

FeS₂ 多晶薄膜电子结构的实验研究*

张 辉¹⁾ 王宝义¹⁾ 张仁刚¹⁾ 张 哲¹⁾ 钱海杰²⁾ 苏 润²⁾ 奎热西²⁾ 魏 龙¹⁾

1) 中国科学院高能物理研究所核分析技术重点实验室, 北京 100049)

2) 中国科学院高能物理研究所北京同步辐射实验室, 北京 100049)

(2005 年 4 月 27 日收到, 2005 年 9 月 13 日收到修改稿)

用磁控溅射方法制备纯 Fe 薄膜, 并硫化合成 FeS₂. 采用同步辐射 X 射线近边吸收谱与 X 射线光电子能谱研究了薄膜的电子结构. 结果表明, 合成的 FeS₂ 薄膜, 在费米能级附近, 有较强的 Fe 3d 态密度存在, 同时, 在价带谱中 2—10eV 处有强度较大的 S 3p 态密度存在. Fe 的 3d 轨道在八面体配位场作用下分别为 t_{2g} 和 e_g 轨道, 实验中由 Fe 的吸收谱计算得到两分裂能级之差为 2.1eV. 实验测得 FeS₂ 价带结构中导带宽度约为 2.4eV, 导带上方仍存在第二能隙, 其宽度约为 2.8eV.

关键词: 磁控溅射, 二硫化铁, X 射线吸收近边结构, 电子结构

PACC: 7280E, 8630J, 7320A

1. 引 言

FeS₂(黄铁矿)材料作为一种具有合适禁带宽度 ($\Delta E_g = 0.95 \pm 0.15\text{eV}$)^[1]和较高光吸收系数(当入射光波长 $\lambda < 900\text{nm}$ 时, 吸收系数 $\alpha > 6 \times 10^5\text{cm}^{-1}$)的半导体材料^[2], 可以制作极薄的太阳能薄膜电池^[3], 降低生产成本. 因此, 作为一种极有发展潜力的太阳能电池材料, 近年来受到广泛的重视^[1,4].

FeS₂ 是一种类 NaCl 型化合物, 如图 1 所示, Na⁺

被 Fe²⁺ 所取代, Cl⁻ 被 S₂²⁻ 取代, 当 Fe²⁺ 周围的 6 个 S 原子沿着 $\pm x, \pm y, \pm z$ 方向接近 Fe²⁺ 时, 便形成一个八面体晶体场, Fe²⁺ 的 d 轨道能级发生分裂, 能量较低的 d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} 处于同一能级, 称为 t_{2g} 轨道, d_{z²}, d_{x²-y²} 处于较高能级, 称为 e_g 轨道. 由于分裂能大于电子成对能, 根据能量最低原理, Fe²⁺ 中 d 轨道的 6 个电子将首先占据能量较低的 t_{2g} 轨道, 与 S 的 3p 能级形成价带, 从而使 e_g 轨道成为空轨道, 与 S 的 3p* 反键轨道形成导带. 在太阳光照射下, 电子从构成价带的 Fe²⁺ t_{2g} 轨道跃迁至导带的 e_g 轨道, 导

