

Cu_xS ($x = 1, 2$) 纳米薄膜的异步脉冲超声喷雾热解法制备^{*}

王巍¹, 王声乐²

(1. 南京师范大学物理科学与技术学院, 210097, 南京; 2. 东南大学分子与生物分子电子实验室, 210096, 南京)

[摘要] 采用改进的异步脉冲超声喷雾热解技术在玻璃衬底上成功地制备了 Cu_xS ($x = 1, 2$) 纳米薄膜. 研究发现, 所制备的 Cu_xS 薄膜为多晶态; 薄膜的晶相结构依赖于 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和硫脲的摩尔比及衬底温度. XRD 和 XPS 分析表明: 样品为纯 Cu_xS (CuS , Cu_2S), 拉曼谱研究表明其峰位分别在 472 cm^{-1} (Cu_2S) 和 474 cm^{-1} (CuS) 处.

[关键词] 硫化铜, 薄膜, 喷雾热解

[中图分类号] TN78; TQ320.72⁺ 1; [文献标识码] B; [文章编号] 1672-1292(2002)03-0026-04

0 引言

Cu_xS ($x = 1, 2$) 薄膜因在太阳能电池^[1]、太阳能光热转化(如太阳能吸收层)^[2]、建筑物玻璃窗的辐射选择过滤层^[3]、有机高分子材料的电导薄膜^[4]等方面的大量应用, 受到材料科学家的广泛重视. 在室温下, Cu_xS 块体已知有 5 种稳定态: Cu_2S , $\text{Cu}_{1.95}\text{S}$, $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$, CuS 和其混合态的存在^[1,5]. 许多文献报道了 Cu_2S 和 CuS 的光学和电学特性^[6].

研究发现, Cu_2S 薄膜有很高的透光性(在 $0.5 \sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 范围), 但是其透射率却随着其化学成分计量比向 CuS 的接近而下降. 各种技术被用来制备 Cu_xS 薄膜, 如真空蒸发法, 化学沉积法^[1,2,6]等. 由于喷雾热解技术具有成本低、设备简单、适宜大面积制膜等特点, 因此, 该技术已被广泛用来沉积如 CdS , PbS , Sn_2S_3 , In_2S_3 等薄膜. 据文献报道, 继采用喷雾热解技术制备 Cu_xS 薄膜($x > 1$), 最近又有 $x = 1$ 的报道^[7]. 我们针对 Cu_xS 的传统合成方法在高温反应中难以获得符合化学计量比化合物, 以及在液相反应中前驱物水解等不足, 探索了这类化合物薄膜的新的低温反应途径, 寻求硫化物半导体薄膜的低温制备方法. 据文献研究, 这里是首次采用 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与硫脲(Tu)的异步脉冲超声喷雾热解技术制备 Cu_xS ($x = 1, 2$) 纳米薄膜.

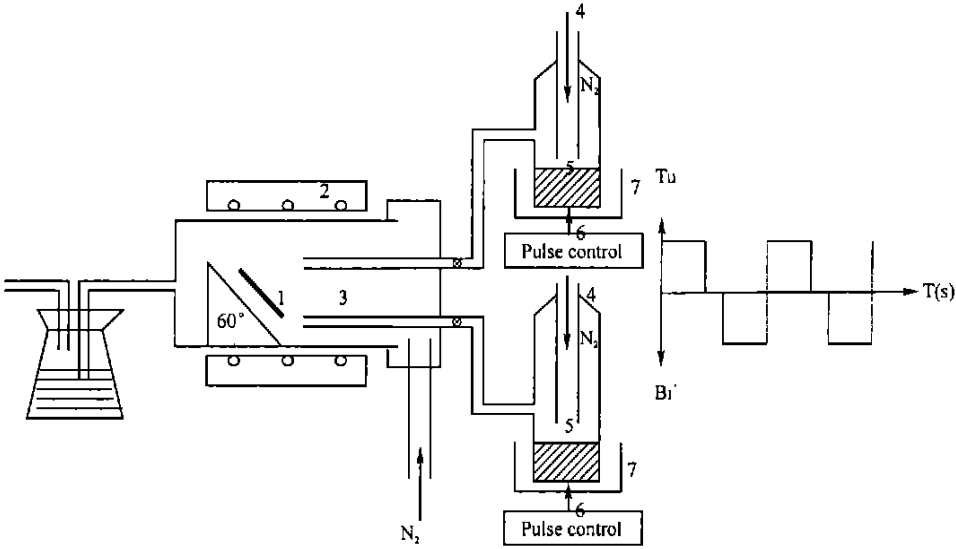
1 实验制备

基于前述 Cu_xS 制备技术上存在的缺点, 我们应用所设计的新的低温合成路线—异步脉冲超声喷雾热解法(Asynchronous pulse ultrasonic spray pyrolysis method), 如图 1 所示, 制备了符合化学计量比、结晶良好的 Cu_xS 半导体薄膜.

