

سلامی



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای

پایان نامه کارشناسی ارشد نانو فیزیک

رشد و مشخصه یابی نانو ساختارهای Bi_2S_3

نگارنده: علیرضا جهان تیغ

اساتید راهنما:

دکتر مرتضی ایزدی فرد

دکتر محمدابراهیم قاضی

بهمن 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 آقای: علیرضا جهان تیغ با شماره دانشجویی: ۹۴۰۵۳۳۴ رشته علوم و فناوری نانو گرایش نانو فیزیک تحت عنوان: رشد و مشخصه یابی نانوساختارهای Bi_2S_3 که در تاریخ ۱۳۹۷/۱۱/۷ 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: <u>بسیار خوب</u>)			
نوع تحقیق: <input type="checkbox"/> نظری <input checked="" type="checkbox"/> عملی			
عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر مرتضی ایزدی فرد	دانشیار	
۲- استاد راهنمای دوم	دکتر محمد ابراهیم قاضی	دانشیار	
۳- استاد مشاور			
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر سید علی حسینی منصور	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر محمد باقر رحمانی	استادیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر حسین عشقی	استاد	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر سعید حسامی پیله رود



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).

تقدیم به

پدر و مادر مهربانم ، تکیه گاه های زندگی ام

به پاس تمام زحمت ها و محبت هایشان که هر چه دارم از آنهاست

به همسر عزیزم

که وجودش مایه دلگرمی و امید زندگی است.

تشکر و قدردانی

سپاس خداوند حکیم را که به من سعادت کسب دانش و گذر از این مرحله
آموختن را عطا نمود.

از پدر ، مادر و همسر عزیزم که همواره پشتیبان من در زندگی و در راه دانش
هستند سپاسگذارم.

بر خود لازم می دانم از تلاش ها و رهنمودهای جناب آقای دکتر ایزدی فرد و
دکتر قاضی صمیمانه تشکر نمایم.

همچنین از زحمات بی منت مسئولین محترم آزمایشگاه نانو فیزیک جناب
آقای مهندس عسکری و آقای مهندس شهیدی ، و تمام دوستانی که در این راه
من را یاری کردند کمال تشکر را دارم.

تعهد نامه

اینجانب **علیرضا جهان تیغ** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد علوم و فناوری نانو – نانو فیزیک دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه رشد و مشخصه یابی نانو ساختارهای Bi_2S_3 تحت راهنمایی **دکتر مرتضی ایزدی فرد** و **دکتر محمد ابراهیم قاضی** متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورداستفاده 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 بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آن ها) 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، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نیست.

چکیده

در این پایان نامه نانو پودر های سولفید بیسموت خالص و آلاییده با درصد های اتمی مختلف آهن (۱۲/۵٪، ۲۵٪ و ۵۰٪) به روش گرما آبی تهیه شدند. برای بررسی خواص ساختاری نمونه ها از اندازه گیری الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف رامان و تصاویر FESEM، برای بررسی ترکیب عناصر موجود در نمونه ها از اندازه گیری EDAX استفاده شد. هم چنین برای بررسی خواص اپتیکی نمونه ها از دستگاه UV-Vis در محدوده طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ nm و خواص الکتریکی آن ها از آزمایش اثر هول استفاده شد. نمونه های خالص در سه زمان گرمادهی متفاوت ۱۰، ۱۲ و ۱۵ ساعت سنتز شد. بررسی مطالعات ساختاری با استفاده از الگوهای XRD، تشکیل ساختار راست گوشه سولفید بیسموت نمونه های سنتز شده (خالص و آلاییده) را تأیید نمودند. تصاویر FESEM تشکیل نانو میله های سولفید بیسموت (خالص و آلاییده) را تأیید نمودند. محاسبه مقادیر گاف نواری نمونه ها نشان داد که با افزایش زمان گرما دهی گاف نواری افزایش می یابد. قله های رامان ثبت شده برای نمونه Bi_2S_3 آلایش یافته با آهن اندکی جابجایی را نسبت به نمونه خالص نشان دادند. مقادیر گاف نواری برای نمونه های آلایش یافته، با افزایش غلظت آهن افزایش می یابد. نتایج آنالیز EDX نشان داد که عناصر اصلی ترکیب Bi_2S_3 یعنی Bi، S و Fe در طیف حضور دارند. بررسی خواص الکتریکی نشان داد که نمونه آلایش یافته با ۱۲/۵٪ آهن نیم رسانای نوع n و نمونه های ۲۵٪ و ۵۰٪ آلایش یافته نیم رسانای نوع p هستند.

کلمات کلیدی: سولفید بیسموت، روش گرما آبی، آلایش آهن، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- ۱- جهان تیغ، علیرضا؛ ایزدی فرد، مرتضی؛ قاضی، محمد ابراهیم؛ (۱۳۹۶)، " بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نانو میله های Bi_2S_3 سنتز شده به روش هیدروترمال "، بیست و پنجمین همایش بلورشناسی و کانی شناسی ایران ، دانشگاه یزد.

فهرست مطالب

فصل ۱: مقدمه و مروری بر مقالات.....	۱
۱-۱- مقدمه.....	۲
۲-۱- مشخصات Bi_2S_3	۳
۳-۱- مروری بر کارهای انجام شده.....	۴
فصل ۲: روش های مشخصه یابی.....	۲۳
۱-۲- مقدمه.....	۲۴
۲-۲- طیف سنجی تفکیک انرژی (EDX).....	۲۴
۳-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM).....	۲۵
۴-۲- طیف سنجی ناحیه مرئی - فرابنفش (UV-Vis).....	۲۶
۵-۲- طیف سنجی رامان.....	۲۹
۶-۲- پراش پرتو ایکس (XRD).....	۳۲
۷-۲- آزمایش اثر حال.....	۳۵
فصل ۳: روش سنتز نمونه ها.....	۳۷
۱-۳- روش گرماآبی.....	۳۸
۲-۳- دستگاه سانتریفیوژ.....	۳۹
۳-۳- رشد نانو ذرات سولفید بیسموت به روش گرما آبی در سه زمان گرما دهی متفاوت.....	۴۰

- ۳-۳-۱- جزییات کار آزمایشگاهی ۴۰
- ۳-۴-۳- سنتز نانو ذرات سولفید بیسموت آلائیده با آهن ۴۱
- ۳-۴-۱- جزییات کار آزمایشگاهی ۴۲
- فصل ۴: نتایج و بحث ۴۳
- ۴-۱- مقدمه ۴۴
- ۴-۲- بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه S_۱ ۴۴
- ۴-۲-۱- الگوی XRD نمونه S_۱ ۴۴
- ۴-۲-۲- مورفولوژی نانو ذرات S_۱ ۴۷
- ۴-۲-۳- خواص اپتیکی نمونه S_۱ ۴۸
- ۴-۲-۴- آنالیز پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) نمونه S_۱ ۵۱
- ۴-۲-۵- طیف رامان نمونه S_۱ ۵۲
- ۴-۳- بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه S_۲ ۵۳
- ۴-۳-۱- الگوی XRD نمونه S_۲ ۵۳
- ۴-۳-۲- مورفولوژی نمونه S_۲ ۵۶
- ۴-۳-۳- خواص اپتیکی نمونه S_۲ ۵۷
- ۴-۳-۴- آنالیز پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) S_۲ ۶۰
- ۴-۳-۵- طیف رامان S_۲ ۶۱
- ۴-۴- بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه S_{۱۵} ۶۲

- ۶۲.....S_{۱۵} XRD الگوی نمونه S_{۱۵}.....۱-۴-۴
- ۶۵.....S_{۱۵} مورفولوژی نمونه S_{۱۵}.....۲-۴-۴
- ۶۵.....S_{۱۵} خواص اپتیکی نمونه S_{۱۵}.....۳-۴-۴
- ۶۸.....S_{۱۵} (EDX) پرتو ایکس.....۴-۴-۴
- ۶۹.....S_{۱۵} طیف رامان S_{۱۵}.....۵-۴-۴
- ۷۰.....S_{۱۵} و S_{۱۲} ، S_{۱۰} مقایسه خواص ساختاری و اپتیکی نمونه های S_{۱۵} و S_{۱۲} ، S_{۱۰}.....۵-۴-۴
- ۷۰.....S_{۱۵} و S_{۱۲} ، S_{۱۰} الگوی XRD نمونه های S_{۱۵} و S_{۱۲} ، S_{۱۰}.....۱-۵-۴
- ۷۱.....S_{۱۵} و S_{۱۲} ، S_{۱۰} مورفولوژی نمونه های S_{۱۵} و S_{۱۲} ، S_{۱۰}.....۲-۵-۴
- ۷۳.....S_{۱۵} و S_{۱۲} ، S_{۱۰} خواص اپتیکی نمونه های S_{۱۵} و S_{۱۲} ، S_{۱۰}.....۳-۵-۴
- ۷۴.....EDX آنالیز.....۴-۵-۴
- ۷۴.....S_{۱۵} و S_{۱۲} ، S_{۱۰} طیف رامان S_{۱۵} و S_{۱۲} ، S_{۱۰}.....۵-۵-۴
- ۷۵.....بیسموت.....۶-۴-۴
- ۷۵.....XRD الگوی XRD.....۱-۶-۴
- ۷۹.....طیف های رامان.....۲-۶-۴
- ۸۰.....مورفولوژی.....۳-۶-۴
- ۸۰.....(EDX) پرتو ایکس.....۴-۶-۴
- ۸۲.....خواص اپتیکی با استفاده از طیف بازتاب.....۵-۶-۴

۸۶ ۴-۶-۶- اثر هال

۸۷ ۴-۷- نتیجه گیری

۸۹ منابع

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: درصد وزنی و اتمی منیزیم آلائیده شده به سولفید بیسموت. ۲۰
- جدول ۱-۳: مواد به کار گرفته شده برای تهیه نانو ذرات Bi_2S_3 سنتز شده در این تحقیق. ۴۱
- جدول ۲-۳: مقادیر مختلف بیسموت، ناخالصی آهن و نحوه نام گذاری نمونه ها ۴۱
- جدول ۱-۴: داده های استخراج شده از الگوی XRD نمونه S_1 ۴۵
- جدول ۲-۴: پارامترهای ساختاری بدست آمده از XRD برای نمونه سولفید بیسموت S_1 ۴۶
- جدول ۳-۴: درصد اتمی عناصر موجود در نمونه سولفید بیسموت S_1 ۵۲
- جدول ۴-۴: داده های استخراج شده از الگوی XRD نانو ذرات سولفید بیسموت S_{12} ۵۵
- جدول ۵-۴: پارامترهای ساختاری بدست آمده از نتایج XRD برای نمونه S_{12} ۵۶
- جدول ۶-۴: درصد اتمی عناصر موجود در نمونه S_{12} ۶۱
- جدول ۷-۴: داده های استخراج شده از الگوی XRD نمونه سولفید بیسموت S_{15} ۶۳
- جدول ۸-۴: پارامترهای ساختاری بدست آمده از XRD برای نمونه سولفید بیسموت S_{15} ۶۴
- جدول ۹-۴: درصد اتمی عناصر موجود در نمونه سولفید بیسموت S_{15} ۶۹
- جدول ۱۰-۴: پارامترهای ساختاری بدست آمده از XRD برای نمونه های S_1 ، S_{12} و S_{15} ۷۱
- جدول ۱۱-۴: طول و قطر نانو میله های سولفید بیسموت در زمان گرما دهی ۱۰، ۱۲ و ۱۵ ساعت به ترتیب نمونه های (S_1 ، S_{12} و S_{15}). ۷۱
- جدول ۱۲-۴: مقادیر گاف نواری نمونه های سولفید بیسموت. ۷۳
- جدول ۱۳-۴: درصد اتمی عناصر موجود در نمونه های سولفید بیسموت. ۷۴
- جدول ۱۴-۴: داده های استخراج شده از نتایج XRD برای نمونه های سولفید بیسموت آلائیده با آهن. ۷۸
- جدول ۱۵-۴: درصد اتمی عناصر موجود در نمونه های سولفید بیسموت آلائیده با درصد های اتمی

متفاوت آهن..... ۸۲

جدول ۴-۱۶: پارامتر های الکتریکی سولفید بیسموت آلائیده با درصد های اتمی مختلف آهن بر

حسب تغییر غلظت ناخالصی از آزمایش هال ۸۶

جدول ۴-۱۷: طول و قطر نانو میله های سولفید بیسموت آلائیده با آهن..... ۸۰

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: گاف نواری محاسبه شده سولفید بیسموت با گروه فضایی Pnma (سمت چپ)، ساختار بلوری سولفید بیسموت (رنگ زرد اتم S، رنگ قهوه ای اتم Bi)..... ۳
- شکل ۲-۱: (الف) تصویر FESM از نانو سیم های سولفید بیسموت بر روی زیر لایه های آلومینیومی (ب) الگوی XRD نانو سیم های سولفید بیسموت..... ۵
- شکل ۳-۱: (الف) تصاویر FESEM در مقیاس $5\mu\text{m}$ (ب) مقیاس 200 nm (ج) تصویر TEM و (د) تصویر SAED نانو سیم های سولفید بیسموت سنتز شده..... ۶
- شکل ۴-۱: (الف) طیف XPS نمونه های Bi_2S_3 (ب) طیف XPS در یک ناحیه انرژی کوچک (eV $165-156$) (ج) طیف EDX (د) طیف رامان نانو ساختارهای سولفید بیسموت..... ۷
- شکل ۵-۱: (الف) تصویر SEM (ب) تصویر TEM و ضمیمه آن تصویر با بزرگ نمایی بیشتر (ج) تصویر HRTEM (د) تصویر TEM از نمونه Bi_2S_3 سنتز شده..... ۸
- شکل ۶-۱: الگوی XRD نانوسیم های سولفید بیسموت سنتز شده..... ۹
- شکل ۷-۱: تصاویر TEM از نانوسیم های Bi_2S_3 تهیه شده به روش گرما آبی با استفاده از منابع مختلف گوگرد (الف) Na_2S و TGA (ب) تیوره و TGA (ج) TGA (د) تیوره (ه) Na_2S ۹
- شکل ۸-۱: الگوی XRD نانو ذرات سولفید بیسموت سنتز شده..... ۱۰
- شکل ۹-۱: طیف جذب نانو ذرات Bi_2S_3 تهیه شده با پیش ماده بیسموت با غلظت 0.25% ۱۱
- شکل ۱۰-۱: الگوی XRD نانوفیبرهای Bi_2S_3 تهیه شده..... ۱۲
- شکل ۱۱-۱: طیف XPS نانو فیبرهای Bi_2S_3 تهیه شده..... ۱۲
- شکل ۱۲-۱: تصویر HRTEM از نانو فیبر های Bi_2S_3 ۱۳
- شکل ۱۳-۱: الگوی XRD نانو لوله های Bi_2S_3 سنتز شده..... ۱۴
- شکل ۱۴-۱: تصویر SEM نوعی از نانو لوله های Bi_2S_3 سنتز شده..... ۱۴

- شکل ۱-۱۵: طیف EDX نانو لوله های سولفید بیسموت سنتز شده. ۱۵
- شکل ۱-۱۶: طیف جذب نانو لوله های Bi_2S_3 سنتز شده. ۱۵
- شکل ۱-۱۷: الگوی XRD نمونه سنتز شده و شبیه سازی شده. ۱۶
- شکل ۱-۱۸: تصویر SEM نانو سیم های سنتز شده. ۱۶
- شکل ۱-۱۹: طیف EDX نانو سیم سنتز شده، در شکل ضمیمه تصویر TEM از یک نانو سیم در مقیاس ۵۰۰ nm نشان داده شده است. ۱۷
- شکل ۱-۲۰: تصویر HRTEM از یک نانوسیم Bi_2S_3 ۱۷
- شکل ۱-۲۱: الگوی XRD نانو ذرات Bi_2S_3 ؛ (الف) بدون آرایش (ب) آلاییده شده با یون ۰.۵٪ مگنز (ج) آلاییده شده با یون ۱۰٪ مگنز. ۱۹
- شکل ۱-۲۲: تصویر TEM نانو ذرات Bi_2S_3 ؛ (الف) بدون آرایش (ب) آلاییده شده با یون ۰.۵٪ مگنز (ج) آلاییده شده با یون ۱۰٪ مگنز. ۱۹
- شکل ۱-۲۳: طیف EDX نانو ذرات Bi_2S_3 ؛ (الف) بدون آرایش (ب) آلاییده شده با یون ۰.۵٪ مگنز (ج) آلاییده شده با یون ۱۰٪ مگنز. ۲۰
- شکل ۱-۲۴: تصاویر نانو ذرات Bi_2S_3 ؛ (الف) بدون آرایش (ب) آلاییده شده با یون ۰.۵٪ منیزیم (ج) آلاییده شده با یون ۱۰٪ منیزیم. ۲۱
- شکل ۲-۱: (الف) تصویر دستگاه FESEM مورد استفاده در این تحقیق مستقر در دانشکده فنی دانشگاه تهران. (ب) طرح واره ای از اجزای یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی. ۲۶
- شکل ۲-۲: کاهش توان باریکه ای از تابش توسط یک محلول جاذب. ۲۷
- شکل ۲-۳: (الف) دستگاه طیف سنج نوری مدل (Shimadzu UV-Vis , ۱۸۰۰) مستقر در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود، (ب) جایگاه های قرارگیری نمونه های مرجع و شاهد برای تعیین درصد عبور. ۲۹
- شکل ۲-۴: پراکنده شدن تابش فرودی در اثر برخورد با مولکول های موجود در ماده. ۳۰

- شکل ۲-۵: طیف سنج رامان پاشنده مجهز به یک CCD، یک صافی حذف نوار رایلی (BR) و یک صافی تداخل (BP) [۳۰]. ۳۲.....
- شکل ۲-۶: اجزای نوری یک طیف سنج رامان بر مبنای تبدیل فوریه. ۳۲.....
- شکل ۲-۷: پراکندگی پرتو X از صفحات اتمی با فاصله d از یکدیگر. ۳۳.....
- شکل ۲-۸: (الف) تصویری از دستگاه پراش پرتوی X مدل Bruker – AX در دانشگاه دامغان، (ب) محل قرار گرفتن نمونه. ۳۵.....
- شکل ۲-۹: تصویری از دستگاه اندازه گیری اثر هال (مدل HMS۷۰۰۰) مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود. ۳۶.....
- شکل ۳-۱: (الف) دستگاه اتوکلاو، (ب) کوره مورد استفاده در این تحقیق. ۳۹.....
- شکل ۳-۲: تصویری از دستگاه سانتریفیوژ مدل PIT۳۲۰ موجود در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود. ۴۰.....
- شکل ۴-۱: الگوی XRD نمونه سولفید بیسموت S_1 . ۴۵.....
- شکل ۴-۲: نمودار $B\cos\theta$ بر حسب $4\sin\theta$ برای نمونه سولفید بیسموت S_1 . ۴۶.....
- شکل ۴-۳: تصاویر FESEM نمونه S_1 در مقیاس های: سمت چپ 500 nm و سمت راست $2\text{ }\mu\text{m}$. ۴۷.....
- شکل ۴-۴: نمودار های طیف های الف) جذب، ب) عبور نمونه سولفید بیسموت S_1 . ۴۹.....
- شکل ۴-۵: نمودار تغییرات $(Ah\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها برای محاسبه گاف نواری نمونه سولفید بیسموت S_1 . ۴۹.....
- شکل ۴-۶: منحنی تغییرات بازتاب بر حسب طول موج برای نمونه سولفید بیسموت S_1 . ۵۰.....
- شکل ۴-۷: منحنی تغییرات تابع کوبلا-مانک بر حسب طول موج برای نمونه سولفید بیسموت S_1 . ۵۰.....
- شکل ۴-۸: نمودار $(F(R)h\nu)^2$ بر حسب انرژی $h\nu$ برای نمونه سولفید بیسموت S_1 . ۵۱.....
- شکل ۴-۹: طیف EDX برای نمونه سولفید بیسموت S_1 . ۵۲.....

- شکل ۴-۱۰: طیف رامان نمونه سولفید بیسموت S_{11} ۵۳
- شکل ۴-۱۱: الگوی XRD نمونه S_{12} ۵۴
- شکل ۴-۱۲: نمودار $B\cos\theta$ بر حسب $4\sin\theta$ برای نمونه S_{12} ۵۵
- شکل ۴-۱۳: تصاویر FESEM نمونه S_{12} در مقیاس های سمت راست: $5\mu\text{m}$ و سمت چپ $2\mu\text{m}$ ۵۷
- شکل ۴-۱۴: طیف های: الف) جذب ، ب) عبور نمونه سولفید بیسموت S_{12} ۵۸
- شکل ۴-۱۵: نمودار تغییرات $(Ah\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها برای محاسبه گاف نواری نمونه S_{12} ۵۸
- شکل ۴-۱۶: منحنی تغییرات بازتاب بر حسب طول موج برای نمونه سولفید بیسموت S_{12} ۵۹
- شکل ۴-۱۷: منحنی تغییرات تابع کوبلا-مانک بر حسب طول موج برای نمونه سولفید بیسموت S_{12} ۵۹
- شکل ۴-۱۸: نمودار $(F(R)h\nu)^2$ بر حسب انرژی $h\nu$ برای نمونه سولفید بیسموت S_{12} ۶۰
- شکل ۴-۱۹: آنالیز EDX برای نمونه S_{12} ۶۱
- شکل ۴-۲۰: طیف رامان نمونه سولفید بیسموت S_{12} ۶۱
- شکل ۴-۲۱: الگوی XRD نمونه سولفید بیسموت S_{15} ۶۳
- شکل ۴-۲۲: نمودار $B\cos\theta$ بر حسب $4\sin\theta$ برای نمونه سولفید بیسموت S_{15} ۶۳
- شکل ۴-۲۳: تصاویر FESEM نمونه سولفید بیسموت S_{15} در مقیاس های سمت راست: $5\mu\text{m}$ و سمت چپ $2\mu\text{m}$ ۶۵
- شکل ۴-۲۴: نمودار های طیف های: الف) جذب ، ب) عبور نمونه سولفید بیسموت S_{15} ۶۶
- شکل ۴-۲۵: نمودار تغییرات $(Ah\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها برای محاسبه گاف نواری نمونه سولفید بیسموت S_{15} ۶۶
- شکل ۴-۲۶: منحنی تغییرات بازتاب بر حسب طول موج برای نمونه سولفید بیسموت S_{15} ۶۷
- شکل ۴-۲۷: منحنی تغییرات تابع کوبلا-مانک بر حسب طول موج برای نمونه سولفید بیسموت S_{15} ۶۷

- شکل ۴-۲۸: نمودار $(F(R)h\nu)^2$ بر حسب انرژی $h\nu$ برای نمونه سولفید بیسموت S_{15} ۶۸
- شکل ۴-۲۹: آنالیز EDX برای نمونه سولفید بیسموت S_{15} ۶۸
- شکل ۴-۳۰: طیف رامان نمونه سولفید بیسموت S_{15} ۶۹
- شکل ۴-۳۱: الگوهای XRD نمونه های سولفید بیسموت سنتز شده در سه زمان گرما دهی متفاوت (S_{10} ، S_{12} و S_{15})..... ۷۰
- شکل ۴-۳۲: تصاویر FESEM از نمونه های سولفید بیسموت در دو مقیاس 500nm و $2\mu\text{m}$ و زمان گرما دهی 10 ، 12 و 15 ساعت به ترتیب نمونه های (S_{10} ، S_{12} و S_{15})..... ۷۲
- شکل ۴-۳۳: نمودار تغییرات $(2) \square (h\nu)$ بر حسب انرژی فوتون ها برای محاسبه گاف نواری نمونه های سولفید بیسموت..... ۷۳
- شکل ۴-۳۴: طیف رامان نمونه های سولفید بیسموت در زمان گرما دهی 10 ، 12 و 15 ساعت..... ۷۵
- شکل ۴-۳۵: الگوی XRD نمونه های $\text{Bi}_2\text{S}_3:\text{Fe}$ با درصد های اتمی آهن به بیسموت: $S_{12/5}$ ، S_{25} و S_{50} ۷۶
- شکل ۴-۳۶: نمودار $B\cos\theta$ بر حسب $4\sin\theta$ برای نمونه های سولفید بیسموت آلائیده با آهن $S_{12/5}$ ، S_{25} و S_{50} ۷۸
- شکل ۴-۳۷: طیف های رامان نمونه های سولفید بیسموت آلائیده با آهن..... ۷۹
- شکل ۴-۳۸: تصاویر FESEM نمونه های سولفید بیسموت خالص و آلائیده شده با درصد های اتمی متفاوت آهن..... ۸۱
- شکل ۴-۳۹: آنالیز EDX برای نمونه های سولفید بیسموت آلائیده با درصد های اتمی متفاوت آهن..... ۸۲
- شکل ۴-۴۰: طیف بازتاب نمونه های سولفید بیسموت آلائیده با درصد های اتمی مختلف آهن..... ۸۳
- شکل ۴-۴۱: منحنی تغییرات تابع کوبلا-مانک بر حسب طول موج برای نمونه های سولفید بیسموت آلائیده با درصد های اتمی مختلف آهن..... ۸۴

شکل ۴-۴۲: نمودارهای $(F(R)h\nu)^2$ بر حسب انرژی $h\nu$ برای نمونه های سولفید بیسموت آلائیده با

درصد های اتمی مختلف آهن. ۸۵

فصل ۱: مقدمه و مروری بر مقالات

امروزه نانوذرات بر پایه مواد نیمرسانا، به دلیل خواص ویژه و همچنین کاربردهای گسترده‌ای که دارند، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. نانوساختارهای بر پایه کالکوژن‌های دوتایی با فرمول $A_2^{III}B_2^{II}$ در آن $A=As, Sb, Bi$ و $B=S, Se, Te$ از جمله این مواد می‌باشند که امروزه بطور گسترده تحقیقات روز افزونی جهت بررسی خواص فیزیکی آنها به منظور توسعه قابلیت‌های این ترکیبات در حال انجام می‌باشد. سولفید بیسموت^۱ با فرمول شیمیایی Bi_2S_3 یکی از ترکیبات مهم و غیر سمی این گروه بوده که بدلیل گاف نواری مستقیم آن، که در محدوده $1.7-1.3$ eV گزارش شده است [۱]، کاندیدای مناسبی برای استفاده در دیودهای نوری، سلول‌های خورشیدی، حسگرهای ترموالکتریک، افزایش دهنده وضوح تصاویر توپوگرافی اشعه ایکس می‌باشد. نانوساختارهای سولفید بیسموت مانند نانومیله‌ها، نانوسیم‌ها، نانوگل‌ها، نانوذره و نانو میله به روش‌های مختلفی مانند روش گرما آبی^۲، تجزیه گرمایی، تبخیر حرارتی و تابش مایکروویو تهیه می‌شوند [۲-۷]. همواره سعی بر این بوده است که روش‌های مورد استفاده برای سنتز نانو ساختارهای سولفید بیسموت روش‌هایی آسان، با هزینه کمتر و نرخ رشد بیشتر باشد. همه روش‌های اشاره شده دردمای بالا انجام می‌شوند و معمولاً محصول نهایی سنتز شده شامل بعضی ناخالصی‌ها می‌باشد [۲،۳،۷]. هدف از همه این تلاش‌ها کنترل پارامترهای موثر بر کیفیت نانوساختارهای سنتز شده به منظور کاربردی کردن خواص فیزیکی مشاهده شده در این ترکیبات است. هدف از انجام این پایان نامه ابتدا رشد نانوساختارهای Bi_2S_3 به وسیله روش‌هایی نظیر روش گرما آبی و بررسی اثر پارامترهای موثر بر خصوصیات ساختاری، نوری، الکتریکی و نظایر آنها می‌باشد. برای خصلت سنجی نمونه‌های تهیه شده از روش‌های آنالیز ساختاری مانند پراش پرتو ایکس (XRD)^۳، تصاویر

^۱ Bismuth Sulfide

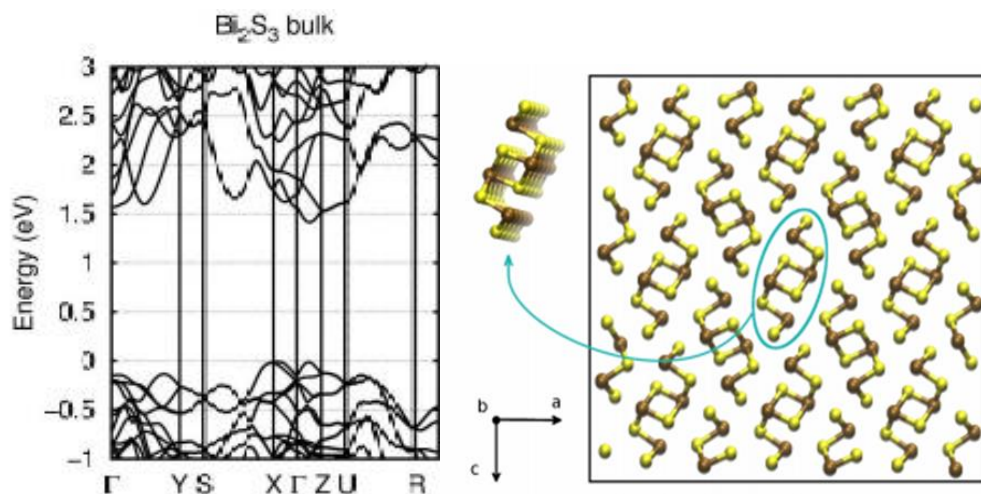
^۲ Hydrothermal

^۳ X-Ray Diffraction (XRD)

میکروسکوپ الکترونی روبش (SEM)^۴، طیف سنجی رامان^۵، طیف نگار ناحیه مرئی-فرابنفش (UV-VIS)^۶، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)^۷ و اثر هال استفاده شد.

۲-۱- مشخصات Bi_2S_3

سولفید بیسموت با فرمول شیمیایی Bi_2S_3 به عنوان یک نیمرسانا با گاف نواری مستقیم (در بازه eV $1/3-1/7$) در دمای اتاق است که به عنوان یک کاندیدای مناسب برای استفاده در ساخت قطعات فتوولتائیک و ترموالکتریک کاربرد دارد [۱]. در شکل (۱-۱) ساختار نواری محاسبه شده برای این ترکیب نشان داده شده است [۸].



شکل ۱-۱: گاف نواری محاسبه شده سولفید بیسموت با گروه فضایی Pnma (سمت چپ)، ساختار بلوری سولفید بیسموت (رنگ سفید اتم S، رنگ سیاه اتم Bi) [۸].

ساختار بلوری سولفید بیسموت راست گوشه با گروه فضایی Pnma (یا به طور معادل Pbnm) است. ثابت‌های شبکه برای سلول واحد ساختار راست گوشه سولفید بیسموت برابر، $a=11/149$ ، $b=11/304$ و $c=3/981$ آنگستروم گزارش شده است [۲]. بیسموت سولفید دارای ساختار بلوری

^۴Scanning Electron microscope(SEM)

^۵ Raman Spectroscopy

^۶UV-VISIBLE

^۷Energy-dispersive X-ray spectroscopy(EDX)

ناهمسانگرد، شامل یک الگوی استخوان ماهی^۸ از نانوروبانهایی است که در راستای Y (گروه فضایی Pnma) و یا در راستای Z (گروه فضایی Pbnm) امتداد یافته اند شکل (۱-۱) [۹].

استفاده از نانوساختارهای تک بعدی فلزی سولفید^۹ MS برای بررسی وابستگی خواص هدایت الکتریکی، نوری و مکانیکی به اندازه و ابعاد و همچنین برای توسعه نسل جدیدی از نانوایزرها با عملکرد ایده آل می باشد. از دیگر خواص مهم این مواد می توان کاهش ولتاژ عبوری برای فرستنده های میدانی، افزایش کارایی سلول های خورشیدی و افزایش کارایی الکتروشیمیایی باتری های لیتیومی را نام برد. روش های متنوعی برای سنتز نانوساختارهای سولفید بیسموت مانند روش های انباشت فیزیکی بخار (PVD)^{۱۰} [۱۰، ۱۱] و انباشت شیمیایی بخار (CVD)^{۱۱} [۱۲] پیشنهاد شده است..

به طور معمول، بلور Bi_2S_3 را می توان از طریق واکنش بین عنصر Bi و S در یک مخزن کوارتز با دمای بالا سنتز کرد. سنتز Bi_2S_3 از این طریق در دمای اتاق منجر به تضعیف ساختار بلوری می شود. با استفاده از روش های گرما آبی و سولوو ترمال نیز می توان بلور Bi_2S_3 با کیفیت ساختاری مناسب را سنتز کرد.

۱-۳- مروری بر کارهای انجام شده

تانگ و همکارانش^{۱۲} در سال ۲۰۰۸ نانوسیم های Bi_2S_3 را به روش گرما آبی بر روی زیر لایه های آلومینیومی سنتز کردند [۵]. برای مشخصه یابی نانو سیم ها از پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. نانوسیم های سنتز شده تک بلور و با قطر در محدوده ۳۰ تا ۴۰ نانومتر بودند. در این کار برای سنتز نانو سیم های Bi_2S_3 از پیش ماده های $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ و تیوره^{۱۳}

^۸ Herringbone

^۹ Metal Sulphide

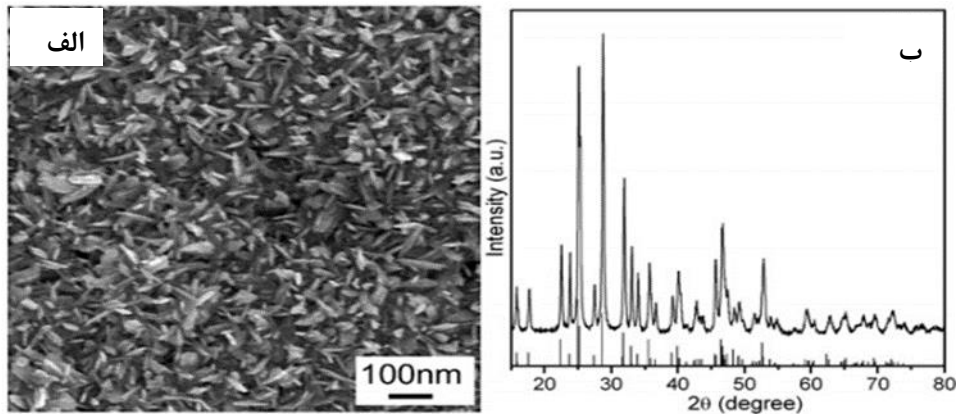
^{۱۰} Physical Vapor Deposition

^{۱۱} Chemical Vapor Deposition

^{۱۲} Thang et al.

^{۱۳} Thiourea

($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) استفاده شد. عوامل موثر بر مورفولوژی نانوسیم‌های Bi_2S_3 مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که زمان واکنش نقش مؤثری در تکامل مورفولوژی آن‌ها دارد و منبع گوگردی مناسب برای رشد نانو سیم‌های Bi_2S_3 تیوره می باشد.



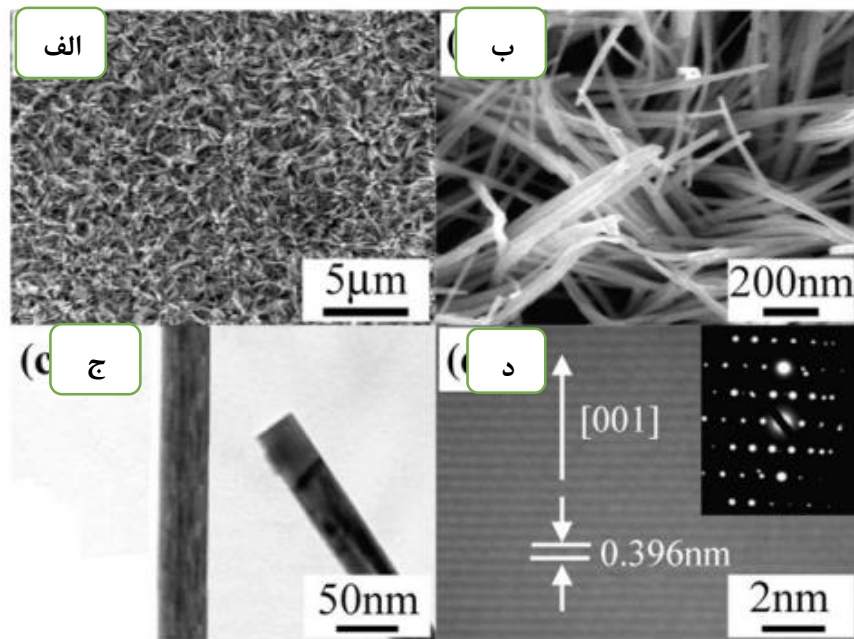
شکل ۱-۲: (الف) تصویر FESM از نانو سیم های سولفید بیسموت بر روی زیر لایه های آلومینیومی (ب) الگوی XRD نانو سیم های سولفید بیسموت [۵].

