

Characterization and Optical Absorption Property of Cu₂S Nano-Films Prepared by Hydrothermal Method on Cu Foil

Shuo Zhang¹, Jinsong Liu^{1*}, Ziquan Li¹, Jiankang Chen¹, Mengqi Cong¹, Qi Xu¹, Tao Ding¹,
Chunhua Wang², Xueqin Gao², Liping Wang²

¹College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing

²Wuxi Hengye Electrical Heater Equipment Company Limited, Wuxi

Email: *jsliu@nuaa.edu.cn

Received: Dec. 5th, 2011; revised: Jan. 7th, 2012; accepted: Jan. 10th, 2012.

Abstract: Cu₂S nano-films were synthesized on copper foil with TAA as sulfur sources by hydrothermal method. The effect of the different additions on structures, morphology and UV-vis absorption property of the films has been studied by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (FESEM) and Infrared (IR) spectra and UV-vis absorption spectroscopy. The results show that the crystallinity and morphology of the Cu₂S with orthogonal structure depended on the additions. The formation of the films was thought to come from the interaction between the additions and the reactants under the hydrothermal conditions. The UV-vis absorption spectra and the $(ah\nu)^2-h\nu$ curves suggest that the calculated band gap values indicated the distinct blue shift compared to that of the bulk Cu₂S, which is attributed to the stronger quantum confinement effects than the Coulomb term.

Keywords: Cu₂S Nano-Films; Hydrothermal Method; UV-Vis Absorption Property

铜片上水热法制备纳米 Cu₂S 薄膜及光吸收性能

张 朔¹, 刘劲松^{1*}, 李子全¹, 陈建康¹, 丛孟启¹, 许 奇¹, 丁 滔¹, 王春花², 高雪琴², 王莉萍²

¹南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京

²无锡恒业电热电器有限公司, 无锡

Email: *jsliu@nuaa.edu.cn

收稿日期: 2011 年 12 月 5 日; 修回日期: 2012 年 1 月 7 日; 录用日期: 2012 年 1 月 10 日

摘 要: 采用水热法以硫代乙酰胺为硫源在铜片上沉积了 Cu₂S 纳米薄膜, 研究了添加剂种类对产物结构、形貌及紫外 - 可见光吸收性能的影响。X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电镜(FE-SEM)和红外光谱(IR)测试表明, 产物为正交结构 Cu₂S, 添加剂影响着产物的结晶及形貌。机理分析显示, 在水热条件下添加剂以不同的方式参与了薄膜的形成过程。紫外 - 可见(UV-vis)光吸收性能测试及直接带隙计算表明, 与 Cu₂S 本体相比, 所得薄膜带隙出现了不同程度的蓝移, 这归因于样品的量子限制效应影响大于库仑项的影响。

关键词: Cu₂S 纳米薄膜; 水热法; 紫外 - 可见光吸收性能

1. 引言

硫化物薄膜因在太阳能电池、太阳能光热转化(如太阳能吸收层)、建筑物玻璃窗的辐射选择过滤层、有机高分子材料的电导薄膜等方面的潜在应用受到材

料科学家的广泛关注^[1-3]。作为一种直接带隙宽度较窄(约 1.2 eV)的 P 型半导体材料^[4-7], Cu₂S 纳米薄膜材料由于其特殊的光电性质, 在激光、发光二极管、生物传感器和光催化方面等领域显示出巨大的应用潜能^[8,9]。基于此, 近年来有关 Cu₂S 纳米薄膜材料的合成及性能成为了研究的重点。