制备前把 CuCl_2 (纯度 98%) 和 Tu (纯度 99%) 用去离子水溶解, 配成所需浓度的前驱液. 前驱液经雾化后的雾气在热衬底上分解. 值得一提的是: 所设计的装置把 CuCl_2 和 Tu 的水溶液分别放在两个雾化器中雾化. 先用氮气慢慢地赶尽反应室中的空气, 然后, 先将 Tu 雾气喷雾数秒, 随之 CuCl_2 溶液再喷雾数秒. 这样, 当后者雾气与前者反应时, 已有充分的 H_2S 生成并与 Cu^{2+} 反应. 这样, 可以避免反应中由

* 收稿日期: 2002-09-01.

作者简介: 王巍, 女, 1964—, 硕士, 南京师范大学物理科学与技术学院讲师, 从事物理教学及纳米材料研究.



1. 衬底; 2. 管式炉; 3. 喷嘴; 4. 载气; 5. 前驱液; 6. 换能器; 7. 超声装置

图 1 改进的超声喷雾热解装置示意图

于气流、温度、几何构造等等的变化和不定所带来的影响; 免去水解、稳定剂的使用; 避免两反应物在未达到衬底前就反应, 反应过程容易控制。

实验过程类似于 Bi_2S_3 薄膜的异步脉冲超声喷雾热解技术^[8]。衬底为普通玻璃, 所制备薄膜的颜色为 Cu_2S 兰色, CuS 墨绿色。工艺条件为: Cu^{2+} 浓度为 0.02 mol/L , Tu 浓度为 $0.04 \sim 0.1 \text{ mol/L}$, 我们选择衬底温度为 $150 \sim 220^\circ\text{C}$, 载气为 N_2 , 两个雾化器中雾气的流量比为 $140/140 (\text{L/h})$, 沉积时间为 30 min , 喷嘴到衬底距离 50 mm , 异步脉冲间隔: $5 \text{ s Tu}/5 \text{ s Cu}^{2+}$ 。由于是异步喷雾, 避免了如 $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{BrN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 等的表面分散剂(用以增加所制薄膜的均匀性和保持混合液中 Cu^{2+} 和 S^{2-} 离子的设定摩尔比^[7])的使用。

所使用的 X-衍射分析仪器为 Rigaku D/MAX- γ_{A} X-ray diffractometer(XRD, $\text{CuK}\alpha$ radiation, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)。薄膜的表面形貌及断面厚度测量在 Hitachi X-650(SEM, scanning electron microscopy, operating at 25 kV)上进行。拉曼光谱使用 SPEX-1403 laser Raman spectrometer(室温, Ar^+ 激光, 波长 514.5 nm)。XPS(X-光电子能谱仪)测量在 ESCALAB MK II 系统中进行。SEM 测量薄膜的厚度为 $300 \sim 600 \text{ nm}$ 。

