

丝网印刷 FeS_2 (pyrite) 薄膜的结构及光电性能^{*}

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)

(2003 年 10 月 13 日收到 2004 年 1 月 2 日收到修改稿)

采用丝网印刷方法制备了 FeS_2 (pyrite) 薄膜, 用 x 射线衍射确定了样品 FeS_2 (pyrite) 薄膜的晶体结构, 并用 Rietveld 方法对样品的结构进行了精修, 确定了样品的点阵常数、键长、键角、硫原子占位等结构参数. 研究了膜厚对方块电阻、载流子浓度、霍尔迁移率、光能隙等光电参数的影响.

关键词: 丝网印刷, 薄膜, 结构, Rietveld 方法, 光电性能

PACC: 8120, 6110M, 7360, 7865

1. 引言

众所周知, FeS_2 有两种多形体: 黄铁矿和白铁矿, 其中黄铁矿型 FeS_2 (pyrite) 是理想的太阳能电池材料, 其结构类似于 NaCl 晶体结构, 属立方晶系, Fe 原子位于单胞的顶角和面心, 哑铃形的 S_2 原子对位于立方体单胞的 12 条棱上, 由于单胞中哑铃状的 S_2 原子具有不同的或相反的取向, 使黄铁矿对称性从 NaCl 的面心立方 $Fm3m$ 空间群变为 $Pa3$ 空间群^[1,2]. FeS_2 (pyrite) 之所以能够成为薄膜太阳能电池的吸收体而引起人们广泛的关注是由于其具有高的光吸收系数^[3] ($\lambda \leq 700\text{nm}$, $\alpha \geq 5 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$) 和合适的禁带宽度, 且无毒, 组成元素储量十分丰富. 自从 1979 年 Seehre 等人^[4] 采用真空镀膜法在 Al 基片上成功制备 FeS_2 薄膜以来, 人们一直在不断的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. 目前成功的制备 FeS_2 (pyrite) 薄膜的方法有化学气相输运(CVT)^[5]、铁膜热硫化^[6]、金属有机化学气相沉积(MOCVD)^[7]、化学喷雾热解(CSP)^[8]、离子溅射和磁控溅射^[9]、氧化铁膜硫化(STO)^[10]、电沉积铁膜热硫化^[11]、分子束外延生长(MBE)^[12]等. 但丝网印刷制备 FeS_2 薄膜技术却鲜有报道. 此种方法的优点在于成本低、易于制备, 并且可以通过印刷工艺调整控制膜厚等. 本文采用这种方法制备了 FeS_2 (pyrite) 薄膜, 并对薄膜的结构、光电性能进行了

研究.

2. 实验过程

2.1. 样品制备

高纯原料 Fe_2O_3 经高能球磨机研磨后, 过 500 目筛网, 加入适量的丙二醇作为粘合剂, 混匀成胶体, 用 320 目聚脂丝网印刷到 $1.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ 的玻璃基片上, 制成不同厚度的薄膜样品后, 在真空干燥箱中干燥 2h, 然后将氧化铁膜与高纯硫粉封装于直径 15mm、长 200mm 经净化处理的普通玻璃管中, 封装前将管抽真空至 $1.3 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 装入的硫粉使玻璃管内的硫化压力为 100kPa, 温度 673K 的条件下热硫化 50h 制成薄膜 FeS_2 样品. 经称量法计算样品的厚度分别为

A. $2.3\mu\text{m}$, B. $3.5\mu\text{m}$, C. $4.4\mu\text{m}$, D. $5.6\mu\text{m}$, E. $6.5\mu\text{m}$.

2.2. 样品测试

多晶样品的衍射数据是在日本 MAC SCIENCE 18kW 转靶 x 射线衍射仪上收集的, 采用石墨单色器, $\text{CuK}\alpha$ 辐射 40kV 200mA, 步进扫描, 步长 0.02° . 通过 DBWS9411 程序对样品进行了结构精修, 确定了此样品的晶胞参数、硫原子的原子参数以及键长、键角等结构参数. 利用 1221 型紫外-可见分光光度计(备有积分球附件)对样品的光吸收进行了研究.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50062002)资助的课题.