شکل ۱-۲ الف مورفولوژی نانو سیم‌های Bi_2S_3 سنتز شده نشان داده شده است. الگوهای XRD نانو سیم‌های Bi_2S_3 در شکل ۱-۲ ب نشان داده شده است. قله‌های ظاهر شده در الگوی XRD تشکیل ساختار راست گوشه سولفید بیسموت (شماره کارت: JCPDS ۱۷-۰۳۲۰) بدون فاز ثانویه یا ناخالصی را تایید کردند. در شکل ۱-۳ الف و ب تصاویر FESEM دیگری از نانو سیم‌های سولفید بیسموت نشان داده شده است. همان گونه که در این تصاویر دیده می شود میانگین قطر نانو سیم‌ها حدود ۳۵ nm و طول آن‌ها حدود چند میکرو متر می باشد. در شکل ۱-۳ ج و د تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری^{۱۴} (TEM) پراش الکترونی ناحیه انتخاب شده (SAED)^{۱۵} از نانو سیم‌ها نشان داده شده است.

^{۱۴} Transmission electron microscopy (TEM)

^{۱۵} Selected area (electron) diffraction (SAED)

چن و کائو^{۱۶} در سال ۲۰۱۰ خواص نانوساختارهای Bi_2S_3 سنتز شده به روش گرما آبی را بررسی کردند [۱]. الگوهای فوتو الکترونی پرتو ایکس (XPS)^{۱۷} تصاویر SEM و TEM با وضوح بالا (HRTEM)، طرح SAED و طیف رامان برای بررسی خواص فیزیکی نمونه‌ها در شکل ۱-۴ و ۱-۵ نشان داده شده است.



شکل ۱-۳: (الف) تصاویر FESEM در مقیاس $5\mu\text{m}$ (ب) مقیاس 200 nm ، (ج) تصویر TEM و (د) تصویر SAED نانو سیم های سولفید بیسموت سنتز شده [۵].

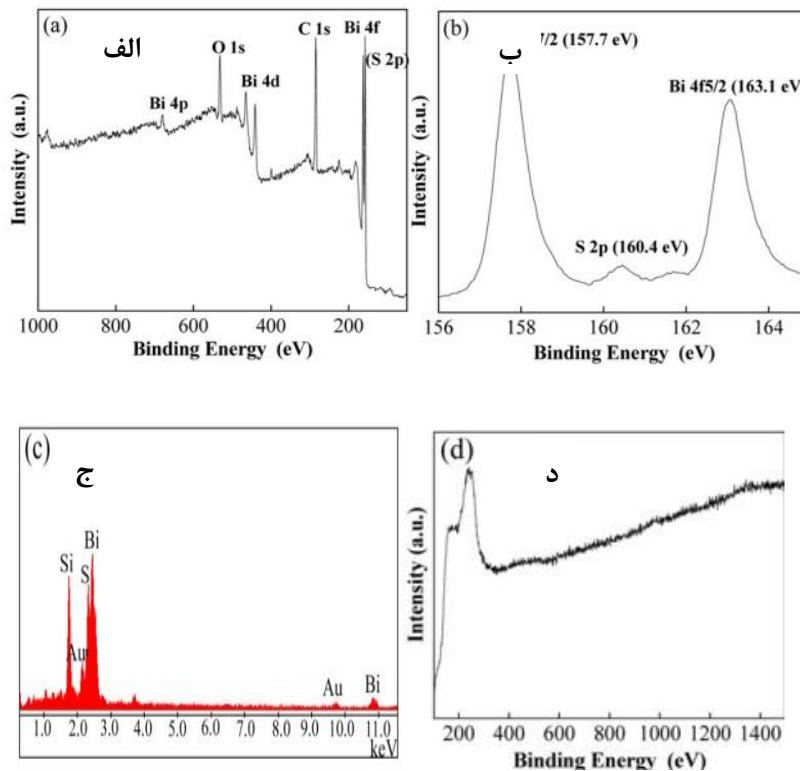
در این کار اثر پارامترهای تجربی مختلفی مانند غلظت واکنشگرها و زمان واکنش روی کیفیت محصول نهایی مورد بررسی قرار گرفت. برای تهیه نمونه های مورد نظر از پیش ماده های BiCl_3 ، پودر گوگرد و PVP^{18} استفاده شد. نتایج حاصل از بررسی طیف XPS نمونه سولفید بیسموت، نشان دهنده ترکیبات شیمیایی لایه سطحی و وضعیت شیمیایی نمونه است (شکل ۱-۴ الف و ب). دو قله با شدت زیاد $157/7\text{eV}$ و $163/1\text{ eV}$ که به ترتیب مربوط به انرژی های پیوند $4f_{7/2}$ و $4f_{5/2}$ اتم Bi و قله ای با شدت $160/4\text{eV}$ مربوط به انرژی پیوندی $2p$ اتم S می باشد [۱۳، ۱۴]. شکل ج طیف EDX نمونه سولفید

^{۱۶} Zhe Chen, Minhua Cao

^{۱۷} X-ray photoelectron spectra (XPS)

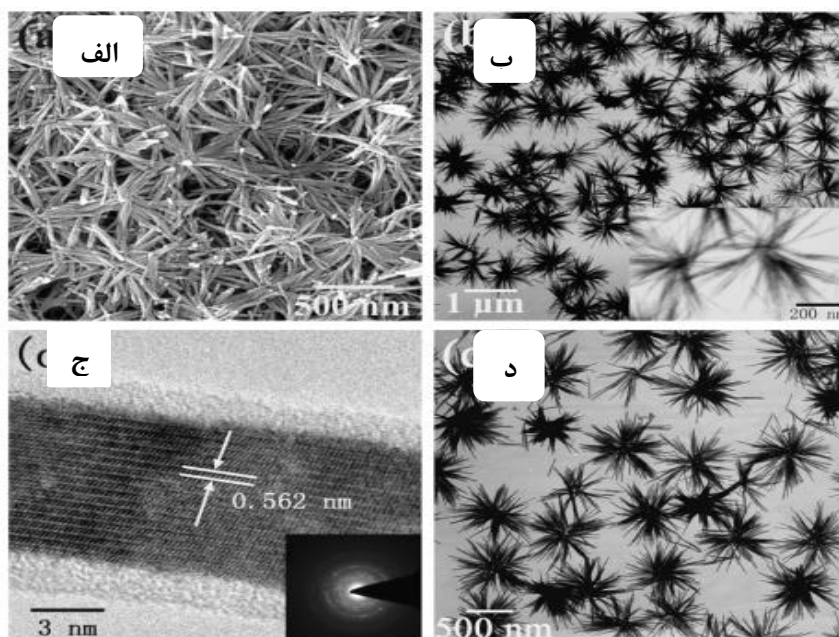
^{۱۸} Polyvinylpyrrolidone

بیس‌موت را نشان می‌دهد که تنها عناصر Bi و S با نسبت اتمی (Bi/S) ۱:۱/۵۱ وجود دارد که با نسبت عنصر سنجی سولفید بیسموت سازگار است. طیف EDX هیچ ناخالصی مانند H، O و C را نشان نمی‌دهد که نشان دهنده ناپدید شدن کامل PVP در طول روند رشد می‌باشد. وجود عناصر Si و Au در طیف EDX مربوط به زیر لایه سیلیکون و زیر لایه Au که سولفید بیسموت بر روی آن‌ها کندوپاش شده است، می‌باشد.



شکل ۴-۱: (الف) طیف XPS نمونه های Bi_2S_3 (ب) طیف XPS در یک ناحیه انرژی کوچک (۱۶۵-۱۵۶ eV) (ج) طیف EDX (د) طیف رامان نانو ساختارهای سولفید بیسموت [۱].

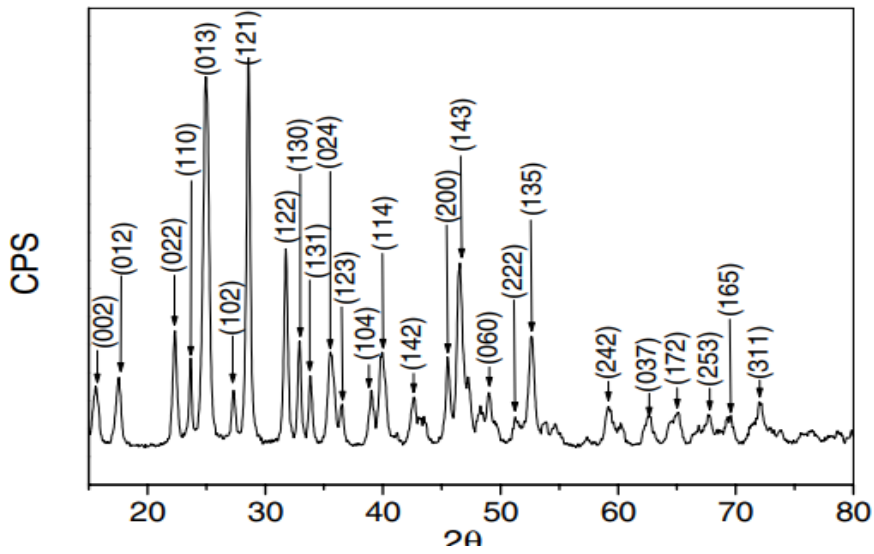
شکل ۴-۱ د حضور قله ای در موقعیت 245 cm^{-1} می‌باشد. [۱۵]. شکل ۵-۱ الف تصویر SEM نمونه سولفید بیسموت را نشان می‌دهد که رشد به صورت تشکیل نانو گل می‌باشد. شکل ب تصویر TEM از نانو گل های سولفید بیسموت با قطر ۱ میکرو متر را نشان می‌دهد که از نانو میله های یکنواخت درست شده است.



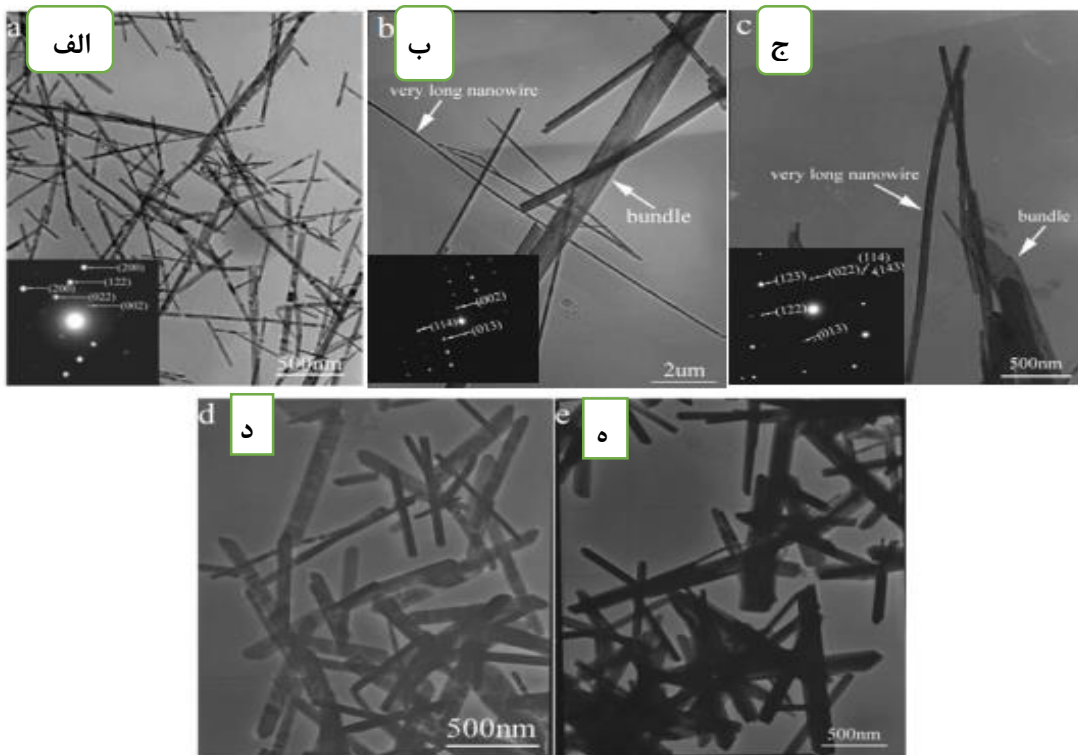
شکل ۱-۵: (الف) تصویر SEM (ب) تصویر TEM و ضمیمه آن تصویر با بزرگ نمایی بیشتر (ج) تصویر HRTEM (د) تصویر TEM از نمونه ی Bi_2S_3 سنتز شده [۱].

زانگ و همکاران^{۱۹} نانوسیم های Bi_2S_3 را با استفاده از اسید تیگولیولیک (HSCH_2COOH : TGA) و منابع مختلف گوگرد (Na_2S و تیوره) با روش گرما آبی سنتز کردند [۶]. الگوی XRD نمونه ها تشکیل ساختار راست گوشه سولفید بیسموت را تایید کرد (شکل ۱-۶). ثابت های شبکه این ساختار برابر $a=3/98$ ، $b=11/14$ و $c=11/30$ آنگستروم بدست آمدند که با مقادیر فایل استاندارد (۲۷۹-۰۸۴ JCPDS) در توافق است شکل (۱-۷). تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا نشان دادند که نانوسیم های Bi_2S_3 به صورت منفرد تشکیل شده اند. در نمونه های (الف)، (ب) و (ج) که با روش گرما آبی و با استفاده از TGA سنتز شدند نانو سیم های بسیار بلند با طول $20-5 \mu\text{m}$ و عرض 30 nm و در نمونه های (د) و (ه) که با روش گرما آبی بدون استفاده از TGA سنتز شدند نانو میله های کوتاه با طول $1-5 \mu\text{m}$ دیده می شوند [۱۶].

^{۱۹} Zhang et al

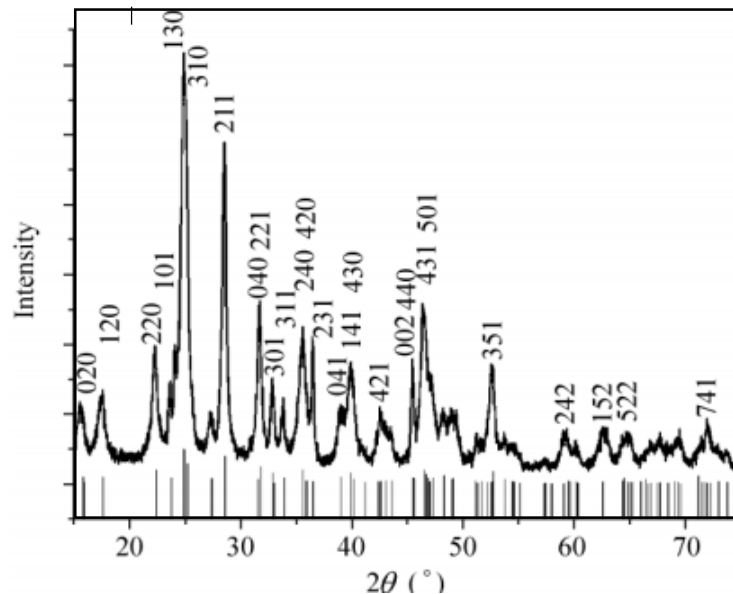


شکل ۱-۶: الگوی XRD نانوسیم های سولفید بیسموت سنتز شده [۶].



شکل ۱-۷: تصاویر TEM از نانوسیم های Bi_2S_3 تهیه شده به روش گرما آبی با استفاده از منابع مختلف گوگرد (الف) Na_2S و (ب) تیوره و (ج) TGA و (د) تیوره (ه) Na_2S [۶].

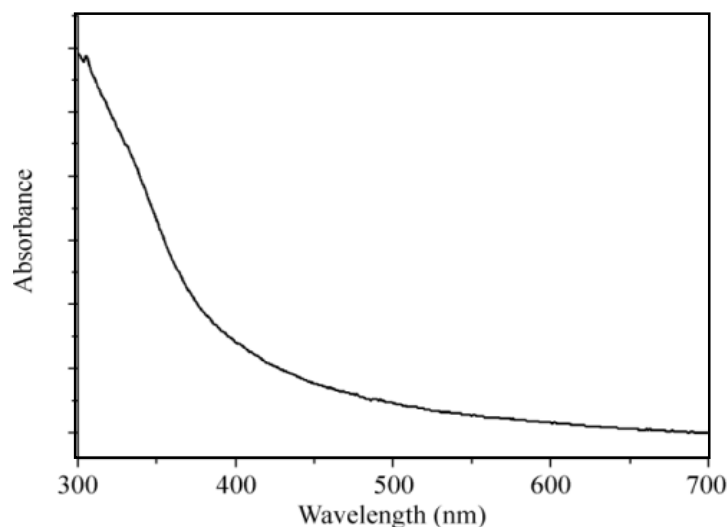
تانگ و همکاران^{۲۰} در سال ۲۰۱۰ به بررسی یک روش جدید برای سنتز نانو ساختارهای Bi_2S_3 پرداختند [۴]. نانو میله‌ها و نانو ذرات Bi_2S_3 کلوئیدی با اندازه‌های مختلف به روش تزریق داغ^{۲۱}، با واکنش بین کلرید بیسموت و تیواستامید با استفاده از تکنیک‌های استاندارد تزریق بدون اکسیژن آماده شدند. الگوی XRD نشان داد که نانوبلورهای حاصل دارای ساختار راست گوشه هستند شکل (۸-۱). ثابت‌های شبکه نمونه‌ها برابر $a=)11/14$ ، $b=)11/30$ و $c=)3/98$ آنگستروم بدست آمدند که با مقادیر فایل استاندارد (JCPDS ۱۷-۰۳۲۰) در تطابق می‌باشد. شکل ۱-۹ طیف جذب نانو ذرات Bi_2S_3 را نشان می‌دهد که با غلظت پیش ماده 0.025 mol/L Bi آماده شده‌اند. هیچ قله جذبی در طیف مشاهده نشد ولی یک جذب تیزی در طول موج حدود 400 nm شروع می‌شود.



شکل ۸-۱: الگوی XRD نانو ذرات سولفید بیسموت سنتز شده [۴].

^{۲۰} Tong et al

^{۲۱} Hot injection



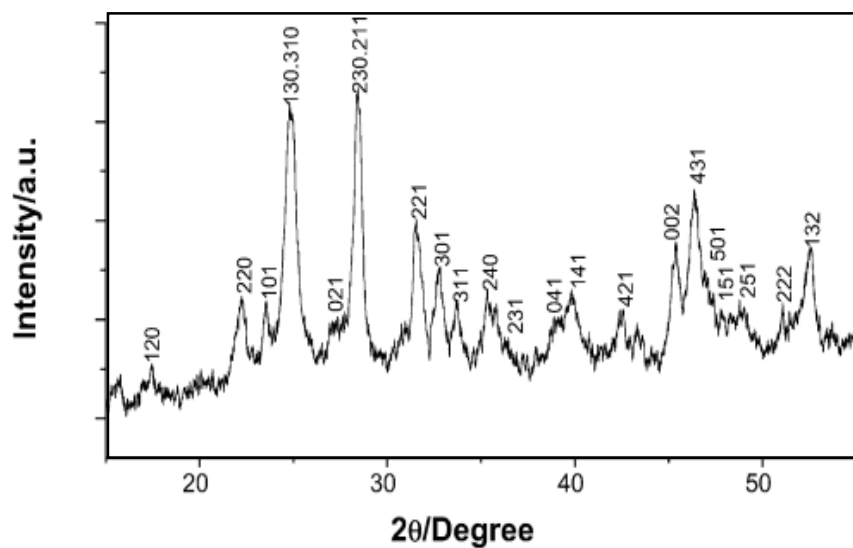
شکل ۹-۱: طیف جذب نانو ذرات Bi_2S_3 تهیه شده با پیش ماده بیسموت با غلظت 0.025 [۴].

ژاو و همکاران^{۲۲} در سال ۲۰۰۴، نانوفیبرهای های بیسموت سولفید را با استفاده از یک روش فوتوشیمیایی از یک محلول آبی نیترات بیسموت و تیواستامید^{۲۳} در حضور اسید نیتریلوتوریکاتیک^{۲۴} در دمای اتاق به طور موفقیت آمیزی سنتز کردند [۳]. در این تحقیق مشخص شد که زمان تابش، pH محلول و اسید نیتریلوتوریکاتیک نقش مهمی در کنترل مورفولوژی نانو مواد سنتز شده دارند. در این کار مکانیسم های احتمالی برای تشکیل فوتوشیمیایی نانو فیبرهای Bi_2S_3 در محلول های آبی پیشنهاد شدند. روش فوتوشیمیایی یک روش مناسب برای کنترل شکل دیگر نانوبلورهای نیمرسانا سولفید فلزی است. شکل ۱-۱۰ الگوی XRD نمونه های سنتز شده را نشان می دهد که تمام قله های ظاهر شده مربوط به تشکیل ساختار راست گوشه سولفید بیسموت هستند [۱۷]. در شکل ۱-۱۱ طیف XPS نمونه ها نشان داده شده است که حضور C، O، Bi و S در نمونه های سنتز شده را نشان می دهد. در شکل های ۱-۱۱ ب و ج طیف های XPS با قدرت تفکیک بالاتر برای نانو فیبر های Bi_2S_3 نشان داده شده است.

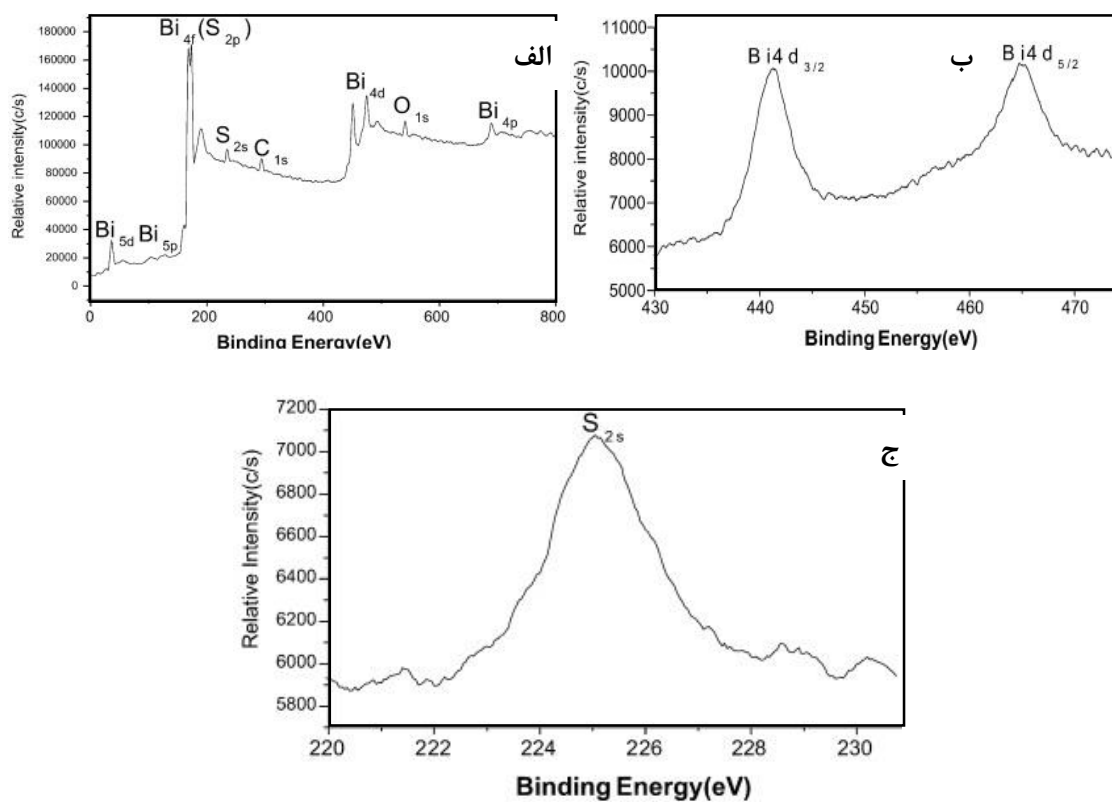
^{۲۲} Zhao et al

^{۲۳} Thioacetamide (TAA)

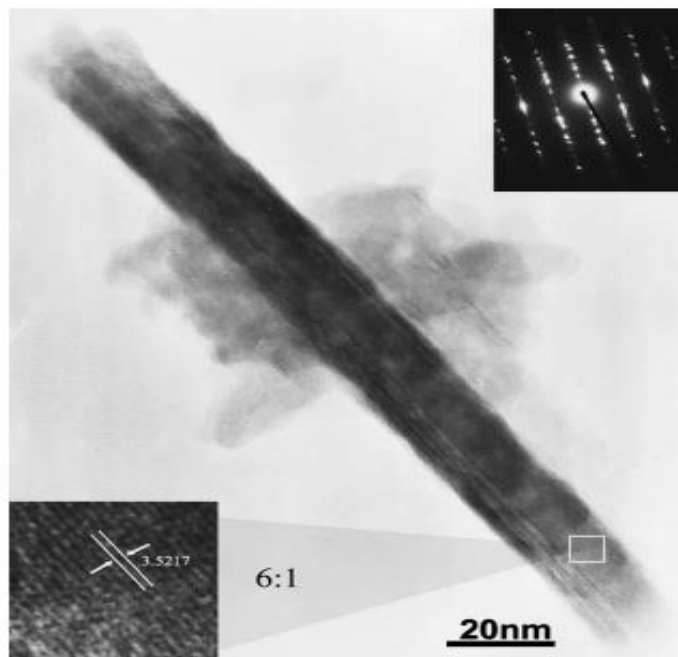
^{۲۴} Nitrilotriacetic acid (NTA)



شکل ۱-۱: الگوی XRD نانوفیبرهای Bi_2S_3 تهیه شده [۳].



شکل ۱-۱: طیف XPS نانو فیبرهای Bi_2S_3 تهیه شده [۳].



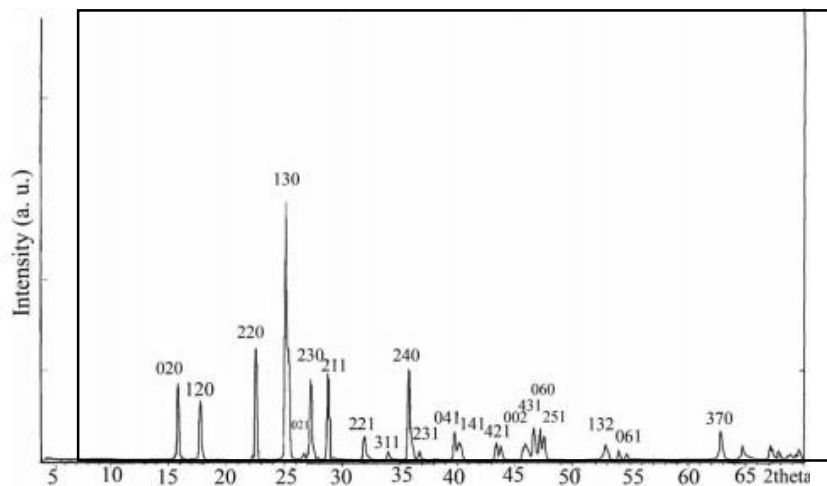
شکل ۱-۱۲: تصویر HRTEM از نانو فیبرهای Bi_2S_3 [۳].

دو قله قوی برای ناحیه Bi در $441/4 \text{ eV}$ و $465/1 \text{ eV}$ که مربوط به گذارهای $\text{Bi}(4d)$ و قله در ناحیه $225/0 \text{ eV}$ مربوط به انرژی بستگی $S(2s)$ می باشد. نسبت اتمی Bi:S با توجه به اندازه گیری کیفی مساحت های قله $\text{Bi}(4d)$ و $S(2s)$ برابر $2:3$ می باشد. در شکل ۱-۱۲ تصویر یک میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM) از نانو فیبرهای Bi_2S_3 نشان داده شده است. فاصله صفحات شبکه بلوری (d_{hkl}) که به وسیله الگوهای پراکندگی محاسبه شده است، $3/5217 \text{ \AA}$ می باشد.

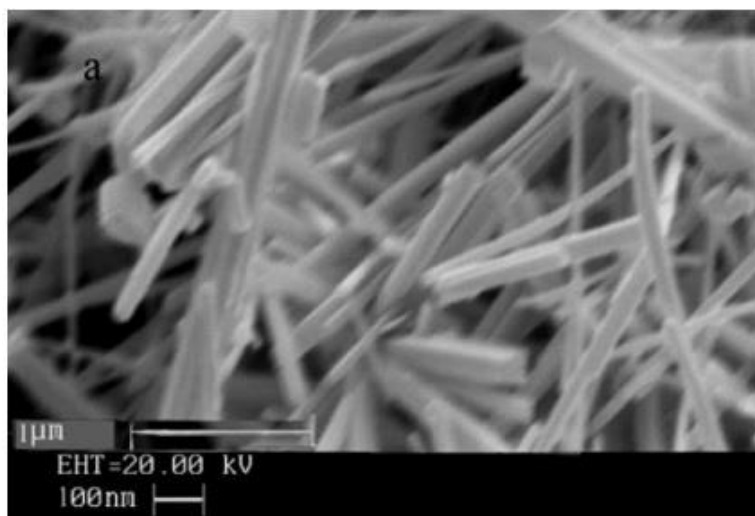
عالمی و دولت یاری^{۲۵} در سال ۲۰۰۸، نانولوله های Bi_2S_3 را به روش گرما آبی در دمای $150 \text{ }^\circ\text{C}$ سنتز کردند [۱۸]. در این کار از پراش اشعه ایکس شکل (۱-۱۳)، میکروسکوپ الکترونی روبشی شکل (۱-۱۴)، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس شکل (۱-۱۵) و طیف جذب شکل (۱-۱۶) برای بررسی ساختار نانو لوله ها استفاده شد. نتایج این بررسی نشان داد که نانو لوله ها دارای ساختار راست گوشه با ثابت های شبکه $(a=) 11/134$ ، $(b=) 11/256$ و $(c=) 3/976$ آنگستروم که در تطابق با مقادیر

^{۲۵} Abdolali Alemi, Mahboubeh Dolatyari

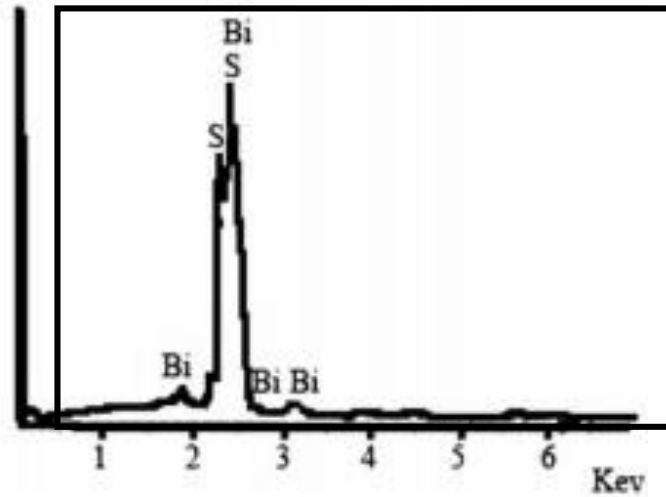
استاندارد (JCPDS ۱۷-۰۳۲۰) می باشد. طول نانولوله ها حدود ۲ میکرومتر و قطر آن ها نیز حدود ۳۰ تا ۵۰ نانومتر گزارش شد. بررسی طیف EDX نانو لوله ها حضور اتم های Bi و S را با نسبت اتمی Bi/S ۱:۱/۵۱ که با نسبت عنصر سنجی Bi_2S_3 سازگار است را نشان می دهد شکل (۱-۱۵).



شکل ۱-۱۳: الگوی XRD نانو لوله های Bi_2S_3 سنتز شده [۱۸].

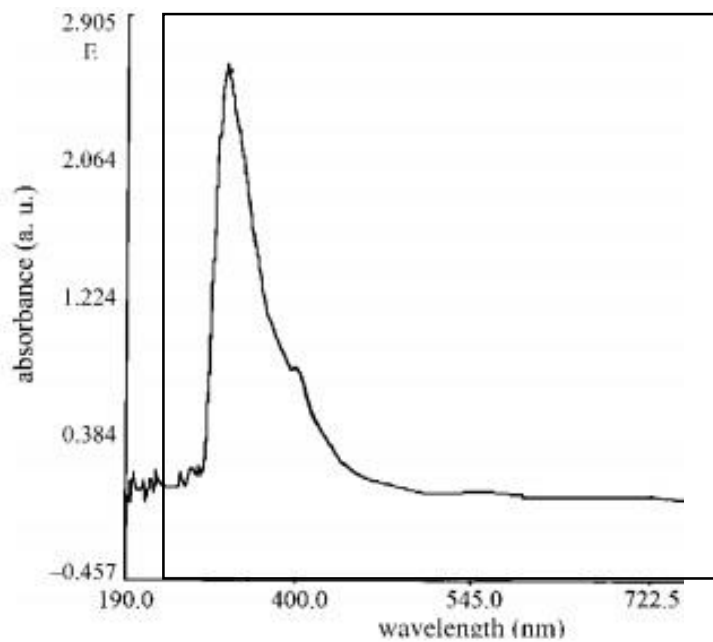


شکل ۱-۱۴: تصویر SEM نوعی از نانو لوله های Bi_2S_3 سنتز شده [۱۸].



شکل ۱-۱۵: طیف EDX نانو لوله های سولفید بیسموت سنتز شده [۱۸].

شکل ۱-۱۶ در طیف جذب نانو لوله های Bi_2S_3 قله های جذب در موقعیت های ۳۲۵ nm و ۴۰۵ nm مشاهده می شود.

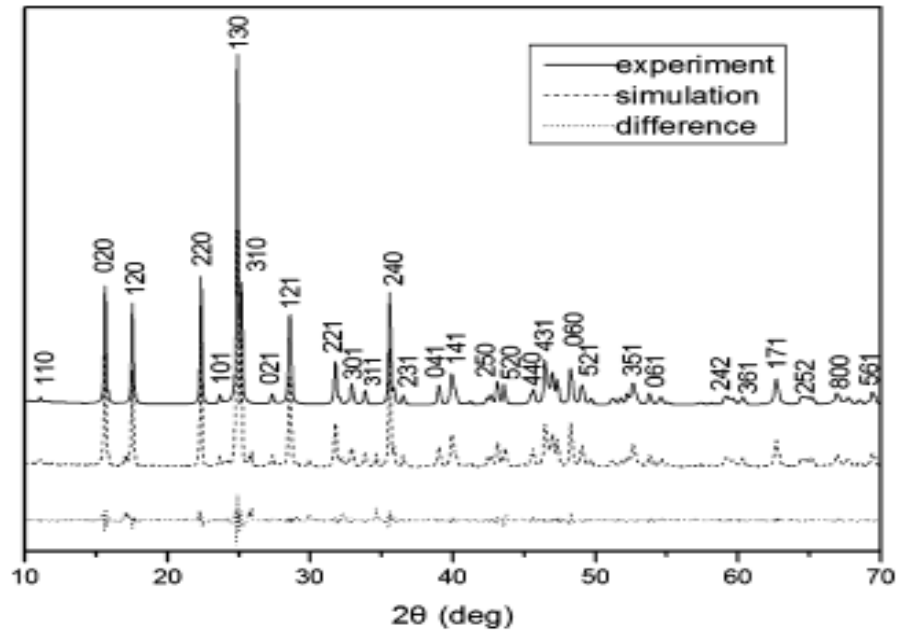


شکل ۱-۱۶: طیف جذب نانو لوله های Bi_2S_3 سنتز شده [۱۸].

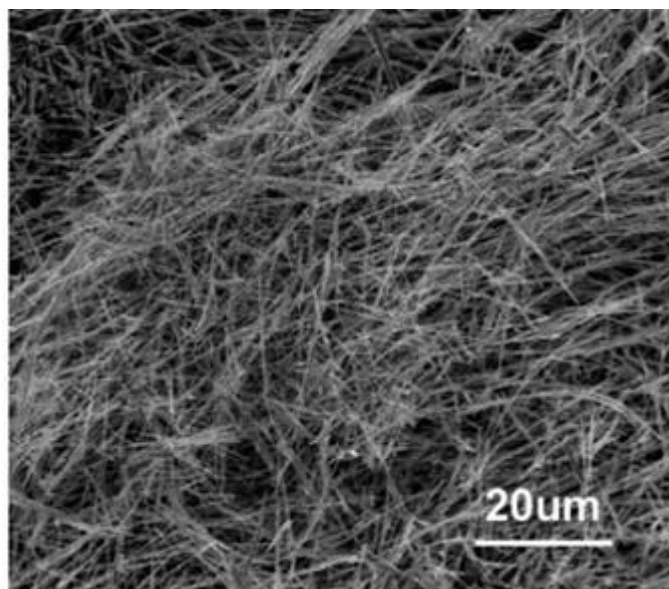
یو و همکاران^{۲۶} در سال ۲۰۰۵، نانوسیم های Bi_2S_3 را به روش گرما آبی سنتز کردند [۷]. قطر نانوسیم های سنتز شده حدود ۶۰ نانومتر و طول آنها بین ده تا چند میلی متر گزارش شد. نانوسیم های سنتز

^{۲۶} Y.Yu et al

شده دارای ساختار راست گوشه و ثابت های شبکه $(a=) 11/15$ ، $(b=) 11/30$ و $(c=) 3/981$ آنگستروم مطابق با مقادیر استاندارد JCPDS: ۴۳-۱۴۷۱ بودند.



