

硫化压力对 FeS₂ 薄膜结构和光学性能的影响*

徐文雷 孟 亮 刘茂森

(浙江大学材料科学与工程学系 杭州 310027)

摘要 通过磁控溅射法制备纯 Fe 膜, 再在 S 气氛中用热硫化法使其转变成成为多晶 FeS₂ 薄膜, 硫化压力分别为 40、60、80 和 100kPa, 并研究了硫化压力对 FeS₂ 薄膜的结构和光学性能的影响。研究发现, 在 80kPa 条件下, 结晶状况达到最佳, 光吸收系数较高, 禁带宽度可达到 0.9eV。

PACC: 7280G, 8115, 6110, 7865

1 引言

FeS₂ 作为一种具有禁带宽度 $E_g = 0.95\text{eV}$ 和较高光吸收系数(当波长 $\lambda < 1\mu\text{m}$ 时, 吸收系数 $\alpha > 10^5\text{cm}^{-1}$)的半导体材料^[1-3], 在光电化学和光伏电池应用中越来越受到广泛的重视, 如被应用于太阳能电池材料^[4,5]、制氢的去极化阳极材料^[6]和高能量密度电池的阴极材料^[7]等, 近年来还探讨了它与生命起源的关系^[8]。地球上其组成元素储量丰富、无毒, 具有很好的环境相容性。FeS₂ 薄膜的制备方法主要有: 热蒸镀法^[9-11], 金属有机化学气相沉积(MOCVD)法^[12-14], 低温化学法^[15], 喷雾热解法^[16,17], 热硫化法^[18-21], 闪蒸法^[22,23], 等离子体硫化法^[24]以及反应溅射法^[25,26]等。薄膜制备中的工艺参数对薄膜的性能有显著的影响, 决定了薄膜的化学计量组成、晶体结构的完整性和薄膜的物理性能。

本文用磁控溅射法在载玻片上制备纯 Fe 膜, 然后经热硫化制备了多晶 FeS₂ 薄膜, 并研究了硫化压力对薄膜结构和光学性能的影响。

2 实验方法

采用 $15 \times 15\text{mm}^2$ 的载玻片作为镀膜基片, 在铬酸溶液中浸泡 30min 后用去离子水煮沸清洗 5 次后烘干。

在 FJL-450 型磁控溅射设备中, 采用纯 Fe 靶溅射制备纯 Fe 膜。镀膜前预抽真空 $3.3 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 在抽真空期间充氩气置换三次, 溅射气压 $1.9 \times 10^{-1}\text{Pa}$, 溅射时间为 10min, 得到厚度约 $0.1\mu\text{m}$ (用 Dektak 3 型膜厚测量仪测量) 的纯 Fe 膜。

根据拟定的硫化压力(分别为 40、60、80、100kPa)、硫化温度(400)和石英管体积, 计算所需的硫粉质量(纯度为 99.5%), 将纯 Fe 膜和硫粉封装于石英管中, 封装前抽真空并用

* 本文为中国博士后科学基金资助项目

徐文雷 男, 1971 年出生, 硕士, 主要从事功能薄膜材料的研究

孟 亮 男, 1953 年出生, 副教授(现为博士后), 主要从事功能薄膜材料和有色金属材料的研究

刘茂森 男, 1939 年出生, 教授, 主要从事功能材料及有色金属材料的研究

1998-06-05 收到, 1998-09-09 定稿

氩气置换 5 次 封装后的试样硫化 20h, 为防止薄膜剥落, 升温速率控制在小于等于 $3\sim 4 / \text{min}$ 之间, 降温速率小于等于 $1\sim 2 / \text{min}$

用 Rigaku D/MAX-III B 型 X 射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 靶, 2θ 为 $20\sim 70^\circ$; 对硫化后的试样进行 X 射线衍射分析, 并由衍射峰半高宽计算试样的晶粒尺寸. 用 PV 9900 型能谱仪 (EDAX) 分析薄膜的化学成分.

