

文章编号: 1000-324X(2005)06-1337-06

FeS₂ 纳米线的制备及硫化参数对其的影响

张 辉, 杨高强, 张仁刚, 王宝义, 魏 龙

(中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

摘 要: 采用阳极氧化铝模板(AAO)技术与硫化工艺结合制备了 FeS₂ 纳米线阵列. 硫化后得到的 FeS₂ 纳米线保持了硫化前 Fe 纳米线的有序阵列. 在硫化过程中, FeS₂ 结晶温度较高, 并且结晶完毕后, 硫化时间对其影响较小. 对样品进行表面分析表明, 硫元素在表面除 FeS₂ 存在外, 仍有一部分以多聚体或单质形式吸附在纳米线上.

关 键 词: 阳极氧化铝模板; 电沉积; 热硫化; FeS₂ 纳米线

中图分类号: O484 **文献标识码:** A

1 引言

硫化物半导体材料因具有特殊的光电性质, 而成为广泛研究的一类材料. FeS₂ 作为一种具有合适禁带宽度 ($E_g \approx 0.95\text{eV}$) 和较高光吸收系数 (当入射光波长 $\lambda < 10^3\text{ nm}$ 时, 吸收系数 $\alpha > 105\text{ cm}^{-1}$) 的半导体材料, 可以制作极薄的太阳能薄膜电池, 从而大大降低太阳能电池生产中材料的消耗, 降低生产成本, 而且其组成元素储量丰富、无毒、具有较好的环境相容性. 但阻碍 FeS₂ 投入实际应用的主要原因是光电转换效率过低, Ennaoui 等^[1] 将单晶 FeS₂ 用作光电化学电池的光电极, 光电流的量子效率达 90% 以上, 但光电转换效率仅为 1%. 对 FeS₂(I⁻/I) 电解液的光电化学电池的研究^[2] 表明, 其光电转换效率有所提高, 但仅达到 2.8%, 远低于其理论值 15%~20%. 所以提高转换效率是当务之急, 提高光吸收是提高光电转换效率的主要途径, 而纳米线阵列的性质 (高晶化程度、高密度、高比表面积) 决定它们可以作为一类新的半导体电极应用于光伏器件. 用纳米阵列取代传统的多孔或者纳米晶可以解决传统电池的电子传输瓶颈: 相邻氧化物纳米晶之间的隧道过程. 运用纳米线电极, 可以避免多重的隧道过程而直接将电子传导到基底. 当纳米线被大于能带宽度的光子照射时, 电子-空穴对将会产生, 如果有合适的表面缺陷态捕获电子或空穴, 电子-空穴对的复合将会被阻止, 而表面的氧化还原过程得以进行. 可望大幅度降低通过多相界面导致的复合, 从而提高太阳能电池的转化效率. 因此, 将 FeS₂ 制成纳米线阵列, 将能大幅度提高太阳能电池的光电转换效率, 开辟出新的提高电池转换效率的途径. Qian^[3] 等首先采用溶剂热合成的方法制备了 FeS₂ 纳米棒, 并且发现采用不同的溶剂 (如乙二胺、苯、甲苯) 可以控制 FeS₂ 纳米晶的表面形貌. 采用相同的制备工艺, Nath^[4] 和 Soumitra^[5] 等首次合成了 Fe_{1-x}S 和 FeS₂ 纳米线. 而采用阳极氧化铝方法制备纳米线是较成熟的技术, 并且其高度有序的阵列结构可以改善材料的电学性能.