[†] E-mail: zyf402@hotmail.com

使用英国 Bio-Rad 半导体公司的 HL5500 PC 霍尔效应测试系统对样品的电学参数进行了测试.

3. 实验结果与讨论

3.1. XRD 分析

图 1 中五组样品的 XRD 衍射数据均与 PDF 卡 (42-1340)黄铁矿型(pyrite)数据(图 1 中的标准谱)基本吻合. 可以看出样品 A 中依然存在少量的杂相峰(图 1 中箭头所示)通过比对可知此杂相为硫(S)元素. 样品 B 中该杂相已相对减少. 在样品 C , D , E 中杂相已基本消失. 当样品的厚度增加时 (111) , (200) (210) (311)晶面衍射峰逐渐增强 ,表明薄膜厚度对薄膜结晶性能有一定影响. 随着薄膜厚度的增加 ,薄膜的吸附能力不断增强. 物理吸附的硫原子将逐渐占据薄膜生长层中的硫空位 ,形成化学键 ,减少了薄膜中杂质硫原子所造成的局部晶格畸变 ,从而使薄膜的微晶结构得到改善. 这样在某种程度上 ,薄膜表面的粗糙度会有所下降 ,膜的表面积减小 ,这对进一步提高薄膜表面光电性能是有益的.

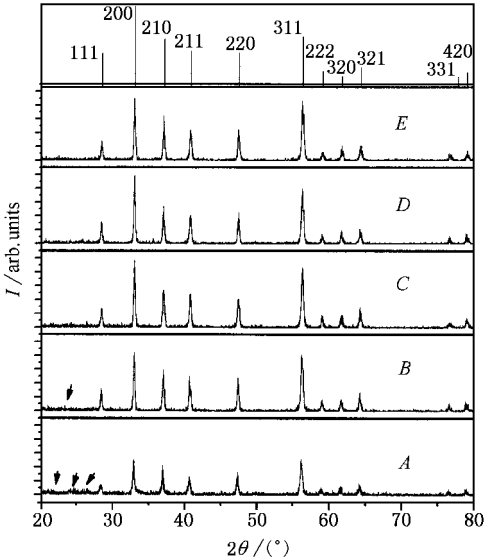


图 1 不同厚度薄膜样品的 XRD 图

图 2 是样品点阵常数随薄膜厚度变化图. 可以看出 ,随着薄膜厚度的增加 ,样品点阵常数的数值也在缓慢的提高. 从 0.54112nm 到 0.54156nm ,其变化范围为 0.00044nm ,样品的晶胞体积变化了 2‰ . 同样 ,样品晶粒尺度的变化也具有同点阵常数类似的趋势. 结果表明 ,膜的厚度是影响 FeS₂ 晶体生长的

一个重要因素 ,在薄膜生长过程中随着膜厚的增加晶粒趋于完整和致密化 ,杂相相对减少. 因此在一定范围内增加膜厚往往可以得到相结构单一、晶粒生长较好的薄膜.

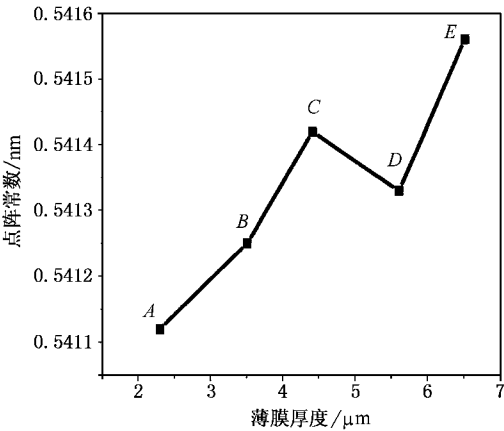


图 2 样品点阵常数随膜厚的变化

3.2. 结构精修与讨论

表 1 为五组样品 x 射线衍射数据结构精修后的结果. 其中 h 为样品厚度 , u 为硫原子的原子参数 , S/Fe 为化学计量比 , $d(Fe-S)$ 和 $d(S-S)$ 分别为晶胞中最近邻键长 , $Fe-S-Fe$ 和 $S-S-Fe$ 分别表示硫原子配位四面体中的键角 , $S-Fe-S$ 和 $S-Fe-S$ 分别为铁原子配位八面体中的键角. 五组样品的品质因数 R_p 和 R_{wp} 均小于 10% .

