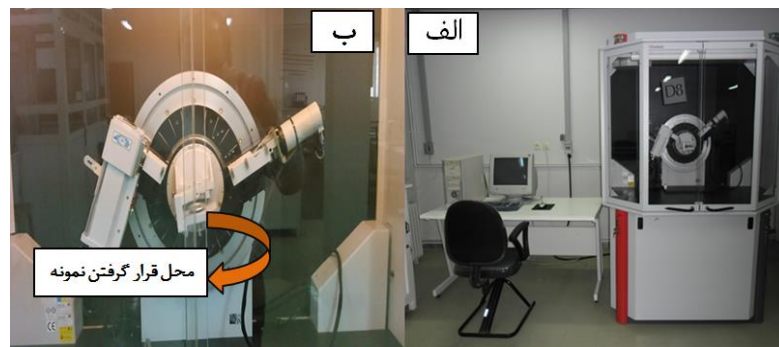
در این رابطه  $\beta_D$  و  $\beta_S$  به ترتیب پهن‌شدگی قله بر اثر اندازه بلورک و کرنش‌های شبکه‌ای است. بر اساس معادله استوکس سهم اندازه بلورک‌ها در پهن‌شدگی قله ( $\beta_S$ ) برابر با عکس اندازه دانه، ( $\frac{1}{D}$ ) است. کرنش‌های شبکه‌ای سبب کاهش و یا افزایش فاصله بین صفحات بلوری می‌شوند.

برای تعیین اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش از رابطه ویلیام سون-هال (۷-۱) نیز می‌توان استفاده نمود [۲۲]. این رابطه به شکل زیر است:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + \epsilon \sin \theta \quad (7-1)$$

در این رابطه  $\beta$  پهنای قله پراش در نصف بیشینه،  $D$  اندازه بلورک،  $\epsilon$  کرنش شبکه و  $\lambda$  طول موج مورد استفاده می‌باشند. اگر داده‌های مربوط به کمیت  $\beta \cos \theta$  بر حسب کمیت  $\sin \theta$  برای چندین قله در الگوی پراش پرتو ایکس را به دست آورده و نمودار  $\beta \cos \theta - \sin \theta$  را برای نقاط رسم کنیم سپس می‌توانیم از روی شیب این نمودار مقدار کرنش و از روی عرض از مبدا آن اندازه بلورک را تعیین نماییم.

طیف پراش پرتو X نمونه‌های تهیه شده در این پایان‌نامه توسط یک دستگاه XRD مدل Advance-D8 (BurkerAxs) اندازه گیری شده است که تصویر آن در شکل ۷-۱ آمده است.



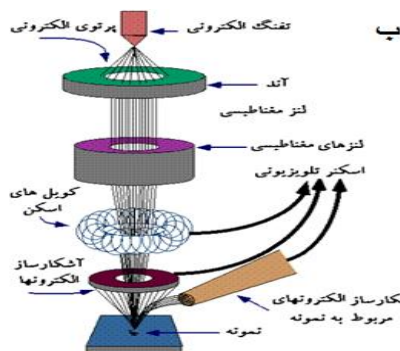
شکل ۷-۱: الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو X مدل (D8-Advance)، ب) محل قرار گرفتن نمونه.

## ۱-۵-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)<sup>۱</sup>

در میکروسکوپ الکترونی روبشی باریکه الکترون‌های گسیلی (تفنگ الکترونی) آن ناشی از گسیل گرمایونی از یک فیلامان یا رشته تنگستنی است. در میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی گسیل میدانی از اعمال یک میدان الکتریکی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونل زنی استفاده می‌شود به این ترتیب بزرگنمایی و حد تفکیک به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. اعمال یک میدان قوی بر سطح فلز سبب کاهش سد پتانسیل الکترون شده و در نتیجه احتمال پدیده تونل زنی از سطح فلز

<sup>۱</sup> Field Emission Escanning Electron Microscopy (FESEM)

افزایش می‌یابد و شار بزرگی از الکترون‌ها ایجاد می‌گردد. مقدار بار گسیل شده در این فرآیند به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولاً برای افزایش بهره تولید جریان الکترونی لازم است از فلزی با نوک بسیار تیز استفاده کرد. البته برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلأ بسیار بالایی نیاز است. الکترون‌های ایجاد شده را می‌توان به کمک میدان‌های مغناطیسی (مرسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده الکترون‌های ثانویه تولید می‌شوند. علاوه بر الکترون‌های ثانویه، الکترون‌های پس پراکنده شده (بازگشتی) هم وجود دارند. پرتو الکترون‌های ثانویه که از نزدیکی سطح ساطع می‌شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه می‌باشند، در حالیکه پرتو الکترون‌های پس پراکنده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده هستند. در آماده سازی نمونه در مواد غیر رسانا معمولاً سطح نمونه با لایه‌ی نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می‌شود تا بین نمونه و پایه اتصال الکتریکی برقرار شود. نمونه‌های پودری باید روی یک لایه نازک رسانا پخش شده و کاملاً خشک شوند. نمونه‌ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب و محلول‌های پاک کننده آلی باشند [۲۳، ۲۴، ۲۵]. در شکل ۱-۸ نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) به همراه یک طرح شماتیک از اجزای آن نشان داده شده است. برای ثبت تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده در این پایان‌نامه از این دستگاه استفاده شد.



شکل ۱-۸: (الف) : دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل (S۳۶۰۰MV۳۰۰) دانشگاه تهران (ب) تصویر شماتیک از اجزای داخلی و مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه.

### ۱-۵-۳ طیف‌نگاری فرابنفش - مرئی (UV-Vis-NIR)<sup>۱</sup>

طیف نگار نوری دستگاه نسبتاً ساده‌ای جهت اندازه‌گیری طیف عبور و جذب یک نمونه است. در شکل ۱-۹ دستگاه موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود نشان داده شده است. این دستگاه شامل دو مسیر یکی برای قرارگیری نمونه‌ی مرجع و دیگری برای قرارگیری نمونه‌ی شاهد می‌باشد. با اندازه‌گیری طیف عبور، جذب و بازتاب نمونه و روابط فیزیکی وابسته می‌توان برخی از خصوصیات اپتیکی آنها نظیر ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب جذب و گاف نواری را به دست آورد. همچنین طیف بازتابی نمونه‌ها می‌تواند اطلاعات مفیدی راجع به ویژگی بازتابی نمونه در ناحیه‌ی طول موج مرئی و فروسرخ ارائه نماید.



شکل ۱-۹: الف) طیف نگار مدل Shimadzu (UV-Vis, 1800) دانشگاه صنعتی شاهرود ب). جایگاه‌های قرارگیری نمونه‌های آزمایشی و شاهد برای تعیین ضرایب عبور و جذب.

### ۱-۵-۳-۱ ضریب جذب

هنگامی که پرتو الکترومغناطیسی به جسم برخورد می‌کند، بخشی از پرتو از جسم عبور می‌کند، بخشی بازتاب شده و بقیه به نسبت بزرگی ضریب جذب ماده ( $\alpha$ ) جذب جسم می‌شود. برای تعیین ضریب جذب ( $\alpha$ ) را می‌توان از رابطه (۱-۸) استفاده نمود:

<sup>۱</sup> Ultraviolet-visible-Near Infrared

$$\alpha = 2/3 \cdot 3 \frac{\log\left(\frac{1}{T}\right)}{d} \quad (8-1)$$

که در این رابطه  $d$  ضخامت لایه (در اینجا قطر محفظه حاوی ذرات نمونه جهت آنالیز در دستگاه) است و  $T$  میزان عبور از نمونه می‌باشد.

### ۱-۵-۳-۲ گاف نواری

هرگاه انرژی فوتون فرودی ( $h\nu$ ) از انرژی گاف نواری ( $E_g$ ) بیشتر یا برابر باشد، الکترون‌ها از نوار ظرفیت به تراز خالی در نوار رسانش برانگیخته شده و این انرژی جذب می‌شود، و اگر کمتر از گاف نواری باشد از ماده عبور می‌کند. فرآیند جذب در نیمرساناها به نوع گاف نواری (مستقیم یا غیرمستقیم) ماده بستگی دارد. بین گاف نواری و داده‌های جذب ( $A$ ) رابطه (۹-۱) وجود دارد [۲۶ و ۲۷ و ۲۸]:

(۹-۱)

$$(Ah\nu)^m = B(h\nu - E_g)$$

در این رابطه  $h\nu$  انرژی فوتون فرودی و  $B$  یک ثابت است. در صورتی که گاف نواری لایه مورد نظر مستقیم باشد ضریب  $m$  برابر ۲ و در صورت غیرمستقیم بودن آن  $m = 0.5$  خواهد بود. با رسم نمودار  $(Ah\nu)^m$  بر حسب انرژی فوتون فرودی ( $h\nu$ ) و برون‌یابی بخش خطی این نمودار با محور افقی می‌توان گاف نواری نمونه را به دست آورد.

### ۱-۵-۴ طیف سنجی رامان<sup>۱</sup>

برهم‌کنش نور با ماده در ناحیه زیر فرورسرخ می‌تواند به دو صورت جذب و پراکندگی انجام گیرد. چندین سال قبل از کشف پدیده رامان، پراکندگی نور به وسیله جامدات، مایعات و گازهای

<sup>۱</sup> Raman Spectroscopy

شفاف مورد بررسی قرار گرفته بود. چند ماه پس از کشف رامان، فیزیکدانان روسی به طور مستقل در زمینه وجود این اثر در بلورها به نتایج جالبی دست یافتند و این پدیده را به جای اثر رامان، پراکندگی مرکب نامیدند. در سالیان اخیر پیشرفت تکنیک‌های لیزری موجب بررسی بیشتر در مورد اثر رامان و کشف تعدادی از پدیده‌های مرتبط به آن شده است. در این روش عموماً از لیزرهای آرگون و کریپتون استفاده می‌شود. طیف سنجی رامان بر اثر پدیده پراکندگی ناکشسان نور هنگام برخورد با ماده عمل می‌کند. در پدیده پراکندگی ناکشسان، نور فرودی با جنبش‌های مولکولی، فونون‌ها و دیگر تحریک پذیرها برهم‌کنش کرده و بر اثر این برهم‌کنش فرکانس فوتون‌های بازتابیده به طول موج‌های بالاتر و پایین‌تر تغییر می‌یابند و در این برهم‌کنش اگر انرژی نور برخوردی به اندازه کافی بزرگ نباشد تا اتم‌ها را از حالت پایه به پایین‌ترین حالت الکترونی منتقل کند اتم‌ها به یک شبه تراز پایدار رفته، لیکن اتم‌ها برای مدت زمان زیادی در حالت برانگیخته باقی نمانده و به حالت پایه برمی‌گردند. چنانچه اتم به حالت ارتعاشی دیگری برگردد، در این صورت دیگر فرکانس نور گسیل شده با نور نشر فرودی یکسان نخواهد بود. این پدیده به پراکندگی رامان موسوم است. در این پراکندگی اگر انرژی گسیل شده کوچکتر از انرژی نور برخوردی باشد پراکنش استوکس رامان و فرآیند مخالف آن آنتی استوکس رامان گفته می‌شود [۲۹،۳۰،۳۱].



شکل ۱-۱۰: طرح واره‌ی طیف سنج لیزری رامان.

شکل ۱-۱۰ دستگاه طیف سنجی رامان مدل uRaman -532-Ci را جهت بررسی ساختار

نمونه‌ها نشان می‌دهد. در دستگاه طیف سنجی رامان نور لیزر با طول موج ۵۳۲ nm به نمونه برخورد می‌کند و طول موج‌های نزدیک به طول موج لیزر که ناشی از برهم‌کنش کشسان از سطح نمونه هستند توسط یک فیلتر جذب می‌شوند و پرتوهای بازتابیده شده‌ای که دارای تغییر فرکانسی هستند، عبور می‌کنند و توسط یک لنز جمع می‌شوند و به وسیله فیبری به آشکارساز مربوطه منتقل می‌شوند. از آن جا که این پراکندگی شدت ضعیفی دارد لذا از یک تقویت کننده الکتریکی استفاده می‌شود. در نهایت به کمک ثبات تغییرات شدت بر حسب فرکانس ثبت می‌گردد. بهتر است بدانیم که شدت قله‌ی رامان به شدت نور لیزر بستگی دارد اما جابه‌جایی فرکانس رامان مستقل از طول موج منبع است. طیف‌سنجی رامان برای شناسایی ساختار مولکولی بسیار مناسب است. با این روش تعیین فرکانس‌های چرخشی و ارتعاشی مولکول، ارزیابی هندسی و حتی تقارن مولکول‌ها امکان‌پذیر است. در برخی موارد که امکان تعیین ساختار مولکولی وجود ندارد، می‌توان با تکیه بر فرکانس‌های ثبت شده، قرار گرفتن اتم‌ها در یک مولکول را بررسی کرد. اطلاعاتی که توسط طیف سنجی مادون قرمز و رامان به دست می‌آید، بسیار مشابه هستند. به تازگی ساختار پیچیده مولکول‌های زیستی با طیف سنجی رامان تعیین شده است. طیف رامان اطلاعات با ارزشی را نیز در زمینه فیزیک حالت جامد ارائه می‌کند. طیف‌سنجی رامان را می‌توان به راحتی برای مطالعه‌ی اجزاء و گروه‌های شیمیایی ترکیب به کار برد. برخی از کاربردهای مهم طیف‌سنجی رامان در فناوری نانو عبارتند از: شناسایی و جداسازی برخی از ترکیبات آلی و معدنی، تعیین ساختار شیمیایی ترکیبات، تعیین شرایط مرزی برای میدان الکتریکی در نزدیکی سطح [۳۲،۳۳،۳۴].

## ۱-۵-۵ طیف سنجی پاشندگی انرژی پرتو ایکس<sup>۱</sup> (EDX)

میکروسکوپ‌های الکترونی با قابلیت‌های خود، تحولی عظیم در زمینه میکروسکوپی ایجاد کردند. امروزه یکی از بزرگترین مزیت آن‌ها مجهز بودن به سیستم EDX است. طیف سنجی پاشندگی انرژی

---

<sup>۱</sup> Energy-dispersive X-ray spectroscopy

پرتو ایکس یا EDX یک روش کمی جهت تعیین درصد عناصر موجود در نمونه می‌باشد در واقع EDX امکان شناخت عناصر موجود در نمونه را به ما می‌دهد [۳۵]. در این روش هنگامی که پرتو الکترونی به نمونه برخورد می‌کند خطوط پرتو X تولید می‌شوند. این وضعیت وقتی رخ می‌دهد که جای خالی الکترون‌های جدا شده از اتم به وسیله الکترون دیگر از لایه‌های بالا جایگزین شود. میزان انرژی از دست رفته پرتوی الکترونی ورودی در برخورد ناکشسان با الکترون‌های اتم می‌تواند برابر با انرژی پیوند الکترون‌های لایه‌های K، L و M باشد و منجر به خروج الکترون لایه‌های مذکور و تابش پرتو X شود که مشخصه عنصرهای موجود در نمونه است [۳۶].

طیف سنجی پراکندگی انرژی در واقع بخشی از دستگاه SEM می‌باشد. در این سیستم منبع الکترونی با شرایطی که در معرفی FESEM بیان کردیم با نمونه برخورد کرده و سبب تولید پرتوهای X مشخصه ماده تحت تابش می‌شود. پرتو X به پردازنده پالس فرستاده شده و سیگنال‌های اندازه‌گیری شده برای تحلیل و نمایش داده‌ها به تحلیل‌گر انتقال می‌یابد. شکل ۱-۱۱ دستگاه EDX را نشان می‌دهد. از مزایای دستگاه EDX سرعت بالای آنالیز، به این معنی که به محض اینکه محفظه خلأ شود و آماده تصویربرداری باشد در همان لحظه می‌توان آنالیز نمونه را انجام داد. می‌توان این آنالیز را برای عناصر یک ماده با مقدار کم و ضخامت بسیار کم انجام داد. با این دستگاه می‌توان عناصر جدول تناوبی بعد از عنصر بور را به روش کمی آنالیز کرد [۳۷]. این دستگاه دقت خیلی بالایی ندارد، به این معنی که عناصری که مقدار آن‌ها در نمونه زیر نیم درصد وزنی باشند را نمی‌توان اندازه‌گیری کرد.



شکل ۱-۱۱: دستگاه SEM مدل VEGA/TESCAN-XMU مجهز به سیستم EDX.



## ۱-۵-۶ مشخصه یابی الکتریکی

پتانسیو استات/گالوانو استات یک دستگاه کنترل و اندازه گیری است که جهت تعیین مقاومت الکتریکی ماده نیز استفاده می شود.

شکل ۱-۱۲ دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS 2065 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود را جهت مشخصه یابی جریان-ولتاژ نمونه ها نشان می دهد. برای تعیین مقاومت سطحی نمونه ها ابتدا دو الکتروود روی سطح نمونه ایجاد می کنیم و سپس دو عدد سیم مسی را با استفاده از چسب نقره به الکتروودها متصل کردیم. در مرحله ی بعد سیم های مسی نمونه را به پایانه های دستگاه وصل کردیم. سپس با اعمال ولتاژ در یک بازه ی معین و با سرعت روبش قابل تنظیم، جریان عبوری از نمونه ها اندازه گیری شد.



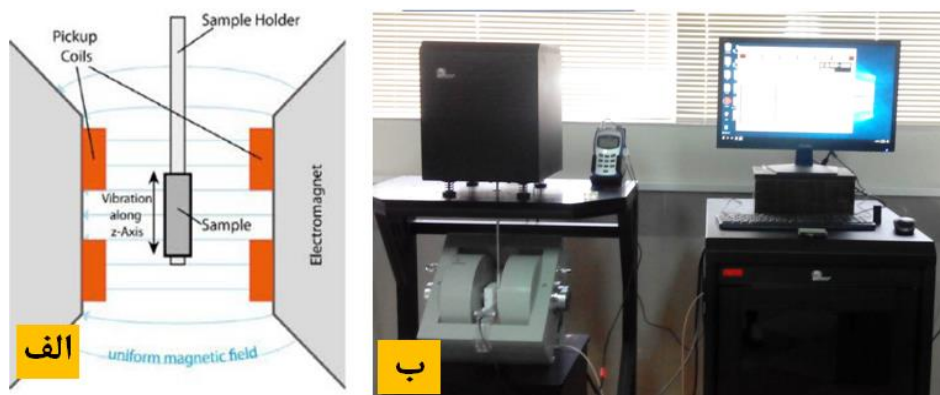
شکل ۱-۱۲: دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS 2065 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

## ۱-۵-۷ مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی<sup>۱</sup> (VSM)

این ابزار به اسم اس فونر ثبت شده و گاهی به آن مغناطیس سنج فونر نیز می گویند. این ابزار بر پایه تغییر شار در یک پیچه به هنگام ارتعاش یک نمونه مغناطیسه در نزدیکی آن می باشد. VSM دستگاهی است که از ۴۰ سال پیش تاکنون برای رسم حلقه های پسماند، منحنی های DCD و IRM

<sup>۱</sup> Vibrating Sample Magnetometer

تغییر مغناطش با زمان و دما مورد استفاده قرار گرفته است. همانطور که در شکل ۱-۱۳ الف نشان داده شده است، قسمت اساسی این دستگاه شامل یک آهنربای بزرگ است که یک میدان مغناطیسی قابل توجه ایجاد می‌کند. به دو قطب این آهنربا دوسیم پیچ متصل است و نمونه به یک پروب متصل است که می‌تواند نمونه را در راستای عمود بر میدان با فرکانس خاصی به ارتعاش درآورد. با ارتعاش نمونه شار عبوری از سیم پیچ‌ها تغییر می‌کند. این تغییر شار که متناسب با مغناطش نمونه است توسط یک تقویت کننده قفل شونده تقویت شده و به کامپیوتری که تمام فرایند را کنترل می‌کند، فرستاده می‌شود. کالیبراسیون مغناطش برای چنین سیستمی بسیار مهم است. برای این کار از یک نمونه که مغناطش آن مشخص است استفاده می‌شود و سیستم بر اساس آن کالیبره می‌گردد. قابل ذکر است که نمونه‌ی استاندارد از نظر اندازه و مغناطش باید تا حدی قابل مقایسه با مشخصات نمونه‌های مورد استفاده باشد.



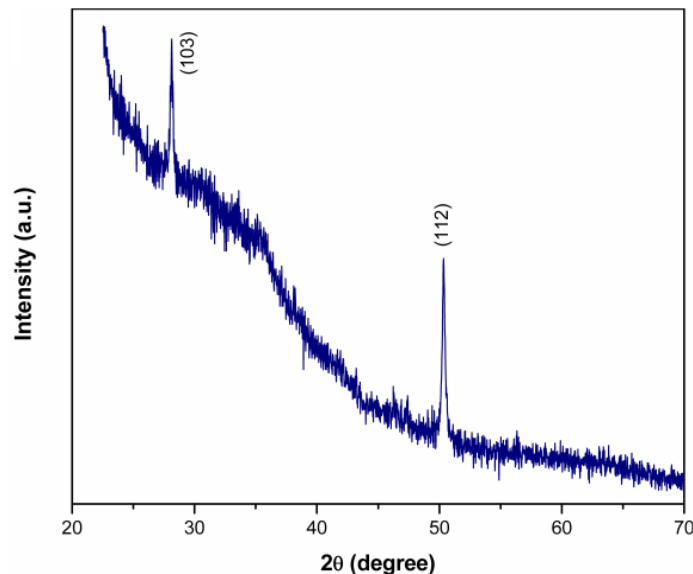
شکل ۱-۱۳: الف) مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی VSM (طرح واژه) ب) دستگاه مغناطیس‌سنج موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود [۳۸].

# فصل دوم:

## مروری بر مقالات

## ۱-۲ بررسی خواص ساختاری سولفید آهن (FeS)

خواص ساختاری لایه های نازک سولفید آهن سنتز شده به روش اسپری روی زیرلایه شیشه‌ای توسط گروه تولای هورما و همکاران گزارش شده است [۳۹]. تصویر XRD یک نمونه در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. قله‌های پراش از صفحات (۱۰۳) و (۱۱۲) نشان دهنده‌ی تشکیل فاز چهارگوشی سولفید آهن می‌باشد. با توجه به شدت نسبی قله‌های پراش XRD جهت ترجیحی رشد بلور در راستای (۱۱۲) است. در این کار اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر برای صفحه‌ی (۱۱۲) حدود ۱۰ nm گزارش شده است.

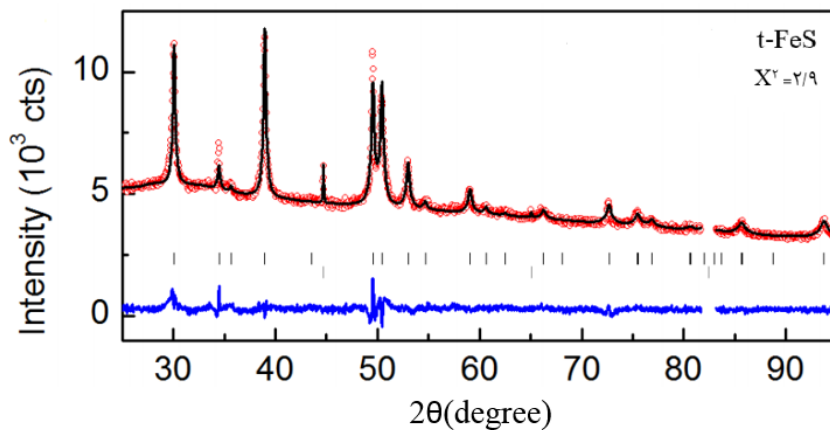


شکل ۱-۲: الگوی پراش پرتو ایکس سولفید آهن سنتز شده توسط گروه تولای هورما [۳۹].

شکل ۲-۲ تصویر XRD نمونه پودری FeS را نشان می‌دهد که توسط استیون و همکارانش با روش گرما آبی ساخته شده است [۴۰]. در این روش مقدار ۰/۳۱ mol از  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  با ۵۵ ml آب دوبار یونیزه و ۰/۱۲۵ mol پودر آهن (۹۹/٪۹) ترکیب شدند. ترکیب در یک اتووکلوا ۱۲۵ ml با لایه‌ای پوشیده از تفلون در دمای  $100^\circ\text{C}$  به مدت ۶ روز حرارت داده شد. پس از سرد شدن با آب

<sup>۱</sup> Tulay Hurma

دو بار یونیزه و استون شسته و در خلأ خشک شد. نتیجه‌ی این بررسی فاز غالب مربوط به فاز چهارگوشی FeS و پراش از صفحات (۱۱۰)، (۲۰۰) و (۲۲۰) را نشان می‌دهد. پارامترهای شبکه نیز در دمای اتاق  $a = 3/6779 \text{ \AA}$  و  $c = 5/0331 \text{ \AA}$  گزارش شده‌اند [۴۰].

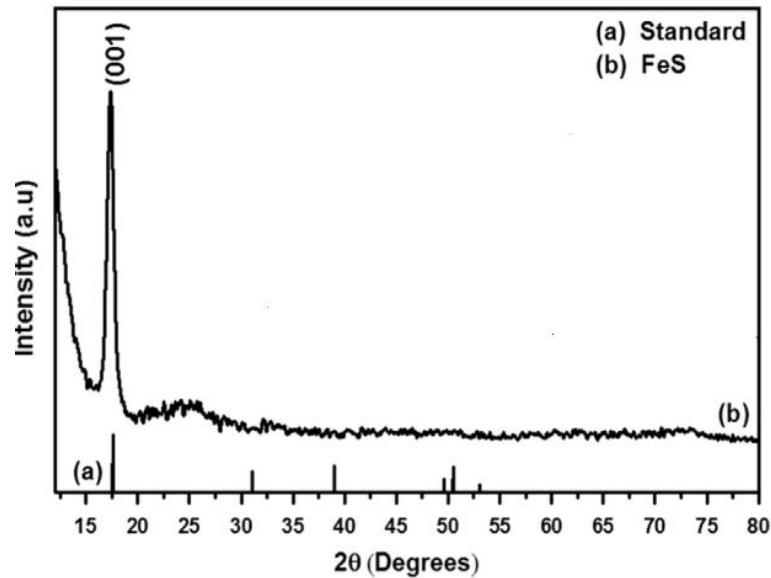


شکل ۲-۲: پراش پرتو X نمونه سولفید آهن سنتز شده به روش گرما آبی [۴۰].

گروه محمود سعید اختر و همکاران لایه‌های نازک FeS را به روش حمام بخار شیمیایی (CBD) رشد دادند [۴۱]. در این روش از ترکیب اسیدی محلولی از تتراکلرید آهن ( $0/15 \text{ M}$ )، اوره ( $1 \text{ M}$ ) و اسید تیامید ( $2 \text{ M}$ ) استفاده شد که به طور مجزا در آب دوبار یونیزه (هر  $30 \text{ ml}$ ) مخلوط و  $30 \text{ min}$  همزده شد. PH محلول با اضافه کردن  $0/5 \text{ M}$  اسید هیدروکلرید حدود  $2/5$  تنظیم شد. محلول حاصل در دمای  $85^\circ \text{C}$  به مدت  $30 \text{ min}$  همزده شد و سپس زیر لایه‌ی شیشه‌ای را به مدت ۳ ساعت برای لایه نشانی درون حمام قرار دادند و بعد از آن با آب دو بار یونیزه شستند و تحت گاز نیتروژن خشک‌سازی را انجام دادند. در شکل ۲-۳ الگوی پراش پرتو ایکس لایه‌ی نازک FeS نشان داده شده است که جهت ترجیحی رشد آن ( $001$ ) است. حضور یک تک قله نشان دهنده‌ی رشد بلور در امتداد محور c است. اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها به وسیله رابطه شرر محاسبه و حدود  $14 \text{ nm}$

<sup>۱</sup> Muhammad Saeed Akhta

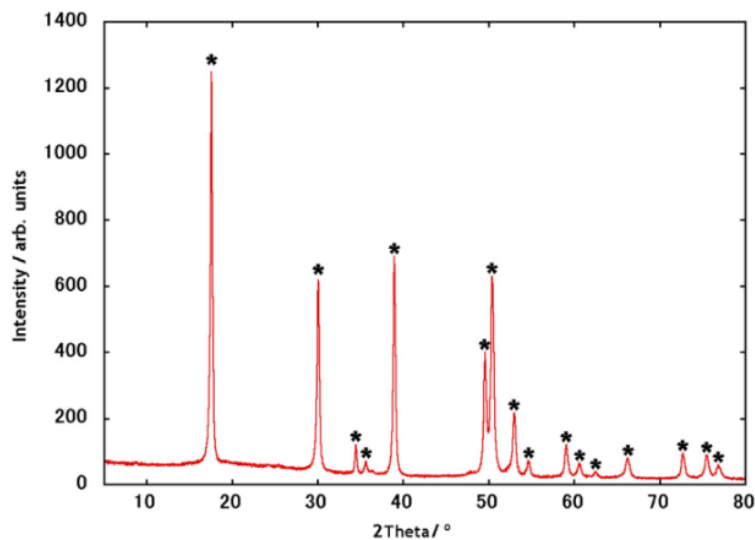
گزارش شده است. همچنین تحلیل XRD نشان می‌دهد که فاز تشکیل شده چهارگوشی می‌باشد.