收稿日期: 2004-09-29, 收到修改稿日期: 2004-11-15

基金项目: 国家自然科学基金 (10275076)

作者简介: 张 辉 (1976-), 男, 博士研究生. E-mail: zhanghui@mail.ihep.ac.cn

阳极氧化铝是在酸性溶液中由金属铝经过电化学阳极氧化制备而成的^[6]。近年来,利用化学和物理方法制备各种高度有序的纳米结构材料已成为学术界研究热点。其中在特定的模板中沉积各种材料而构造纳米点阵的方法,在尺度上已可以突破刻蚀技术的局限性而具有广泛的应用前景。采用 AAO 模板和电化学沉积方法制备纳米材料,可以通过孔径来调节纳米丝和管的直径和纵横比,制备的材料具有孔径相同、单分散的纳米结构;并且容易控制金属离子的沉积量,不需要复杂的后续处理过程,直接获得纳米材料。

本文结合 AAO 技术与硫化工艺,在氧化铝模板上制备了 Fe 纳米线,进一步硫化得到 FeS₂ 纳米线阵列,并研究了硫化参数对其的影响及其表面特性。

2 实验

2.1 实验过程

将高纯度 (99.99%) 铝箔在真空、400°C 热处理后用丙酮超声清洗除去表面杂质,然后分别在 80°C 的 Na₂CO₃ (0.23mol/L) 溶液和稀 HNO₃ (37wt%) 溶液中清洗 1min。在 H₂SO₄ (1.2mol/L) 溶液中、15V 直流电压下氧化 1h,最后用去离子水清洗,制得氧化铝模板。

配制 0.78mol/L FeSO₄ 溶液,向其中加入 4.5g H₃PO₄ 调节 pH 值,再加入少量的抗坏血酸防止 Fe²⁺ 氧化,搅拌均匀。以此溶液为电解液,将氧化铝模板和石墨分别作为阳极和阴极,在 15V、200Hz 交流电作用下 17°C 溶液中沉积 2min。然后在 0.5mol/L 磷酸和 0.2mol/L 铬酸混合溶液中 17°C 下腐蚀 80min,得到 Fe 纳米线。

根据实验温度和真空管体积以及该温度下硫饱和蒸气压计算硫粉质量,实验时加入稍过量硫粉保证在发生化学反应后气体仍为饱和状态。将样品和所需质量的升华硫粉 (99.5%) 封装在 Φ15mm 哑铃状玻璃管两端,封装时抽真空。在恒温带中硫化。设定升温速度为 2°C/min,开始降温时将真空管推至偏离恒温带位置,使含硫端处于较低温度,防止在样品表面沉积较多的硫。

2.2 测试方法

采用 D/max-2400 型 X 射线衍射仪 (CuKα) 分析硫化后样品的晶体结构,并由衍射峰半高宽粗略估算结晶后试样的晶粒尺寸。北京同步辐射实验室光电子能谱站 XPS 实验装置对样品进行表面分析,采用 MgKα 光枪,HA150 半球式角积分能量分析器,其能量分辨率 >0.5eV。S/3500N 型扫描电子显微镜观察样品表面形貌,并用能谱仪测定样品中各元素成分含量。将含有 Fe 纳米线的模板用 NaOH 溶液腐蚀,使之从模板分离进入溶液,附着在铜网上,用 H-700 型透射电子显微镜对其进行微观组织与结构分析。

3 结果和讨论

3.1 纳米线形貌和成分分析

图 1(a) 为实验制得的 AAO 模板,模板孔径约为 50nm,适当改变氧化条件,可以使制备的 AAO 模板孔径更小,孔密度更大。图 2(a) 为硫化前 XRD 测试结果,图谱扣除了模板基底峰,EDX 测试结果显示 Fe 原子含量比为 3.10%,其余为模板上 Al、O 等,说明在模板上已沉积了 Fe。图 1(b) 为 Fe 纳米线的 SEM 形貌图, (c) 为 Fe 纳米线 TEM 形貌,从图中可以看出,在模板上制备的 Fe 纳米线呈阵列状分布,并且聚集成束,如同“毛刷”一样。TEM 测得 Fe 纳米线的直径约为 8nm。纳米线的粗细可以通过改变模板的孔径来控制。从图 2(b) 和 (c)XRD 图谱可知硫化后有多晶 FeS₂ 生成,图 1(d) 为硫化后样品表面形貌,整个硫化过

程中纳米阵列并没有明显的改变, 保持了原有的形状分布. 说明通过 AAO 方法制备 Fe 纳米线, 进一步硫化为 FeS_2 , 可以保证纳米线的阵列分布规律. 纳米线硫化后结晶情况与金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 和热硫化等^[7~9] FeS_2 薄膜制备工艺得到一致的结果.