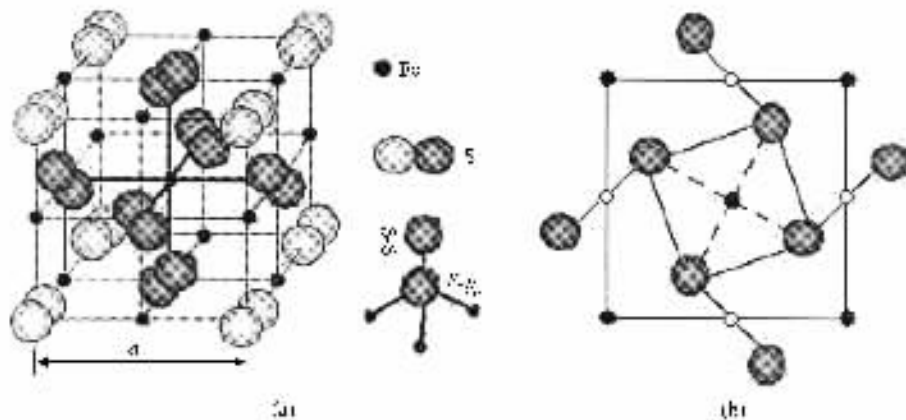


图 1 (a) FeS₂ 立体结构 (b) FeS₂ 平面结构

* 国家自然科学基金(批准号:10275077), 中国科学院大型科学仪器专项项目(批准号:U-37)资助的课题.

致电子在 d 亚层之间发生跳跃,形成 d—d 跃迁,产生开路电压 V_{oc} ,但不改变 Fe—S 化合键的结构.迄今为止,光电化学电池的开路电压仅为 0.15—0.2eV^[5,6],而太阳电池的光电效率与开路电压成正比,因此,价带与导带之间电子 d—d 跃迁成为限制光电效率的主要原因.研究 FeS₂ 的电子结构,对于开发新型太阳电池材料,提高光电交换效率具有重要的参考价值.

自然界中的黄铁矿,其主要成分是 FeS₂,由于所含杂质太多而不能直接应用.人工合成 FeS₂ 薄膜主要采用化学气相沉积(CVD)、热蒸镀和闪蒸镀、离子束溅射和磁控溅射、铁膜硫化、丝网印刷^[7]、分子束外延生长(MBE)、化学喷雾热解(CSP)、化学气相传输(CVT)等,虽然制备工艺不同,但所得到的多晶薄膜的结构和特性基本相同^[8].目前,有关 FeS₂ 电子结构的理论计算较多,如密度泛函理论(DFT)^[9,10]、局域态密度近似^[11]、广义梯度近似^[12]等,但对合成薄膜的实验研究却较少^[13].采用铁膜硫化工艺制备 FeS₂ 薄膜,可以防止直接用 FeS₂ 化合物蒸镀时产生分解,造成薄膜化学成分偏离理想化学计量比,而且在高温下硫化时,还可以改善薄膜的组织结构.本文通过 X 射线吸收近边结构(XANES)谱和 X 射线光电子能谱(XPS)对合成 FeS₂ 薄膜的电子结构进行了研究.

2. 实验过程

2.1. 样品的制备

用 12mm × 24mm 的 Si(100)作为基片,首先将基片置于 HF 酸中 1min,去除 Si 片表面的 SiO₂ 覆盖层,然后用去离子水超声清洗,再分别用无水乙醇和去离子水超声清洗 15min,最后放于真空系统中干燥.

在 FJL560 型(沈阳科学仪器有限公司)高真空磁控与离子束联合溅射设备上制备样品,采用高纯铁靶(99.5%),尺寸 $\phi 60\text{mm} \times 2.0\text{mm}$,靶材与衬底间距 30mm,背底真空 1.8×10^{-4} Pa,溅射前清洗靶材 10min,溅射压强为 1.0Pa,溅射功率 80W.

硫粉放于玻璃管中进行真空预熔,将纯铁膜和所需质量的预熔硫块封装在 $\phi 15\text{mm}$ 玻璃管中,封装时抽真空.在管式炉($\phi 35\text{mm} \times 600\text{mm}$)恒温带中硫化 32h.升温速度为 1K/min,降温为自然炉冷.

2.2. 样品测试

用 D/Max 2200PC 型 X 射线衍射仪(CuK α 射线, $\lambda = 0.154\text{nm}$)表征硫化后薄膜的晶体结构,并用能谱仪(EDX)分析薄膜中 Fe、S 含量.本实验主要在北京同步辐射装置(BSRF)光电子能谱实验站完成,光源由 4B9B 光束线引入,球面光栅单色器提供 62—1100eV 的单色同步辐射光,配置有用于角积分光电子能谱测量的 HA150 半球式能量分析器(英国 VSW 公司制造),能量分辨率为 0.1eV,分析室真空度优于 5×10^{-8} Pa. X 射线近边吸收谱采用全电子产额(TEY)模式.