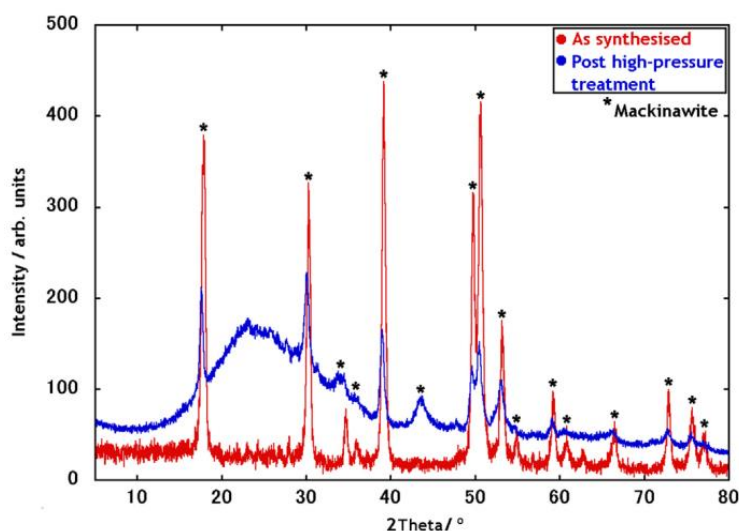
شکل ۲-۳: الگوی پراش پرتو X سولفید آهن سنتز شده توسط محمود سعید اختر و همکاران [۴۱].

گروه دنهولم<sup>۱</sup> و همکاران سولفید آهن (FeS) را به وسیله قرار دادن یک سیم آهن فلزی در یک فلاسک مهروموم شده حاوی اسید استیک به مدت یک ساعت و سپس اضافه کردن محلول حاوی آب دوبارتقطیر و  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  به آن تهیه کردند. از سدیم استات تری هیدرات به عنوان یک بافر برای رساندن PH به ۴/۵ استفاده شد. مخلوط ۲۴ ساعت باقی ماند تا یک رسوب سیاه تشکیل شود. شکل ۲-۴ تصویر پراش پرتو ایکس این نمونه را بدون هیچ ناخالصی از  $\text{FeO}(\text{OH})$  یا گوگرد بیش از حد نشان می‌دهد. پارامترهای شبکه محاسبه شده  $a = 3/675 \text{ \AA}$  و  $c = 5/035 \text{ \AA}$  هستند. میانگین اندازه بلورکها نیز با توجه به رابطه شرر حدود  $41/88 \text{ nm}$  گزارش شد [۴۲]. شکل ۲-۵ تصویر پراش پرتو ایکس این نمونه را تحت فشار نمایش می‌دهد. با توجه به طیف پراش پرتو ایکس تغییری در ساختار یا ثابت‌های شبکه تحت اندازه‌گیری با فشار ایجاد نشده است.

<sup>۱</sup> S.J. Denholme



شکل ۲-۴: الگوی پراش پرتو x نمونه سولفید آهن سنتز شده توسط دنهولم و همکاران [۴۲].

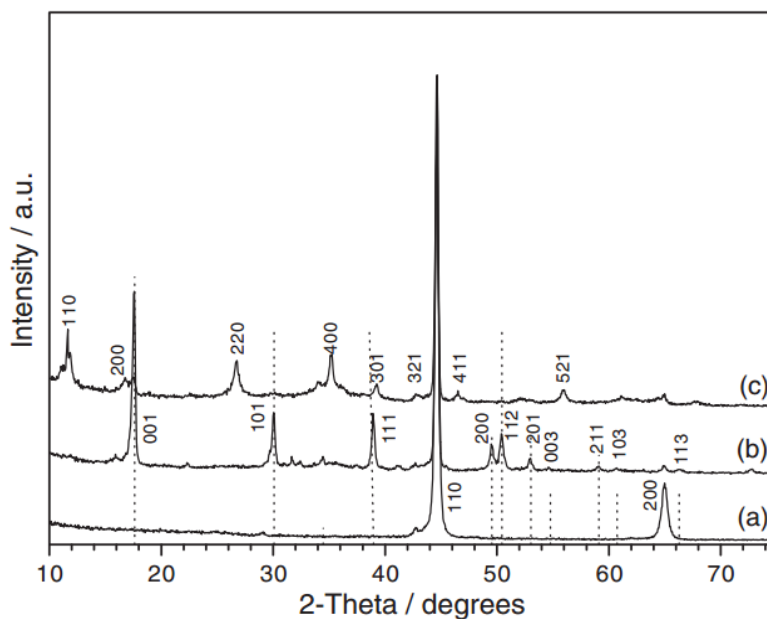


شکل ۲-۵: الگوی پراش پرتو x نمونه سولفید آهن سنتز شده توسط دنهولم و همکاران [۴۲].

گروه جورجی جنچو<sup>۱</sup> و همکاران [۴۳]، سولفید آهن (FeS) را به روش الکتروشیمیایی تهیه کردند. شکل ۲-۶ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها را نشان می‌دهد که نشانگر تشکیل فاز چهارگوشی FeS است. این شکل همچنین حضور فاز هیدروکسید آهن را پس از قرارگیری نمونه‌ها در معرض هوا نشان می‌دهد. شکل a ماده‌ی خالص آهن را قبل از قرار گرفتن در معرض محلول استیک اشباع شده

<sup>۱</sup> GeorgiGenchev

H<sub>2</sub>S را نشان می‌دهد. شکل b طیف پراش پرتو ایکس نمونه تهیه شده به روش الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد و شکل c الگوی پراش ایکس نمونه را وقتی به مدت ۹۰ روز در معرض اتمسفر (اکسیداسیون) قرار می‌گیرد نمایش می‌دهد.



شکل ۲-۶: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه سولفید آهن سنتز شده توسط جرجی جنچو و همکاران (a) نمونه خالص آهن (b) نمونه سولفید آهن سنتز شده به روش الکتروانباشت (c) نمونه سولفید آهن قرار گرفته در معرض اتمسفر.

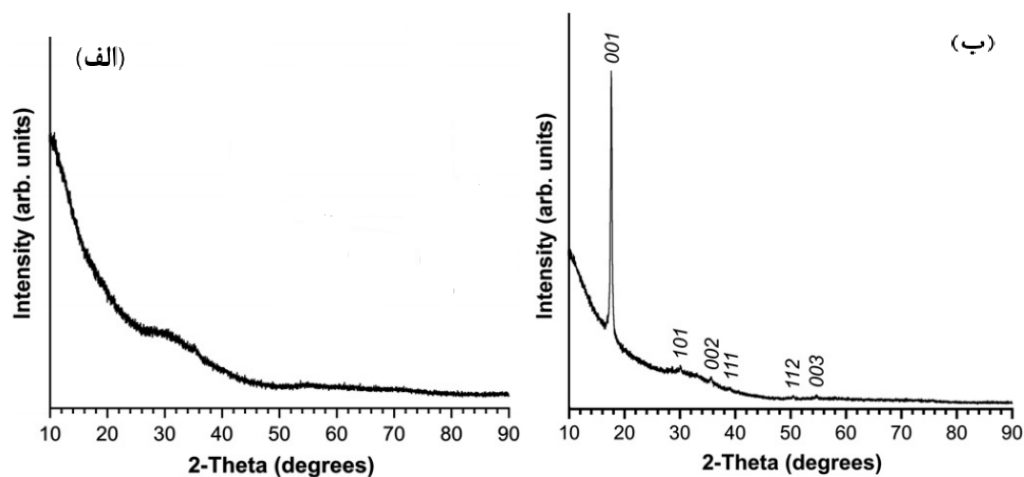
گروه یان<sup>۱</sup> و همکاران سولفید آهن را به روش سولووترمال<sup>۲</sup> تهیه کردند [۴۴]. در این روش ابتدا یک محلول اسیدی از Na<sub>2</sub>S·۹H<sub>2</sub>O (۷۵۰ mg) و NaOH (۱/۴۸g) در ۱۴۰ ml آب دو بار یونیزه تهیه شد. سپس توسط دستگاه سانتریفیوژ به طور کامل حل شد. محلول دیگری از FeCl<sub>2</sub> توسط آب دو بار یونیزه تهیه شده و به محلول اولیه اضافه گردید که رسوب سیاه رنگ ایجاد شد. در آخر پودر حاصل با اتانول در سانتریفیوژ شسته شد. سپس پودر حاصل در اتیلن گلیکول به منظور بهبود بلورینگی حل گردید و در اتوکلاو به مدت یک ساعت در دمای ۲۰۰ °C قرار گرفت و در نهایت پودر حاصل بعد از شست و شو در خلأ خشک سازی گردید. شکل ۲-۷ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها را نشان

<sup>۱</sup> Ian T

<sup>۲</sup>Solvothermal



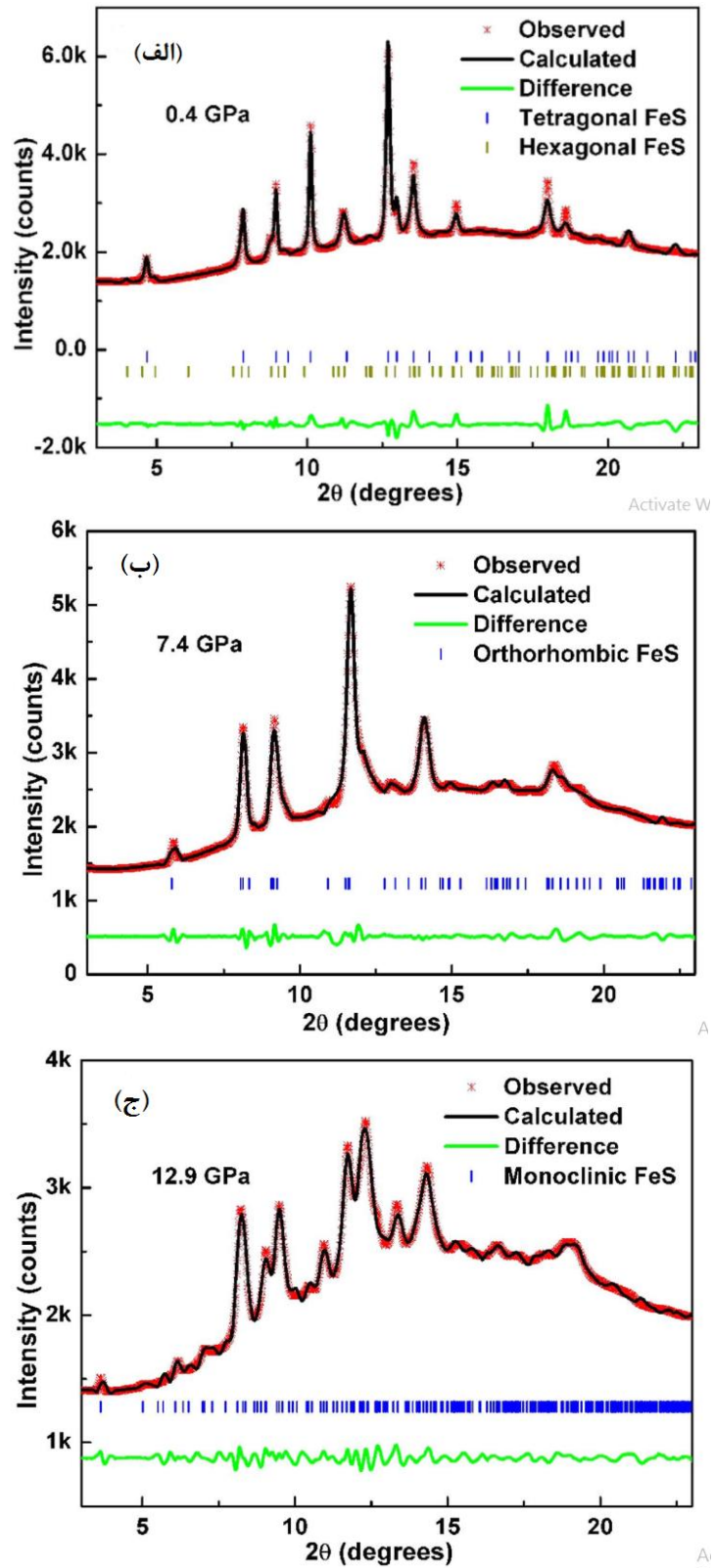
می‌دهد. شکل (الف) الگوی نمونه بدون اتیلن گلیکول را نشان می‌دهد که نمونه به دست آمده آمورف است. شکل (ب) الگوی XRD را در حضور اتیلن گلیکول نشان می‌دهد که نمونه بلوری و فاز چهارگوشی سولفید آهن تشکیل شده است.



شکل ۲-۷: الگوی پراش پرتو ایکس سولفید آهن سنتز شده توسط گروه یان [۴۴].

گروه لای<sup>۱</sup> و همکاران خواص ساختاری سولفید آهن با فاز چهارگوشی را تحت فشارهای ۰/۴، ۷/۴ و ۱۲/۹ GPa مورد بررسی قرار دادند [۴۵]. شکل ۲-۸ الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها را نشان می‌دهد. داده‌های تجربی نشان دهنده این است که با شروع فشار از ۰/۴ GPa تغییر فازی از ساختار چهارگوشی به شش‌گوشی صورت گرفته است. تحت فشار ۷/۴ GPa ساختار راست‌گوشه می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود فاز چهارگوشی سولفید آهن در فشارهای بالاتر از ۷/۴ GPa ناپدید می‌شود که مطابق با نتایج رامان این گروه می‌باشد. در فشار ۱۲/۹ GPa ساختار مشاهده شده تک‌میلی می‌باشد.

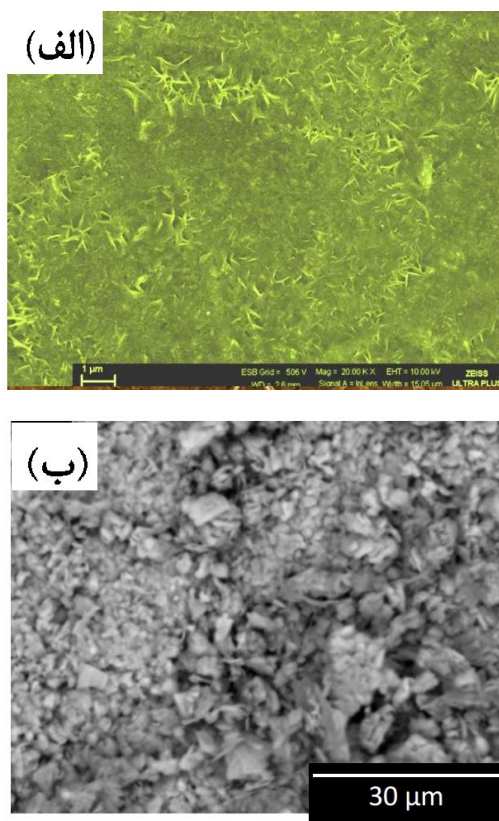
<sup>۱</sup> Xiaofang Lai

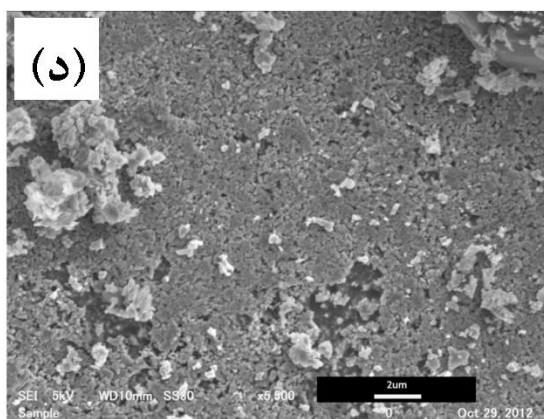
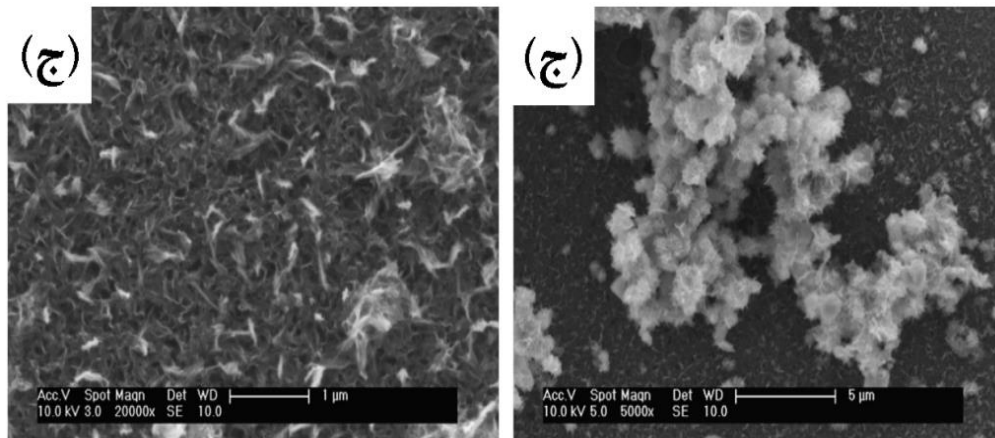


شکل ۲-۸: الگوی پراش پرتو ایکس سولفید آهن سنتز شده توسط گروه لای در فشارهای (الف) ۰.۴ GPa (ب) ۷.۴ GPa (ج) ۱۲.۹ GPa [۴۵].

## ۲-۲ بررسی مورفولوژی سولفید آهن (FeS)

در شکل ۹-۲ تصاویر SEM نمونه‌های گروه‌های (الف) تولای هورما و سبیحا اکسای، (ب) استیون و همکاران، (ج) محمد سعید اختر و همکاران، (د) دنهولم و همکاران را نشان می‌دهد. در شکل (الف) نتایج حاصل از SEM تشکیل دانه‌های کروی با توزیع نامنظم و اندازه متوسط بلورک‌ها در حدود ۱۲ nm نشان داده شده است [۳۹]. در نمونه (ب) ذرات تقریباً مسطح هستند. اندازه ذرات در حدود ۵۰ nm گزارش شده است [۴۰]. در نمونه (ج) دانه‌ها به صوت لایه‌ای رشد پیدا کرده‌اند. در طول فرآیند رشد بلور، هسته‌ی FeS در راستای محور C به صورت نانو لوله رشد کرده‌اند. هنگامی که بستر به طور کامل پوشیده می‌شود تجمع دانه‌ها به شکل ساختار نامنظم (گل مانند) است. اندازه‌ی دانه‌های نانو لوله‌ها در حدود ۲۰۰ nm بدست آمد در حالی که اندازه‌ی گل‌ها در حدود ۱ میکرون می‌باشد [۴۱]. در نمونه (د) تصاویر SEM خوشه‌های مات شده از ذرات نانو سیم را نشان می‌دهد. میانگین اندازه ذرات توسط SEM حدود ۲۵۰ nm گزارش شده است [۴۲].

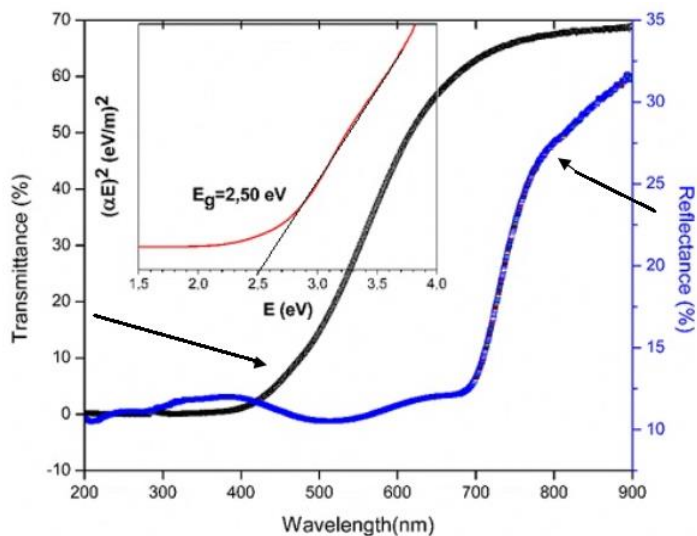




شکل ۲-۹: تصاویر SEM نمونه‌های گروه‌های تحقیقاتی (الف) استون خان و همکاران [۳۹] (ب) محمد سعید اختر و همکاران [۴۰] (ج) دنهولم و همکاران [۴۱] (د) تولای هورما و سبیحا اکسای [۴۲].

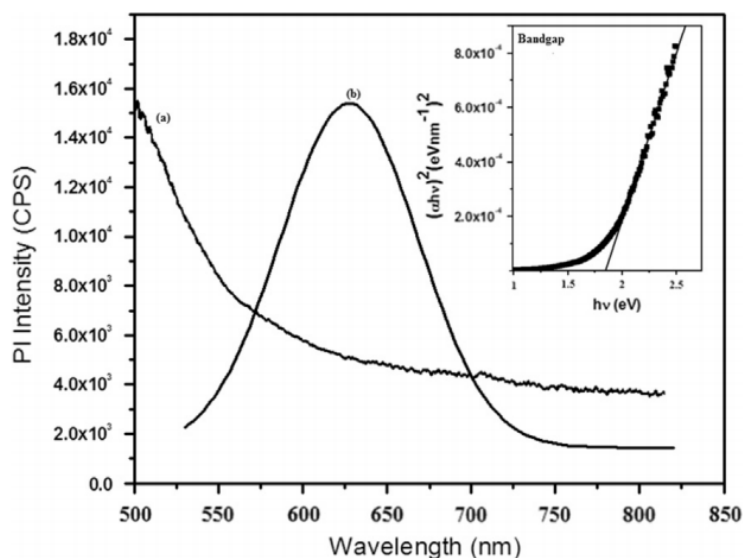
## ۲-۳ بررسی خواص اپتیکی سولفید آهن (FeS)

شکل ۲-۱۰ نمودارهای عبور و بازتاب گروه تولای هورما و سبیحا اکسای را نشان می‌دهد. با توجه به شکل عبور در بازه ۴۰۰ nm تا حداکثر ۹۰۰ nm است. بازتاب نیز در بازه ۷۰۰ nm تا ۹۰۰ nm افزایش یافته است و در محدوده‌ی مشخصی لایه هیچ بازتابی ندارد. گاف نواری بدست آمده مستقیم و حدود ۲/۵۰ eV است. افزایش گاف به دلیل وجود نقص‌های بلوری و فازهای ثانویه دیده شده گزارش شده است. فازهای Fe-O توسط طیف رامان گزارش شده است. در این گزارش کاهش اندازه بلورک منجر به افزایش گاف نواری شده که به اثر محدودیت کوانتومی نسبت داده شده است [۳۹].



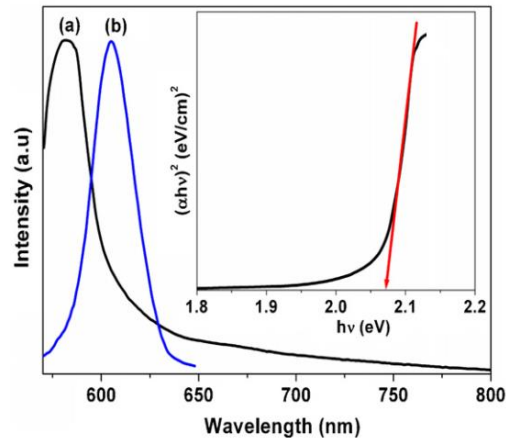
شکل ۲-۱۰: نمودارهای طیف عبور، بازتاب و گاف نواری سولفید آهن سنتز شده توسط گروه تولای هرما [۳۹].

شکل ۲-۱۱ طیف جذب نمونه FeS سنتز شده توسط محمد سعید اختر و همکاران را نشان می‌دهد. شکل a نمودار جذب نمونه نشان می‌دهد که نمونه در منطقه مادون قرمز بسیار شفاف است. شکل b طیف فوتولومینسانس نمونه و شکل ضمیمه شده نمودار تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $(h\nu)$  نیز نشان می‌دهد گاف نواری در حدود  $1/87 \text{ eV}$  است که نوع انتقال مستقیم را نشان می‌دهد.



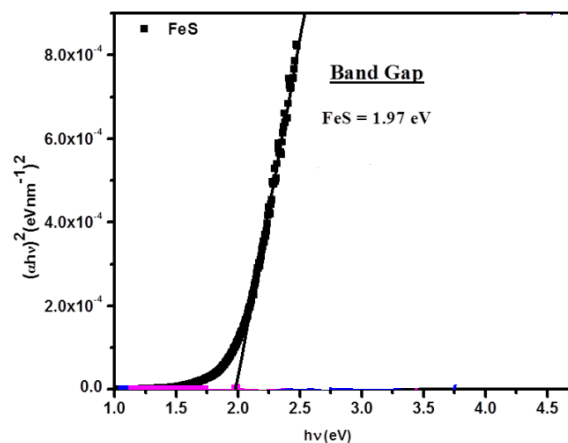
شکل ۲-۱۱: نمودار طیف جذب (a)، فوتولومینسانس (b) و گاف نواری (شکل ضمیمه) نمونه سولفید آهن سنتز شده توسط محمد سعید اختر [۴۱].

شکل ۲-۱۲ نمودار گاف نواری نمونه FeS سنتز شده به روش تجزیه حرارتی را توسط گروه اسواروپ کومار ماجی<sup>۱</sup> و همکاران نشان می‌دهد [۴۶]. همانطور که در شکل دیده می‌شود گاف نواری نمونه مستقیم و حدود ۲/۰۷ eV است. شکل a نمودار جذب و شکل b طیف فوتولومینسانس نمونه را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۱۲: نمودار گاف نواری سولفید آهن سنتز شده توسط اسواروپ کومار ماجی و همکاران (a) جذب (b) طیف فوتولومینسانس.

شکل ۲-۱۳ نمودار مربوط به محاسبه گاف نواری سولفید آهن سنتز شده توسط گروه محمد سعید اختر را نشان می‌دهد [۴۷]. طبق نتایج این گروه گاف نواری نمونه مستقیم و ۱/۹۷eV است.

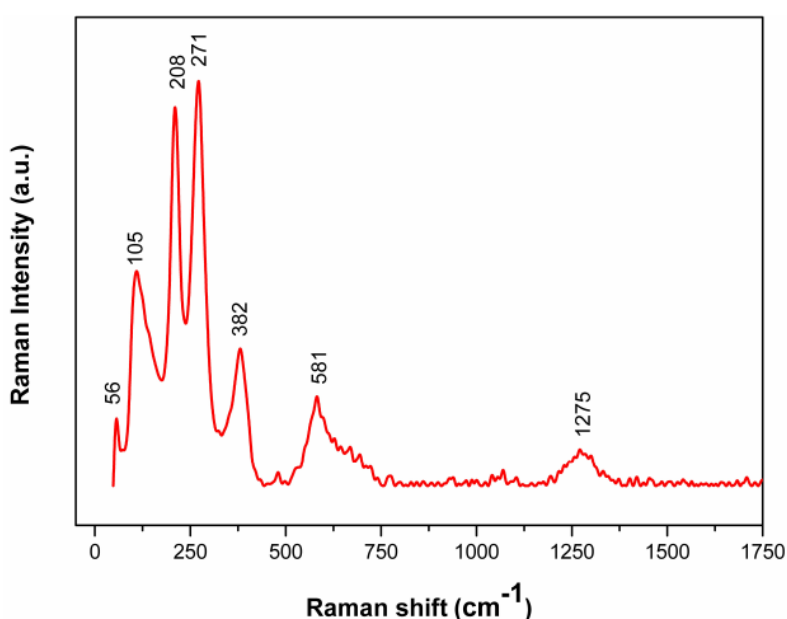


شکل ۲-۱۳: نمودار محاسبه گاف نواری سولفید آهن سنتز شده توسط محمد سعید اختر و همکاران [۴۷].