通过 U-3400 型紫外-可见-近红外分光光度计, 在参考光束中放入一片载玻片, 以除去薄膜基片的吸收, 在波长为 $300\sim 2500\text{nm}$ 范围内, 测量薄膜的吸收光谱. 并用 Sloan Dektak 3 型膜厚测量仪测量薄膜厚度, 计算薄膜的吸收系数, 进而由吸收边得出薄膜的禁带宽度 E_g .

3 结果与讨论

3.1 FeS_2 薄膜的结构

不同试样的 X 射线衍射分析结果如图 1 所示. 和标准的 FeS_2 粉末的衍射谱相对照, 薄膜中均出现了 FeS_2 的 (111)、(200)、(210)、(220)、(311) 衍射峰, 说明经过实验条件下硫化压力范围的硫化后, Fe 膜转变为 FeS_2 薄膜.

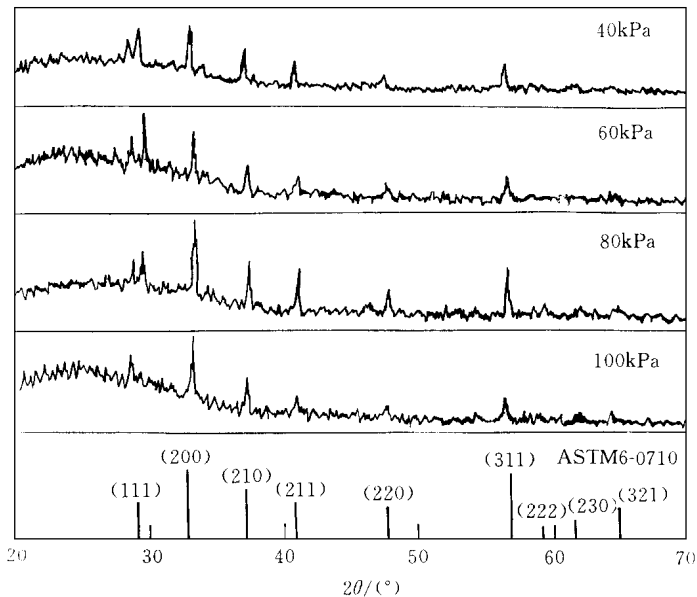


图 1 不同硫化压力硫化后试样的 XRD 谱
最下图为根据 ASTM 6-0710 卡片绘制的 FeS_2 粉末的标准衍射谱

图 2 为不同衍射面 XRD 峰值强度和硫化压力的关系. 在 80kPa 硫化压力下, 各衍射面的峰值强度都达到最高值, 说明薄膜的晶体完整性得到改善. 此外, 无论在何种压力条件下硫化后, 薄膜中衍射峰最强的衍射面为 (200), 而标准 FeS_2 粉末最强衍射峰的衍射面为 (311), 这说明薄膜晶粒在形成过程中存在着择优取向.

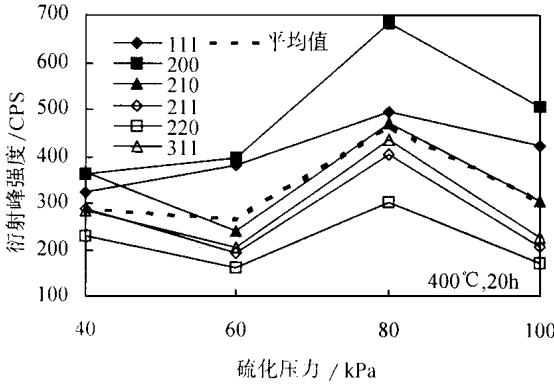


图 2 不同衍射面 XRD 峰强度与硫化压力的关系

3.3 FeS₂ 薄膜化学成分的变化

图 4 为不同硫化压力硫化后薄膜的 S/Fe 比值。在实验所用的硫化压力条件下, S/Fe 的比值均大于 2, 此结果结合图 1 可再次说明纯 Fe 膜均已转化为 FeS₂ 薄膜。至于薄膜中 S/Fe 的比值超过 FeS₂ 的理想化学计量比的原因可能是: (1) 薄膜中存在针孔, 其中残留有扩散进去的 S; (2) 在硫化过程中, Fe 膜的表面由于发生化学反应而凹凸不平, 在冷却时, S 蒸气冷凝沉结到薄膜表面; (3) 高温硫化时的较高 Fe 空位平衡浓度在降温过程中消失不完全而保持到室