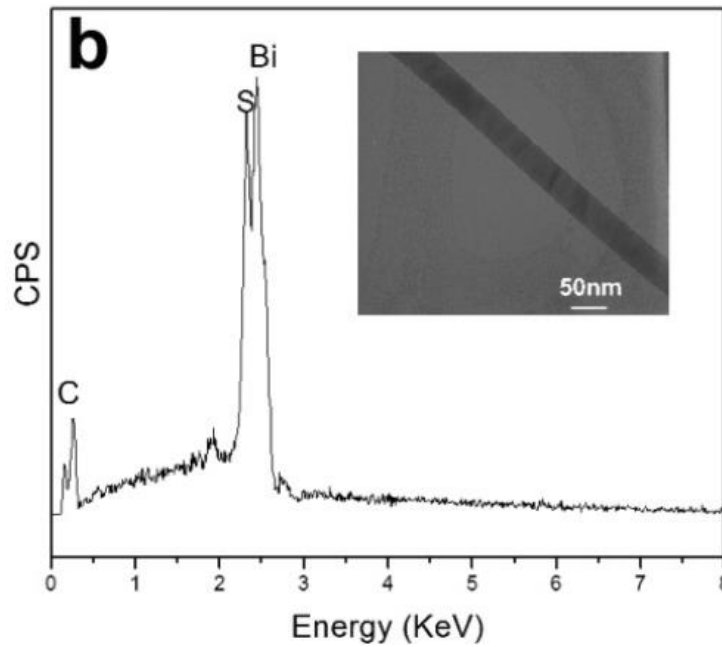
شکل ۱-۱۷: الگوی XRD نمونه سنتز شده و شبیه سازی شده [۷].



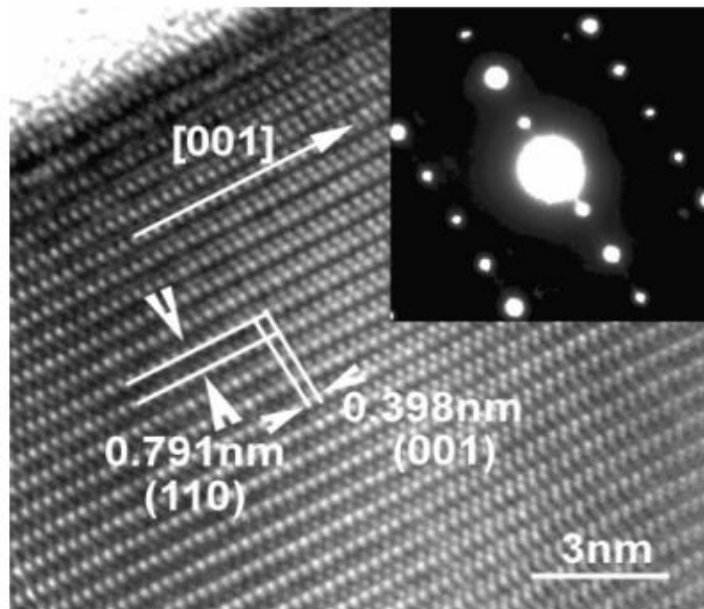
شکل ۱-۱۸: تصویر SEM نانو سیم های سنتز شده [۷].

برای انجام تست های بیشتر بر روی ساختار نانو سیم های Bi_2S_3 نتایج آزمایش XRD با استفاده از

روش پالایش ریتولد^{۲۷} و ثابت های شبکه مطابق با مقادیر استاندارد JCPDS: ۴۳-۱۴۷۱ شبیه سازی شده است (شکل ۱-۱۷).



شکل ۱-۱۹: طیف EDX نانو سیم سنتز شده، در شکل ضمیمه تصویر TEM از یک نانو سیم در مقیاس ۵۰۰ nm نشان داده شده است [۷].



شکل ۱-۲۰: تصویر HRTEM از یک نانوسیم Bi_2S_3 [۷].

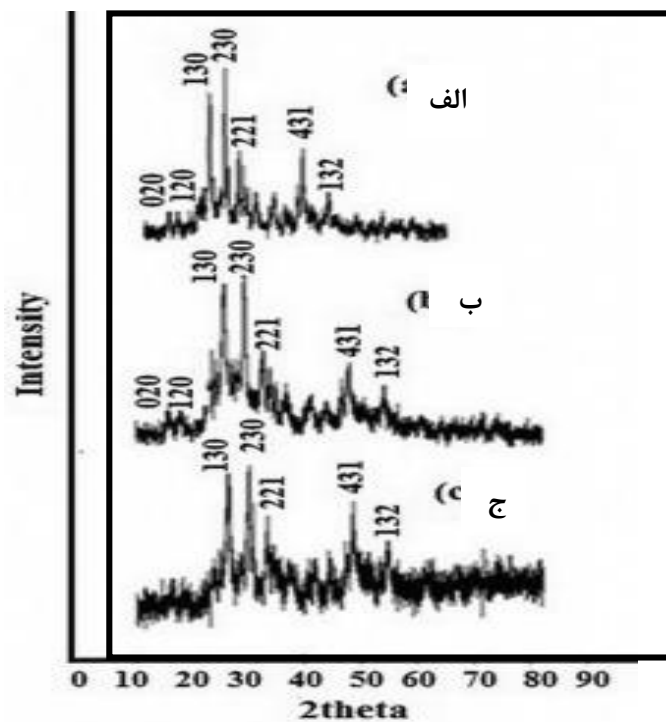
^{۲۷} Rietveld refinement method

بررسی تصاویر SEM نمونه‌ها تشکیل نانو سیم‌های باریک با قطر حدود ۶۰ nm را تأیید کردند (شکل ۱-۱۸). برای تعیین نوع و درصد عناصر تشکیل دهنده نانو سیم‌ها از طیف EDX استفاده شد که نشان داد عناصر S، Bi و C در نانو سیم‌ها حضور دارند. عنصر C توسط لایه کربن بر روی توری مس تشکیل شده است. آنالیز EDX نشان داد که نسبت اتمی Bi/S نزدیک به ۲:۳ می‌باشد، که با نسبت عنصر سنجی Bi_2S_3 هم‌خوانی دارد (شکل ۱-۱۹). در شکل ۱-۲۰ تصویر HRTEM از یک نانو سیم Bi_2S_3 و راستای رشد نانو سیم‌ها در این شکل نشان داده شده است. فاصله صفحات بلوری مشاهده شده (۱۱۰) و (۰۰۱) به ترتیب ۰/۷۹ و ۰/۳۹۸ نانومتر بدست آمد. تصاویر HRTEM و الگوی SAED نشان می‌دهد که نانوسیم‌ها در امتداد جهت [۰۰۱] رشد کرده‌اند [۱۹].

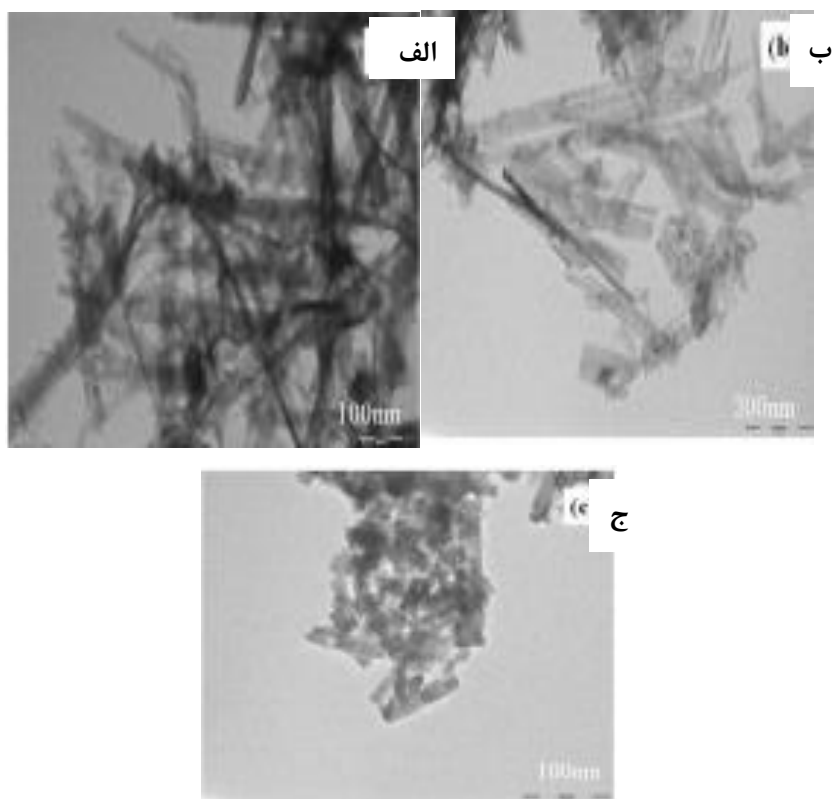
آناسان و همکاران^{۲۸} مورفولوژی‌های مختلف نانو ذرات Bi_2S_3 آلائیده با Mn^{2+} (۵٪ و ۱۰٪) را به روش شیمیایی مرطوب^{۲۹} سنتز کردند [۲۰]. برای بررسی خواص ساختاری نانو ذرات سنتز شده از پراش اشعه ایکس (XRD)، تصاویر SEM با وضوح بالا (HR-SEM)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) استفاده شد. در شکل ۱-۲۱ الگوی XRD نانو ذرات سنتز شده نشان داده شده است. نتایج این بررسی نشان داد که نانو ذرات سنتز شده دارای ساختار راست گوشه با ثابت‌های شبکه $a=11/134$ ، $b=11/256$ و $c=3/976$ (c) آنگستروم می‌باشند که در تطابق با فایل استاندارد (JCPDS ۱۷-۰۳۲۰) می‌باشند. در شکل ۱-۲۲ تصاویر TEM نانو ذرات Bi_2S_3 سنتز شده نشان داده شده است که تشکیل نانو میله‌ها را تأیید می‌کند. هنگامی که درصد آلائش مگنز افزایش می‌یابد، ضخامت نانو میله‌ها نیز افزایش می‌یابد. بر اساس این تصاویر قطر نانو میله‌ها در محدوده ۲۰ تا ۳۰ نانومتر و طول آن در حدود ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر برآورد شدند.

^{۲۸} Nishant Anasane, RakshitAmeta

^{۲۹} Wet Chemical



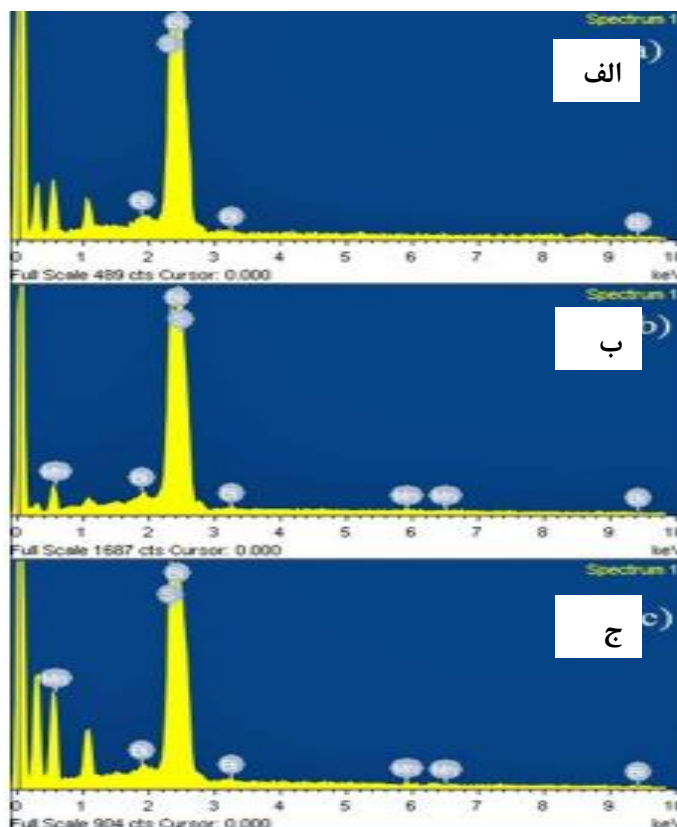
شکل ۱-۲۱: الگوی XRD نانو ذرات Bi_2S_3 ؛ (الف) بدون آلایش (ب) آلاییده شده با یون ۵٪ مگنز (ج) آلاییده شده با یون ۱۰٪ مگنز [۲۰].



شکل ۱-۲۲: تصویر TEM نانو ذرات Bi_2S_3 ؛ (الف) بدون آلایش (ب) آلاییده شده با یون ۵٪ مگنز (ج) آلاییده شده با یون ۱۰٪ مگنز [۲۰].

جدول ۱۱- درصد وزنی و اتمی منیزیم آلائیده شده به سولفید بیسموت [۲۰].

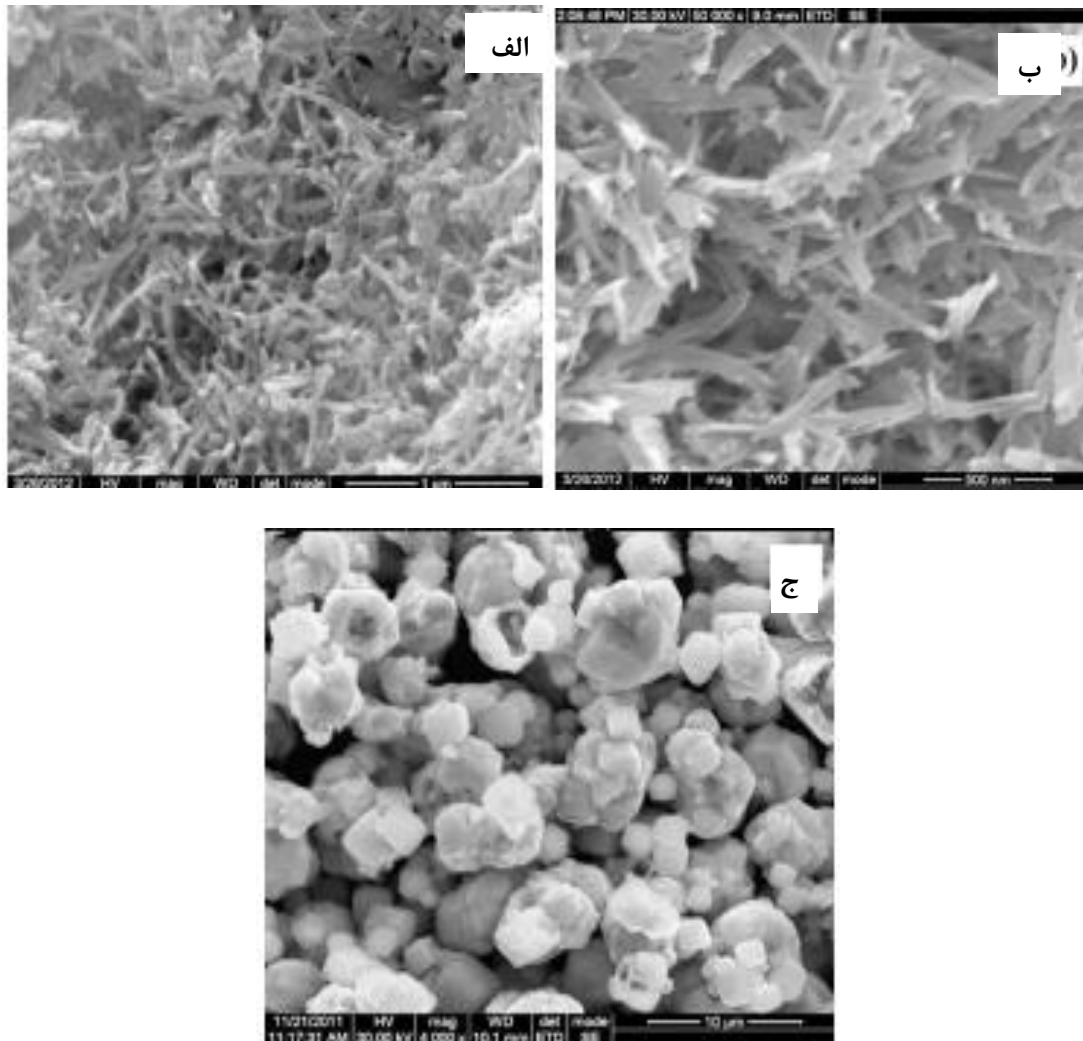
Amount of Mn doped [at.%] used in synthesis	Actual amount of Mn in Bi ₂ S ₃ matrix (from EDX) [%]	Mn/Bi [at.%] determined by ICP	Mn [wt.%] determined by ICP	Bi [wt.%] determined by ICP
0	–	–	–	–
5	3.5	4.8	3.62	56.24
10	8.2	9.3	9.47	50.57



شکل ۱-۲۳: طیف EDX نانو ذرات Bi₂S₃؛ (الف) بدون آلائش (ب) آلائیده شده با یون ۵٪ مگنز (ج) آلائیده شده با یون ۱۰٪ مگنز [۲۰].

بررسی طیف EDX نمونه ها نشان داد که نانو ذرات Bi₂S₃ تشکیل شده بدون ناخالصی هستند (شکل ۱-۲۳). درصد وزنی و اتمی مگنز آلائیده محاسبه شده در جدول ۱-۱ گزارش شده است. درصد مگنز بدست آمده از اندازه گیری EDX با مقادیر محاسبه شده و به کار رفته در سنتز نمونه ها همخوانی خوبی دارند. بررسی تصاویر SEM نمونه ها نشان دادند که ساختار سولفید بیسموت (بدون آلائش) از نانو میله های باریک تشکیل شده است که با ورود ۵٪ یون مگنز به نظر می رسد که قطر نانو میله ها

افزایش یافته است. با افزایش درصد مگنز تا ۱۰٪ شاهد حضور دانه های مکعبی شکل در ساختار Bi_2S_3 هستیم یعنی بیشتر درصد اتمی Mn مورفولوژی نمونه ها تغییر می کند (شکل ۱-۲۴).



شکل ۱-۲۴: تصاویر نانو ذرات Bi_2S_3 ؛ (الف) بدون آلیش (ب) آلائیده شده با یون ۰.۵٪ منیزیم (ج) آلائیده شده با یون ۱۰٪ منیزیم [۲۰].

فصل ۲: روش های مشخصه یابی

۲-۱- مقدمه

در این فصل دستگاه‌ها و ادوات مشخصه یابی مورد استفاده در این تحقیق مانند میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM)، پراش سنج پرتو ایکس (XRD)، طیف نگاری ناحیه مرئی-فرابنفش (UV-VIS)، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، طیف سنجی رامان، آزمایش هال معرفی شده اند.

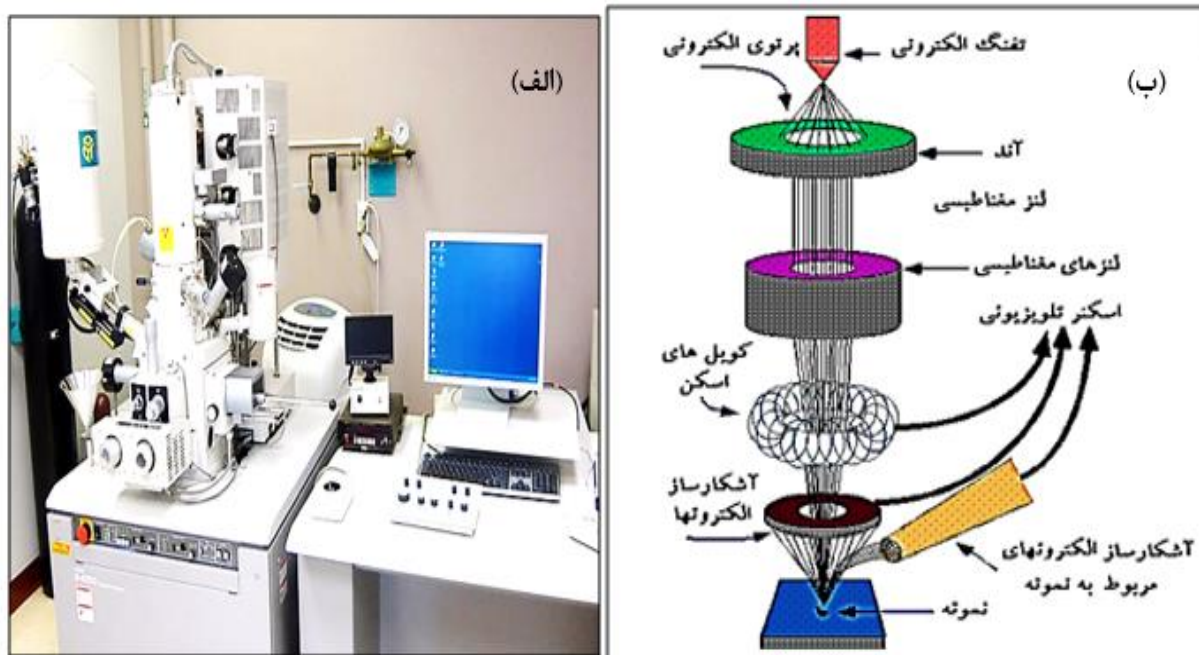
۲-۲- طیف سنجی تفکیک انرژی (EDX)

EDX یک روش تحلیلی است که برای تجزیه و تحلیل ساختاری یا خصوصیات شیمیایی یک نمونه به کار می‌رود. این روش بر بررسی برهم کنش بین یک منبع برانگیختگی پرتو ایکس و نمونه متکی است. قابلیت‌های توصیفی این روش به طور کلی بر اساس این اصل کلی است که هر عنصر دارای یک ساختار اتمی منحصر به فرد است که مجموعه منحصر به فردی از قله‌ها را در طیف پرتو ایکس آن ممکن می‌سازد [۲۱]. برای برانگیختن انتشار پرتو ایکس مشخصه از یک نمونه، یک دسته پرتو پر انرژی از ذرات باردار مانند الکترون یا پروتون، یا یک دسته پرتو ایکس به نمونه در حال مطالعه متمرکز می‌شود. یک اتم در درون نمونه در حالت پایه، شامل الکترون‌های حالت پایه (یا برانگیخته نشده) در سطوح گسسته انرژی یا لایه‌های الکترون متصل به هسته است. پرتو اعمال شده ممکن است یک الکترون در پوسته درونی را تحریک کند و آن را از پوسته خارج سازد، در حالی که باعث ایجاد یک حفره الکترونی در مکان پیشین الکترون می‌شود. سپس یک الکترون با انرژی بالاتر از یک لایه بیرونی، حفره را پر می‌کند و تفاوت انرژی بین لایه پر انرژی و لایه کم انرژی می‌تواند به شکل پرتو ایکس آزاد شود. تعداد و انرژی پرتوهای ایکس ساطع شده از یک نمونه را می‌توان به کمک یک طیف سنج پراش انرژی اندازه‌گیری کرد. از آنجا که انرژی پرتوهای ایکس بیانگر اختلاف انرژی بین دو لایه و همچنین ساختار اتمی عنصری است که از آن ساطع شده‌اند، امکان اندازه‌گیری ترکیب عناصر نمونه را می‌دهد [۲۲].

۲-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

بر خلاف میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی که منبع باریکه آن الکترون‌های گسیلی (تفنگ الکترونی) بر اثر گسیل گرمایونی در فیلامان یا رشته تنگستنی است در میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی گسیل میدان از اعمال یک میدان الکتریکی قوی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونل‌زنی استفاده می‌شود. اعمال یک میدان الکتریکی قوی بر سطح فلز سبب کاهش ارتفاع سد پتانسیل الکترون شده و احتمال تونل‌زنی از سطح فلز را افزایش می‌دهد. به این ترتیب شار بزرگی از الکترون‌ها فراهم می‌گردد. در این فرآیند مقدار بار گسیل شده به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولا برای بدست آوردن بهره هرچه بیشتر برای تولید جریان الکتریکی لازم است از فلزی نوک تیز استفاده کرد و برای جلوگیری از اکسید شدن فلز به خلا بسیار بالا نیاز است. الکترون‌های ایجاد شده را می‌توان به کمک میدان‌های مغناطیسی موسوم به لنزهای مغناطیسی کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. بر اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده الکترون‌های ثانویه تولید می‌شوند. علاوه بر الکترون‌های ثانویه الکترون‌های پراکنده شده (بازگشتی) نیز وجود دارند. پرتو الکترون‌های ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل می‌شوند، حاوی اطلاعاتی از توپوگرافی سطح نمونه هستند، در صورتی که پرتو الکترون‌های بازگشتی حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می‌باشند [۲۳].

در آماده‌سازی مواد نارسانا معمولا سطح نمونه را با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش می‌دهند. علت این امر آن است که باید بین نمونه و پایه، اتصال الکتریکی برقرار شود. در مورد نمونه‌هایی پودری ابتدا باید آن‌ها بر روی یک لایه نازک رسانا پخش شده و کاملا خشک شوند. همچنین نمونه باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلول‌های پاک کننده آلی و لایه‌های روغنی باقی مانده باشند [۲۴، ۲۵]. در شکل ۲-۱ طرح واره ای از اجزای یک دستگاه FESEM و نیز تصویری از دستگاه FESEM استفاده شده در این تحقیق نشان داده شده است.



شکل ۲-۱: (الف) تصویر دستگاه FESEM مورد استفاده در این تحقیق مستقر در دانشکده فنی دانشگاه تهران . (ب) طرح واره ای از اجزای یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی [۲۳].

۲-۴ - طیف سنجی ناحیه مرئی - فرابنفش (UV-Vis)

جذب^{۳۰} فرآیندی است که در آن یک ماده به طور گزینشی، انرژی فرکانس های خاصی از تابش الکترومغناطیسی را جذب نموده و در نتیجه پرتو تابشی اولیه را تضعیف می کند. طیف سنجی فرابنفش و مرئی، جذب تابش الکترومغناطیسی توسط ماده در ناحیه فرابنفش- مرئی است. مولکول های آلی، گونه های معدنی و کمپلکس های انتقال بار سه دسته مهم از جاذب ها در طیف سنجی فرابنفش و مرئی هستند. عبور^{۳۱} مقیاسی از کمیّت نور جذب نشده است. جذب نیز یک کمیّت بدون واحد است که با غلظت رابطه مستقیم دارد. دستگاه طیف سنجی مرئی - فرابنفش از قسمتهای مختلف نوری و الکترونیکی تشکیل شده است. در این دستگاه منبع تابش که میتواند لامپ تنگستن یا دوتریوم باشد،

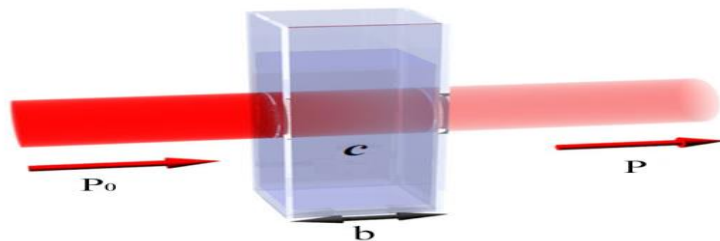
^{۳۰} Absorbance

^{۳۱} Transmittance

منبعی پیوسته از تابش را فراهم میکند. این منبع تابش توسط تکفام ساز تفکیک می شود و پهنه ی باریکی از طول موج توسط ابزارهای نوری به سل میرسد. سپس نور عبوری توسط آینه متمرکز میشود و سرانجام در آشکارساز اندازه گیری میشود. برای طول موجهای کوتاه تر از لامپ پرقدرت دوتریوم و برای طول موجهای بلندتر میتوان از لامپ ساده تنگستن استفاده کرد [۲۶,۲۷].

قانون بیر-لامبرت^{۳۲} رابطه ی بین جذب (A) و غلظت (C) را بیان می کند. یکی از عواملی که بر طیف های جذبی اثر می گذارد قطبیت حلال است که بر حسب نوع انتقال می تواند باعث ایجاد انتقال در فرکانس نور قابل جذب (انتقال قرمز به سمت فرکانس های کمتر یا آبی به سمت فرکانس های بیشتر) شود. در اثر برهم کنش بین فوتون ها و ذرات جاذب، توان باریکه از P به P کاهش می یابد. طبق تعریف، عبور T (معادله ۱-۲) کسری از تابش فرودی است که توسط محلول عبور داده می شود [۲۸].

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (1-2)$$



شکل ۲-۲: کاهش توان باریکه ای از تابش توسط یک محلول جاذب [۲۸].

قانون بیر-لامبرت در حقیقت بیان می کند که یک تابعی خطی بین کمیّت اندازه گیری شده در یک روش جذبی (A) و کمیّت مورد بررسی وجود دارد که با معادله ۲-۲ تعریف می شود [۲۸].

$$A = -\text{Log}_{10}(T) = \text{Log}_{10}(P_0 / P) = \alpha bc \quad (2-2)$$

در رابطه بالا α ثابت تناسب به نام ضریب جذب^{۳۳} و b طول مسیر تابش از درون ماده جاذب (ضخامت

^{۳۲} Beer-lambert

^{۳۳} Absorption or Extinction Coefficient

محفظه حاوی نمونه) و c غلظت ماده است (شکل ۲-۲). افزایش در تضعیف توان باریکه تابش عبور کرده از محلول به معنای افزایش جذب و کاهش عبور است. هرگاه انرژی فوتون فرودی با مقدار گاف نواری ماده برابر یا از آن بیشتر باشد، الکترون‌ها از ترازهای پر در نوار ظرفیت به ترازهای خالی در نوار رسانش برانگیخته شده و انرژی فرودی جذب ماده می‌گردد. حال اگر انرژی فوتون‌ها از انرژی گاف نواری کمتر باشد، از نمونه عبور کرده و این نمونه به مانند جسم شفاف عمل می‌کند. جهت دستیابی به گاف نواری نمونه (E_g)، می‌توان از رابطه (۳-۲) استفاده کرد.

$$(\alpha hv)^m = K(hv - E_g) \quad (3-2)$$

در این رابطه α ضریب جذب ماده، K ثابت تناسب، و hv انرژی فوتون فرودی می‌باشد. در این رابطه می‌توان به جای ضریب جذب (α) از داده‌های جذب (A) بر طبق رابطه (۴-۲) استفاده کرد که در آن d قطر ظرف حامل محلول می‌باشد.

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (4-2)$$

در مواد با گاف نواری مستقیم m برابر با ۲ و مواد با گاف نواری غیر مستقیم m برابر با ۰/۵ است. با ترسیم نمودار $(\alpha hv)^m$ بر حسب hv و برون‌یابی قسمت خطی نمودار با محور انرژی به ازای ($\alpha hv = 0$) می‌توان بزرگی گاف نواری برای هر نمونه را تخمین زد.

گاف نواری می‌تواند با استفاده از معادله کوبلکا-مانک^{۳۴} و اندازه‌گیری بازتاب R نیز محاسبه می‌شود. به طور مشابه می‌توان به کمک معادله کوبلا-مانک و رسم منحنی $(F(R)hv)^2$ بر حسب hv و برون‌یابی قسمت خطی این منحنی، مقدار گاف نواری را برای هر نمونه را بدست آورد. مقدار $F(R)$ این تابع با رابطه (۵-۲) محاسبه می‌شود:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (5-2)$$

^{۳۴} Kubelka-Munk

در شکل ۲-۳ تصویری از دستگاه طیف سنج مرئی - فرابنفش مستقر در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود که در این تحقیق از آن استفاده شده، نشان داده شده است.



شکل ۲-۳: (الف) دستگاه طیف سنج نوری مدل (Shimadzu UV-Vis , ۱۸۰۰) مستقر در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود ، (ب) جایگاه های قرارگیری نمونه های مرجع و شاهد برای تعیین درصد عبور.

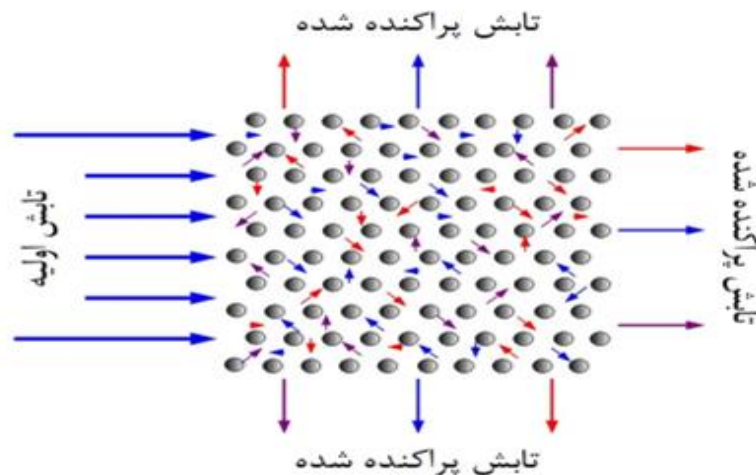
۲-۵- طیف سنجی رامان

طیف سنجی رامان یک تکنیک طیف سنجی مولکولی است که با شناسایی مولکول ها سر و کار دارد. این روش کاربردهای گسترده ای در شناسایی و جداسازی برخی از ترکیبات آلی و معدنی و تعیین ساختار شیمیایی برخی ترکیبات دارد. هنگامی که یک تابش الکترومغناطیسی از یک محیط شفاف عبور می کند، گونه های موجود قسمتی از باریکه را در تمامی جهات پراکنده می کنند (شکل ۲-۴) [۲۹]. در سال ۱۹۲۸ سی وی رامان^{۳۵} کشف کرد که طول موج مربوط به کسر کوچکی از تابش پراکنده شده توسط مولکول های خاص، به دلیل پراکندگی غیر کشسان^{۳۶}، متفاوت از طول موج تابش اولیه است. میزان اختلاف در طول موج ها وابسته به ساختار مولکولی ترکیبات تغییر می کند. طیف سنجی رامان بر اساس تجزیه و تحلیل این تفاوت ها جهت تعیین ساختار مولکولی ترکیبات مختلف

^{۳۵} C.V.Raman

^{۳۶} Inelastic scattering

شکل گرفته است [۳۰]. در اثر برخورد نور با ماده، با توجه به طول موج تابش پراکنده شده دو نوع پراکندگی رایلی^{۳۷} و رامان^{۳۸} خواهیم داشت. پراکندگی رایلی به وسیله ذراتی ایجاد می شود که اندازه آنها به مراتب کوچکتر از طول موج تابش باشد



شکل ۲-۴: پراکنده شدن تابش فرودی در اثر برخورد با مولکول های موجود در ماده [۲۹].

در اثر این نوع پراکندگی طول موج تابش تغییر نمی کند و تحت عنوان پراکندگی کشسان^{۳۹} هم دسته بندی می شود. مشهودترین مثال برای این نوع پراکندگی، آبی بودن رنگ آسمان است که در اثر پراکندگی طول موج های کوتاهتر طیف مرئی رخ می دهد. در پراکندگی رامان در اثر انتقال انرژی میان فوتون تابیده شده و مولکول های ماده، طول موج اولیه تغییر کرده و در اثر از دست دادن انرژی، طول موج افزایش و یا در اثر جذب انرژی، طول موج کاهش می یابد. میزان این تغییرات انرژی (چه کاهش و چه افزایش) متناسب با بسامد ارتعاشات مولکولی گونه پراکنده کننده نور می باشد. به این ترتیب پراکندگی رامان به دو دسته کلی تقسیم بندی خواهد شد. دسته اول که دارای طول موج بلندتر (انرژی کمتر) از تابش اولیه است تحت عنوان پراکندگی استوکس^{۴۰} و دسته دوم که طول موج کوتاهتر (انرژی

^{۳۷} Rayleigh scattering
^{۳۸} Raman scattering
^{۳۹} Elastic
^{۴۰} Stokes

بیشتر) از تابش اولیه دارند، با نام پراکندگی آنتی استوکس^{۴۱} شناخته می شوند [۳۱].