<sup>۱</sup> Swarup Kumar Maji

## ۴-۲ بررسی طیف رامان سولفید آهن (FeS)

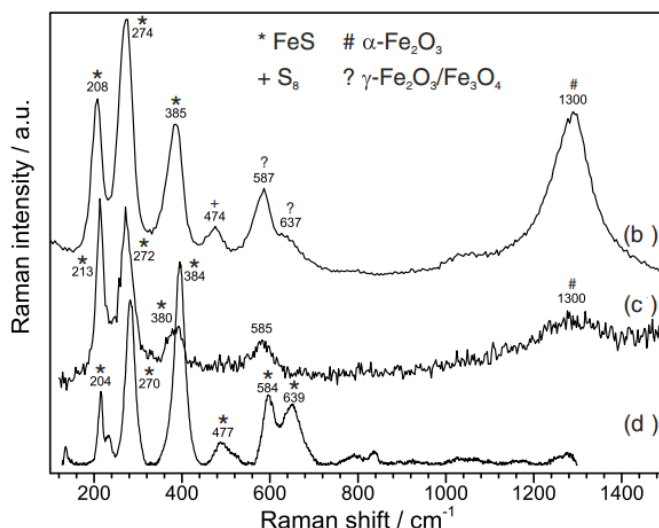
شکل ۱۴-۲ نمودار طیف رامان سولفید آهن را در ناحیه  $50-1750 \text{ cm}^{-1}$  توسط گروه تولای هورما و همکاران نشان می‌دهد. چهار قله  $208 \text{ cm}^{-1}$ ،  $271 \text{ cm}^{-1}$ ،  $382 \text{ cm}^{-1}$ ،  $581 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به فاز چهارگوشی FeS می‌باشد. قله‌ی موجود در ناحیه‌ی  $1275 \text{ cm}^{-1}$  به دلیل وجود فاز  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  است [۳۹].



شکل ۱۴-۲: نمودار طیف رامان سولفید آهن سنتز شده توسط تولای هورما و همکاران [۳۹].

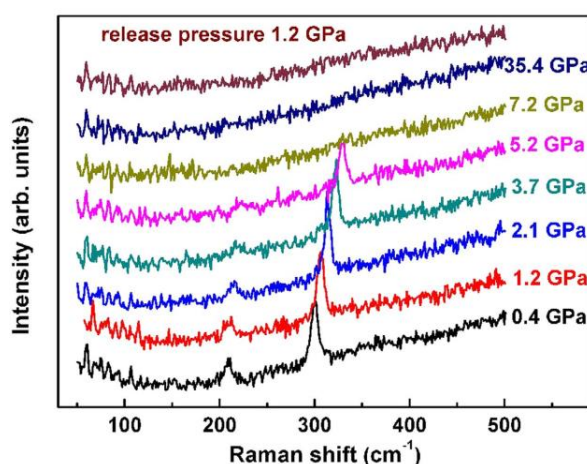
شکل ۱۵-۲ طیف‌های رامان سولفید آهن را که توسط اندرس اربی<sup>۱</sup> و جورجی جنچو تهیه شده است نشان می‌دهد. شکل b طیف رامان نمونه‌ی خشک‌سازی شده در جریان نیتروژن را نشان می‌دهد که قله‌های موجود مربوط به فاز چهارگوشی سولفید آهن است. شکل c طیف رامان نمونه‌ی قرارگرفته در معرض هوا را نشان می‌دهد که ناخالصی  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  موجود ممکن است به دلیل گرم شدن با جذب نور لیزر در حضور اتمسفر باشد. شکل d مرجع گزارش شده رامان برای سولفید آهن می‌باشد [۴۳].

<sup>۱</sup> Andreas Erbe



شکل ۲-۱۵: طیف‌های رامان سولفید آهن سنتز شده توسط گروه اندرس اربی و همکاران [۴۳].

گروه لای<sup>۱</sup> و همکاران اثرات فشار را بر روی طیف رامان سولفید آهن مورد بررسی قرار دادند. شکل ۲-۱۶ تصاویر رامان FeS را در دمای اتاق نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود طیف رامان ابتدا در فشار پایین ساختار چهارگوشی سولفید آهن را نشان می‌دهد. با افزایش فشار، قله‌های رامان به علت تغییر ساختار بلوری ناپدید شدند. در واقع در فشارهای بالا ساختار چهارگوش به ساختار راست گوشه سولفید آهن تبدیل می‌شود.



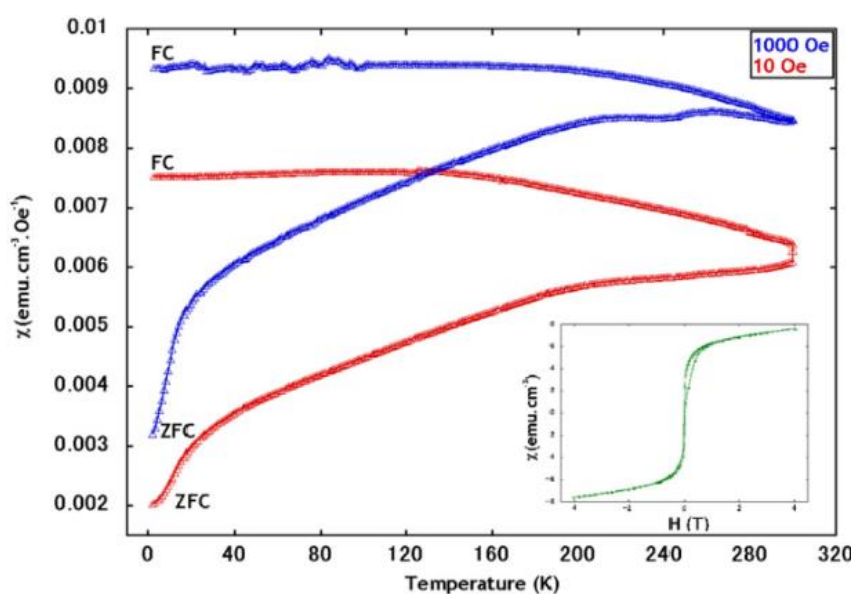
شکل ۲-۱۶: طیف‌های رامان سولفید آهن سنتز شده توسط لای و همکاران [۴۵].

<sup>۱</sup>Xiaofang Lai



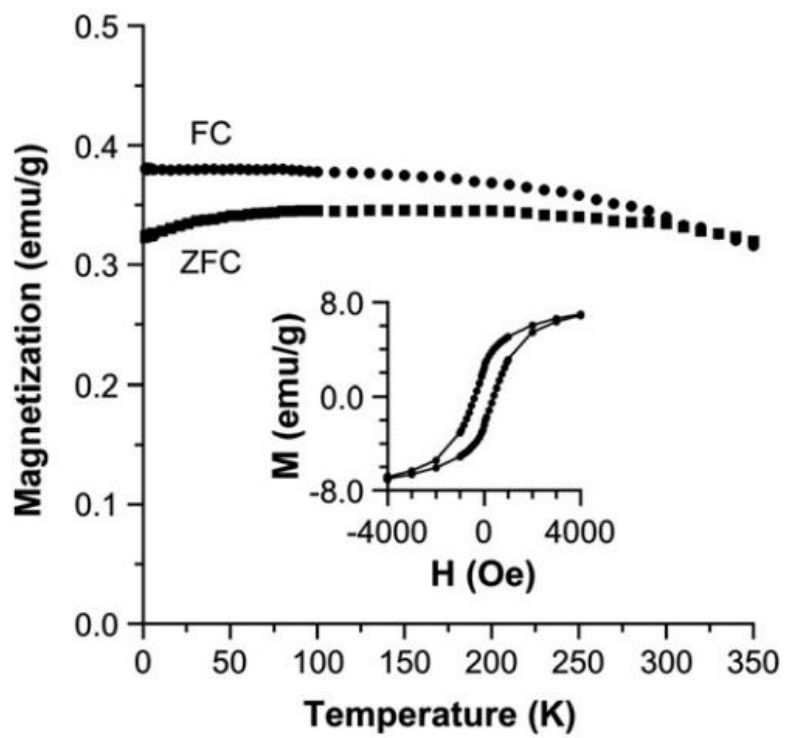
## ۵-۲ بررسی خواص مغناطیسی سولفید آهن (FeS)

شکل ۲-۱۷ نمودارهای پذیرفتاری مغناطیسی (سرد سازی در حضور میدان و نبود میدان) بر حسب دما نمونه FeS تهیه شده توسط گروه دنهولم و همکاران نشان داده شده است. همچنین در ضمیمه شکل نمودار حلقه پسماند گزارش شده است. این گروه خاصیت فرومغناطیسی را به وجود ناخالصی‌های شامل آهن نسبت داده‌اند [۴۲].



شکل ۲-۱۷: نمودارهای پذیرفتاری بر حسب دما و حلقه پسماند FeS سنتز شده توسط گروه دنهولم و همکاران [۴۲].

گروه یان و همکاران خواص مغناطیسی نمونه FeS تهیه شده به روش گرما آبی را مورد بررسی قرار دادند. شکل ۲-۱۸ نمودار حلقه پسماند و مغناطش سولفید آهن را در میدان ۱۰ Oe نشان می‌دهد. داده‌های مغناطیسی نشان می‌دهد که نمونه دارای خاصیت فرومغناطیسی است. این محققین خاصیت فرومغناطیسی را به وجود ناخالصی‌های شامل آهن نسبت داده‌اند [۴۴].



شکل ۲-۱۸: نمودارهای مغناطش بر حسب دما و حلقه پسماند FeS سنتز شده توسط یان وهمکاران [۴۴].

## فصل سوم:

روش سبتر نمونه ها، نتایج و بحث

## ۳-۱ مقدمه

در این فصل ابتدا به سنتز نمونه‌ها به روش گرما آبی می‌پردازیم. در ادامه، نتایج اندازه‌گیری‌های انجام شده برای بررسی خواص ساختاری، اپتیکی، مورفولوژی، الکتریکی و مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده FeS ارائه و مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرند. برای بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها از دستگاه پراش پرتو X (مدل Bruker AXS با طول موج  $\lambda = 1/5406 \text{ \AA}$ ) و با دستگاه رامان (مدل Raman u- $\text{Ci}532$ ) شاهرود استفاده شد. از این داده‌ها، نوع ساختار و راستاهای بلوری و ثابت‌های شبکه محاسبه شدند. برای بررسی مورفولوژی نمونه‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) استفاده شد. با کمک یک دستگاه طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) درصد عناصر موجود در نمونه‌ها بررسی شد. برای بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها از دستگاه طیف سنج ناحیه مرئی-فرابنفش (مدل Shimadzu UV-Vis-1800) استفاده شد. همچنین برای بررسی خواص الکتریکی نمونه‌ها از یک دستگاه اندازه‌گیری اثر هال و دستگاه I-V و برای بررسی خواص مغناطیسی از دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی VSM موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد.

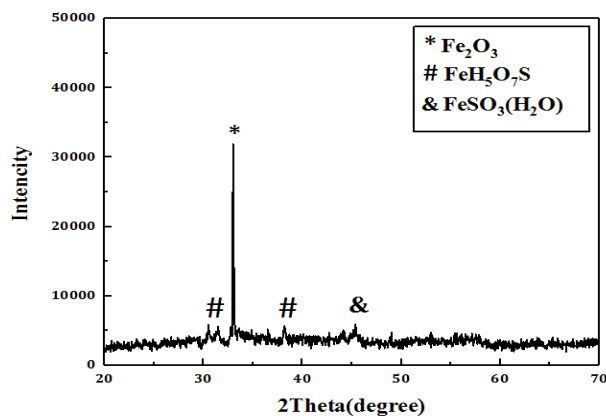
## ۳-۲ روش انجام آزمایش

روش گرما آبی، به دلیل سهولت در سنتز و تولید انبوه مواد در یک بازه‌ی زمانی، روشی قابل توجه به خصوص برای تولید نانو ذرات، لایه‌های نازک نیمرسانا در مقیاس صنعتی می‌باشد. تاکنون پژوهش‌های بسیاری برای سنتز پودر FeS با این روش و استفاده از آن در زمینه‌های مختلف توسط محققین انجام شده است. برای انجام فرآیند گرما آبی، ابتدا (0/025 mol) از  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  را در ml 30 (به اندازه 60٪ حجم محفظه مورد استفاده) آب دو بار تقطیر حل و بر روی همزن مغناطیسی هم خوردن و سپس مقدار 0/025 mol آهن به محلول اضافه شده، و محلول حاصل به یک محفظه تفلونی انتقال یافت و درون یک راکتور از جنس استیل قرار داده شد. در مرحله بعد راکتور درون یک کوره محفظه‌ای در دمای  $120^\circ \text{C}$  به مدت 6 روز قرار گرفت. پس از اتمام فرآیند، نمونه به طور طبیعی به

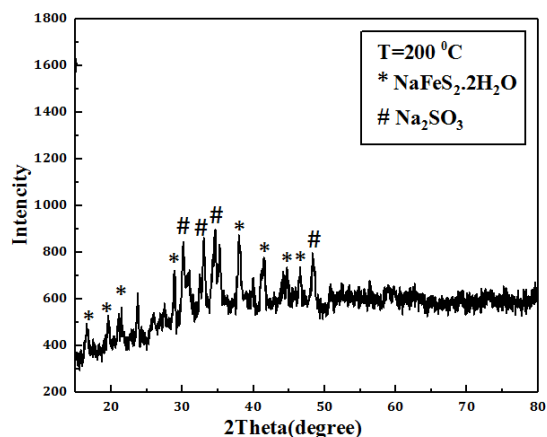
دمای محیط رسید و در جریان هوا به مدت ۴ روز خشک‌سازی شد. پس از آن پودری به رنگ مشکی - قهوه ای به دست آمد.

### ۳-۲-۱ بررسی طیف پراش پرتو ایکس نمونه

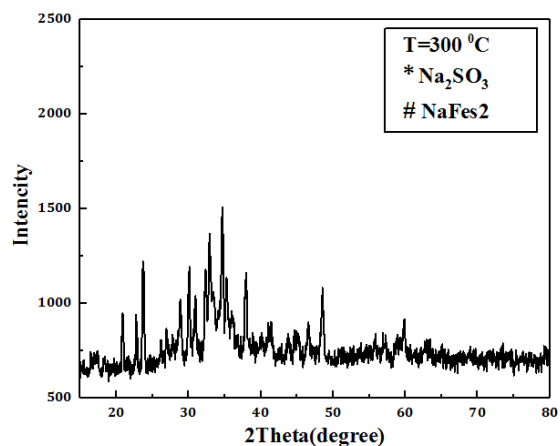
برای مطالعه خواص ساختاری نمونه، طیف پراش پرتو ایکس آن اندازه‌گیری شد. طیف پراش پرتو ایکس نمونه تهیه شده به روش گرما آبی در شکل ۳-۱ نشان داده شده است. همانطور که طیف پراش پرتو X نشان می‌دهد قله‌های مربوط به تشکیل فاز چهارگوشی سولفید آهن در آن مشاهده نشد. تنها شاهد حضور فازهای ثانویه  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{FeH}_5\text{O}_7\text{S}$  و  $\text{FeSO}_3(\text{H}_2\text{O})$  در نمونه هستیم. حضور این قله‌های پراش می‌تواند به دلیل فرآیند خشک‌سازی در معرض هوا باشد. برای بهبود خواص ساختاری و تشکیل فاز خالص پودر حاصل از فرایند انجام شده در مرحله قبلی به طور مجزا در دو دمای  $200^\circ\text{C}$  و  $300^\circ\text{C}$  تحت خلأ (حدود  $10^{-4}$  Torr) به مدت یک ساعت بازپخت شد. شکل ۳-۲ و ۳-۳ پراش پرتو X نمونه‌های بازپخت شده در دو دمای  $200^\circ\text{C}$  و  $300^\circ\text{C}$  را نشان می‌دهد. بررسی الگوی پراش نشان می‌دهد اگر چه با انجام عملیات بازپخت فاز ثانویه اکسید آهن کم شده ولی ساختار  $\text{FeS}$  مورد انتظار تشکیل نشده است. علی‌رغم تلاش‌های انجام شده لیکن تحت شرایط فوق‌الذکر موفق به تهیه نمونه دارای فاز خالص چهارگوشی سولفید آهن نشدیم. لذا در ادامه برای تهیه نمونه‌های سولفید آهن با فاز چهارگوشی بعضی شرایط در سنتز نمونه‌ها تغییر داده شد.



شکل ۳-۱: الگوی پراش پرتو X نمونه تهیه شده در دمای  $120^\circ\text{C}$ .



شکل ۳-۲: الگوی پراش پرتو X نمونه بازپخت شده در دمای  $200^{\circ}\text{C}$ .



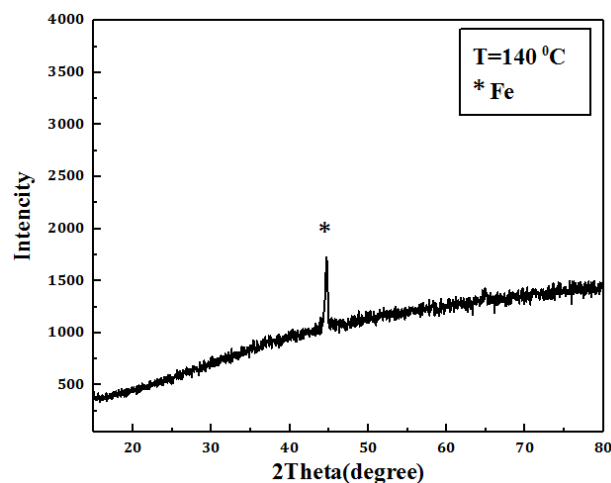
شکل ۳-۳: الگوی پراش پرتو X نمونه بازپخت شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$ .

در این کار ابتدا مطابق روش ذکر شده در مرحله قبل محلول اولیه انباشت تهیه گردید. سپس محلول حاصل به یک محفظه تفلونی انتقال یافت و درون یک راکتور از جنس استیل گذاشته شد. در مرحله بعد راکتور درون یک کوره محفظه‌ای در دمای  $140^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ روز قرار گرفت. بعد از اتمام فرآیند گرما آبی پودر حاصل با استفاده از آب دو بار تقطیر (MERK) و یک کاغذ صافی کاغذ صافی سه بار شسته شد. پودر به دست آمده در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۷ ساعت در دستگاه تبخیر حرارتی تحت خلأ خشک‌سازی شد. سپس پودر حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در خلأ در دمای  $150^{\circ}\text{C}$

بازپخت شد.

### ۲-۲-۳ بررسی طیف پراش پرتو ایکس نمونه

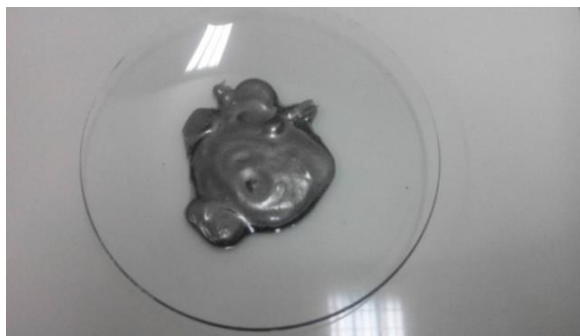
طیف پراش پرتو ایکس این نمونه در شکل ۳-۴ نشان داده شد. تنها قله‌ی موجود در طیف پراش پرتو ایکس مربوط به آهن (Fe) است. متأسفانه تحت شرایط جدید سنتز نمونه نیز موفق به تهیه نمونه دارای فاز خالص چهارگوشی سولفید آهن نشدیم. لذا در ادامه برای تهیه نمونه‌های سولفید آهن مجدداً شرایط سنتز نمونه‌ها را تغییر دادیم.



شکل ۳-۴: الگوی پراش پرتو X نمونه تهیه شده در دمای  $140^{\circ}\text{C}$ .

با توجه به نتایج دو نمونه‌ی قبلی، در این مرحله هر دو شرایط، شست و شو و خشک‌سازی تغییر داده شد. برای انجام فرآیند گرما آبی، ابتدا مانند مرحله قبلی (۰/۰۲۵ mol) از  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  را در ml ۳۰ (به اندازه ۶۰٪ حجم محفظه مورد استفاده) آب دو بار تقطیر حل کرده و محلول حاصل بر روی همزن مغناطیسی هم خورده و سپس مقدار ۰/۰۲۵ mol آهن به آن اضافه شد و سپس محلول حاصل به یک محفظه تفلونی انتقال یافت و درون یک راکتور از جنس استیل گذاشته شد. در مرحله بعد راکتور درون یک کوره محفظه‌ای در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ روز قرار گرفت. بعد از اتمام فرآیند گرما آبی ماده‌ی حاصل با آب دو بار تقطیر (MERK) سه بار در سانتریفیوژ به مدت ۴ دقیقه با دور

۴۵۰۰ شسته شد و پودر حاصل روی یک شیشه ساعت قرار گرفت. پودر حاصل در دستگاه تبخیر حرارتی تحت خلأ و در دمای اتاق تحت خشک‌سازی شد. فرآیند خشک‌سازی یک روز به طول انجامید. نمونه به دست آمده قبل از فرآیند خشک‌سازی به رنگ نقره ای بود (شکل ۳-۵). طبق همین شرایط نمونه‌های دیگر در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  و  $140^{\circ}\text{C}$  نیز ساخته شدند. نمونه‌های ساخته شده در دماهای  $100^{\circ}\text{C}$  و  $120^{\circ}\text{C}$  و  $140^{\circ}\text{C}$  به ترتیب به صورت  $S_{T1}$  و  $S_{T2}$  و  $S_{T3}$  نام گذاری شدند.

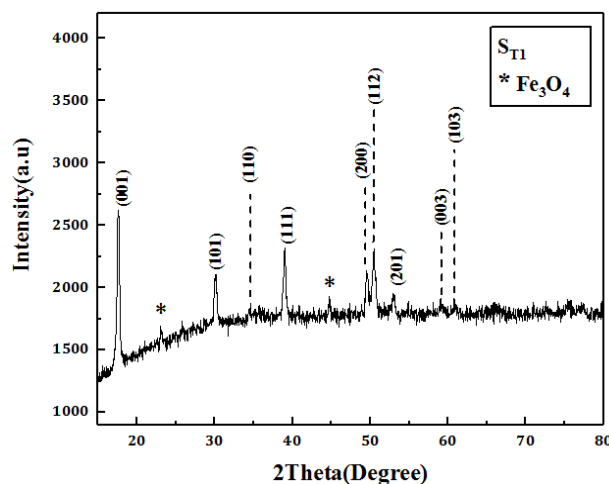


شکل ۳-۵: نمونه سولفید آهن (FeS) تهیه شده در دمای  $120^{\circ}\text{C}$ .

### ۳-۲-۳ بررسی طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها

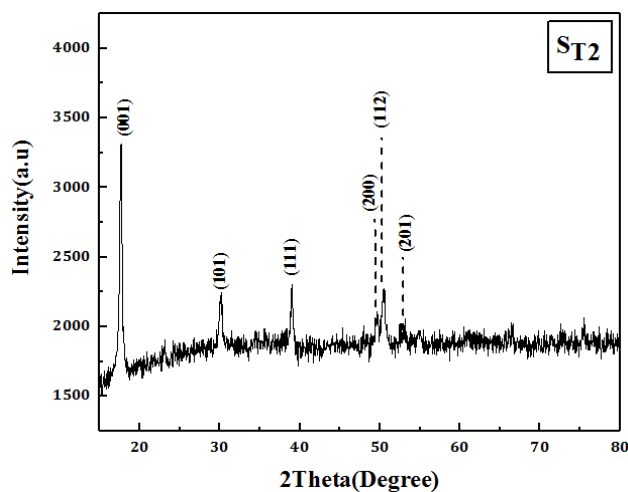
برای مطالعه‌ی ساختاری نمونه‌ها طیف‌های پراش پرتو ایکس آن‌ها ثبت گردید. شکل‌های ۳-۶ و

۳-۷ و ۳-۸ الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد.

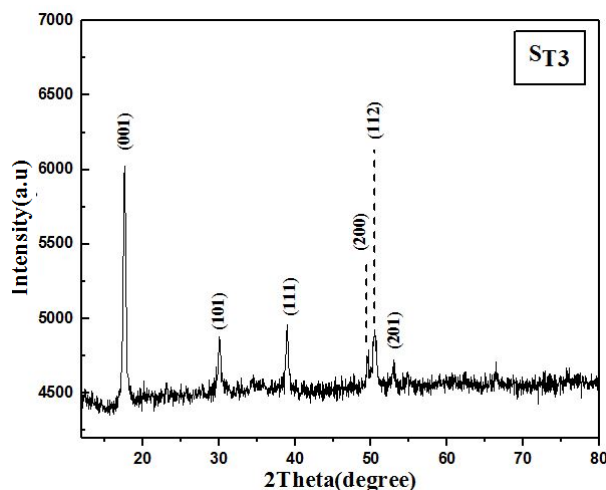




شکل ۳-۶: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی سولفید آهن سنتز شده در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  ( $S_{T1}$ ).



شکل ۳-۷: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی سولفید آهن سنتز شده در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  ( $S_{T2}$ ).



شکل ۳-۸: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی سولفید آهن سنتز شده در دمای  $140^{\circ}\text{C}$  ( $S_{T3}$ ).

قله‌های مشاهده شده در طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نشان دهنده‌ی تشکیل ساختار چهارگوشی سولفید آهن با گروه فضایی  $P_{4/mmm}$  می‌باشد که با شماره کارت استاندارد JCPD: ۲۴-۰۰۷۳ مطابقت دارد. جهت ترجیحی رشد راستای  $(001)$  می‌باشد که توسط سایر محققین نیز گزارش شده است. مقایسه الگوی پراش نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دمای سنتز، شدت نسبی قله‌ی  $(001)$  نیز رو به افزایش گذارده است که می‌تواند حاکی از بهبود بلورینگی باشد. با استفاده از داده‌های

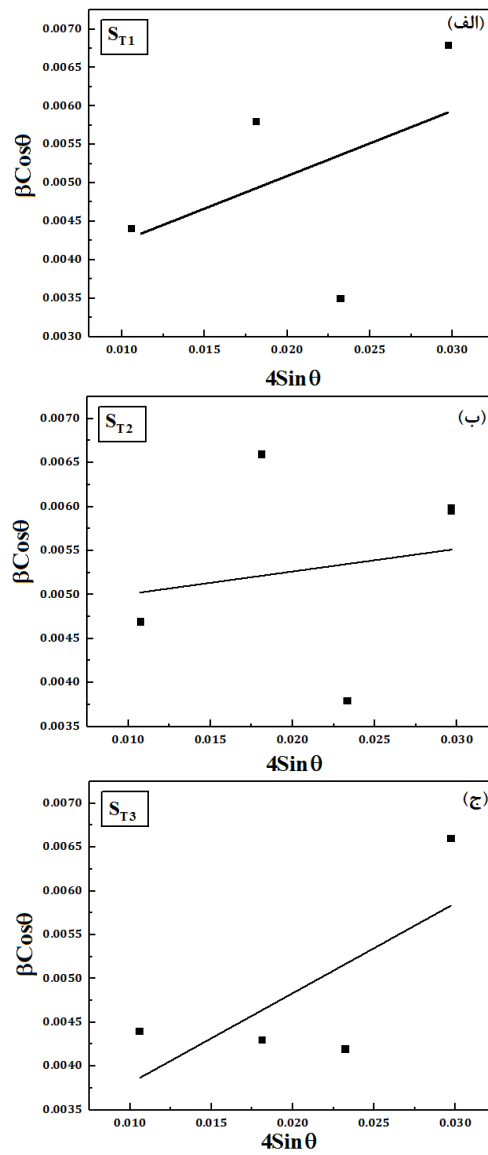
طیف‌های XRD مربوط به قله‌های پراش (۰۰۱) و (۱۱۱) اندازه متوسط بلورک‌ها با استفاده از رابطه‌ی شرر (۳-۱) و همچنین ثابت‌های شبکه و چگالی دررفتگی با استفاده از روابط (۲-۱) و (۵-۱) محاسبه و نتیجه آن‌ها در جدول ۱-۳ گزارش شده است. نتایج گزارش شده در این جدول نشان می‌دهد که اندازه متوسط بلورک‌ها در بازه‌ی حدود ۲۳-۲۸ nm قرار دارد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دمای فرآیند ساخت، اندازه‌ی بلورک‌ها (حدود ۲۲٪) کاهش و چگالی دررفتگی‌ها افزایش یافته است. ثابت‌های شبکه a و c گزارش شده در جدول ۱-۳ در توافق با گزارش گروه‌های استیون و دنهولم می‌باشد [۴۰، ۴۲].

جدول ۱-۳: نتایج حاصل از طیف پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های ST<sub>۱</sub>، ST<sub>۲</sub> و ST<sub>۳</sub>.

