

文章编号: 1000-324X(2007)01-0143-05

## 晶粒尺寸对 FeS<sub>2</sub> 薄膜微应变及光吸收特性的影响

刘艳辉<sup>1</sup>, 汪 洋<sup>2</sup>, 孟 亮<sup>1</sup>

(1. 浙江大学材料与化学工程学院, 杭州 310027; 2. 兰州交通大学光电技术与智能控制教育部重点实验室, 兰州 730070)

**摘要:** 采用不同厚度的 Fe 膜在 673K 热硫化 20h 制备出具有不同晶粒尺寸的 FeS<sub>2</sub> 薄膜, 分析并测定了薄膜组织结构、微应变及光吸收性能. 结果表明, Fe 膜硫化形成的 FeS<sub>2</sub> 薄膜厚度在 120~550nm 范围内变化时, 可导致平均晶粒尺寸在 40~80nm 之间变化. FeS<sub>2</sub> 晶粒尺寸的变化造成了晶体面缺陷密度的变化, 可引起微观内应力水平、缺陷能级分布和晶界势垒高度的变化, 进而使得薄膜的微应变、点阵畸变度、光吸收系数及禁带宽度等物理特性随晶粒尺寸的增加而降低.

**关键词:** FeS<sub>2</sub>; 晶粒尺寸; 微应变; 禁带宽度

**中图分类号:** TN304 **文献标识码:** A

## Effects of Grain Sizes on the Behaviors of Microstrain and Optical Absorption for the FeS<sub>2</sub> Films

LIU Yan-Hui<sup>1</sup>, WANG Yang<sup>2</sup>, MENG Liang<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Key Laboratory of Opto-Electronic Technology and Intelligent Control Ministry of Education, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** FeS<sub>2</sub> thin films with different grain sizes were synthesized by the sulfuration reaction of Fe films with different thickness at 673K for 20h. The microstructure, microstress and optical absorption of the films were investigated. The average grain size of the FeS<sub>2</sub> films changes from 40 nm to 80 nm when the film thickness changes from 120nm to 550nm. The internal microstrain, lattice distortion, absorption coefficient and energy gap decrease with the grain size increasing. The mechanism responsible for the result can be attributed to the variation of the degree of microstress, the distribution of energy level of crystal defect states and the height of grain boundary barrier due to the change of the crystal planar defects density with the grain size changing.

**Key words** FeS<sub>2</sub>; grain size; microstrain; energy gap

## 1 引言

作为一种具有发展前景的光电转换材料, FeS<sub>2</sub> 薄膜具有适宜的禁带宽度、较高的光吸收系数, 原料丰富无毒, 对其研究正在持续发展<sup>[1~10]</sup>. 由于 FeS<sub>2</sub> 薄膜物理特性与晶体生长过程和结晶有直接关系, 因此在这方面的研究尤其重要. 文献[1]报道了不同硫化温度下 FeS<sub>2</sub> 薄膜晶粒尺寸的计算结果与观察结果之间的区别, 推测 FeS<sub>2</sub> 的晶粒生长在低于 673K 时主要由晶界物质扩散实现, 而在高于

673K 时由晶格扩散实现. 文献[11]研究了 FeS<sub>2</sub> 薄膜晶粒尺寸的作用, 认为晶粒尺寸变化可造成晶界势垒高度的变化, 进而影响薄膜的导电性能. 文献[12]认为减少 FeS<sub>2</sub> 晶界附近硫偏析程度, 可以提高薄膜的导电性, 同时使 FeS<sub>2</sub> 禁带宽度降低. 另外, 在对其他半导体如硫化镉、氧化钒等薄膜材料的研究中<sup>[13~16]</sup>, 也发现晶粒尺寸的变化会导致晶界处杂质和空位等缺陷数量的变化, 并影响薄膜的应力状态及光电性能, 影响规律与 FeS<sub>2</sub> 薄膜表现出的规律类似.

