

稀土钕离子对立方晶型 FeS_2 结构及光性能的影响*

徐金宝 郑毓峰 李 锦 孙言飞 吴 荣

(新疆大学物理系, 乌鲁木齐 830046)

摘要: 采用真空、无氧退火方法对立方晶型 FeS_2 进行了稀土钕掺杂实验. 利用 X 射线衍射仪和紫外可见分光光度计对样品的结构及光吸收谱进行了研究. 利用 Rietveld 方法对掺杂样品的结构进行了精修. 结果显示: 由于稀土钕离子的进入, 使得立方晶型 FeS_2 晶格结构发生畸变, 从而导致样品光电性能改变.

关键词: 黄铁矿; 稀土; 结构; 性能; Rietveld 方法

PACC: 8120; 6110M; 7360

中图分类号: TN304. 2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)04-0702-05

1 引言

有关固体中稀土离子性质的研究已有近半个世纪的历史, 但主要工作集中于氟化物、氧化物等离子型化合物. 直到 60 年代初, 人们才开始关注共价半导体材料, 如砷化镓中稀土掺杂的问题. 稀土掺杂的方法很多, 包括等离子增强 CVD 法^[1]、射频磁控溅射法^[2]、激光法、MOCVD 法^[3]、MBE 生长法和离子注入法等. 这方面的理论研究主要基于自洽束缚格林函数理论. 该理论将 4f 状态做束缚核, 假设在带隙中无 5d 状态, 据此来计算半导体中 4f 的离化能级, 可以较好地解释硅中掺铟、磷化铟中掺铯等实验结果. 半导体材料中稀土掺杂有两个需要注意的问题: (1) 稀土原子化学活性高, 与众多物质发生反应, 在空气中极易被氧化; (2) 稀土离子在共价化合物中, 平衡固溶度小, 难于得到高掺杂材料. 因此, 半导体材料中的稀土掺杂需要选择特殊材料和非平衡条件^[4].

FeS_2 (pyrite) 之所以能够成为薄膜太阳能电池的吸收体材料而引起人们广泛关注的原因是其具有高的光吸收系数 ($\lambda = 700\text{nm}$, $\alpha = 5 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$) 及合

适的禁带宽度, 且无毒, 组成元素储量十分丰富^[5,6]. 自从 1979 年 Seehra^[7] 等人采用真空镀膜法在 Al 基片上成功制备 FeS_2 薄膜以来, 人们一直在不断地探索新的制备方法和工艺来提高薄膜的质量, 改善薄膜的光电性能. 目前, 对 FeS_2 (pyrite) 掺杂多集中于 Al, Cu, Ni, Co 等最外层为 d 轨道的金属离子, 相关论文较多, 但对稀土作为掺杂剂的 FeS_2 (pyrite) 结构及性能的研究报道尚不多见. 本文研究了稀土钕对 FeS_2 (pyrite) 的掺杂行为, 旨在寻求一种能够有效提高 FeS_2 (pyrite) 性能的方法.

2 实验

将高纯稀土 Nd (钕) 与立方晶型 FeS_2 粉体按重量比 0, 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.7%, 1%, 5%, 10% 均匀混合, 并将样品与一定量的高纯硫粉分别封装于经净化处理的真空玻璃管中, 723 K 的条件下将混合样品退火 50 天. 多晶样品的衍射数据是在日本 MAC SCIENCE 18 KW 转靶 X 射线衍射仪上收集的, 采用石墨单色器, Cu K 辐射, 40kV, 200mA. 利用 1221 型紫外-可见分光光度计 (备有积分球附件) 测量了样品的反射和透射光谱.

*国家自然科学基金资助项目 (批准号: 50062002)

徐金宝 男, 1974 年出生, 硕士研究生, 研究方向为半导体材料.

郑毓峰 男, 1944 年出生, 教授, 研究方向为半导体材料. Email: zyf402@hotmail.com

2004-03-24 收到, 2004-07-07 定稿

3 结果与讨论

3.1 XRD 结构分析

FeS₂ (pyrite) 属立方晶系, NaCl 型的离子晶体, fcc 格子, 阴离子为 [S₂]²⁻ 的双硫基团, 占据阳离子 Fe²⁺ 的八面体空隙中, 其双硫的轴向为 (111) 按一定的取向交互配置, 所以其对称点群为 Pa₃. 它具有两个反演对称中心, 一个是以 Fe²⁺ 为中心, 另一个是以双硫基团 [S₂]²⁻ 轴为中心, 所以有两个格子划分法. 由于双硫基团的交互配置, FeS₂ 没有解理, 而裂理较多. 晶格常数 $a = 0.5418\text{nm}$, 每个原胞中共有 12 个原子.