نمونه	ST <sub>۱</sub>	ST <sub>۲</sub>	ST <sub>۳</sub>
دمای ساخت (°C)	۱۰۰	۱۲۰	۱۴۰
اندازه متوسط بلورک‌ها شرر (nm)	۲۷/۲۴	۲۳/۲۸	۲۱/۲۴
ثابت شبکه a (Å)	۳/۶۷۸	۳/۶۷۸	۳/۶۷۹
ثابت شبکه c (Å)	۵/۰۴۶	۵/۰۴۶	۵/۰۴۶
چگالی در رفتگی (nm <sup>-۳</sup> ) (۱۰ <sup>-۳</sup> )	۱/۳۴	۱/۸۴	۲/۲۱

اندازه متوسط بلورک‌ها و همچنین کرنش در شبکه بلوری برای نمونه‌های سنتز شده با استفاده از داده‌های XRD با روش ویلیام سون-هال (رابطه ۷-۱) نیز به دست آمد. برای این کار از قله‌های پراش (۰۰۱)، (۱۰۱)، (۱۱۱) و (۱۱۲) استفاده شد. در شکل ۳-۹ نمودارهای  $\beta \cos\theta$  بر حسب  $4\sin\theta$  برای نمونه‌های سولفید آهن سنتز شده در دماهای ۱۰۰°C، ۱۲۰°C و ۱۴۰°C نشان داده شده

است. نتایج به دست آمده از رسم این نمودارها در جدول ۳-۲ گزارش شده است.



شکل ۳-۹: منحنی‌های ویلیام-سون-هال برای نمونه‌های سولفید آهن: (الف) نمونه  $S_{T1}$ ، (ب) نمونه  $S_{T2}$  و (ج) نمونه  $S_{T3}$ .

نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که اندازه متوسط بلورک‌ها با افزایش دمای ساخت ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته است. همچنین کرنش در شبکه بلوری نیز با افزایش دمای ساخت، ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته است. افزایش کرنش در شبکه بلوری ممکن است مربوط به جای‌نشانی یون‌های سولفور (با شعاع یونی بزرگ‌تر) در جایگاه‌های میانی شبکه بلوری و در نتیجه تشکیل نقص-

های نقطه‌ای میانی بوده باشد.

جدول ۳-۲: نتایج حاصل از تحلیل داده‌های پراش پرتو ایکس با روش ویلیام سون-هال.

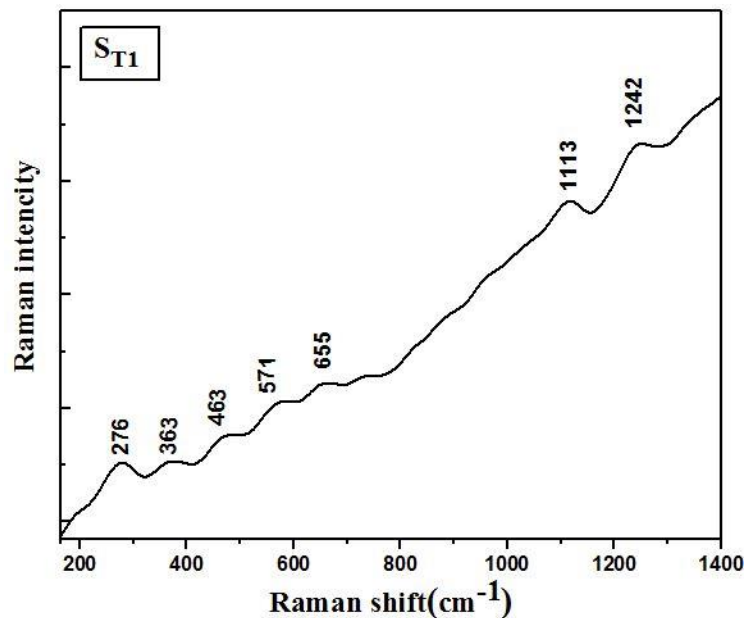
نمونه	$S_{T_1}$	$S_{T_2}$	$S_{T_3}$
اندازه متوسط بلورکها (nm)	۴۰/۷۸	۳۰	۲۹/۱۷
مقدار کرنش ( $10^{-3}$ )	۰/۰۸۴	۰/۰۲۵	۰/۱۰۲

### ۳-۲-۴ مطالعه طیف رامان نمونه‌ها

در شکل‌های ۱۰-۳، ۱۱-۳ و ۱۲-۳ طیف‌های رامان نمونه‌ی سنتز شده را در محدوده  $cm^{-1}$  ۱۴۰۰-۱۵۰ نشان داده شده است. در طیف سنجی رامان در اثر برهم‌کنش فوتون ورودی با فونون‌های شبکه بلوری قله‌هایی در طیف خروجی ظاهر می‌گردند. حضور قله‌های  $276\text{ cm}^{-1}$  و  $363\text{ cm}^{-1}$  در نمونه  $S_{T_1}$  و قله‌های  $214\text{ cm}^{-1}$  و  $284\text{ cm}^{-1}$  در نمونه  $S_{T_2}$  و قله‌های  $215\text{ cm}^{-1}$ ،  $275\text{ cm}^{-1}$  و  $387\text{ cm}^{-1}$  در نمونه  $S_{T_3}$  در طیف رامان آن‌ها مربوط به مدهای ارتعاشی پیوندهای Fe-S است که تشکیل ساختار چهارگوشی سولفید آهن را تایید می‌کند که در توافق با گزارش‌های دیگران است [۴۲، ۴۴، ۴۷، ۴۸]. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش دما شدت نسبی قله‌های طیف رامان نمونه ۳  $S_{T_3}$  مربوط به تشکیل پیوندهای Fe-S افزایش یافته است که می‌تواند نشانگر بهبود بلورینگی در این نمونه باشد که این در توافق با نتایج XRD برای نمونه  $S_{T_3}$  است. قله‌های دیگر ظاهر شده در طیف رامان نشان دهنده‌ی وجود تشکیل فازهای ثانویه در هر سه نمونه می‌باشد. در نمونه  $S_{T_1}$  قله‌های  $1113\text{ cm}^{-1}$ ،  $1242\text{ cm}^{-1}$  و  $463\text{ cm}^{-1}$  مربوط به فاز هماتیت ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )، قله‌ی  $571\text{ cm}^{-1}$  مربوط به فاز  $\alpha\text{-FeO}_2\text{H}$  و قله‌ی  $655\text{ cm}^{-1}$  مربوط به فاز  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  است. در نمونه  $S_{T_2}$  نیز قله‌های  $415\text{ cm}^{-1}$ ،

<sup>۱</sup> Hematit

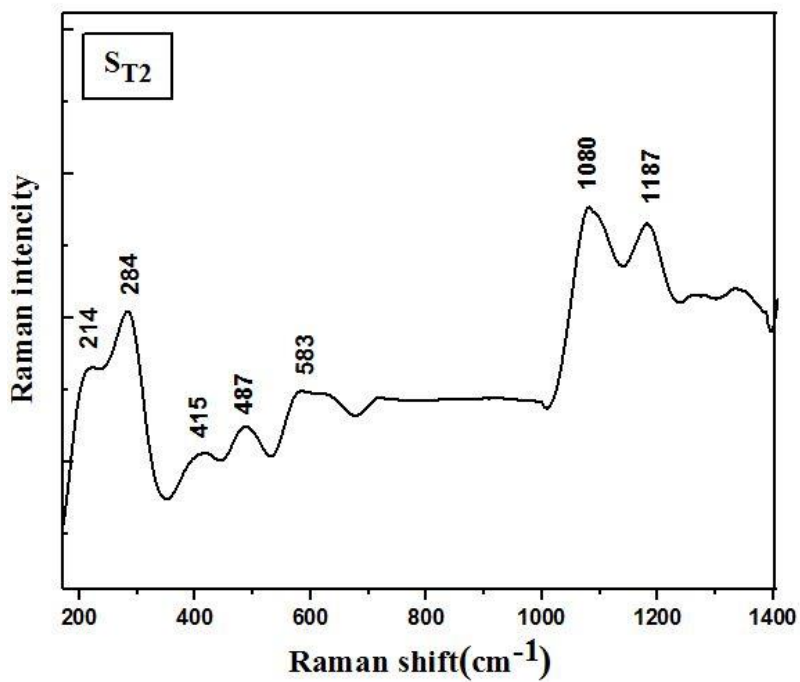
$487\text{ cm}^{-1}$ ،  $1080\text{ cm}^{-1}$  و  $1187\text{ cm}^{-1}$  مربوط به فاز هماتیت ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) و قله‌ی  $583\text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $\alpha\text{-FeOOH}$  است. در نمونه  $S_{T3}$  قله‌های  $583\text{ cm}^{-1}$ ،  $1250\text{ cm}^{-1}$  و  $1340\text{ cm}^{-1}$  مربوط به فاز هماتیت و قله‌ی  $468\text{ cm}^{-1}$  مربوط به S است که این نتایج در توافق با گزارش سایر گروه‌های تحقیقاتی دیگر می‌باشد [43, 45, 51, 52, 53]. نتایج حاصل از این اندازه‌گیری در جداول 3-3، 4-3 و 5-3 گزارش شده است. هنگامی که نمونه در معرض اتمسفر محیط قرار دارد، FeS تحت اشعه لیزر گرم شده و احتمال تشکیل فاز هماتیت  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  فراهم می‌شود [42]. از لحاظ فنی اگر درصد کمی از فازهای ناخالصی تشکیل شده باشند آنالیز XRD آن‌ها را شناسایی نمی‌کند. جابه‌جایی موقعیت بلندترین قله نیز به دلیل ارتعاش پیوندها می‌تواند اتفاق بیفتد. دو ذره در حین نوسان به هم نزدیک یا از هم دور می‌شوند. در واقع طول پیوندهای کوتاه‌تر باعث جابه‌جایی قله به سمت طول موج‌های بلندتر (انتقال به سمت قرمز) و بالعکس می‌شود. در نمونه‌ی  $S_{T3}$  قله‌ی تیز موجود در موقعیت  $\text{cm}^{-1}$  275 نسبت به نمونه‌ی  $S_{T1}$  و  $S_{T2}$  به سمت طول موج‌های بلندتر جابه‌جا شده است.



شکل 3-10: طیف رامان سولفید آهن سنتز شده در دمای  $100^\circ\text{C}$ .

جدول ۳-۳: نتایج اندازه‌گیری رامان نمونه S<sub>T1</sub> سنتز شده در دمای ۱۰۰ °C.

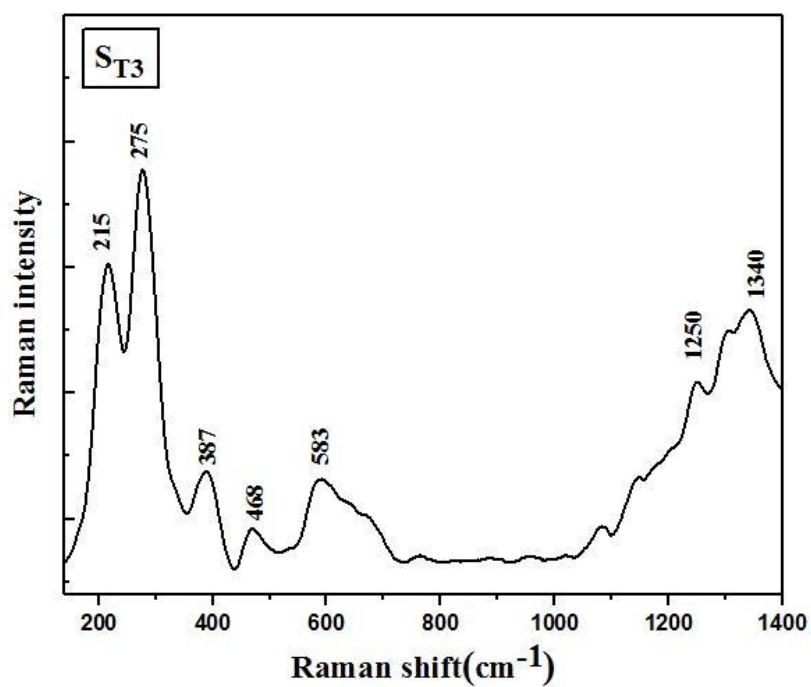
ترکیب	Raman Shift (cm) <sup>-1</sup>	مراجع
FeS (Tetragonal)	۲۷۶-۳۶۳	[۴۳،۴۵]
α-Fe <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub>	۴۶۳-۱۱۱۳-۱۲۴۲	[۵۱،۵۲]
α-FeO <sub>۲</sub> H	۵۷۱	[۵۱-۵۳]
γ-Fe <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub>	۶۵۵	[۵۱،۵۲]
Fe <sub>۲</sub> O <sub>۴</sub>	۶۵۵	[۵۱-۵۳]



شکل ۳-۱۱: طیف رامان سولفید آهن (FeS) سنتز شده در دمای ۱۲۰ °C.

جدول ۳-۴: نتایج اندازه‌گیری رامان نمونه  $S_{T3}$  سنتز شده در دمای  $100^\circ C$ .

ترکیب	Raman Shift ( $cm^{-1}$ )	مراجع
FeS (Tetragonal)	۲۱۴-۲۸۴	[۴۳،۴۵،۴۸،۴۹]
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۴۱۵-۴۸۷-۱۰۸۰-۱۱۸۷	[۵۱-۵۴]
$\alpha$ -FeO <sub>x</sub> H	۵۸۳	[۵۱،۵۲]



شکل ۳-۱۲: طیف رامان سولفید آهن (FeS) سنتز شده در دمای  $140^\circ C$ .

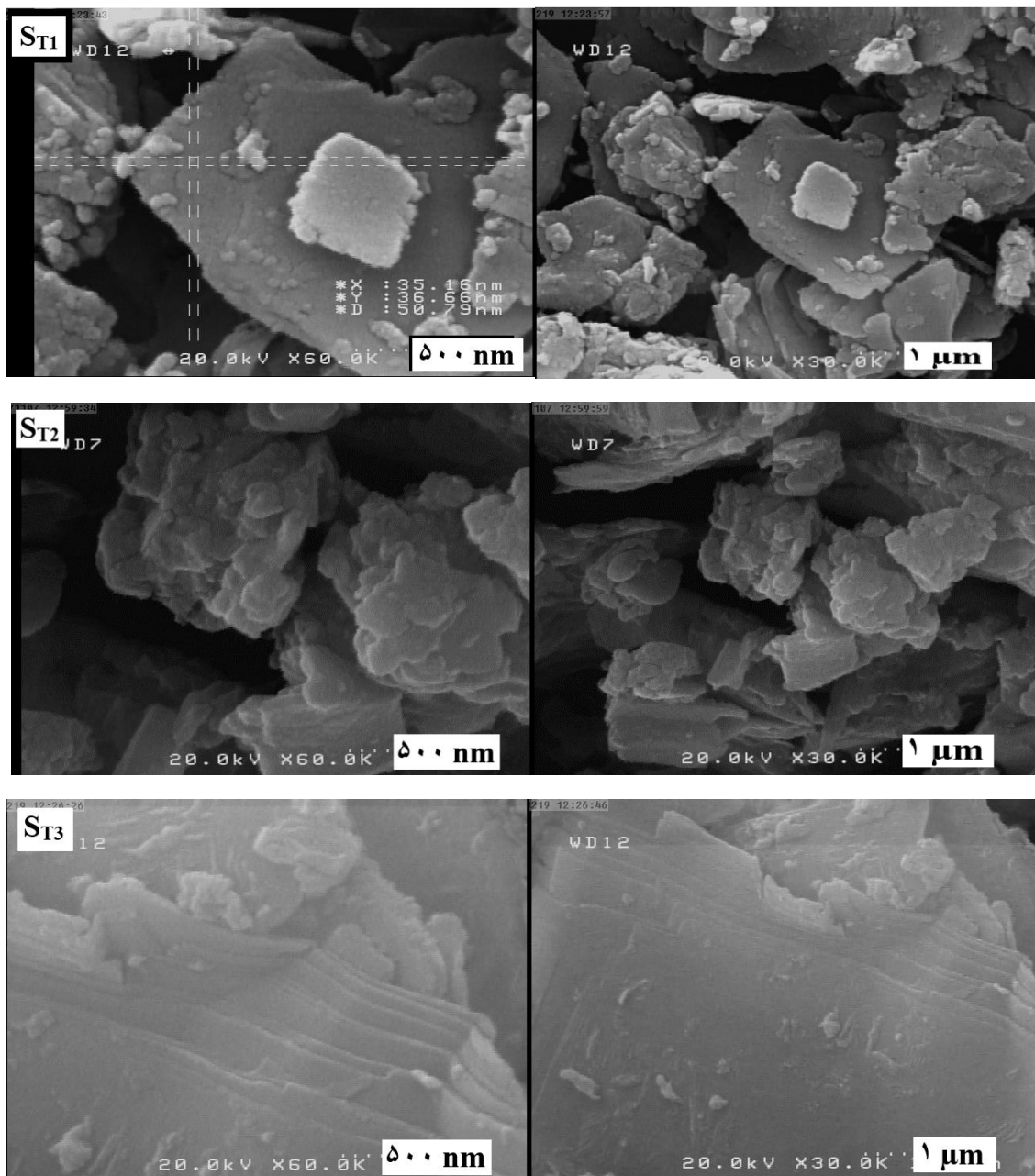
جدول ۳-۵: نتایج اندازه‌گیری رامان نمونه  $S_{T3}$  سنتز شده در دمای  $100^{\circ}C$ .

ترکیب	Raman Shift ( $cm^{-1}$ )	مراجع
FeS (Tetragonal)	۲۱۵-۲۷۵-۳۸۷	[۴۳،۴۵،۴۸،۴۹]
$\alpha-Fe_2O_3$	۵۸۳-۱۲۵۰-۱۳۴۰	[۵۰-۵۴]
S	۴۶۸	[۴۳،۴۸،۴۹]

### ۳-۲-۵ بررسی مورفولوژی نمونه‌ها

تصاویر FESEM ثبت شده از نمونه‌های سولفید آهن سنتز شده در سه دمای  $100^{\circ}C$ ،  $120^{\circ}C$  و  $140^{\circ}C$  در دو مقیاس  $500\text{nm}$  و  $1\mu\text{m}$  در شکل ۳-۱۳ نشان داده شده است. بررسی این تصاویر نشان می‌دهد که نانو ذرات به صورت کلوخه‌ای رشد یافته که با ادغام این کلوخه‌ها صفحات با ابعاد متفاوت نیز تشکیل شده است. با افزایش دما این صفحات به یکدیگر چسبیده و یک ساختار چند لایه‌ای ایجاد کرده‌اند. لیکن اندازه متوسط دانه‌های تشکیل دهنده این صفحات و کلوخه‌ها در دماهای مختلف تغییر محسوسی ندارند. اندازه متوسط دانه‌ها برای هر سه نمونه در حدود  $50\text{nm}$  می‌باشد.



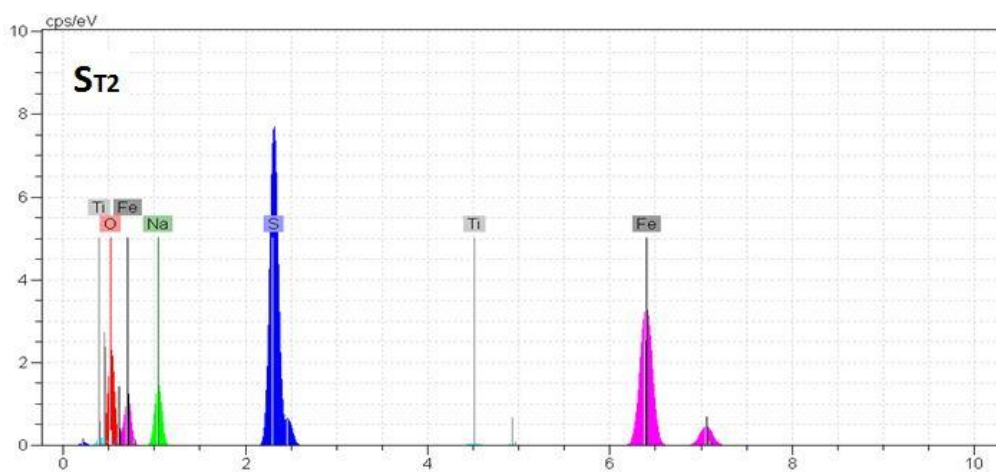
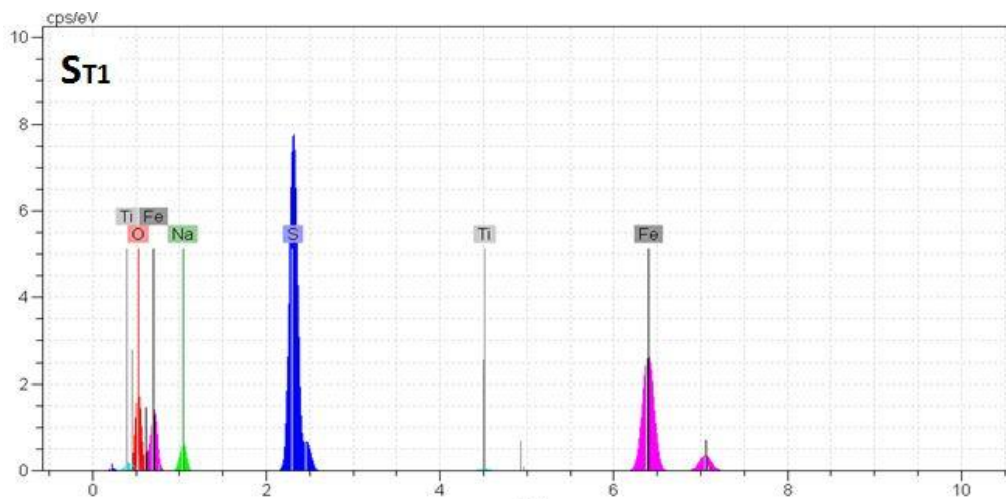


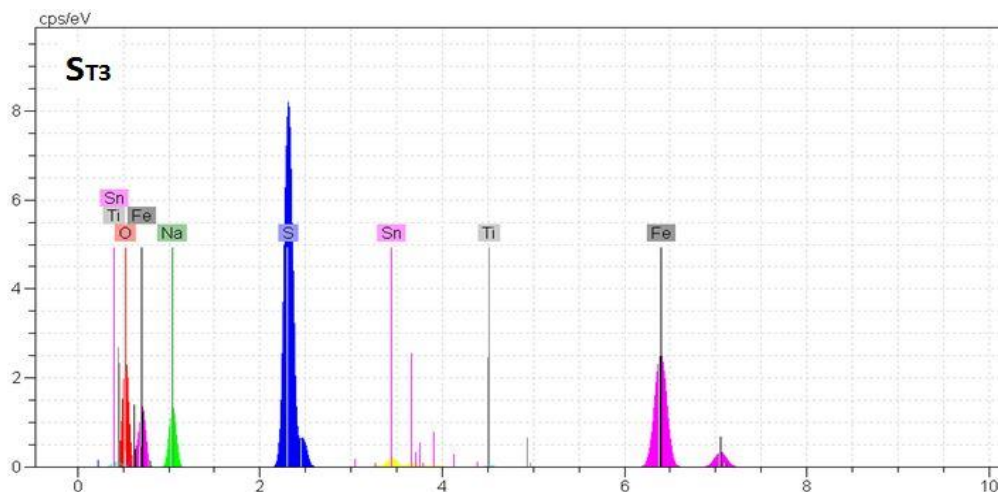
شکل ۳-۱۳: تصاویر FESEM نمونه سولفید آهن سنتز شده  $S_{T1}$  در دمای  $100^{\circ}C$ ،  $S_{T2}$  در دمای  $120^{\circ}C$  و  $S_{T3}$  در دمای  $140^{\circ}C$  در دو مقیاس  $500\text{ nm}$  (سمت چپ) و  $1\ \mu\text{m}$  (سمت راست).

### ۳-۲-۶ بررسی طیف EDX نمونه‌ها

نتایج مربوط به طیف EDX نمونه‌ها در شکل ۳-۱۴ نشان داده شده است. این نتایج نشانگر حضور اتم‌های آهن و سولفور در نمونه‌ها می‌باشد. حضور عناصر دیگر غیر از Fe و S بیشتر مربوط به

حضور ناخالصی‌ها در مواد اولیه استفاده شده در مراحل سنتز نمونه‌ها می‌باشد. نتایج به دست آمده‌ی مربوط به این عناصر در ترکیب نمونه‌ها بیانگر آن است که در نمونه  $S_{T1}$ ، نسبت آهن به سولفور متناظر با نسبت ۱ به ۰/۹۳ و در نمونه  $S_{T2}$  این نسبت متناظر با ۱ به ۰/۸۴ و در نمونه  $S_{T3}$  این نسبت به صورت ۱ به ۰/۹۴ می‌باشد. بدین ترتیب بر پایه‌ی این ارزیابی می‌توان دریافت که میزان کمبود سولفور در  $S_{T2}$  بیشتر از نمونه‌های  $S_{T1}$  و  $S_{T3}$  است. این می‌تواند نشانگر حضور تهی‌جای‌های بیشتر سولفور در شبکه بلوری نمونه  $S_{T2}$  باشد.





شکل ۳-۱۴: آنالیزهای EDX نمونه‌های FeS سنتز شده در سه دمای  $100^{\circ}\text{C}$  ( $S_{T1}$ )،  $120^{\circ}\text{C}$  ( $S_{T2}$ ) و  $140^{\circ}\text{C}$  ( $S_{T3}$ ).

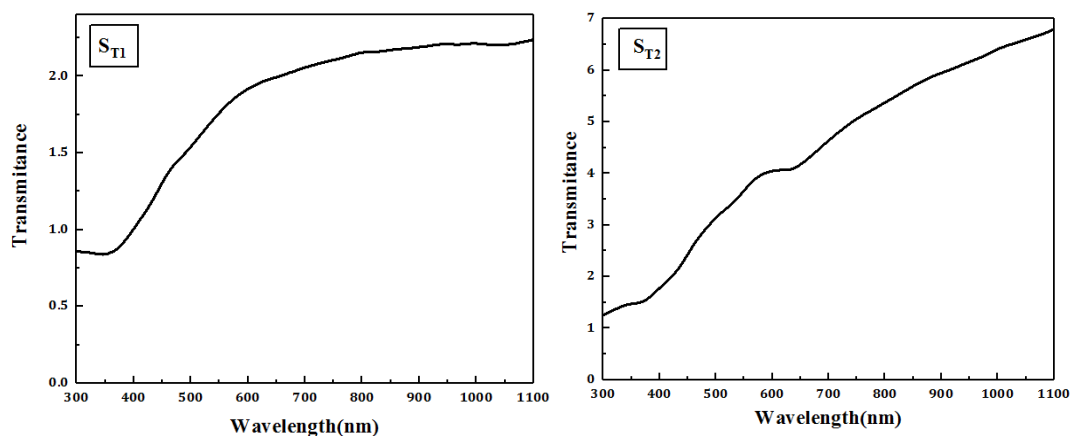
درصد عناصر موجود در نمونه‌ها که توسط آنالیز EDX به دست آمده است در جدول ۳-۶ نشان داده شده است.

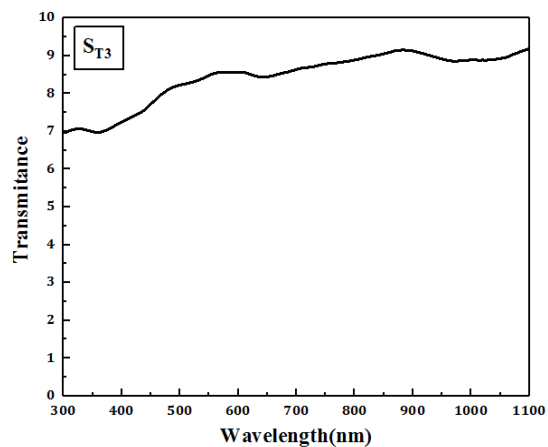
جدول ۳-۶: درصد عناصر موجود در نمونه‌های  $S_{T1}$ ،  $S_{T2}$  و  $S_{T3}$  سنتز شده در دماهای  $100^{\circ}\text{C}$ ،  $120^{\circ}\text{C}$  و  $140^{\circ}\text{C}$ .