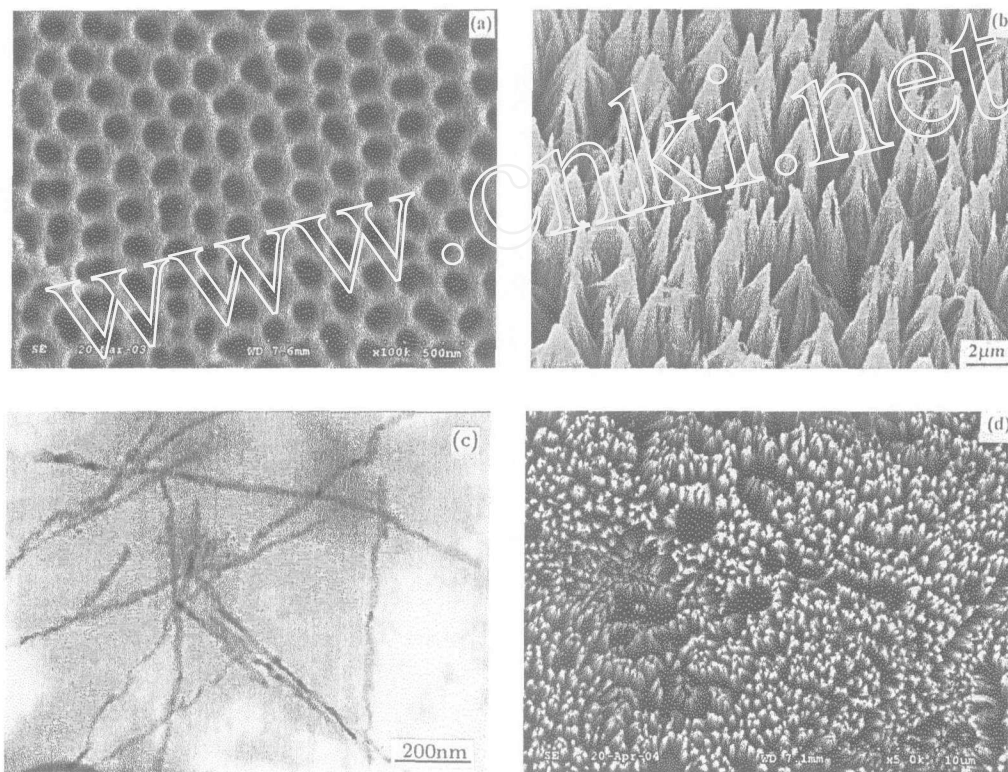


图 1 用 AAO 模板制备的 Fe 纳米线表面形貌像

Fig. 1 Morphologies of Fe nanowires made with AAO templet

(a) AAO; (b) Fe nanowires; (c) Fe nanowires; (d) FeS_2

3.2 硫化温度和硫化时间对 FeS_2 纳米线的影响

图 2(b) 为 450°C 下不同硫化时间的 XRD 图谱, 图下方为 ASTM06-0710 标准衍射卡. 等温 1h 时, FeS_2 沿各晶向开始结晶形核, 各峰强度较低, 随着时间的延长, 4h 以后, 峰强增长趋于稳定. 在整个硫化过程中, 除背底 Al 外, 没有发现其他 Fe 化合物衍射峰, 说明在该温度下 Fe 纳米线的硫化较充分, 并且出现多晶化. 图谱中最强峰为 (200), 说明在 (100) 方向有较低的界面自由能和较高的成核速率, 这与肖奇^[10]等采用密度泛函理论计算的 FeS_2 (100) 面为表面能最低的表面是一致的, 其表面的原子排列是体相原子的自然终止. 根据谢乐公式计算的垂直于各晶面方向晶粒的尺寸, 随硫化时间的增加, 晶粒逐渐长大, 前 4h 内各晶粒尺寸增长较快, 是形核的主要阶段, 10h 以后, 晶粒生长几乎处于停滞.