2 结果与讨论

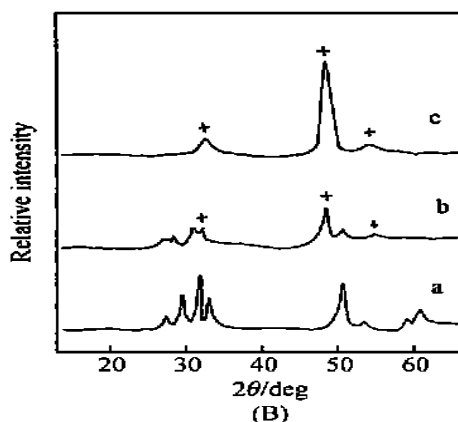
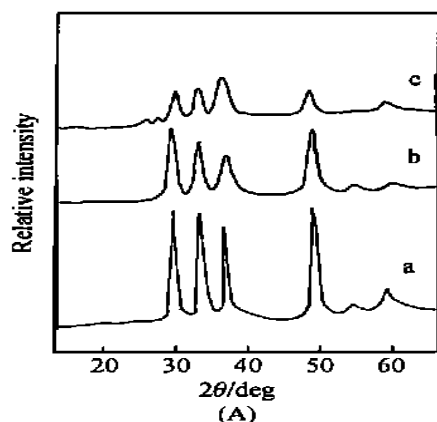
所制备样品的 XRD 谱图与 JCPDS 卡片(CuS , Cu_2S)基本吻合。薄膜颗粒的晶态主要由 Tu/Cu^{2+} 摩尔浓度比及衬底温度决定。不同 Tu/Cu^{2+} 比值及衬底温度下沉积的 Cu_xS ($x = 1, 2$) 薄膜的晶相结构如表 1 所示。 T 在 $150 \sim 220^\circ\text{C}$ 衬底温度内, 当 $\text{Tu}/\text{Cu}^{2+} \geq 4/1 (0.08/0.02)$ 时, 产物为 CuS 单一晶相, 见图 2(A)。当 $\text{Tu}/\text{Cu}^{2+} = 2/1$

表 1 不同 Tu/Cu^{2+} 比值及衬底温度下沉积 Cu_xS ($x = 1, 2$) 薄膜的晶相结构

Tu/Cu^{2+}	衬底温度/ $^\circ\text{C}$	晶相	粒径/ nm
5/1	150	CuS	21.5
5/1	200	CuS	13.0
5/1	220	CuS	9.0
4/1	150	CuS	4.9
2/1	200	CuS , Cu_2S	6.7
2/1	220	Cu_2S	19.8

($0.04/0.02$), $T = 200^\circ\text{C}$ 时, 产物为 Cu_2S 和 CuS 的混合相, 见图 2(B) 曲线 b。当浓度比保持在 $\text{Tu}/\text{Cu}^{2+} = 2/1$, 而温度提高为 $T = 220^\circ\text{C}$ 时, 薄膜晶相全部转化为 Cu_2S 相, 见图 2(B) 曲线 c。所以, 适当的提高衬底温度可以提高 Cu_2S 的结晶度。在 $\text{Tu}/\text{Cu}^{2+} = 5/1$, T 为 $150 \sim 220^\circ\text{C}$ 条件下, 以较低温度生长的样品 XRD 衍射峰强度要比其在高温下的衍射峰强度要强。然而, 作为对比, 当在 $\text{Tu}/\text{Cu}^{2+} \leq 2/1$, T 为 $200 \sim 220^\circ\text{C}$ 条件下时, 在高温下沉积的 Cu_2S 却比那些在低温下生长薄膜的衍射峰强度要强, 如图 2(B)

曲线 c 和 b 所示. 这与 Lenggoro 等^[9]报道的结果并不一致. 因此, 适当的热解温度对硫化铜纳米薄膜的形成是很重要的.



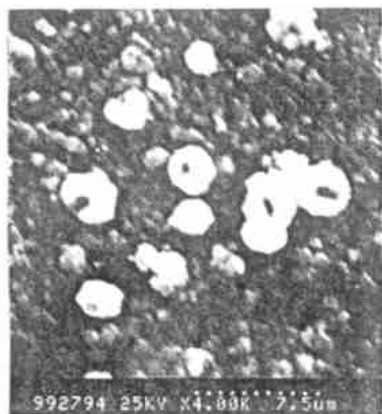
“+”表示 Cu_2S

- (a) a: 150°C , $\text{Tu}/\text{Cu}^{2+} = 5/1$, 21.5 nm; b: 200°C , $\text{Tu}/\text{Cu}^{2+} = 5/1$, 13 nm; c: 220°C , $\text{Tu}/\text{Cu}^{2+} = 5/1$, 9 nm;
 (b) a: 150°C , $\text{Tu}/\text{Cu}^{2+} = 4/1$, 4.9 nm; b: 200°C , $\text{Tu}/\text{Cu}^{2+} = 2/1$, 6.7 nm; c: 220°C , $\text{Tu}/\text{Cu}^{2+} = 2/1$, 19.8 nm;