*通讯作者。

目前国内外有许多关于 Cu₂S 薄膜的报道,例如, P. Parreira 等采用真空反应蒸发法加热 Cu₂S:S(50:50 wt%)富硫混合物在玻璃基底上成功获得了膜厚约 70nm 的 Cu_xS 薄膜,研究发现退火处理可改变铜硫比^[10]。Fuwei Zhuge 等利用连续离子层吸附与反应法在 ITO 基底上合成了无定形 Cu₂S 薄膜,加入乙二醇可降低晶体的结晶度,所得产物在 300°氮气气氛下加热依然能保持无定形状态;与传统 Cu₂S 相比,薄膜禁带宽度增加很多(约 2.55 eV),降低了其离子导电性^[11]。Yung-Tang Nien 等通过化学浴方法,在室温下分别在玻璃与硅基底上沉积了厚度约 40 nm 的 Cu_xS 薄膜,后期热处理后发现 200°C~300°C 退火时 Cu₂S 会相变为 CuS^[12]。S. Gorai 等以水,乙二胺,乙醇为溶剂,以硫脲为硫源,通过溶剂热法在铜基底上制备 Cu_xS。研究发现,改变溶剂种类可以获得不同铜硫比,大小与形貌的硫化物^[13]。

添加剂在制备 Cu₂S 纳米材料过程中经常被使用到^[6,7,14]。然而,不同类型添加剂对 Cu₂S 纳米薄膜形貌及性能的影响研究很少报道。基于此,本研究拟采用水热法来制备 Cu₂S 纳米薄膜材料,研究不同类型的添加剂,如阴离子型表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)、非离子型表面活性剂聚乙二醇 400(PEG400)、络合剂乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)等对产物结构和紫外-可见光吸收性能的影响。结果表明,选择不同的添加剂通过水热法在铜片上成功获得了 Cu₂S 纳米薄膜材料,它们展示了不同的紫外-可见光吸收性能。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

铜片(纯度 99.9%,厚度 0.1 mm,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);硫代乙酰胺(TAA,分析纯,国药集团化学试剂有限公司);十二烷基硫酸钠(SDS,纯度 >99.9%,分析纯,厦门星隆达化学试剂有限公司);聚乙二醇 400(PEG400,化学纯,汕头市西陇化工厂有限公司);乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

2.2. 产物制备

2.2.1. 铜片的预处理

先将铜片(12 mm × 12 mm)放入盐酸与去离子水

按体积比 1:1 配置的清洗液中超声 10 分钟,取出后分别用去离子水和无水乙醇交替冲洗 3 次,以待备用。

2.2.2. Cu₂S 薄膜的制备

称取 0.2 g 硫代乙酰胺 4 份,分别与一定量的添加剂(0.01 mol SDS, 0.1 mL PEG400, 无, 0.01 mol EDTA-2Na)混合均匀后溶解在 40 ml 去离子水中,搅拌形成透明澄清溶液。然后将溶液倒入放有预处理好铜片的聚四氟乙烯内衬高压釜(体积 50 ml)中,密封后放入烘箱 180°C 加热 6 h,取出后空冷至室温,将所得产物分别用去离子水与无水乙醇冲洗各 3 遍,空气中自然干燥。所得产物分别标记为 a, b, c, d。

2.3. 测试与表征

X 射线衍射(XRD)用 Bruker AXS D8-Advance X 射线衍射仪 Cu Kα λ = 0.15406 nm 测定,步长为 0.02°,扫描速度为 2°/min;用 Sirion 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)进行形貌分析;用 Thermo Nicolet NEXUS 670 FTIR 型红外光谱仪测量红外吸收光谱(IR);将产物超声分散于去离子水中,用 Hp-6010 分光光度计记录紫外-可见光谱(UV-vis)数据。

3. 结果与讨论

产物的结构及晶型通过 XRD 曲线来进行判别。图 1 为不同添加剂下所得产物的 XRD 曲线,与标准 JPCDS 卡对照(JCPDS NO.23-0961)后发现,产物在