图 2(c) 为不同温度下恒温 4h 的 XRD 图谱, 300°C 时没有 FeS_2 生成, 350°C 开始出现 FeS_2 (200) 峰, 随温度的升高, 各衍射峰逐渐出现, 并且强度不断增大, 说明 FeS_2 结晶不断增强, 同时, 峰半高宽减小, 晶粒尺寸增大. 450°C 时峰强度达到最大值, 500°C 时峰强变化不明显, 但半高宽仍在减小, 说明高于 450°C 时硫化已较完全, 但晶粒在不断长大.

Fe 纳米线的硫化与薄膜有明显的区别, Wan 等^[11]采用 Fe 膜硫化制备 FeS_2 薄膜, 在 200°C 便出现 (200) 衍射峰, 450°C 硫化 30min, 各衍射峰强度已较大, 并且结晶程度较高,

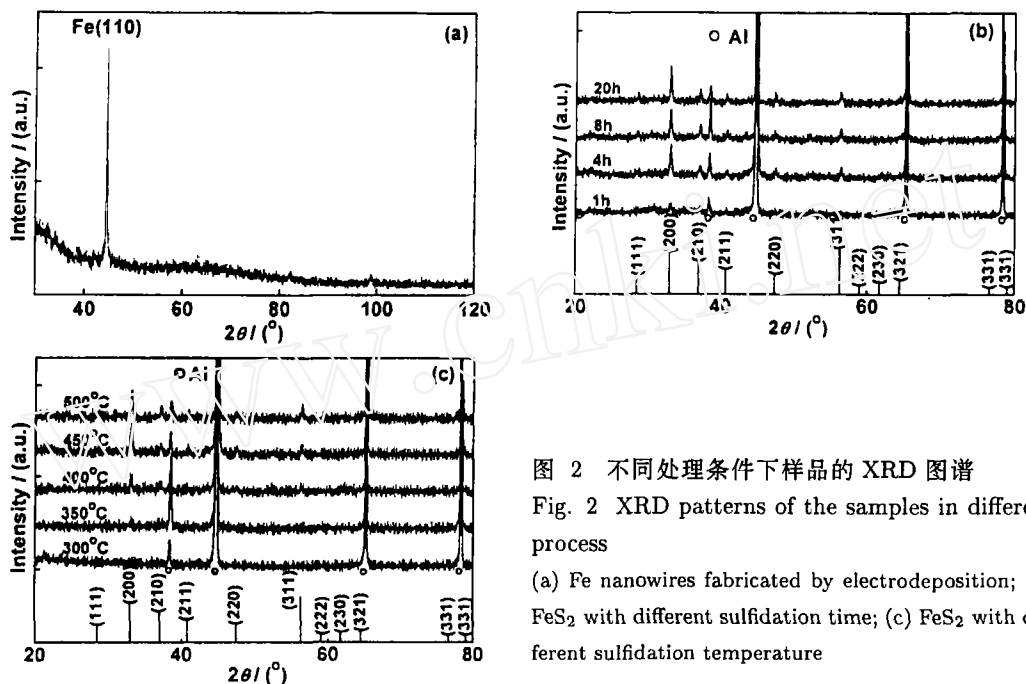


图 2 不同处理条件下样品的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of the samples in different process
(a) Fe nanowires fabricated by electrodeposition; (b) FeS₂ with different sulfidation time; (c) FeS₂ with different sulfidation temperature