收稿日期: 2006-01-23, 收到修改稿日期: 2006-03-20

基金项目: 浙江省自然科学基金 (Y405016); 兰州交通大学光电技术与智能控制教育部重点实验室开放基金 (K040117)

作者简介: 刘艳辉 (1979-), 女, 博士研究生. 通讯联系人: 孟 亮. E-mail: mengliang@zju.edu.cn

因  $\text{FeS}_2$  薄膜具有较大的比表面积, 晶粒尺寸不同则晶界与膜表面的重合程度便不同, 导致膜表面及晶界等面缺陷对薄膜性能的综合作用也不同, 因而需要更深入地研究  $\text{FeS}_2$  薄膜晶粒生长行为与薄膜有关特性之间的关系. 然而, 已有研究一般是通过改变  $\text{FeS}_2$  合成参数来控制晶粒尺寸, 这样难免会使得合成参数变化对薄膜性能的影响混杂其中, 有时合成参数变化对性能的影响甚至可成为主导因素而掩盖晶粒尺寸变化对性能的独立影响. 为解决这个问题, 本文采用相同硫化参数将不同厚度的纯 Fe 膜硫化结晶成具有不同晶粒尺寸的  $\text{FeS}_2$  薄膜, 基本排除了合成参数的影响, 观察并分析了  $\text{FeS}_2$  晶粒形态, 研究了晶粒尺寸对薄膜内部微应变及光吸收性能的影响, 讨论了晶体面缺陷密度变化对  $\text{FeS}_2$  薄膜点阵畸变及禁带宽度的作用机制.

## 2 实验过程

将面积为  $20\text{mm} \times 15\text{mm}$  的载玻片分别在丙酮和乙醇中用超声波清洗各 15min, 然后用去离子水清洗至少 5 次, 再在  $150^\circ\text{C}$  保温 6h 烘干. 采用 FJL-450 型磁控溅射装置在载玻片上溅射纯 Fe 膜, 控制不同溅射时间获得不同厚度的 Fe 膜. 将纯 Fe 膜和计算获取 80kPa 名义硫压所需质量的硫粉封装于玻璃管中, 封装前抽真空并用高纯 Ar 气置换 5 次, 在 673K 条件下保温 20h 进行硫化反应, 使纯 Fe 膜结晶成  $\text{FeS}_2$  薄膜.

使用 Rigaku D/max-2550 PC X 射线衍射 (XRD) 仪分析了薄膜晶体结构, 扫描倾角为  $1.5^\circ$ , 扫描速率为  $5^\circ/\text{min}$ . 根据 XRD 衍射谱中的 (200) 和 (111) 衍射峰数据计算了试验薄膜点阵常数. 采用阶梯扫描分析了薄膜微应变, 扫描速率为  $0.12^\circ/\text{min}$ . 使用 SIRION 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察了薄膜形貌, 并测量了  $\text{FeS}_2$  薄膜厚度和晶粒尺寸. 用 HITACHI U-3400 型分光光度计在  $400 \sim 2500\text{nm}$  波长范围内测量并得出了薄膜的光吸收曲线, 在光吸收曲线的稳定吸收区确定了光吸收系数, 并在线性吸收区根据外延法求出薄膜的禁带宽度.

## 3 实验结果及分析

### 3.1 晶体结构及形貌

图 1 为不同厚度薄膜试样的 XRD 图谱, 为对比方便, 将立方晶系的  $\text{FeS}_2$  标准衍射谱 (根据 ASTM42-1340 绘制) 也置于图 1 底部. 在相同硫化条件下, 不同厚度的 Fe 膜均转变成了立方晶系的  $\text{FeS}_2$ , 不存在其他合成相衍射峰. 随薄膜厚度增加, 各衍射

峰强度增加. 另外, 根据 (200) 及 (111) 衍射峰半高宽计算出的不同厚度  $\text{FeS}_2$  薄膜中结晶粒平均尺寸仅在  $22 \sim 24\text{nm}$  之间的较小范围内变化, 表明  $\text{FeS}_2$  晶粒形核及生长都较均匀.

图 2、3 分别为  $\text{FeS}_2$  薄膜的横断面和表面 FESEM 形貌. 在横断面上, 每种厚度的  $\text{FeS}_2$  薄膜晶粒大小基本均匀, 随膜厚增加, 晶粒层数增多. 在试样表面方向 (平行于基底), 晶粒形态与分布随膜厚增加发生了一定程度的变化. 对于较薄的 120nm 薄膜, 细小晶粒呈区域性团簇聚集形态, 保留了 Fe