图 1 为不同掺杂比样品的 XRD 衍射谱, 其与 PDF 卡 (42-1340) 黄铁矿型数据基本吻合. 可以看出随着掺杂浓度的变化, 样品的结晶状况、衍射峰强度以及衍射峰位在一定程度上受钕掺杂的影响而发生了明显变化. 掺杂在 0.1% ~ 0.5% 之间的样品, 随着浓度的不断提高, 晶体的 (200), (210) 以及 (311) 晶面对应的衍射峰相对强度逐渐加大, 峰形变锐. 当掺杂浓度继续增加时, 可以看出, 晶体的 (200), (210) 以及 (311) 等晶面对应的衍射峰相对强度开始减小, 在高掺杂区 (> 0.7%), 晶体衍射峰出现宽化现象, 开始出现杂相峰 (如图中箭头所示), 并且峰位左移. 这些特征说明随掺杂浓度增加, 样品晶粒的晶格完整性下降. 因此, 可以认为, 在一定范围内低浓度稀土离子掺杂可以促进 FeS₂ (pyrite) 晶体的生长, 而随着掺杂量的增加, 反而会抑制其晶体的生长. 从电荷平衡理论来说, 由于在本实验中使用了真空无氧焙烧的方法, 稀土钕离子可能是 Nd³⁺. Nd³⁺ 离子在掺杂进入晶格后, 取代 Fe²⁺ 离子后电荷不平衡, 高价离子掺杂后为了电荷平衡必然造成晶格中硫空位的减少, 也正是这种硫缺陷的减少促进了样品晶粒的生长. 另外, 稀土离子一般半径都比较大, 钕离子的半径为 100pm, 而铁离子的半径为 74pm. 通常情况下, 当掺杂离子半径大于铁离子半径时, 掺杂离子替代晶格中铁离子都将引起晶格畸变, 积累一定的应变能. 当稀土离子的浓度进一步提高时, 此积累的应变能就会抑制晶粒生长. 此外, 稀土元素 Nd 与 Fe 易形成固溶体 NdFe₂ 和 Nd₂Fe₁₇, 但在测试中, 并未发现上述两相的存在, 说明在本实验的条件下不能够生成 Nd-Fe 固溶体. 从本实验的结果来

看, 不同掺杂浓度的稀土离子对晶型的影响结果不同, 在低浓度的情况下, 电荷的影响成为主要的因素, 而在高浓度掺杂情况下, 体积的变化成为主要的影响因素.

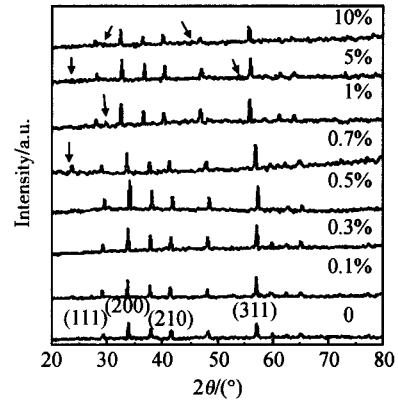


图 1 不同浓度 Nd 掺杂样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of various concentration doped Nd

由图 2 可以看出, 随着掺杂比的增加, 样品的 (200), (210), (111) 等衍射峰峰位均向左移动, 衍射峰的左移意味着对应的晶面间距增大, 晶格发生了膨胀, 这主要是因为钕离子半径略大, 钕离子取代立方晶型 FeS₂ 中铁离子而进入晶格的 4a 位置, 形成替位式离子, 从而使得样品晶格膨胀. 由 XRD 谱估算的不同掺杂浓度的样品中各晶粒尺寸变化见图 3.