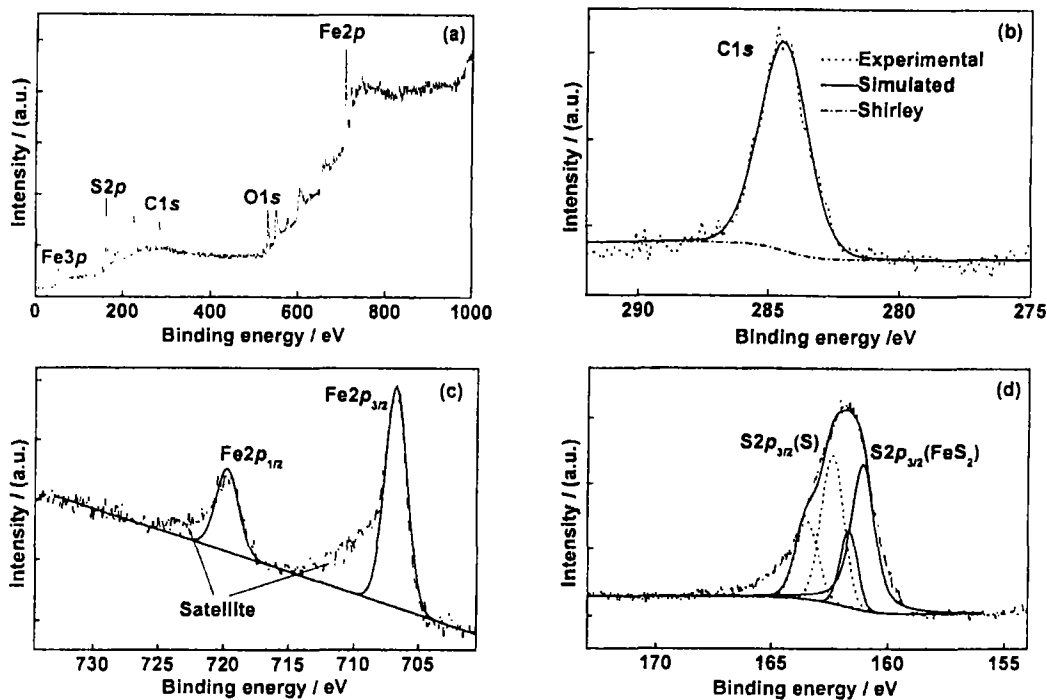


图 3 样品的常规 XPS 能谱示意图

Fig. 3 Conventional XPS spectra of the sample with MgK α

(a) Wide scan; (b) C1s; (c) Fe2p; (d) S2p

本实验中硫化 Fe 纳米线发现：只有硫化温度较高和较长时间时才会有 FeS₂ 衍射峰出现，这可能与纳米线阵列的分布有关，在膜层中，原子通过扩散或徙动长大，小颗粒向大颗粒移动

或较大颗粒间先搭上“桥”,而后两个颗粒合并为一个.在纳米线阵列中,如图 1(b)所示的阵列结构,Fe 纳米线沿孔洞方向生长,有较强的方向性,在结晶长大的过程中,纳米线间较难通过“桥”长大,因此结晶生长速度较慢,并且只有在较高温度反应驱动力较大时,结晶才会明显.在低温时,由 Fe-S 相图可知, FeS_2 部分会以白铁矿的形式存在,白铁矿的禁带宽度只有 0.34eV,大大地影响了材料的光吸收特性,因此可以通过制备细的纳米线,使得在较高温度没有白铁矿存在的条件下生长 FeS_2 纳米线,并且 FeS_2 纳米线在一定温度下随时间的延长其结晶状况稳定,一旦结晶完毕,其晶粒长大趋势减弱,这有利于得到晶粒尺寸均匀的纳米线.