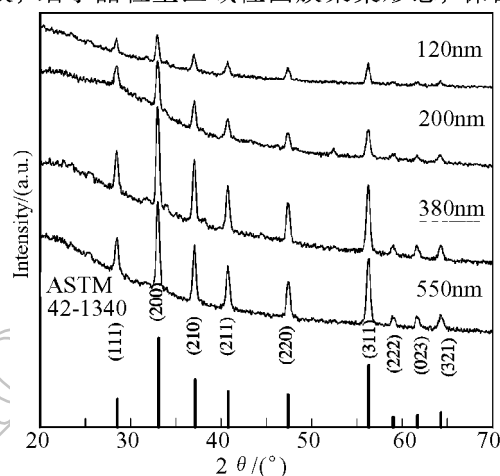


图 1 不同厚度试验薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the tested films with different thickness

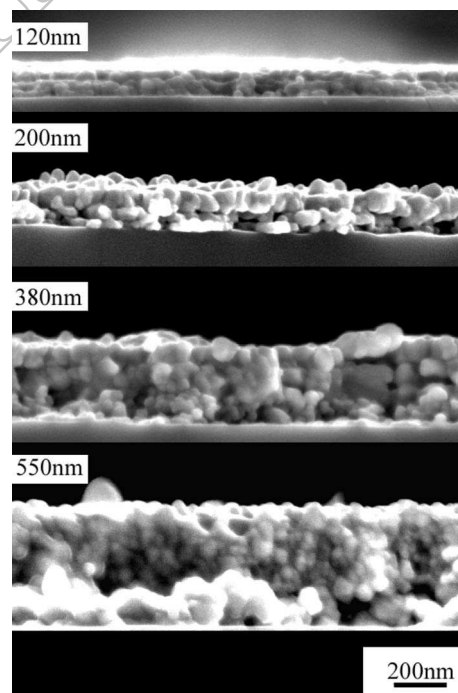
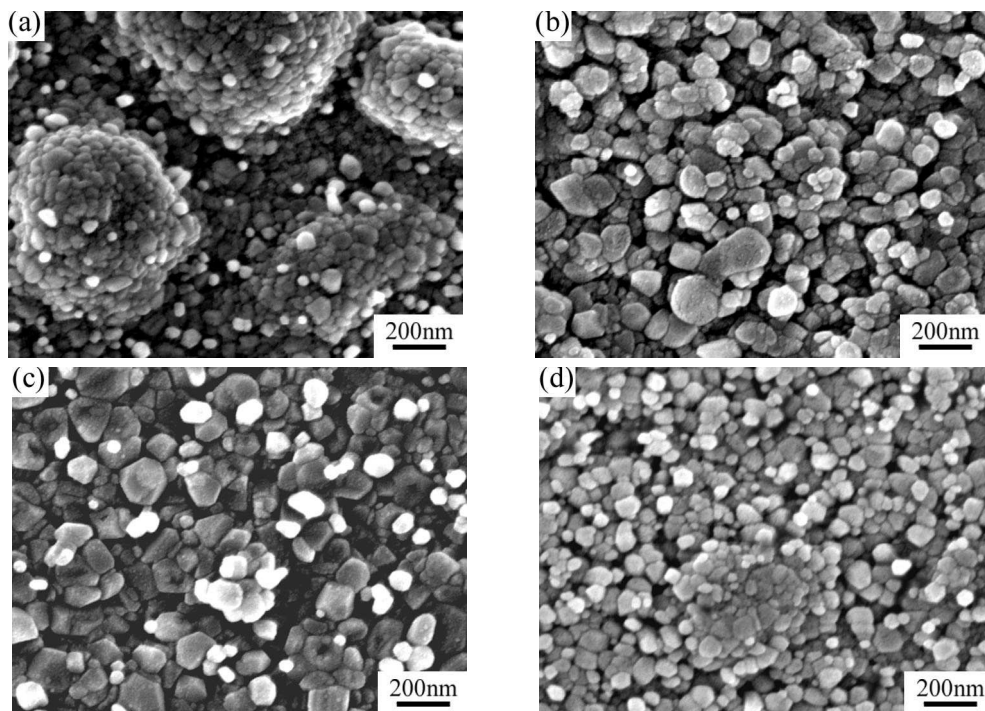