FeS_2 (pyrite)的晶体结构是立方晶型 ,空间群为 $Pa\bar{3}$,晶胞中的分子数 $z = 4$. 在此结构中八面体中的阳离子与四面体中的阴离子分别占据了 4(a)与 8(c)位置. 最近邻的 $d(Fe-S)$ 与 $d(S-S)$ 键长仅取决于点阵常数 a 以及硫原子的原子参数 u 的大小 ,其表达式如下^[13] :

$$d(S-S) = 2a\sqrt{3}(0.5 - u) , \tag{1}$$

$$d(Fe-S) = a(3u^2 - 2u + 0.5)^{1/2} . \tag{2}$$

表 1 给出 $d(Fe-S)$ 与 $d(S-S)$ 的变化范围分别为 0.2266—0.2260nm 和 0.2179—0.2128nm. 通常情况下 $d(Fe-S)$ 键长的增加必然引起 $d(S-S)$ 键长的减小. 在二硫化铁的合成过程中 ,硫空位的减少往往导致 $d(Fe-S)$ 键长的增加 ,这是因为在晶体点阵中产生一个空位的同时为了保持电中性平衡必然要留下一个正电荷. 随着空位的不断复合 ,积累的正电荷数目相对减少 ,这就削弱了硫原子中负电荷与阳离子 3d 电子的静电作用力. 从而使得 $d(Fe-S)$ 键长增加

而 $d(\text{S-S})$ 键长缩短.同时,从表 1 中还可以看到,铁原子的配位八面体中的 S-Fe-S、S-Fe-S 键角,以及硫原子的配位四面体中的 Fe-S-Fe、S-S-Fe 键角发生

微小的变化,说明在薄膜生长过程中,体系的八面体与四面体结构均发生了细微的畸变.

另外,从样品结构精修结果中得出的硫、铁原子

表 1 样品结构的 Rietveld 精修结果

样品	$h/\mu\text{m}$	u	S/Fe	$d(\text{Fe-S})/\text{nm}$	$d(\text{S-S})/\text{nm}$	四面体键角		八面体键角	
						Fe-S-Fe	S-S-Fe	S-Fe-S	S-Fe-S
A	2.3	0.38581	1.88	0.2260	0.2179	115.74	102.08	94.45	85.55
B	3.5	0.38376	1.91	0.2263	0.2140	115.41	102.55	94.27	85.73
C	4.4	0.38503	1.91	0.2263	0.2156	115.54	102.37	94.34	85.66
D	5.6	0.38654	1.95	0.2266	0.2128	115.29	102.72	94.21	85.79
E	6.5	0.38519	1.93	0.2264	0.2154	115.51	102.41	94.33	85.67

之比(化学计量比)变化范围为(1.88—1.95).这个结果同 De las Heras 等人^[13]利用铁膜热硫化法在相同温度下所得结论基本相符.化学计量比变化的原因可能是由于在厚膜生长的过程中,更多的硫空位被硫离子填补,造成晶胞中阳离子含量相对减少,从而引起了化学计量比和硫原子参数的变化.根据

$$d(\text{Fe-S}) = 0.085N(s) + 2.100^{[13]}, \quad (3)$$

其中 $N(s)$ 为硫、铁原子化学计量比.可确定样品化学式的准确表达应当为 FeS_{2-x} 其中 $0 \leq x \leq 0.12$.

