

FeS₂ 薄膜厚度对晶体生长及光吸收特性的作用*

张秀娟 孟亮 刘艳辉

(浙江大学金属材料研究所, 杭州 310027)

摘要: 在单晶 Si 衬底上用磁控溅射 Fe 膜并硫化的方法, 制备了不同厚度的 FeS₂ 薄膜, 测定了晶体结构及光学性能。结果表明, 薄膜晶体学位向分布随薄膜厚度的增大可发生一定程度的变化。随着薄膜厚度增加到 330 nm, 晶粒尺寸增加而晶格常数减小; 但当薄膜厚度大于 330 nm 时, 晶粒尺寸下降而晶格常数增大。光吸收系数以及禁带宽度均随薄膜厚度的增加而下降。相变应力、比表面积及晶体缺陷随薄膜厚度的变化是引起薄膜晶体生长行为及光吸收性能变化的主要原因。

关键词: FeS₂; 薄膜; 晶体结构; 光学性能

PACC: 7280G; 8115N; 6110

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)06-0657-05

1 引言

FeS₂ 具有合适的禁带宽度和较高的光吸收系数^[1], 是一种极具发展潜力的太阳电池材料, 在光伏发电和光电化学领域具有广阔的应用前景。由于目前 FeS₂ 薄膜存在晶体缺陷, 偏离化学计量比和纯度不够及材料制备技术不成熟等原因, 其性能还不够理想^[2]。因此, 探索薄膜组织性能在不同影响因素下的变化规律, 以便寻求合适的 FeS₂ 薄膜合成技术, 仍然是目前研究的焦点问题^[3~6]。

FeS₂ 薄膜的晶体缺陷有表面缺陷和体内缺陷两种。较薄的 FeS₂ 薄膜有较大的比表面积, 其表面缺陷对 FeS₂ 结晶特性和有关性能的影响占主要地位。反之, 较厚的 FeS₂ 薄膜有较小的比表面积, 此时体内缺陷对 FeS₂ 结晶特性和有关性能的影响占主要地位。由于 FeS₂ 薄膜的表面缺陷及体内缺陷造成的方式不同, 对组织性能的作用机制则各有不同, 若结晶生成不同厚度的薄膜, 表面缺陷和体内缺陷作用程度比例便会不同, 势必导致薄膜组织性

能的差别。另外, 不同的薄膜生长过程或不同的制备方法造成表面缺陷和体内缺陷有不同的密度及分布状态, 也会导致表面缺陷和体内缺陷各自作用程度的变化。文献[7, 8]用 FeS₂ 粉末蒸镀了三种不同厚度薄膜, 研究了结晶程度、晶粒尺寸、光吸收系数及电阻率等, 结果表明蒸镀期间电阻率随膜厚增加而增大并达到一稳定值, 晶粒尺寸则持续增大, 退火过程对不同厚度薄膜最终光电性能也有不同的作用效果。文献[9]用玻璃基片上蒸镀 Fe 膜并硫化合成 FeS₂ 薄膜的方法, 研究了不同厚度薄膜的晶体结构及导电性能, 发现在 70~600 nm 范围内, 随着薄膜厚度的增加, FeS₂ 的电阻率升高而载流子浓度下降。文献[4]报道了不同厚度硫化产物的 Seebeck 系数, 由此分析并支持了硫化过程中 Fe 转变为 FeS₂ 的分层生长机制。本文采用(111)位向的 Si 单晶切片为衬底, 用磁控溅射沉积不同厚度的 Fe 膜再硫化制备 FeS₂ 薄膜, 研究了多晶 FeS₂ 薄膜晶体结构特点、微观组织参数和光吸收性能随薄膜厚度的变化。

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50071056)

张秀娟 女, 1975 年出生, 硕士研究生, 现从事光电转换薄膜材料的研究。

孟亮 男, 1953 年出生, 教授, 博士生导师, 现从事金属功能材料及功能薄膜材料的研究。

刘艳辉 女, 1979 年出生, 博士研究生, 现从事光电转换薄膜材料的研究。

2003-05-19 收到, 2003-08-29 定稿

©2004 中国电子学会

2 实验

衬底为 $15\text{mm} \times 20\text{mm}$ 的(111)位向单晶 Si 切片, 表面抛光, 在超声波清洗器中先后用丙酮、乙醇及去离子水各清洗 15min, 用 1: 3 的 HF: HNO_3 溶液腐蚀 1min 除去表面可能存在的氧化层, 最后用去离子水冲洗并烘干。采用相同功率溅射不同时间的磁控溅射方法在单晶 Si 衬底上沉积了 4 种不同厚度的 Fe 膜。将纯 Fe 膜和能够获得 80kPa 硫气压力所需质量的硫粉封装于玻璃管中, 封装前反复 5 次抽真空及充氩气置换。将封装的样品在 400 °C 条件下硫化 20h。为防止薄膜剥落, 硫化过程中控制升温速率 $\leq 4\text{ °C/min}$, 降温速率 $\leq 2\text{ °C/min}$ 。