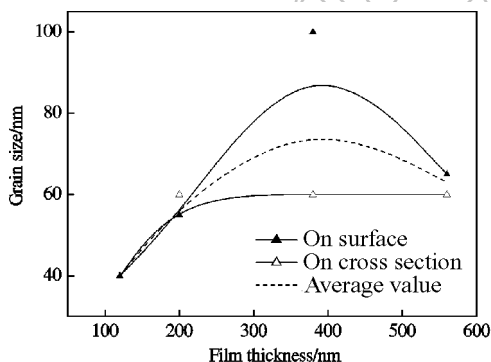
图 2 不同厚度  $\text{FeS}_2$  薄膜横断面 FESEM 照片

Fig. 2 FESEM morphologies of the cross section of the  $\text{FeS}_2$  films with different thickness

图 3 不同厚度的 FeS<sub>2</sub> 薄膜表面 FESEM 照片Fig. 3 FESEM surface morphologies of the FeS<sub>2</sub> films with different thickness

(a) 120nm; (b) 200nm; (c) 380nm; (d) 550nm

膜硫化过程中的过渡相形貌特点 (图 3(a))<sup>[17]</sup>. 当膜厚增加到 200nm 时, 过渡相遗传形貌消失, 出现一些周围分布有细小晶粒的较大尺寸晶粒 (图 3(b)). 当膜厚增加到 380nm 时, 细小晶粒数量减少, 较大尺寸晶粒数量增加, 晶粒趋于均匀分布 (图 3(c)). 当膜厚达到 550nm 时, 晶粒反而有所细化, 且分布均匀程度进一步提高 (图 3(d)).

图 4 根据 FESEM 观察测定的不同厚度 FeS<sub>2</sub> 薄膜的晶粒尺寸Fig. 4 Grain sizes of FeS<sub>2</sub> films with different thickness determined by FESEM

由 FESEM 观察测定的 FeS<sub>2</sub> 晶粒尺寸见图 4. 不同试样中最小晶粒尺寸均约为 40nm, 已经大于通过 XRD 计算得到的结晶体平均尺寸, 说明观测到的晶粒可能由数个结晶体组成, 与文献 [1] 的结果相符. 随膜厚增加至 380nm, FeS<sub>2</sub> 晶粒尺寸达到极大值. 膜厚再继续增加, FeS<sub>2</sub> 晶粒尺寸下降. 另

外, 当膜较薄 (如 <200nm) 或较厚 (如 550nm) 时, 晶粒在横截面方向和膜表面方向尺寸相近, 即在这两种膜厚条件下 FeS<sub>2</sub> 晶体生长具有较好的等轴性. 由此可见, 虽然硫化参数相同, 但由于膜厚变化引起了薄膜比表面积变化, 硫化时单位时间内活性 S 原子接触膜表面及向膜体内扩散比率发生变化, 导致 FeS<sub>2</sub> 在表面和膜体内结晶形核比率发生变化, 晶核生长条件也因晶界与膜表面重合度不同而有所区别, 同时基底与膜体界面对硫化反应结晶的制约程度也随之变化. 在这些因素的综合作用下, 因而出现了晶粒尺寸随膜厚变化先增加再降低的试验规律.

### 3.2 微应变及点阵畸变度

薄膜中的微应变及点阵畸变程度可以反映薄膜的微观内应力状态. 根据 (111) 和 (200) 衍射面 XRD 数据分析得出的 FeS<sub>2</sub> 薄膜中微应变及点阵畸变度与晶粒尺寸的关系如图 5 所示, 其中的点阵畸变度定义为

$$\delta = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (1)$$

式中  $a_0=0.5417\text{nm}$ , 为 ASTM42-1340 给出的 FeS<sub>2</sub> 标准晶格常数;  $a$  为根据 XRD 数据计算出的 FeS<sub>2</sub> 实际点阵常数. 由图 5 可见, 随晶粒尺寸增大, 薄膜中的微应变有减小趋势. 除晶粒尺寸约 40nm 薄膜的 (200) 衍射面的点阵畸变度偏低而导致变化规律略显异常外, 点阵畸变度随晶粒尺寸变化规律基

本与微应变随晶粒尺寸的变化规律类似,即随晶粒尺寸增大,点阵畸变度也呈下降趋势,说明在此晶粒尺寸变化范围内,  $\text{FeS}_2$  薄膜中的微应变与点阵畸变紧密相关。