3.3. 光吸收测量

图 3 为样品的吸收谱.可以看出所有的吸收谱线具有共同的变化特征,即在低频段由于光波能量较低不足以激发电子由价带向导带的跃迁,因而样品的光吸收比较弱.随着光波能量的不断提高,当能量大到足以激发电子从价带跃迁到导带时,薄膜吸收光子的数量增大进而使得样品的光吸收增强,在 1.52eV 左右达到吸收最大值,然后谱线的变化趋于平稳.不同的实验方法制备的 $\text{FeS}_2(\text{pyrite})$ 薄膜带隙的大小并不一致. Dahman^[14]等利用铁膜热硫化法制备的样品带隙为 1.35eV, Smestad^[10]利用氧化铁膜热硫化得出的带隙为 1.30eV, Abass 等人^[15]利用化学喷雾热解方法合成样品的带隙为 2.62eV. 本组实验测试样品的带隙为 1.47eV 左右. 根据 Tauc 规则^[16]作出样品的 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 关系曲线,称为 Tauc 图, $h\nu$ 为光子能量,外延至 $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 即可得半导体的带隙.利用最小二乘法拟合直线,由线性回归后的直线截距 b 与斜率 a 之比即可得样品的带隙宽度.设直线方程为

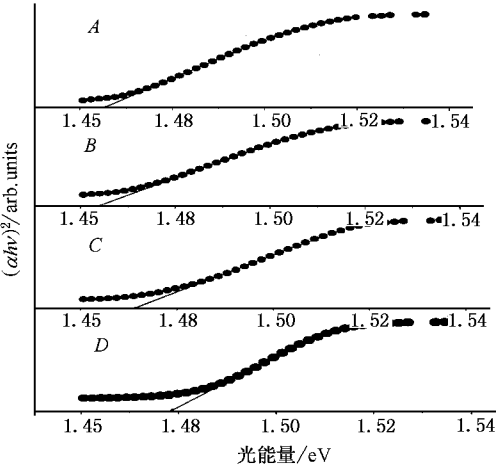


图 3 样品的吸收谱

$$y = ax + b, \quad (4)$$

令

$$\sum_1^n (\Delta y_n)^2 = \sum_1^n [(ax_n + b) - y_n]^2, \quad (5)$$

由最小二乘原理

$$\frac{\partial \sum_1^n (\Delta y_n)^2}{\partial a} = 0 \quad (6)$$

或

$$\frac{\partial \sum_1^n (\Delta y_n)^2}{\partial b} = 0, \quad (7)$$

可分别求得四条直线的 (a, b) 为

- A. $(7.7571 \times 10^{-3}, -1.1366 \times 10^{-2})$,
- B. $(6.9814 \times 10^{-3}, -1.0219 \times 10^{-2})$,
- C. $(6.5334 \times 10^{-3}, -9.6065 \times 10^{-3})$,
- D. $(1.0741 \times 10^{-2}, -1.5865 \times 10^{-2})$.

并最终可得样品的禁带宽度为
 $A: 1.4652\text{eV}$, $B: 1.4637\text{eV}$, $C: 1.4704\text{eV}$, $D: 1.4770\text{eV}$.
结果显示样品的禁带宽度有所增加. 导致这种变化的主要原因是由于样品晶胞体积的增大和晶体中硫空位减少的缘故. 从而使样品导带底上升, 使禁带宽度增加.

