

EDTA 辅助水热合成 FeS₂/NiSe₂ 复合纳米晶 及其薄膜光电性质*

吴 荣¹⁾ 郑毓峰^{1)†} 张校刚²⁾ 孙言飞¹⁾ 徐金宝¹⁾

¹⁾ 新疆大学物理系材料实验室, 乌鲁木齐 830046)

²⁾ 新疆大学应用化学研究所, 乌鲁木齐 830046)

(2004 年 2 月 2 日收到, 2004 年 3 月 1 日收到修改稿)

以 EDTA 为螯合剂, 加入 MX₂ 结构化合物 NiSe₂ 作为晶种, 水热合成了 FeS₂ 纳米晶. x 射线衍射分析结果表明产物为单一相黄铁矿型 FeS₂(pyrite), 平均粒径约 40—50nm. 丝网印刷成膜且高温退火后 FeS₂ 薄膜光学直接带隙变宽. 随晶种量的增加, 吸收边在紫外—可见光谱区红移、方块电阻升高、霍尔迁移率上升和载流子浓度下降, 实现了 n 型掺杂. 并且对 FeS₂ 的形成机理进行了讨论.

关键词: FeS₂ 纳米晶, 水热, 诱导结晶, 直接禁带宽度

PACC: 7125W, 4270Y, 7360, 7840E

1. 引 言

近年来, 人们对 FeS₂(pyrite) 和其他 MX₂(M = Mn, Fe, Co, Ni 等; X = S, Se 等) 结构化合物进行了大量的理论和实验研究, 揭示出 MX₂ 许多有趣的物理、化学性质和潜在的应用前景. MX₂ 是典型的立方结构, 将 NaCl 结构中的 Na 原子替换成金属原子 M, 同时用 X 原子代替 Cl 原子. M 原子与周围的六个 X 原子构成八面体配位, X 原子与周围的三个 M 原子和一个 X 原子构成四面体配位. 哑铃形的 X₂ 原子对位于立方体晶胞的 12 条棱上, 降低了 NaCl 结构的对称性. 典型的矿物 FeS₂ 的晶格常数 a = 0.5418 nm, 键长 Fe-S = 0.226nm, Fe-Fe = 0.214nm, 空间群 Pa3^[1-3]. 其原子坐标如下:

$$\text{Fe} (0\ 0\ 0\ 0\ 1/2\ 1/2\ 1/2\ 0\ 1/2\ 1/2\ 1/2\ 0)$$

$$\text{S} : \pm (u\ u\ u ; u + 1/2\ 1/2 - u - u ;$$

$$- u\ u + 1/2\ 1/2 - u ; 1/2 - u - u\ u + 1/2).$$

理论研究表明 FeS₂ 的禁带宽度 E_g = 0.95eV, 在可见光区光吸收系数 α = 6 × 10⁵ cm⁻¹, 是很好的太阳能电池吸收体材料. 此外 pyrite 是一种直接带隙半

导体, 为不确定型, 可以通过掺杂形成 n 型或 p 型半导体材料, 易于制成异质结, 故 FeS₂ 半导体已引起国内外的广泛关注. 目前, 制备 pyrite 的方法很多, 如电沉积法^[4]、热硫化法^[5]、金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 法^[6] 和喷涂法^[7] 等. 制备 FeS₂ 的棘手问题是白铁矿 (marcasite) 杂质的存在^[8]. Fe 与 S 亦可以结晶成白铁矿, 它也为 MX₂ 结构化合物, 属于正交晶系, 性质与 FeS₂ 类似, 只是粉体的直接带隙只有 0.3eV^[4], 不适合作为光伏吸收体材料. 传统制备方法很难一步得到符合理想化学配比的 FeS₂, 往往都需要在硫气氛下将 FeS_{2-x} 或白铁矿在高温下硫化成满足化学配比的 FeS₂. 迄今尚未见有合成 FeS₂ 纳米晶的报道. 本文利用乙二胺四乙酸 (EDTA) 辅助法在水热体系中加入晶种 NiSe₂ 一步合成了 FeS₂ 纳米晶. 实验过程中, Fe²⁺ 从 Fe(II)EDTA 螯合物中持续释放, 在水热条件下与 S_x²⁻ 反应形成 FeS₂ 纳米晶, 解决了白铁矿作为副产物的影响. 这与现有文献中制备方法相比, 不仅使合成工艺大为简化, 而且减少了由中间步骤及高温高压反应引起的产物不纯, 控制困难等不足, 为 FeS₂ 的合成提出了一种新方法.