مهمترین اجزاء یک دستگاه رامان را منبع و سیستم طیف سنج آن تشکیل می دهند. منابع مورد استفاده در روش رامان اکثراً لیزری هستند، چون شدت آنها به اندازه کافی زیاد است که بتوانند یک پراکندگی رامان قابل قبول ایجاد نمایند. متداولترین منابع لیزری مورد استفاده عبارتند از: لیزر یون آرگون با طول موجهای ۴۸۸ و ۵۱۴/۵ نانومتر، یون کریپتون با طول موج های نزدیک به ۵۳۱ و ۶۴۷ نانومتر، هلیوم/نئون با طول موج ۶۳۲/۸ نانومتر، لیزر دیودی با طول موج ۷۸۲ و ۸۳۰ نانومتر و لیزر Nd/YAG با طول موج ۱۰۶۴ نانومتر. منبع دستگاه رامان مورد استفاده در این پایان نامه دارای منبع لیزری با طول موج ۵۳۲ نانومتر بود. از آنجا که فرکانس منبع تاثیر بسزایی روی شدت قله های رامان یک گونه دارد، انتخاب منبع مورد استفاده با توجه به شرایط نمونه انتخاب می شود. در دستگاه های رامان جدید عمدتاً از دو نوع کلی طیف سنج های پاشنده^{۴۲} و یا تبدیل فوریه^{۴۳} استفاده می شود. استفاده از طیف سنج در دستگاه رامان به دو دلیل عمده زیر صورت می پذیرد:

الف) جدا کردن تابش ناشی از پراکندگی ریلی از تابش های رامان که با پس زدن تابش ریلی^{۴۴} که توسط سیستم تکفام ساز، فیلتر یا تداخل سنج مورد استفاده در بخش طیف سنج انجام می شود.

ب) تجزیه و تحلیل سیگنال های نوری جمع آوری شده [۳۰].

دستگاه های پاشنده عموماً از یک لیزر در ناحیه مرئی و یک حسگر حساس (دستگاه جفت کننده بار: CCD^{۴۵}) به عنوان آشکارساز^{۴۶} استفاده می نمایند (شکل ۲-۵). در حالیکه دستگاه های تبدیل فوریه از یک منبع مادون قرمز نزدیک و یک سیستم تداخل سنج^{۴۷} (مانند آنچه که در روش مادون قرمز

۴۱ anti-Stokes

۴۲ Dispersive

۴۳ Fourier transform

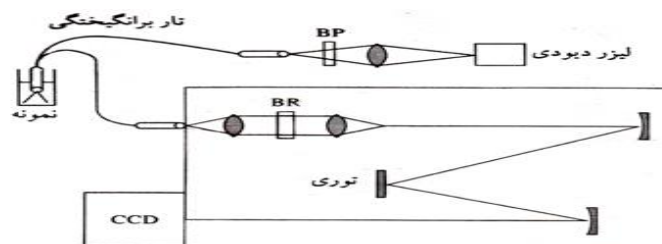
۴۴ Rayleigh light rejection

۴۵ Charged coupled device

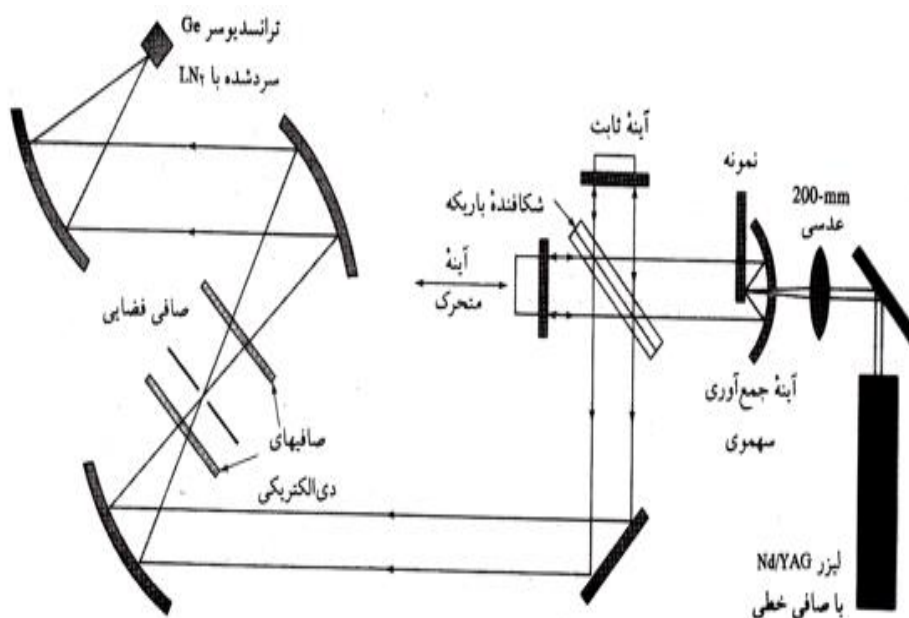
۴۶ Detector

۴۷ Interferometer

استفاده می شود و به برنامه تبدیل فوریه برای ایجاد طیف نیاز دارد) بهره می برند (شکل ۲-۶)[۳۲].



شکل ۲-۵: طیف سنج رامان پاشنده مجهز به یک CCD، یک صافی حذف نوار رایلی (BR) و یک صافی تداخل (BP) [۳۰].



شکل ۲-۶: اجزای نوری یک طیف سنج رامان بر مبنای تبدیل فوریه [۳۰].

۲-۶- پراش پرتو ایکس (XRD)

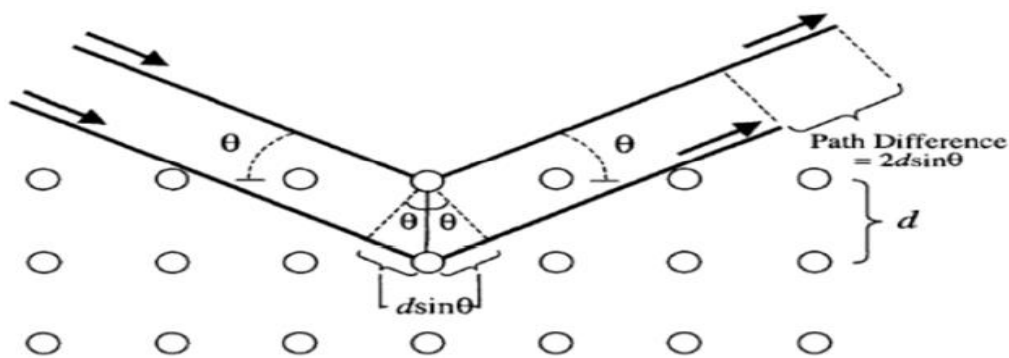
پراش پرتو ایکس ، نخستین بار در سال ۱۹۱۲ توسط فون لاهه کشف شد و در سال ۱۹۱۳ توسط ویلیام هنری^{۴۸} و ویلیام لورنتس براگ^{۴۹} جهت بررسی خواص ساختاری بلورها مورد استفاده قرار گرفت

^{۴۸} William Henry

^{۴۹} William Lawrence Bragg

که جایزه نوبل فیزیک در سال ۱۹۱۵ را برای آن‌ها به همراه داشت. این روش تکنیکی قدیمی و پرکاربرد در بررسی خصوصیات یک بلور می‌باشد. دستگاه XRD برای تعیین کمیت‌های ساختار بلوری از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز بلورها، تعیین اندازه بلورها، جهت‌گیری تک بلور، کرنش و عیوب شبکه قابل استفاده می‌باشد. برای یک ماده خالص، الگوی پراش پرتو X، همانند اثر انگشت برای آن ماده است. خواص الکتریکی و اپتیکی لایه‌ها تا حد زیادی تحت تاثیر طبیعت بلوری لایه‌ها قرار می‌گیرند. در پراش اشعه ایکس توسط بلور، مشاهده می‌شود که شدت اشعه ایکس بازتابیده از بلور، که در هر اتم بصورت الاستیک پراکنده شده‌اند (بدون تغییر طول موج)، در زوایای خاصی بیشینه است. بازتابش پرتو ایکس از صفحات متوالی بلوری منجر به تداخل سازنده یا ویرانگر امواج می‌شود [۳۳].

در فیزیک قانون براگ^{۵۰} نتایج آزمایش‌هایی است که از تابش پرتو ایکس یا نوترون به سطح بلورین ناشی می‌شد که برای اولین بار توسط یک فیزیکدان به نام ویلیام لارنس براگ بررسی شد. هنگامی که پرتوهای با طول موج مشخص و با زاویه مشخص به جسم بلورین تابانده شوند در اثر برخورد به اتم‌های ماده با تاخیر فازهای مختلف بازتابش‌هایی ایجاد می‌کند. با این روش می‌توان با توجه به موقعیت زاویه قله‌های پراش، فاصله صفحات بلوری را با استفاده از رابطه براگ (۲-۶) بدست



آورد [۳۴،۳۵].

شکل ۲-۷: پراکنندگی پرتو X از صفحات اتمی با فاصله d از یکدیگر [۴۴].

^{۵۰} Bragg's Law

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (۶-۲)$$

که در این رابطه d_{hkl} فاصله بین صفحات موازی و متوالی با اندیس های میلر مشخص (hkl)، λ طول موج پرتوهای فرودی، n مرتبه پراش (عدد صحیح) و θ زاویه براگ است. به این ترتیب با معلوم بودن d و با استفاده از رابطه ی (۷-۲) زیر می توان ثابت های شبکه یک ساختار راست گوشه (a, b, c) را بدست آورد [۳۶].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (۷-۲)$$

شکل (۸-۲) تصویر دستگاه XRD مورد استفاده در این پایان نامه را نشان می دهد. لایه های مورد بررسی در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتویی با خط تابش $\text{CuK}\alpha$ ($1/5406 \text{ \AA}$) به سطح نمونه فرود می آید. از آنجا که نگهدارنده نمونه قابل چرخش است، پرتوی فرودی می تواند در محدوده زاویه ای (70° - $10^\circ = 2\theta$) نمونه را جاروب کند. میانگین اندازه بلورکها (D) را می توان با استفاده از رابطه شرر^{۵۱} (رابطه ۸-۲) و یا رابطه ویلیام سون هال^{۵۲} (رابطه ۹-۲) محاسبه کرد [۳۷، ۳۸].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (۸-۲)$$

$$\beta \cos\theta = \frac{0.9\lambda}{d} + 2A \varepsilon \sin\theta \quad (۹-۲)$$

که در آن β بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه^{۵۳} (FWHM) و θ زاویه براگ و A نزدیک مقدار ثابت (۰/۹) و ε کرنش شبکه بلوری است. همچنین چگالی در رفتگی ها را که به عنوان طول خطوط در رفتگی بر واحد حجم بلور تعریف می شود می توان از رابطه (۱۰-۲) بدست آورد [۳۷].

^{۵۱} debye scherrer

^{۵۲} Williamson-Hall

^{۵۳} Full width at half maximum

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (۱۰-۲)$$



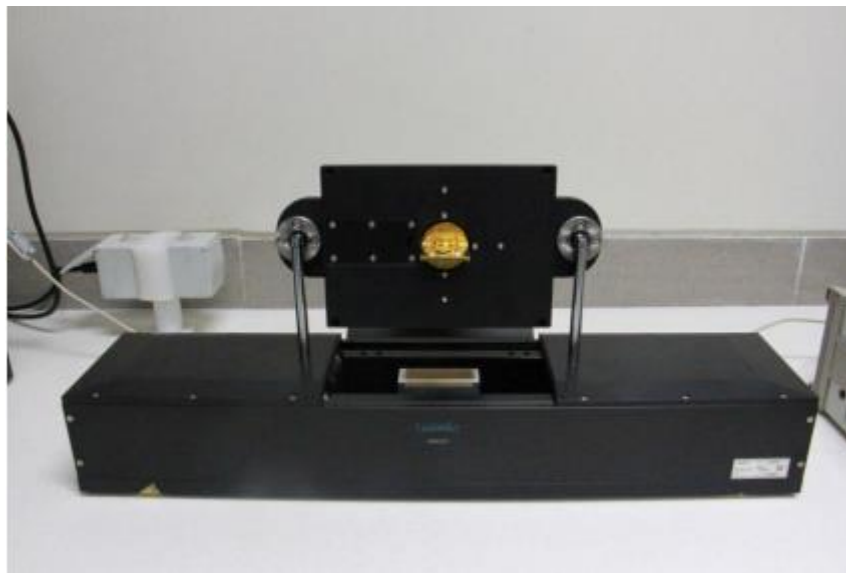
شکل ۸-۲: (الف) تصویری از دستگاه پراش پرتوی X مدل Bruker – AX در دانشگاه دامغان، (ب) محل قرارگرفتن نمونه.

XRD تکنیکی کم هزینه و پر کاربرد می باشد. علت این امر اصول فیزیکی ساده این شیوه می باشد. از جمله محاسن XRD عدم نیاز به محیط خلاء است که باعث کاهش هزینه ساخت آن می شود و آن را در مکانی برتر نسبت به میکروسکوپ های الکترونی قرار می دهد. همچنین XRD تکنیکی غیر تماسی و غیر مخرب می باشد و نیاز به آماده سازی نمونه ندارد. از معایب XRD می توان به قدرت تفکیک پایین و شدت کم اشعه پراشیده شده نسبت به پراش الکترونی اشاره کرد. شدت اشعه الکترونی پراشیده شده در حدود 10^8 بار بزرگتر از اشعه XRD می باشد. شدت اشعه پراشیده شده در XRD وابسته به عدد اتمی می باشد. برای عناصر سبک تر این شدت کمتر بوده و کار را برای XRD مشکل می کند. به عنوان مثال هنگامی که که نمونه از یک اتم سنگین در کنار اتمی سبک تشکیل شده باشد، XRD به خوبی توان تفکیک این دو را ندارد. تکنیک پراش نوترونی راه جایگزینی برای این مشکل می باشد [۳۹].

۷-۲- آزمایش اثر هال

آزمایش هال بر مبنای حرکت ذرات باردار در دو میدان توام الکتریکی و مغناطیسی (عمود بر سطح تیغه) پی ریزی شده است. وقتی یک جریان الکتریکی در طول یک رسانا یا نیم رسانای تیغه ای شکل

برقرار باشد بر همکنش حامل های بار و میدان مغناطیسی موجب می شود که یک اختلاف پتانسیل الکتریکی به تدریج در راستای عمود بر میدان مغناطیسی و جریان الکتریکی در رسانا یا نیم رسانا بوجود آید. با استفاده از اندازه گیری اثر هال، خواص الکتریکی نظیر مقاومت سطحی^{۵۴} یا مقاومت ویژه، نوع نیم رسانا (n یا p)، چگالی حامل ها (الکترون یا حفره) و تحرک آن ها را بدست آورد. اغلب این کمیت ها به طور هم زمان در یک چیدمان اثر هال اندازه گیری می شوند. در حضور میدان مغناطیسی از مرتبه چند دهم تسلا، حامل های اکثریت در لایه نیم رسانا در حین عبور جریان منحرف می شوند و تولید ولتاژ بسیار ضعیفی به نام ولتاژ هال می کنند. مقدار و علامت این ولتاژ تعیین کننده بسیاری از پارامتر های الکتریکی ماده است. اندازه گیری اثر هال برای لایه های با مقاومت کمتر (فلزها، اکسید های شفاف، مواد نیم رسانا با آلایش سنگین، نیم رساناهای مغناطیسی رقیق) ساده تر است. برای این مواد می توان از یک چیدمان DC استفاده کرد که در آن میدان مغناطیسی ثابتی به ماده اعمال می شود. اغلب دستگاه های اندازه گیری اثر هال DC هستند. تصویری از دستگاه اندازه گیری اثر هال استفاده شده در این پایان نامه در شکل (۲-۹) نشان داده شده است.



شکل ۲-۹: تصویری از دستگاه اندازه گیری اثر هال (مدل HMSY۰۰۰) مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود.

^{۵۴} Sheet Resistance

فصل ۳: روش سنتز نمونه ها

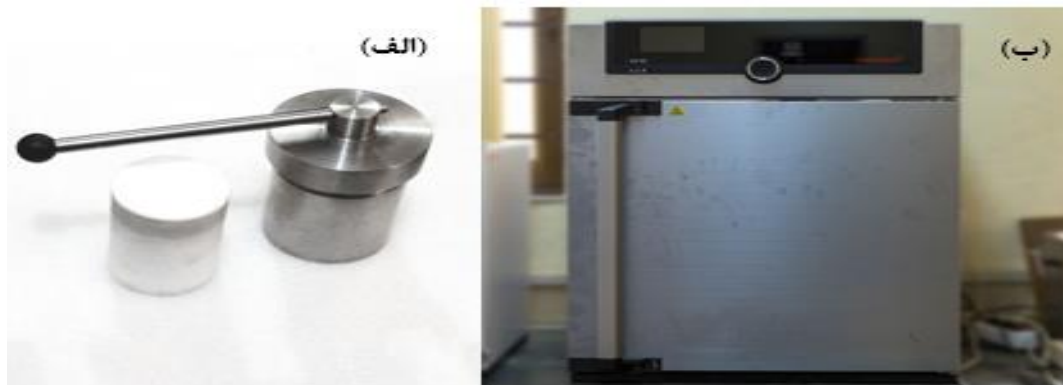
۳-۱- روش گرما آبی

روش گرما آبی یکی از روش‌های قوی و پر کاربرد از پائین به بالا برای تولید نانوساختارها است، که به خاطر ساده و مقرون به صرفه بودن، امروزه مورد توجه زیادی قرار گرفته است. گستره وسیعی از اکسیدهای نانو ساختار فلزی، هیدروکسیدی، سیلیکاتی، کربناتی، فسفاتی، سولفیدی و نیتریدی با استفاده از این روش تهیه می‌شوند.

روش گرما آبی به عنوان روشی بر پایه 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. در صورت نیاز، برای حل شدن یا توزیع بهتر پیش‌ماده‌ها در محلول می‌توان از امواج فراصوت استفاده کرد. سپس محلول تهیه شده اولیه درون وان مخصوص اتوکلاو ریخته شده و عایق‌بندی می‌شود. از اتوکلاو (شکل ۳-۱ الف) برای ایجاد دما و فشار بالا جهت استریل کردن ابزارهای پزشکی و 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 اتوکلاو حاوی محلول واکنش‌دهنده، تا دمای مناسب حرارت‌دهی می‌شود. در اثر این حرارت‌دهی فشار درون اتوکلاو بالا رفته و شرایط مناسب برای واکنش پیش‌ماده‌ها فراهم می‌شود. پس از گذشت زمان کافی برای انجام واکنش شیمیایی درون اتوکلاو، حرارت‌دهی متوقف شده، محصولات از درون آن خارج و در صورت نیاز برای خشک یا کلسینه شدن حرارت‌دهی می‌شوند. کلسینه کردن به عملیات حرارتی‌ای گفته می‌شود که 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 هم‌چسبندگی و کلوخه‌شدن آن‌ها نیز اتفاق می‌افتد. از این‌رو زمان و دمای کلسینه کردن در ساختار بلوری و ابعاد ذرات تولیدی موثر است [۴۰].

از مزایای روش گرما آبی می‌توان به بازدهی بالا، کنترل‌پذیری مطلوب، آسان بودن مراحل رشد، تولید

محصول با توزیع اندازه یکنواخت، مصرف انرژی کم‌تر، آسیب‌رسانی کم‌تر به محیط زیست اشاره کرد.



شکل ۳-۱: (الف) دستگاه اتوکلاو ، (ب) کوره مورد استفاده در این تحقیق.

یکی از اصلی‌ترین شرایط محیطی واکنش، شیوه انرژی‌دهی به سیستم است. به طور معمول در روش گرما آبی از کوره برای حرارت‌دهی به سیستم استفاده می‌شود. استفاده از کوره و انتقال حرارت رسانشی باعث ایجاد شیب دمایی قابل توجه در قسمت‌های مختلف محفظه واکنش، شرایط واکنش غیریکنواخت و در نتیجه تولید ذرات در محدوده ابعادی وسیعی می‌شود. از این رو امروزه از روش‌های دیگری نیز برای حرارت‌دهی یکنواخت‌تر استفاده می‌شود. از جمله این روش‌ها می‌توان به حرارت‌دهی به کمک امواج ماکروویو و حرارت‌دهی به کمک میدان مغناطیسی اشاره کرد [۴۱].

۳-۲- دستگاه سانتریفیوژ^{۵۵}

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 بیرون پرتاب می‌کند. سانتریفیوژ انواع و اقسام مختلفی دارد. در یک سانتریفیوژ به واسطه ی چرخش بسیار سریع محفظه به دور خودش، هر آنچه در درون آن وجود دارد به سمت بیرون تحت فشار قرار می‌گیرد. دستگاه سانتریفیوژ در سرعت‌ها و زمان‌های مختلف قابل استفاده می‌باشد. در این پژوهش برای تهیه نمونه های مورد نظر به روش گرما آبی از دستگاه سانتریفیوژ مدل PIT۳۲۰ موجود در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود

^{۵۵} Centrifuges

استفاده شد (شکل ۳-۲). سرعت چرخش دستگاه برابر ۳۰۰۰ دور در دقیقه و زمان‌های سانتریفیوژ ۵ و ۱۰ دقیقه انتخاب شدند [۴۲].



شکل ۳-۲: تصویری از دستگاه سانتریفیوژ مدل PIT۳۲۰ موجود در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

۳-۳- رشد نانو ذرات سولفید بیسموت به روش گرما آبی در سه زمان گرما دهی متفاوت

در این تحقیق برای تهیه پودر نانو ساختار سولفید بیسموت از روش گرما آبی در سه زمان گرما دهی ۱۰، ۱۲ و ۱۵ ساعت در دمای 150°C استفاده شد که در ادامه به جزئیات سنتز آن‌ها اشاره شده است.

۳-۳-۱- جزئیات کار آزمایشگاهی

در این کار نانو ذرات سولفید بیسموت (Bi_2S_3) به صورت پودر تهیه شدند. مشخصات مواد مورد استفاده برای تهیه نانو ذرات Bi_2S_3 در جدول (۳-۱) گزارش شده است. برای سنتز نانو ذرات Bi_2S_3 از $0/915$ گرم بیسموت نترات $5\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و $0/375$ گرم تیوره ($\text{CH}_2\text{N}_2\text{S}$) استفاده شد. این پیش ماده ها در 90 میلی لیتر اتیلن گلیکول ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) حل شدند و محلول حاصل به مدت 60 دقیقه بر روی همزن مغناطیسی در دمای اتاق هم خورد. سپس این محلول در اتوکلاو قرار داده شد و اتوکلاو در یک کوره الکتریکی در دمای 150°C به مدت 10 ، 12 و 15 ساعت نگهداری شد [۵]. پس از اتمام

کار پودر حاصل از کوره خارج شد و سه بار با آب مقطر و الکل شستشو داده شد و سپس در دمای 60°C به مدت ۴ ساعت خشک سازی شد. نمونه های گرما دهی شده در زمان های ۱۰، ۱۲ و ۱۵ ساعت به ترتیب با نماد های S_{10} ، S_{12} و S_{15} نام گذاری شدند.

جدول ۱-۳: مواد به کار گرفته شده برای تهیه نانو ذرات Bi_2S_3 سنتز شده در این تحقیق.

فرمول شیمیایی	شرکت سازنده	خلوص	جرم مولی (g/mol)	ماده
$(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$	Merck	٪۰/۹۸	۴۸۵/۰۷	بیسموت نیترات
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	Merck	٪۰/۹۸	۷۶/۱۳	تیوره
$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	Merck	٪۰/۹۸	۶۲/۰۷	اتیلن گلیکول

۳-۴- سنتز نانو ذرات سولفید بیسموت آلاییده با آهن

برای تهیه نانو ذرات Bi_2S_3 آلاییده با ناخالصی آهن نیز از روش گرما آبی استفاده شد. به منظور آرایش، نسبت های اتمی آهن به بیسموت ($\frac{\text{Fe}}{\text{Bi}}$) با مقادیر ۰/۱۲/۵، ۰/۲۵ و ۰/۵۰ در نظر گرفته شد. برای آرایش نمونه ها از پیش ماده نیترات آهن $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ شرکت مرک با خلوص ۰/۹۸ و جرم مولی ۸۶/۲۴۱ استفاده شد. مقادیر وزنی پیش ماده های مورد استفاده و نیز نحوه نام گذاری نمونه ها در جدول ۲-۳ گزارش شده است.

جدول ۲-۳: مقادیر مختلف بیسموت، ناخالصی آهن و نحوه نام گذاری نمونه ها

مقادیر مختلف بیسموت	مقادیر مختلف ناخالصی	نماد نمونه ها	مقادیر مختلف ناخالصی
نیترات (گرم)	آهن نیترات (گرم)	آهن (درصد اتمی)	مقادیر مختلف ناخالصی

۱۲/۵	S _{۱۲/۵}	۰/۰۹۴۹	۰/۷۹۷
۲۵	S _{۲۵}	۰/۱۸۹	۰/۶۸۳
۵۰	S _{۵۰}	۰/۳۸۰	۰/۴۵۷

۳-۴-۱- جزئیات کار آزمایشگاهی

برای آماده سازی نمونه های آلائیده، از ۰/۳۷۵ گرم تیوره استفاده شد. برای هر آلائش مقادیر پیش ماده های در نظر گرفته شده در ۹۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول حل شدند و سپس به مدت ۶۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی در دمای اتاق هم خوردند و سپس محلول حاصل در اتوکلاو قرار داده شد و این مجموعه در کوره الکتریکی در دمای 150°C به مدت ۱۵ ساعت نگهداری شد. پس از اتمام کار پودر حاصل از کوره خارج و سه بار با آب مقطر و الکل شستشو داده شد و در دمای 60°C به مدت ۴ ساعت خشک سازی شد.

فصل ۴: نتایج و بحث

۴-۱- مقدمه

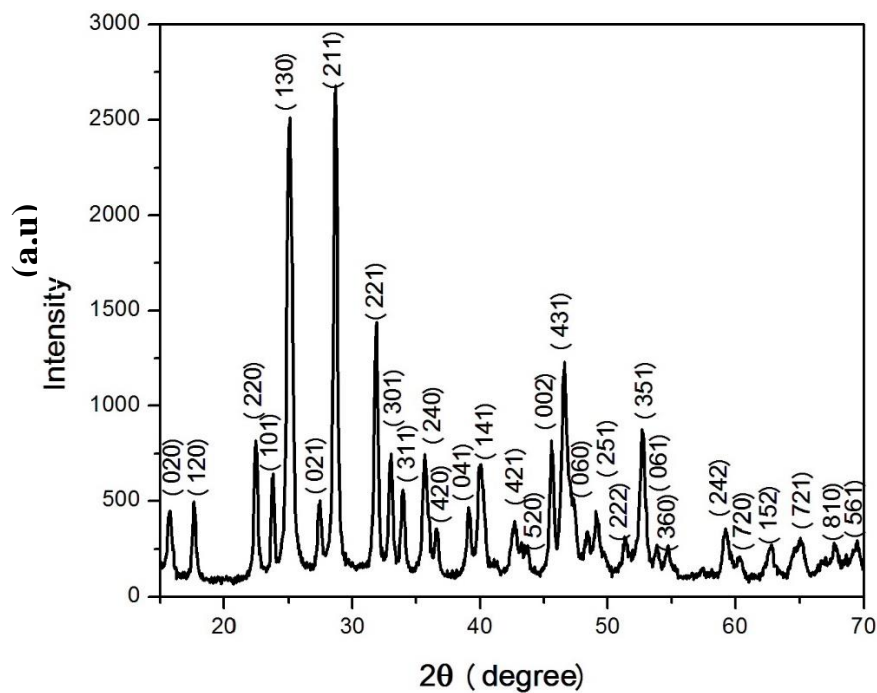
همان طور که در فصل های پیشین به آن اشاره شد نانوذرات تهیه شده بر پایه مواد نیمرسانا، به دلیل خواص ویژه و همچنین کاربردهای تکنولوژیکی فراوانی که دارند، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده اند. در این پایان نامه از روش گرما آبی برای سنتز نانو ذرات سولفید بیسموت (Bi_2S_3) خالص و آلاییده با آهن استفاده شد. نانو ذرات سولفید بیسموت در سه زمان گرما دهی متفاوت سنتز شدند (نمونه های S_{15} ، S_{12} ، S_1). همچنین نانو ذرات سولفید بیسموت آلاییده با آهن در سه نسبت اتمی متفاوت آهن به بیسموت ($12/5$ ، $25/5$ و $50/5$) سنتز شدند (نمونه های $S_{12/5}$ ، S_{25} و S_{50}). پس از آماده سازی نمونه ها خواص ساختاری، نوری و الکتریکی آن ها با استفاده از روش های XRD، FESEM، EDX، طیف سنجی UV-Visible و طیف سنجی رامان و اثر هال بررسی شدند.

۴-۲- بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه S_1

۴-۲-۱- الگوی XRD نمونه S_1

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه S_1 در شکل ۴-۱ نشان داده شده است. در این الگو قله های پراش از صفحات (۰۲۰)، (۱۲۰)، (۲۲۰)، (۱۰۱)، (۱۳۰)، (۰۲۱)، (۲۱۱)، (۲۲۱)، (۳۰۱)، (۳۱۱)، (۲۴۰)، (۲۴۰)، (۴۲۰)، (۰۴۱)، (۱۴۱)، (۴۲۱)، (۵۲۰)، (۰۰۲)، (۴۳۱)، (۰۶۰)، (۲۵۱)، (۲۲۲)، (۳۵۱)، (۰۶۱)، (۳۶۰)، (۲۴۲)، (۷۲۰)، (۱۵۲)، (۷۲۱)، (۸۱۰) و (۵۶۱) به ترتیب متناظر با موقعیت های زاویه ای (2θ): $15/80^\circ$ ، $17/58^\circ$ ، $22/39^\circ$ ، $23/72^\circ$ ، $24/92^\circ$ ، $27/39^\circ$ ، $28/60^\circ$ ، $31/79^\circ$ ، $32/94^\circ$ ، $33/91^\circ$ ، $35/58^\circ$ ، $35/90^\circ$ ، $39/04^\circ$ ، $39/89^\circ$ ، $42/65^\circ$ ، $43/58^\circ$ ، $45/54^\circ$ ، $46/45^\circ$ ، $48/26^\circ$ ، $49/12^\circ$ ، $51/28^\circ$ ، $52/61^\circ$ ، $53/78^\circ$ ، $54/58^\circ$ ، $59/09^\circ$ ، $60/33^\circ$ ، $62/68^\circ$ ، $65/15^\circ$ ، $67/69^\circ$ و $69/38^\circ$ تشکیل ساختار راست گوشه Bi_2S_3 مطابق با فایل استاندارد ۱۷-۰۳۲۰ (JCPDS) را تایید کردند [۴۳]. در روی الگوی XRD نمونه هیچ قله ای مبنی بر حضور فاز ناخالصی یا ثانویه مشاهده نمی شود. اطلاعات استخراج شده از داده

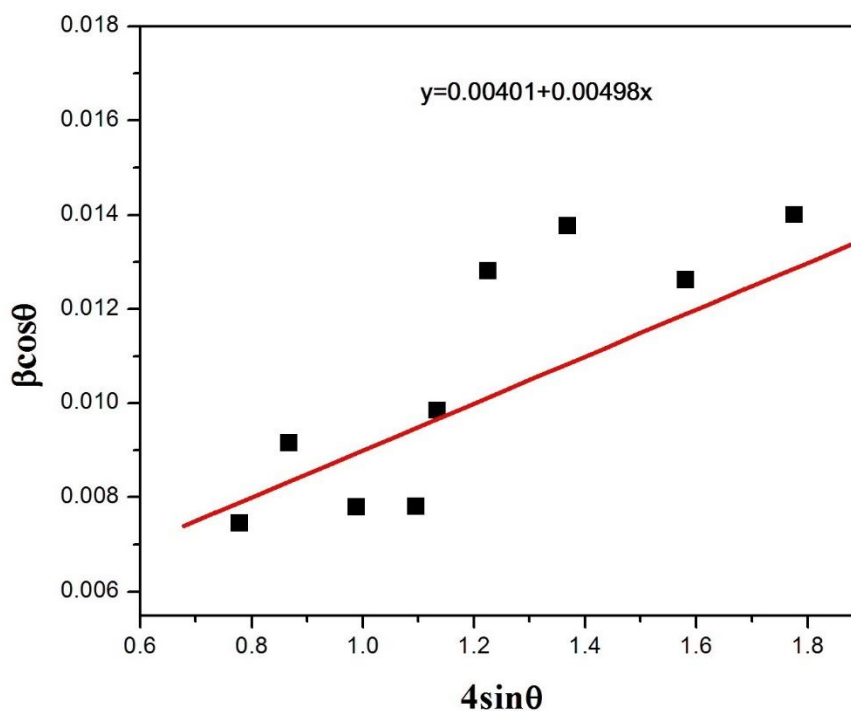
های الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه برای چند قله با شدت بیشتر در جدول ۴-۱ گزارش شده است. با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (۲-۸) و رسم نمودار $\beta \cos\theta - \gamma \sin\theta$ (شکل ۴-۲) اندازه متوسط بلورک ها و کرنش در شبکه بلوری محاسبه شدند. همچنین با استفاده از رابطه شرر (۲-۷) اندازه متوسط بلورک ها و چگالی در رفتگی ها در این نمونه نیز محاسبه شدند. ثابت های شبکه بلوری نیز با استفاده از رابطه (۲-۶) محاسبه شدند. نتایج بدست آمده در جدول ۴-۲ گزارش شده است. این نتایج بدست آمده در توافق با نتایج گزارش شده توسط گروه تحقیقاتی دیگر است [۴۴].



شکل ۴-۱: الگوی XRD نمونه سولفید بیسموت S_1 .

جدول ۴-۱: داده های استخراج شده از الگوی XRD نمونه S_1 .

اندیس میلر قله	(۲۲۰)	(۱۳۰)	(۲۱۱)	(۲۲۱)	(۳۰۱)	(۲۴۰)	(۱۴۱)	(۴۳۱)	(۳۵۱)
های پراش									
θ°	۱۱/۲۲	۱۲/۵۲	۱۴/۳۲	۱۵/۹۰	۱۶/۴۸	۱۷/۸۴	۲۰/۰۲	۲۳/۳	۲۶/۳۶
$\beta(\text{rad})$	۰/۰۰۷۶۰	۰/۰۰۹۳۸	۰/۰۰۸۰۴	۰/۰۰۸۱۲	۰/۰۱۰۲۷	۰/۰۱۳۴۶	۰/۰۱۴۶۵	۰/۰۱۳۷۴	۰/۰۱۵۶۳
$\cos\theta$	۰/۹۸	۰/۹۷	۰/۹۶	۰/۹۶	۰/۹۵	۰/۹۵	۰/۹۳	۰/۹۱	۰/۸۹
$\sin\theta$	۰/۱۹	۰/۲۱	۰/۲۴	۰/۲۷	۰/۲۸	۰/۳۰	۰/۳۴	۰/۳۹	۰/۴۴
$\beta \cos\theta$	۰/۰۰۷۴۵	۰/۰۰۹۱۵	۰/۰۰۷۷۹	۰/۰۰۷۸۰	۰/۰۰۹۸۴	۰/۰۱۲۸۱	۰/۰۱۳۷۶	۰/۰۱۲۶۱	۰/۰۱۴۰۰



شکل ۴-۲: نمودار $\beta\cos\theta$ بر حسب $4\sin\theta$ برای نمونه سولفید بیسموت S_1 .

برای محاسبه اندازه متوسط بلورک ها با استفاده از رابطه شرر از اطلاعات مربوط به قله های پراش (130) ، (211) و (221) استفاده شد. تفاوت قابل توجه اندازه متوسط بلورک بدست آمده با استفاده از رابطه شرر و رابطه ویلیامسون-هال نشانگر نقش میکرو کرنش های شبکه بلوری در اندازه بلورک هاست.

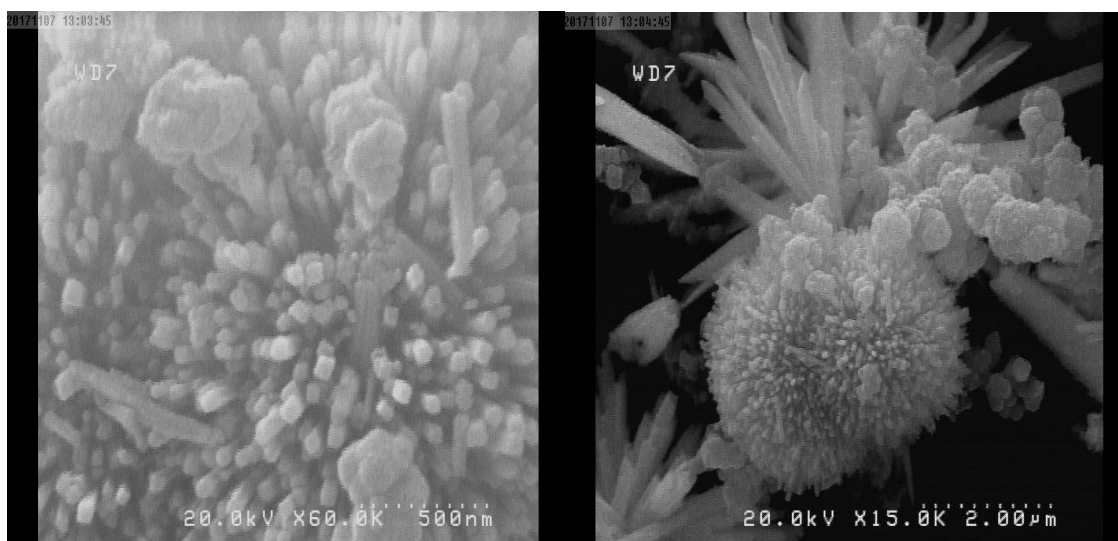
جدول ۴-۲: پارامترهای ساختاری بدست آمده از XRD برای نمونه سولفید بیسموت S_1 .