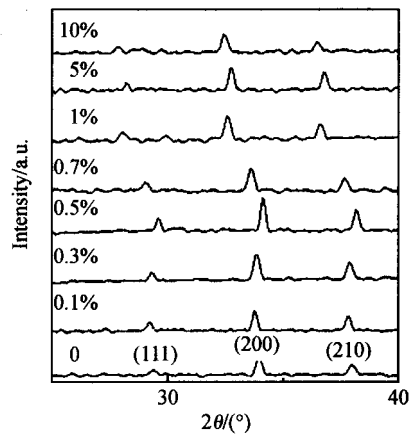


图 2 不同浓度 Nd 掺杂样品峰位移动图谱
Fig. 2 Change of peak position of various concentration doped Nd

晶粒尺寸 d 的大小满足 Scherrer 公式^[8]

$$1/\cos = \lambda / d \tag{2}$$

其中 λ 为 X 射线波长 ($\text{Cu K} = 0.154056\text{nm}$) ; θ 为衍射角; $\Delta 2\theta$ 为衍射峰半高宽. $\Delta 2\theta$ 的数值可以通过实测晶粒衍射峰半高宽 $\Delta 2\theta_{\text{meas}}$ 和仪器宽化 $\Delta 2\theta_{\text{p}}$, 并用以下公式来确定:

$$\tau = (\Delta 2\theta / 180) [(\Delta 2\theta_{\text{meas}} - \Delta 2\theta_{\text{p}}) / 0.89] \quad (3)$$

从图中可以看出,随着掺杂浓度的不断提高,晶体各晶向的晶粒逐渐长大,在 1% 附近达到最大值,然后开始下降,随着掺杂浓度的继续增加,晶粒尺寸则反而减小.

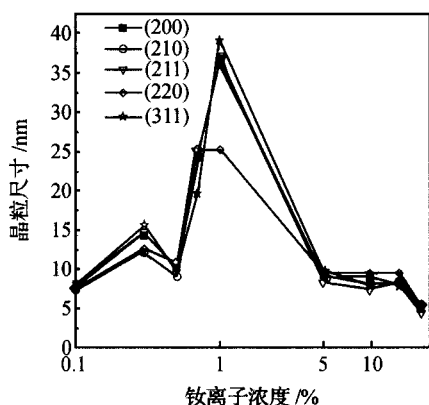


图 3 由 XRD 谱估算的 FeS_2 晶体晶粒尺寸与掺杂浓度的关系

Fig. 3 Relationship between grain size and doping concentration

3.2 Rietveld 方法修正晶体结构

利用 Rietveld 方法对 0.5% 的样品的结构进行了修正,精修结果如图 4 所示,图中“ \bullet ”表示实验据,与其叠加的“ \times ”表示计算的数据,最下面的曲线代

表两者间的差值,最上面的短竖线代表立方相的峰位.精修的可信度因子分别为剩余因子 $R_p = 6.58\%$,加权剩余因子 $R_{wp} = 8.9\%$,拟合因子 $S = 1.73$.表 1 比较了掺杂样品与未掺杂样品晶胞的体积(V)、密度(D)及键长、键角的变化.其中 $d(\text{Fe}-\text{S})$ 和 $d(\text{S}-\text{S})$ 分别为晶胞中最近邻键长, $\text{Fe}-\text{S}-\text{Fe}$ 和 $\text{S}-\text{S}-\text{Fe}$ 分别表示硫原子配位四面体中的键角, $\text{S}-\text{Fe}-\text{S}$ 和 $\text{S}-\text{Fe}-\text{S}$ 分别为铁原子配位八面体中的键角.可以看出,与未掺杂样品相比,掺杂样品的体积增大了 0.43%,密度增大了 0.42%.而样品的键长、键角也发生了较为明显的变化.此结果表明:由于钽离子的进入,致使黄铁矿型 FeS_2 的晶格结构发生畸变,这是导致样品光性能变化的主要原因.

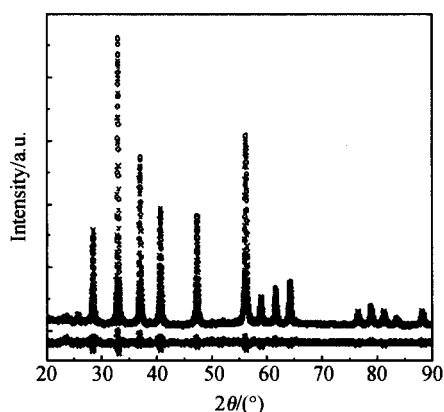


图 4 样品精修后的 XRD 图谱

Fig. 4 Final Rietveld refinement X-ray plot of the sample (0.5%)