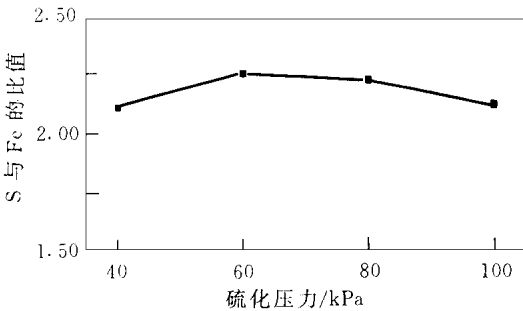


图 4 试样中的 S/Fe 比值和硫化压力的关系

3.2 晶粒尺寸的变化

由 XRD 谱根据 Scherrer 公式 $\beta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}$ ($K = 1$)^[27] 计算的薄膜中各晶面晶粒尺寸如图 3 所示。在压力为 40~80kPa 硫化后, 随硫化压力的增大, 晶粒平均尺寸略有增加, 但各晶面的晶粒尺寸相差不大, 可以认为薄膜是由等轴晶粒组成。在硫化压力为 80~100kPa, 各晶面的晶粒尺寸变化加大, 特别是 (200) 晶面的晶粒尺寸增大, 而其它晶面的晶粒尺寸变小, 综合结果使得晶粒平均尺寸变化不明显。

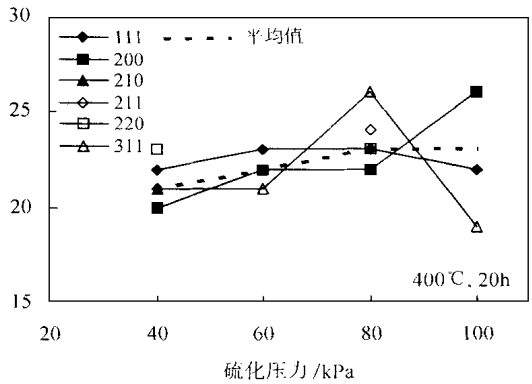


图 3 用 XRD 谱计算的薄膜晶粒尺寸与硫化压力的关系

温。另外, 随硫化压力的变化, S/Fe 的比值在 2.11~2.25 之间, 变化仅有 6% 左右, 说明硫化压力对 S/Fe 的影响不显著。

3.4 FeS₂ 薄膜的光学性质

不同硫化压力下硫化后试样的吸收光谱如图 5 所示。其吸收光谱明显呈现出 3 个特征区域, 即高吸收区、反映带尾的线性区和低能端反映缺陷的弱吸收区。光子能量提高到禁带宽度 E_g 时, 将使得电子从价带跃迁到导带, 从而使吸收系数大大提高, 但在 40kPa 硫化压力下硫化试样的吸收系数在光子能量 $h\nu > 1.3eV$ 时, 仅为 $0.7 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 低于其他 3 个试样在高吸收区的吸收系数, 这可能是薄膜试样中存在较多的针孔而降低了薄膜在高吸收区的吸收系数。在 80kPa 硫化压力下硫化的试样在高吸收区的吸收系数最高, 达到 $1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 说明薄膜结晶状况的改善可以提高薄膜的吸收系数。