用 Sloan Dektak3 型表面轮廓仪测量了硫化后薄膜的厚度, 分别为 110, 270, 330 及 560nm。用 Rigaku D/max-2550PC 型 X 射线衍射仪测定了薄膜的晶体结构。用 HITACHI U-3400 型分光光度计在 800~2500nm 波长范围内测量了薄膜的吸收光谱, 计算出光吸收系数。根据文献[7]介绍的方法, 对光吸收系数曲线的线性吸收区作外延线, 取外延线与横坐标的截距得到薄膜的禁带宽度。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

不同厚度薄膜的 X 射线衍射(XRD)谱如图 1 所示。图中同时给出了根据 ASTM71-0053 卡片绘制的立方晶系 FeS_2 标准衍射谱。由图 1 可见, 在相同硫化条件下, 不同厚度的 Fe 膜均转变成了 FeS_2 , 没有其他相的衍射峰出现。各厚度薄膜的最强峰均为(200), 与 FeS_2 标准衍射峰相同; 稍有区别的是其次强峰(311)强度明显低于(200), 而在标准谱中(311)仅稍稍低于(200), 说明薄膜结晶过程中在(200)位向上的生长得到了增强, 形成了一定程度的择优取向。

图 2 为不同厚度薄膜 XRD 谱中(210)和(311)峰强度与(200)峰强度的比较。除膜厚为 270nm 时略有异常外, 随着膜厚的增加, (311)峰强度大致呈逐渐降低趋势。膜厚变化也会造成次强峰指数发生变化。随膜厚增加到 270nm, (210)峰强度下降并达到最低值, 在此期间(311)为次强峰。当膜厚超过 270nm 后, (210)峰强度增加并超过(311)而取代其成为次强

峰。可以认为, 膜厚的不同造成了晶体生长条件的不同, 因而导致了择优取向的不同: 较薄的膜有较大比表面积, 晶体的成核和生长取向更趋于遵循形成最低表面能原则并可能更多地受衬底晶体位向的影响; 较厚的膜比表面积较小, 表面能对结晶取向的制约作用减小, 同时更多的晶核可以有条件在膜体内形成并生长, 使膜内晶界相对面积增大, 则晶界能制约晶体形成和生长的作用可以被更多地体现, 故一部分晶体生长取向更趋向于遵循形成最低晶界能原则。因此, 随膜厚的增加, 膜表面能和晶界能对晶体生长制约作用的此消彼长导致了晶体位向分布的变化, 进而造成不同衍射峰强度的变化。

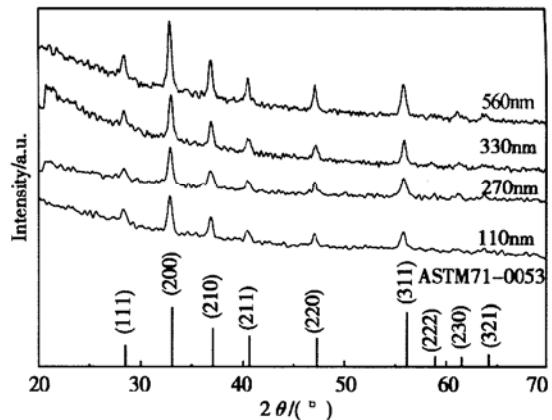


图 1 不同厚度 FeS_2 薄膜的 XRD 衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns for the FeS_2 films with different thickness

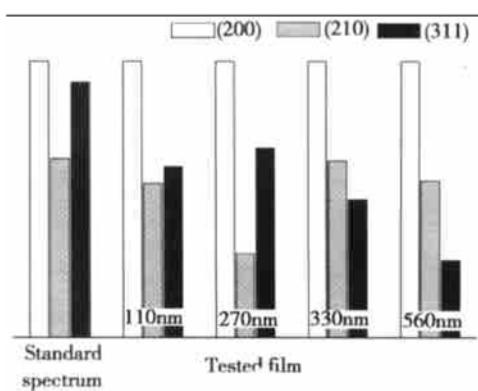


图 2 不同厚度 FeS_2 薄膜 XRD 谱中(210)、(311)与(200)峰的强度比例

Fig. 2 Relative intensity of (210) and (311) versus (200) from XRD patterns of the FeS_2 films