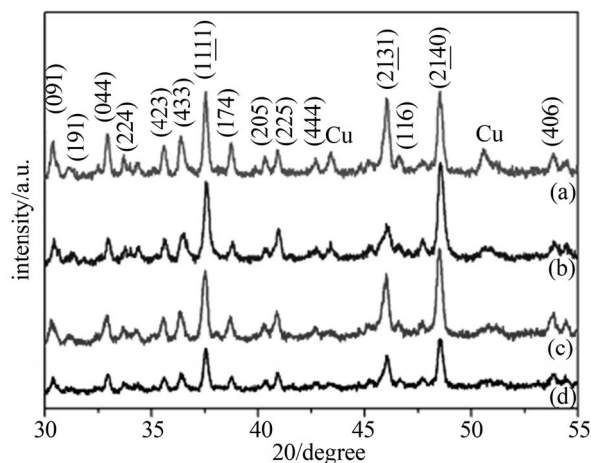


Figure 1. XRD patterns of the products obtained under different conditions: (a) SDS; (b) PEG400; (c) Without addition; (d) EDTA-2Na

图 1. 不同条件下所得产物的 XRD 图: (a) SDS; (b) PEG400; (c) 无添加剂; (d) EDTA-2Na

$2\theta = 30.3^\circ, 31.1^\circ, 32.9^\circ, 33.7^\circ, 35.5^\circ, 36.3^\circ, 37.5^\circ, 38.7^\circ, 40.3^\circ, 40.8^\circ, 42.6^\circ, 45.9^\circ, 46.6^\circ, 48.5^\circ, 53.8^\circ$ 处的衍射峰分别对应于正交结构 Cu₂S 的 (091), (191), (044), (224), (423), (433), (1111), (174), (205), (225), (444), (2131), (116), (2140) 和 (406) 晶面。除此之外, 在 $2\theta = 43.4^\circ$ 与 50.7° 处较为明显的衍射峰与 Cu 的标准衍射峰一致, 这是由于获得的 Cu₂S 沉积在 Cu 片上的缘故。

比较不同的 XRD 曲线可以看出, 不加任何添加剂时, 产物中 Cu 的衍射峰较弱, 这或许由于这种条件下铜片表面受氧化腐蚀出的铜离子浓度较大, 导致所得薄膜较厚^[14], X 射线照射时未能完全穿透 Cu₂S 薄膜层; 当加入 EDTA-2Na 时, 产物中 Cu 的衍射峰依然较弱, 并且产物 Cu₂S 的衍射峰强度相对大大减弱, 这或许是由于 EDTA-2Na 的加入并未降低 S²⁻ 与 Cu 离子的反应速率, 只是导致在同样的温度时间条件下产物的结晶较差; 当加入 SDS 和 PEG400 后, 可以发现明显的 Cu 的衍射峰, 表明此时形成的 Cu₂S 较薄, 可能由于 SDS 和 PEG400 的加入减缓了 S²⁻ 与 Cu 离子的反应而导致; a、b、c 产物中 (2140) 晶面的衍射峰强度差别较小, 只是加入 PEG400 时获得的产物在 (2131) 晶面的衍射峰相对较弱, 这是因为 PEG400 的加入阻碍了 Cu₂S 晶体在 (2131) 晶面方向上的生长。

图 2 为不同产物的表面扫描电镜照片。由图中可以看出, 以 SDS 为添加剂时, 产物 a 颗粒的边缘呈阶梯型, 阶梯的厚度约为 100 nm。进一步放大的图片表明纳米薄片表面由纳米颗粒组合而成, 并且表面有微小的凹坑出现(如图 2(a)所示)。添加 PEG400 时从图 2b 可以看出, 产物 b 由形状不规则的球状大颗粒构成, 大颗粒表面有许许多多尺寸更加小的纳米粒子。相比之下, 颗粒的表面较为粗糙。未加入任何添加剂时, 产物 c 也为不规则颗粒, 但产物表面较为平滑, 与产物 a 相比, 其表面也出现了微小的凹坑, 其尺寸比产物 a 表面凹坑要大。当添加 EDTA-2Na 时, 所得产物 d 由较为规则的多面体组成, 其边长约为 1 μm , 多面体表面由小颗粒均匀分布堆积而成。由此可知, 加入不同的添加剂对 Cu₂S 薄膜的表面形貌有一定的影响, 这些形貌的变化或许可能影响到它们的光学性能。