由图 5 通过外延法测得的各试样的禁带宽度如图 6 所示。在 40kPa 硫化压力下硫化的

试样的禁带宽度较小(只有 0.6eV)。由图 2 可知, 此试样的衍射峰平均强度较低, 说明薄膜的结晶状态不好, 薄膜中存在较多的缺陷, 从图 3 中可知, 试样晶粒的平均尺寸较小, 增加了晶界的面积, 综合这两方面的因素, 使得薄膜中缺陷密度增加, 这些缺陷将在禁带中形成缺陷能级, 从而使试样的禁带宽度减小, 所以导致在 40kPa 压力下硫化的试样禁带低于 FeS₂ 的理论禁带宽度(0.95eV)。随着硫化压力从 40 增加到 60kPa, 禁带宽度也得到提高, 达到 0.9eV, 接近 FeS₂ 的理论值在 60~ 100kPa 时, 禁带宽度基本保持不变

4 结论

(1) 通过磁控溅射法制备的纯 Fe 膜在 40~ 100kPa 硫化压力及 400 °C 条件下, 热硫化 20h, 可以得到接近理想化学计量比的多晶 FeS₂ 薄膜

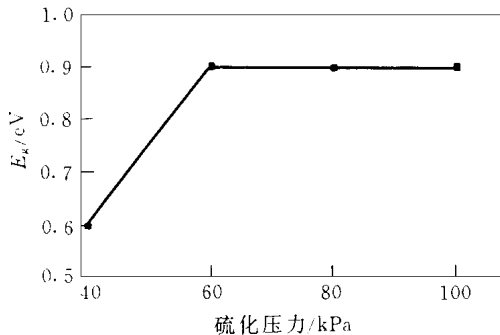


图 6 试样的禁带宽度 E_g 和硫化压力的关系

时达到最高

(4) 薄膜的禁带宽度也受到硫化压力的影响。在 40kPa 条件下硫化, 禁带宽度只有 0.6eV, 随硫化压力的提高, 薄膜组织结构的改善, 禁带宽度也得以提高, 在 60~ 100kPa 硫化压力下硫化的薄膜, 禁带宽度达到 0.9eV, 接近 FeS₂ 的理论禁带宽度(0.95eV)。

(5) 薄膜制备的其它工艺参数以及薄膜中的位错和晶界等晶体缺陷对薄膜结构和光电性能的影响, 有待进一步深入研究

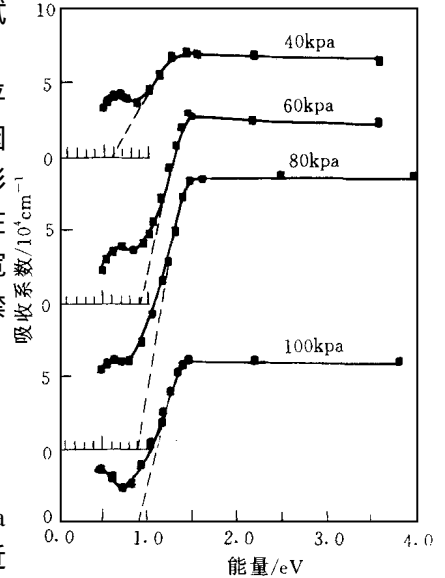


图 5 不同试样的吸收系数曲线

(2) 在 40~ 100kPa 硫化压力下硫化, 薄膜的组织结构受到硫化压力的影响, 在 80kPa 下硫化的薄膜的组织结构达到最佳。此外, 薄膜晶粒生长存在一定的择优取向, 但硫化压力对薄膜的化学成分影响不显著。

(3) 薄膜在高吸收区的吸收系数受到硫化压力的影响。在 40kPa 条件下硫化, 薄膜在高吸收区的吸收系数较低, 随着硫化压力的提高, 薄膜在高吸收区的吸收系数也得到提高, 并在 80kPa