3.3 样品表面化学成分分析

图 3 为 400°C 下 FeS_2 样品光电子能谱图.实验在室温下进行,测量过程中分析室压强 $6.67 \times 10^{-8} \text{Pa}$.首先对样品进行宽程扫描,如图 3(a)所示,以样品表面污染的 $\text{C}1s(284.60\text{eV})$ 为基准峰进行校正,如图 3(b)所示,得到各元素不同化合态峰值,如表 1 所示,然后进行高分辨率扫描.对实验得到的谱线要用最小二乘法进行光滑处理.采用 Shirley 曲线扣除背景,以消除光电子与样品进行非弹性碰撞发生的能量损失.采用高斯和洛伦兹函数卷积对谱峰进行拟合. $\text{S}2p_{1/2}$ 和 $\text{S}2p_{3/2}$ 峰理论强度比为 1:2.自旋分裂峰间距取 $1.18\text{eV}^{[12]}$.半高宽取 1.00eV .对谱图进行分离解谱得 $\text{S}2p(\text{FeS}_2)$ 和 $\text{S}2p(\text{S})$ 两个峰,如图 3(d)所示.单质硫的结合能为 $163.80\text{eV}^{[13]}$,对应图谱中 $\text{S}2p_{3/2}(\text{S})$ 峰. Descostes 等^[14] 和 Ennaoui 等^[15] 测得矿石中 FeS_2 结合能为 162.30eV ,同时 Hamdadou^[16] 通过硫化合成 FeS_2 ,其结合能也为 162.30eV ,对应 $\text{S}2p_{3/2}(\text{FeS}_2)$. Fe 结合能与 Descostes 等^[14] 一致,见表 1.

表 1 样品表面各成分结合能
Table 1 Binding energies of components from the surface

| Compound | Al_2O_3 | C | FeS_2 | | | | | S | |
|---|-------------------------|--------------|---------------------|---------------------|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Chemical state | $\text{O}1s$ | $\text{C}1s$ | $\text{Fe}2p_{1/2}$ | $\text{Fe}2p_{3/2}$ | $\text{Fe}3p$ | $\text{S}2p_{1/2}$ | $\text{S}2p_{3/2}$ | $\text{S}2p_{1/2}$ | $\text{S}2p_{3/2}$ |
| Binding energy from experiment/eV | 530.60 | 283.60 | 719.65 | 706.60 | 52.60 | 162.60 | 161.50 | 163.40 | 162.30 |
| Binding energy with $\text{C}1s$ calibration/eV | 531.60 | 284.60 | 720.65 | 707.60 | 53.60 | 163.60 | 162.50 | 164.40 | 163.30 |
| Reference data from Descostes/eV | — | 284.60 | 720.05 | 707.15 | 53.30 | — | 162.30 | — | — |

根据以上分析可知,样品表面 Fe 经硫化完全转化为 FeS_2 ,虽然有氧峰,但从 Fe 的结合能判断没有氧化铁存在,氧峰为 Al_2O_3 中的 O,来自于 AAO 模板.由于采用 $\text{MgK}\alpha$ 作为激发源,除了发射 $\text{K}\alpha_{1,2}$ 外,还有在三个 L 层之一和 K 层同时产生电子空穴所发射的 X 射线,因此会出现如图 3(c)中所示的“卫星线”.在 XPS 结果中发现有 S 峰,说明硫化时在样品表层存在硫单质,由于高温自然炉冷时温度梯度大,部分单质相硫凝聚在样品表面,在冷却的过程中形成膜层,从而导致谱图中出现单质相硫的峰. Sanjay 等^[17] 研究金属在硫化时,能谱图中 $163.5 \sim 164.5\text{eV}$ 存在 S_n 峰.认为是硫的多聚体形成的.根据热力学计算, 400°C 时,蒸气中 S_6 、 S_7 相对 S_8 含量会增加.这说明在不同温度下蒸气中硫的状态发生了变化,升温时由 S_8 状态向 $\text{S}_x(x < 8)$ 状态转变.因此,硫的多聚合物在金属表面形成化合态,也会造成类硫峰的出现;同时,在降温过程中硫在晶粒间界的析出也是造成硫单质峰存在的原因.但这些峰值要比纯硫峰低.本实验测得的硫单质峰要较理想值低,因而硫在