اندازه متوسط بلورک (ویلیامسون-هال) (nm)	۳۴/۵۷
کرنش (ویلیامسون-هال)	$1/24 \times 10^{-4}$
چگالی در رفتگی (ویلیام-سون هال) (nm^{-2})	$8/36 \times 10^{-4}$
اندازه متوسط بلورک شرر از قله (130) ، (211) و (221) (nm)	۲۱/۰۴

چگالی در رفتگی (شرر) (nm^{-2})	۰/۰۰۲۲۵
ثابت شبکه (a) (nm)	۱۱/۱۰۸
ثابت شبکه (b) (nm)	۱۱/۲۸۹
ثابت شبکه (c) (nm)	۳/۹۸۸

۴-۲-۲ - مورفولوژی نانو ذرات S_1

برای بررسی بیشتر ساختار نمونه S_1 تصاویر FESEM آن ها ثبت شد که نتایج مربوط در دو مقیاس مختلف 500 nm و $2 \mu\text{m}$ در شکل ۳-۴ نشان داده شده است. بررسی تصاویر FESEM نمونه ها در مقیاس های مختلف به وضوح تشکیل خوشه هایی از نانو میله های بلورسولفید بیسموت با مقطع تقریباً مربعی را نشان می دهد که قطر متوسط هر نانو میله حدود 50 nm می باشد.

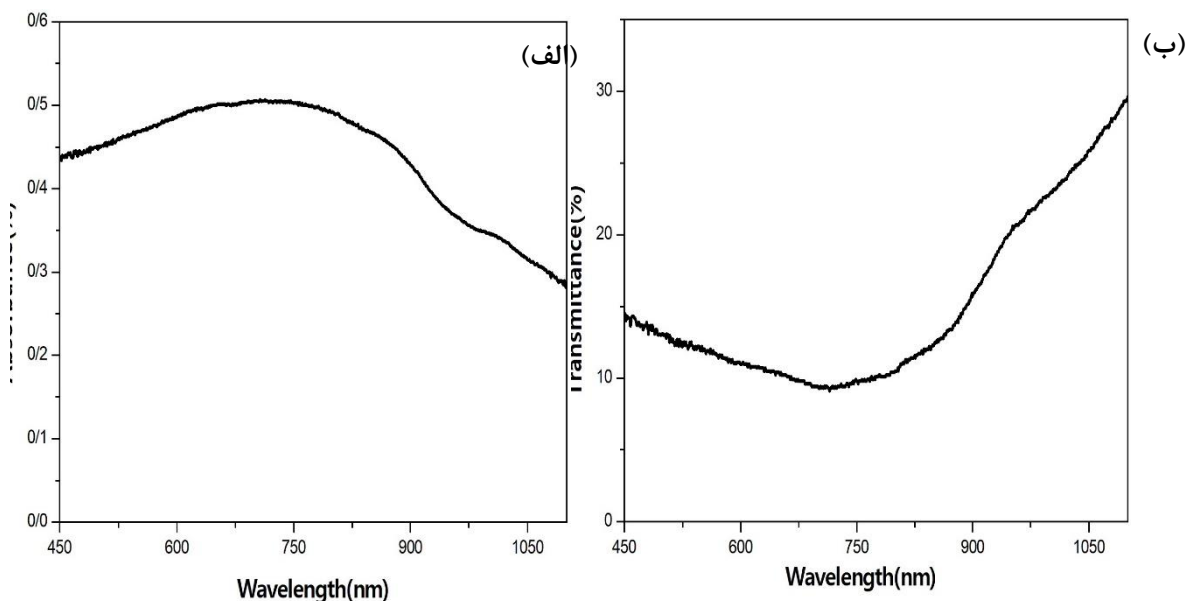


شکل ۳-۴: تصاویر FESEM نمونه S_1 در مقیاس های: سمت چپ 500 nm و سمت راست $2 \mu\text{m}$.

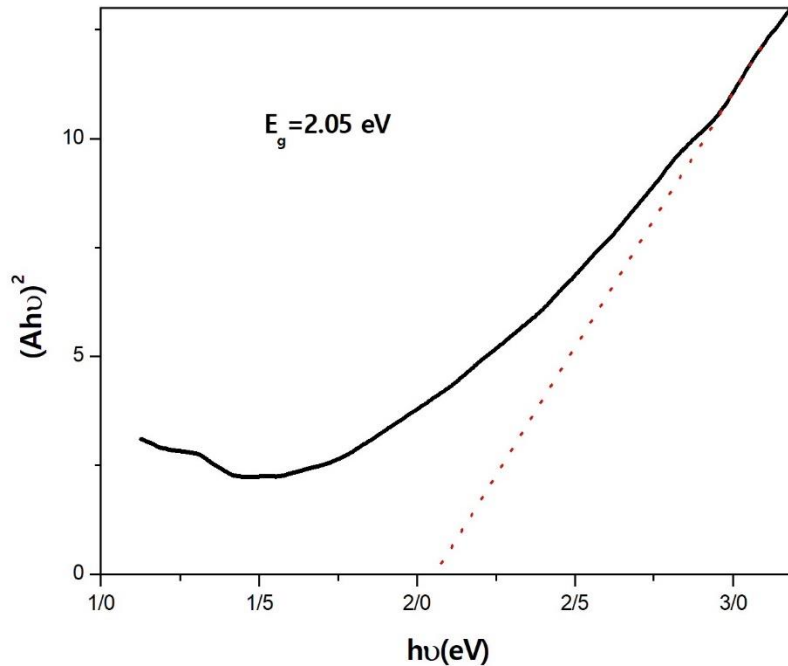
۴-۲-۳- خواص اپتیکی نمونه S₁

جهت بررسی خواص نوری نمونه ها از روش پخش نانو پودر در اتانول استفاده شد سپس طیف های جذب (A) و عبور (T) آن ها در بازه طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ نانومتر اندازه گیری شدند. نتایج این اندازه گیری ها در شکل های ۴-۴ (الف و ب) نشان داده شده است. کاهش میزان عبور و همچنین افزایش میزان جذب در نواحی لبه در طیف های عبور و جذب قابل مشاهده است. گاف نواری مستقیم (E_g) نمونه با استفاده از رابطه تاوک (۳-۲) بدست آمد برای محاسبه ضریب جذب α از داده های جذب (A) از رابطه (۴-۲) استفاده شد.

در شکل ۴-۵ نمودار $(Ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ رسم شده است. با برون یابی قسمت خطی منحنی و تقاطع آن با محور $h\nu$ گاف انرژی نمونه برابر با ۲/۰۵ eV بدست آمد که بیشتر از مقدار سولفید بیسموت حجمی می باشد. جذب نور باعث ایجاد یک الکترون در نوار رسانش و یک حفره در نوار ظرفیت می شود. در ذرات کوچک، آن ها محدود به چاه های پتانسیل با پهنای کم می شوند لذا اختلاف انرژی بین موقعیت نوار ظرفیت و الکترون آزاد منجر به کوانتیده شدن سطوح انرژی آن ها می شود. این پدیده وقتی اندازه ذرات قابل مقایسه با طول موج دوبروی حامل بار هستند اتفاق می افتد. افزایش در گاف نواری نانو ذرات سولفید بیسموت آماده شده ناشی از اثرات ذرات کوانتیده شده می باشد [۳].



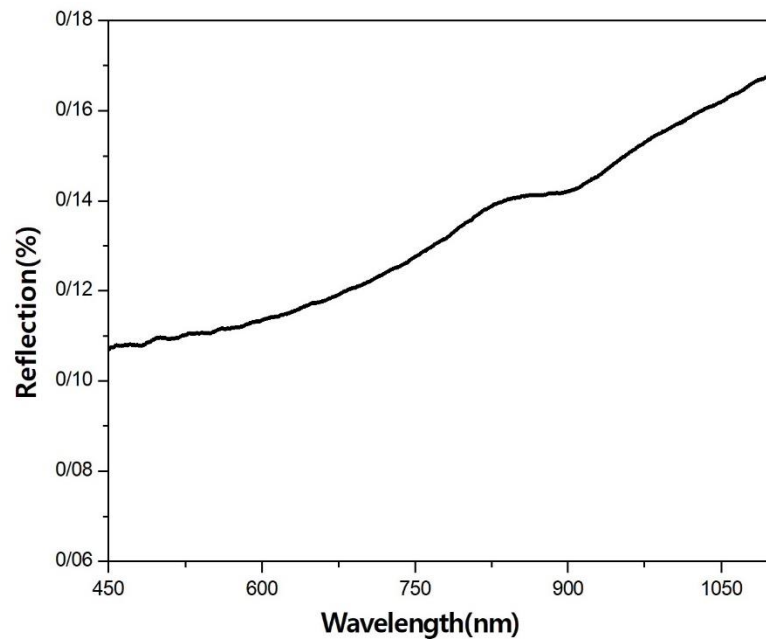
شکل ۴-۴: نمودار های طیف های الف (جذب ، ب) عبور نمونه سولفید بیسموت S_{10} .



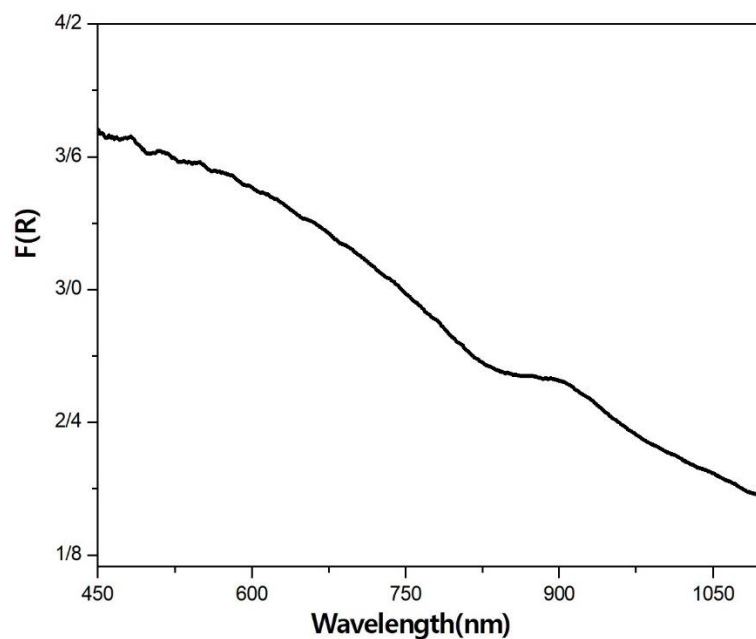
شکل ۴-۵: نمودار تغییرات $(Ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها برای محاسبه گاف نواری نمونه سولفید بیسموت S_{10} .

به منظور بررسی بیشتر خواص اپتیکی طیف بازتاب نمونه نیز ثبت گردید. بدین منظور پودر تهیه شده با چسب وینیل الکل (PVA) مخلوط و تحت فشار دستگاه پرس به قرص تبدیل شد. سپس طیف بازتاب از قرص در محدوده طول موج ۱۱۰۰-۳۰۰ nm ثبت شد. نمودار تغییرات طیف بازتاب (R) بر حسب طول موج در شکل

۴-۶ رسم شده است. بررسی طیف بازتاب نمونه نشان می دهد که با افزایش طول موج، مقدار بازتاب نیز افزایش می یابد. در طیف بازتاب نمونه قله ای در طول موج حدود ۸۵۰ nm نیز مشاهده می شود که احتمالاً به تراز های وابسته به نقص های بلوری واقع در گاف نواری نمونه S_{10} مربوط است. برای محاسبه گاف نواری نمونه با استفاده از طیف بازتاب از تابع کوبلا-مانک (رابطه ۲-۴) استفاده شد. تغییرات تابع کوبلا-مانک بر حسب طول موج نمونه S_{10} در شکل ۴-۷ نشان داده شده است.



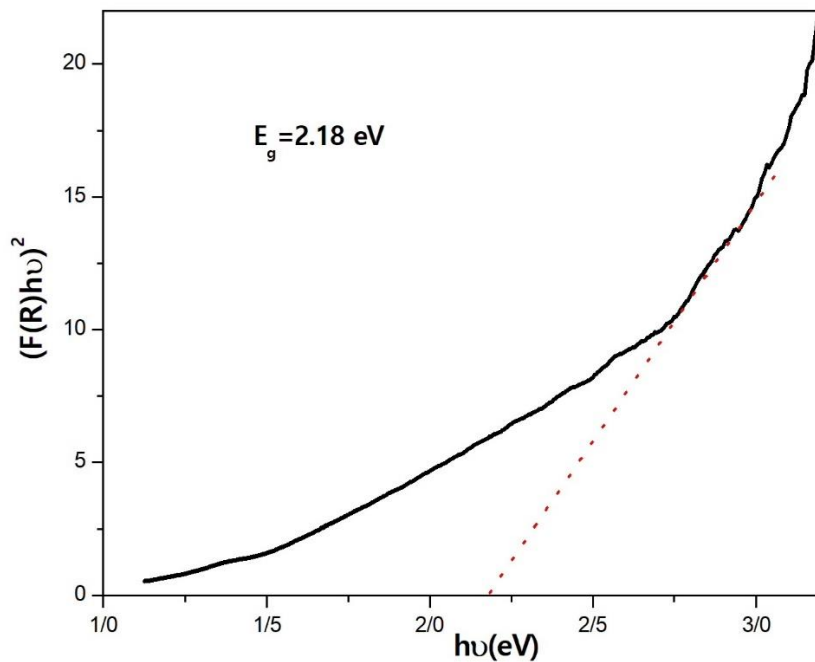
شکل ۴-۶: منحنی تغییرات بازتاب بر حسب طول موج برای نمونه سولفید بیسموت S_1 .



شکل ۴-۷: منحنی تغییرات تابع کوبلا-مانک بر حسب طول موج برای نمونه سولفید بیسموت S_1 .

برای تعیین گاف نواری نمونه S_1 نمودار $(F(R)h\nu)^2 - h\nu$ رسم شد که در شکل ۴-۸ نشان داده شده

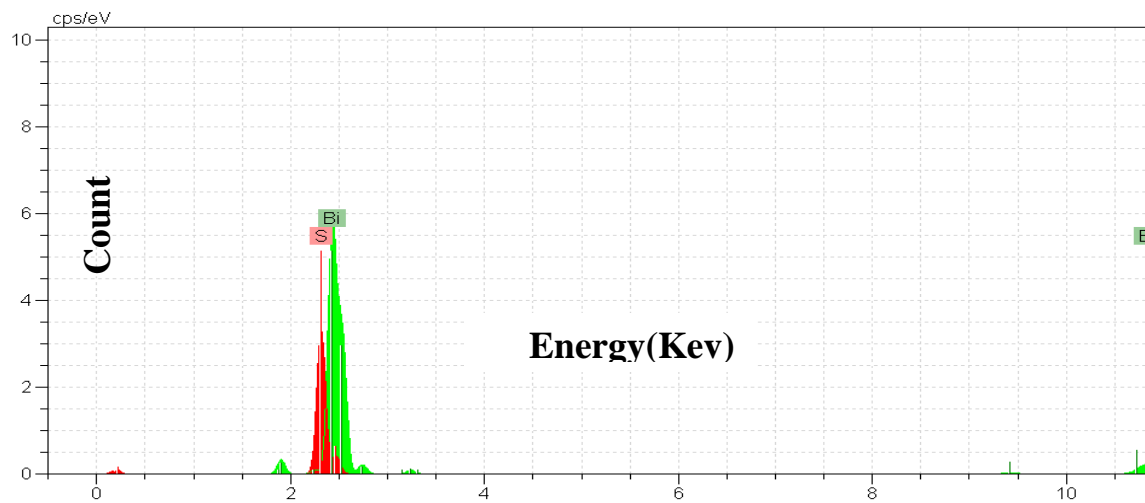
است. گاف انرژی نمونه از برون یابی قسمت خطی با محور انرژی برابر با $2/18 \text{ eV}$ بدست آمد.



شکل ۴-۸: نمودار $(F(R)hv)^2$ بر حسب انرژی hv برای نمونه سولفید بیسموت S_1 .

۴-۲-۴- آنالیز پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) نمونه S_1

به منظور مشخص نمودن ترکیب عنصری، نمونه پودری سولفید بیسموت S_1 مورد آنالیز EDX قرار گرفت. نتایج این آنالیز در شکل (۴-۹) و درصد اتمی عناصر موجود در جدول (۴-۳) گزارش شده است. نتایج این آنالیز نشان می دهد که عناصر اصلی نمونه S_1 بیسموت (Bi) و گوگرد (S) بوده و نمونه بدون ناخالصی می باشد. هم چنین نسبت اتمی Bi/S برابر $1/48$ است که با نسبت عنصر سنجی Bi_2S_3 سازگار می باشد [۴۵].



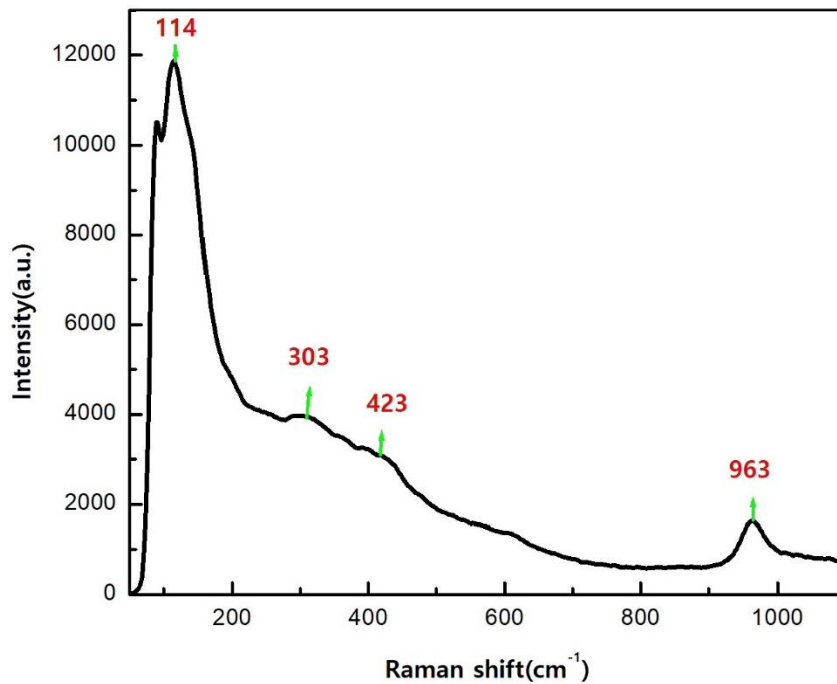
شکل ۴-۹: طیف EDX برای نمونه سولفید بیسموت S_1 .

جدول ۴-۳: درصد اتمی عناصر موجود در نمونه سولفید بیسموت S_1 .

عنصر	بیسموت (Bi)	سولفید (S)
درصد اتمی	۴۰/۹۱	۵۹/۰۹

۴-۲-۵- طیف رامان نمونه S_1

همان طور که قبلاً اشاره شد طیف سنجی رامان مطالعه نوعی از برهمکنش بین نور و ماده است که در آن نور دچار پراکندگی غیرالاستیک می‌شود. چون طیف رامان هر مولکول، منحصر به فرد است از این رو می‌توان از آن مانند "اثر انگشت" در تشخیص ترکیبات مولکولی یک نمونه استفاده کرد. در شکل ۴-۱۰ طیف رامان نمونه Bi_2S_3 نشان داده شده است. قله های رامان ثبت شده برای Bi_2S_3 در موقعیت های 114 cm^{-1} ، 303 cm^{-1} ، 423 cm^{-1} و 963 cm^{-1} قرار دارند که در تطابق با گزارش دیگران می باشد و مربوط به حالت فونون های سطحی می باشد [۴۶،۴۷].



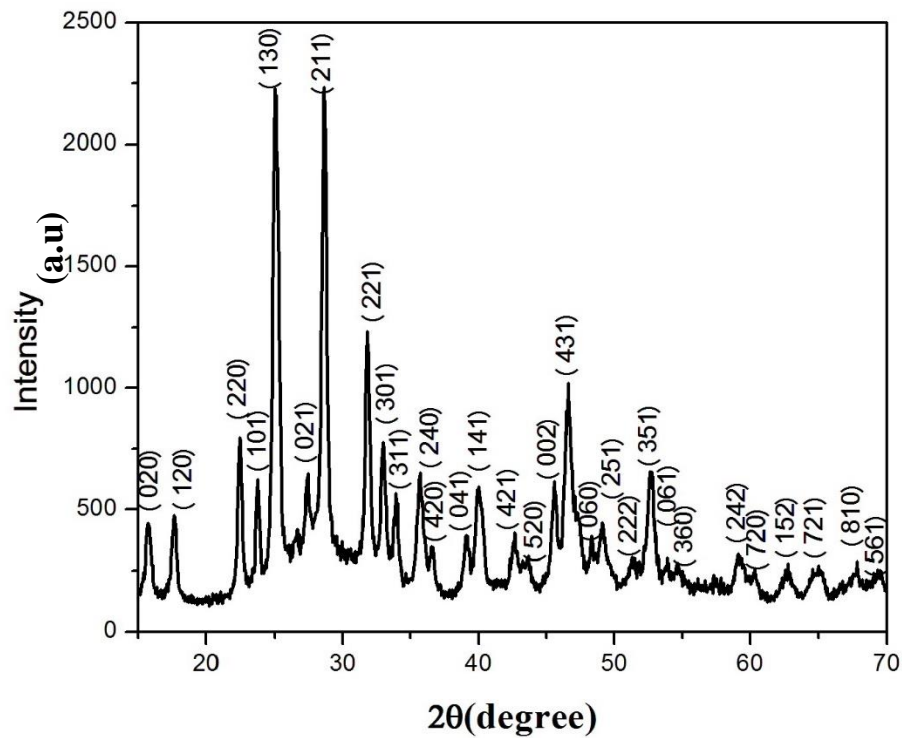
شکل ۴-۱۰: طیف رامان نمونه سولفید بیسموت S_{۱۰}.

۳-۴- بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه S_{۱۲}

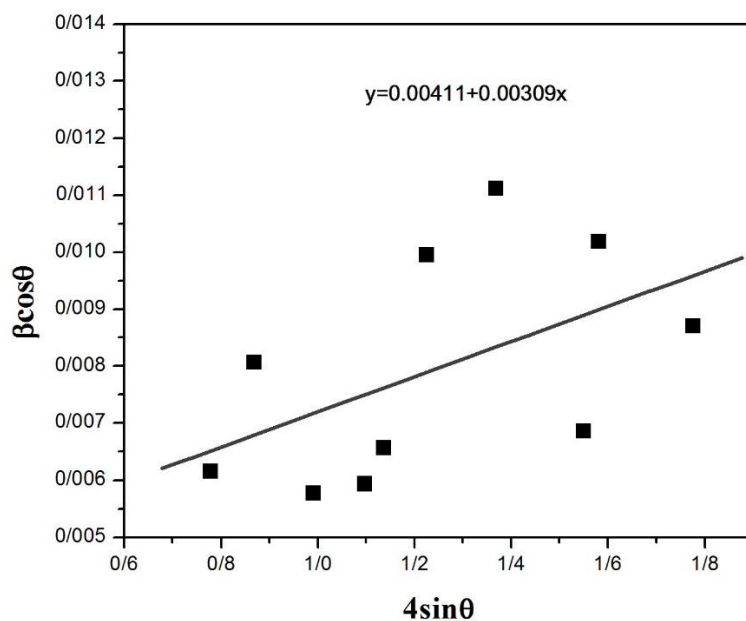
۳-۴-۱- الگوی XRD نمونه S_{۱۲}

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه S_{۱۲} به منظور بررسی و تعیین فاز و خواص ساختاری آنها اندازه گیری شد که نتیجه آن در شکل ۴-۱۱ نشان داده شده است. الگوی پراش نشان می دهد که نمونه تک فاز بوده و هیچ قله ناخالصی در الگوی XRD آن حضور ندارند. در این الگو قله های پراش از صفحات (۰۲۰)، (۱۲۰)، (۲۲۰)، (۱۰۱)، (۱۳۰)، (۰۲۱)، (۲۱۱)، (۲۲۱)، (۳۰۱)، (۳۱۱)، (۲۴۰)، (۴۲۰)، (۰۴۱)، (۱۴۱)، (۴۲۱)، (۵۲۰)، (۰۰۲)، (۴۳۱)، (۰۶۰)، (۲۵۱)، (۲۲۲)، (۳۵۱)، (۰۶۱)، (۳۶۰)، (۲۴۲)، (۷۲۰)، (۱۵۲)، (۷۲۱)، (۸۱۰) و (۵۶۱) به ترتیب متناظر با موقعیت های زاویه ای (۲θ): ۱۷/۵۸°، ۲۲/۳۹°، ۲۳/۷۲°، ۲۴/۹۲°، ۲۷/۳۹°، ۲۸/۶۰°، ۳۱/۷۹°، ۳۲/۹۴°، ۳۳/۹۱°، ۳۵/۵۸°، ۳۵/۹۰°، ۳۹/۰۴°، ۳۹/۸۹°، ۴۲/۶۵°، ۴۳/۵۸°، ۴۵/۵۴°، ۴۶/۴۵°، ۴۸/۲۶°، ۴۹/۱۲°، ۵۱/۲۸°، ۵۲/۶۱°، ۵۳/۷۸°، ۵۴/۵۸°، ۵۹/۰۹°، ۶۰/۳۳°، ۶۲/۶۸°، ۶۵/۱۵°، ۶۷/۶۹° و ۶۹/۳۸° تشکیل ساختار راست گوشه Bi_۲S_۳ بر اساس فایل استاندارد

JCPDS ۱۷-۰۳۲۰ را تایید کردند [۴۳]. اطلاعات استخراج شده از داده های الگوی پراش اشعه ایکس برای چند قله با شدت بیشتر در جدول ۴-۴ گزارش شده است. با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (۲-۸) اندازه متوسط بلورک ها، کرنش در شبکه بلوری و چگالی در رفتگی ها محاسبه شدند که از رسم نمودار $\beta \cos\theta - \epsilon \sin\theta$ استفاده شد (شکل ۴-۱۲).



شکل ۴-۱۱: الگوی XRD نمونه S_{۱۲}.



شکل ۴-۱۲: نمودار $\beta\cos\theta$ بر حسب $4\sin\theta$ برای نمونه S_{12} .

ثابت های شبکه بلوری نیز با استفاده از رابطه (۲-۶) محاسبه شدند. نتایج بدست آمده از تحلیل داده های XRD در جدول ۴-۵ گزارش شده است. نتایج بدست آمده در توافق با گزارش های ارائه شده توسط گروه تحقیقاتی دیگر است [۴۴].

جدول ۴-۴: داده های استخراج شده از الگوی XRD نانو ذرات سولفید بیسموت S_{12} .

اندیس میلر های پراش	(۲۲۰)	(۱۳۰)	(۲۱۱)	(۲۲۱)	(۳۰۱)	(۲۴۰)	(۱۴۱)	(۰۰۲)	(۴۳۱)	(۳۵۱)
θ°	۱۱/۲۲	۱۲/۵۴	۱۴/۳۴	۱۵/۹۲	۱۶/۵	۱۷/۸۴	۲۰/۰۲	۲۲/۸	۲۳/۳	۲۶/۳۶
$\beta(\text{rad})$	۰/۰۰۶۲۸	۰/۰۰۸۹۱	۰/۰۰۵۹۶	۰/۰۰۶۱۷	۰/۰۰۶۸۵	۰/۰۱۰۴۶	۰/۰۱۱۸۴	۰/۰۰۷۴۴	۰/۰۱۱۰۹	۰/۰۰۹۷۱
$\cos\theta$	۰/۹۸	۰/۹۷	۰/۹۶	۰/۹۶	۰/۹۵	۰/۹۵	۰/۹۳	۰/۹۲	۰/۹۱	۰/۸۹
$\sin\theta$	۰/۱۹	۰/۲۱	۰/۲۴	۰/۲۷	۰/۲۸	۰/۳۰	۰/۳۴	۰/۳۸	۰/۳۹	۰/۴۴
$\beta\cos\theta$	۰/۰۰۶۱۵	۰/۰۰۸۰۶	۰/۰۰۵۷۷	۰/۰۰۵۹۳	۰/۰۰۶۵۶	۰/۰۰۹۹۵	۰/۰۱۱۱۲	۰/۰۰۶۸۵	۰/۰۱۰۱۸	۰/۰۰۸۷۰

همچنین از رابطه شرر(۲-۷) نیز اندازه متوسط بلورک ها با استفاده از اطلاعات مربوط به قله های (۱۳۰)، (۲۱۱) و (۲۲۱) در الگوی XRD نمونه ، محاسبه شد که نتایج آن نیز در جدول ۴-۵ ذکر شده است. تفاوت قابل توجه اندازه متوسط بلورک بدست آمده با استفاده از رابطه شرر و رابطه ویلیامسون- هال را می توان به نقش میکرو کرنش های شبکه بلوری در اندازه بلورک ها نسبت داد.

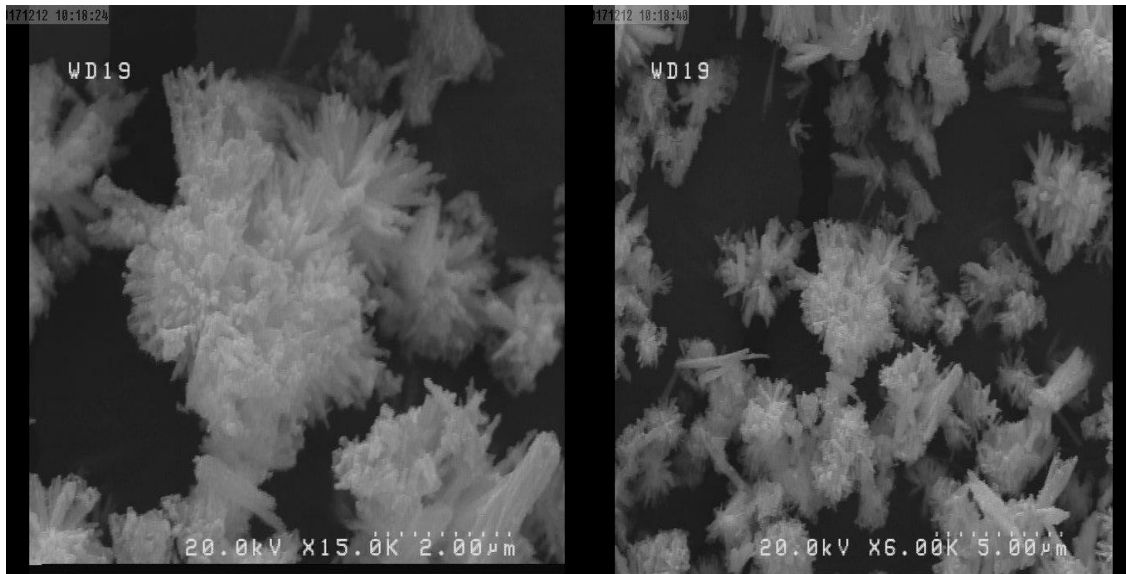
جدول ۵۴:- پارامترهای ساختاری بدست آمده از نتایج XRD برای نمونه S_{۱۲}.

اندازه متوسط بلورک (ویلیامسون هال) (nm)	۳۳/۷۳
کرنش (ویلیامسون-هال)	$۵/۲۲ \times ۱۰^{-۴}$
چگالی در رفتگی (ویلیامسون-هال) (nm ^{-۲})	$۸/۸۷ \times ۱۰^{-۴}$
اندازه متوسط بلورک شرر از قله (۱۳۰)، (۲۱۱) و (۲۲۱) (nm)	۱۹/۰۸
چگالی در رفتگی (شرر) (nm ^{-۲})	۰/۰۰۲۷۴
ثابت شبکه (a) (nm)	۱۱/۱۲۳
ثابت شبکه (b) (nm)	۱۱/۳۰۴
ثابت شبکه (c) (nm)	۳/۹۸۹

۴-۳-۲- مورفولوژی نمونه S_{۱۲}

برای بررسی بیشتر ساختار نمونه S_{۱۲} تصاویر FESEM از سطح آن ثبت شد. دو تصویر FESEM نمونه S_{۱۲} در دو مقیاس ۲μm و ۵μm در شکل ۴-۱۳ نشان داده شده است. بررسی این تصاویر نیز تشکیل

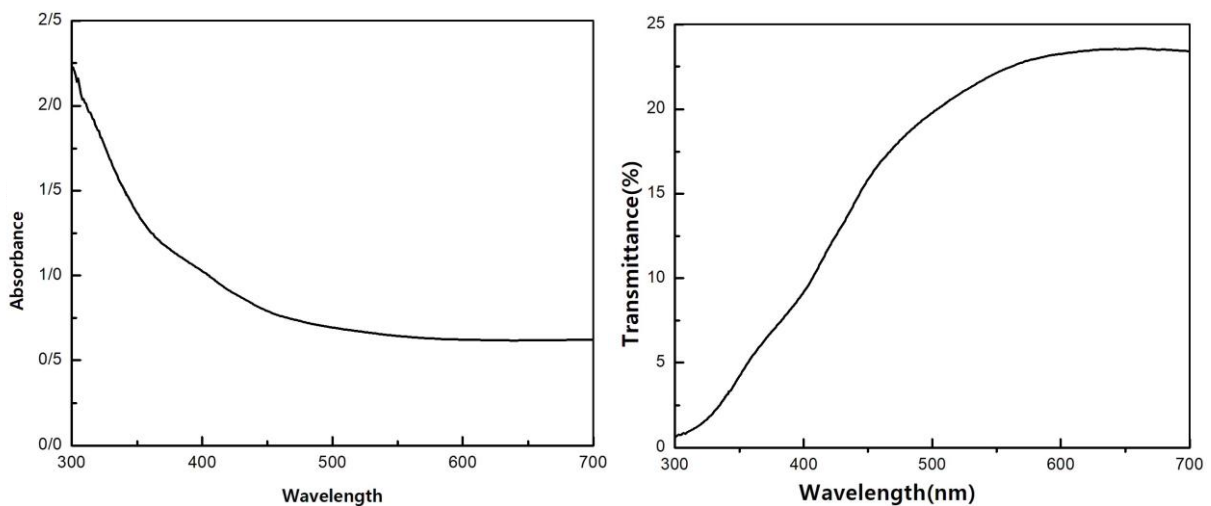
خوشه های سولفید بیسموت شامل نانو میله هایی به قطر متوسط ۶۰ nm را نشان می دهد.



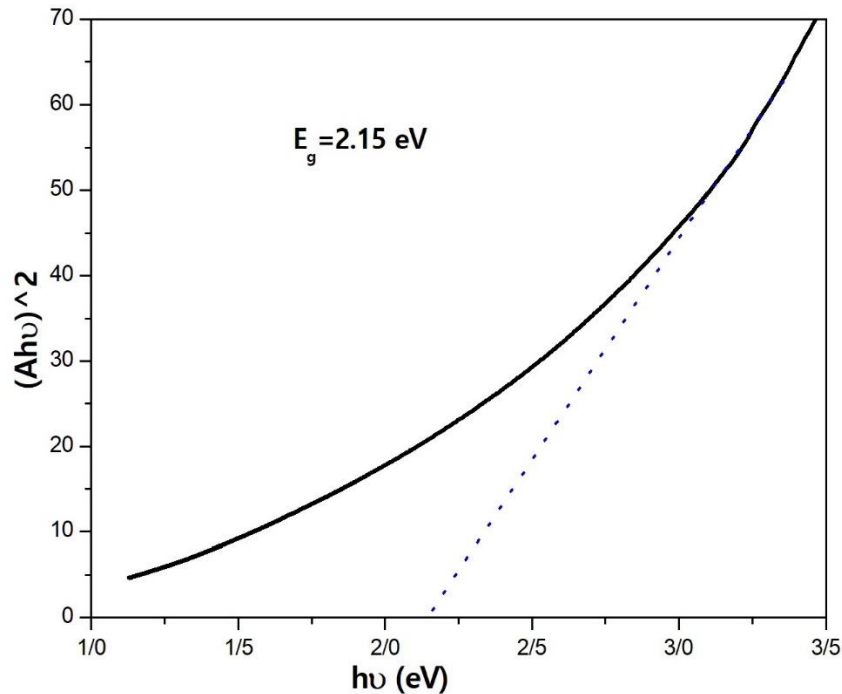
شکل ۴-۱۳: تصاویر FESEM نمونه S_{12} در مقیاس های سمت راست: ۵ μm و سمت چپ ۲ μm .