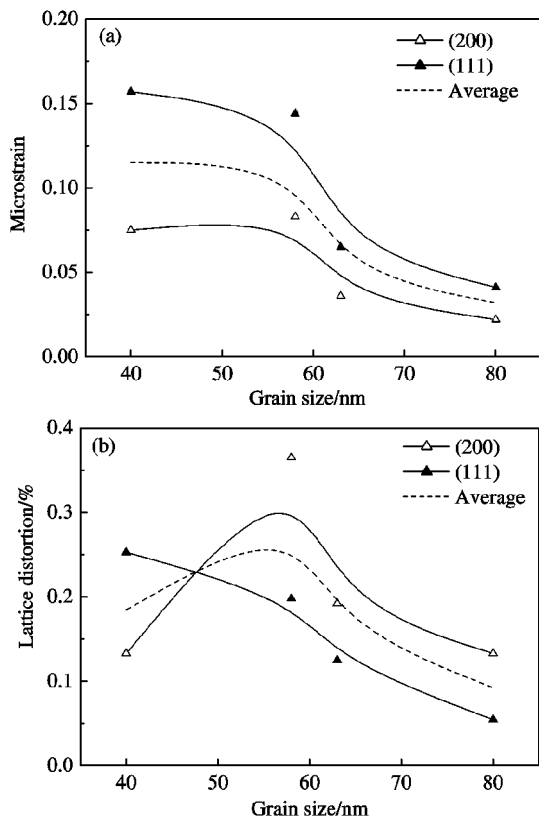


图 5  $\text{FeS}_2$  薄膜内 (a) 微应变及 (b) 点阵畸变随晶粒尺寸的变化

Fig. 5 Effects of grain sizes on (a) microstrain and (b) lattice distortion in  $\text{FeS}_2$  films

硫化过程中因温度变化产生的热应力和薄膜结晶过程中的相变应力可以造成  $\text{FeS}_2$  薄膜中的微应变和点阵畸变。然而,  $\text{FeS}_2$  线膨胀系数为  $8.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ , 单纯由热应力引起的点阵常数变化值仅为  $4.6 \times 10^{-6} \text{ nm}^{[18]}$ 。而本试验测定的不同晶粒尺寸  $\text{FeS}_2$  薄膜的点阵常数为  $0.5424 \sim 0.5437 \text{ nm}$ , 与标准点阵常数相比, 变化值为  $7 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ nm}$ , 远大于单纯由热应力引起的点阵常数变化值, 由此可以推断热应力并非是引起微应变和点阵畸变随晶粒尺寸变化的主导因素。另外, 虽然 Fe 转变为  $\text{FeS}_2$  体积膨胀约 3 倍, 但这种变化所导致的相变应力在不同晶粒尺寸的薄膜中应大致相同, 即在分析晶粒尺寸对  $\text{FeS}_2$  薄膜微应变和点阵畸变的影响时, 相变应力也不能做为主导因素。因此, 在本试验中晶粒尺寸变化对热应力和相变应力的影响可以忽略的条件下, 晶界面积比例随晶粒尺寸的变化便成为影响微应变和点阵畸变的重要因素。作为典型的晶体面缺陷, 晶界附近原子往往偏离正常点阵位置, 表现为局部应变及晶格扭曲, 随晶

粒尺寸增大, 晶界面积比例减小, 相当于部分撤销了能够形成局部应变和晶格扭曲的场合, 相应地便表现为薄膜中的微应变和点阵畸变程度下降。

### 3.3 光学性能

$\text{FeS}_2$  薄膜的光吸收曲线如图 6 所示, 各薄膜试样均明显存在弱吸收区、线性吸收区和稳定吸收

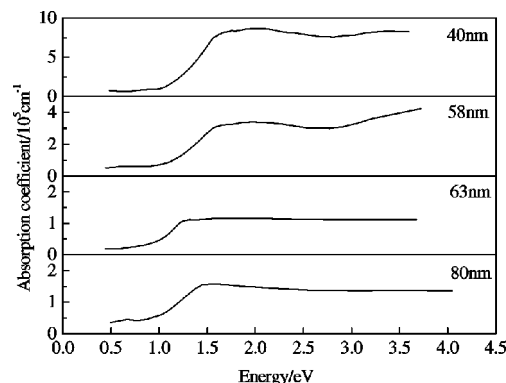


图 6 不同晶粒尺寸  $\text{FeS}_2$  薄膜的光吸收图谱

Fig. 6 Optical absorption spectra of  $\text{FeS}_2$  films with different grain sizes