表层形成吸附态的可能性要大。

4 结论

采用 AAO 技术与硫化工艺结合制备了 FeS₂ 纳米线阵列, 纳米线硫化后结晶情况与金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 和热硫化等 FeS₂ 薄膜制备工艺得到一致的结果。硫化后得到的 FeS₂ 纳米线保持了硫化前 Fe 纳米线的有序阵列。在硫化过程中, 350°C 时 FeS₂ 开始结晶形核, 随温度的升高, 结晶程度增强, 晶粒逐渐长大; 450°C 下, 硫化时间 >4h 后对 FeS₂ 结晶尺寸影响较小。对样品进行表面化学成分分析表明, 硫元素在表面除以 FeS₂ 存在外, 仍有一部分以多聚体或单质形式吸附在纳米线上。

参考文献

- [1] Ennaoui A, Tributsch H. *Solar cells*, 1984, **13**(2): 197-200.
- [2] Ennaoui A, Tributsch H. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1986, **204**(2): 185-195.
- [3] Qian X F, Xie Y, Qian Y T. *Materials Letters*, 2001, **48**(2): 109-111.
- [4] Nath M, Choudhury A, Kundu A, et al. *Adv. Mater.*, 2003, **15**: 2098.
- [5] Soumitra K, Subhadra C. *Chemical Physics Letters*, 2004, **398**(1-3): 22-26.
- [6] Zheng M J, Zhang L D, Zhang X Y, et al. *Chemical Physics Letters*, 2001, **334**(6): 298-302.
- [7] Chatzitheodorou G, Fiechter S, Könenkamp R, et al. *Materials Research Bulletin*, 1986, **21**(12): 1481-1487.
- [8] Srnstad G, Ennaoui A, Fiechter S, et al. *Solar Energy Materials*, 1990, **20**(3): 149-165.
- [9] Heras C D, Sanchez C. *Thin Solid Films*, 1991, **199**(2): 259-267.
- [10] 肖 奇, 邱冠周, 胡岳华, 等. 物理学报, 2002, **51**(9): 2133-2038.
- [11] Wan D Y, Wang Y T, Wang B Y, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **253**(4): 230-238.
- [12] Uhlig I, Szargan R, Nesbitt H W, et al. *Applied Surface Science*, 2001, **179**(4): 223-230.
- [13] 周咏东, 方家熊, 李言谨, 等 (ZHOU Yong-Dong, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15**(6): 1127-1130.
- [14] Descostes M, Mercier F, Thromat N, et al. *Applied Surface Science*, 2000, **165**(2): 288-302.
- [15] Ennaoui A, Fiechter S, Pettenkofer Ch, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1993, **29**(4): 289-370.
- [16] Hamdadou N, Khelil A, Bern è de J C. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **78**(3): 591-601.
- [17] Sanjay C, Jose R, Tomas J, et al. *Surface Science*, 1998, **412**(3): 273-286.

Synthesis of FeS₂ Nanowires and Effect of Sulfidation Parameters on the Formation

ZHANG Hui, YANG Gao-Qiang, ZHANG Ren-Gang, WANG Bao-Yi, WEI Long

(Key Lab of Nuclear Analysis Techniques, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: FeS₂ nanowires array was prepared by the combination of anodic alumina membrane technique and sulfidation procedure. Scanning electron microscope (SEM) observation shows the bundles of oriented nanowires with very high aspect ratio before and after sulfidation. The X-ray diffraction (XRD) patterns reveal that the nanowires crystallize well with the cubic pyrite phase at higher temperatures, and sulfidation time has a little influence on the grain size during crystallization. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra show that a sulphur surface component is found additionally to the known pyrite signals.

Key words anodic oxidation; electrodeposition; thermal sulfidation; FeS₂ nanowires