۴-۳-۳- خواص اپتیکی نمونه S_{12}

در شکل ۴-۱۴ (الف و ب) طیف های جذب و عبور نمونه S_{12} نشان داده شده است که سپس از پخش ذرات نمونه S_{12} در اتانول اندازه گیری شدند. بررسی طیف ها نشان می دهد با افزایش طول موج فوتون های ورودی، میزان جذب کاهش و میزان عبور افزایش می یابد. بیشترین میزان جذب و کمترین میزان عبور در نزدیکی لبه جذب اتفاق افتاده است. بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) نمونه S_{12} با استفاده از رابطه (۲-۳) و رسم نمودار $(Ah\nu)-h\nu$ برابر با ۲/۱۵ eV بدست آمد (شکل ۴-۱۵).

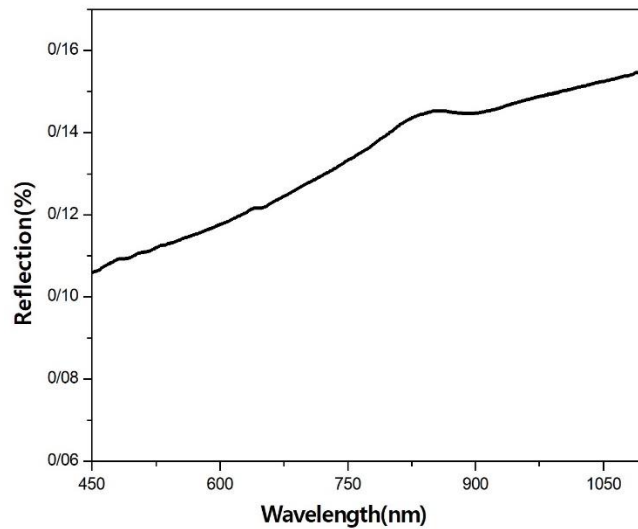


شکل ۴-۱۴: طیف های: الف) جذب ، ب) عبور نمونه سولفید بیسموت S_{12} .



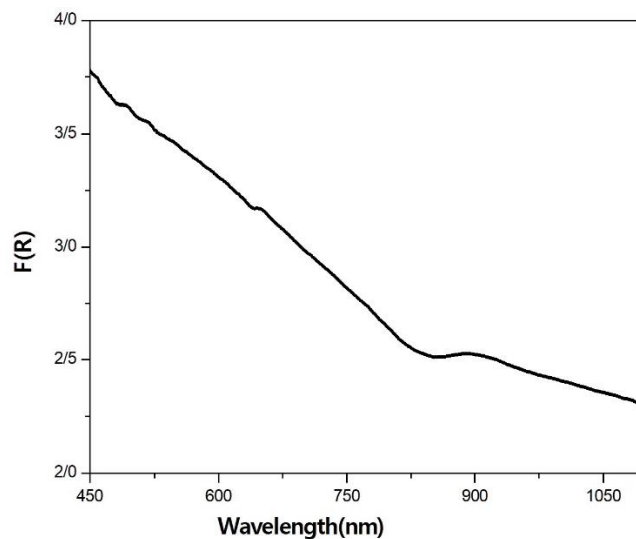
شکل ۴-۱۵: نمودار تغییرات $(Ah\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها برای محاسبه گاف نواری نمونه S_{12} .

نمودار تغییرات طیف بازتاب (R) نمونه S_{12} بر حسب طول موج در شکل ۴-۱۶ رسم شده است. لازم به ذکر است همانطور که قبلا برای نمونه S_1 بیان شد برای اندازه گیری طیف بازتاب نمونه S_{12} به شکل قرص در آمد. بررسی طیف بازتاب نمونه S_{12} نشان می دهد که با افزایش طول موج، مقدار بازتاب نیز افزایش می یابد. در طیف بازتاب این نمونه نیز مانند نمونه S_1 قله ای در طول موج حدود 850 nm نیز مشاهده می شود.



شکل ۴-۱۶: منحنی تغییرات بازتاب بر حسب طول موج برای نمونه سولفید بیسموت S_{12} .

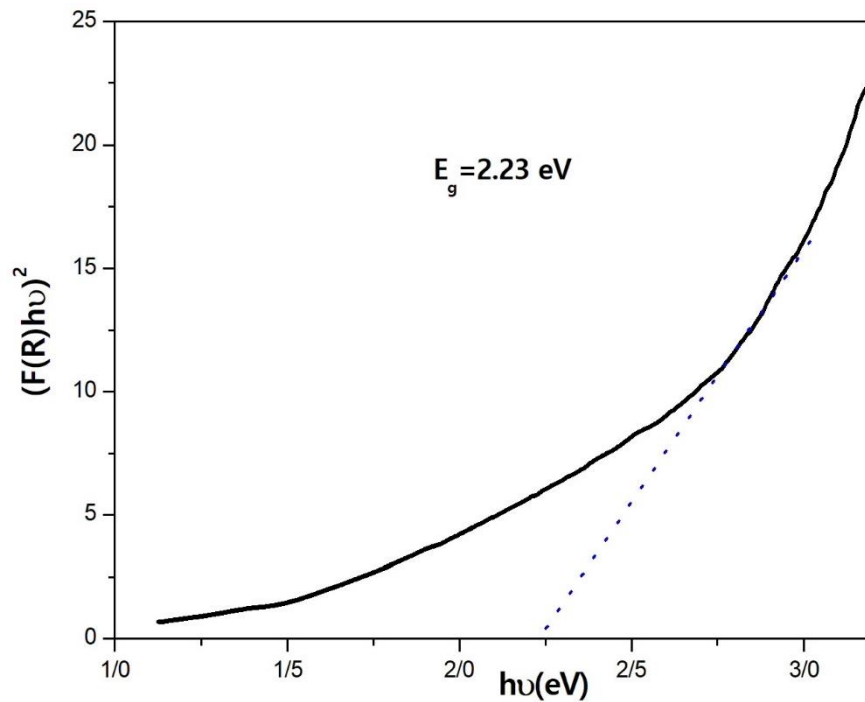
برای بررسی رفتار جذبی در نمونه S_{12} از تابع کوپلا-مانک (رابطه ۲-۴) استفاده شد. تغییرات تابع کوپلا-مانک بر حسب طول موج نمونه S_{12} در شکل ۴-۱۷ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۷: منحنی تغییرات تابع کوپلا-مانک بر حسب طول موج برای نمونه سولفید بیسموت S_{12} .

با توجه به اندازه گیری طیف بازتاب نمونه S_{12} گاف نواری نمونه از تابع کوپلا-مانک (رابطه ۲-۴) نیز محاسبه شد. نمودار $(F(R)h\nu)^2 - h\nu$ برای نمونه S_{12} رسم شد که در شکل ۴-۱۸ نشان داده شده است. با استفاده از این نمودار گاف انرژی نمونه S_{12} برابر با 2.23 eV بدست آمد که با مقدار بدست آمده

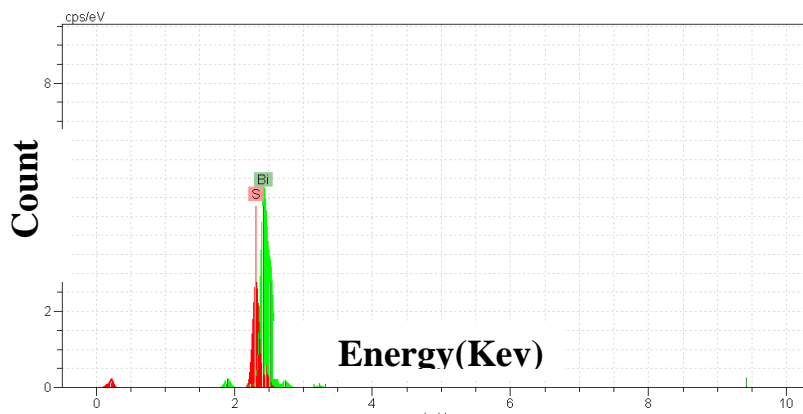
قبلی با استفاده از طیف جذب نمونه S_{12} در توافق است.



شکل ۴-۱۸: نمودار $(F(R)h\nu)^2$ بر حسب انرژی $h\nu$ برای نمونه سولفید بیسموت S_{12} .

۴-۳-۴ - آنالیز پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) S_{12}

به منظور مشخص نمودن ترکیب عنصری نمونه S_{12} آنالیز EDX انجام شد. نتایج این آنالیز در شکل (۴-۱۹) و درصد اتمی عناصر موجود در جدول (۴-۶) گزارش شده است. نتایج این آنالیز نشان داد که عناصر اصلی ترکیب Bi_2S_3 یعنی Bi و S به نسبت عنصر سنجی ۱:۱/۲۷ در طیف حضور دارند که تقریباً با نسبت ترکیب Bi_2S_3 در توافق است. بر اساس آنالیز EDX عناصر ناخالصی در نمونه S_{12} وجود ندارند.



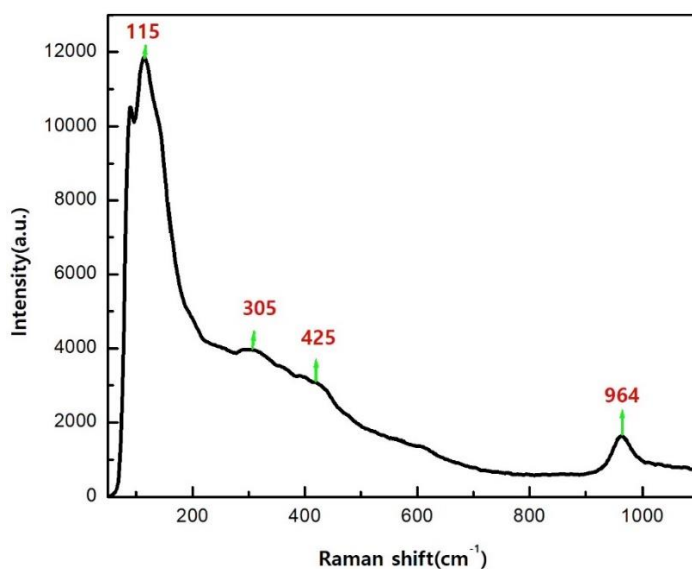
شکل ۴-۱۹: آنالیز EDX برای نمونه S_{12} .

جدول ۴-۶: درصد اتمی عناصر موجود در نمونه S_{12} .

عنصر	بیسموت (Bi)	سولفید (S)
درصد اتمی	۴۴/۰۹	۵۵/۹۱

۴-۳-۵ - طیف رامان S_{12}

در شکل ۴-۲۰ طیف رامان نمونه S_{12} نشان داده شده است. قله های رامان ثبت شده برای Bi_2S_3 در موقعیت های 115 cm^{-1} ، 305 cm^{-1} ، 425 cm^{-1} و 964 cm^{-1} قرار دارند که تقریباً در تطابق با گزارش دیگران برای نمونه سولفید بیسموت می باشد [۴۶،۴۷].

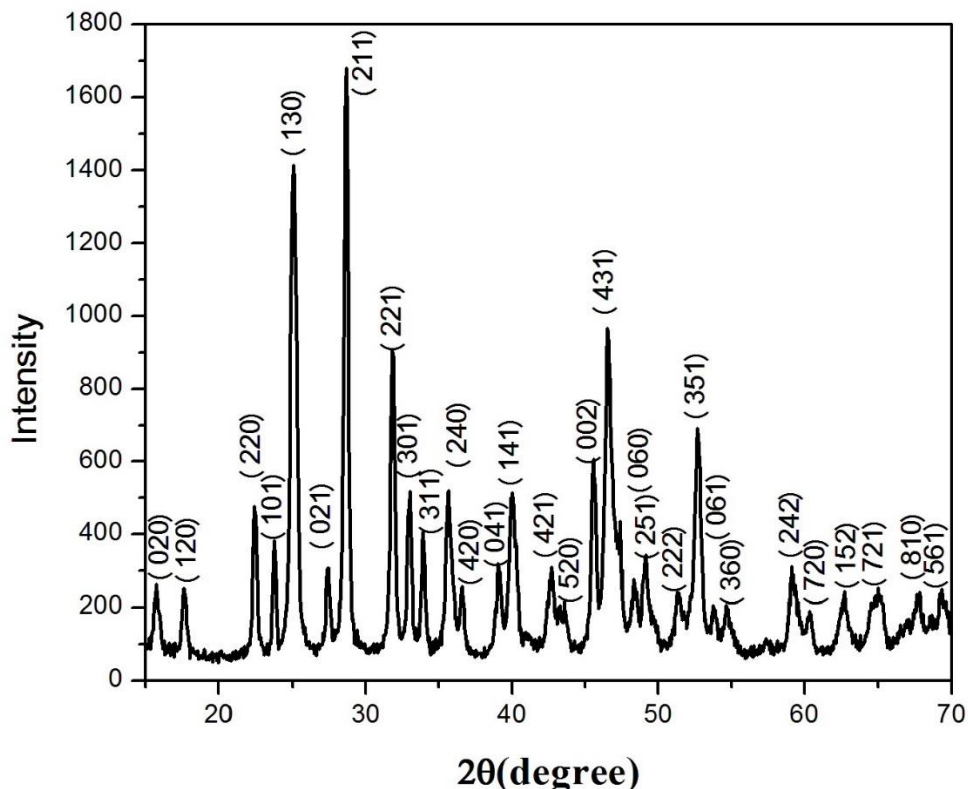


شکل ۴-۲۰: طیف رامان نمونه سولفید بیسموت S_{12} .

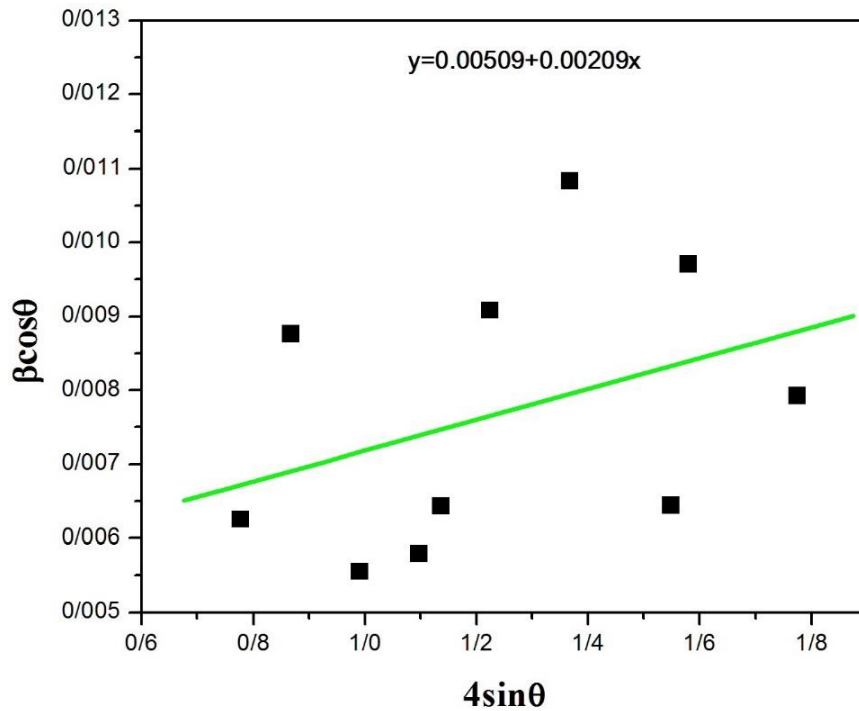
۴-۴- بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه S_{15}

۴-۴-۱- الگوی XRD نمونه S_{15}

برای بررسی خواص ساختاری نمونه S_{15} الگوی پراش اشعه ایکس XRD آن اندازه گیری شد که نتیجه آن در شکل ۴-۲۱ نشان داده شده است. مانند نمونه های دیگر S_{10} و S_{12} در این الگو قله های پراش ظاهر شده در همان موقعیت های زاویه ای (2θ) گزارش شده برای نمونه های قبلی (بدون جابجایی) تشکیل ساختار راست گوشه Bi_2S_3 را تایید کردند (شماره کارت استاندارد ۰۳۲۰-۱۷: JCPDS) [۴۳]. در این نمونه نیز هیچ قله ای مبنی بر حضور فاز ناخالصی در الگوی XRD مشاهده نگردید. بعضی اطلاعات مورد استفاده برای محاسبه پارامترهای ساختاری نمونه S_{15} در جدول ۴-۷ گزارش شده است. برای این نمونه نیز با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (۲-۸) اندازه متوسط بلورک ها، کرنش در شبکه بلوری محاسبه شدند. نمودار $4\sin^2\theta - \beta\cos\theta$ استفاده شده برای این کار در شکل ۴-۲۲ نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۱: الگوی XRD نمونه سولفید بیسموت S_{15} .



شکل ۴-۲۲: نمودار $B\cos\theta$ بر حسب $4\sin\theta$ برای نمونه سولفید بیسموت S_{15} .

پارامترهای ساختاری و ثابت‌های شبکه بلوری نمونه S_{15} نیز با استفاده از روابط (۲-۶) و (۲-۸) محاسبه شدند که نتایج بدست آمده در جدول ۴-۸ گزارش شده است. این نتایج نیز در توافق با گزارش دیگران است [۴۴].

جدول ۴-۷: داده‌های استخراج شده از الگوی XRD نمونه سولفید بیسموت S_{15} .

اندیس میلر های پراش	(۲۲۰)	(۱۳۰)	(۲۱۱)	(۲۲۱)	(۳۰۱)	(۲۴۰)	(۱۴۱)	(۰۰۲)	(۴۳۱)	(۳۵۱)
θ°	۱۱/۲۰	۱۲/۵۲	۱۴/۳۴	۱۵/۹۲	۱۶/۵	۱۷/۸۲	۲۰/۰	۲۲/۷۸	۲۳/۲۸	۲۶/۳۴
$\beta(\text{rad})$	۰/۰۰۶۳۸	۰/۰۰۸۹۸	۰/۰۰۵۷۳	۰/۰۰۶۰۳	۰/۰۰۶۷۱	۰/۰۰۹۵۴	۰/۰۱۱۵۳	۰/۰۰۶۹۹	۰/۰۱۰۵۷	۰/۰۰۸۸۴
$\cos\theta$	۰/۹۸	۰/۹۷	۰/۹۶	۰/۹۶	۰/۹۵	۰/۹۵	۰/۹۳	۰/۹۲	۰/۹۱	۰/۸۹
$\sin\theta$	۰/۱۹	۰/۲۱	۰/۲۴	۰/۲۷	۰/۲۸	۰/۳۰	۰/۳۴	۰/۳۸	۰/۳۹	۰/۴۴

$\beta \cos\theta$	۰/۰۰۶۲۵	۰/۰۰۸۷۶	۰/۰۰۵۵۵	۰/۰۰۵۷۹	۰/۰۰۶۴۳	۰/۰۰۹۰۸	۰/۰۱۰۸۳	۰/۰۰۶۴۴	۰/۰۰۹۷۰	۰/۰۰۷۹۲
--------------------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

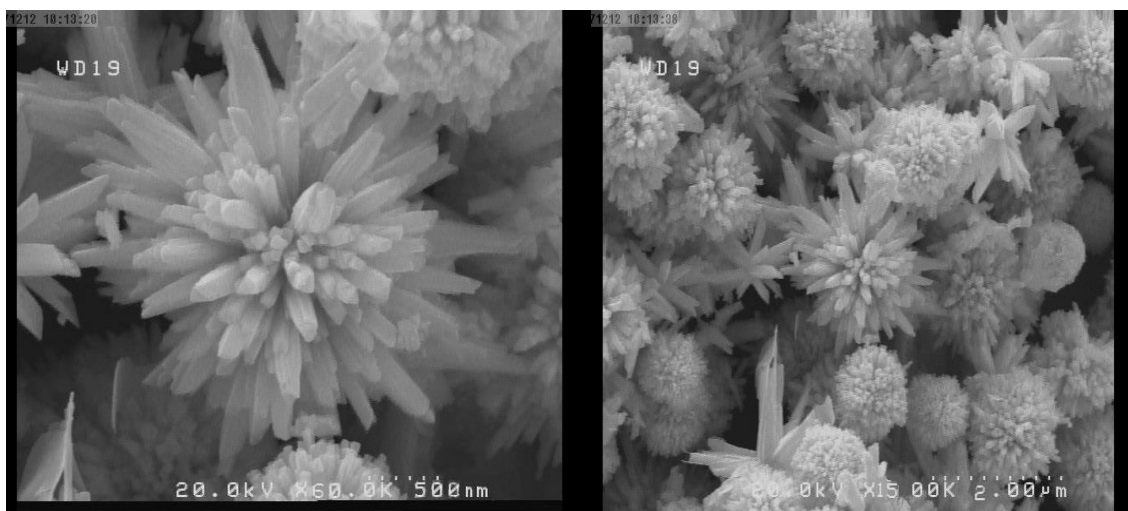
همچنین از رابطه شرر (۲-۷) اندازه متوسط بلورک ها با استفاده از موقعیت قله های (۱۳۰)، (۲۱۱) و (۲۲۱) در الگوی XRD نمونه ، محاسبه شد که نتایج آن در جدول ۴-۸ ذکر شده است. تفاوت اندازه متوسط بلورک بدست آمده با استفاده از روابط شرر و ویلیامسون-هال نشانگر نقش میکرو کرنش های شبکه بلوری در اندازه بلورک هاست.

جدول ۸۴- پارامترهای ساختاری بدست آمده از XRD برای نمونه سولفید بیسموت S_{۱۵}.

اندازه متوسط بلورک (ویلیامسون-هال) (nm)	۲۷/۲۴
کرنش (ویلیامسون-هال)	$۷/۷۲ \times ۱۰^{-۴}$
چگالی در رفتگی (ویلیامسون-هال) (nm ^{-۲})	$۱/۳۴ \times ۱۰^{-۲}$
اندازه متوسط بلورک شرر از قله (۱۳۰)، (۲۱۱) و (۲۲۱) (nm)	۲۰/۰۳
چگالی در رفتگی (شرر) (nm ^{-۲})	$۲/۴۲ \times ۱۰^{-۲}$
ثابت شبکه (a) (nm)	۱۱/۱۶۴
ثابت شبکه (b) (nm)	۱۱/۲۹۱
ثابت شبکه (c) (nm)	۳/۹۷۱

۴-۴-۲- مورفولوژی نمونه S_{15}

برای بررسی بیشتر ساختار نمونه S_{15} تصاویر FESEM از سطح آن ثبت شد که نتایج آن در دو مقیاس مختلف 500 nm و $2\text{ }\mu\text{m}$ در شکل ۴-۲۳ نشان داده شده است. بررسی تصاویر FESEM نمونه ها در مقیاس های مختلف به وضوح تشکیل خوشه های گل مانند شامل نانو میله های بلور سولفید بیسموت را نشان می دهد. قطر متوسط هر نانو میله حدود 80 nm می باشد.

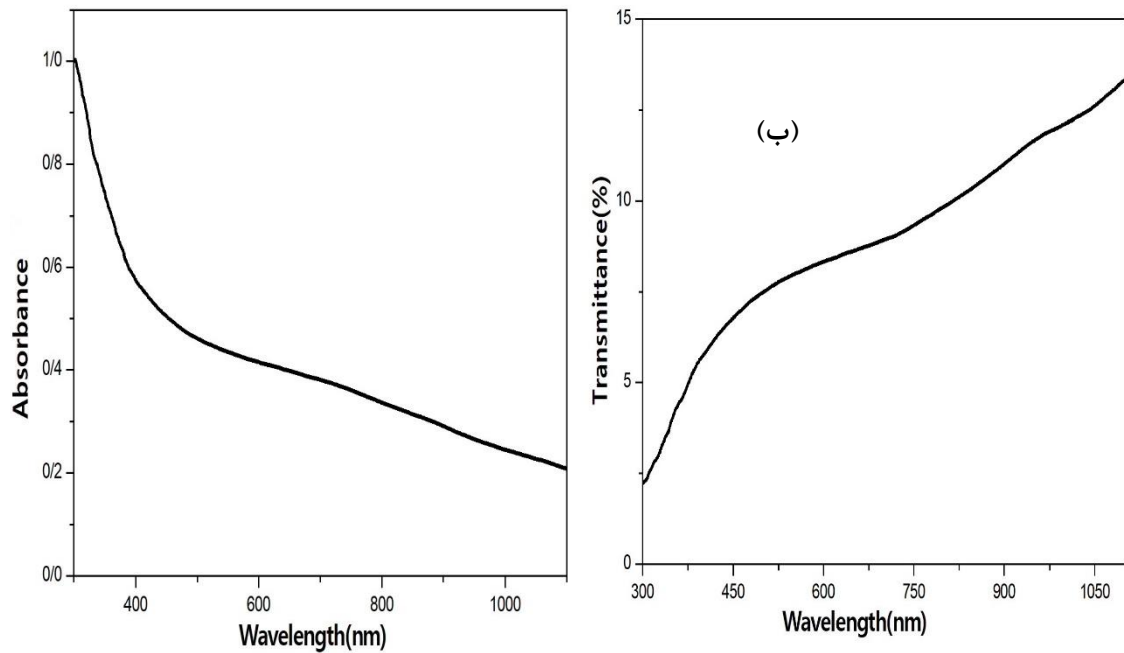


شکل ۴-۲۳: تصاویر FESEM نمونه سولفید بیسموت S_{15} در مقیاس های سمت راست: $5\text{ }\mu\text{m}$ و سمت چپ $2\text{ }\mu\text{m}$.

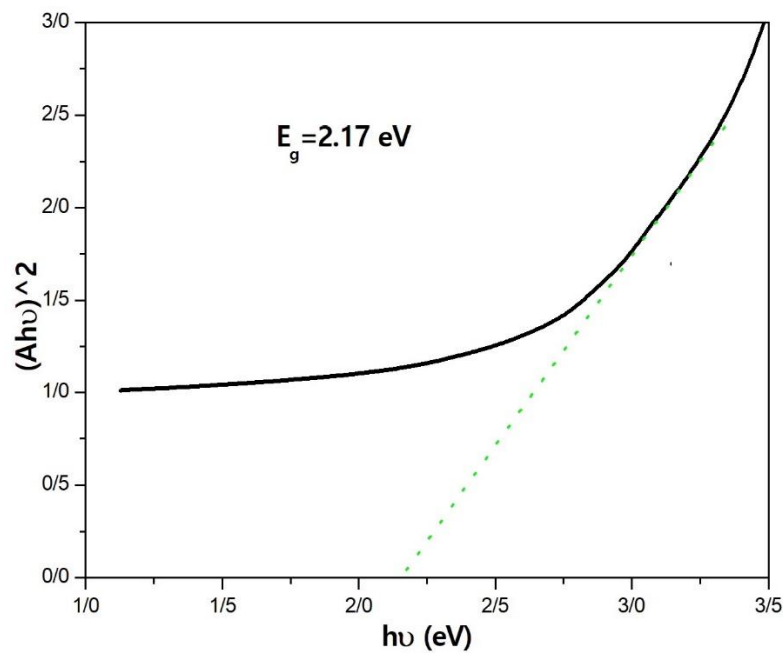
۴-۴-۳- خواص اپتیکی نمونه S_{15}

در شکل ۴-۲۴ (الف و ب) طیف های جذب و عبور نمونه S_{15} نشان داده شده است. بررسی طیف های عبور و جذب نمونه S_{15} نشان می دهد با افزایش طول موج فوتون فرودی، میزان جذب کاهش و میزان عبور افزایش می یابد. تغییرات منحنی عبور و جذب در محدوده لبه جذب نمونه شدید تر از سایر نواحی طول موجی است.

بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) نمونه با استفاده از رابطه (۲-۳) برابر با 2.17 eV بدست آمد. نمودار نحوه محاسبه گاف انرژی مشابه قبل در شکل ۴-۲۵ نشان داده شده است که بیشتر از مقدار نانو ذرات Bi_2S_3 می باشد [۵].

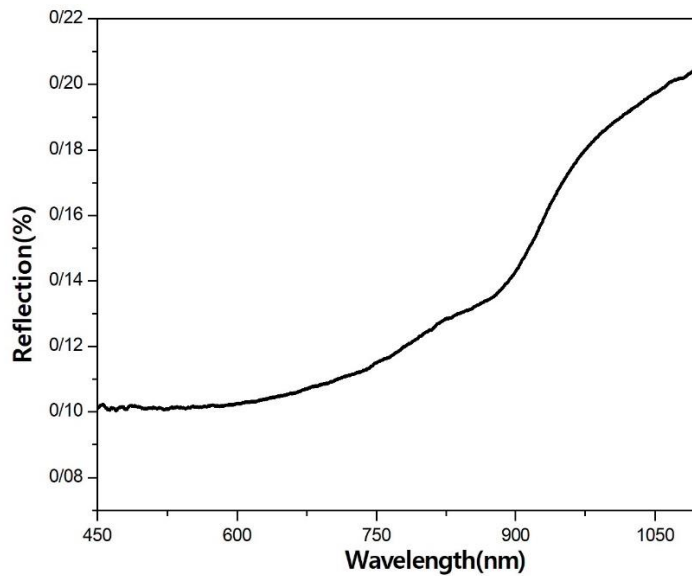


شکل ۴-۲۴: نمودارهای طیف‌های (الف) جذب ، (ب) عبور نمونه سولفید بیسموت S_{15} .

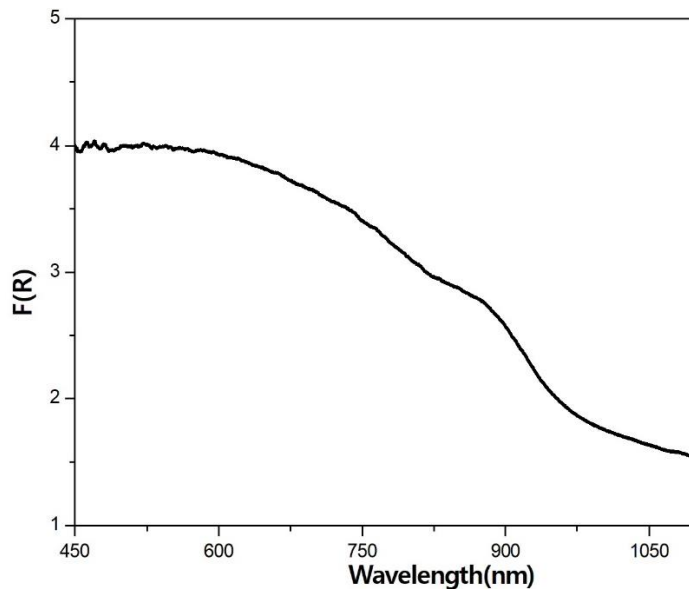


شکل ۴-۲۵: نمودار تغییرات $(Ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون‌ها برای محاسبه گاف نواری نمونه سولفید بیسموت S_{15} . با استفاده از طیف بازتاب ثبت شده از نمونه S_{15} که به شکل قرص در آمد نیز گاف نواری این نمونه محاسبه شد. نمودار تغییرات طیف بازتاب (R) بر حسب طول موج فوتون ورودی برای نمونه S_{15} در شکل ۴-۲۶ نشان داده شده است. بررسی طیف بازتاب نمونه نشان می‌دهد که با افزایش طول موج، مقدار بازتاب نیز افزایش می‌یابد. در طیف بازتاب نمونه قله‌های ضعیفی در طول موج‌های ۴۵۰ nm

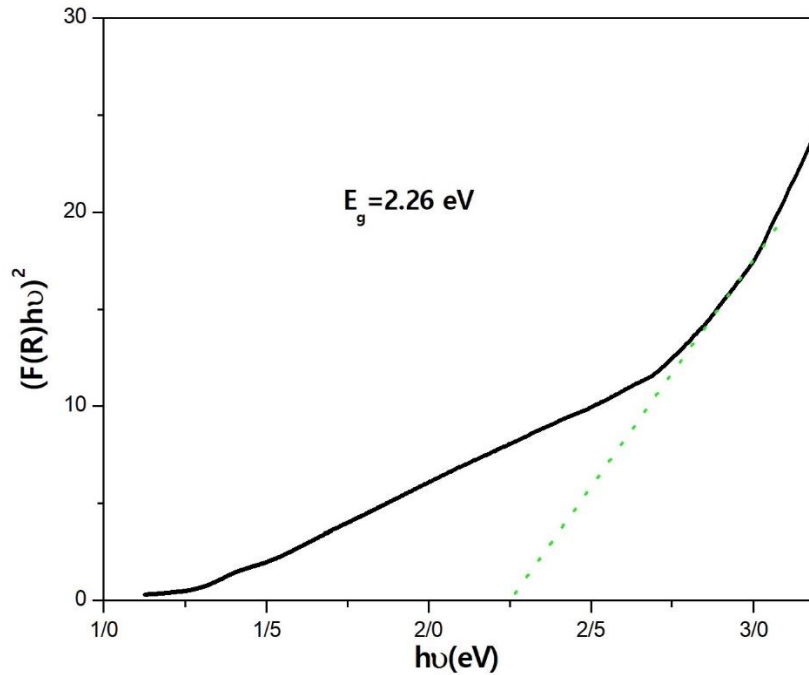
حدود ۸۵۰ nm نیز مشاهده می شود. با توجه به اندازه گیری طیف بازتاب برای بررسی گاف نواری نمونه S_{۱۵} از تابع کوبلا-مانک (رابطه ۲-۴) نیز استفاده شد. برای این کار نمودار $(F(R)hv)^2 - hv$ رسم شد (شکل ۴-۲۸). گاف انرژی نمونه برابر با ۲/۲۶ eV بدست آمد.



شکل ۴-۲۶: منحنی تغییرات بازتاب بر حسب طول موج برای نمونه سولفید بیسموت S_{۱۵}.



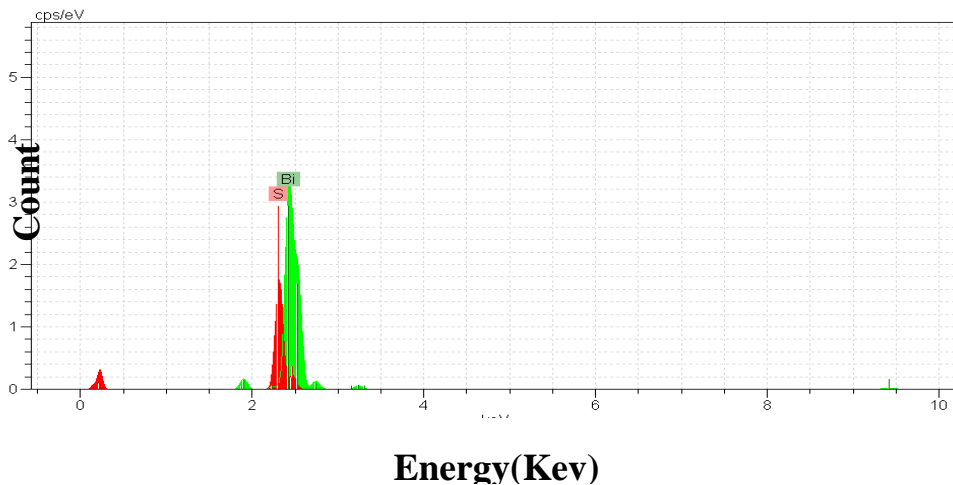
شکل ۴-۲۷: منحنی تغییرات تابع کوبلا-مانک بر حسب طول موج برای نمونه سولفید بیسموت S_{۱۵}.



شکل ۴-۲۸: نمودار $(F(R)h\nu)^2$ بر حسب انرژی $h\nu$ برای نمونه سولفید بیسموت S_{15} .

۴-۴-۴ - آنالیز پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) S_{15}

به منظور بررسی ترکیب عنصری نمونه S_{15} طیف EDX آن اندازه گیری شد. نتایج این آنالیز در شکل (۴-۲۹) و درصد اتمی عناصر موجود در جدول (۴-۹) آمده است. نتایج آنالیز نشان می دهد که عناصر اصلی ترکیب Bi_2S_3 یعنی Bi و S در طیف حضور دارند و نمونه بدون ناخالصی می باشد. نسبت عناصر بیسموت به سولفید (۱:۱/۱۵) در توافق با تناسب عنصری ترکیب Bi_2S_3 می باشد.