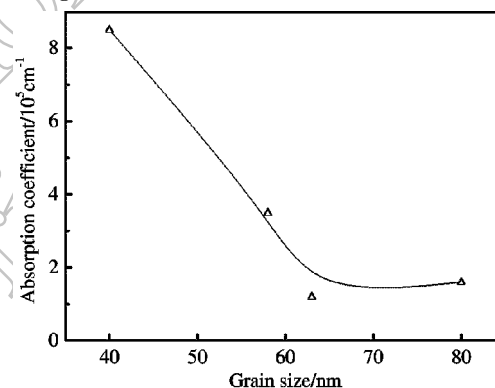
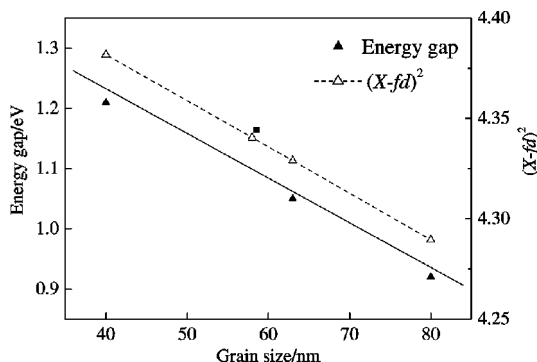


图 7  $\text{FeS}_2$  薄膜稳定吸收区光吸收系数随晶粒尺寸的变化曲线

Fig. 7 Effects of grain sizes on absorption coefficient in the constant absorption region of  $\text{FeS}_2$  films

区, 本试验中当入射光能量超过  $1.7 \text{ eV}$  时, 试样的光吸收系数均进入稳定吸收区并基本保持恒定。在稳定吸收区的光吸收系数与晶粒尺寸的关系如图 7 所示。随晶粒尺寸增大, 光吸收系数降低, 尤其在  $40 \sim 65 \text{ nm}$  范围内, 这种降低更为显著。出现这种现象的原因可以认为与晶界面缺陷有关, 晶界面缺陷会在  $\text{FeS}_2$  薄膜禁带中形成附加能级, 影响了光激发电子的跃迁行为。晶粒尺寸增大一般使面缺陷密度降低, 附加能级分布随之变化的结果造成了光吸收系数的下降。虽然光吸收系数随晶粒尺寸增大而下降, 但所有试样光吸收系数均已达到  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  的数量级, 说明不同晶粒尺寸的薄膜仍能保持良好的光吸收性能。

在光吸收曲线线性吸收区根据外延法求出的薄膜禁带宽度与晶粒尺寸的关系如图 8 所示。随晶

图 8 FeS<sub>2</sub> 薄膜禁带宽度随晶粒尺寸的变化Fig. 8 Effects of grain sizes on the energy gaps of FeS<sub>2</sub> films

粒尺寸增大, 薄膜的禁带宽度大致呈线性下降。

量子尺寸效应、位错密度以及晶界势垒高度的变化是影响薄膜禁带宽度的一些重要因素<sup>[19]</sup>。根据文献[20, 21]对 CdSe 薄膜的研究, 仅当晶粒尺寸很小(例如 <10nm)时, 量子尺寸效应才能导致半导体膜能带转化为分立能级, 进而明显影响禁带宽度。本试验的薄膜晶粒尺寸在 40~80nm 之间, 远高于能够产生量子尺寸效应的晶粒尺度, 故可不考虑量子尺寸效应的影响。另外, 本试验中 FeS<sub>2</sub> 的结晶温度相同, 不同厚度或不同晶粒尺寸试样晶体内部的线缺陷浓度或位错密度应相差不大, 因而也可忽略位错密度的影响。至于晶界势垒高度  $E_b$ , 其随晶粒尺寸的变化可以表示为<sup>[16]</sup>:

$$E_b = E_{b0} + C(X - fd)^2 \quad (2)$$

式中  $E_{b0}$  为原始晶界势垒高度;  $C$  为由电荷密度及介电常数决定的系数;  $X$  为势垒宽度, 一般为 20~30nm;  $d$  为晶粒尺寸;  $f$  为由电荷堆积及载流子浓度决定的系数, 在 1/15~1/50 之间, 并且载流子浓度越高,  $f$  的取值应越小。