نماد نمونه	دمای ساخت ( $^{\circ}\text{C}$ )	%A	
		Fe	S
$S_{T1}$	۱۰۰	۳۸/۳۱	۳۵/۶۹
$S_{T2}$	۱۲۰	۳۶/۵۹	۳۰/۷۵
$S_{T3}$	۱۴۰	۳۳/۶۸	۳۱/۵۸

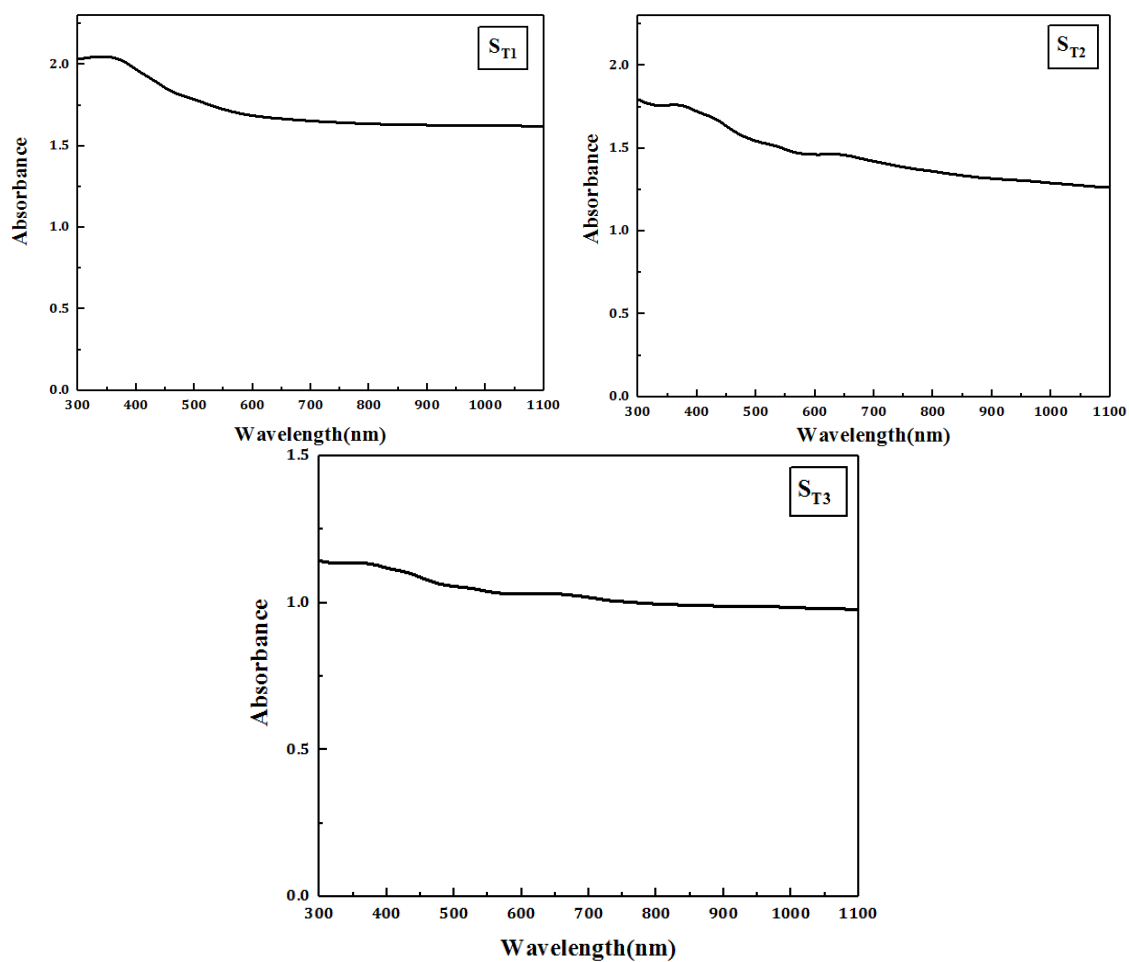
۳-۲-۷ مطالعه خواص اپتیکی نمونه‌ها با استفاده از طیف عبور و جذب اپتیکی

به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها، طیف‌های جذب آن‌ها به کمک یک طیف‌سنج نوری در بازه طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ nm اندازه‌گیری شدند. برای این اندازه‌گیری مقدار ۰/۰۱ گرم از پودر سولفید آهن تهیه شده مورد نظر را در ۱۰ میلی لیتر آب سه بار تقطیر به مدت ۴ دقیقه ریخته و این مجموعه در دستگاه التراسونیک قرار داده شد تا به صورت همگن در آب پخش شود و از این محلول برای اندازه‌گیری طیف جذب و عبور استفاده شد. ضخامت سلول مورد استفاده (t) برای اندازه‌گیری طیف جذب نمونه‌ها برابر  $t=1\text{ cm}$  بود. منحنی‌های عبور و جذب نمونه‌ها در شکل‌های ۳-۱۵ و ۱۶-۳ نشان داده شده است. این نتایج نشانگر آن است که بیشترین میزان عبور مربوط به نمونه  $S_{T3}$  و کمترین عبور مربوط به نمونه  $S_{T1}$  است. یعنی با افزایش دمای سنتز میزان عبور افزایش یافته است. تغییر در مورفولوژی و نحوه دانه بندی ذرات و همچنین کاهش حضور فازهای ثانویه ممکن است از علل افزایش میزان عبور در نمونه‌ی  $S_{T3}$  باشد. بررسی نمودارهای جذب نیز نشان می‌دهد بیشترین میزان جذب مربوط به نمونه  $S_{T1}$  و کمترین آن مربوط به نمونه  $S_{T3}$  است یعنی با افزایش دمای سنتز بر عکس حالت عبور میزان جذب در نمونه‌ها کاهش یافته است.



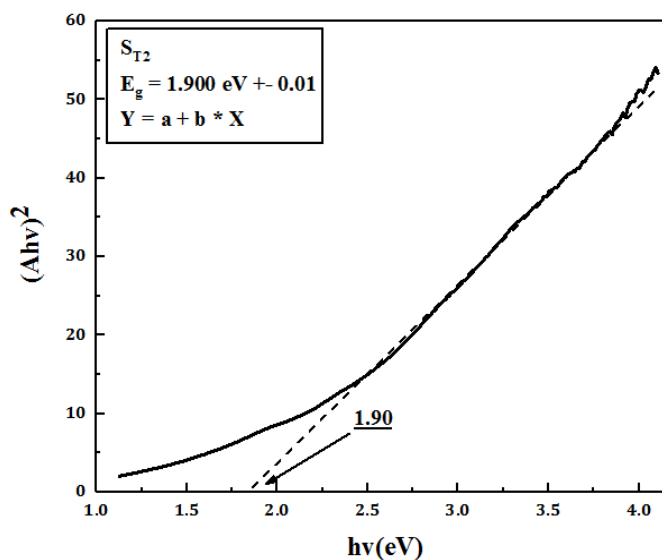
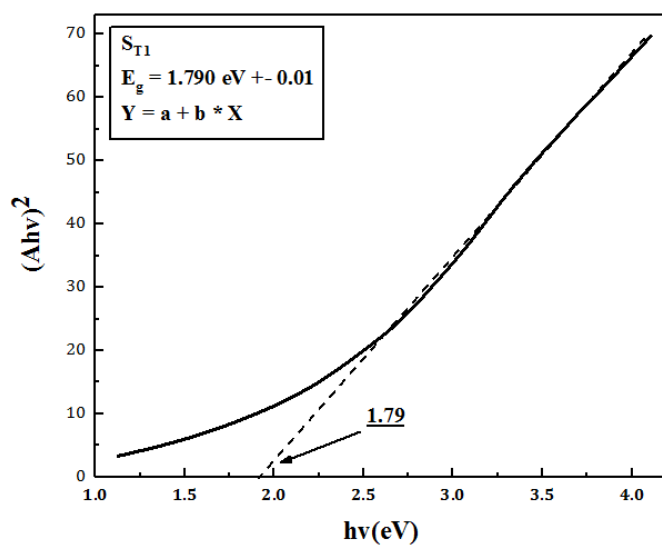


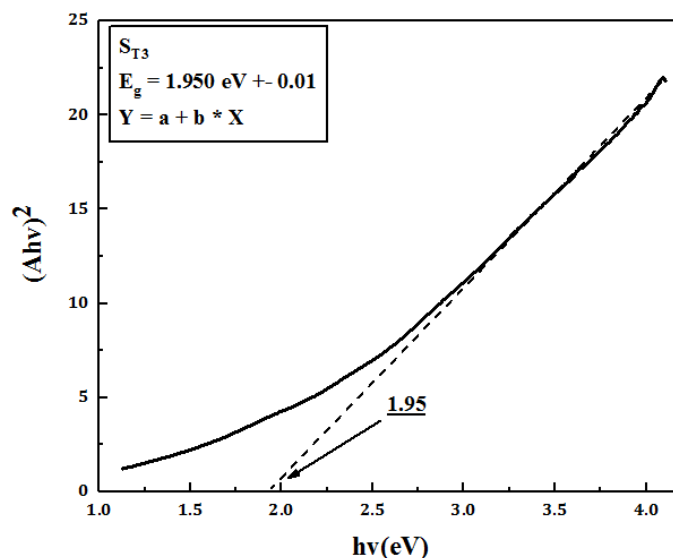
شکل ۳-۱۵: منحنی‌های عبور نمونه‌های سولفید آهن سنتز شده در دمای (الف)  $100^{\circ}\text{C}$  ( $S_{T1}$ )، (ب)  $120^{\circ}\text{C}$  ( $S_{T2}$ )، (ج)  $140^{\circ}\text{C}$  ( $S_{T3}$ ).



شکل ۳-۱۶: منحنی‌های جذب نمونه‌های سنتز شده (الف)  $S_{T1}$  در دمای  $100^{\circ}\text{C}$ ، (ب)  $S_{T2}$  در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  و (ج)  $S_{T3}$  در دمای  $140^{\circ}\text{C}$ .

گاف نواری مستقیم نمونه‌ها را می‌توان با استفاده از معادله‌ی (۱-۹) و رسم نمودار  $(Ahv)^2 - hv$  و برون‌یابی بخش خطی این نمودار با محور انرژی محاسبه کرد (شکل ۳-۱۷). در این رابطه  $A$  میزان جذب نمونه‌ها در بازه طول موجی اندازه‌گیری شده می‌باشد. مقادیر گاف انرژی نمونه‌ها در جدول ۳-۷ گزارش شده است.





شکل ۳-۱۷: نمودارهای تغییرات  $(Ahv)^2$  بر حسب  $hv$  نمونه‌های  $ST_1$  و  $ST_2$  و  $ST_3$ .

جدول ۳-۷: مقادیر گاف نواری نمونه‌های سولفید آهن سنتز شده در دمای.

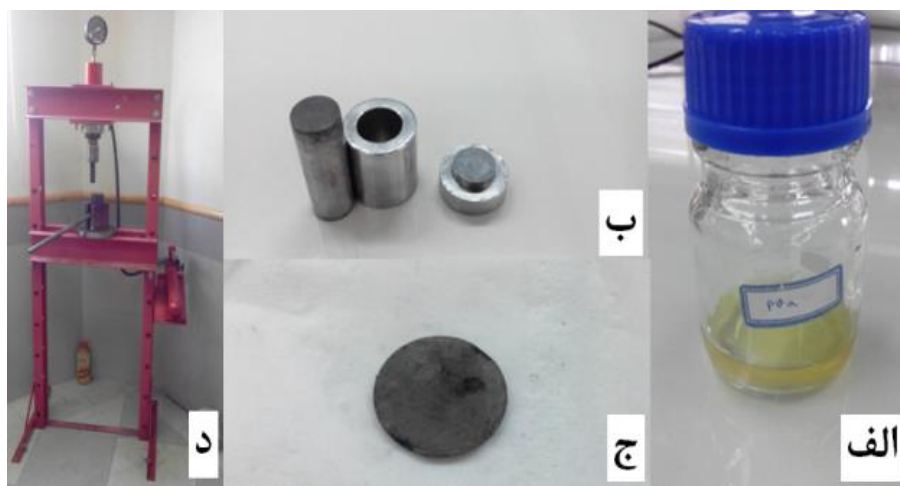
نمونه	$ST_1$	$ST_2$	$ST_3$
دمای سنتز ( $^{\circ}C$ )	۱۰۰	۱۲۰	۱۴۰
گاف نواری (eV) ( $\pm 10$ meV)	۱/۷۹	۱/۹۰	۱/۹۵

مقادیر به دست آمده برای گاف نواری نمونه‌ها در توافق با مقادیر گزارش شده برای سولفید آهن است [۳۹،۴۱،۴۵] و نشان می‌دهد که با افزایش دمای سنتز گاف نواری نمونه‌ها افزایش می‌یابد. که این تغییرات ممکن است به دلیل کوچک شدن اندازه بلورک‌ها (جدول ۳-۱) با افزایش دمای سنتز به اثر محدودیت کوانتومی مربوط باشد.

### ۳-۲-۸ بررسی خواص الکتریکی نمونه‌ها

نمونه‌های پودری سولفید آهن سنتز شده برای بررسی خواص الکتریکی به صورت قرص‌هایی در

آمدند. برای این منظور پودر FeS با چند قطره چسب پلی وینیل الکل<sup>۱</sup> (pva) مخلوط و با کمک دستگاه پرس به قرص تبدیل شد. بعد از آماده سازی به منظور حذف چسب پلی وینیل الکل به کار رفته، قرص ها به مدت یک ساعت در کوره تیوپی در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  حرارت دهی شدند. شکل ۳-۱۸ تصویر یک نمونه قرص ساخته شده و دستگاه پرس مورد استفاده برای تهیه قرص و چسب استفاده شده را نمایش می دهد.



شکل ۳-۱۸: الف) تصویر چسب pva (ب) قالب قرص ساز (ج) قرص (د) دستگاه پرس.

مقاومت سطحی نمونه ها توسط دستگاه تماس چهار نقطه ای<sup>۲</sup> و غلظت حامل ها، مقاومت الکتریکی، رسانایی و تحرک حامل ها توسط دستگاه اثر هال در دمای اتاق اندازه گیری شد. نمونه های  $ST_1$  و  $ST_2$  دارای مقاومت سطحی بالایی (به ترتیب  $9/6\text{ M}\Omega/\text{cm}^2$  و  $136/55\text{ K}\Omega/\text{cm}^2$ ) بودند و لذا امکان انجام آزمایش اثر هال برای این نمونه ها با دستگاه موجود نبود. پارامترهای الکتریکی نمونه  $ST_3$  که توسط اثر هال اندازه گیری شدند در جدول ۳-۸ گزارش شده است. علامت منفی در ضریب هال نشان داد که این نمونه یک نیم رسانای نوع n است. مقایسه ی نتایج به دست آمده نشان می دهد که با افزایش دمای ساخت، مقاومت الکتریکی نمونه ها کاهش قابل توجهی یافته است که دلیل آن می تواند

<sup>۱</sup> یک پلیمر مصنوعی محلول در آب با فرمول شیمیایی  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  و نقطه اشتعال  $79/44^{\circ}\text{C}$ .

<sup>۲</sup> Four Point Probe

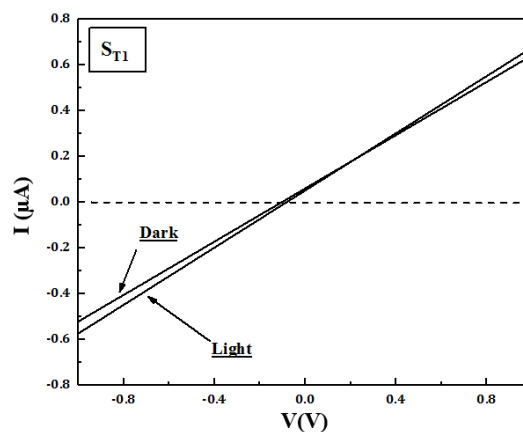


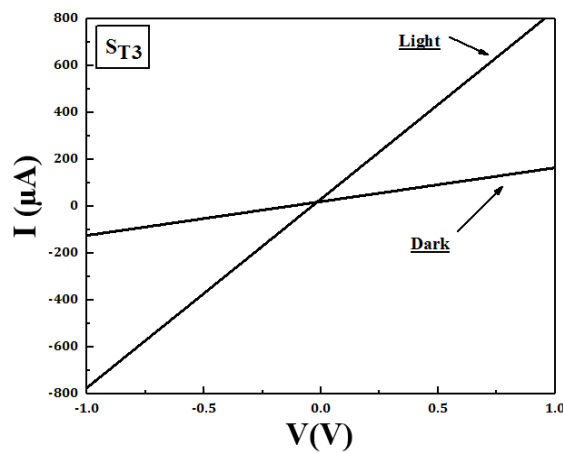
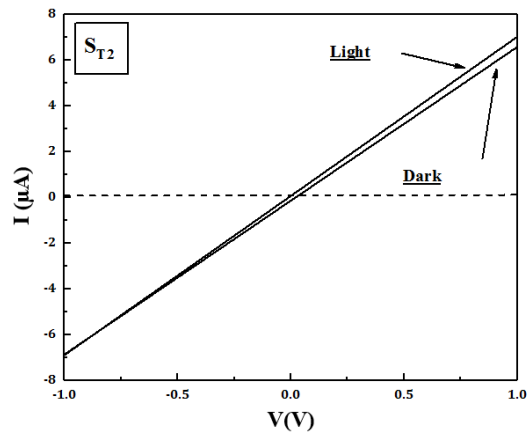
افزایش دمای سنتز و کاهش جدایی بین دانه ها باشد. بنابراین رسانش الکترون‌های آزاد از یک دانه به دانه دیگر افزایش و مقاومت الکتریکی کاهش می‌یابد.

جدول ۳-۸: پارامترهای الکتریکی سولفید آهن سنتز شده  $ST_3$ .

نماد نمونه	دمای سنتز ( $^{\circ}C$ )	مقاومت سطحی ( $\Omega/cm^2$ )	مقاومت الکتریکی ( $\Omega.cm$ )	رسانندگی ( $\frac{1}{\Omega.cm}$ )	تحرک ( $cm/v.s$ )	چگالی بار الکتریکی ( $10^{17})(1/cm^3)$
$ST_3$	۱۴۰	۷/۷۹	۲/۰۳	۰/۶۱	۶/۵۳	-۷/۲۳

شکل ۳-۱۹ نمودار جریان-ولتاژ نمونه‌های  $ST_1$ ،  $ST_2$  و  $ST_3$  اندازه‌گیری شده را در بازه  $+1V$  تا  $-1V$  تحت تابش نور و در تاریکی نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل‌ها ملاحظه می‌شود در نمونه  $ST_1$  و  $ST_2$  که دارای مقاومت سطحی بزرگی بودند تغییرات نمودارهای  $I-V$  در دو حالت روشنایی و تاریکی کم است ولی در نمونه  $ST_3$  که دارای مقاومت سطحی کوچکی بود تابش شدت نور باعث ایجاد الکترون‌ها و حفره‌های بیشتری شده و در نتیجه باعث افزایش رسانندگی این نمونه گردیده است.



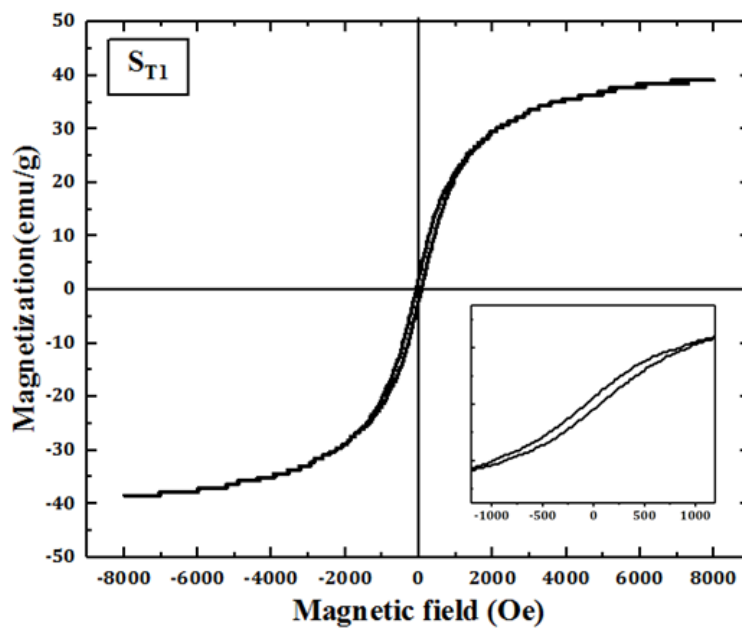


شکل ۳-۱۹: نمودارهای I-V (جریان - ولتاژ) نمونه‌های سنتز شده در دماهای  $100^{\circ}\text{C}$ ،  $120^{\circ}\text{C}$  و  $140^{\circ}\text{C}$ .

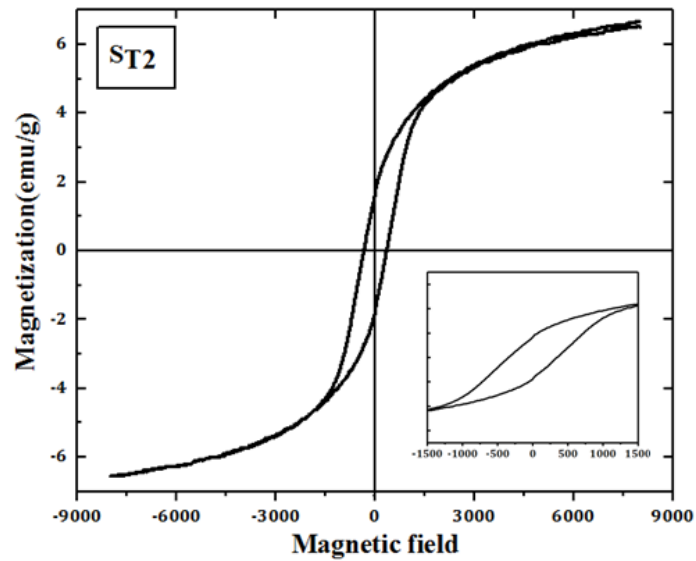
### ۳-۲-۹ بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها

برای مطالعه خواص مغناطیسی نانو پودرهای سولفید آهن تهیه شده حلقه پسماند آن‌ها با استفاده از دستگاه VSM در دمای اتاق اندازه‌گیری شدند. در شکل‌های ۳-۲۰ و ۳-۲۱ حلقه پسماند نمونه‌های  $S_{T1}$  و  $S_{T2}$  در دمای اتاق نشان داده شده است. شکل و پهنای حلقه پسماند مغناطیسی به عواملی چون ترکیب شیمیایی، شرایط سنتز، تخلخل و اندازه ذرات وابسته است. همانطور که مشاهده

می‌شود، هر دو نمونه رفتار فرومغناطیسی از خود نشان می‌دهند و اشباع مغناطیسی در میدان‌های بیشتر از ۶۰۰۰ Oe به دست می‌آید. احتمالاً رفتار فرومغناطیسی مشاهده شده به دلیل فازهای ثانویه ترکیبات شامل آهن است ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>،  $\alpha$ -FeO<sub>2</sub>H،  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) که به دلیل ضعیف بودن در طرح پراش XRD مشاهده نشدند ولی در طیف رامان مشاهده شده اند.



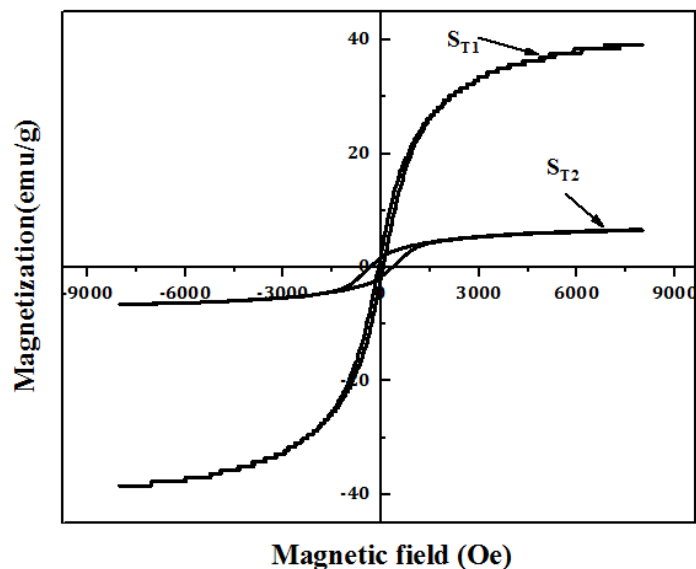
شکل ۳-۲: حلقه پسماند سولفید آهن سنتز شده در دمای ۱۰۰°C. در شکل ضمیمه حلقه پسماند در محدوده میدان مغناطیسی کوچکتر برای مشاهده بهتر نشان داده شده است.



شکل ۳-۲۱: حلقه پسماند سولفید آهن سنتز شده در دمای  $120^{\circ}\text{C}$ . در شکل ضمیمه حلقه پسماند در محدوده میدان مغناطیسی کوچکتر برای مشاهده بهتر نشان داده شده است.

به منظور مقایسه، حلقه های پسماند نمونه های  $S_{T1}$  و  $S_{T2}$  در شکل ۴-۲۳ نشان داده شده است.

بررسی حلقه های پسماند نمونه ها نشان می دهد که با افزایش دمای سنتز، مغناطش اشباع کاهش چشم گیری داشته است که می تواند ناشی از کاهش فازهای ثانویه شامل ترکیبات آهن باشد.



شکل ۳-۲۲: حلقه های پسماند نمونه های سولفید آهن سنتز شده در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  و  $120^{\circ}\text{C}$ .

با استفاده از اندازه‌گیری حلقه پسماند مغناطیسی نمونه‌های  $S_{T1}$  و  $S_{T2}$  میدان وادارندگی<sup>۱</sup> مغناطش پسماند<sup>۲</sup> مغناطش اشباع<sup>۳</sup> و نسبت مربعی را برای این نمونه‌ها به دست آمدند که مقادیر آن‌ها در جدول ۳-۹ گزارش شده است. وادارندگی مقدار میدان خارجی مورد نیاز برای صفر کردن مغناطش نمونه و نسبت مربعی به صورت  $M_r/M_s$  (مغناطش پسماند به مغناطش اشباع) تعریف می‌شود و معیاری از پایداری سیستم است.

جدول ۳-۹: پارامترهای مغناطیسی اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های  $S_{T1}$  و  $S_{T2}$ .

نمونه	مغناطش اشباع (emu/g)	مغناطش باقی‌مانده (emu/g)	میدان وادارندگی (Oe)	نسبت مربعی ( $M_r/M_s$ )
$S_{T1}$	۳۸	۱/۸۲	۶۳/۷۸	۰/۰۴۷
$S_{T2}$	۶/۵	۱/۷۰	۳۳۸/۳۲	۰/۲۶۱

بررسی این مقادیر نشان می‌دهد که با افزایش دمای سنتز میدان وادارندگی به نسبت قابل توجهی افزایش و مغناطش اشباع کاهش یافته است این کاهش مغناطش اشباع را می‌توان به تضعیف فازهای ثانویه مانند هماتیت  $Fe_2O_3$ ،  $FeO \cdot H_2O$  و سولفور مربوط دانست در طیف رامان مشاهده شدند.

### ۳-۳ مطالعه نتایج حاصل از تغییر نسبت مولی سولفید آهن در نمونه سنتز شده

#### در دمای $100^\circ C$

در این مرحله  $Na_2S \cdot 9H_2O$  و Fe با نسبت مولی‌های متفاوت ( $FeS = 1:2$  و  $FeS = 2:1$ ) در ml ۱۵ آب دو بار تقطیر حل شدند و محلول حاصل در محفظه تفلنی ریخته شد و سپس با قرار دادن آن

<sup>۱</sup> Coercivity field

<sup>۲</sup> Residual magnetization

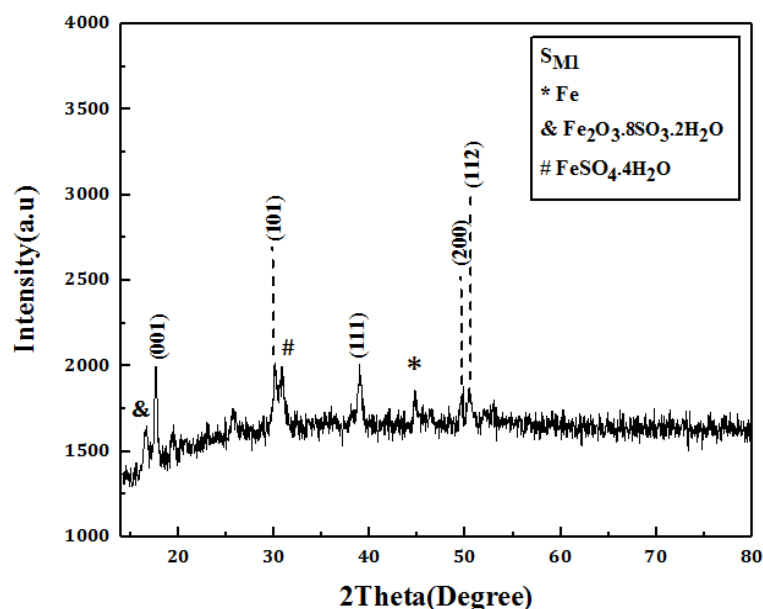
<sup>۳</sup> Saturation magnetization

در یک راکتور مجموعه حاصل در درون کوره در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ روز قرار داده شد. قبل از قرار دادن در راکتور pH نیز اندازه‌گیری شد که برابر ۱۳ بود. بعد از اتمام فرآیند گرما آبی ماده حاصل با آب دو بار تقطیر مرک، سه بار در سانتریفیوژ به مدت ۴ دقیقه با دور ۴۵۰۰ شسته شد و پودر حاصل روی یک شیشه ساعت قرار گرفت. این پودر در دستگاه تبخیر حرارتی تحت خلأ و بدون دما تحت خشک‌سازی قرار گرفت. فرآیند خشک‌سازی در دمای اتاق یک روز به طول انجامید. نمونه به دست آمده قبل از فرآیند خشک‌سازی به رنگ نقره‌ای بود. نمونه‌های تهیه شده با نسبت آهن به سولفید ۱ به ۲ (۱:۲) و ۲ به ۱ (۲:۱) به ترتیب با  $S_{M1}$  و  $S_{M2}$  نامگذاری شد.