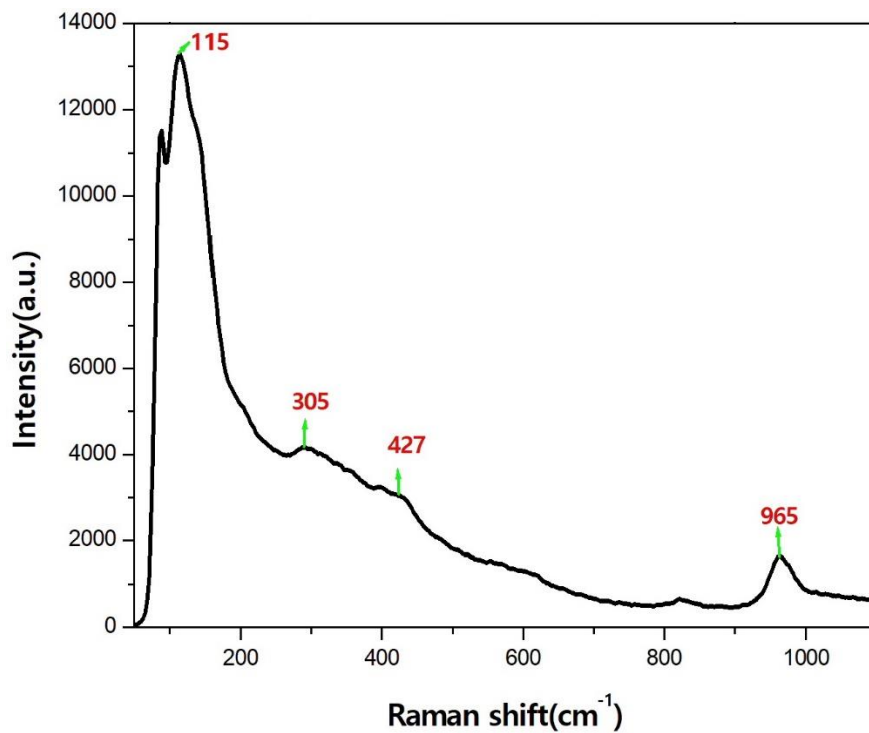
شکل ۴-۲۹: آنالیز EDX برای نمونه سولفید بیسموت S_{15} .

جدول ۹۴:- درصد اتمی عناصر موجود در نمونه سولفید بیسموت S_{15} .

عنصر	بیسموت (Bi)	سولفید (S)
درصد اتمی	۴۶/۵۴	۵۳/۴۶

۴-۴-۵- طیف رامان S_{15}

در شکل ۴-۳۰ طیف رامان نمونه سولفید بیسموت نشان داده شده است. قله های رامان ثبت شده برای Bi_2S_3 در موقعیت های 115cm^{-1} ، 305cm^{-1} ، 427cm^{-1} و 965cm^{-1} قرار دارند که تقریباً در تطابق با گزارش دیگران می باشد [۴۶،۴۷].

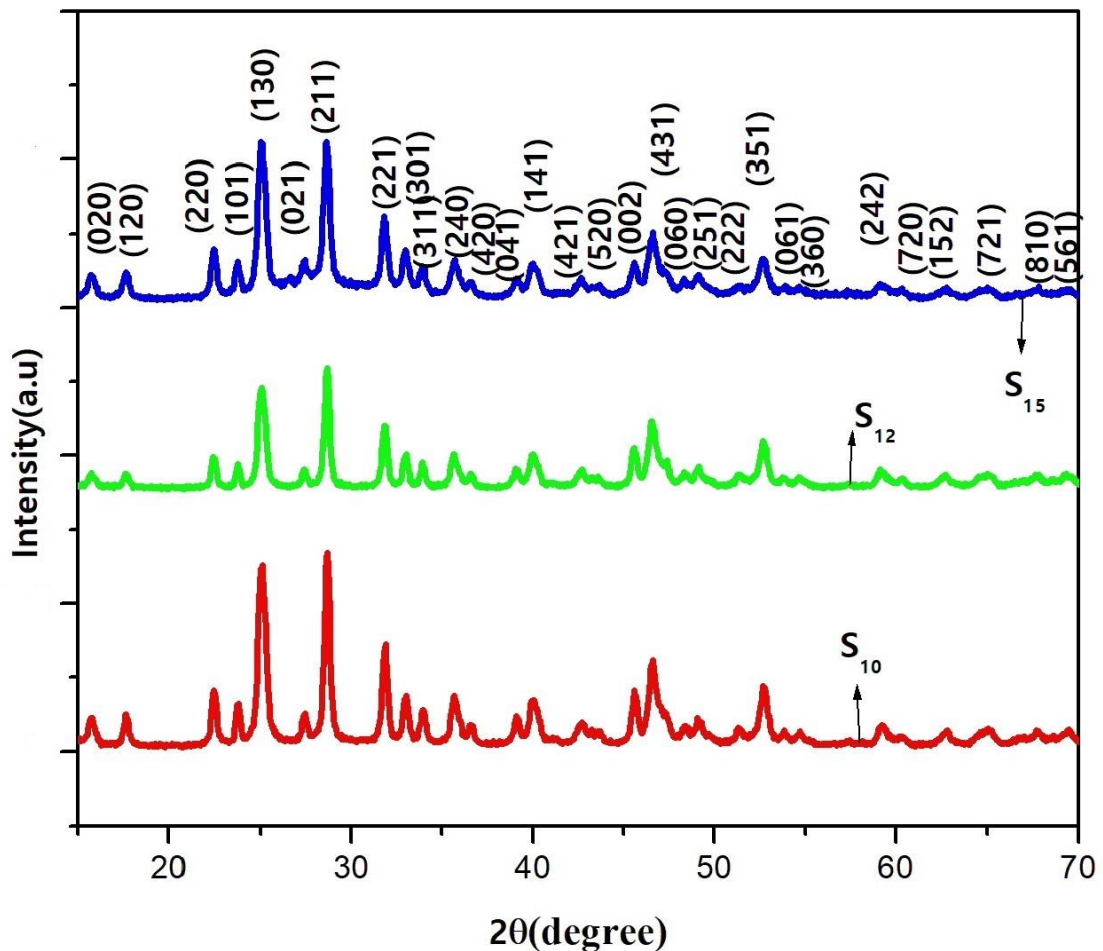


شکل ۴-۳۰: طیف رامان نمونه سولفید بیسموت S_{15} .

۴-۵- مقایسه خواص ساختاری و اپتیکی نمونه های S_{10} ، S_{12} و S_{15}

۴-۵-۱- الگوی XRD نمونه های S_{10} ، S_{12} و S_{15}

به منظور مقایسه در شکل ۴-۳۱ الگوهای XRD نانو میله های Bi_2S_3 سنتز شده در زمان های متفاوت گرما دهی (نمونه های S_{10} ، S_{12} و S_{15}) را نشان می دهد. مقادیر پارامتر های ساختاری نمونه ها که از داده های مربوط به الگوی XRD نمونه ها بدست آمده اند در جدول ۴-۱۰ گزارش شده است. مقایسه طیف ها نشان می دهد که افزایش زمان گرما دهی تغییری در موقعیت قله های پراش مربوط به ساختار راست گوشه Bi_2S_3 ایجاد نکرده است و اندکی اندازه بلورک کاهش یافته است.



شکل ۴-۳۱: الگوهای XRD نمونه های سولفید بیسموت سنتز شده در سه زمان گرما دهی متفاوت (S_{10} ، S_{12} و S_{15}).

جدول ۴-۱۰: پارامترهای ساختاری بدست آمده از XRD برای نمونه های S_{10} ، S_{12} و S_{15} .

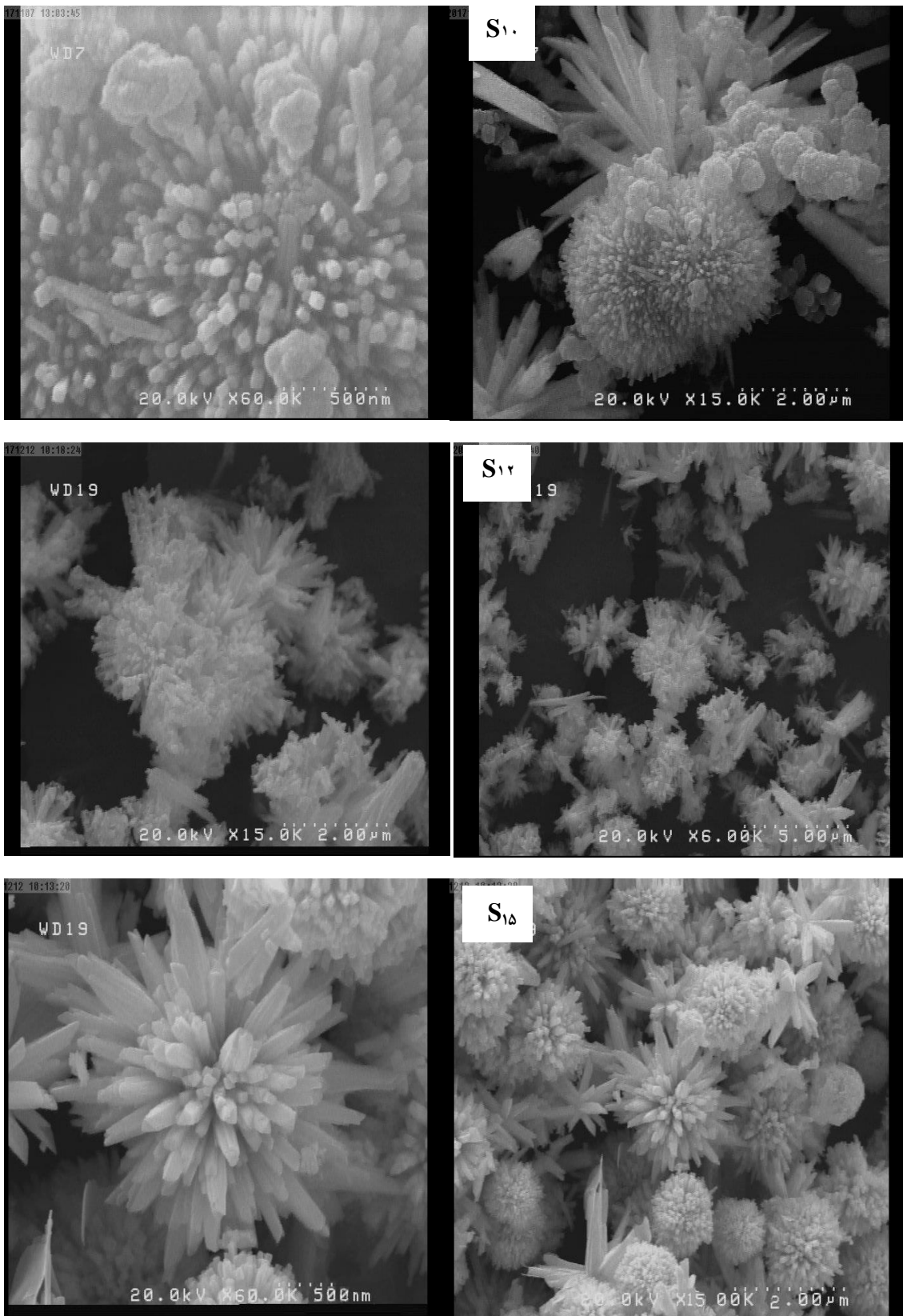
نمونه	S_{10}	S_{12}	S_{15}
اندازه متوسط بلورک (ویلیامسون-هال)	۳۴/۵۷	۳۳/۷۳	۲۷/۲۴
کرنش (ویلیامسون-هال)	$۱/۲۴ \times ۱۰^{-۴}$	$۵/۲۲ \times ۱۰^{-۴}$	$۷/۷۲ \times ۱۰^{-۴}$
چگالی (ویلیامسون-هال)	$۸/۳۶ \times ۱۰^{-۴}$	$۸/۷۸ \times ۱۰^{-۴}$	$۱/۳۴ \times ۱۰^{-۳}$
ثابت شبکه (a)	۱۱/۱۰۸	۱۱/۱۲۳	۱۱/۱۶۴
ثابت شبکه (b)	۱۱/۲۸۹	۱۱/۳۰۴	۱۱/۲۹۱
ثابت شبکه (c)	۳/۹۸۸	۳/۹۸۹	۳/۹۷۱

۴-۵-۲- مورفولوژی نمونه های S_{10} ، S_{12} و S_{15}

در شکل ۴-۳۲ به منظور مقایسه تصاویر FESEM از نمونه های سولفید بیسموت را در دو مقیاس $۲ \mu\text{m}$ و ۵۰۰ nm (نمونه S_{12} دو مقیاس $۲ \mu\text{m}$ و $۵ \mu\text{m}$ قرار داده شده است) و در زمان های گرمادهی ۱۰ ، ۱۲ و ۱۵ ساعت نشان داده شده است. قطر نانو میله های تشکیل شده در هر نمونه در جدول ۴-۱۱ آمده است که مقایسه تصاویر نشان می دهد با افزایش زمان گرمادهی قطر نانو میله های تشکیل شده افزایش یافته است. همچنین با افزایش زمان گرما دهی چگالی نانو میله های سولفید بیسموت نیز افزایش یافته است.

جدول ۴-۱۱: طول و قطر نانو میله های سولفید بیسموت در زمان گرما دهی ۱۰ ، ۱۲ و ۱۵ ساعت به ترتیب نمونه های (S_{10} ، S_{12} و S_{15}).

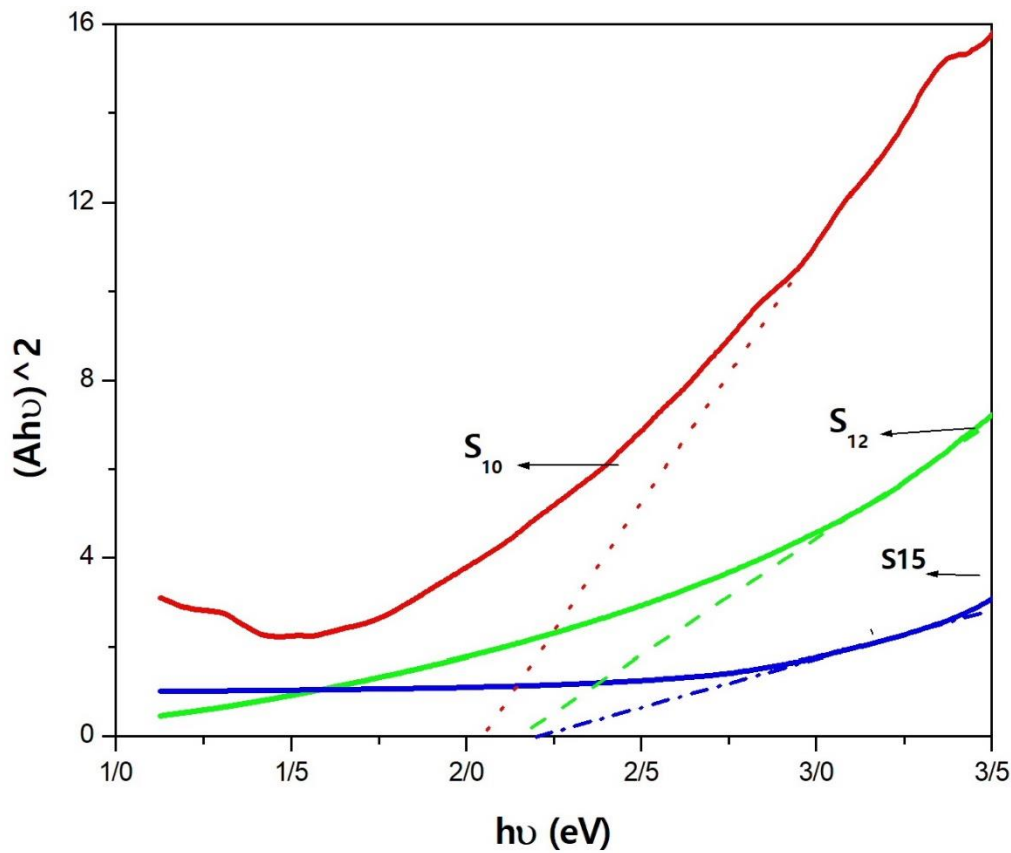
Bi_2S_3	S_1	S_2	S_3
قطر (nm)	۵۰	۶۰	۸۰



شکل ۴-۳۲: تصاویر FESEM از نمونه های سولفید بیسموت در دو مقیاس ۵۰۰nm و ۲ μm و زمان گرما دهی ۱۰، ۱۲ و ۱۵ ساعت به ترتیب نمونه های (S_{۱۰}، S_{۱۲} و S_{۱۵}).

۴-۵-۳- خواص اپتیکی نمونه های S_{15} و S_{12} ، S_{10}

در شکل ۳۳-۴ نمودارهای $(Ahv)^2 - hv$ برای هر سه نمونه S_{15} ، S_{12} و S_{10} نشان داده شده است. در جدول ۱۲-۴ مقادیر گاف انرژی نمونه های سولفید بیسموت سنتز شده در زمان های گرما دهی متفاوت (۱۰، ۱۲ و ۱۵ ساعت) گزارش شده است. مقایسه نتایج نشان می دهد که افزایش زمان گرما دهی باعث افزایش در مقدار گاف نواری Bi_2S_3 شده است.



شکل ۳۳-۴: نمودار تغییرات $(Ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها برای محاسبه گاف نواری نمونه های سولفید بیسموت.

جدول ۱۲-۴: مقادیر گاف نواری نمونه های سولفید بیسموت.

Bi_2S_3	S_1	S_2	S_3
گاف نواری	۲/۰۵ eV	۲/۱۵	۲/۱۷ eV

۴-۵-۴ - آنالیز EDX

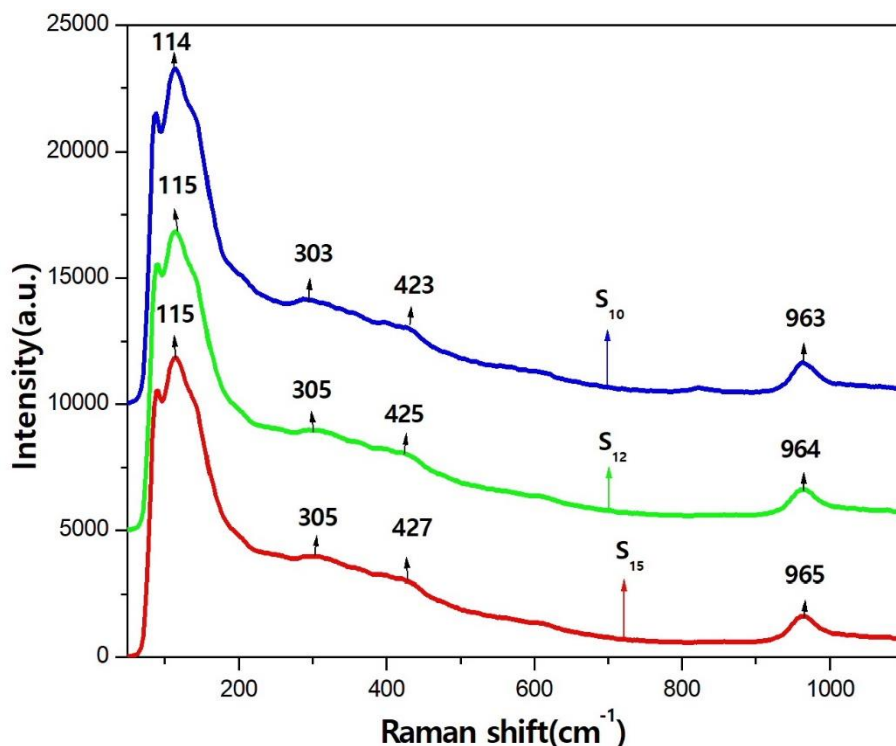
مقایسه نتایج آنالیز EDX نمونه ها نیز در جدول ۴-۱۳ ذکر شده است که مقایسه آن ها نشان می دهد که با افزایش زمان گرما دهی نسبت Bi/S کاهش یافته است. با توجه به نتایج آنالیز EDX تغییر گاف نواری نمونه های سولفید بیسموت سنتز شده در زمان های گرما دهی متفاوت ممکن است به تغییر ضرایب عنصر سنجی نمونه ها مربوط باشد که این البته نیاز به بررسی های بیشتر دارد. البته افزایش گاف نواری نمونه ها با افزایش زمان گرما دهی به علت اثر حبس کوانتومی را نیز بایستی در نظر بگیریم. با افزایش زمان گرما دهی اندازه دانه های محاسبه شده از روابط ویلیامسون-هال و شرر کاهش یافته است.

جدول ۴-۱۳: درصد اتمی عناصر موجود در نمونه های سولفید بیسموت.

Bi_2S_3	S_{10}	S_{12}	S_{15}
at% Bi	۴۰/۹۱	۴۴/۰۹	۴۶/۵۴
at% S	۵۹/۰۹	۵۵/۹۱	۵۳/۴۶
نسبت عنصر سنجی	۱:۱/۴۸	۱:۱/۲۷	۱:۱/۱۵

۴-۵-۵ - طیف رامان

در شکل ۴-۳۴ طیف های رامان نمونه های سولفید بیسموت در سه زمان ۱۰، ۱۲ و ۱۵ ساعت با یکدیگر مقایسه شده اند. همانطور که در این شکل دیده می شود تغییر زمان گرما دهی تغییر محسوس در طیف رامان نمونه ها ایجاد کرده است. مطالعات تئوری نشان داده است که پراکندگی رامان نسبت به میکرو ساختار نانو مواد بسیار حساس است، لذا جابجایی های اتفاق افتاده در موقعیت قله های مشاهده شده در طیف های رامان نمونه های سنتز شده ممکن است به دلیل تغییرات نسبتا محسوس در ساختارهای مشاهده شده در تصاویر FESEM رخ داده باشد [۴۸، ۴۹].



شکل ۴-۳: طیف رامان نمونه های سولفید بیسموت در زمان گرما دهی ۱۰، ۱۲ و ۱۵ ساعت

۴-۶- بررسی اثر آلایش آهن بر خواص ساختاری و اپتیکی و الکتریکی نانوذرات

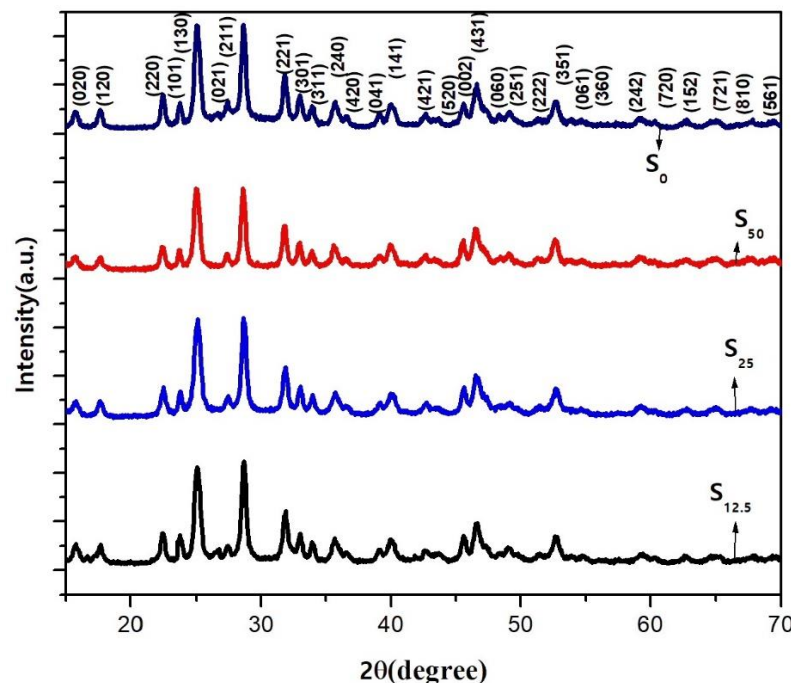
سولفید بیسموت

۴-۶-۱- الگوی XRD

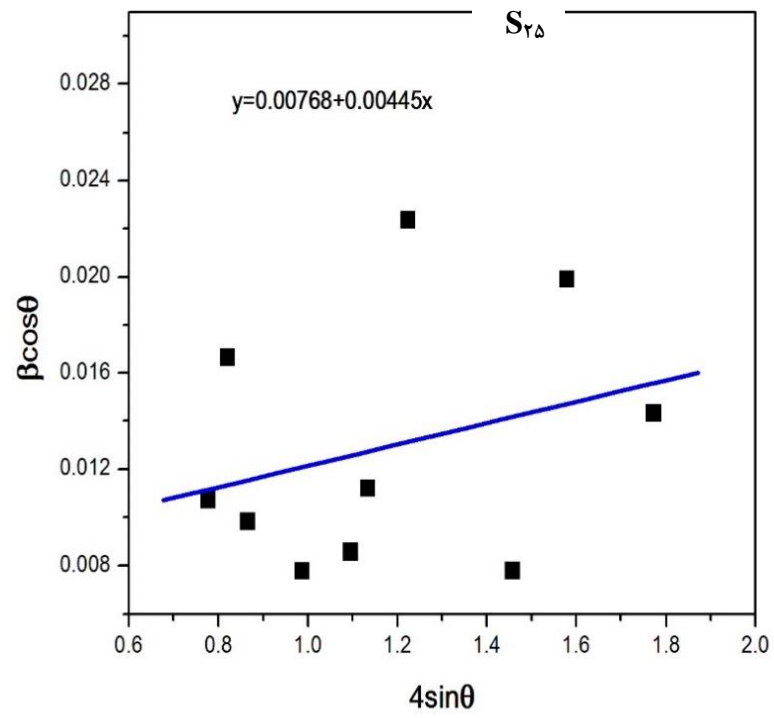
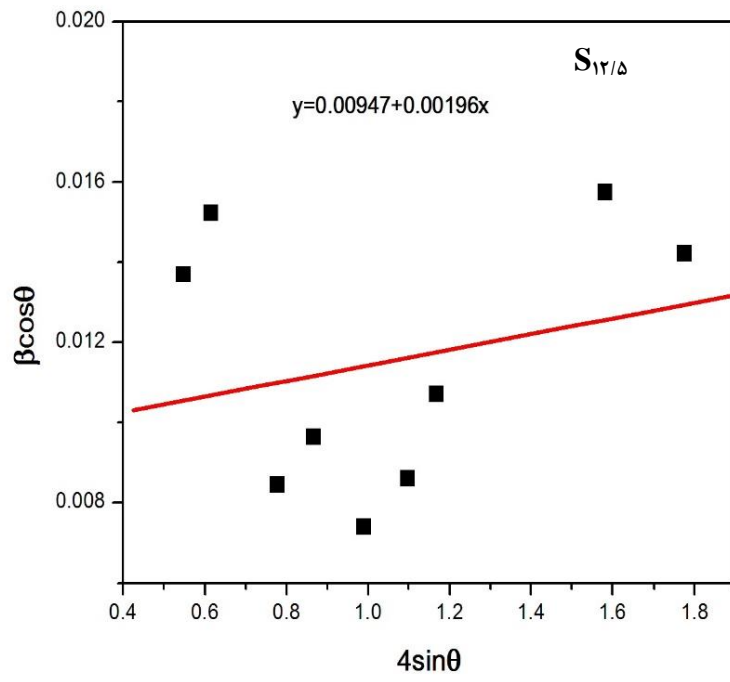
شکل (۴-۳۵) الگوهای XRD نمونه های Bi_2S_3 خالص و آلاییده شده با درصد های اتمی فلز آهن را نشان می دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می شود قله های پراش از صفحات (۰۲۰)، (۱۲۰)، (۲۲۰)، (۱۰۱)، (۱۳۰)، (۰۲۱)، (۲۱۱)، (۲۲۱)، (۳۰۱)، (۳۱۱)، (۲۴۰)، (۴۲۰)، (۰۴۱)، (۱۴۱)، (۴۲۱)، (۵۲۰)، (۰۰۲)، (۴۳۱)، (۰۶۰)، (۲۵۱)، (۲۲۲)، (۳۵۱)، (۰۶۱)، (۳۶۰)، (۲۴۲)، (۷۲۰)، (۱۵۲)، (۷۲۱)، (۸۱۰) و (۵۶۱) مربوط به تشکیل ساختار راست گوشه سولفید بیسموت در الگوی XRD همه نمونه ها وجود دارد. هیچ قله ی اضافی مبنی بر تشکیل فاز های ثانویه و یا خوشه های آهن در طیف های پراش مشاهده نمی شود. عنصر بیسموت متعلق به گروه ۶ جدول

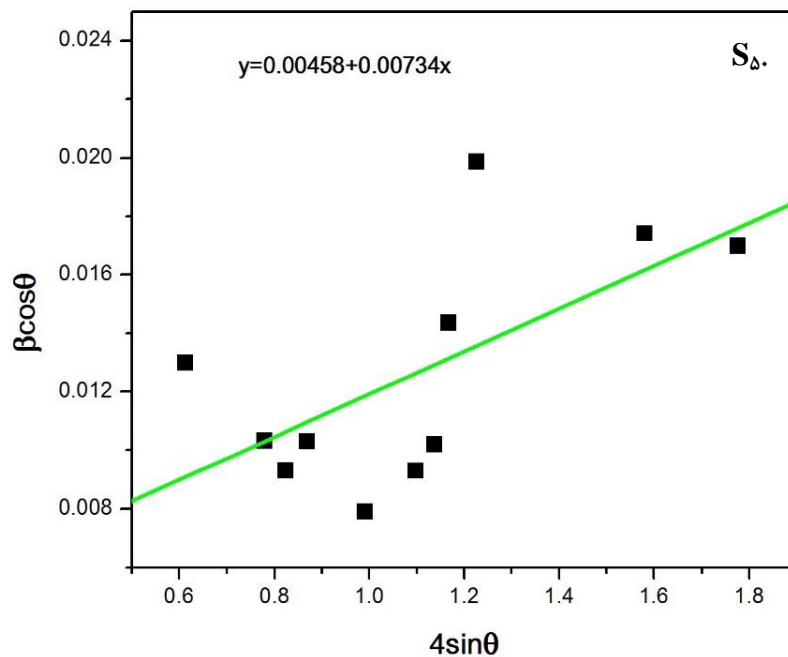
تناوبی و آهن متعلق به گروه ۴ جدول تناوبی است. با وارد کردن ناخالصی آهن در ساختار سولفید بیسموت، در صورت جانشینی اتم های آهن به جای بیسموت؛ به علت کوچک بودن شعاع یونی اتم های آهن (0.6 \AA) نسبت به بیسموت (1.03 \AA) ثابت های شبکه بلوری دستخوش تغییر شوند. لذا جابجایی به سمت زوایای بیشتر در قله های پراش نمونه های آلائیده شده ممکن است به همین دلیل بوده باشد. با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (۲-۸) و شرر (۲-۷) اندازه متوسط بلورک ها، کرنش در شبکه بلوری و چگالی در رفتگی ها محاسبه شدند. ثابت های شبکه بلوری نیز با استفاده از رابطه (۲-۶) محاسبه شدند. نتایج بدست آمده در جدول ۴-۱۶ گزارش شده است.

نتایج داده های XRD نشان می دهد که با افزایش آهن ثابت های شبکه در هر سه راستا کاهش یافته است که همانگونه که اشاره گردید ممکن است به دلیل جانشینی اتم های Bi با اتم های Fe که شعاع یونی کوچکتری دارند رخ داده باشد. همچنین اندازه متوسط بلورک های محاسبه شده با دو روش ویلیامسون-هال و شرر نشان داد که با افزایش آهن اندازه متوسط بلورک ها افزایش پیدا می کند.



شکل ۴-۳۵: الگوی XRD نمونه های $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Fe}$ با درصد های اتمی آهن به بیسموت: S_0 ، $S_{12.5}$ ، S_{25} و S_{50} .





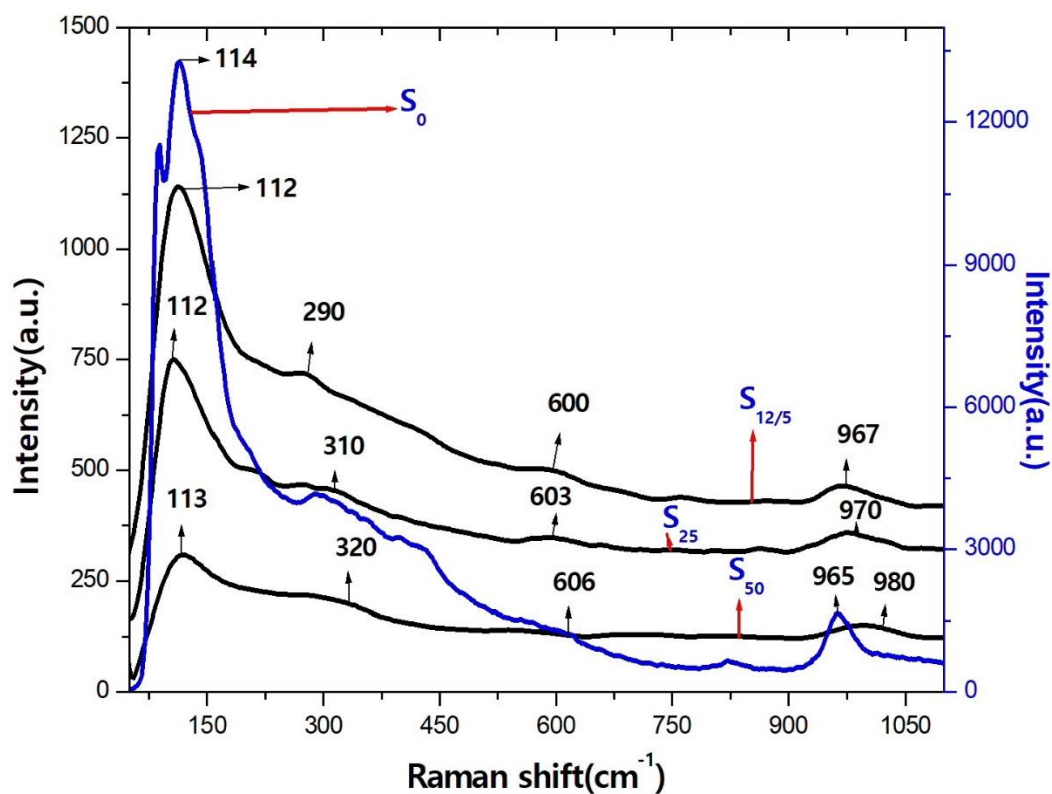
شکل ۴-۳۶: نمودار $\beta\cos\theta$ بر حسب $4\sin\theta$ برای نمونه های سولفید بیسموت آلاییده با آهن $S_{12.5}$ ، S_{25} و S_5 .

جدول ۴-۱۴: داده های استخراج شده از نتایج XRD برای نمونه های سولفید بیسموت آلاییده با آهن.

غلظت آهن (at%)	ثابت	ثابت	ثابت	اندازه	کرنش (W-H) $\times 10^{-4}$	چگالی در	اندازه	چگالی در
	شبکه a (nm)	شبکه b (nm)	شبکه c (nm)	متوسط بلورک (W-H) nm		رفتگی (W-H) nm^{-2} $\times 10^{-4}$	متوسط بلورک (شرر) nm	رفتگی (شرر) nm^{-2} $\times 10^{-4}$
۱۲/۵٪	۱۱/۱۶۰	۱۱/۳۰۶	۳/۹۸۲	۱۴/۶۴	۴/۹	۴۶/۶	۱۴/۳۴	۴۸/۶
۲۵٪	۱۱/۱۴۰	۱۱/۲۸۰	۳/۹۸۰	۱۸/۰۵	۱۱/۱	۳۰/۶	۱۷/۲۵	۳۳/۶
۵۰٪	۱۱/۱۲۴	۱۱/۲۴۳	۳/۹۷۸	۳۰/۲۷	۱۸/۳	۱۰/۹	۲۹/۳۵	۱۱/۶

۴-۶-۲- بررسی طیف های رامان

طیف های رامان نمونه های سولفید بیسموت آلیپده با آهن در شکل (۴-۳۷) نشان داده شده است. قله های رامان ثبت شده برای نمونه های آلیپده در مقایسه با نمونه بدون آلیش نشان می دهد که با افزایش آلیش آهن و مقایسه طیف های غلظت آن در نمونه ها قله های رامان متناظر به سمت اعداد موج بالاتر جابجا می شوند که این می تواند به علت حضور Fe در جایگاه های شبکه ای و نیز افزایش آن باشد که در نتیجه حضور آهن طول پیوند ها و مد های ارتعاشی مربوطه را تغییر داده است.



شکل ۴-۳۷: طیف های رامان نمونه های سولفید بیسموت خالص و آلیپده با آهن.

۴-۶-۳- بررسی مورفولوژی

به منظور مطالعه ریخت شناسی سطح نمونه ها تصاویر FESEM از سطح نمونه های Bi_2S_3 آلاییده شده با درصد های اتمی مختلف آهن ثبت شد. تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه ها در دو مقیاس 500 nm و $2 \mu\text{m}$ در شکل (۴-۳۸) نشان داده شده است.