图2 不同 Tu/Cu^{2+} 比值及衬底温度下沉积 $\text{Cu}_2\text{S}(1, 2)$ 薄膜的 XRD

当 Tu/Cu^{2+} 比由 $4/1$ 上升到 $5/1$, 其晶相结构无明显变化. 由此可知, 如果 Tu/Cu^{2+} 高于 $4/1$, 则可以在温度相对很低的条件下获得纯 CuS 相. 对比图 2(A) 曲线 a 和图 2(B) 曲线 a 可知, 当 $4/1 \leq \text{Tu}/\text{Cu}^{2+} \leq 5/1$, $T = 150^\circ\text{C}$, 虽然以 $\text{Tu}/\text{Cu}^{2+} = 4/1$, $T = 150^\circ\text{C}$ 条件沉积的薄膜都是 CuS 单相, 但它们的 XRD 衍射峰强度却明显随着 Tu 浓度的增加而增强. 研究结果表明, 当反应炉内环境为富硫状态时, 同样可以在很高的温度下制备出单一晶态 CuS 薄膜的.

另外, 研究中还发现, 适当地相对增加 Tu 的雾气喷气时间也可以提高样品的结晶度. 但当衬底温度为 200°C 时, Tu 的浓度不应大于 0.1 mol/L , 以免所制的薄膜因 Tu 的分解不完善而附着于薄膜层中. 适当地提高衬底温度, 特别是进行适当的后处理, 在异步脉冲法中往往有较好的结晶效果. 例如, 反应结束时先关掉 Cu^{2+} 雾气通入阀, 在较高温度下 (250°C) 继续保持 Tu 喷雾约 30 min 后, 再关闭 Tu 雾气.



(a)



(b)

- (a) $\text{CuS}(\text{Tu}/\text{Cu}^{2+} = 5/1, 150^\circ\text{C})$; (b) $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Tu}/\text{Cu}^{2+} = 2/1, 220^\circ\text{C})$

图3 Cu_2S 薄膜的表面 SEM 形貌图

图3 为采用该改进技术制备的典型样品 SEM 表面形貌. 由图可见, 粒子均为球形分布, 表面颗粒有明显的团聚. 研究表明, 较低的衬底温度沉积的颗粒较小. 当温度达 400°C 时, 颗粒较大, 这和 Tu 分

解过快, 从而使生成的 H_2S 与 Cu^{3+} 反应太快以致晶核的生成速率小于粒子的团聚长大速度有关. 研究还发现, 随着衬底温度的升高, 颗粒也将逐渐由界面不清的颈部连接状过渡到分立的球形粒子.

Cu_xS 样品的 X 光电子能谱分析表明, 样品为 Cu_2S 或 CuS . 除了少量的 C, O 污染峰外, 样品中没有 Cu, CuO 或 CuS_xO_y 类的化合物杂质形成, 说明反应是完全的. 这也与反应前对反应室进行长达 2 h 左右低流速 N_2 气对氧气的驱赶有关.

CuS 、 Cu_2S 的拉曼光谱测试表明, 可能产生于晶格振动的强而尖锐的谱峰分别位于频移 472 cm^{-1} (Cu_2S) 和 474 cm^{-1} (CuS), 与报道的 CuS 、 Cu_2S 的拉曼谱相一致^[10].

3 小结

采用改进的异步脉冲超声喷雾热解技术制备了 Cu_xS ($x = 1, 2$) 纳米薄膜. 样品经 SEM, XRD, XPS 和拉曼光谱的研究分析, 结果表明, 薄膜颗粒的晶态主要由两种前驱液的摩尔浓度比及热分解温度决定; 适当地相对增加 Tu 雾气喷气时间也可以提高样品的结晶度; 当反应环境为富硫状态时, 可以在很高的温度下制备出单一晶态 CuS 薄膜.