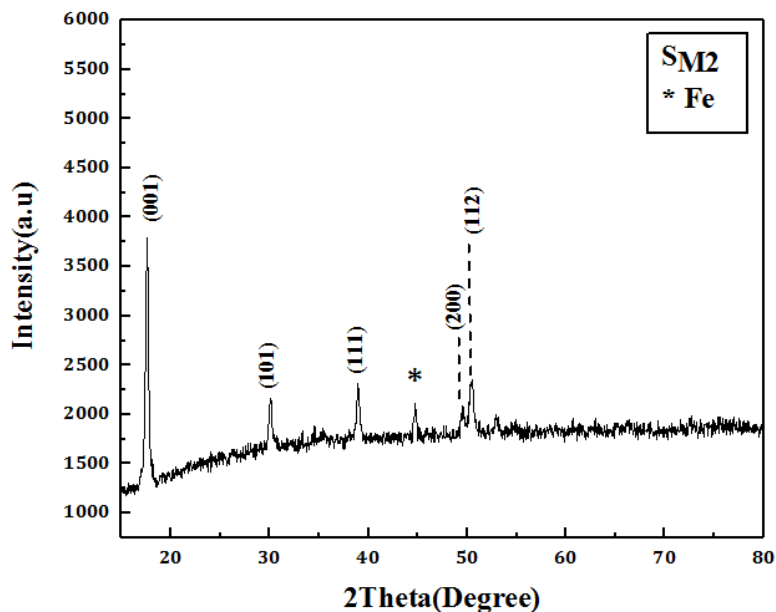
### ۳-۳-۱ مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها

برای مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها الگوی پراش پرتو X آن‌ها اندازه‌گیری شدند که نتایج آن در

شکل ۳-۲۳ و ۳-۲۴ نشان داده شده است.



شکل ۳-۲۳: طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌ی  $S_{M1}$  تهیه شده در دمای  $100^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۳-۲۴: طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌ی SM<sub>۲</sub> تهیه شده در دمای ۱۰۰ °C.

قله‌های مشاهده شده در طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نشان دهنده‌ی تشکیل ساختار چهارگوشی سولفید آهن با گروه فضایی  $P_{4/mmm}$  می‌باشد که با کارت استاندارد JCPD: ۲۴-۰۰۷۳ مطابقت دارد. قله‌ی مشخص شده با علامت ستاره (\*) روی الگوی XRD نمونه‌ی SM<sub>۲</sub> (شامل نسبت مولی آهن به گوگرد بیشتر در محلول انباشت) مربوط به فاز Fe می‌باشد. قله‌ی قوی ناشی از پراش از صفحات (۰۰۱) نسبت به سایر قله‌های موجود در الگوی XRD نمونه‌ی SM<sub>۲</sub>، نشانگر راستای ترجیحی رشد بلور سولفید آهن در این نمونه است. در واقع می‌توان گفت افزایش آهن در محلول انباشت باعث افزایش بلورینگی شده است. در نمونه‌ی SM<sub>۱</sub> افزایش سولفور در محلول انباشت باعث کاهش شدت نسبی قله‌های پراش و همچنین افزایش فازهای ثانویه شده است. در نمونه‌ی SM<sub>۱</sub> فازهای ثانویه آهن، FeSO<sub>۴</sub>·۴H<sub>۲</sub>O و Fe<sub>۲</sub>O<sub>۳</sub>·۸SO<sub>۲</sub>·۲H<sub>۲</sub>O در الگوی XRD آن دیده می‌شود. مقایسه الگوی پراش نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش آهن کیفیت بلوری نمونه‌ها افزایش یافته است. با استفاده از داده‌های طیف‌های XRD مربوط به قله‌های (۰۰۱)، (۱۰۱)، (۱۱۱) و (۱۱۲) اندازه متوسط بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر و همچنین ثابت‌های شبکه با استفاده از رابطه (۵-۱) محاسبه و نتیجه آن‌ها

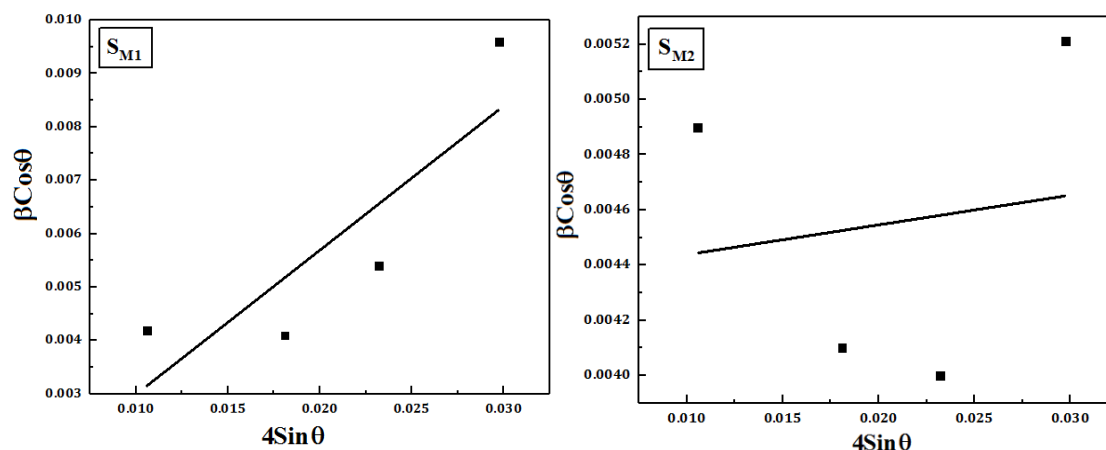
در جدول ۳-۱۰ گزارش شده است. جهت مقایسه پارامترهای ساختاری نمونه‌ی تهیه شده با نسبت مولی آهن: گوگرد یکسان (۱:۱) (نمونه‌ی  $S_{T1}$ ) نیز در این جدول آمده است. نتیجه این محاسبات نشان می‌دهد که اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها در بازه‌ی حدود ۲۳-۳۳ nm می‌باشد. مقایسه اندازه بلورک‌ها نشان می‌دهد که به طور کلی با افزایش گوگرد باعث افزایش محسوسی در اندازه متوسط بلوک‌ها می‌شود. همچنین ثابت‌های شبکه  $a$  و  $c$  نمونه‌ها تغییر قابل توجهی نسبت به تغییرات مولاریته آهن به گوگرد در محلول انباشت نشان نمی‌دهند. مقادیر  $a$  و  $c$  به دست آمده با مقادیر کارت شبکه سولفید آهن (شماره کارت  $JCPD=24-0073$ ) در توافق است.

جدول ۳-۱۰: پارامترهای ساختاری سولفید آهن سنتز شده با نسبت مولی آهن به گوگرد متفاوت.

نمونه	$S_{T1}$	$S_{M1}$	$S_{M2}$
دمای ساخت ( $^{\circ}C$ )	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
نسبت مولی	Fe=۱ S=۱	Fe=۲ S=۱	Fe=۱ S=۲
اندازه متوسط بلورک شرر (nm)	۲۳/۲۱	۳۳/۷۰	۳۱
ثابت شبکه $a$ (Å)	۳/۶۷۹	۳/۶۷۹	۳/۶۷۳
ثابت شبکه $c$ (Å)	۵/۰۴۶	۵/۰۴۶	۵/۰۴۶
چگالی دررفتگی $(nm)^{-۳}$ ( $۱۰^{-۳}$ )	۱/۸۵	۱/۰۴	۰/۸۸



اندازه متوسط بلورک‌ها و همچنین کرنش در شبکه بلوری برای نمونه‌های سنتز شده با استفاده از داده‌های XRD با روش ویلیام-سون-هال نیز به دست آمد. در شکل‌های ۳-۲۵ نمودارهای  $\beta \cos\theta - 4\sin\theta$  برای نمونه‌های  $S_{M1}$  و  $S_{M2}$  نشان داده شده است. نتایج به دست آمده از این بررسی در جدول ۳-۱۱ گزارش شده است.



شکل ۳-۲۵: منحنی‌های ویلیام-سون-هال برای نمونه‌های سولفید آهن  $S_{M1}$  و  $S_{M2}$ .

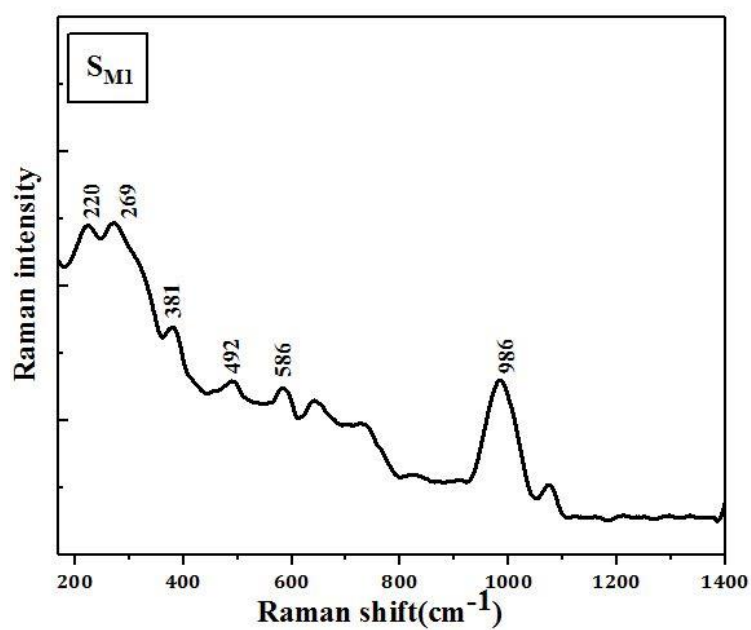
نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که اندازه متوسط بلورک‌ها با افزایش غلظت سولفور نسبت به آهن در محلول انباشت کمتر شده است. همچنین افزایش آهن باعث کاهش کرنش در نمونه‌ی  $S_{M2}$  نسبت به افزایش سولفور در نمونه‌ی  $S_{M1}$  شده است.

جدول ۳-۱۱: نتایج حاصل از تحلیل داده‌های پراش پرتو ایکس با روش ویلیام-سون-هال.

نام نمونه	$S_{M1}$	$S_{M2}$
اندازه متوسط بلورک (nm)	۲۸/۵۸	۳۲/۰۲
مقدار کرنش	۰/۰۸۷	۰/۰۱۰

### ۳-۳-۲ مطالعه طیف رامان نمونه‌ها

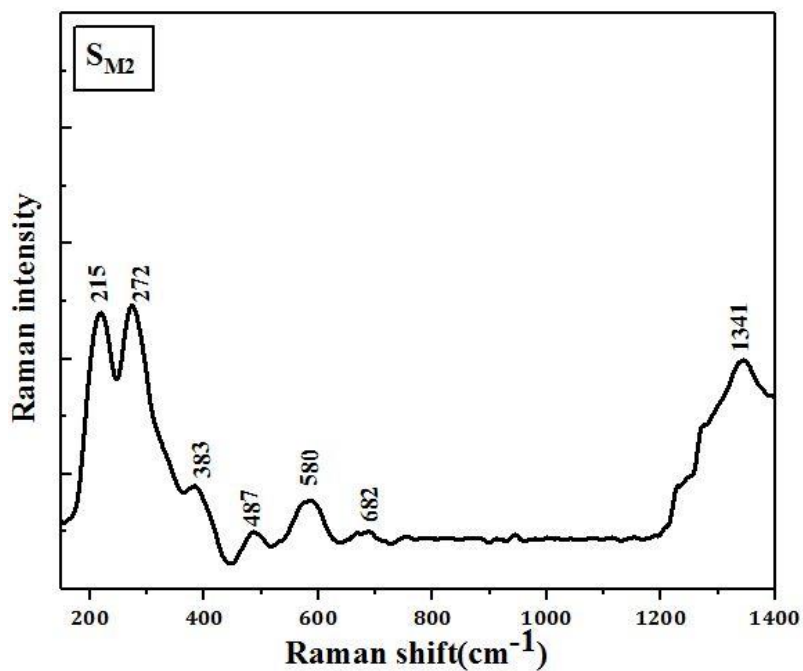
در شکل ۳-۲۶ و ۳-۲۷ طیف رامان اندازه‌گیری شده برای نمونه  $SM_1$  و  $SM_2$  نشان داده شده است. حضور قله‌های  $269\text{ cm}^{-1}$ ،  $381\text{ cm}^{-1}$  و  $492\text{ cm}^{-1}$  در نمونه  $SM_1$  و قله‌های  $215\text{ cm}^{-1}$ ،  $272\text{ cm}^{-1}$  و  $383\text{ cm}^{-1}$  در نمونه  $SM_2$  ارتعاشات مربوط به پیوندهای Fe-S است که تشکیل ساختار چهارگوشی سولفید آهن را تایید می‌کند [۴۳، ۴۵، ۴۸، ۴۹]. در طیف رامان نمونه‌ها، حضور فازهای دیگری نیز مشاهده شد. در نمونه  $SM_1$  حضور قله‌ی  $220\text{ cm}^{-1}$  مربوط به فاز هماتیت  $Fe_2O_3$ ، قله‌ی  $986\text{ cm}^{-1}$  مربوط به فاز  $FeSO_4$  و قله‌ی  $586\text{ cm}^{-1}$  مربوط به فاز  $\alpha\text{-FeO}_2\text{H}$  است و در نمونه  $SM_2$  قله‌های  $487\text{ cm}^{-1}$  و  $1341\text{ cm}^{-1}$  مربوط به فاز هماتیت  $Fe_2O_3$ ، قله‌ی  $580\text{ cm}^{-1}$  مربوط به فاز  $\alpha\text{-FeO}_2\text{H}$  و قله‌ی  $682\text{ cm}^{-1}$  مربوط به فاز  $Fe_3O_4$  است. نتایج این اندازه‌گیری‌ها در جداول ۳-۱۲ و ۳-۱۳ گزارش شده است. در نمونه  $SM_2$  افزایش آهن باعث بلندتر شدن ارتفاع قله‌های مربوط به مدهای ارتعاشی پیوندهای Fe-S در طیف رامان شده است که این می‌تواند نشان‌دهنده بلورینگی بیشتر این نمونه باشد که با نتایج XRD نیز نمونه نیز در توافق است. هنگامی که نمونه در معرض اندازه‌گیری رامان قرار می‌گیرد گرمای ایجاد شده در اثر تابش نور لیزر امکان تشکیل فاز ثانویه  $Fe_3O_4$  را فراهم می‌کند. در هر دو نمونه  $SM_1$  و  $SM_2$  این فاز ثانویه دیده می‌شود ( قله  $986\text{ cm}^{-1}$  در نمونه  $SM_1$  و قله  $1341\text{ cm}^{-1}$  در نمونه  $SM_2$ ). در نمونه  $SM_1$  قله‌ها به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر جابه‌جا شده اند (عدد موج بزرگتر) که می‌تواند به دلیل دور شدن اتم‌ها از یکدیگر باشد.



شکل ۳-۲۶: طیف رامان  $S_{M1}$ .

جدول ۳-۱۲: موقعیت قله‌های رامان مشاهده شده در نمونه  $S_{M1}$ .

ترکیب	Raman Shift ( $\text{cm}^{-1}$ )	مراجع
FeS (Tetragonal)	۲۶۱-۳۸۱-۴۹۲	[۴۳،۴۵،۴۸،۴۹]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	۲۲۰	[۵۰،۵۴]
$\text{FeSO}_4$	۹۸۶	[۴۸،۴۹]
$\alpha\text{-FeO}_x\text{H}$	۵۸۶	[۵۰،۵۴]



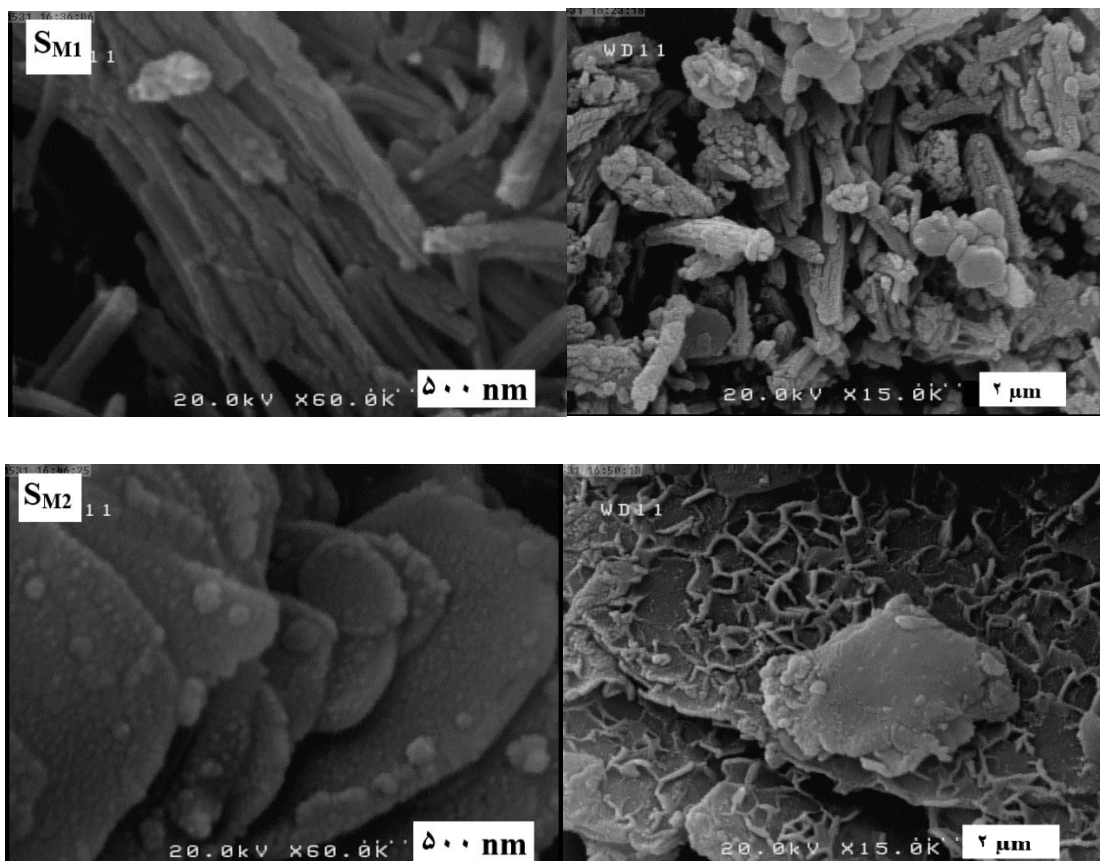
شکل ۳-۲۷: طیف رامان نمونه  $S_{M2}$ .

جدول ۳-۱۳: قله‌های رامان مشاهده شده برای نمونه  $S_{M2}$ .

ترکیب	Raman Shift ( $\text{cm}^{-1}$ )	مراجع
FeS (Tetragonal)	۲۱۵-۲۷۲-۳۸۳	[۴۳، ۴۸، ۴۹]
$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	۴۸۷-۱۳۴۱	[۵۰، ۵۲]
$\alpha$ -FeOOH	۵۸۰	[۵۲]
$\text{Fe}_2\text{O}_4$	۶۸۲	[۵۱، ۵۳]

### ۳-۳-۳ مطالعه مورفولوژی نمونه‌ها

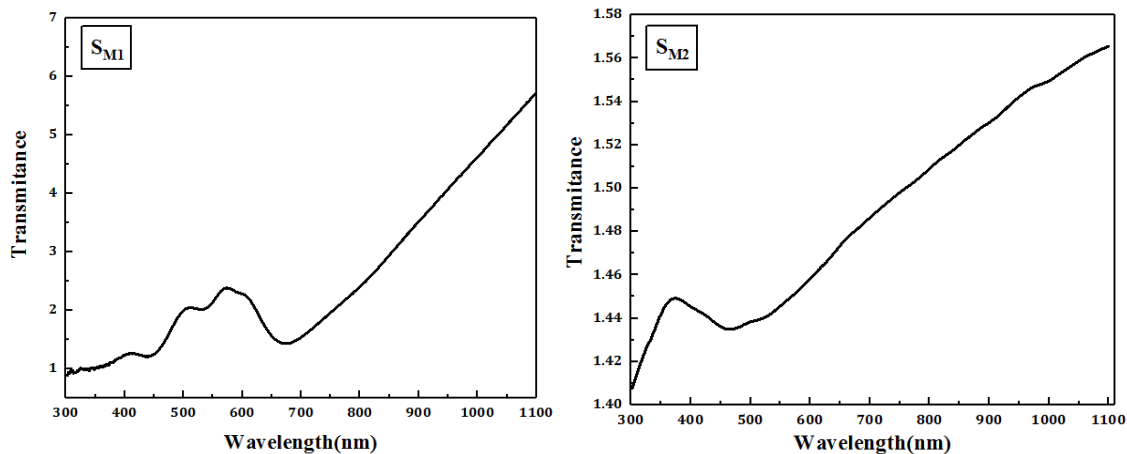
شکل ۳-۲۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مقایسه تصاویر FESEM نشان می‌دهد که با تغییرات نسبت مولی آهن-گوگرد در محلول انباشت مورفولوژی دانه‌ها دستخوش تغییر شده است. نمونه  $SM_1$  با افزایش گوگرد شاهد تشکیل نانو میله‌هایی با قطر متوسط  $100\text{ nm}$  هستیم که در بعضی نواحی به هم چسبیده‌اند. روی سطح این میله‌ها دانه‌هایی به ابعاد متوسط  $40\text{ nm}$  نیز دیده می‌شود. از سوی دیگر با افزایش آهن در نمونه (نمونه  $SM_2$ ) صفحات لایه به لایه‌ای که از ذرات به ابعاد متوسط  $50\text{ nm}$  تشکیل شده‌اند در تصاویر FESEM ظاهر شده‌اند.



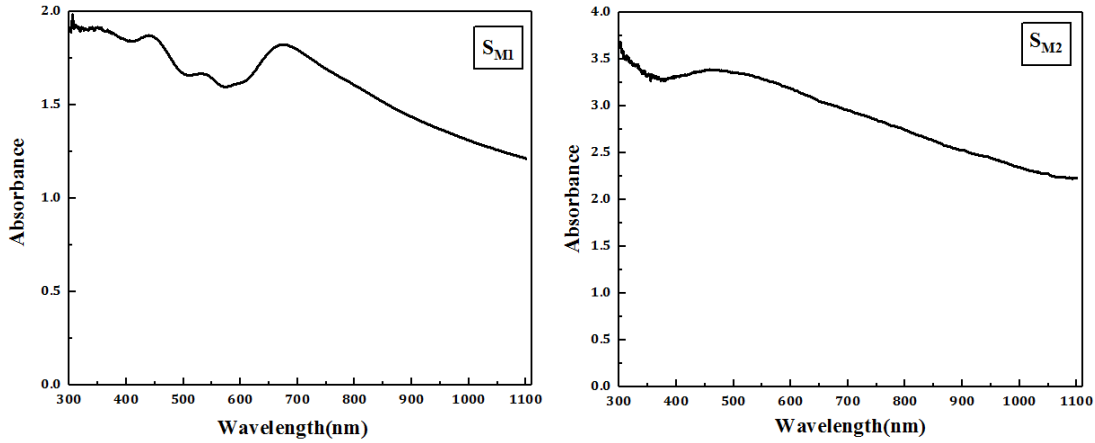
شکل ۳-۲۸: تصاویر FESEM نمونه‌های  $SM_1$  و  $SM_2$  در دو مقیاس  $500\text{ nm}$  (سمت چپ) و  $2\text{ }\mu\text{m}$  (سمت راست).

### ۳-۳-۴ مطالعه خواص اپتیکی نمونه ها با استفاده از طیف عبور و جذب نمونه ها

خواص اپتیکی نمونه ها، طیف های جذب و عبور آن ها در ناحیه طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ nm اندازه گیری شدند. شکل ۳-۲۹ و ۳-۳۰ طیف های عبور و جذب نمونه های  $SM_1$  و  $SM_2$  مورد مطالعه را نشان می دهد. رفتار طیف عبور نمونه  $SM_1$  در ناحیه طول موجی ۳۰۰-۶۰۰ nm کمی متفاوت است. این رفتار شبیه رفتار طیف عبور لایه های نازک  $FeS$  سنتز شده توسط گروه تولای هرما و همکاران می باشد (شکل ۲-۱۰) [۳۹]. افزایش جذب در ناحیه طول موجی ۳۰۰-۶۰۰ nm در این نمونه ممکن است مربوط به حضور فازهای ثانویه باشد ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ). میزان عبور از نمونه  $SM_1$  در همه ناحیه طول موجی اندازه گیری شده از نمونه  $SM_2$  بیشتر است. از طول موج های ۶۰۰ nm به بعد رفتار هر دو ماده طیف عبور افزایشی است. به طور کلی در همه بازه طول موجی اندازه گیری شده میزان عبور از نمونه  $SM_1$  بیشتر از نمونه  $SM_2$  می باشد که این با توجه به تصاویر FESEM نمونه ها (شکل ۳-۲۸) می تواند به دلیل نوع دانه بندی نمونه ها باشد. دنباله نواری مشاهده در طیف جذب هر دو نمونه (که در نمونه  $SM_2$  مشهودتر است) ممکن است مربوط به نقص های بلوری و تهی جاهای گوگرد باشد. مقدار جذب در نمونه  $SM_2$  به صفر نرسیده که ممکن است به خاطر حضور فازهای ثانویه شامل ترکیبات آهن در نمونه و افزایش خاصیت فلزی نمونه باشد که در نتیجه الکترون های آزاد در نمونه زیاد شده و باعث صفر نشدن جذب می شود.

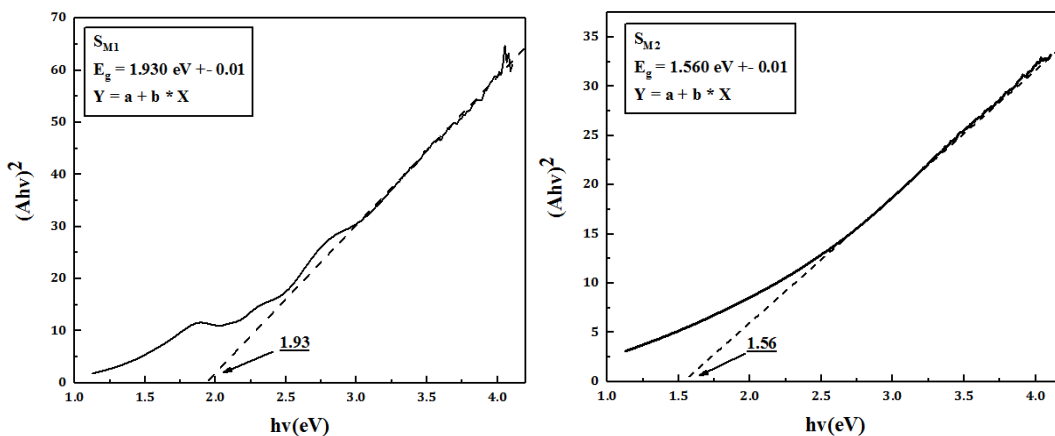


شکل ۳-۲۹: طیف عبور نمونه‌های  $S_{M1}$  و  $S_{M2}$ .