3. 实验结果与讨论

图 2 为 FeS₂ 薄膜的 XRD 图谱,图下方为 ASTM 06-0710 标准衍射谱.如图 2 所示,在上述实验条件下,各主要衍射峰均明显出现,这说明 Fe 相已明显转变为立方系的 FeS₂ 相,与标准衍射谱对应,样品的最强衍射峰为(200)晶面,而标准衍射谱中的最强峰却对应于(311)面,表明纯 Fe 膜在生成 FeS₂ 反应过程中,沿{100}方向生长较快,从而使高衍射指数如(222)(230)(321)等峰值较低.EDX 结果显示,FeS₂ 中两者原子浓度比值 $R_{S/Fe} = 2.02$,说明采用该实验方法可以在 Si 基底上制备接近理想化学计量比的 FeS₂ 相.

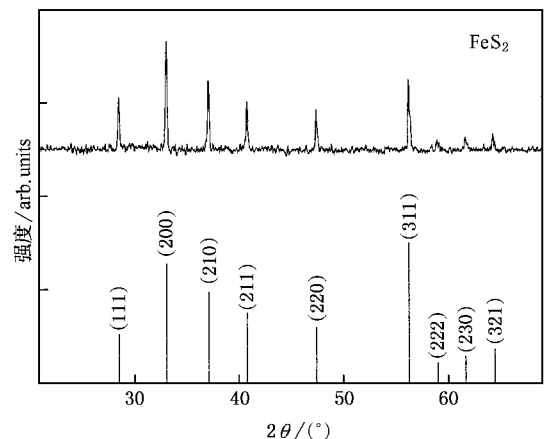


图 2 FeS₂ 薄膜的 XRD 图谱(最下图为 ASTM06-0710 卡片的 FeS₂ 标准衍射谱)

图 3 为不同入射光子能量得到的 XPS 图谱. XPS 是利用波长在 X 射线范围的高能光子照射被测

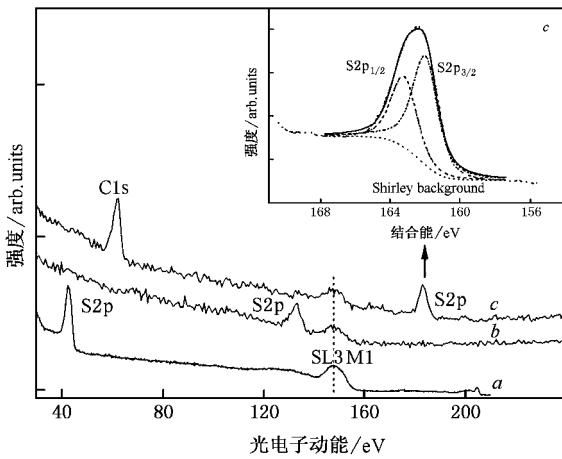


图3 不同光子能量下样品的XPS图谱 (a) 210eV (b) 300eV, (c) 350eV

样品, 样品在 X 射线作用下, 各种轨道电子都有可能从原子中激发成为光电子, 由于各种原子、分子轨道电子的结合能是一定的, 因此可用来测定固体表面的电子结构和表面组分的化学成分. 同时, 当原子的化学环境发生改变时(如原子价态变化或与电负性不同的原子相结合), 会引起原子的外层电子密度发生变化, 内层电子受到原子核的强烈的库仑作用, 使电子的结合能发生变化, 产生化学位移, 导致 XPS 谱中峰位的移动. 图 3 采用能量分布曲线 (EDC) 扫描模式, 对薄膜表面进行宽程和高分辨率 XPS 扫描, 谱仪功函数 $\Phi_{sp} = 4.5\text{eV}$, 能量分析器电压 2860V, 扫描步长 0.16eV. 根据公式