3.2 晶粒尺寸

根据 Scherrer 公式可以估算各薄膜样品的晶粒

尺寸 L :

$$L = \frac{K\lambda}{W \cos \theta} \quad (1)$$

其中 $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 0.154\text{nm}$; W 为衍射峰半高宽; θ 为衍射角; K 为 Scherrer 常数, 在本试验中取 $K = 1$. 估算出的晶粒尺寸与薄膜厚度的关系如图 3 所示. 随着薄膜厚度的增加, 开始时晶粒尺寸增加, 当膜厚达到 330nm 时, 晶粒尺寸达到最大值, 随后急剧减小. 由于本实验采用的是 Fe 膜硫化方法, 最终的 FeS₂ 薄膜厚度主要取决于初始 Fe 膜厚度. 当 Fe 膜较薄时, 膜比表面积较大, 更有可能以外表面直接与 S 原子接触使 FeS₂ 形核, 较大面积的外表面能够提供较高的形核率, 而且由于膜厚较小, 晶粒在厚度方向上的长大受限而不能随意等轴化, 导致薄膜晶粒尺寸较小. 随 Fe 膜厚度增大, 比表面积减小, 表面形核作用下降, 并且晶粒的生长因膜较厚而在三维方向上均比较自由, 结晶过程逐渐演变为以成核后的晶粒扩张为主, 导致晶粒尺寸增大. 当 Fe 膜继续增厚时, 比表面积进一步减小, 提供 FeS₂ 形核的外表面所占比例持续下降, 以至于逐渐失去了对 FeS₂ 形核的主导作用, 而 S 原子通过向 Fe 膜内部扩散造成膜体内形成 FeS₂ 核心的可能性逐渐增大, 此时厚膜中较多的 Fe 晶粒边界也可以提供 FeS₂ 形核的有利位置. 另外, Fe 膜越厚, 膜体刚性越大, 热硫化过程中产生的内应力也越高, 这也是应力诱发合成反应或促进相变形核的有利因素. 因此, 当 Fe 膜增厚超过一定程度时, 影响结晶过程的控制机制或主导因素可由膜表面形核为主而转化为膜体内形核为主, 因此, 当膜厚超过一定程度后, FeS₂ 晶粒尺寸反而减小.

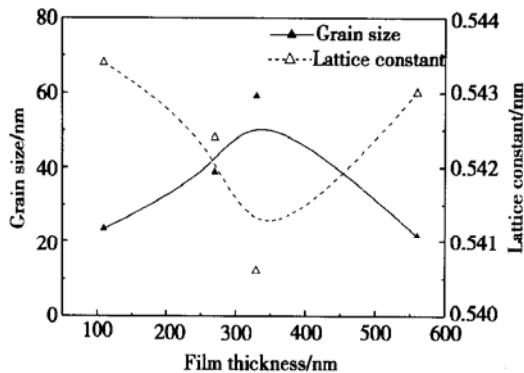


图 3 FeS₂ 晶粒尺寸、晶格常数与 FeS₂ 薄膜厚度的关系

Fig. 3 Grain size and lattice constant versus FeS₂ film thickness

3.3 晶格常数

由 XRD 中测得晶面间距 d , 可以根据公式

$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (2)$$

估算立方晶系 FeS₂ 薄膜的晶格常数 a (其中 $a = b = c$), 式中 h, k, l 为晶面指数. 在本试验中, 用(2)式计算了(200),(311),(210),(211),(220)晶面的晶格常数, 并按它们在 XRD 谱中的强度百分比进行加权, 得出了加权平均晶格常数, 其与薄膜厚度的关系在图 3 中给出.