为了探索产物与添加剂的相互作用, 我们对不同条件下所得产物做了 IR 光谱测试, 如图 3 所示。从图中可以看出, 产物的红外光谱曲线较为类似, 位于

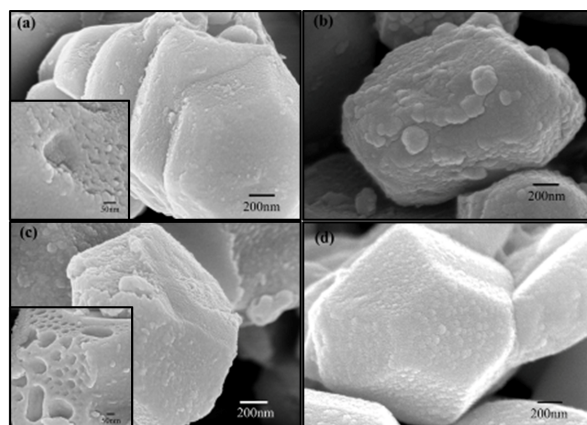


Figure 2. FESEM images of the products: (a) SDS; (b) PEG400; (c) Without addition; (d) EDTA-2Na
图 2. 产物的 FESEM 图: (a) SDS; (b) PEG400; (c) 无添加剂; (d) EDTA-2Na

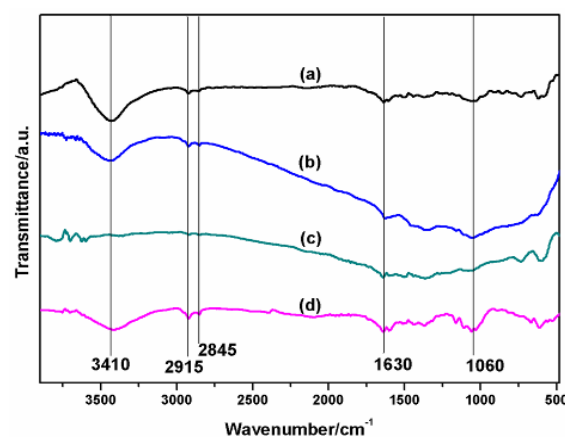
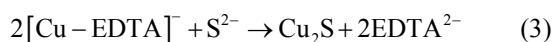
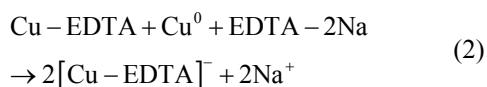


Figure 3. IR spectra of the products obtained under different conditions: (a) SDS; (b) PEG400; (c) Without addition; (d) EDTA-2Na
图 3. 不同条件下所得产物的 IR 曲线: (a) SDS; (b) PEG400; (c) 无添加剂; (d) EDTA-2Na

3410 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 附近的吸收带分别归属于 O-H 的伸缩振动和弯曲振动, 这可能是由于产物吸收了少量空气中的水分所致。 2915 cm^{-1} 以及 2845 cm^{-1} 处出现的吸收带属于 C-H 的伸缩振动。而产物 a, b, d 在 1060 cm^{-1} 附近的吸收带应属于产物中残留的添加剂的 C-OH 的伸缩振动, 不加入添加剂时在 1060 cm^{-1} 处并无明显的振动峰出现。

根据上述表征测试结果我们可以推测在水热条件下 Cu₂S 产物的形成机理。在 180°C 较高的温度和压力下, Cu 片表面会被水氧化腐蚀, 源源不断的提供出所需的 Cu 离子, 而 TAA 可以水解产生 S²⁻^[6,14]。不添加任何添加剂时, 在这种环境下两种离子可以直接反应从而在 Cu 片上获得了 Cu₂S 薄膜, 并且薄膜较厚,