参 考 文 献

- [1] A. Ennaoui, S. Fiechter, H. Goslow sky *et al* , J. Electrochem. Soc , 1985, **132**: 1579
- [2] A. Ennaoui, S. Fiechter, W. Jaegerman *et al* , J. Electrochem. Soc , 1986, **133**: 97.
- [3] A. Ennaoui and H. Tributsch, Sol Energy Mater , 1986, **14**: 461.
- [4] W. Jaegeranson and H. Tributsch, J. Appl Electrochem. , 1983, **13**: 743
- [5] A. Ennaoui and H. Tributsch, Solar Cells, 1984, **13**: 197.
- [6] S. B. Lalvant and M. A. bom i, J. Electrochem. Soc , 1986, **133**: 1364

- [7] J. M. Pen sler, R. K. F. Lam, J. K. Litchfield *et al* , J. Electrochem. Soc. , 1990, **137**: 1.
- [8] K. R. Popper, Nature, 1990, **344**: 387; M. J. Russel and A. J. Hall, 1990, **344**: 387.
- [9] S. S. Seehra, P. A. Montano, M. S. Seehra *et al* , J. Mater. Sci. , 1979, **14**: 2761.
- [10] A. M. Karguppikar and A. G. Vedeshwar, Phys Status Solidi A, 1986, **95**: 717.
- [11] V. P. Gupta, K. Chandra and V. K. Srivastava, J. Mater. Sci. Lett. , 1986, **5**: 165.
- [12] G. Chatzitheodorou, S. Fiechter, R. Konenkamp *et al* , Mater. Res. Bull. , 1986, **21**: 1481.
- [13] B. Thomas, C. Hopfner, K. Elmer *et al* , J. Crystal Growth, 1995, **146**: 630.
- [14] B. Thomas, K. Elmer, M. Muller *et al* , J. Crystal Growth, 1997, **170**: 808.
- [15] G. Chatzitheodorou, S. Fiechter, M. Kunst *et al* , Mater. Res. Bull. , 1988, **23**: 1261.
- [16] G. Smestad, A. Da Silva, H. Tributsch *et al* , Solar Energy Mater. , 1989, **18**: 299.
- [17] A. K. A. Bass, Phys Status Solidi A, 1986, **97**: 243.
- [18] I. J. Ferrer and C. Sanchez, J. Appl. Phys. , 1991, **70**: 2641.
- [19] G. Pimenta and W. Kautek, Thin Solid Films, 1994, **238**: 213.
- [20] C. de las Heras, J. L. Martin de Vidales, I. J. Ferrer *et al* , J. Mater. Res. , 1996, **11**: 211.
- [21] G. Smestad, A. Ennaoui, S. Fiechter *et al* , Solar Energy Mater. , 1990, **20**: 149.
- [22] C. De las Heras and C. Sanchez, Thin Solid Films, 1991, **199**: 259.
- [23] I. J. Ferrer, D. M. Nerskaja, C. De las Heras *et al* , Solid State Commun. , 1990, **74**: 913.
- [24] S. Bausch, B. Sailer, H. Keppner *et al* , Appl. Phys. Lett. , 1990, **57**: 25.
- [25] M. Birholz, D. Lichtenberger, C. Hopfner *et al* , Solar Energy Mater. Solar Cell, 1992, **27**: 243.
- [26] G. Willeke, R. Dasbach, B. Sailer *et al* , Thin Solid Films, 1992, **213**: 271.
- [27] 范雄, 金属 X 射线学, 北京: 机械工业出版社, 1989, 103.

Influence on Structure and Optical Property of Pyrite (FeS₂) Thin Films by Sulfur Pressure

Xu Wenlei, Meng Liang, Liu Maosen

(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Received 5 June 1998, revised manuscript received 9 September 1998

Abstract Iron thin films prepared by magnetron sputtering on glass substrates have been annealed at 400 °C in different sulfur atmosphere ranging from 40 to 100 kPa for 20 h. We study the influence of sulfur atmosphere on structure and optical property. It is found that the structure and optical property of pyrite films are optimized at 80 kPa, its band gap is about 0.9 eV.

PACC: 7280G, 8115, 6110, 7865