[参考文献]

- [1] M T S Nair, P K Nair. Chemical bath deposition of Cu_xS thin films and their prospective large area applications[J]. *Semi-cond Sci Technol*, 1989, 4: 191~ 199.
- [2] P J Sebastian, O Gomez-Daza, J Campos, *et al.* The structural, transport and optical properties of screen printed Cu_xS thick films[J]. *Sol. Energy Mater*, 1994, 32: 159~ 168.
- [3] P K Nair, V M Garcia, A M Fernandez, H S Ruiz, M T S Nair. optimization of chemically deposited Cu_xS solar control coatings[J]. *J. Phys. D*. 1991, 24: 441~ 449.
- [4] I Grozdanov, C K Barlingay, S K Dey, M Ristov, M Najdoski. Experimental study of the copper thiosulfate system with respect to thin film deposition[J]. *Thin Solid Films*, 1994, 250: 67~ 71.
- [5] C Kaito, Y Saito, K Fujita. Studies on the structure and morphology of ultrafine particles of metallic sulfides[J]. *J Crystal Growth*, 1989, 94: 967~ 977.
- [6] K M Gadave, C D Lokhande. Formation of Cu_xS films through a chemical bath deposition process[J]. *Thin Solid Films*, 1993, 229: 1~ 4.
- [7] C Nascu, I Pop, V Ionescu, E Indrea, I Bratu. Spray pyrolysis deposition of CuS thin films. *Mater[J]. Lett.*, 1997, 32: 73~ 77.
- [8] S- Y Wang, Y- W Du. Preparation of nanocrystalline bismuth sulfide thin films by asynchronous-pulse ultrasonic spray pyrolysis technique[J]. *J. Crystal Growth*, 2002, 236: 627~ 634.
- [9] I W Lenggoro, Y C Kang, T Komiya, K Okuyama, N Tohge. Formation of submicron copper sulfide particles using spray pyrolysis method[J]. *Jpn J Appl. Phys.*, 1998, 37: L288~ 290.
- [10] B Mineva-Sukarova, M Najdoski, I Grozdanov, C J Chunnillall. Raman spectra of thin films of some metal sulfides[J]. *J Molecular Structure*, 1997, 410~ 411: 267~ 270.

(下转第 37 页)

陈述句, 而陈述句的语法结构都是: (定) + 主 + (状) + 谓 + (补) + (定) + 宾. 所以, 对工艺语言文句的分析采用了能够涵盖所有汉语陈述句结构的汉语完全语法树(Chinese integrated syntax tree), 从而使汉语工艺语言分析纳入了逻辑推理的轨道, 而不再是个例描述.

在对工艺语言的处理中, 利用词类判断文法确定句子中各词的词性之后, 根据文句分析文法将句子中的各词装入汉语完全语法树的六大成分块中, 从而得到该句的深层结构, 然后在深层结构上进行汉英转换, 最终得到正确的英译文. 其中的过程是复杂而繁琐的, 但工艺语言的描述, 即词的合理分类以及词性的确定是整个自动翻译的基础和关键.

[参考文献]

[1] 吴蔚天, 罗建林. 汉语计算语言学[M]. 北京: 电子工业出版社, 1994, 100~ 106.

Establishment of Automatic Translation Model to Describe the Language of Technology

Zhou Jiru, Chen Shi

(College of Electrical and Electronic Engineering, Nanjing Normal University, 210042, Nanjing, PRC)

Abstract: According to the characteristics of the language of technology, the words of the language of technology are rationally classified, with the mathematics model for differentiating the parts of speech established. Besides, the process to distinguish and deal with the language of technology is described.

Key words: automatic translation, language of technology, mathematics model

[责任编辑: 刘健]

(上接第 29 页)

Preparation of Cu_xS ($x = 1, 2$) thin films by a Asynchronous pulse spray pyrolysis method

Wang Wei¹, Wang Shengyue²

(1. College of Physics science and Technology, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, RPC;

2. National Laboratory of Molecular and Biomolecular Electronics, Southeast University, 210096, Nanjing, PRC)

Abstract: Asynchronous pulse ultrasonic spray pyrolysis technique was employed to deposit Cu_xS ($x = 1, 2$) thin films on glass. The deposited films chemically close to CuS were found to be polycrystalline phases, the Cu_2S films were a mixture of polycrystalline as well. The crystalline phase of particles was highly depended on the molar ratio of thiourea to CuCl_2 and the pyrolysis temperature. XRD and XPS analysis showed pure stoichiometric Cu_xS (Covellite CuS , Chalcocite Cu_2S). Raman shifts of the films were measured at 472 cm^{-1} (Cu_2S) and 474 cm^{-1} (CuS).

Key words: Copper sulfide, Thin films, Spray pyrolysis

[责任编辑: 刘健]