Cu₂S 也呈现不规则颗粒状的形貌。当添加阴离子表面活性剂 SDS 时,它在薄膜的合成过程中起到模板剂作用,会聚集在铜片表面修饰反应界面,诱导产物的定向生长,从而控制了晶体形态得到了纳米薄片的堆积结构,由于反应时间过长,纳米薄片晶体有可能在纵向方向上过度生长而堆积形成具有阶梯型形貌的纳米颗粒^[15]。添加非离子表面活性剂 PEG400 时,由于其具有长链状结构,反应物可能在链状结构表面进行反应,最终形成了不规则的球状颗粒形貌^[16,17]。当添加剂为 EDTA-2Na 时得到了较为规则的多面体结构产物,这种形貌与其它有较大区别。产物的形成机理可以通过以下反应方程式解释:



EDTA-2Na 在水溶液中分解出 EDTA²⁻, Cu 离子可以与 EDTA²⁻ 之间形成络合离子,这种络合离子再进

一步与 S²⁻ 反应,最终获得多面体结构的 Cu₂S 产物^[8]。

不同条件的反应可能为产物带来不同的性能。图 4 为不同添加剂下所得产物的 UV-vis 图。从曲线可以看出,添加 SDS 时,产物 a 在 260 nm 处展示了一个较明显的吸收激子峰,400 nm 后吸收平稳上升至 650 nm 处后不再变化(图 4(a));添加 PEG400 时,较明显的吸收激子峰位于 275 nm 处,400 nm 后吸收逐渐上升至 490 nm 处达到最高,然后降低至平稳状态(图 4(b));而不加入任何添加剂时,短波长处并无明显吸收,400 nm 后吸收一直呈上升趋势,而且上升幅度较大(图 4(c));当添加剂为 EDTA-2Na 时,吸收峰的变化趋势同不加入添加剂时较类似,只是吸收值的上升幅度变小了(图 4(d))。

产物的直接带隙由下面的公式来决定^[6,8]:

$$ahv = B(hv - E_g)^{1/2}$$

其中为 $h\nu$ 光子能量, α 为吸收系数, E_g 为吸收带隙, B 为与材料相关的常数。不同添加剂下获得的产物的 E_g 可以由 $(ahv)^2$ 与 $h\nu$ 所构成的曲线来确定,如图 5 所