3.4. 电学性质

图 4 为常温下所测的不同厚度 $\text{FeS}_2(\text{pyrite})$ 薄膜样品的霍尔迁移率、载流子浓度的变化情况. 五组样品中除 A 为 p 型外, 其余均为 n 型. 其原因主要是由于样品 A 中含有过量的硫, 这部分硫元素作为杂质进入晶体当中, 产生了大量的空穴. 这一现象已于 1992 年被 Willeke 等人^[17] 验证. 图 4 的实验结果表明, 样品迁移率和载流子浓度随样品厚度增加而增大. 这是由于样品中载流子的迁移率主要受制于电子与晶格及电子与晶界之间的散射, 随着样品厚度的不断增加, 样品中 Fe-S 等杂相以及各种缺陷的数量在不断减少, 这样晶格中由杂质和缺陷引起的局域附加势场对晶格周期性势场的影响也减小, 电子在运动过程中受附加场的散射随之减小, 因而使样品的迁移率上升. 另外, 由于膜厚的增加促进了薄膜的晶化, 晶粒长大的同时趋于完整和致密化, 使得样品晶界势垒不断降低, 激活能逐渐变小^[18]. 同时在较厚的膜中, 晶界区体积占晶粒总体积的比例相对减小, 这种变化一方面消弱了晶界对载流子的俘获能力, 使得晶界中载流子形成的边界位垒降低, 从而减小了自由载流子迁移散射率; 另一方面这种变化也使得晶界区对自由载流子的复合速率降低, 导致样品的载流子浓度随膜厚的增加而升高. 由迁移率 (μ), 载流子浓度 (n) 及电导 (σ) 的关系^[19]

$$\sigma = ne\mu \tag{8}$$

可知, 样品 μ, n 的增加必然引起电导的增加.
由图 5 的实验结果可以看出, 膜厚增大的同时, 薄膜的方块电阻 R_s 显著降低. 这与图 4 给出的载流子浓度、迁移率的实验结果是一致的. 实验中所得的 R_s 值与 Dahman 等人^[14] 采用热硫化法制备样品的结果基本一致. 与用其他方法如 MOCVD 制备

的多晶薄膜相比, 丝网方法制备出的薄膜的方块电阻较高, 这主要是由于 MOCVD 方法制备的晶体中硫缺陷(空位)较少的缘故. 正如 De las Heras 等人^[20] 报道的, 晶体中的硫分子往往能够降低晶界电阻, 从而使样品的电阻率降低.

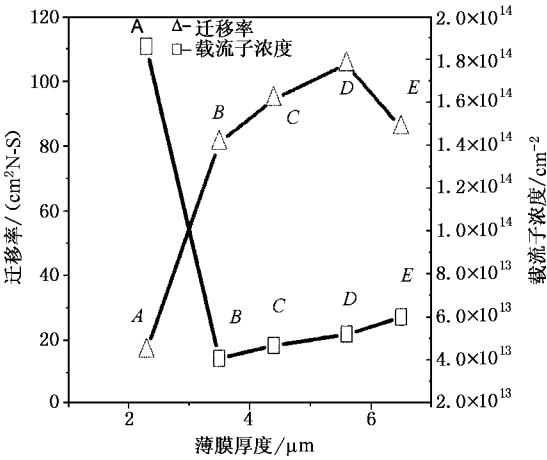


图 4 样品迁移率、载流子浓度随膜厚变化

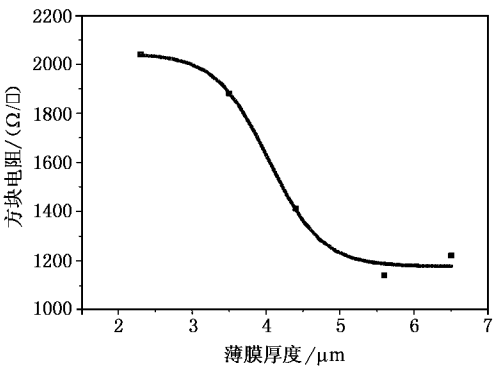


图 5 样品方块电阻随薄膜厚度变化曲线

4. 结 论

本文研究了利用丝网印刷技术制备 $\text{FeS}_2(\text{pyrite})$ 薄膜的方法. 讨论了薄膜厚度对薄膜晶格结构、光电性能的影响. 指出, 随着薄膜厚度的增加, 薄膜的晶粒逐渐长大并趋于完整, 样品的电性能得到改善, 方块电阻减小, 霍尔迁移率增加, 样品禁带变宽.