在 110~330nm 范围内, 随薄膜厚度的增加, S 原子扩散进入 Fe 膜内的距离加长, 硫化反应不彻底的可能性增大, 薄膜中残存贫 S 过渡相或出现 S 空位的几率随之增大, 导致晶格常数减小^[10]. 由于这种过渡相数量很少, 且衍射谱与 FeS₂ 相相似, 故在图 1 中反映不出. 薄膜厚度大于 330nm 时, 晶格常数又迅速增大, 此时因硫化不充分形成的 S 空位应继续增多, 据此无法解释点阵常数反而增大的现象, 显然其他因素对点阵常数的影响已上升为主导地位. 可以考虑由于 Fe 膜转变为 FeS₂ 时比容变化在膜中产生了复杂的相变应力, 而且在较厚或刚性较高的膜中, 这种相变应力造成的晶格畸变效应变得突出, 其综合效果造成了晶格常数增大, 或者是由于相变应力方向力图与 S 空位等点缺陷造成的微应变方向相反, 使点缺陷附近的晶格收缩得以松弛, 以尽量降低相变激活能, 这也应导致晶格常数增大. 另一个可能的原因是膜厚由 330nm 增加到 560nm 时, 由于晶粒尺寸下降, 晶界增多, 点缺陷在晶界湮灭的几率增大, 进而导致晶格常数升高. 同理, 厚度低于 330nm 薄膜的晶格常数较大也不排除这种晶界数量多而对点缺陷吸收作用强的因素.

3.4 光学性能

与一般 Fe 膜硫化形成的 FeS₂ 薄膜光吸收特性类似^[5,7], 随着入射能量的增加, 不同厚度 FeS₂ 薄膜的光吸收谱均明显出现了三个特征区域: 弱吸收区、线性吸收区和高吸收区. 图 4 给出了 FeS₂ 薄膜在高吸收区光吸收系数以及由光吸收系数曲线的线性吸收区外延求得的 FeS₂ 薄膜的禁带宽度与薄膜厚度的关系. 从中可见, 虽然本试验所有厚度的 FeS₂ 薄膜的光吸收系数均已超过 $2 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$, 但存在光吸

收系数随薄膜厚度增加而下降的现象,同时禁带宽度也随之降低。这些现象一般也可以用相变应力、载膜基片与薄膜膨胀系数在硫化过程中产生的热应力、膜体刚性及不充分硫化产物比例随薄膜厚度变化的规律来说明。如前所述,在形成 FeS_2 过程中,相变应力、热应力及膜体刚性随膜厚增大而增大,这容易导致薄膜中产生的针孔及微裂纹增多,增加了光吸收性能测试时的透射光强度^[3, 11, 12],其效果则表现为吸收系数的下降。同时,薄膜厚度的增加会导致不充分硫化产物如一些贫 S 过渡相等缺陷增多,这些过渡相本身的禁带宽度较低(例如亚稳的 Marcasite 相禁带宽度仅约为 0.34eV^[6]),以致于使这些缺陷能级在薄膜带隙中的影响增强,导致薄膜总体禁带宽度下降。

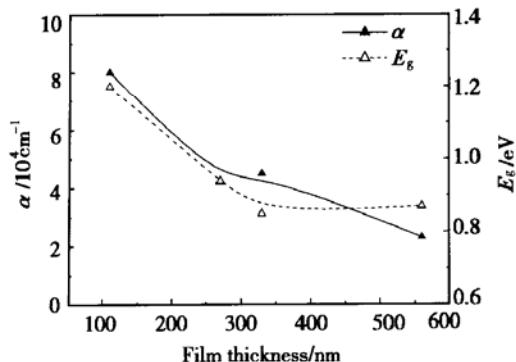


图 4 FeS_2 高吸收区(入射光波长 $\lambda < 1000\text{nm}$)光吸收系数、禁带度与 FeS_2 薄膜厚度的关系

Fig. 4 Optical absorption coefficient in the constant absorption rang($\lambda < 1000\text{nm}$) and energy gap versus FeS_2 film thickness

另外,本实验采用在单晶 Si 衬底上磁控溅射 Fe 膜硫化制备 FeS_2 薄膜的随膜厚增加而禁带宽度减小的实验规律,与文献[9]中在非晶玻璃衬底上蒸镀 Fe 膜硫化制备 FeS_2 薄膜的当膜厚大于 100nm 时禁带宽度随膜厚减小的实验规律基本一致。这说明当 FeS_2 薄膜厚度超过一定程度(如 100nm)时,禁带宽度与膜厚的关系受 Fe 膜衬底结晶度及预沉积方法的影响不明显。

4 结论

单晶 Si 衬底上磁控溅射纯 Fe 膜可在 400 °C, 80kPa 硫化压力下合成 FeS_2 薄膜, 当其厚度在 110~560nm 范围内变化时, 晶体生长以(200)位向比例最

高,其他位向的比例随薄膜厚度不同可发生一定程度的变化。

FeS_2 薄膜晶粒尺寸与点阵常数随薄膜厚度的变化趋势相反。随薄膜厚度由 110nm 增加到 330nm, 薄膜晶粒尺寸增大而点阵常数下降。但当薄膜厚度由 330nm 继续增加到 560nm 时, 薄膜晶粒尺寸下降而点阵常数上升。 FeS_2 薄膜的光吸收系数和禁带宽度均随厚度的增加而大致呈下降趋势。