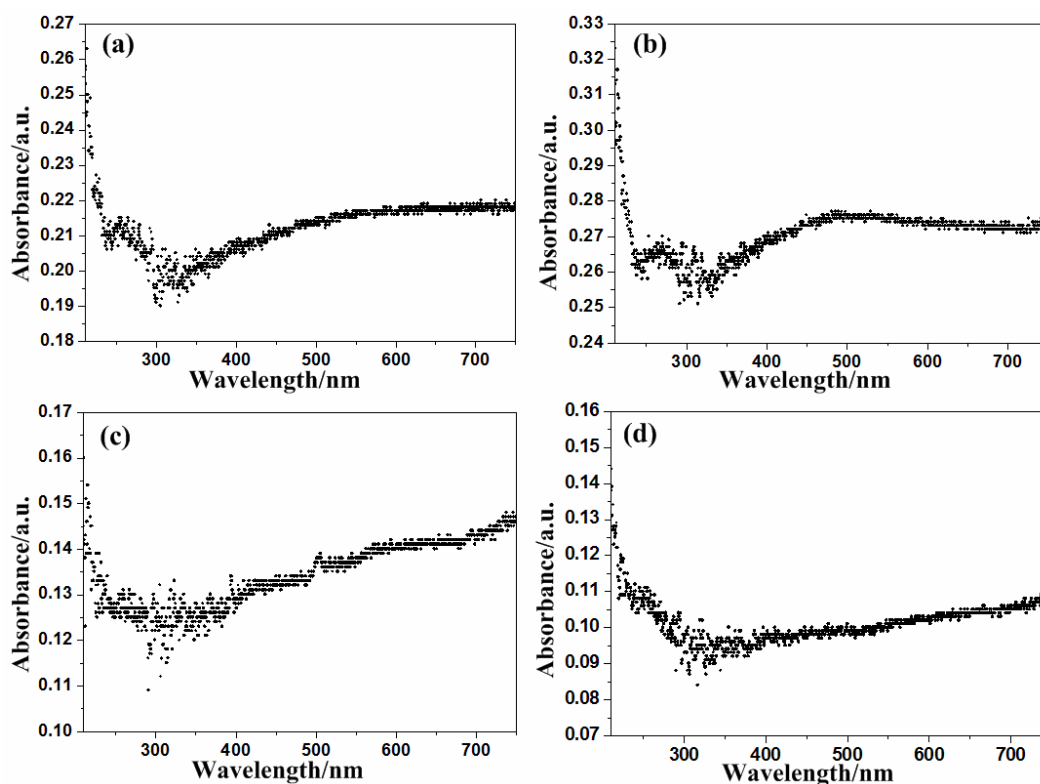


Figure 4. UV-vis patterns of the products obtained under different conditions: (a) SDS; (b) PEG400; (c) Without addition; (d) EDTA-2Na
图 4. 不同条件下所得产物的 UV-vis 图: (a) SDS; (b) PEG400; (c) 无添加剂; (d) EDTA-2Na