شکل ۳-۳۰: طیف‌های جذب نمونه‌های  $S_{M1}$  و  $S_{M2}$ .

گاف نواری مستقیم نمونه‌ها را می‌توان از معادله (۱-۹) و برون‌یابی بخش خطی این نمودارها با محور انرژی محاسبه کردند که نتایج آن در شکل ۳-۳۱ نشان داده شده است. مقادیر گاف انرژی بدست آمده در جدول ۳-۱۴ گزارش شده است. مقایسه گاف انرژی نمونه‌ها نشان می‌دهد با کاهش غلظت گوگرد در محلول انباشت (نمونه  $S_{M1}$ ) گاف نواری کاهش یافته است. این کاهش گاف نواری ممکن است به دلیل نوارهای وابسته به تهی جاهای گوگرد و یا افزایش خاصیت فلزی نمونه  $S_{M2}$  باشد.



شکل ۳-۳۱: نمودار تغییرات  $(Ahv)^2$  بر حسب  $h\nu$  نمونه‌های  $S_{M1}$  و  $S_{M2}$  در دمای  $100^\circ C$ .

جدول ۳-۱۴: گاف نواری نمونه‌های سولفید آهن سنتز شده در دمای  $100^\circ C$  با نسبت مولی‌های متفاوت.

نمونه	$S_{M1}$	$S_{M2}$
دمای سنتز ( $^\circ C$ )	۱۰۰	۱۰۰
نسبت مولی Fe:S	۱:۲	۲:۱
گاف نواری (eV)	۱/۹۳	۱/۵۶

### ۳-۳-۵ مطالعه خواص الکتریکی نمونه‌ها

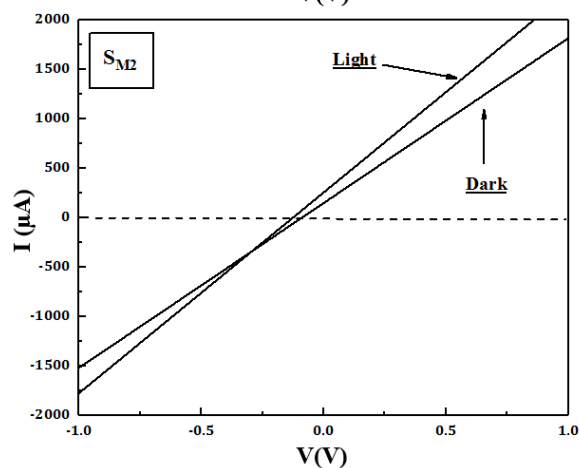
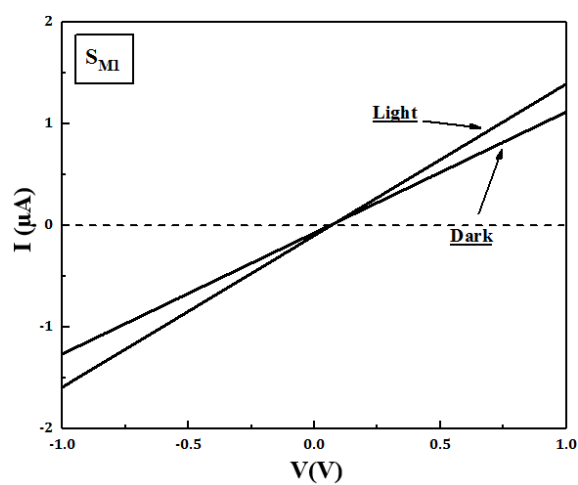
برای بررسی خواص الکتریکی نمونه‌های پودری  $S_{M1}$  و  $S_{M2}$  با مقداری چسب pva و دستگاه پرس به صورت قرص درآمدند. پس از آماده‌سازی قرص‌ها در یک کوره تیویی تحت خلأ ( $10^{-4}$  Torr) در دمای  $90^\circ C$  به مدت یک ساعت حرارت‌دهی شدند. مقاومت سطحی، غلظت حامل‌ها، مقاومت الکتریکی، رسانایی و تحرک حامل‌ها در نمونه‌ها توسط دستگاه اثر هال در دمای اتاق اندازه‌گیری شدند. نمونه‌ی  $S_{M1}$  دارای مقاومت سطحی بالایی ( $276 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ ) بود لذا امکان اندازه‌گیری اثر هال در آن فراهم نگردید. لذا اندازه‌گیری اثر هال فقط برای نمونه‌ی  $S_{M2}$  انجام شد که نتایج حاصل در جدول ۳-۱۵ گزارش شده است. علامت منفی در ضریب هال نشان داد که نمونه  $S_{M2}$  یک نیمرسانای نوع n است. این بررسی نشان داد که با افزایش غلظت آهن در محلول انباشت خصوصیت الکتریکی نمونه به طور قابل توجهی تقویت می‌شود.

جدول ۳-۱۵: پارامترهای الکتریکی اندازه‌گیری شده برای نمونه  $S_{M2}$ .



نمونه	نسبت مولی Fe:S	مقاومت سطحی ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	مقاومت الکتریکی ( $\Omega.\text{cm}$ )	رسانندگی ( $\frac{1}{\Omega.\text{cm}}$ )	تحرک ( $\text{cm}/\text{v.s}$ )	چگالی بار الکتریکی ( $10^{19}$ )( $1/\text{cm}^3$ )
$S_{M2}$	۲:۱	۳/۷۵	۲/۱۱	۱/۳۴	۲/۵۴	-۳/۸۶

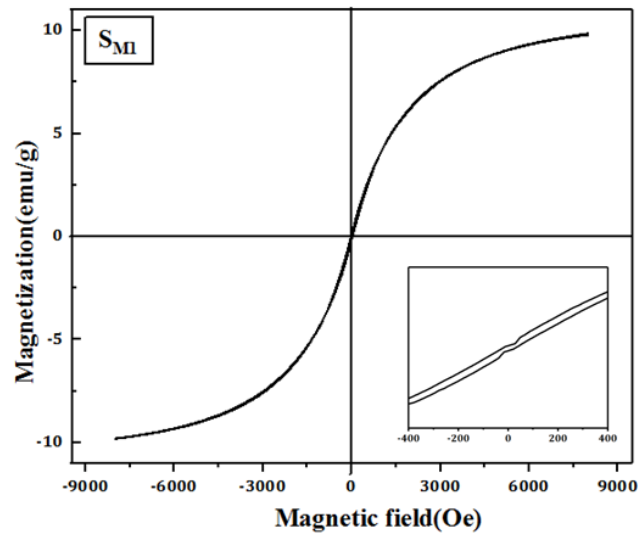
در شکل ۳-۳۲ نمودار جریان-ولتاژ نمونه‌های  $S_{M1}$  و  $S_{M2}$  اندازه‌گیری شده در شرایط تاریکی و روشنایی نشان داده شده است. تغییرات منحنی I-V نمونه بر خلاف آن چه انتظار داریم نسبت به شرایط تاریکی و روشنایی تغییرات قابل توجهی نشان نمی‌دهد. این واکنش ممکن است نشانگر این واقعیت باشد که کاهش مقاومت الکتریکی اندازه‌گیری شده در این نمونه احتمالاً بیشتر به دلیل حضور فاز خالص آهن که پیشتر در الگوی XRD این نمونه نیز مشاهده شده باشد.



شکل ۳-۳۲: نمودار I-V (جریان-ولتاژ) نمونه های  $S_{M1}$  و  $S_{M2}$ .

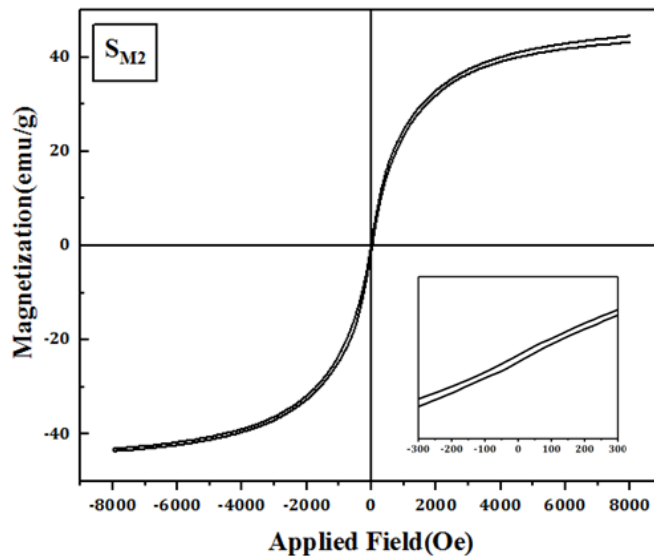
### ۳-۳-۶ مطالعه خواص مغناطیسی نمونه‌ها

برای بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌های  $S_{M1}$  و  $S_{M2}$ ، حلقه‌های پسماند آن‌ها اندازه‌گیری شدند. در شکل ۳-۳۳ و ۳-۳۴ حلقه پسماند نمونه‌های  $S_{M1}$  و  $S_{M2}$  اندازه‌گیری شده در دمای اتاق نشان داده شده است. بررسی حلقه‌های پسماند نمونه‌ها نشان می‌دهد که در بازه‌ی میدانی اعمالی بیشتر از ۶۰۰۰ اورستد مغناطش تقریباً به حالت اشباع رسیده است. همچنین حلقه پسماند نمونه‌ها نشان می‌دهد که نانو ذرات سنتز شده سولفید آهن خاصیت فرومغناطیسی ضعیفی از خود نشان می‌دهند.



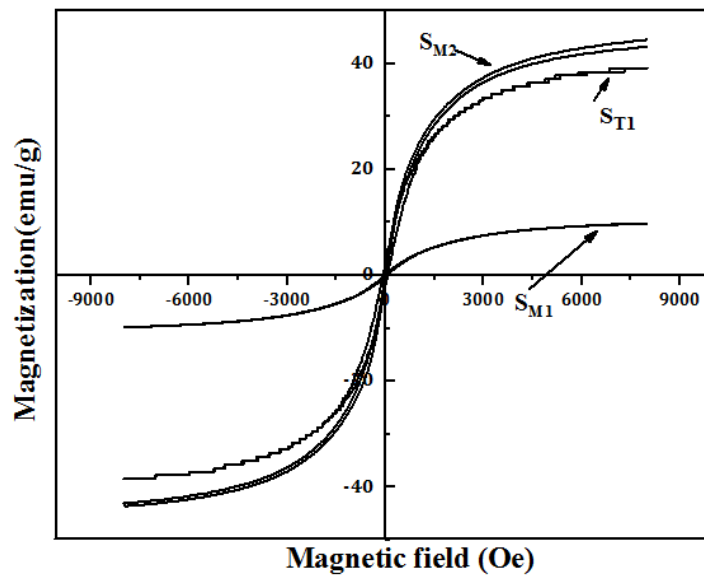
شکل ۳-۳۳: حلقه پسماند نمونه سولفید آهن  $S_{M1}$ . برای مشاهده بهت حلقه پسماند در محدوده میدان مغناطیسی

کوچکتر در شکل ضمیمه شده است.



شکل ۳-۳۴: حلقه پسماند نمونه سولفید آهن  $S_{M2}$ . برای مشاهده بهت حلقه پسماند در محدوده میدان مغناطیسی کوچکتر در شکل ضمیمه شده است.

به منظور مقایسه، حلقه‌های پسماند نمونه‌های  $S_{T1}$  و  $S_{M1}$  و  $S_{M2}$  در شکل ۳-۳۵ نشان داده شده است. مقایسه حلقه‌ی پسماند نمونه‌ها نشان می‌دهد که مغناطش اشباع در نمونه  $S_{M2}$  بیشتر از سایر نمونه‌ها است. یعنی افزایش آهن باعث افزایش خاصیت فرومغناطیسی نمونه‌ها شده است. در جدول ۳-۱۶ مقادیر مغناطش اشباع، مغناطش باقی مانده، میدان وادارندگی و نسبت مربعی برای نمونه‌های  $S_{M1}$  و  $S_{M2}$  و  $S_{T1}$  گزارش شده است.



شکل ۳-۳۵: منحنی‌های حلقه پسماند نمونه‌های سنتز شده  $S_{M1}$ ،  $S_{M2}$  و  $S_{T1}$

جدول ۳-۱۶: پارامترهای مغناطیسی استخراج شده از حلقه‌ی پسماند نمونه‌های  $S_{M1}$ ،  $S_{M2}$  و  $S_{T1}$

نسبت مولی Fe:S	نمونه	مغناطش اشباع (emu/g)	مغناطش باقی مانده (emu/g)	میدان وادارندگی (Oe)	نسبت مربعی ( $M_r/M_s$ )
۱:۱	$S_{T1}$	۳۸	۱/۸۲	۷۸/۶۳	۰/۰۴۷
۱:۲	$S_{M1}$	۹/۸۶	۰/۰۷۸	۳۰/۴۰	۰/۰۰۷
۲:۱	$S_{M2}$	۴۵	۰/۱۶۸	۲۱/۹۳	۰/۰۱۵

بررسی این مقادیر نشان می‌دهد که میدان وادارندگی برای نمونه‌ی  $S_{T1}$  که نسبت غلظت گوگرد به آهن در محلول انباشت آن یکسان است دارای بیشترین مقدار می‌باشد. همچنین در نمونه‌ی  $S_{M2}$  افزایش غلظت آهن در محلول انباشت باعث کاهش میدان وادارندگی و در نمونه  $S_{M2}$  افزایش غلظت گوگرد باعث کاهش میدان وادارندگی شده است. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که به ازای نسبت مولی گوگرد-آهن یکسان در محلول انباشت مغناطش باقیمانده افزایش می‌یابد (نمونه  $S_{M1}$ ). همچنین

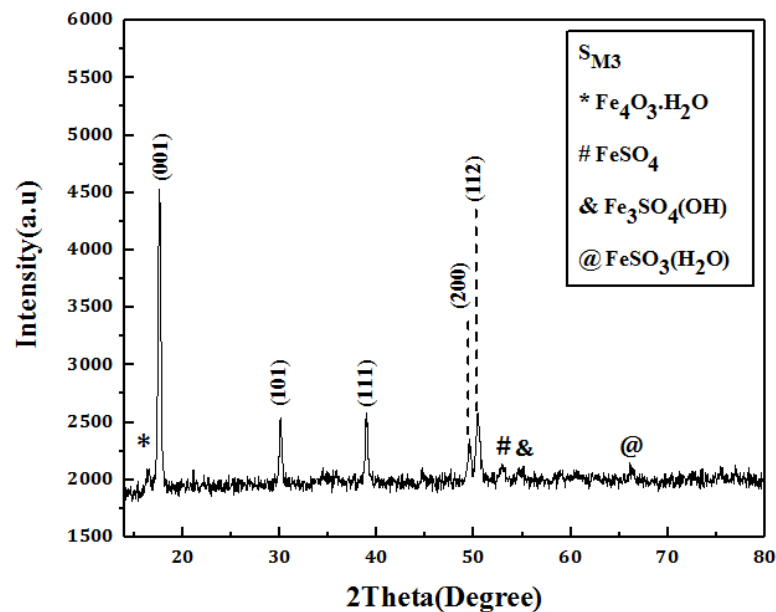
مغناطش اشباع با افزایش/کاهش غلظت مولی آهن/گوگرد در محلول انباشت افزایش/کاهش می‌یابد.

### ۳-۴ مطالعه نتایج حاصل از بررسی خصوصیات نمونه تهیه شده در دمای $140^{\circ}\text{C}$ با نسبت مولی آهن به گوگرد ۲ به ۱

در این مرحله  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  و Fe با نسبت مولی‌های آهن به گوگرد ۲ به ۱ در ۱۵ ml میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل شد و به یک محفظه تفلنی منتقل گردید و سپس محفظه تفلنی در یک راکتور در درون کوره در دمای  $140^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ روز قرار داده شد. قبل از قرار دادن در راکتور pH محلول نیز اندازه‌گیری شد که برابر ۱۳ بود. بعد از اتمام فرآیند گرما آبی، ماده حاصل با آب دو بار تقطیر مرک، سه بار در سانتریفیوژ به مدت ۴ دقیقه با دور ۴۵۰۰ شسته شد و پودر حاصل روی یک شیشه ساعت قرار داده شد. این پودر در دستگاه تبخیر حرارتی تحت خلأ و بدون گرما تحت خشک‌سازی به مدت یک روز قرار گرفت. این نمونه  $\text{SM}_3$  نامگذاری شد.

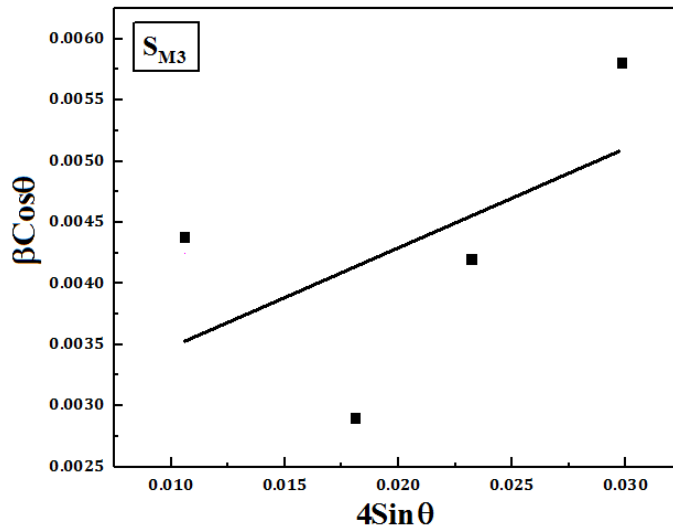
### ۳-۴-۱ مطالعه خواص ساختاری

شکل ۳-۳۶ الگو پراش پرتو X (XRD) نمونه  $\text{SM}_3$  مورد مطالعه را نشان می‌دهد. این نتایج گویای آن است که نمونه  $\text{SM}_3$  دارای ساختار چهارگوشی بس بلوری FeS می‌باشد (شماره کارت استاندارد JCPD: ۰۰۷۳-۲۴). راستای ترجیحی تشکیل بس بلوری FeS راستای (۰۰۱) می‌باشد. نمونه دارای فازهای ثانویه کمی از  $\text{Fe}_4\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{FeSO}_4$ ،  $\text{Fe}_2\text{SO}_4(\text{OH})$  و  $\text{FeSO}_3(\text{H}_2\text{O})$  می‌باشد.



شکل ۳-۳۶: طیف XRD نمونه‌ی  $S_{M3}$  در  $140^{\circ}C$  با نسبت مولی ۲ به ۱.

پارامترهای شبکه شامل اندازه متوسط بلورک‌ها، پارامترهای شبکه  $a$  و  $c$  ساختار بلوری  $FeS$  با استفاده از رابطه شرر (۳-۱) محاسبه شدند. برای محاسبه اندازه متوسط بلورک‌ها از رابطه شرر از مشخصات قله‌های  $(001)$ ،  $(101)$  و  $(111)$  استفاده شد. این نتایج گویای آن است که اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها در حدود  $26\text{ nm}$  می‌باشد. همچنین اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه بلوری نیز با استفاده از رابطه ویلیام سون-هال نیز محاسبه گردید که نتایج این محاسبات در جدول ۳-۱۷ گزارش شده‌اند. در این کار از قله‌های پراش  $(001)$ ،  $(101)$ ،  $(111)$  و  $(112)$  استفاده شد. در شکل ۳-۳۷ نمودار  $\beta \cos\theta$  بر حسب  $4\sin\theta$  برای نمونه سولفید آهن سنتز شده  $S_{M3}$  و در دمای  $140^{\circ}C$  نشان داده شده است. نتایج به دست آمده از رسم این نمودار نیز در جدول ۳-۱۷ گزارش شده است.



شکل ۳-۳۷: منحنی ویلیام-سون-هال برای محاسبه اندازه متوسط بلورک و کرنش در شبکه بلوری نمونه SM<sub>۳</sub>.

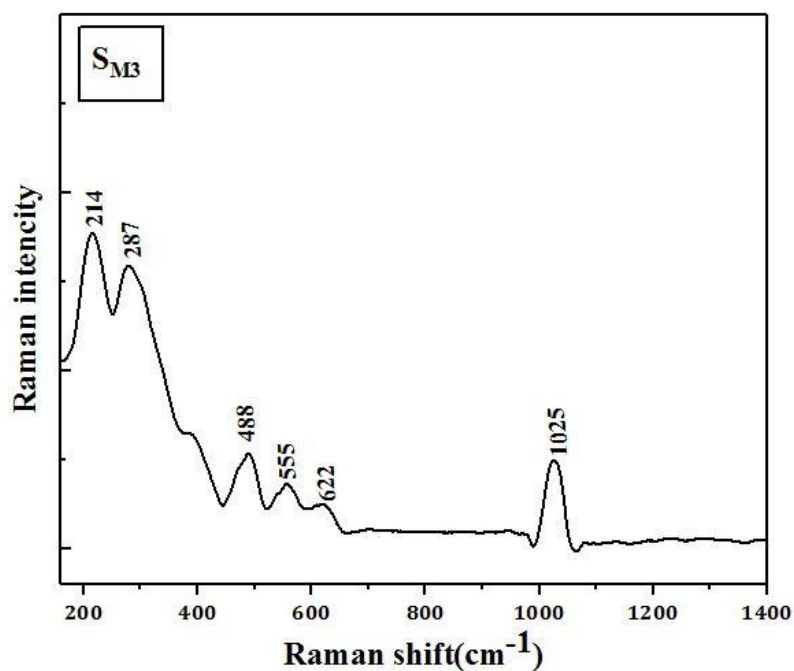
جدول ۳-۱۷: مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله‌ی ترجیحی (۰۰۱) نمونه SM<sub>۳</sub>.

نمونه	نسبت مولی Fe:S	دمای سنتز (°C)	a (Å)	c (Å)	اندازه بلورک شرر (nm)	چگالی دررفتگی ۱۰ <sup>-۲</sup> (nm <sup>-۲</sup> )	اندازه بلورک ویلیام سون هال (nm)	کرنش (ε)
SM <sub>۳</sub>	۲:۱	۱۴۰	۳/۶۷۹	۵/۰۴۷	۲۶/۳۴	۱/۴۴	۵۱/۹۳	۰/۰۲۴

### ۳-۴-۲ مطالعه طیف رامان

در شکل ۳-۳۸ طیف رامان اندازه‌گیری شده برای نمونه SM<sub>۳</sub> نشان داده شده است. حضور قله‌های  $214\text{ cm}^{-1}$  و  $287\text{ cm}^{-1}$  مشخص شده در طیف رامان وابسته به ارتعاشات پیوندهای Fe-S است که تشکیل ساختار چهارگوشی سولفید آهن را تایید می‌کند. قله‌های  $488\text{ cm}^{-1}$ ،  $622\text{ cm}^{-1}$  و  $1025\text{ cm}^{-1}$  مربوط به فاز هماتیت Fe<sub>۲</sub>O<sub>۳</sub> و قله‌ی  $555\text{ cm}^{-1}$  مربوط به فاز α-FeO<sub>۲</sub>H است. همان گونه که قبلاً نیز اشاره شده است تشکیل این قله ناشی از گرما و حاصل نور لیزر دستگاه رامان می‌باشد. طیف رامان نمونه SM<sub>۳</sub> نشان می‌دهد که با افزایش دما، قله‌های ارجح رامان مربوط به تشکیل فاز FeS

به سمت طول موج‌های قرمز جابه‌جا شده‌اند. این جابه‌جایی به ارتعاش بین پیوندها بستگی دارد. افزایش دما در این جا باعث کاهش اندازه بلورک شده است. نتایج حاصل از اندازه‌گیری رامان در جدول ۱۸-۳ گزارش شده است.



شکل ۳-۳: طیف رامان نمونه  $S_{M3}$ .

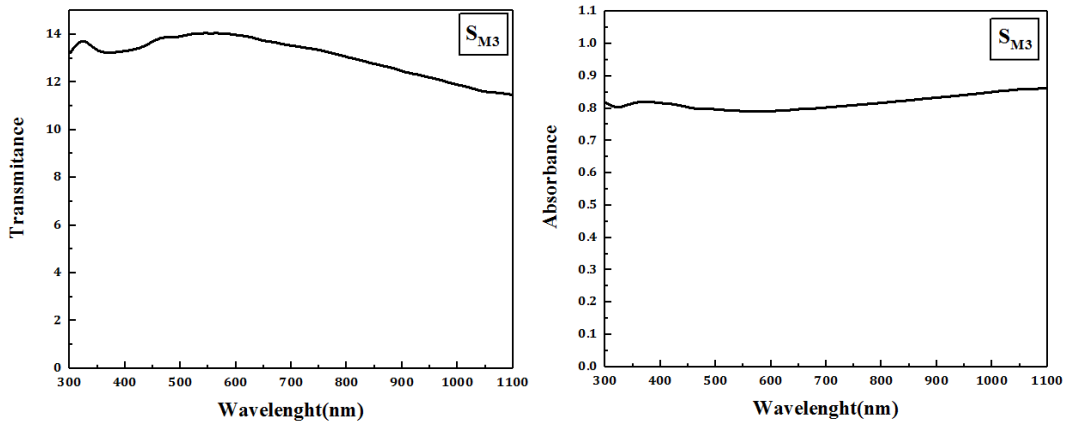
جدول ۱۸-۳: موقعیت قله‌های مشاهده شده در طیف رامان نمونه  $S_{M3}$ .

ترکیب	Raman Shift (cm) <sup>-1</sup>	مراجع
FeS (Tetragonal)	۲۱۴-۲۸۷	[۴۳، ۴۵، ۴۸، ۴۹]
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۴۸۸-۶۲۲-۱۰۲۵	[۵۰، ۵۲]
$\alpha$ -FeO <sub>2</sub> H	۵۵۵	[۵۲]



### ۳-۴-۳ بررسی خواص اپتیکی

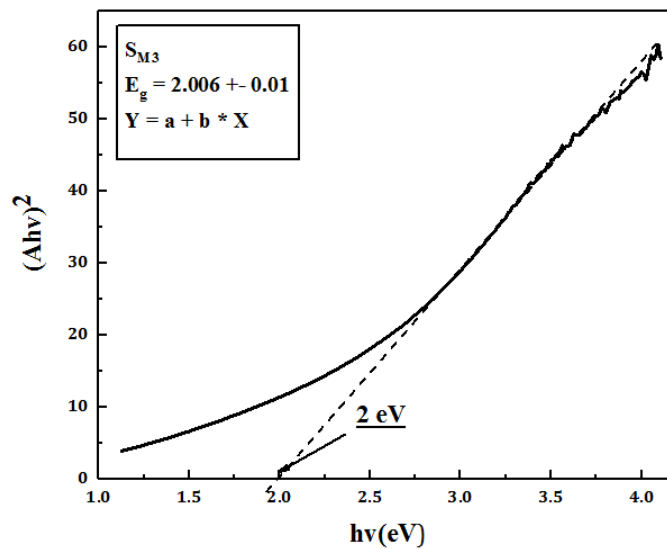
طیف‌های جذب و عبور نمونه  $SM_3$  در ناحیه طول موجی  $300-1100$  nm اندازه‌گیری شدند که نتایج آن در شکل ۳-۳۹ نشان داده شده است.



شکل ۳-۳۹: طیف‌های عبور و جذب نمونه  $SM_3$ .

گاف نواری مستقیم این نمونه از معادله (۱-۹) به دست آمد که نمودار مربوط در شکل ۳-۴۰ نشان داده شده است.

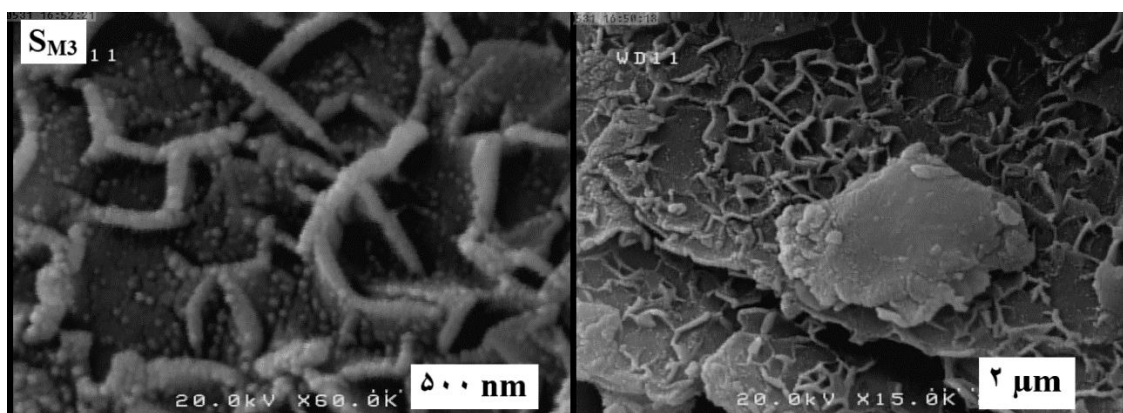
مقدار گاف انرژی مستقیم این نمونه  $2$  eV به دست آمد.