薄膜厚度变化引起比表面积、内应力分布、过渡相数量以及点缺陷和线缺陷浓度等因素的变化可作为分析薄膜晶体生长特点及光吸收性能随薄膜厚度变化的影响因素。

参考文献

- [1] Ennaoui A, Fiechter S, Pettenkofer C, et al. Iron disulfide for solar energy conversion. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1993, 29(4): 289
- [2] Ennaoui A, Fiechter S, Jaegermann W, et al. Photoelectrochemistry of highly quantum efficient single-crystalline n-FeS_2 (pyrite). *J Electrochim Soc*, 1986, 133(1): 97
- [3] Meng L, Liu Y H, Huang W. Synthesis of pyrite thin films obtained by thermal sulfurating iron films at different sulfur atmosphere pressure. *Mater Sci Eng*, 2002, B90(1/2): 84
- [4] Ares J R, Ferrer I J, Cuevas F, et al. Growth of pyrite thin films investigated by thermoelectric measurement. *Thin Solid Films*, 2001, 387(1): 97
- [5] Xu Wenlei, Meng Liang, Liu Maosen. Influence on structure optical property of pyrite (FeS_2) 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 FeS_2 薄膜结构和光学性能的影响. 半导体学报, 1999, 20(8): 1132]
- [6] Nakamura S, Yamamoto A. Electrodeposition of pyrite (FeS_2) thin films for photovoltaic cells. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2001, 65(1~4): 79
- [7] Heras C, Sánchez C. Characterization of iron pyrite thin films obtained by flash evaporation. *Thin Solid Films*, 1991, 199: 259
- [8] Heras C, Ferrer I J, Sánchez C. Pyrite thin films: Improvements in their optical and electrical properties by annealing at different temperatures in a sulfur atmosphere. *J Appl Phys*, 1993, 74(7): 4551
- [9] Huang Wei, Liu Yanhui, Meng Liang. The influence of the thickness of FeS_2 thin films on the optical and electrical properties. *Acta Energiae Solaris Sinica*, 2002, 23(5): 533(in Chinese) [黄伟, 刘艳辉, 孟亮. 厚度对 FeS_2 薄膜的光电性能的影响. 太阳能学报, 2002, 23(5): 533]
- [10] Gomes A, Ares J R, Ferrer I J, et al. Formation of n -type pyrite films from electrodeposited iron sulphides: effect of annealing

- temperature. Mater Res Bull, 2003, 38(7): 1123
- [11] Ferrer I J, Hears C, Menéndez N, et al. Application of Mössbauer spectroscopy to study the formation of iron pyrite thin films. J Mater Sci, 1993, 28(2): 389
- [12] Meng L, Liu Y H, Tian L. Structural, optical and electrical properties of polycrystalline pyrite (FeS₂) films obtained by thermal sulfuration of iron films. J Cryst Growth, 2003, 253: 530

Effect of Film Thickness on Crystal Growth and Optical Properties of FeS₂ Thin Films*

Zhang Xiujuan, Meng Liang and Liu Yanhui

(Institute of Metal Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The FeS₂ films with different thickness are prepared by sulfur annealing the Fe films deposited on single-crystal silicon substrates by magnetron sputtering. The behaviors of crystal growth and optical absorption are determined. The distributed proportion of the crystalline orientation shows certain alteration with increasing in film thickness. The grain size increases but the lattice constant decreases with increasing in film thickness up to 330nm. However, the grain size decreases but the lattice constant increases as film thickness is over 330nm. Both the optical absorption coefficient and bandgap decrease with increasing in film thickness. The changes of phase transformation stress, specific surface area, and crystal defect density with film thickness can be considered to be generally responsible for the behaviors of crystal growth and optical properties.

Key words: pyrite; thin film; crystal structure; optical property

PACC: 7280G; 8115N; 6110

Article ID: 0253-4177(2004)06-0657-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 50071056)

Zhang Xiujuan female, was born in 1975, master's degree candidate. She is engaged in the research on pyrite films.

Meng Liang male, was born in 1953, professor. He is engaged in the research on metal function and film materials.

Liu Yanhui female, was born in 1979, PhD candidate. She is engaged in the research on pyrite films.

Received 19 May 2003, revised manuscript received 29 August 2003

©2004 The Chinese Institute of Electronics