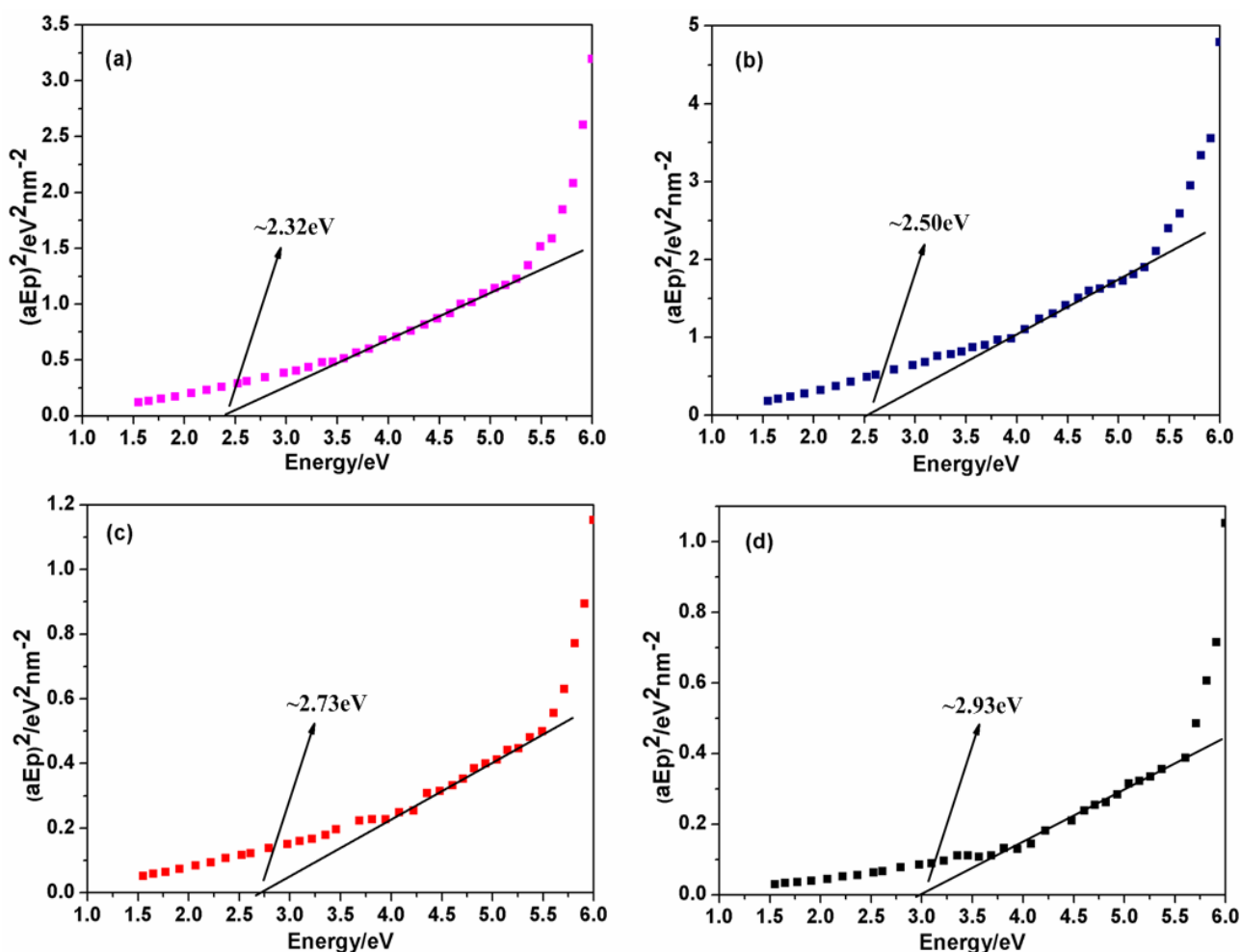


Figure 5. The $(ahv)^2-hv$ curve of the products obtained under different conditions: (a) SDS; (b) PEG400; (c) Without addition; (d) EDTA-2Na
图 5. 不同条件下所得产物的 $(ahv)^2-hv$ 曲线: (a) SDS; (b) PEG400; (c) 无添加剂; (d) EDTA-2Na

示。从图中可以看出，产物 a, b, c, d 的带隙分别为 2.32 eV、2.50 eV、2.73 eV、2.93 eV，与硫化亚铜本体直接带隙(1.2 eV)相比出现了不同程度的蓝移。相比较来说，添加 SDS 及 PEG400 时，带隙蓝移较小，不加添加剂时次之，添加 CTAB 时蓝移值最大。其基本的机理可以通过下面的最低 1S 激发态的能量 $E(R)$ 与粒子团簇半径 R 之间的关系式来进行解释^[18]。

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.786e^2}{\epsilon_2 R} + 0.248E_R$$

其中， m_e^* 和 m_h^* 为电子和空位的有效质量， ϵ_2 为晶体的介电常数， E_R 为本体的里德伯能量。公式右边的第二项表明了电子和空位的量子限制效应，它常常会导致粒子的蓝移；而第三项为库仑项，它常常会导致粒子的红移；最后一项为与空间相关的能量，它的值非

常小，常常被忽略。由此可知，我们获得的薄膜样品量子限制效应影响要大于库仑项的影响，从而发生了蓝移现象。

4. 结论

采用水热法以硫代乙酰胺为硫源在铜片上成功获得了 Cu₂S 纳米薄膜，研究发现添加剂种类对产物结构、形貌及紫外-可见光吸收性能有一定的影响。XRD 分析表明产物为正交结构 Cu₂S；FE-SEM 测试显示受添加剂影响产物形貌有微小变化，IR 曲线证实了添加剂的残留。机理分析表明在水热条件下添加剂以不同的方式参与了薄膜的形成过程。UV-vis 曲线及直接带隙计算表明，与 Cu₂S 本体相比，带隙出现了不同程度的蓝移，这归因于样品的量子限制效应影响