- [1] Xiao Q , Qiu G Z , Hu Y H and 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]
- [2] Mao N X , Huang Y X , Lu W , Ye H J , Sheng X C , Hu Z H and Luo A X 1993 *Acta Phys . Sin .* **42** 1712 (in Chinese) [毛念新、黄叶肖、陆 卫、叶红娟、沈学础、胡志宏、罗安湘 1993 物理学报 **42** 1712]
- [3] Ennaoui A , Fiecher S , Pettenkofer C , Alonso-Vante N , Buker K , Bronold M , Hopfner C and Tributsch H 1993 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **29** 289
- [4] Seehre S S , Montano P A , Seehre M S and Sen S K 1979 *J. Mater. Sci* **14** 2761
- [5] Fiechter S , Mai J and Ennaoui A 1986 *J Crystal Growth* **78** 438
- [6] Ferrer I J , delas Heras C , Menendez N , Tornero J and Sanchez C 1993 *Journal of Materials Science* **28** 389
- [7] Chatzitheodorou G , Fiechter S , Konenkamp R , Kunst M , Jaegermann W and Tributsch H 1986 *Mater Res Bull* **21** 1481
- [8] Abass A K 1986 *Phys Status Solidi A* **97** 243
- [9] Willeke G , Dasbach R , Sailer B and Bucher E 1992 *Thin Solid Film* **213** 271
- [10] Smestad G , Ennaoui A , Fiechter S , Tribusch H , Hoffmann W K , Birkholz M and Kautek W 1990 *Sol Energy Mater* **20** 149
- [11] Pimenta G , Schroder V , Kautek W and Bunsenges Ber 1991 *Phys . Chem .* **95** 1470
- [12] Bronold M , Kubala S , Pettenkofer C and Jaegermann W 1997 *Thin Solid Film* **304** 178
- [13] De las Heras C , Martin J L , Ferrer I J and Sanchez C 1996 *J. Mater Res* **11** 211
- [14] Dahman H , Khalifa M , Brunel M and Rezig B 1996 *Thin Solid Film* **280** 56
- [15] Abass A K , Ahmed Z A and Tahir R E 1987 *J. Appl. Phys .* **61** 2339
- [16] Ye C , Nin Z Y , Cheng S H and Wang X Y 2002 *Acta Phys . Sin .* **51** 2640 (in Chinese) [叶 超、宁兆元、程珊华、王响英 2002 物理学报 **51** 2640]
- [17] Willeke G , Blenk O , Kloc C and Bucher E 1992 *J. Alloys Compd* **178** 181
- [18] Zheng Y F , Shi L , Deng R P , Zha C Z , Dai B R and Zhou G E 1995 *Acta Phys . Sin .* **44** 266 (in Chinese) [郑毓峰、石 磊、邓榕平、查朝征、戴伯荣、周贵恩 1995 物理学报 **44** 266]
- [19] Huang C and Han R Q 1988 *Physics on Solids* (Beijing : Higher Education Press) 344 (in Chinese) [黄 昆、韩汝琦 1988 固体物理学 (北京 : 高等教育出版社) 第 344 页]
- [20] De las Heras C and Lifanite G 1997 *J. Appl. Phys .* **82** 5132

The structural optical and electrical properties of films prepared by screen print^{*}

Xu Jin-Bao Zheng Yu-Feng[†] Li Jin Sun Yan-Fei Wu-Rong

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

(Received 13 October 2003 ; revised manuscript received 2 January 2004)

Abstract

Thin films of iron pyrite (FeS_2) have been prepared by screen print. X-ray diffraction (XRD) patterns were used to identify the nature of the films. Special attention has been devoted to the structural parameters (cell and sulfur positional parameter), bond distances and angles, lattice constants. The procedure used in this study was the full profile refinement of x-ray powder diffraction patterns using the Rietveld method. Here we report on the influence of film thickness for resistivity, Hall mobility and optical energy-gap etc.

Keywords: screen print, thin films, structure, Rietveld methods, properties

PACC: 8120, 6110M, 7360, 7865

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50062002).

[†] E-mail: zy402@hotmail.com