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi_{sp} \quad (1)$$

计算芯电子结合能 E_b , 其中 E_k 为实验中测得的光电子动能, $h\nu$ 为入射光子能量. 图 3 中对应于 148.0eV 的峰为 S 的 L_3M_1 俄歇峰^[14], 由于俄歇峰的特性, 当改变入射光子能量时, 对应于俄歇峰的光电子动能峰位不变, 因而以此峰位为基准, 得到 S 2p 轨道电子结合能峰位. 图 3 中插图 of 入射光子能量为 350eV 时, S 2p 芯电子能级的精细扫描结果, 由于光电子与样品进行非弹性碰撞发生能量损失, 因此拟合实验数据时采用 Shirley 曲线扣除背底. 采用高斯 (50%) 与洛仑兹函数卷积对谱峰进行拟合, 考虑到 S 的 2p 轨道发生自旋分裂, 对 S 峰进行双峰拟合, 由于轨道角量子数 p 为 1, 因此分裂峰为 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$, 其峰强度比为 1:2, 自旋分裂峰间距取 1.18eV ^[15] 峰半高宽相同, 进行解谱离峰, 得到 S $2p_{1/2}$ 和 S $2p_{3/2}$ 的结合能峰位分别为 163.3eV 和

162.12eV. Leiro 等^[16]用同步光对真空下裂解的黄铁矿进行表面分析, 得到 S $2p_{3/2}$ 的结合能为 162.20eV, 本实验采用铁膜硫化制备 FeS_2 , 其结合能与前者数据非常接近. 由于 FeS_2 晶体有黄铁矿和白铁矿两种结构, 黄铁矿型 FeS_2 属于 AB_2 型立方结构化合物, 而白铁矿为正交晶系, 其禁带宽度仅为 0.34 eV. 通过 XPS 研究发现, 样品表面化学成分为黄铁矿, 并不存在中间产物白铁矿^[3]成分.

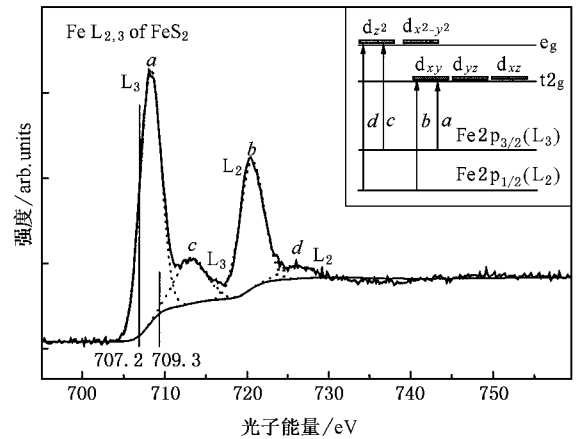


图4 FeS_2 中 Fe 的 L 边 XANES 谱

图 4 与图 5 分别为 Fe 与 S 的 L 边 X 射线近边吸收谱. 吸收谱是指吸收原子的内壳层电子(芯电子)在吸收了一个能量足够大的 X 射线光子后, 克服其束缚能跃迁至较高能级的自由态或空态所形成的谱. 吸收谱中吸收阈对于给定的吸收原子是独一无二的, 因此 X 射线吸收谱具有元素选择性, 吸收阈位于原子吸收曲线的半高处, 阈值以上 50eV 以内的低能区谱出现强的吸收特性, 一般不存在其他的特征结构, 称之为近边吸收结构. 根据跃迁选择定则 ($\Delta n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots; \Delta l = \pm 1$), Fe 的 L 吸收边可产生两种跃迁 $2p \rightarrow 4s^*$ 和 $2p \rightarrow 3d$, 由于 3d 轨道波函数重叠程度远大于 4s 轨道, 因此 Fe 的 L 边吸收主要是 2p 内壳层电子发生 $2p \rightarrow 3d$ 跃迁形成的. 根据配位场理论, Fe 的 3d 轨道在周围 6 个 S 原子形成的八面体配位场作用下, 其能级发生分裂, 其中 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 的轨道径向部分指向配位原子, 使得 Fe 原子与 S 原子沿轴向的静电相互作用强, 形成两级简并的 e_g 轨道, 位于高能级, 而 d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} 轨道径向部分指向两个配位原子连线的中间, 其相互作用弱于前者, 形成三级简并的 t_{2g} 轨道, 处于低能级. 图 4 中的插图给出了 Fe 的 2p 轨道电子发生跃迁的示意

图, Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 是 Fe 轨道自旋分裂产生的能级, 其能级上电子跃迁产生的吸收边对应 L₃ 和 L₂, 图 4 吸收谱中 *a* 和 *b* 峰是由于 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 能级上电子跃迁至 t_{2g} 轨道产生的, 而 *c* 和 *d* 峰是电子跃迁至由于配位场作用导致能级分裂产生的 e_g 轨道造成的. 根据上面关于吸收阈的定义, 从图 4 中得到 *a* 和 *c* 峰阈值分别为 707.2 eV 和 709.3 eV, 计算得到 t_{2g} 和 e_g 轨道能级之差为 2.1 eV.

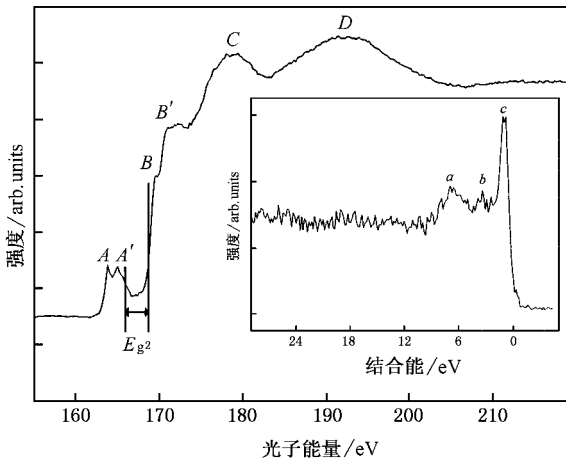


图 5 FeS₂ 中 S 的 L 边 XANES 谱

根据理论计算^[10]得知, S₂²⁻ 的成键态 3s_σ 和反键态 3s_σ^{*}, 对应价带谱中的峰值大约为 -16.5 eV 和 -135 eV; -8 eV 和 -1 eV 之间是由 S 3p_σ, 3p_π, 3p_π^{*} 组成, 费米能级下是 Fe 3d t_{2g} 态, 而未占据态由 S 3p_σ^{*} 和 Fe 3d e_g 组成. 结合图 5 插图中的价带谱实验结果分析, 图 5 中价带谱 *c* 峰对应配位场中分裂的 Fe 3d 轨道的 t_{2g} 能级, 在费米边以下有强的态密度存在, 这与理论计算^[10, 12]是符合的. 图 5 插图中 *a* 与 *b* 峰对应于 S 3p 态密度, 由 3p_σ, 3p_π, 3p_π^{*} 混合态组成, 宽度在 2—8 eV^[12] 之间, 但对合成的 FeS₂ 薄膜实验表征发现, 此态密度区间不仅宽化, 从插图中可以看出, *a* 与 *b* 峰底部宽度达到 2—10 eV, 而且对应于最强峰 *c* 的相对强度也明显高于理论计算值^[10, 12]. 说明 S 的 3p 态密度明显, 分析原因, 认为此时仍有一部分 S 以未成键的形式存在, 由于光电子能谱对表面灵敏度很高, 在制备样品时, 硫蒸气在冷却过程中会吸附在表面, 使得 S 3p 态密度增大. 插图中 *c* 峰的强度及位置与理论计算^[10, 12]是符合的, 这说明合成的多晶薄膜在费米能级以下也存在强的 Fe 3d 态密度. 从图 5 中 S 吸收谱的 L 边以及图 3 中 S 的