若选择平均势垒宽度  $X=20$ nm, 考虑到 FeS<sub>2</sub> 的载流子浓度较高, 取  $f=1/50$ , 由此计算出的 FeS<sub>2</sub> 晶粒尺寸与式(2)中晶界势垒高度变化因数  $(X - fd)^2$  的关系也同时表示在图 8 中。可见, 在此晶粒尺寸变化范围内,  $(X - fd)^2$  随晶粒尺寸增大而近似线性下降, 相当于晶界势垒高度也随晶粒尺寸增大呈线性下降趋势, 即晶界势垒高度随晶粒尺寸的变化规律与禁带宽度随晶粒尺寸的变化规律相似。据此可以间接认为, 薄膜禁带宽度随晶粒尺寸的变化, 实质上是由于晶界面缺陷比例的变化导致了晶界势垒高度的变化进而导致了禁带宽度的变化造成的。

## 4 结论

不同厚度的 Fe 膜在 673K 硫化反应可形成不同

厚度的 FeS<sub>2</sub> 薄膜。当 FeS<sub>2</sub> 薄膜厚度在 120~550nm 范围内变化时, 其平均晶粒尺寸可在 40~80nm 之间变化。当 FeS<sub>2</sub> 薄膜厚度为 380nm 时, 平均晶粒尺寸具有最大值。

随 FeS<sub>2</sub> 晶粒尺寸的增大, 薄膜的微应变、点阵畸变度、光吸收系数及禁带宽度均降低。

FeS<sub>2</sub> 晶粒尺寸的变化可以引起晶体面缺陷密度的变化, 导致微观内应力水平、缺陷能级分布和晶界势垒高度的变化, 进而引起薄膜上述有关物理特性的变化。

## 参考文献

- [1] Ares J R, Pascual A, Ferrer I J, et al. *Thin Solid Films*, 2005, **480-481**: 477-481.
- [2] Liu Y H, Meng L, Zhang L. *Thin Solid Films*, 2005, **479** (1-2): 83-88.
- [3] Ares J R, Pascual A, Ferrer I J, et al. *Thin Solid Films*, 2004, **451-452**: 233-236.
- [4] Ares J R, Pascual A, Ferrer I J, et al. *Thin Solid Films*, 2004, **450**: 207-210.
- [5] Ouertanil B, Ouerfelli J, Saadoun M. *Mater. Lett.*, 2005, **59** (6): 734-739.
- [6] Gomes A, Pereira MI da S, Mendonca M H. *Electrochim. Acta.*, 2004, **49** (13): 2155-2165.
- [7] Meng L, Liu Y H, Tian L. *Mater. Res. Bull.*, 2003, **38** (6): 941-948.
- [8] Reijnen L, Meester B, Goossens A. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147** (5): 1803-1806.
- [9] 刘艳辉, 孟亮, 张秀娟. 材料研究学报, 2004, **18** (4): 373-379.
- [10] 吴荣, 郑毓峰, 张校刚 (WU Rong, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (4): 917-920.
- [11] Hamdadou N, Khelil A, Bernède J C. *Mater. Chem. Phys.*, 2003, **78** (3): 591-601.
- [12] Heras C de las, Lifante G. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82** (10): 5132-5137.
- [13] Krishna M G, Bhattacharya A K. *Mater. Sci. Eng. B*, 1997, **49** (2): 166-171.
- [14] Enríquez J P, Mathew X. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2003, **76** (3): 313-322.
- [15] Kadam L D, Patil P S. *Mater. Chem. Phys.*, 2001, **68** (1-3): 225-232.
- [16] Tyagi P, Vedeshwar A G, Mehra N C. *Physica B*, 2001, **304**: 166-174.
- [17] Ferrer I J, Sánchez C. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70** (5): 2641-2647.
- [18] Heras C de las, Martín de Vidales J L, Ferrer I J. *J. Mater. Res.*, 1996, **11** (1): 211-219.
- [19] Li H Q, Ebrahimi F. *Acta. Mater.*, 2003, **51** (13): 3905-3913.
- [20] Kale S S, Lokhande C D. *Mater. Chem. Phys.*, 2000, **62** (2): 103-108.
- [21] Kale R B, Lokhande C D. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, **223** (4): 343-351.