表 1 掺杂前后样品的结构参数

Table 1 Crystal parameters of doped and undoped samples

Sample	$d(\text{Fe}-\text{S})$	$d(\text{S}-\text{S})$	V/nm^3	$D/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	Tetrahedral angle/ (°)		Octahedral angle/ (°)	
					$\text{Fe}-\text{S}-\text{Fe}$	$\text{S}-\text{S}-\text{Fe}$	$\text{S}-\text{Fe}-\text{S}$	$\text{S}-\text{Fe}-\text{S}$
Doped sample	2.262(3)	2.155(4)	0.15869	5.021	115.53(12)	102.36(9)	94.31(10)	85.69(10)
Undoped sample	2.255(3)	2.195(4)	0.15801	5.000	115.89(12)	101.47(9)	94.53(10)	85.47(10)

3.3 光性能分析

利用备有积分球附件的紫外-可见分光光度计测量部分样品的全反射图谱,如图 5 所示.可以看出,由于钽离子的进入,样品的可见光区的全反射谱发生了较为明显的变化.在可见光区的高频段(350~400nm),样品的反射峰随着掺杂浓度的增加而逐渐增强,当浓度达到 0.5% 和 0.7% 时达到最大.随

着掺杂浓度的进一步增加,该反射峰基本不发生变化.而在该区域的低频段(700~900nm),0~0.7% 五个样品的反射峰有明显的减小趋势.掺杂浓度大于 0.5% 时,样品的图谱中开始出现明显的钽元素的特征反射峰(如图中箭头所示),此峰为钽元素 672nm 反射峰,并对应于钽元素 4f 电子的跃迁,由于掺杂量小,一些较弱的反射峰没有在反射光谱中出现.

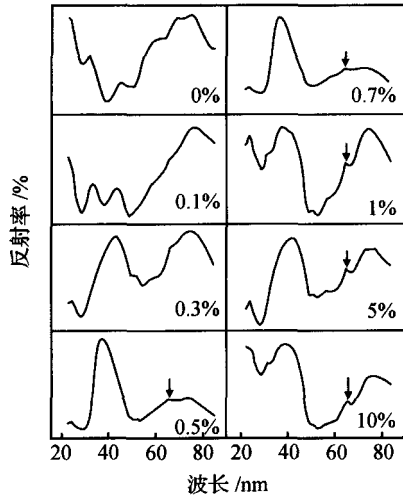


图 5 不同 Nd 掺杂浓度样品的全反射图谱

Fig. 5 Reflective spectra of various concentration doped Nd

半导体化合物属于高浓度自由电子气模式的导电材料,这类材料对光场的响应与光场的频率密切相关.低频时, 交变光场的每个半周期内载流子被某个方向的电场多次加速碰撞, 这种被电场极化的载流子对光场的电磁屏蔽作用很强, 即在低频红外区具有很强的反射率. 当光频进一步增加到某个频率

时, 此时载流子的惯性已不能跟随高频变化的光场, 这时载流子对光场的反射会变弱. 从图 5 中还可以看出, 低掺杂样品的反射边向短波方向移动. 由于 $N^{1/2/91}$ (N 为载流子浓度), 因此对黄铁矿型 FeS₂ 进行低浓度稀土钕掺杂可以提高样品的载流子浓度. 最适宜的掺杂浓度为 0.5%.

根据 Tauc 规则作出样品的 $1/2-h$ 关系曲线(为样品的光吸收系数, h 为光子能量), 当 $1/2=0$ 时, 即可得半导体的带隙宽度. 其变化范围为 1.502 ~ 1.38eV, 如图 6 所示. 不同杂质掺杂以及不同浓度杂质的掺杂对样品带隙的影响有很大差别. 在 Ferrer 等人^[10]的杂质元素对 FeS₂ 薄膜光电性能影响的研究工作中, 1% Cu 掺杂样品的带隙为 1.12 ~ 0.90eV, 0.5% Al 掺杂的带隙为 1.05eV, 10% Al 掺杂为 1.55eV. 从本实验的结果可以看出, 低浓度的稀土钕离子掺杂对样品的带隙影响较大. 从 0 ~ 1% 钕掺杂样品的带隙宽度变化了 0.12eV. 当浓度大于 1% 以后, 样品带隙变化减缓.