结合能可以看出, 由 S 的 2p 轨道发生自旋分裂产生的 A 与 A' 吸收峰在费米边附近. 根据跃迁选择定则, S 的 L 吸收边产生的两种跃迁 2p→4s_σ 和 2p→3d 中只有 2p→4s_σ 可能发生, 因为 S 3d 能级在费米边以上, 而电子从 2p 轨道跃迁至 3p 轨道是禁阻的. 这也说明 S 的 4s 轨道与 3p 轨道在费米边附近有杂化的倾向, 导致有空态或未占据态存在, 使得 S 2p 轨道实现电子跃迁. 图 6 为 FeS₂ 价带结构示意图, 导带 E_C 宽度可由导带起始位置(A 峰吸收边)至强度最低处(A' 峰下降沿)所对应的能量值计算得到. 在 A' 峰与 B 峰之间出现低谷, 介于图 5 中所示两竖直线之间, 说明存在另一能带间隙 E_{g2}, 其宽度可由 A 与 B 两峰的吸收边之差减去导带宽度得到. 各项实验值与理论计算值如表 1 所示. 根据文献报道^[17] S 吸收谱中强度较弱的 B 峰并非由于双空穴或多重激发导致的卫星线所致, 而是由态密度引起的. 峰 C 与 D 是由于 e_g 与 t_{2g} 的对称性出现的空 S 3d 能级形成的^[18].

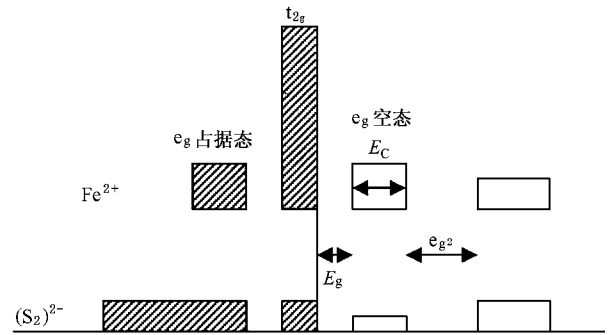


图 6 FeS₂ 价带结构示意图

表 1 导带 E_C 与第二带隙宽度 E_{g2} 理论及实验值

E _C	E _{g2}	文献
2.4	7.0	[19]
3.3	2.8	[20]
3.3		[21]
2.6	3.5	[12]
2.8		[22]
2.4	3.0	[23]
2.4 ± 0.2	2.8 ± 0.4	实验结果

4. 结 论

通过对合成 FeS₂ 薄膜的 XPS 和 XANES 研究,

给出了其电子结构的详细信息,主要结论如下:

1. 用合成的 FeS_2 薄膜,在费米能级附近,有较强的 Fe 3d 态密度存在,这与理论计算相符合. 同时,在价带谱中 2—10eV 处有强度较大的 S 3p 态密度存在.

2. Fe 的 3d 轨道在八面体配位场作用下,其能级分裂为 t_{2g} 和 e_g 轨道,实验中由 Fe 的吸收谱计算得到两分裂能级之差为 2.1eV.

3. 实验测得导带宽度约为 2.4eV,导带上方仍存在第二能隙,其宽度约为 2.8eV.