大于库仑项的影响。测试结果表明, 薄膜具有良好的光学性能, 在太阳能电池用 P 型半导体, 纳米开关, 锂离子电池阴极材料等方面具有潜在的应用前景。

5. 致谢

本文感谢南京航空航天大学基本科研业务费专项科研项目(No.1006-56Y1064)、南京航空航天大学引进人才基金(No.1006-909308)和江苏省自然科学基金(No.BK2009379)资助。

参考文献 (References)

- [1] G. M. Liu, T. Schulmeyer, J. Brötz, et al. Interface properties and band alignment of Cu₂S/CdS thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 2003, 431: 477-482.
- [2] K. Okamoto, S. Kawai. Electrical conduction and phase transition of copper sulfides. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1973, 12(8): 1130-1138.
- [3] E. I. Kapinus. Fluorescence properties of nanosized sulfides. *Physical Chemistry of Nanoclusters and Nanomaterials*, 2011, 85(4): 668-671.
- [4] I. J. Plante, T. W. Zeid, P. D. Yang, et al. Synthesis of metal sulfide nanomaterials via thermal decomposition of single-source precursors. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(32): 6612-6617.
- [5] R. L. N. Chandrakanthi, M. A. Careem. Preparation and characterization of CdS and Cu₂S nanoparticle/polyaniline composite films. *Thin Solid Films*, 2002, 417(1-2): 51-56.
- [6] H. M. Pathan, J. D. Desai and C. D. Lokhande. Modified chemical deposition and physico-chemical properties of copper sulphide (Cu₂S) thin films. *Applied Surface Science*, 2002, 202(1-2): 47-56.
- [7] P. Zhang, L. Gao. Copper sulfide flakes and nanodisks. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13(8): 2007-2010.
- [8] K. Anuar, Z. Zainal, M. Z. Hussein, et al. Cathodic electrodeposition of Cu₂S thin film for solar energy conversion. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2002, 73(4): 351-365.
- [9] A. Šetkusa, A. Galdikasa, A. Mironasa, et al. Properties of CuS thin film based structures: Influence on the sensitivity to ammonia at room temperatures. *Thin Solid Films*, 2001, 391(2): 275-281.
- [10] P. Parreira, G. Lavareda, A. Amaral, et al. Transparent p-type Cu_xS thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(16): 5099-5104.
- [11] F. W. Zhuge, X. M. Li, X. D. Gao, et al. Synthesis of stable amorphous Cu₂S thin film by successive ion layer adsorption and reaction method. *Materials Letters*, 2009, 63(8): 652-654.
- [12] Y. T. Nien, I. G. Chen. Rapid thermal annealing of chemical bath-deposited Cu_xS films and their characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 471(1-2): 553-556.
- [13] S. Gorai, D. Ganguli and S. Chaudhuri. Morphological control in solvothermal synthesis of copper sulphides on copper foil. *Materials Research Bulletin*, 2007, 42(2): 345-353.
- [14] S. Lv, H. Suo, X. Zhao, et al. One-step synthesis of Cu₂S nanostructures with two different morphologies on either side of a copper substrate. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 479(1-2): 43-46.
- [15] V. S. Vidhya, J. V. Rani, A. R. Kumar, et al. Electrodeposition and properties of nanocrystalline ZnO films prepared in the presence of anionic surfactant SDS and ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate. *Journal of Materials Science-Materials Electronics*, 2011, 22(9): 1460-1465.
- [16] 周杰, 贾殿赠, 刘浪. 硫化铜纳米棒的低热固相合成及其光学性能[J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(4): 620-622.
- [17] M. C. Brelle, C. L. Torres-Martinez, J. C. McNulty, et al. Synthesis and characterization of Cu_xS nanoparticles. Nature of the infrared band and charge-carrier dynamics. *Pure and Applied Chemistry*, 2000, 72(1-2): 101-117.
- [18] A. D. Yoffe. Low-dimensional systems: Quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems. *Advances in Physics*, 1993, 42(2): 173-262.