شکل ۳-۴۰: نمودار تغییرات  $(Ahv)^2$  بر حسب  $hv$  برای نمونه  $SM_3$ .

### ۳-۴-۴ مطالعه موفولوژی سطح نمونه

در شکل ۳-۴۱ تصویر FESEM ثبت شده از نمونه  $SM_3$  در دو مقیاس  $500\text{ nm}$  و  $2\text{ }\mu\text{m}$  را نشان می‌دهد. بررسی تصاویر FESEM نشان می‌دهد که با افزایش غلظت Fe و افزایش دمای ساخت یک ساختار میله‌ای شامل نانو ذراتی با ابعاد متوسط  $50\text{ nm}$  از سولفید آهن تشکیل می‌گردد. این نانو ذرات هم روی نانو میله‌ها و هم در فواصل بین نانو میله‌ها حضور دارند. قطر متوسط این میله‌ها حدود  $80\text{ nm}$  است.



شکل ۳-۴۱: تصاویر FESEM نمونه  $SM_3$

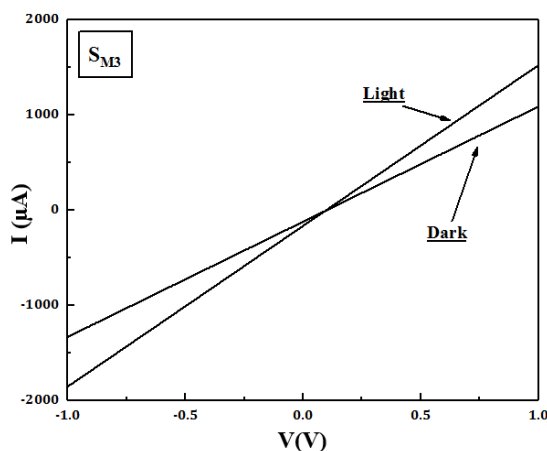
### ۳-۴-۵ بررسی خواص الکتریکی نمونه

پودر سنتز شده سولفید آهن ( $SM_3$ ) در دمای  $140^\circ\text{C}$  برای بررسی خواص الکتریکی آن به صورت قرص درآمد. این قرص به مدت یک ساعت در کوره تیوپی تحت خلأ ( $10^{-4}\text{ Torr}$ ) در دمای  $90^\circ\text{C}$  مورد حرارت‌دهی قرار گرفت. سپس برای این نمونه مقاومت سطحی، غلظت حامل‌ها، مقاومت الکتریکی، رسانایی و تحرک حامل‌ها توسط اندازه‌گیری اثر هال در دمای اتاق اندازه‌گیری شدند. نتایج حاصل در جدول ۳-۱۹ گزارش شده است. این بررسی نشان داد که این نمونه یک نیمرسانای نوع n است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که مقاومت سطحی و الکتریکی نمونه  $SM_3$  در مقایسه با نمونه  $SM_2$  با نسبت آهن به گوگرد ۲ به ۱ افزایش یافته است که ممکن است به تغییر موفولوژی این نمونه نسبت به نمونه  $SM_2$  مربوط باشد. (شکل‌های ۳-۴۱ و ۳-۲۸)

جدول ۳-۱۹: پارامترهای الکتریکی  $S_{M3}$  سنتز شده در دمای  $140^{\circ}C$  با نسبت مولی ۲ به ۱.

نمونه	نسبت مولی Fe:S	دمای سنتز ( $^{\circ}C$ )	مقاومت صفحه‌ای ( $\Omega/cm^2$ )	مقاومت الکتریکی ( $\Omega.cm$ )	رسانندگی ( $\frac{1}{\Omega.cm}$ )	حرک (cm/v.s)	چگالی حامل‌های الکترون ( $10^{17}$ ) ( $1/cm^3$ )
$S_{M3}$	۲:۱	۱۴۰	۴/۲۲	۳/۰۹	۱/۲۲	۲/۰۴	-۲/۰۹

شکل ۳-۴۲ نمودار جریان-ولتاژ نمونه‌ی  $S_{M3}$  اندازه‌گیری شده در بازه  $V$  +۱ تا  $V$  -۱ در شرایط روشنایی و تاریکی را نشان می‌دهد. مقایسه منحنی‌های  $I-V$  در شرایط تاریکی و نورتابی نشان می‌دهد که نمونه  $S_{M3}$  تغییرات محسوسی نسبت به شرایط نورتابی به دلیل تولید الکترون و حفره اضافی از خود نشان داده است.

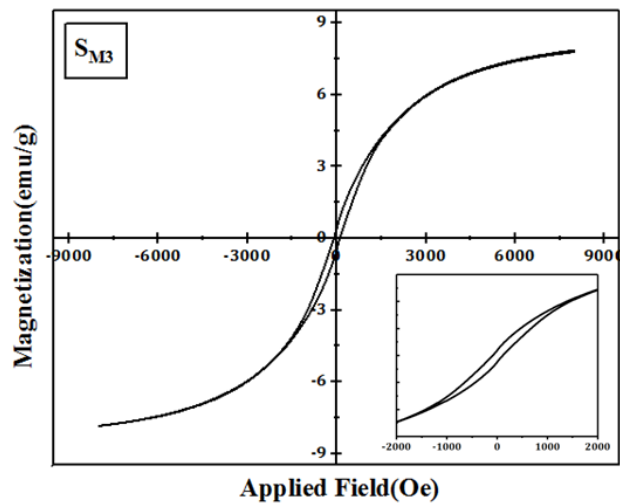


شکل ۳-۴۲: نمودار  $I-V$  (جریان-ولتاژ) نمونه‌ی  $S_{M3}$ .

### ۳-۴-۶ مطالعه خواص مغناطیسی

شکل ۳-۴۳ نتایج اندازه‌گیری مربوط به حلقه پسماند نمونه‌ی سولفید آهن  $S_{M3}$  در دمای اتاق نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود به ازای میدان‌های اعمالی بیشتر از ۶۰۰۰ اورستد مغناطش نمونه به حالت اشباع نزدیک می‌شود. بررسی حلقه پسماند این نمونه نشانگر وجود رفتار فرومغناطیس ضعیفی می‌باشد. پارامترهای مغناطیسی حاصل از اندازه‌گیری حلقه پسماند

این نمونه در جدول ۳-۲۰ گزارش شده است. جهت مقایسه پارامترهای مغناطیسی نمونه  $SM_2$  نیز در جدول مجدداً گزارش شده است.

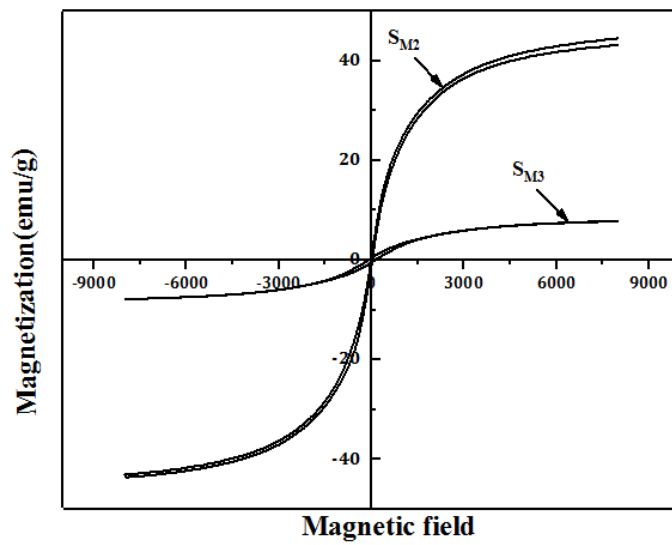


شکل ۳-۴۳: حلقه پسماند نمونه سولفید آهن  $SM_3$ . برای مشاهده بهتر حلقه پسماند نمونه در محدوده میدان‌های کوچکتر نیز در این شکل ضمیمه شده است.

جدول ۳-۲۰: نتایج حاصل از اندازه‌گیری حلقه پسماند مغناطیسی نمونه‌های  $SM_2$  و  $SM_3$ .

دمای سنتز ( $^{\circ}C$ )	نمونه	مغناطش اشباع (emu/g)	مغناطش باقی مانده (emu/g)	میدان وادارندگی (Oe)	نسبت مربعی ( $Mr/Ms$ )
۱۰۰	$SM_2$	۴۵	۰/۶۸	۲۱/۹۳	۰/۰۱۵
۱۴۰	$SM_3$	۶/۰۱	۰/۵۷	۱۲۲/۹۳	۰/۱۶

به منظور مقایسه، حلقه‌ی پسماند نمونه‌های  $SM_2$  و  $SM_3$  در شکل ۳-۴۴ نشان داده شده است. بررسی حلقه‌های پسماند نمونه‌ها نشان می‌دهد که مغناطش اشباع و مغناطش باقی مانده با افزایش دمای سنتز کاهش یافته است. میدان وادارندگی و نسبت مربعی نیز با افزایش دمای سنتز به طور قابل توجهی افزایش یافته است.



شکل ۳-۴: حلقه‌های پسماند نمونه‌های سولفید آهن  $S_{M2}$  و  $S_{M3}$ .

## ۳-۵ نتیجه گیری

در این تحقیق به مطالعه خواص ساختاری، مورفولوژی سطح، مغناطیسی، اپتیکی و الکتریکی نمونه‌های تهیه شده به روش گرما آبی پرداخته شد.

در ابتدا نمونه‌های سولفید آهن سنتز شده در سه دمای  $100^{\circ}\text{C}$ ،  $120^{\circ}\text{C}$  و  $140^{\circ}\text{C}$  مورد مطالعه قرار گرفت. سپس نمونه‌های با نسبت مولی‌های متفاوت Fe/S در دماهای  $100^{\circ}\text{C}$  و  $140^{\circ}\text{C}$  تهیه و مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه طیف‌های پراش ایکس نمونه‌های ساخته شده در سه دمای  $100^{\circ}\text{C}$ ،  $120^{\circ}\text{C}$  و  $140^{\circ}\text{C}$  با نسبت مولی یکسان گوگرد به آهن نشان داد که همه نمونه‌ها در فاز چهار گوسی سولفید آهن شکل گرفته‌اند. همچنین با توجه به مقادیر به دست آمده از محاسبه اندازه متوسط بلورک‌ها مشخص گردید که با افزایش دمای سنتز اندازه متوسط بلورک‌ها کاهش می‌یابد. بررسی مورفولوژی نمونه‌ها نشان داد که افزایش دما باعث تشکیل ساختاری صفحه مانند شده است. بررسی طیف‌های رامان نمونه‌ها حضور فازهای دیگری از آهن را به مقدار کم نشان داد. همچنین افزایش دمای سنتز باعث بلندتر شدن قله‌های رامان شده که نشان دهنده‌ی بهبود بلورینگی نمونه‌ها با افزایش دمای سنتز می‌باشد. مطالعه خواص اپتیکی نمونه‌ها نیز نشان داد که افزایش دما باعث افزایش عبور شده است. همچنین مشخص گردید که گاف اپتیکی نمونه‌ها با افزایش دمای سنتز و کاهش اندازه بلورک‌ها افزایش یافته است که به دلیل اثر محدودیت کوانتومی می‌باشد. خواص مغناطیسی این نمونه‌ها نیز مورد مطالعه قرار گرفت و مشاهده شد که همه نمونه‌ها دارای خاصیت فرومغناطیسی ضعیفی هستند. با افزایش دمای سنتز مغناطش اشباع کاهش و میدان وادارندگی به میزان قابل توجهی افزایش یافته است.

در ادامه نمونه‌هایی با دمای سنتز  $100^{\circ}\text{C}$  با نسبت مولی آهن به گوگرد  $S_{M1}=1:2$  و  $2:1$  ( $S_{M2}$ ) تهیه شدند. بررسی پراش پرتو ایکس، فاز چهار گوسی سولفید آهن را نشان داد. همچنین اندازه

متوسط بلورک‌ها برای نمونه‌ی  $SM_1$  و  $SM_2$  به ترتیب  $33/70$  و  $31$  نانومتر محاسبه شد. همچنین ثابت‌های شبکه در  $SM_1$  و  $SM_2$  به ترتیب  $a=3/673$ ،  $c=5/046$  و  $a=3/679$ ،  $c=5/046$  آنگستروم محاسبه شد. افزایش گوگرد باعث افزایش ناخالصی در طیف پراش پرتو ایکس نمونه شده است. بررسی مورفولوژی از سطح نمونه‌ها نشان داد که با افزایش گوگرد شاهد تشکیل نانو میله‌هایی با قطر متوسط  $100\text{ nm}$  و با افزایش آهن شاهد صفحاتی که از ذراتی با ابعاد  $50\text{ nm}$  تشکیل شده هستیم. طیف رامان نشان می‌دهد افزایش آهن باعث بلندتر شدن ارتفاع قله‌ها شده است که نشان دهنده‌ی بهبود بلورینگی نمونه می‌باشد. همچنین در طیف رامان هر دو نمونه فازهای دیگری از آهن دیده شد. مطالعه خواص اپتیکی نشان دهنده‌ی میزان عبور بیشتر در نمونه  $SM_1$  است. گاف نواری نمونه‌ها نیز برای  $SM_1$  و  $SM_2$  به ترتیب  $1/93\text{ eV}$  و  $1/56\text{ eV}$  محاسبه شد. خواص مغناطیسی نمونه‌ها نشان دهنده‌ی خاصیت فرومغناطیسی هر دو نمونه است. همچنین افزایش آهن باعث افزایش خاصیت فرومغناطیسی شده است. افزایش آهن باعث کاهش میدان وادارندگی و افزایش گوگرد باعث افزایش میدان وادارندگی شده است.

در انتها نمونه‌ای با نسبت مولی ۱ به ۲ برای گوگرد - آهن در دمای  $140^\circ\text{C}$  تهیه شد. طیف پراش پرتو ایکس نمونه فاز چهار گوشه از سولفید آهن بدون فاز ناخالصی نشان داد. اندازه متوسط بلورک‌ها  $26/34\text{ nm}$  با ثابت‌های شبکه  $a=3/679$  و  $c=5/047$  آنگستروم می‌باشد. مطالعه طیف رامان نمونه حضور فازهای ثانویه آهن را نشان داد. گاف اپتیکی نمونه  $2\text{ eV}$  محاسبه شد. بررسی مورفولوژی نمونه نشان داد که ساختار دانه‌ها به صورت میله‌ای رشد کرده‌اند و اندازه گیری‌های مغناطیسی رفتار فرومغناطیسی ضعیفی از نمونه را نشان داد.

## ۳-۶ پیشنهادات

- ۱- سنتز و مشخصه یابی فاز شش گوشتی سولفید آهن (FeS) و بررسی خواص آن.
- ۲- تغییر روش سنتز مانند اسپری و حمام بخار شیمیایی و مشخصه یابی فاز چهار گوشتی سولفید آهن (FeS).
- ۳- بررسی خواص فیزیکی سولفید آهن سنتز شده تحت فشارهای مختلف.
- ۴- بررسی خواص فوتوولتایی سولفید آهن و بررسی کاربردی آن در سلول های خورشیدی.
- ۵- سنتز لایه های نازک سولفید آهن و بررسی تاثیر زمان و دما بر روی خواص فیزیکی آن.



- [1] J. Kuhns, K. Kidder, M. Chance, C. Cruz, M. McGuire, D. Parker, L. Debeer-Schmitt, J. Ermentrout, K. Littrell, M. Eskildsen, A. Sefat, (2016) " FeS: Structure and Composition Relations to Superconductivity and Magnetism ", **Material Science & Technology Division**.
- [2] A. R. Lennie, S. A. T. Redfern, P. F. Schofield and D. J. Vaughan, " Synthesis and Rietveld crystal structure refinement of mackinawite, tetragonal FeS ", **Mineralogical Magazine, December, Vol. 59, pp. 677-683**.
- [3] H. Lin, Y. Li, Q. Deng, J. Xing, J. Liu, X. Zhu, H. Yang, and H.H. Wen, (2016) " Multiband superconductivity and large anisotropy in FeS crystals ", **PHYSICAL REVIEW B 93, 144505**.
- [4] M. Khabbaz, M.H. Entezari, (2016), " Simple and versatile one-step synthesis of FeS<sub>2</sub> nanoparticles by ultrasonic irradiation ", **Journal of Colloid and Interface Science 470, 204–210**.
- [5] T. Ian, D. Dimitri, II. Vaughn, R. Misra, J. Eric, E. Schaak, (2012) "Synthesis of tetragonal mackinawite-type FeS nanosheets by solvothermal crystallization", **Journal of Solid State Chemistry, 196**.
- [6] M. Mullet, S. Boursiquot, J.J. Ehrhardt, (2004), " Removal of hexavalent chromium from solutions by mackinawite, tetragonal FeS ", **Physicochem. Eng. Aspects 244, 77–85**.
- [7] A. R. Lennie, S. A. T. Redfern, P. F. Schofield, D. J. Vaughan, (1995), " Synthesis and Rietveld Crystal structure refinement of mackinawite, tetragonal FeS ", **Mineralogical Magazine, December, Vol.59, pp.677-683**.
- [8] R. L. Alistair, E. R. Katharine, J. V. David, (1995), " Transformation of synthetic mackinawite to hexagonal pyrrhotite: A kinetic study ", **merican Mineralogist, Volume 80, pages 960-967**.

[9] M. S. Akhtar, R. F. Mehmood, N. Ahmad, M. Akhtar, N. Revaparasadu, M. A. Malik, (2017), " Nanocrystalline and monophasic thin films of metal chalcogenide (FeS, ZnS) and oxide (ZnO) by chemical bath deposition (CBD)", **Materials Science in Semiconductor Processing** **32**. 1–5.

[10] M. Akhtar, A. Alenad, M. Azad Malik, (2015), "Synthesis of mackinawite FeS thin films from acidic chemical baths", **Materials Science in Semiconductor Processing**, **32**, pp 1–5.

[۱۱] تألیف ج. کائو؛ مترجمین س. ا. اسدالهی، ا. مقدم، ا. صلاحی، " نانوساختارها، نانو مواد: سنتز، ویژگی‌ها و کاربردها"، پژوهشگاه مواد و انرژی.

[12] D. Peredins. L. J. Gauckler. (2005), Journal of Electroceramics, **14**, 103-111.

[13] W. Shi, S. Song, and H. Zhang, (2013), "Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures", **Chemical Society Reviews**, vol. **42**, pp. 5714-5743.

[14] K. Byrappa and M. Yoshimura, (2001), " Handbook of Hydrothermal Technology ", **Noyes Publication, U.S.A.**

[15] M. Yoshimura and K. Byrappa, (2008), " Hydrothermal processing of materials: past, present and future ", **Journal of Materials Science**", vol. **43**, pp. 2085-2103.

[16] K. Byrappa and M. Yoshimura, (2001)," Handbook of Hydrothermal Technology, **Noyes Publication, U.S.A.**

[17] WWW.Wikipedia.org

[18] B. Fultz and J. M. Howe, (2012)," Transmission electron microscopy and diffractometry of materials ", **Springer Science & Business Media**.

[19] B. Fultz and j. How, (2000), " Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Material ", **Springer**.

[20] A. Sawaby, M. S. Selim, S. Y. Marzouk, A. Hosny, (2010), " Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films ", **Physica B**, **405**, 3412-3420.

[21] P. R. Patil, P. S. Patil, (2001), " Perpartion of mixed oxide MoO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> thin films

by spray pyrolysis technique and their characterization ", **Thin Solid Films** **382.13-3420**.

[22] A. Monshi, M. R. Foroughi, M. R. Monshi, (2012), " Modified Scherrer to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD ", **Word Journal of Nano Science and Engineering**, **2,154-160**.

[23] E. N. Kaufmann and Wiley J.& Sons, Inc, (2003), " Characterization of Materials ", **Vol.3,2 Edition**.

[24] J. Rachel. Beane, (2004), " Using the Scanning Electron Microscope for Discovery Based Learning in Undergraduate Courses ", **Journal of Geoscience Education**, **v. 52, n. 3, May, pp. 250-253**.

[25] D. McMullan, (1995), " Scanning Electron Microscopy ", **Cavendish Laboratory, University of Cambridge, Cambridge, U.K. Scanning Vol. 17, 3**.

[26] U. Alver, T. Kılınç, E. Bacaksız, T. Küçükömeroğlu, S. Nezir, İ.H. Mutlu, Aslan, (2007)," **Thin Solid Films** ", **515, pp 3448**.

[27] T. Prasada Rao, M. C. Santhoshkumar, (2009), **Applied Surface Science. 255**.

[28] L. H. Zhou, X. C. Wei, Z. J. Ma, B. Mei, (2017), " Anti-friction performance of FeS nanoparticle synthesized by biological method ", **Applied Surface Science** **407 21–28**.

[29] A. C. Ferrari and D.M. Basko, (2013), " Raman Spectroscopy as versatile tool for studying the properties of graphen ", **Nature nanotechnology** ,**8, pp235-246**.

[30] E. Smith, G. Dent, (2005)," Modern Raman Spectroscopy ", **A Practical Approach**.

[31] M. D. Fayer, (2001), " Ultrafast Infrared and Raman Spectroscopy "

[32] P. Mukherjee, S. J. Lim, T. P. Wrobel, R. Bhargava and A. M. Smith, (2016), "Measuring and Predicting the Internal Structure of Semiconductor Nanocrystals through Raman Spectroscopy ", **J.Am.Chem. Soc**,**138, pp10887-10896**.

[33] A. Jorio, M. Kasperczyk, N. Clark, E. Neu, P. Maletinsky, A. Vijayaraghavan and L. Novotny, (2015), " Stokes and anti – Stokes Raman spectra of the high-energy C-C

stretching modes in graphene and diamond ", **physica status solidi(b)**,**252**, pp 2380-2384.

[34] C. Smit, R. Van Swaaij, H. Donker, A. Petit, W. Kessels and M. Van de Sanden, (2003), " Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra ", **Journal of applied physics** ,**94**, pp 3582-3588.

[35] M. Abd Mutalib, M. A. Rahman, M. H. D. Othman, A. F. Ismail, J. Jaafar, (2017), " Scaninig Electron Microscopy (SEM) and Energy–Dispersive X-ray (EDX) Spectroscopy ", **Membrane Characterization**, pp 161-179.

[36] M. D. A. Pereira-da-Slive, F. A. Ferri, (2017), " Scaninig Electron Microscopy ", **Nano Characterization Technique**, pp 1-35.

[37] R. K. Mishra, A. K. Zachariah and S. Thomas, (2017), " Enargy – Dispersive X-ray Spectroscopy Technique for Nanomaterial, in Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization ", **Elsiver**, pp 383-405.

[۳۸] ع. خیاطیان، (۱۳۸۴)، " پایان نامه کارشناسی ارشد، فیزیک حالت جامد دانشگاه کاشان.

[39] T. Hurma, S. Aksay, (2018), " Investigations of Structural Vibrational and Optical properties of Mackinawite Nanostrucured FeS Film", **Revista Română de Materiale / Romanian Journal of Materials**, **48** (1), 18 -23.

[40] S. J. Kuhn, M. K. Kidder, W. M. Chance, C. Cruz, M. A. McGuire, (2016), " FeS: Structure and Composition Relations to Superconductivity and Magnetism ", **Materials Science & Technology Division**.

[41] M. S. Akhtar, A. Alenad, M. A. Malik, (2015), " Synthesis of mackinawite FeS thin films from acidic chemical baths ", **Materials Science in Semiconductor Processing** **32**. 1–5.

[42] S.J. Denholme, S. Demura, H. Okazaki, H. Hara, K. Deguchi, M. Fujioka, T. Ozaki, T. Yamaguchi, H. Takeya, Y. Takano, (2014), " Evidence for non-metallic behaviour in tetragonal FeS (mackinawite) ", **Materials Chemistry and Physics** **xxx** 1e7.

- [43] G. Gencheva, A. Erbe, (2016), " Raman Spectroscopy of Mackinawite FeS in Anodic Iron Sulfide Corrosion Products ", **Journal of The Electrochemical Society**, **163 (6) C333-C338**.
- [44] I. T. Sines, D. D. Vaughn, R. Misra, E. J. Popczun, R. E. Schaak, (2012), " Synthesis of tetragonal mackinawite-type FeS nanosheets by solvothermal crystallization ", **Journal of Solid State Chemistry** **196**. 17–20.
- [45] X. Lai, Y. Liu, X. Lü, S. Zhang, K. Bu, C. Jin, H. Zhang, J. Lin, F. Huang, (2016), " Suppression of superconductivity and structural phase transitions under pressure in tetragonal FeS", **Scientific Reports** **6:31077**.
- [46] S. K. Maji, A. K. Dutta, P. Biswas, B. Karmakar, A. Mondal, B. Adhikary, (2012), " Nanocrystalline FeS thin film used as an anode in photo-electrochemical solarcell and as hydrogen peroxide sensor ", **Sensors and Actuators B** **166–167**. 726–732
- [47] M. S. Akhtar, R. F. Mehmood, N. Ahmad, M. Akhtar, N. Revaparasadu, M. A. (2016), " Nanocrystalline and monophasic thin films of metal chalcogenide (FeS, ZnS) and oxide (ZnO) by chemical bath deposition (CBD) ", **Elsiver**, pp 288-305.
- [48] B. W. A. Sherar, P. G. Keech, D. W. Shoesmith, (2013), " The effect of aerobic corrosion on anaerobically-formed sulfide layers on carbon steel in dilute near-neutral pH saline solutions ", **Corrosion Science** **77**, 257–264.
- [49] B. W. A. Sherar, P. G. Keech, D. W. Shoesmith, (2013), " The effect of sulfide on the aerobic corrosion of carbon steel in near-neutral pH saline solutions ", **Corrosion Science** **66**, 256–262.
- [50] M. A. Legodi, D. de Waal, (2007), " Raman spectroscopic study of ancient South Africandomestic clay pottery ", **Spectrochimica Acta Part A** **66** ,135–142.
- [51] M. A. Legodi, D. de Waal, (2003), " Raman analysis of red-brown and gray shardsfrom 16th and17th century Portuguese shipwrecks ", **Crystal Engineering** **6**, 287–299.
- [52] M. A. Legodi, D. de Waal, (2007), " The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste ", **Dyes and Pigments** **74**, 161e168.

[53] Y. El Mendili, B. Minisini, A. Abdelouasa and J.-F. Bardeau, (2014), " Assignment of Raman-active vibrational modes of tetragonal mackinawite: Raman investigations and abinitio *calculations* ", **RSC Adv**, 4, 25827–25834.

[54] B. Sherar, (2011), " The Effect of the Environment on the Corrosion Products and Corrosion Rates on Gas Transmission Pipelines ", **Te University of Western Ontario**, 77, 257–264.

## **Abstract**

In this thesis in the first step, iron sulfide (FeS) samples with iron / sulfur molar ratio of the same at temperatures 100 °C, 120 °C, and 140 °C were synthesized by hydrothermal method. Then, samples with iron to sulfur ratios of 2: 1 and 1: 2 at 100 °C, and also at ratio of 2 to 1 at 140 °C were prepared. Then the structural, optical, electrical and magnetic properties of the prepared samples were investigated. X-ray diffraction results of all samples confirmed the formation of a tetragonal phase. In samples with the same molar ratio, increasing the synthesis temperature caused reduction in crystallite size. Investigating of the optical properties of the samples showed that their direct band gap varies in the range of 1.56-2 eV. Study of the morphology of the samples showed that the molar ratio of Fe/S affects the size and shape of the grains. Raman spectra of the samples confirmed the tetragonal phase of FeS with a little impuring phase. Hall effect measurements showed that all samples are n-type semiconductor. The magnetic properties measurements at room temperature, showed weak ferromagnetic behavior.

**Keywords:** Iron Sulfide, Hydrothermal, Magnetic Properties, Structural Properties, Optical Properties, Nano Powder.



**Shahrood University of Technology**

**Faculty of Physics and Nuclear Engineering**

**M.Sc. Thesis in Solid State Physics**

**Synthesis and characterization of Iron sulfide (FeS)  
Nanostructures**

**By: Fatemeh Rahimi**

**Supervisors:**

**Dr. Morteza Izadifard**

**Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi**

**September 2018**