* 国家自然科学基金 (批准号: 50062002) 资助的课题.

† E-mail: zy402@hotmail.com; 电话: (0991) 8583183.

2. 实验方法

2.1. 合成实验

配制饱和氯化亚铁(FeCl_2)溶液,并加入一定量 EDTA,将适量的硫粉(S)溶解在浓氢氧化钠(NaOH)溶液中,充分搅拌后,溶液由浅黄色转至橙色.将上述两种已配制好的溶液按比例混匀,投入少量的二硒化镍(NiSe_2)作为晶种,晶种的制备方法如 Qian 小组^[9],其粒径约 20nm.将反应釜放入 140℃烘箱中,经 20h 水热反应后自然冷却至室温,后抽滤,依次使用二硫化碳(CS_2),无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$),稀盐酸(HCl)洗液和蒸馏水洗涤、烘干和研磨.投入的 NiSe_2 晶种量分别为 0.02g、0.04g、0.12g 和 0.16g,所占百分比依次为 0.5%、1%、3% 和 4%,对应样品的编号为 No.1、No.2、No.3 和 No.4.所得到的样品使用丝网印刷法制膜,50℃烘干后放入玻璃管,加入适量硫粉(S),抽真空至 133.3×10^{-5} Pa 密封,放置在马福炉内恒温 500℃退火处理 48h,所得薄膜样品对应编号为 NT_1 、 NT_2 、 NT_3 和 NT_4 .

2.2. 样品的测试

采用日本 Max Science 18kW 转靶 x 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$)对粉末样品的物相组成进行分析,并用 Scherrer 公式计算了纳米粉体和 FeS_2 薄膜的平均晶粒尺寸.利用日本 Hitachi-600 透射电子显微镜(TEM)观察颗粒的表面形貌和粒径大小.利用 TU-1221 型紫外—可见分光光度计对样品的光吸收进行了研究.样品的电学性质测量是在 BIORAD 公司的 Hall5500pc 系统上完成的.

3. 结果与讨论

3.1. 物相分析

图 1(a)是未加入晶种的 FeS_2 粉末样品的 x 射线衍射谱图,主相是黄铁矿 FeS_2 (pyrite) 纳米晶,另有显著的杂相存在,如图中 * 峰所示.图 1(b)是加入 NiSe_2 晶种的 FeS_2 粉末样品的 x 射线衍射谱图,所有的衍射峰都可以根据矿物黄铁矿 FeS_2 (pyrite) PDF 卡 42-1340 进行标定(各峰的 hkl 指数见图中),无杂峰,表明反应合成了纯相的纳米 FeS_2 微晶.选

取晶面(200)和(311)的衍射峰,利用 Scherrer 公式计算得到纳米 FeS_2 微晶平均晶粒度约 48nm. NiSe_2 和 FeS_2 具有相同的 MX_2 结构,而且晶格常数和键长相近,生成物很容易依附 NiSe_2 结构快速生长.加入相同结构的 NiSe_2 晶种作为晶核诱导结晶,既可以加快反应速度,使之反应完全,消除反应物中的杂相,又可保证粉粒具有一定结构、大小均匀,诱导化学反应向理想方向进行.图 1(c)是经过恒温 500℃退火处理后的 FeS_2 薄膜样品,其衍射峰明显锐化,晶粒度大大增加.表 1 给出了样品 NT_1 、 NT_2 、 NT_3 和 NT_4 的晶粒尺寸.

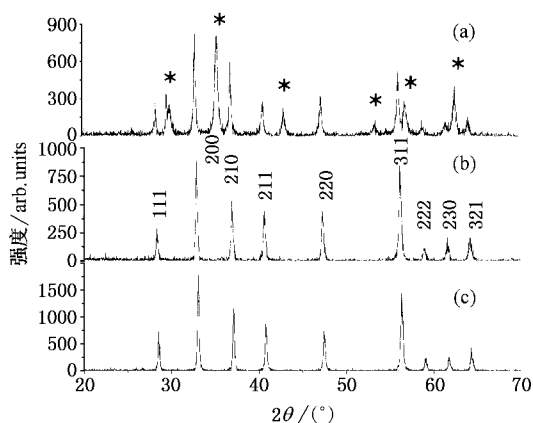


图 1 不同 FeS_2 材料的衍射图谱

表 1 退火后 FeS_2 薄膜 FWHM 及晶粒尺寸

样品编号	NT_1	NT_2	NT_3	NT_4
晶粒尺寸/nm	86.3	87.9	89.6	93.8

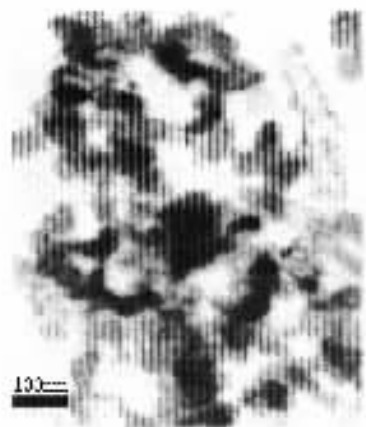
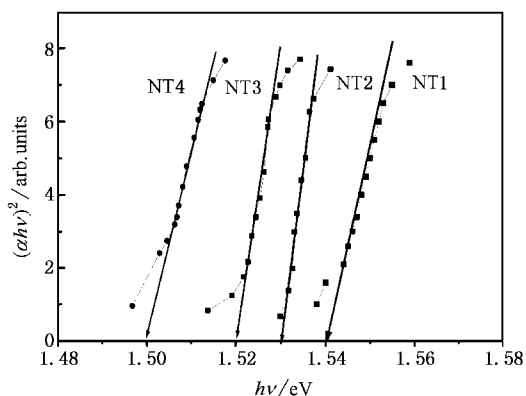
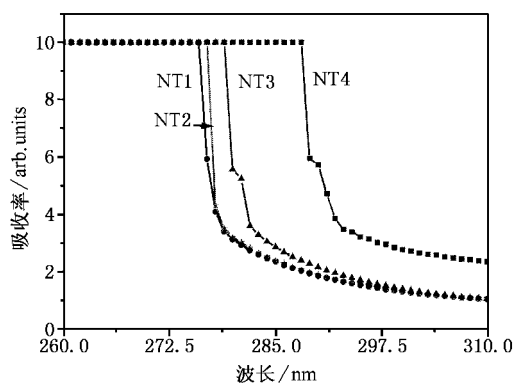
3.2. TEM 分析

水热合成的 $\text{FeS}_2/\text{NiSe}_2$ 复合纳米晶的典型电镜照片如图 2 所示.可见,用 EDTA 络合剂制得的 $\text{FeS}_2/\text{NiSe}_2$ 复合颗粒基本呈球形分布,尺寸大约为 40—50nm.与传统方法制备的 FeS_2 的形貌相比^[4,5,7,10],晶粒细小得多.

3.3. 光学分析

当波长 $\lambda < E_g/hc$ 的光入射,会引起 FeS_2 价带电子吸收光子向导带跃迁,从而使吸收率迅速增加.图 3 是薄膜样品 NT_1 、 NT_2 、 NT_3 和 NT_4 的吸收光谱.与体相材料相比,它们的吸收带边均发生红移,且随着 NiSe_2 晶种量的增加,其吸收边红移程度加大.

根据 Tauc 规则^[11]可作出样品的 $ah\nu-h\nu$ 的关系

图2 FeS₂/NiSe₂ 复合纳米晶的 TEM 照片图4 FeS₂ 薄膜 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系图图3 退火后 FeS₂ 薄膜样品的吸收光谱

曲线 $h\nu$ 为光子能量, α 为吸收系数), 外延至 $(\alpha h\nu)^2 = 0$. 即可求得半导体的直接带隙 E_g 依次为 (a) 1.54 eV (b) 1.53 eV (c) 1.52 eV 和 (d) 1.50 eV (见图 4). 与体相 FeS₂ 的直接禁带宽度 0.95 eV^[3] 相比较, 则它们对应的能量移动为 (a) 0.59 eV (b) 0.58 eV, (c) 0.57 eV 和 (d) 0.55 eV. 这是由于量子尺寸效应影响的结果, 当半导体纳米粒子尺寸下降到某一值, 粒子能级量子化, 能隙变宽. 文献 [12] 采用的有效质量近似法, 对这种实验现象作了进一步的解释, 认为介质中微粒系统的能隙增大, 是与介质中电子-空穴空间限域能效应增强有关.

3.4. 电学分析

图 5 是退火后 FeS₂ 薄膜电阻的变化曲线. 随着 NiSe₂ 晶种量的增加, 电阻呈上升的趋势. 薄膜的电阻率的大小主要取决于电声散射和电子晶界散射两个过程. 对于晶粒尺寸很小的多晶薄膜, 电子平均自由程仅几到十几纳米, 此时晶粒之间非常强烈的晶界散射起主导作用, 即电阻率主要由晶界散射决定.

若 λ_0 为体相材料的电子平均自由程, D 为平均晶粒尺寸, T_e 为电子对晶粒间界的穿透系数, 运动中的每个电子在晶粒界面上都将遭到散射, 在 λ_0 路程中受到 λ_0/D 次散射, 导致参与导电的有效电子密度降低, 则薄膜材料电阻率 ρ_f 可用 Hoffmen 模型^[13] 表示为

$$\rho_f = \rho_b T_e^{(-\lambda_0/D)}, \quad (1)$$

其中 ρ_b 对应体相材料的电阻率. 图 5 中两条曲线分别给出了由 (1) 式估算的 ρ_f 值随 D 值的变化及实测的 ρ_f 值随 D 值的变化. 可以看出变化的总的趋势相同, 即随着 D 值的增大, ρ_f 增加, 反映了实验结果与理论计算的一致性.

薄膜的霍尔效应测量表明: 各样品 Hall 系数变化不大, 其值为负, 可判断 FeS₂ 为 n 型半导体. 随着 NiSe₂ 投入量的增加, 霍尔迁移率有上升的趋势, 同时载流子浓度下降. 天然黄铁矿的 Hall Mobility 在 1—10 cm²·V⁻¹·s⁻¹ 之间. 人工合成的 n 型或 p 型 FeS₂ 的 Hall Mobility 往往更小, 如 Oterl 使用 MOCVD 掺 Ni 制备的 n 型 FeS₂ 的 Hall Mobility 仅 2.4 cm²·V·s⁻¹^[6]. 本文使用 NiSe₂ 作为晶种制成 n 型 FeS₂ 薄膜的霍尔迁移率 (见表 2) 相对上述值提高了一个数量级. 这是由于随着 NiSe₂ 晶种的增加, 薄膜晶形改善, 晶粒长大, 晶界区变小、变薄, 晶界势垒降低. 此外, 引入晶种, 使得杂相显著地减小, 杂质对载流子的散射率减弱, 从而使迁移率上升. 另一方面, 由于晶种引入, 使得晶形改善, 薄膜中杂质相大量减小, 则在 FeS₂ 半导体中由杂质能级引起的载流子数量减小, 而杂质能级往往是决定半导体导电性能的重要因素. 表 2 给出了载流子浓度随晶种量的增加而减小的具体数据. 考虑到载流子浓度 n , 迁移率 μ

和电导率 σ 之间的关系: $\sigma = ne\mu$ (其中 e 是电子电量)^[14], 可以发现, 在电阻率 ρ_f 随晶种量的增加而增大的过程中, 载流子浓度的变化占主导地位.

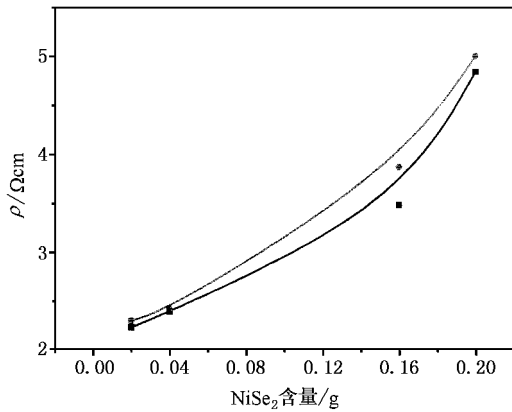


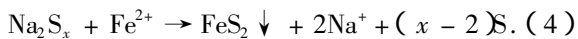
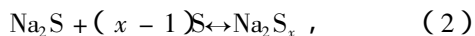
图5 退火后 FeS_2 薄膜样品电阻随 NiSe_2 含量变化 ●为计算值, ■为观测值

表2 退火后 FeS_2 薄膜样品的电学数据

样品编号	霍尔系数	迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	面载流子浓度/ cm^{-2}
NT ₁	-2.92	12.6	-2.14×10^{14}
NT ₂	-4.15	17.2	-1.50×10^{14}
NT ₃	-6.35	16.4	-9.82×10^{13}
NT ₄	-47.4	94.7	-1.32×10^{13}

3.5. 晶种法水热合成 FeS_2 纳米晶的反应机理

根据反应物的配制过程及产物, 其反应机理如下 S 溶解在浓 NaOH 溶液中可生成多硫化钠, 颜色随 NaS_x 中 x 的增加而逐渐加深至橙红色.



一般而言, Fe^{2+} 在碱性环境下会产生 $\text{Fe}(\text{OH})_2$

沉淀, 实验中加入了 EDTA, 对反应条件进行了优化. 对螯合反应来说, 溶液的酸碱度是影响反应的最重要条件. 溶液 $\text{pH} > 10$ 时, EDTA 主要以 Y^{4-} 型体存在, 与金属离子生成 1:1 的水溶性螯合物. 在有副反应的情况下, $\text{pH} = 10$ 时 $\text{Fe}(\text{II})$ -EDTA 螯合物相当稳定. 螯合剂还可起到控制金属离子浓度的作用, 因此螯合剂对实验进行是必要的和有利的. 起初, 只有少量的 Fe^{2+} 存在于溶液体系中, 随着反应(4)进行, 平衡被破坏, Fe^{2+} 持续从螯合环中脱离出来与 S_x^{2-} 结合生成 FeS_2 沉淀^[9]. 最终产物没有观测到铁的氧化物和氢氧化物. 水热法制备的最佳条件是恒温 140°C 保持 20h.

4. 结 论

在水热体系中, 加入了 MX_2 结构化合物 NiSe_2 作为晶种, 以 EDTA 为螯合剂优化反应条件, 成功地合成了 FeS_2 纳米晶, 其平均粒径约 40—50nm. XRD 分析结果表明产物为单相黄铁矿 FeS_2 (pyrite). Hall 测试表明, FeS_2 薄膜为 n 型半导体, 薄膜的电阻随着 NiSe_2 的增加而升高, 且霍尔迁移率上升, 载流子浓度下降. 光吸收测量表明: 随着晶种投入量的增加, 薄膜样品的光吸收边依次红移. 通过对反应机理的讨论获知, EDTA 螯合剂是在碱性环境下持续反应的必不可少的条件. 加入具有相同结构 NiSe_2 作为晶种, 晶化作用明显, 而且使 FeS_2 由不确定型转变为 n 型. 此法解决了合成 FeS_2 时的副产物白铁矿 (marcasite) 的问题, 具有操作简单, 相对传统方法不需高温直接合成纳米粒子的优点.

[1] Ennaoui A, Fiechter S, Pettenkofer Ch, Alonso-Vante N, Buker K, Bronold M, Hopfner Ch and Tributsch H 1993 *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **29** 289

[2] Raturi A K, Waita S and Aduda B 2000 *Renewable Energy* **20** 2037

[3] Las Heras C De, Ferrer L J, Sanchez C J 1993 *Appl. Phys.* **74** 4551

[4] Sigeiyuki Nakamura, Akio Yamamoto, 2001 *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **65** 79

[5] Meng L and Liu M S 1999 *Materials Science and Engineering B* **60** 168

[6] Oertel J, Ellmer K and Bohne J 1999 *Journal of Crystal Growth*. **198/199** 1205

[7] Yamamoto A, Nakamura M and Seki A 2003 *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **75** 451

[8] Thomas B, Cibik T, Hopfner C, Diesner K, Ehlers G, Fiechter S and Ellmer K 1998 *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **9** 61

[9] Zhang W X, Hui Z H, Cheng Y W, Zhang L, Xie Y and Qian Y T 2000 *Journal of Crystal Growth*. **209** 213

[10] Berner R A 1969 *Econ. Geol.* **64** 383

[11] Yang S D, Ning Z Y, Huang F, Chueng S H and Ye C 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1321 (in Chinese) 杨慎东、宁兆元、黄峰、程珊华、叶超 2002 物理学报 **51** 1321]

- [12] Yu B L , Wu X C , Chen W J , Zou B S , Zhang G L and Tang G Q 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 660 (in Chinese) [余保龙、吴晓春、陈文驹、邹炳琰、张桂兰、汤国庆 1995 物理学报 **44** 660]
- [13] Hoffmann H 1982 *Advances in Solid State Physics* **22** 255
- [14] Zheng Y F *et al* 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 266 (in Chinese) [郑毓峰等 1995 物理学报 **44** 266]

EDTA-assisted hydrothermal synthesis of $\text{FeS}_2/\text{NiSe}_2$ nonacomposites and the optical and electrical properties of their thin films^{*}

Wu Rong¹⁾ Zheng Yu-Feng¹⁾ Zhang Xiao-Gang²⁾ Sun Yan-Fei¹⁾ Xu Jin-Bao¹⁾

¹⁾ *Laboratory of Materials , Department of Physics , Xinjiang University , Urumqi 830046 , China)*

²⁾ *Institute of Apply Chemical , Xinjiang University , Urumqi 830046 ,China)*

(Received 2 February 2004 ; revised manuscript received 1 March 2004)

Abstract

Nonacomposites of FeS_2 was successfully synthesized by EDTA-assisted hydrothermal method , adding NiSe_2 with MX_2 structure as seed. X-ray diffraction patterns indicate that the products are single phase FeS_2 (pyrite) with the average grain size of about 48nm. FeS_2 thin films were prepared by screen-printing method and annealed at high temperature. It has been shown that they have an increased direct bandgap. With increasing amount of seed , the absorbance edges in the ultraviolet-visible range show a red shift ; the resistance goes up ; Hall mobility rises and the carrier concentration decreases. The FeS_2 thin film shows an n-type semiconductor characteristic. The mechanism of the formation of FeS_2 (pyrite) nanocrystalline was discussed in terms of the growth process.

Keywords : FeS_2 (pyrite) nanocrystalline , hydrothermal , crystalline-induced , direct band gap

PACC : 7125W , 4270Y , 7360 , 7840E

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