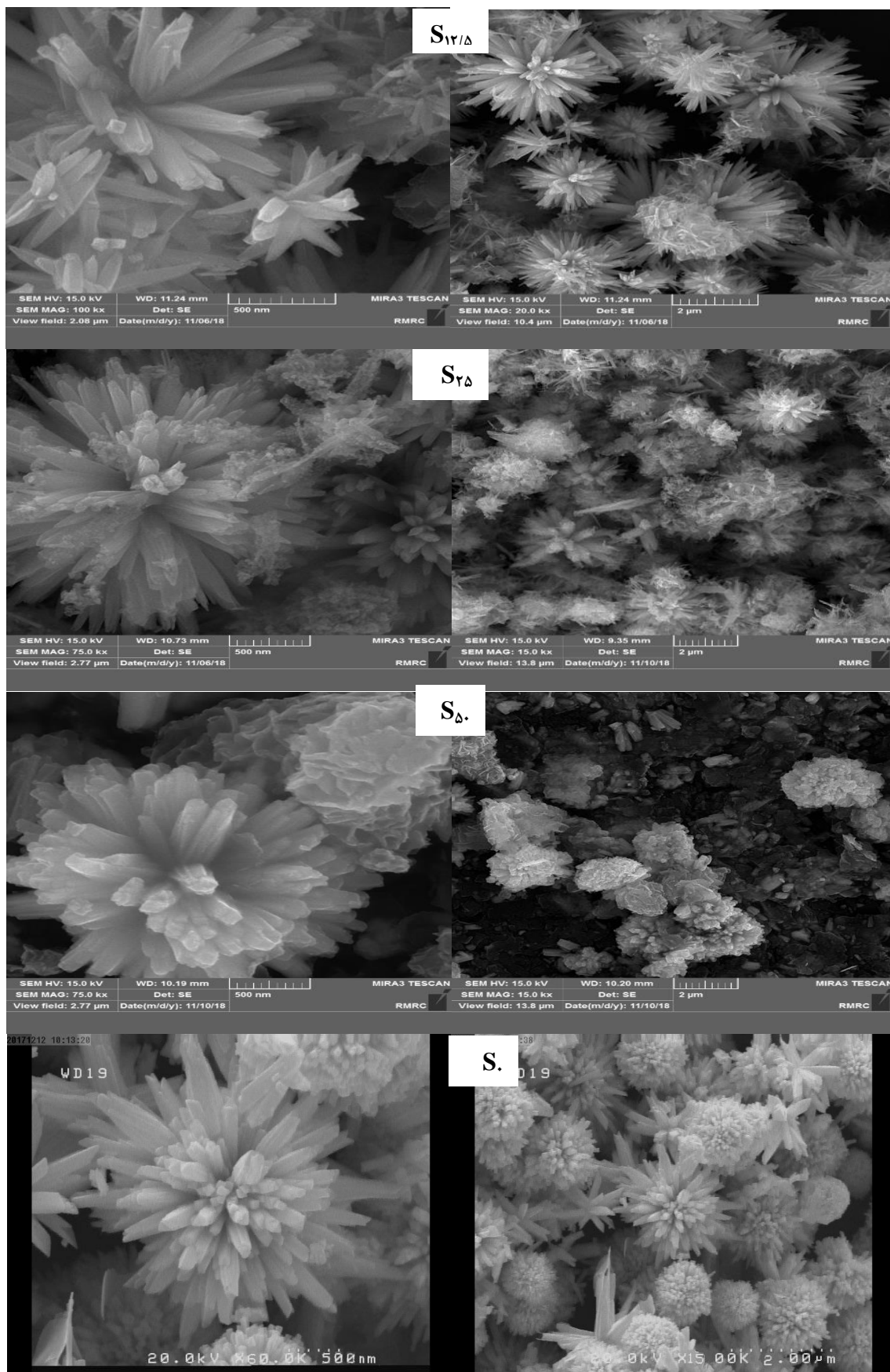
تصاویر FESEM تشکیل نانو میله های سولفید بیسموت را نشان می دهد که به صورت نانو گل رشد نمودند. بررسی تصویر FESEM نمونه با آرایش 50% آهن نشان می دهد که قطر نانو میله ها افزایش یافته است. قطر نانو میله ها در جدول (۴-۱۷) آمده است.

جدول ۴-۱۵: طول و قطر نانو میله های سولفید بیسموت آلاییده با آهن.

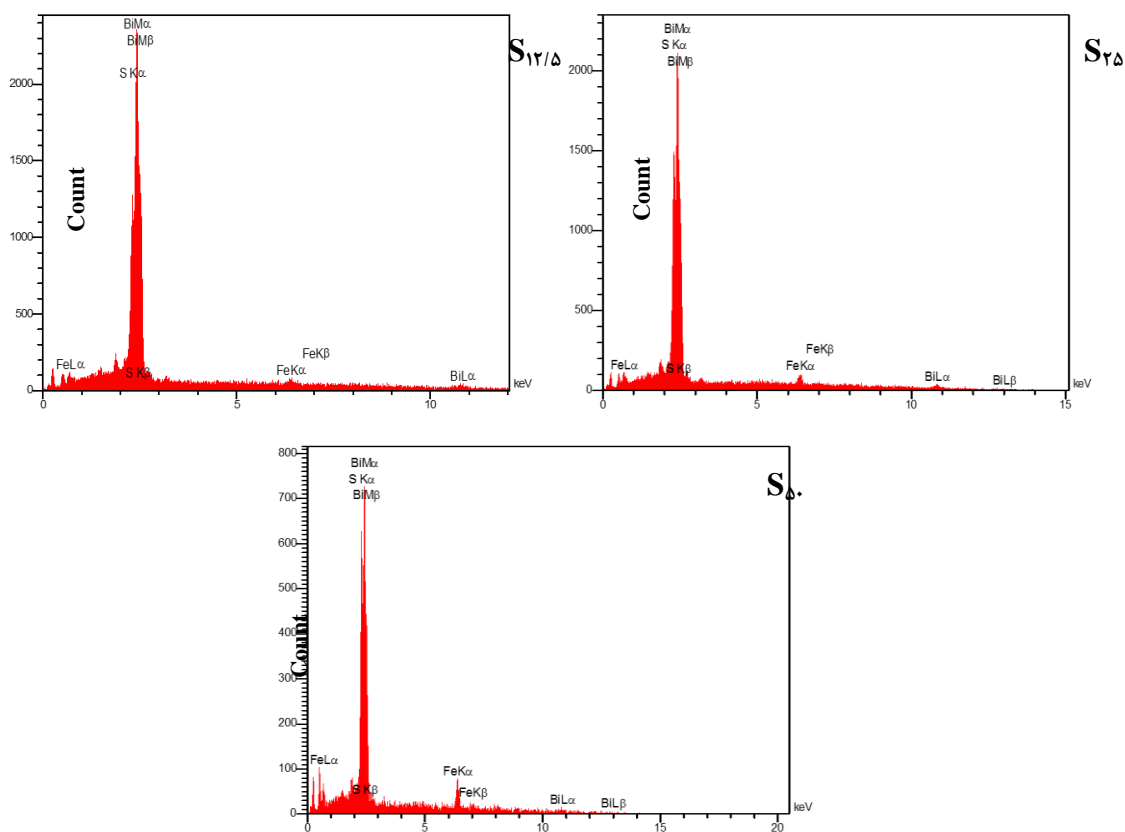
Bi_2S_3	$\text{S}_{12/5}\%$	$\text{S}_{25}\%$	$\text{S}_{50}\%$
قطر (nm)	۶۰	۸۰	۹۰

۴-۶-۴- آنالیز پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)

به منظور مشخص نمودن ترکیب عنصری نمونه های سولفید بیسموت آلاییده با آهن آنالیز EDX انجام شد. نتایج این آنالیز در شکل (۴-۳۹) نشان داده شده است. همچنین درصد اتمی عناصر موجود در نمونه ها در جدول (۴-۱۸) آمده است. نتایج این آنالیز نشان می دهد که عناصر اصلی ترکیب Bi_2S_3 یعنی S, Bi, Fe در طیف حضور داشته و الگوهای EDX فاقد حضور عناصر ناخالصی هستند. همانطور که مشاهده می شود با افزایش آرایش آهن درصد اتمی عنصر Bi کاهش می یابد. مقادیر آرایش بدست آمده از اندازه گیری EDX تقریباً با مقادیر پیش فرض در نظر گرفته شده برای آرایش آهن در توافق نسبی است.



شکل ۴-۳۸: تصاویر FESEM نمونه های سولفید بیسموت خالص و آلائیده شده با در صد های اتمی متفاوت آهن.



شکل ۴-۳۹: آنالیز EDX برای نمونه های سولفید بیسموت آلاییده با درصد های اتمی متفاوت آهن.

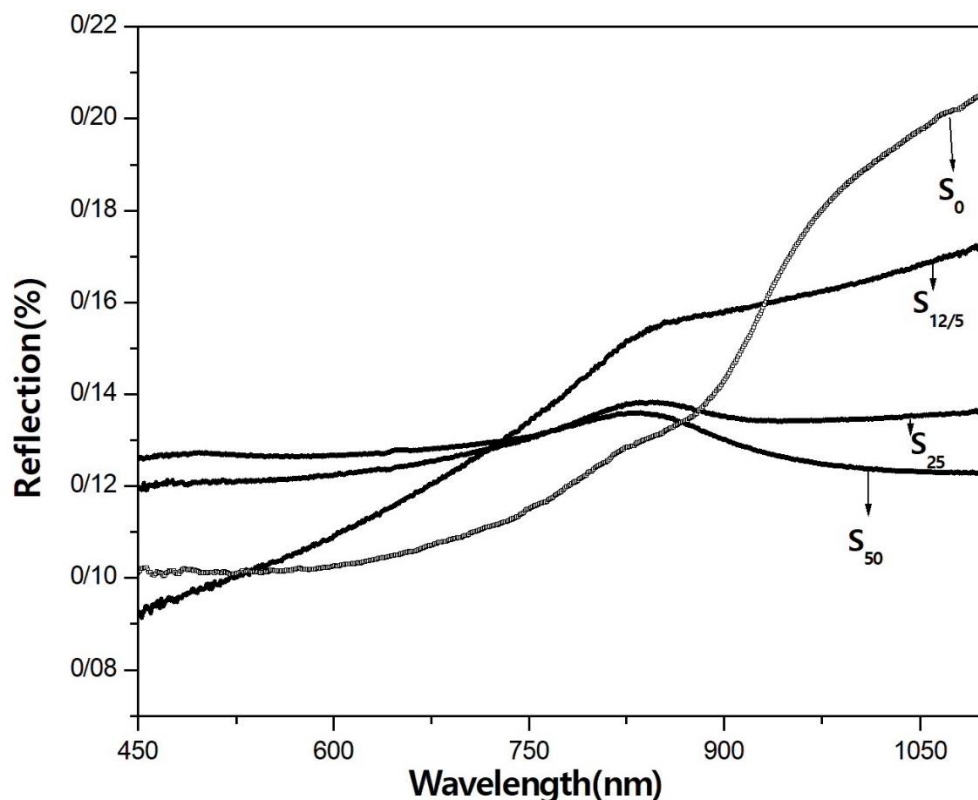
جدول ۴-۱۶: درصد اتمی عناصر موجود در نمونه های سولفید بیسموت آلاییده با درصد های اتمی متفاوت آهن.

عنصر	آهن (Fe)	بیسموت (Bi)	سولفید (S)
درصد اتمی S _{۱۲/۵}	۳/۲۷	۴۷/۱۴	۴۹/۵۸
درصد اتمی S _{۲۵}	۶/۹۵	۳۶/۸۸	۵۶/۱۷
درصد اتمی S _{۵۰}	۱۶/۵۲	۳۰/۹۷	۵۲/۵۱
درصد اتمی S	۰	۴۶/۵۴	۵۳/۴۶

۴-۶-۵- خواص اپتیکی با استفاده از طیف بازتاب

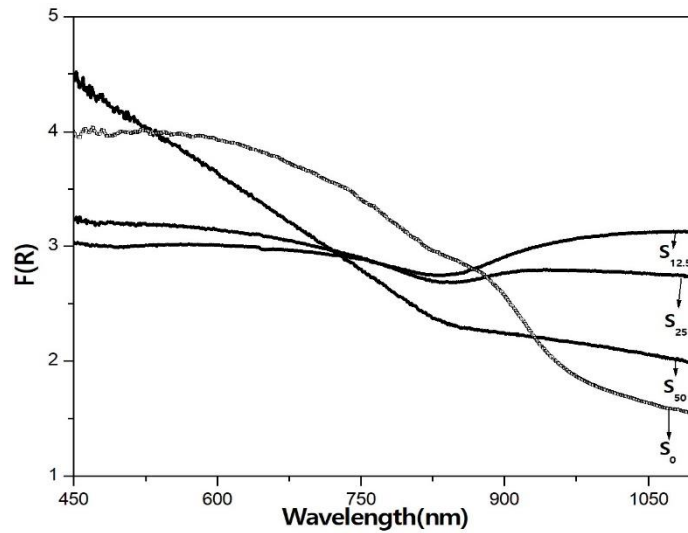
به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه های ی سولفید بیسموت آلاییده با آهن نمونه های پودری با استفاده از چسب وینیل الکل (PVA) و دستگاه پرس به شکل قرص در آمدند. نمودار تغییرات طیف

بازتاب (R) بر حسب طول موج نمونه ها در شکل ۴-۴۰ رسم شده است. در طیف های بازتاب نمونه ها قله پهنی در طول موج حدود ۸۵۰nm نیز مشاهده می شود که با افزایش آرایش اندکی به سمت طول موج های کمتر جابجا می شود. بررسی طیف های بازتاب نشان می دهد که با افزایش مقدار آرایش آهن بازتاب از نمونه ها بیشتر شده است. این افزایش ممکن است به تغییر مورفولوژی سطح نمونه ها و همچنین حضور بیشتر اتم های فلزی آهن در سطح و در نتیجه افزایش خاصیت بازتابندگی مربوط باشد. برای بررسی رفتار جذبی در نمونه ی سولفید بیسموت از تابع کوپلا-مانک (رابطه ۲-۴) استفاده شد. تغییرات تابع کوپلا-مانک بر حسب طول موج نمونه ی سولفید بیسموت در شکل ۴-۴۱ نشان داده شده است. رفتار تابع $F(R)$ که معرف رفتار جذب موج فرودی در نمونه هست با رفتار طیف بازتاب آن در توافق است.

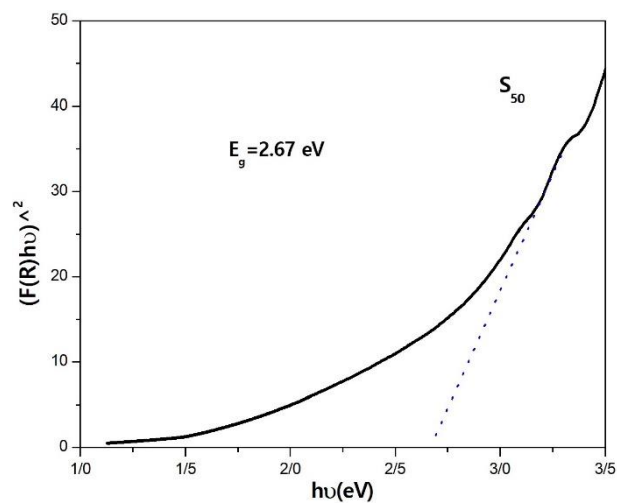
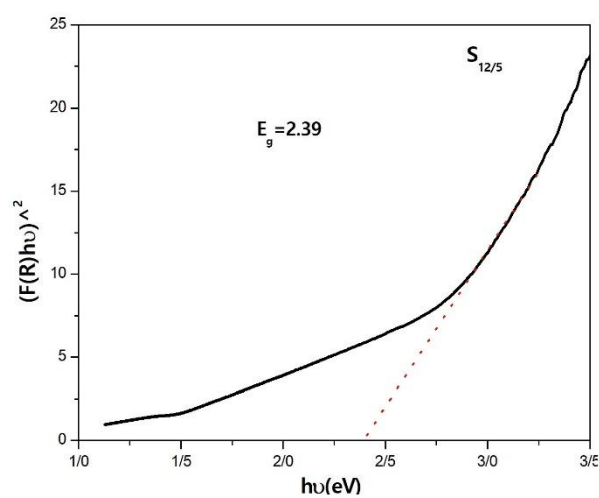
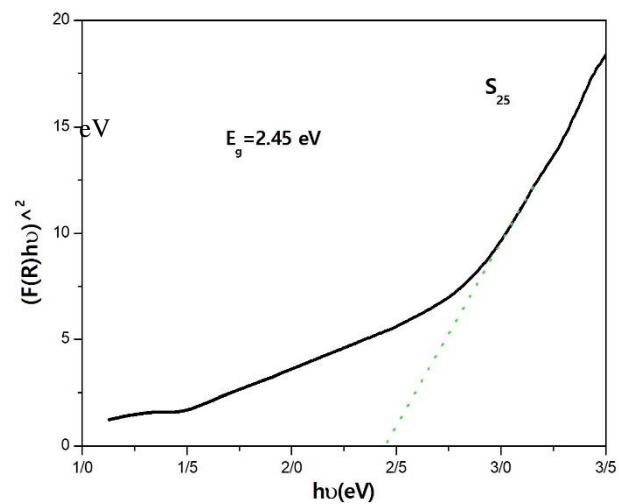


شکل ۴-۴۰: طیف بازتاب نمونه های سولفید بیسموت آلائیده با درصد های اتمی مختلف آهن.

برای محاسبه گاف نواری نمونه از ترسیم نمودار $(F(R)h\nu)^2 - h\nu$ و برون یابی قسمت خطی آن با محور انرژی استفاده شد. گاف نواری نمونه های آلئیده از گاف نواری نمونه خالص کمتر است. همچنین نتایج نشان می دهد که با افزایش مقدار آلیش، گاف نواری افزایش می یابد.



شکل ۴-۴۱: منحنی تغییرات تابع کوبلا-مانک بر حسب طول موج برای نمونه های سولفید بیسموت آلئیده با درصد های اتمی مختلف آهن.



شکل ۴-۴: نمودارهای $(F(R)hv)^2$ بر حسب انرژی hv برای نمونه های سولفید بیسموت آلاییده با درصد های اتمی مختلف آهن.

۴-۶-۶- اثر هال

برای نمونه های سولفید بیسموت آرایش یافته با درصد های اتمی مختلف آهن مقاومت سطحی^{۵۶}، غلظت حامل ها، مقاومت الکتریکی^{۵۷}، رسانایی^{۵۸}، مقاومت مغناطیسی^{۵۹} و تحرک^{۶۰} حامل ها توسط اندازه گیری اثر هال در دمای اتاق اندازه گیری شد که نتایج آن در جدول (۴-۲۲) گزارش شده است. با توجه به علامت تراکم حامل ها به نظر می رسد نمونه ی S_{۱۲/۵} یک نیم رسانای نوع n باشد در حالی که نمونه های S_{۲۵} و S_{۵۰} که دارای فزونی آرایش هستند با افزایش غلظت آهن در نمونه ها نوع P هستند. مقایسه نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت ناخالصی آهن مقاومت الکتریکی نمونه ها کاهش و رسانندگی افزایش یافته است. اگرچه تحرک حامل ها کاهش یافته است که ممکن است به افزایش در کرنش شبکه بلوری مربوط باشد.

جدول ۴-۱۷: پارامتر های الکتریکی سولفید بیسموت آلتئیده با درصد های اتمی مختلف آهن بر حسب تغییر غلظت ناخالصی از آزمایش هال.

غلظت ناخالصی آهن (at%)	مقاومت صفحه ای (Ω/□)	مقاومت ویژه الکتریکی (Ω.cm)	مقاومت مغناطیسی (Ω)	رسانندگی (۱/ Ω.cm)	تراکم حامل ها	تحرک (cm ^۲ /V.s)
۱۲/۵	۲/۹۷×۱۰ ^۷	۱/۰۷×۱۰ ^۶	۳/۹۶×۱۰ ^۵	۹/۳۳×۱۰ ^{-۷}	-۲۰×۱۰ ^{۱۰}	۴۵/۶
۲۵	۶/۲۸×۱۰ ^۶	۲/۷۸×۱۰ ^۵	۴/۴۱×۱۰ ^۳	۳/۶۰×۱۰ ^{-۶}	۱۱×۱۰ ^{۱۲}	۲/۰۲
۵۰	۱/۵۶×۱۰ ^۵	۶/۸۵×۱۰ ^۳	۵/۱۲×۱۰ ^۱	۱/۴۶×۱۰ ^{-۴}	۷۵×۱۰ ^{۱۳}	۱/۶۹

^{۵۶} Sheet Resistance

^{۵۷} Resistivity

^{۵۸} Conductivity

^{۵۹} Magneto-Resistance

^{۶۰} Mobility

۴-۷- نتیجه گیری

در این پایان نامه نانو میله های سولفید بیسموت خالص و آلائیده با درصد های اتمی مختلف آهن (۱۲/۵٪، ۲۵٪ و ۵۰٪) به روش گرما آبی تهیه شدند. نمونه های خالص در سه زمان گرمادهی (نمونه S_{10})، ۱۰ (نمونه S_{12}) و ۱۵ ساعت سنتز شد. بررسی مطالعات ساختاری با استفاده از الگوهای XRD، تشکیل ساختار راست گوشه سولفید بیسموت را تأیید نمودند. تصاویر FESEM نشان داند که ساختار نمونه ها شامل نانو میله های سولفید بیسموت با قطر حدود ۵۰-۸۰ nm می باشند. گاف انرژی نانو ساختار های خالص سولفید بیسموت به ترتیب برابر $2.05 \text{ eV}(S_{10})$ ، $2.15 \text{ eV}(S_{12})$ و $2.17 \text{ eV}(S_{15})$ بدست آمدند که بزرگتر از مقادیر گزارش شده برای نمونه های حجمی سولفید بیسموت است. نتایج آنالیز EDX نمونه ها نشان داند که عناصر اصلی در ترکیب Bi_2S_3 بود. طیف های رامان ثبت شده برای نمونه های Bi_2S_3 نیز ساختار تشکیل ساختار سولفید بیسموت را تایید نمودند که با افزایش زمان گرما دهی با اندکی تغییر همراه بود.

در بررسی الگوهای XRD نمونه های آلائیده نیز تشکیل ساختار راست گوشه Bi_2S_3 را نشان داد. هم چنین هیچ قله اضافی مبنی بر تشکیل فاز ثانویه و یا خوشه های آهن در الگوی XRD نمونه ها مشاهده نشد. با حضور و افزایش آرایش آهن، ثابت های شبکه بلوری نمونه ها به دلیل جانشینی اتم های Fe به جای اتم های Bi با شعاع یونی کوچکتر کاهش یافتند. قله های مشاهده شده طیف های رامان ثبت شده برای نمونه های آرایش یافته با آهن اندکی جابجایی را نسبت به نمونه خالص نشان دادند. بررسی مورفولوژی نمونه های آلائیده نیز تشکیل نانو میله ها را در این نمونه ها نشان داد. مقادیر گاف نواری برای نمونه های آرایش یافته نسبت به نمونه ی خالص افزایش یافت. همچنین گاف نواری نمونه های آلائیده با افزایش غلظت آهن افزایش می یابد. نتایج آنالیز EDX نشان می دهد که عناصر اصلی ترکیب نمونه های آلائیده Bi_2S_3 نیز اتم های Bi، S و Fe هستند که با افزایش آهن از درصد اتمی Bi کاسته می شود. در بررسی خواص الکتریکی برای نمونه های آلائیده نشان داد که نمونه Bi_2S_3 آلائیده با ۱۲/۵٪

آهن نیم رسانای نوع n و برای نمونه های دیگر آلائیده با ۲۵٪ و ۵۰٪ آهن نوع P هستند. همچنین با افزایش غلظت اتم های آهن در ترکیب مقاومت ویژه نمونه ها کاهش و رسانندگی افزایش یافت.

- [1] Z. Chen و M. Cao, "Synthesis, characterization, and hydrophobic properties of Bi₂S₃ hierarchical nanostructures," *Mater. Res. Bull.*, صص ۵۵۵-۵۶۲, ش ۴, ج ۴۶, ۲۰۱۱.
- [2] H. Zhang و L. Wang, "Synthesis and characterization of Bi₂S₃ nanorods by solvothermal method in polyol media," *Mater. Lett.*, صص ۱۶۶۷-۱۶۶۸, ش ۸-۹, ج ۶۱, ۲۰۰۷, ۱۶۷۰.
- [3] W. B. Zhao, J. J. Zhu, Y. Zhao, و H. Y. Chen, "Photochemical synthesis and characterization of Bi₂S₃ nanofibers," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, صص ۳۰۷-۳۱۳, ش ۳, ج ۱۱۰, ۲۰۰۴.
- [4] T. Wu, X. Zhou, H. Zhang, و X. Zhong, "Bi₂S₃ nanostructures: A new photocatalyst," *Nano Res.*, صص ۳۷۹-۳۸۶, ش ۵, ج ۳, ۲۰۱۰.
- [5] C. J. Tang, G. Z. Wang, H. Q. Wang, Y. X. Zhang, و G. H. Li, "Facile synthesis of Bi₂S₃ nanowire arrays," *Mater. Lett.*, صص ۳۶۶۳-۳۶۶۵, ش ۲۱-۲۲, ج ۶۲, ۲۰۰۸.
- [6] H. Zhang, Y. Ji, X. Ma, J. Xu, و D. Yang, "Long Bi₂S₃ nanowires prepared by a simple hydrothermal method," *Nanotechnology*, صص ۹۷۴-۹۷۷, ش ۹, ج ۱۴, ۲۰۰۳.
- [7] Y. Yu, C. H. Jin, R. H. Wang, Q. Chen, و L. M. Peng, "High-quality ultralong Bi₂S₃ nanowires: Structure, growth, and properties," *J. Phys. Chem. B*, صص ۱۸۷۷۲-۱۸۷۷۶, ش ۴۰, ج ۱۰۹, ۲۰۰۵.
- [8] V. Calzia, *Atomistic Investigation of Morphology and Optoelectronic Properties of Bismuth Sulfide Nanostructures S* . .
- [9] B. Predel, "Bi-S (Bismuth-Sulfur)," در *B-Ba-C-Zr*, Springer, 1992, صص ۱-۳.
- [10] D. Moore و Z. L. Wang, "Growth of anisotropic one-dimensional ZnS nanostructures," *J. Mater. Chem.*, صص ۳۸۹۸-۳۹۰۵, ش ۴۰, ج ۱۶, ۲۰۰۶.
- [11] X. S. Fang و دیگران, "Ultrafine ZnS nanobelts as field emitters," *Adv. Mater.*, صص ۲۵۹۳-۲۵۹۶, ش ۱۸, ج ۱۹, ۲۰۰۷.
- [12] Y. Jiang, W. J. Zhang, J. S. Jie, X. M. Meng, J. A. Zapien, و S. Lee, "Homoepitaxial growth and lasing properties of ZnS nanowire and nanoribbon arrays," *Adv. Mater.*, صص ۱۵۲۷-۱۵۳۲, ش ۱۲, ج ۱۸, ۲۰۰۶.

- [13] B. Zhang, X. Ye, W. Hou, Y. Zhao, و Y. Xie, "Biomolecule-assisted synthesis and electrochemical hydrogen storage of Bi₂S₃ flowerlike patterns with well-aligned nanorods," *J. Phys. Chem. B*, ۲۰۰۶, ۸۹۸۵-۸۹۷۸ صص, ۱۸ ش, ۱۱۰ ج.
- [14] L.-Y. Chen, Z.-D. Zhang, و W.-Z. Wang, "Self-assembled porous 3D flowerlike β -In₂S₃ structures: synthesis, characterization, and optical properties," *J. Phys. Chem. C*, ۲۰۰۸, ۴۱۲۳-۴۱۱۷ صص, ۱۱ ش, ۱۱۲ ج.
- [15] D. Wang, M. Shao, D. Yu, G. Li, و Y. Qian, "Polyol-mediated preparation of Bi₂S₃ nanorods," *J. Cryst. Growth*, ۲۰۰۲, ۳۳۵-۳۳۱ صص, ۲ ش, ۲۴۳ ج.
- [16] W. Zhang و دیگران, "Low temperature growth of bismuth sulfide nanorods by a hydrothermal method," *Solid State Commun.*, ۲۰۰۱, ۱۴۶-۱۴۳ صص, ۳ ش, ۱۱۹ ج.
- [17] "JCPDS File No. 17-320.," *Mater. Lett.*
- [18] A. Alemi و M. Dolatyari, "Control to synthesis of Bi₂S₃ nanotubes by metal organic decomposition method in hydrothermal conditions," *Radiat. Eff. Defects Solids*, ۲۰۰۸, ۱۳۰-۱۲۳ صص, ۲ ش, ۱۶۳ ج.
- [19] Z. Liu و دیگران, "Large-Scale Synthesis of Ultralong Bi₂S₃ Nanoribbons via a Solvothermal Process," *Adv. Mater.*, ۲۰۰۳, ۹۴۰-۹۳۶ صص, ۱۱ ش, ۱۵ ج.
- [20] N. Anasane و R. Ameta, "Morphologies of nanostructured bismuth sulphide and Mn (II) doped bismuth sulphide nanoparticles: Characterization and application," *Mater. Sci. Pol.*, ۲۰۱۷, ۱۳-۶ صص, ۱ ش, ۳۵ ج.
- [21] الهیاری خ, "آنالیز الکترون مایکروپروب به روش طیف سنجی انتشاری طول موج اشعه ایکس," "معاونت فناوری اطلاعات و ارتباطات", پروژه مشترک دانشگاه شهید بهشتی
- [22] A. Sandborg, "ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROMETRY--EDS INSTRUMENTATION & SIGNAL DETECTION." EDAX Training Course. sl: EDAX INTERNATIONAL, INC, 2015.
- [23] م. کرباسی, (۱۳۸۸), "میکروسکوپ الکترونی روبشی و کاربردهای آن در علوم مختلف و فناوری "نانو", چاپ اول, جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان, اصفهان
- [24] "Available: <http://mohandesipezeshki.ir/>sem-میکروسکوپ-الکترونی-روبشی"
- [25] J. Humphreys, R. Beanland, و P. J. Goodhew, *Electron microscopy and analysis*. CRC Press, 2014.
- [26] د. وست, ج. هالر, د.آ. اسکوک, (۱۳۸۰), "مبانی شیمی تجزیه, چاپ دوم, عبدالرضا سلاجقه," "ابوالقاسم نجفی, مرکز نشر دانشگاهی, تهران
- [27] J. D. Ingle و S. R. Crouch, "Flame and plasma atomic emission spectrometry," *Spectrochem. Anal. Englewood Cliffs, New Jersey, USA Prentice-Hall*, صص, ۸ ج

۱۹۸۸، ۲۵۶-۲۲۵.

- [28] K. A. Kvenvolden, "Gas hydrates—geological perspective and global change," *Rev. Geophys.*, ۱۹۹۳, ۱۸۷-۱۷۳ صص, ۲ ش, ۳۱ ج.
- [29] P. Vandenabeele, *Practical Raman spectroscopy: an introduction*. John Wiley & Sons, 2013.
- [30] "Available: <http://edu.nano.ir/paper/392>."
- [31] D. A. Skoog, F. J. Holler, و S. R. Crouch, "Principles of instrumental analysis Thomson," *Belmont, Calif*, ۲۰۰۷, ۱۸ ص.
- [32] M. S. Amer, *Raman spectroscopy, fullerenes and nanotechnology*. Royal Society of Chemistry, 2010.
- [33] M. Frank و دیگران, "Femtosecond X-ray diffraction from two-dimensional protein crystals," *IUCrJ*, ۲۰۱۴, ۱۰۰-۹۵ صص, ۲ ش, ۱ ج.
- [34] ر. واینر و ر. سلز, (۱۳۶۵), *مبانی فیزیک نوین*, چاپ شانزدهم, علی اکبر بابایی, مهدی صفا, Elsevier. مرکز نشر دانشگاهی, تهران.
- [35] C. G. Darwin, "LXXVIII. The theory of X-ray reflexion. Part II," *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, ۱۹۱۴, ۶۹۰-۶۷۵ صص, ۱۶۰ ش, ۲۷ ج.
- [36] J. D. Desai و C. D. Lokhande, "Chemical deposition of Bi₂S₃ thin films from thioacetamide bath," *Mater. Chem. Phys.*, ۱۹۹۵, ۱۰۳-۹۸ صص, ۲ ش, ۴۱ ج.
- [37] K. Mageshwari و R. Sathyamoorthy, "Nanocrystalline Bi₂S₃ thin films grown by thio-glycolic acid mediated successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, ۵۰-۴۳ صص, ۱ ش, ۱۶ ج ۲۰۱۳.
- [38] U. Holzwarth و N. Gibson, "The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'," *Nat. Nanotechnol.*, ۲۰۱۱, ۵۳۴ ص, ۹ ش, ۶ ج.
- [39] R. Conti, C. J. Toussaint, و G. Vos, "The application of x-ray diffraction analysis to uranium ceramics: Part II. Quantitative analysis of the uranium carbides," *Anal. Chim. Acta*, ۱۹۶۸, ۹۱-۸۳ صص, ۴۱ ج.
- [40] M. Yoshimura و K. Byrappa, "Hydrothermal processing of materials: past, present and future," *J. Mater. Sci.*, ۲۰۰۸, ۲۱۰۳-۲۰۸۵ صص, ۷ ش, ۴۳ ج.
- [41] Q. Yang و دیگران, "Metal oxide and hydroxide nanoarrays: Hydrothermal synthesis and applications as supercapacitors and nanocatalysts," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, ۲۰۱۳, ۳۶۶-۳۵۱ صص, ۴ ش, ۲۳ ج.

- [42] "Available: <https://fa.wikipedia.org>."
- [43] X.-H. Liao, H. Wang, J.-J. Zhu, و H.-Y. Chen, "Preparation of Bi₂S₃ nanorods by microwave irradiation," *Mater. Res. Bull.*, ۲۰۰۱, ۲۳۴۶-۲۳۳۹, صص ۱۴-۱۳, ش ۳۶, ج ۳۶.
- [44] M. B. Sigman و B. A. Korgel, "Solventless synthesis of Bi₂S₃ (bismuthinite) nanorods, nanowires, and nanofabric," *Chem. Mater.*, -۱۶۵۵, صص ۷, ش ۱۷, ج ۱۷, ۲۰۰۵, ۱۶۶۰.
- [45] Y. Luo و دیگران, "Wet chemical synthesis of Bi₂S₃ nanorods for efficient photocatalysis," *Mater. Lett.*, ۲۰۱۳, ۱۵-۱۲, صص ۱۰۵, ج ۱۰۵.
- [46] X. Yu و C. Cao, "Photoresponse and Field-Emission Properties of Bismuth Sulfide.pdf," ۲۰۰۸, صص ۵-۱, ج ۲۰۰۸.
- [47] X. P. Shen, G. Yin, W. L. Zhang, و Z. Xu, "Synthesis and characterization of Bi₂S₃ faceted nanotube bundles," *Solid State Commun.*, -۱۱۶, صص ۴-۳, ش ۱۴۰, ج ۱۴۰, ۲۰۰۶, ۱۱۹.
- [48] I. H. Campbell و P. M. Fauchet, "The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors," *Solid State Commun.*, ۱۹۸۶, ۷۴۱-۷۳۹, صص ۱۰, ش ۵۸, ج ۵۸.
- [49] S. Kar و S. Chaudhuri, "Shape selective growth of CdS one-dimensional nanostructures by a thermal evaporation process," *J. Phys. Chem. B.*, , ۱۰, ش ۱۱۰, ج ۱۱۰, ۲۰۰۶, ۴۵۴۷-۴۵۴۲, صص ۴۵۴۷-۴۵۴۲.

Abstract

In this thesis, pure and Fe doped- Bi_2S_3 nanopowder with different atomic percentages (12.5%, 25% and 50%) were prepared by hydrothermal method. To investigate the structural properties of the samples, the X-ray diffraction measurements (XRD) and Raman spectroscopy, to investigate the surface morphology of the samples, the FESEM device and the composition of the samples, the EDAX device were used. The optical properties of the samples were studied UV-Vis spectrophotometer in the wavelength range of 300-1100 nm and the Hall test were used the electrical properties. To study the pure specimens were synthesized with at 10, 12 and 15 hours heat treatment. Study of the XRD spectra of the pure and Fe doped samples showed the formation of the orthorhombic structure of Bi_2S_3 . FESEM images of the pure and Fe doped Bi_2S_3 nanoparticles showed consist of nanorods-like structures. The calculated band gap values of the sample showed increase with increasing heating times. The recorded Raman peaks for the Fe doped Bi_2S_3 samples showed slight shift compared to the pure sample. The band gap values for Fe doped samples increased with increasing iron concentration. EDX analysis results showed that the main elements of the Bi_2S_3 composition, Bi, S and Fe, are present in the spectra. The investigation of the electrical properties showed that the Fe doped samples with 12.5% iron is n-type and samples with 25% and 50% iron is p-type semiconductor.

Keywords: Bismuth sulfide, hydrothermal method, Fe doped, structural, optical and electrical properties



Shahrood University of
Technology

Shahrood University of Technology
Faculty of physics and Nuclear Engineering
M.Sc. Thesis in Nano Physics

Growth and characterization of Bi_2S_3
nanostructures

By: Alireza Jahantigh

Supervisor:

Dr. Morteza Izadifard

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

January 2019