- [1] Ennaoui A , Tributsch H 1984 *Solar Cells* **13** 197
- [2] Ennaoui A , Fiechter S , Goslowsky H 1985 *J. Electrochem. Soc.* **132** 1579
- [3] Huang W , Liu W H , Meng L 2002 *Acta Energiæ Solaris Sinica* **23** 533 (in Chinese) [黄 伟、刘伟辉、孟 亮 2002 太阳能学报 **23** 533]
- [4] Ennaoui A , Fiechter S , Pettenkofer Ch 1993 *Solar Energy Materials and Solar Cell* **29** 289
- [5] Ennaoui A , Fiechter S , Jaegermann W , Tributsch H 1986 *J. Electrochem Soc* **133** 97
- [6] Ennaoui A , Tributsch H 1986 *Sol. Energy Mat.* **14** 461
- [7] Xu J B , Zheng Y F , Li J , Sun Y F , Wu R 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3229 (in Chinese) [徐金宝、郑毓峰、李 锦、孙言飞、吴 荣 2004 物理学报 **53** 3229]
- [8] Xu W L , Lou W Z , Meng L 1999 *Materials Review* **13** 31 (in Chinese) [徐文雷、楼卫珍、孟 亮 1999 材料导报 **13** 31]
- [9] Andrew H , Joseph M , Irene Y , Salvy P 2002 *Surface Science* **513** 510
- [10] Xiao Q , Qiu G Z , Hu Y H , Wang D Z 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2133 (in Chinese) [肖 奇、邱冠周、胡岳华、王淀佐 2002 物理学报 **51** 2133]
- [11] Perdew P , Zunger A 1981 *Physica Review B* **23** 5048
- [12] Joseph M , Andrew H , Salvy R 2002 *Physica Review B* **65** 5
- [13] Bronold M , Tomm Y , Jaegermann W 1994 *Surface Science* **314L** 931
- [14] Kurmaev E Z , Van E J , Ederer D L , Callcott T A 1998 *Condens. Matter.* **10** 1687
- [15] Uhlig I , Szargan R , Nesbitt H W 2001 *Applied Surface Science* **179** 243
- [16] Leiro J A , Mattila S S , Laajalehto K 2003 *Surface Science* **547** 157
- [17] Mosselmans J F W , Patrick R A D , Van der L G 1995 *Phys. Chem. Miner.* **22** 311
- [18] Li D , Bancroft G M , Kasrai M , Fleet M E , Feng X , Tan K 1995 *Can. Mineral.* **33** 949
- [19] Zhao G L , Callaway J , Hayashibara M 1993 *Phys. Rev. B* **48** 15787
- [20] Zeng Y , Holzwarth N A W 1994 *Phys. Rev. B* **48** 8214
- [21] Eyert V , Hock K H , Fiechter S , Tributsch H 1998 *Phys. Rev. B* **60** 6350
- [22] Opahle I , Koepemik K , Eschrig H 1999 *Phys. Rev. B* **60** 14035
- [23] Prince K C , Kuepper K , Neumann M 2004 *Condensed Matter.* **16** 7397

Experimental studies on the electronic structure of pyrite FeS₂ films prepared by thermally sulfurizing iron films *

Zhang Hui¹⁾ Wang Bao-Yi¹⁾ Zhang Ren-Gang¹⁾ Zhang Zhe¹⁾ Qian Hai-Jie²⁾ Su Run²⁾ Kui Re-Xi²⁾ Wei Long¹⁾

1) *Key Laboratory of Nuclear Analysis Techniques, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

2) *Synchrotron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

(Received 27 April 2005 ; revised manuscript received 13 September 2005)

Abstract

Pyrite FeS₂ films have been prepared by thermally sulfurizing iron films deposited by magnetron sputtering. The electronic structures were studied by X-ray absorption near edge structure and X-ray photoemission spectrum. The results show that an S 3p valence band with relatively higher intensity compared to the calculation exists in 2—10eV range and a high density below the Fermi level of Fe 3d states were detected. A second gap of 2.8eV in the unoccupied density of states was found above the conduction band which was 2.4eV by experimentally calculation. The difference between t_{2g} and e_g which were formed in an octahedral crystal field was computed to be 2.1eV.

Keywords : magnetron sputtering , pyrite , X-ray absorption near edge structure , electronic structure

PACC : 7280E , 8630J , 7320A

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10275077) and Special Project for Large Equipments of Chinese Academy of Sciences(Grant No. U-37).