4 结论

对于黄铁矿型 FeS₂, 高浓度的稀土钕 (>

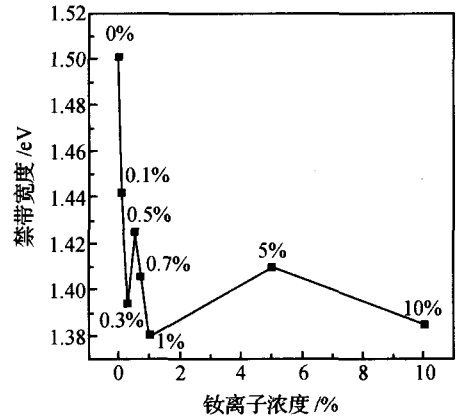


图 6 不同 Nd 掺杂浓度样品的带隙变化图谱

Fig. 6 Optical energy gap as function of various concentration doped Nd

0.7%) 掺杂并不利于晶体生长和光电性能的提高. 低浓度的稀土钕 (< 0.7%) 掺杂有利于晶体的生长并且能够改善样品的光电性能. 其原因在于钕离子的进入致使样品的晶胞结构发生畸变. 最适宜的钕掺杂浓度为 0.5%.

参考文献

[1] Konarad A, Fries T, Gahn A, et al. Chemical vapor synthesis and luminescence properties of nanocrystalline cubic Y₂O₃. J Appl Phys, 1999, 86(6) : 3129

[2] Igarashi T, Ihara M, Kusunoki T, et al. Relationship between optical properties and crystallinity of nanometer Y₂O₃. Appl Phys Lett, 2000, 76(12) : 1549

[3] Thomas B, Ellmer K, Muller M, et al. Structural and photoelectrical properties of FeS₂ (pyrite) thin films grown by MOCVD. J Cryst Growth, 1997, 170: 808

[4] Tu Hailing. Application and theory of semiconductor doped rare earth. Chinese Rare Metals, 1996, 20(1) : 39 (in Chinese) [屠海令. 半导体材料稀土掺杂的理论及应用. 稀有金属, 1996, 20(1) : 39]

[5] Xu Wenlei, Meng Liang, Liu Maosen. Influence on structure and optical property of pyrite(FeS₂) thin films by sulfur pressure. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20(8) : 1132 (in Chinese) [徐文雷, 孟亮, 刘茂森. 硫化压力对 FeS₂ 薄膜结构和光学性能的影响. 半导体学报, 1999, 20(8) : 1132]

[6] Zhang Xiujuan, Meng Liang, Liu Yanhui. Effect of film thickness on crystal growth and optical properties of FeS₂ thin films. Chinese Journal of Semiconductors, 2004, 25(6) : 657 (in Chinese) [张秀娟, 孟亮, 刘艳辉. FeS₂ 薄膜厚度对晶体生长及光吸收特性的作用. 半导体学报, 2004, 25(6) : 657]

[7] Seehra S, Montano P A. Preparation and characterization of thin films of FeS₂. J Mater Sci, 1979, 14(11) : 2761

- [8] Zain N M ,Arof A K. Structural and electrical properties of poly(ethyleneoxide)-cadmium sulphate complexes. *Materials Science and Engineering B* ,1998 ,52 :40
- [9] Li Danzhi. Spectral transmission and reflection of the doping semiconductor/ metal films systems. *Acta Physica Sinica* , 1999 ,48(12) :2349(in Chinese) [李丹之. 掺杂半导体/ 金属膜系的光谱透射反射特性. *物理学报* ,1999 ,48(12) :2349]
- [10] Ferrer I J ,Nevskaia D M ,De las Heras C ,et al. About the band gap nature of FeS₂ as determined from optical and photoelectrochemical measurements. *Solid State Commun* ,1990 , 74(9) :913

Effect of Rare Earths(Nd) Doping on Structural and Optical Properties of Pyrite *

Xu Jinbao , Zheng Yufeng , Li Jin , Sun Yanfei , and Wu Rong

(*Department of Physics , Xinjiang University , Urumqi 830046 , China*)

Abstract : FeS₂ (pyrite) doped by rare earth (Nd) is prepared by annealing at high temperature in a sulfur atmosphere. The structural and photoelectrical properties of samples are studied by X-ray diffraction patterns and optical absorption spectra. The procedure used is the full profile refinement of X-ray diffraction patterns using the Rietveld method. The experimental results show the change of unit cell volume of the sample doping of rare earth ,which leads to the change of properties of the sample.

Key words : pyrite ; rare earth ; structure ; property ; Rietveld method

PACC : 8120 ; 6110M ; 7360

Article ID : 0253-4177(2005)04-0702-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 50062002)

Xu Jinbao male ,was born in 1974. He is engaged in research on semiconductor materials.

Zheng Yufeng male ,was born in 1944 ,professor. He is engaged in research on semiconductor materials. Email :zyf402@hotmail.com

Received 24 March 2004 ,revised manuscript received 7 July 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics