电沉积 CuS 镀液的电化学性能及镀膜相组成

石璐丹，刘科高，张力，高稳成

（山东建筑大学 材料科学与工程学院，济南 250101）

摘　要：目的　获得结晶好、连续均匀的 CuS 薄膜。**方法**　采用电沉积方法制备 CuS 薄膜，研究络合剂、硫源及铜硫离子比例对镀液电化学性能的影响，分析不同沉积电位下所得薄膜的相组成。**结果**　柠檬酸钠的络合效果最好，EDTA 最差；硫代硫酸钠作为硫源时，其还原电位较硫脲为硫源时正，氧化电位较负，水平距离值较小，更容易实现共沉积；铜硫离子比例为 1 时，施镀最合适。沉积电位为−0.8 V 时，薄膜的 XRD 图谱中有氧化亚铜的衍射峰；当沉积电位在−0.9 V 时，生成了 Cu_2S 相；沉积电位在−0.9～−1.2 V 时，生成了目标产物 CuS，并且−1.2 V 时的衍射峰强度比较高，结晶良好。**结论**　最佳沉积条件如下：柠檬酸钠为络合剂，硫代硫酸钠为硫源，铜硫离子比为 1，沉积电位为−1.2 V。

关键词： 电沉积；CuS 薄膜；镀液性能

中图分类号： TQ153.3　　**文献标识码：** A　　**文章编号：** 1001-3660(2014)04-0092-05

Electrochemical Performance of CuS Plating Solution and Phases of Its Thin Film

SHI Lu-dan, *LIU Ke-gao*, *ZHANG Li*, *GAO Wen-cheng*

(School of Materials Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

ABSTRACT: Objective To get good crystallization and continuous uniform CuS thin film. **Methods** The Cus thin film was prepared by the method of electrodeposition, so as to investigate the effect of complexing agent, sulfur sources and copper sulfion ion proportion on electrochemical properties of the plating solution, and analyze the phase composition of thin film in different deposition potential. **Results** The experimental results showed that sodium citrate was the best complexing agent, while EDTA was the worst. When choosing sodium thiosulfate as the source of sulfur, its reduction potential compared with thiourea would be more positive, oxidation potential would be more negative and the horizontal distance would have smaller values, which was easier to implement codeposition. The ratio of copper sulfide ion to 1 was the most suitable plating condition. When the deposition potential at −0.8 V, the XRD atlas of thin film appeared the diffraction peaks of cuprous oxide; when the deposition potential at −0.9 V, Cu_2S phase generated; when the deposition potential at −0.9～−1.2 V, the target products CuS was produced, and the diffraction peaks intensity were higher. **Conclusion** The best depositional conditions are as following: sodium citrate as complexing agent, sodium thiosulfate as a source of sulfur, the ratio of copper and sulfur ion to 1, deposition potential at −1.2 V.

收稿日期： 2014-02-27；**修订日期：** 2014-05-08

Received: 2014-02-27; **Revised**: 2014-05-08

基金项目： 国家自然科学基金(51272140)；山东省高校科技计划资助项目(J11LD10)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51272140) and the Project of Shandong Province Higher Educational Science and Technology Program (J11LD10)

作者简介： 石璐丹(1988—)，女，山东鄄城县人，硕士研究生，研究方向为硫化物合成。

Biography: SHI Lu-dan (1988—), Female, from Juancheng, Shandong, Master graduate student, Research focus: sulfide synthesis.

通讯作者： 刘科高(1971—)，男，山东莒县人，博士，教授，主要研究方向为功能材料。

Corresponding author: LIU Ke-gao(1971—), Male, from Juxian, Shandong, Ph. D., Professor, Research focus: functional materials.

KEY WORDS: electrodeposition; CuS thin films; performance of plating solution

CuS 不仅是良好的半导体材料,而且具有可见光吸收、主红外区透过、光致发光、三阶非线性极化率大和三阶非线性响应速度快等光学特性[1—2],以及高电导率、高能电容的特性,在新型光控器件[3]、光催化、光电极、太阳能、荧光材料、锂离子电池及超导体等领域倍受青睐[4—6]。在室温条件下,Cu_xS 通常有 4 种存在形式[7],即富铜相 Cu_xS, $Cu_{1.95}S$, $Cu_{1.75}S$ 和富硫相 CuS,一般认为,Cu_xS 的光电性能[8]与其成分和制备工艺有很大的关系,所以研究制备工艺对薄膜相结构的影响显得尤为重要。

制备硫化铜薄膜的方法主要有化学沉积法[9—10]、真空反应蒸发法[8]、微波辐射法[11]、溅射[12]、溶胶凝胶法[13]等。但这些方法常存在诸多不足,如:需要较长的反应时间、较高的温度和压力及特殊的反应装置等;制备工艺复杂,所用试剂不普遍,成本较高;薄膜结晶均匀性差,不致密等等。因此,亟待探索反应条件温和[14]、操作简单、成本低、高产率的 CuS 晶体薄膜制备方法。电化学沉积法与其他制备方法相比,具有沉积过程在室温非真空条件下进行,原材料利用率高,废液可以回收,无污染等优点[15—16],同时其设备简单,投资少,是一种有望实现产业化的低成本薄膜制备方法[17]。文中利用电沉积[18]方法在二氧化锡导电玻璃上制备 CuS 薄膜,主要研究各因素对电沉积镀液电化学性能的影响和沉积电位对 CuS 薄膜相组成的影响。

1　实验

1.1　镀液电化学性能研究

通过循环伏安曲线研究镀液的电化学性能。测试采用三电极体系,在 PARSTAT 2273 型电化学工作站上进行。铂电极作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极,二氧化锡导电玻璃基底作为工作电极。扫描速率为 10 mV/s,扫描范围为−1 ~0 V。

镀液组成为:0.02 mol/L 络合剂,0.04 mol/L 硫源,0.02 mol/L $CuCl_2 \cdot 2H_2O$。所用络合剂包括柠檬酸钠、葡萄糖酸钠、草酸、乙醇胺和乙二胺四乙酸。镀液的配制步骤如下:1)室温下,称取定量的络合剂,加 50 mL 去离子水溶解,再称取定量的 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 加入络合剂溶液中,搅拌至完全溶解,配成溶液 A;2)称取定量的硫源,加 50 mL 去离子水,搅拌至完全溶解,配成溶液 B;3)在搅拌的情况下,将溶液 B 迅速加入到溶液 A 中。

1.2　薄膜相组成研究

通过对镀液循环伏安曲线的分析,选择合适的沉积电位范围,通过恒电位法进行电沉积。沉积前对导电玻璃基底进行清洗,流程为:切片→去离子水洗→氨水超声波清洗 15 min→去离子水洗→丙酮超声波清洗 15 min→去离子水洗→酒精超声波清洗 15 min→去离子水洗→60 ~70 ℃烘干。

使用 D/max-rB 型 X 射线衍射仪分析薄膜的相组成,其辐射源为 Cu-Kα 射线,步长 0.05°,扫描速度为 4 (°)/min,扫描角度范围为 15° ~60°,工作电压为 40 kV,工作电流为 100 mA。采用 JSM-6380LA 型扫描电子显微镜(SEM)分析镀层微观表面形貌,测定薄膜颗粒大小。

2 结果与讨论

2.1　镀液电化学性能的影响因素

晶体生长机制一般包括形核和生长两部分。为了更好地控制形核和结晶过程中的电荷转移速率与液相传质速率,首先要研究溶液中活性离子的电化学行为,影响因素包括电解液的浓度、酸碱度及络合剂的活化作用等;其次要寻找合适的沉积电位,氧化还原电势与电流的强度直接影响着薄膜的沉积速率。

电化学循环伏安法在电分析研究中能够快速确定电活性组分的氧化还原电位,方便评价介质对氧化还原过程的影响。实验的基本原理是:在电场的作用下,溶液中的铜离子向阴极移动,与吸附在阴极附近的含硫离子发生还原反应。反应方程如下:

$$Cu^{2+}+\text{含硫离子}+2e+H^+ \rightarrow CuS+H_2O+\text{含硫的其他化合物}$$

2.1.1　不同络合剂的影响

通过加入不同的络合剂,得到一组循环伏安曲线,如图 1 所示。表 1 为对循环伏安曲线进行处理得到的氧化峰和还原峰数据。可以看出,络合剂不同,开始还原电位、还原峰电位和开始氧化电位、氧化峰电位都不相同。这是因为镀液中加入络合剂后,金属

离子能与络合剂形成络合离子,络合离子比水化离子更稳定,从而降低了自由离子的活度,使还原电位负移,而不同络合剂对金属的络合常数相差很大,使得金属离子在镀液中的活度也相差很大,从而改变还原电位的作用也不同。还原峰电位和氧化峰电位越接近,镀液中就越容易实现共沉积。从表 1 可以看出,柠檬酸钠作为络合剂时,镀液的氧化峰电位和还原峰电位均较负,其水平距离值最小,络合效果最好,其次为葡萄糖酸钠,效果最差的为 EDTA,因此选择柠檬酸钠作为后文研究的络合剂。

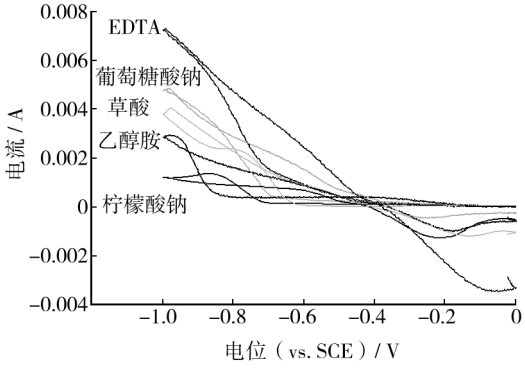


图 1 加入不同络合剂时研究电极上的 *C-V* 曲线

Fig. 1 *C-V* curves of different complexing agents on the electrodes

表 1 不同络合剂对镀液电位的影响

Tab. 1 The effect of different complexing agents on the plating solution potential

络合剂	氧化峰电位/V	还原峰电位/V	峰水平距离值/V
乙醇胺	−0.1799	−0.8094	0.6295
EDTA	−0.0903	−0.7882	0.6979
葡萄糖酸钠	−0.2426	−0.8144	0.5718
柠檬酸钠	−0.2588	−0.7621	0.5033
草酸	−0.1485	−0.7554	0.6069

2.1.2 不同硫源的影响

通过加入不同的硫源,得到一组循环伏安曲线,如图 2 所示,表 2 为曲线处理后得到的氧化峰和还原峰数据。可以看出,硫源不同,开始还原电位、还原峰电位和开始氧化电位、氧化峰电位也都不相同。硫源为沉积 CuS 薄膜提供硫离子,要利用恒电位法实现共沉积,两种离子的放电电位越接近越好。从表 2 中可以看出,相比之下,硫代硫酸钠作为硫源时,还原电位较正,氧化电位较负,水平距离值较小,更容易实现共沉积,因此选择硫代硫酸钠作为后文研究的硫源。

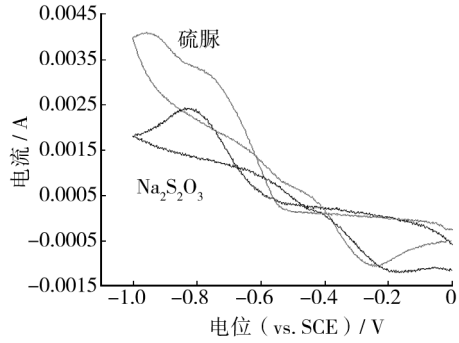


图 2 加入不同硫源时研究电极上的 *C-V* 曲线

Fig. 2 *C-V* curves of different sulfur sources on the electrodes

表 2 不同硫源对镀液电位的影响

Tab. 2 The effect of different sulfur sources on the plating solution potential

硫源	氧化峰电位/V	还原峰电位/V	峰水平距离值/V
硫代硫酸钠	−0.1756	−0.8206	0.6450
硫脲	−0.2566	−0.9341	0.6745

2.1.3 铜硫离子比的影响

通过调整镀液中的铜硫离子比例,得到一组循环伏安曲线,如图 3 所示,表 3 为曲线处理后得到的氧化峰和还原峰数据。由图 3 可以看出,随着铜硫离子比例的改变,开始还原电位、还原峰电位和开始氧化电位、氧化峰电位都发生了变化。由表 3 可以看出,随着铜硫离子比的增加,氧化峰和还原峰的水平距离减小。Cu^{2+}/S^{2-} 比例从 0.125 增至 1 时,氧化峰和还原峰的水平距离减小的幅度很大;Cu^{2+}/S^{2-} 比例从 1 增至 2 时,变化幅度不明显。从经济和环保方面考虑,选择 Cu^{2+}/S^{2-} 比例为 1 进行后续分析。

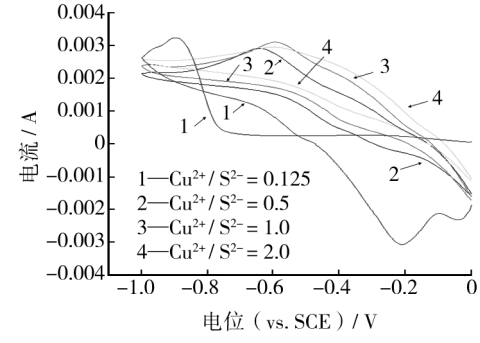


图 3 铜硫离子比例不同时研究电极上的 *C-V* 曲线

Fig. 3 *C-V* curves of different copper and sulfur ion ratios on the electrodes

表 3　铜硫离子比例对镀液电位的影响

Tab. 3 The effect of different copper and sulfur ion ratios on the plating solution potential

Cu^{2+}/S^{2-}	氧化峰电位/V	还原峰电位/V	峰水平距离值/V
0.125	−0.2162	−0.8908	0.6746
0.500	−0.2603	−0.6509	0.3906
1.000	−0.4065	−0.5928	0.1863
2.000	−0.4110	−0.5920	0.1810

2.2　沉积电位对薄膜相组成的影响

图 4 为在以柠檬酸钠为络合剂,硫代硫酸钠为硫源,铜硫离子比例为 1 的镀液中,利用恒电位法在不同沉积电位下所得薄膜的 XRD 图。对比在几种电位下沉积的薄膜的 XRD 峰可知,对应−0.8 V 的图谱中除了导电玻璃二氧化锡的衍射峰外,还有氧化亚铜的衍射峰,说明在−0.8 V 电位下主要是铜离子放电;当沉积电位为−0.9 V 时,实验谱与标准谱 No. 84-1770 对应,生成了 Cu_2S 相;沉积电位在−0.9 ~ −1.2 V 时,实验谱与标准谱 No. 78-2391 对应,生成了目标产物 CuS,且沉积电位为−1.2 V 时,衍射峰的强度比较高,结晶良好。

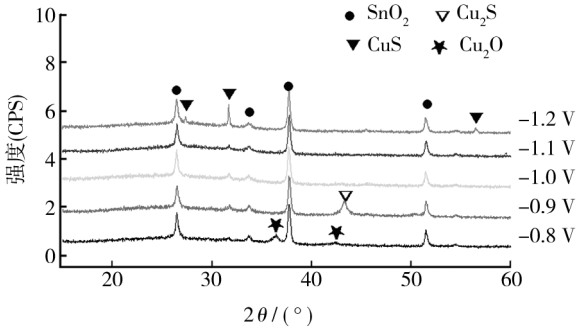


图 4　不同沉积电位下所得薄膜的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of films obtained at different plating potentials

图 5 为在最佳组合条件下制备的样片的 SEM 照片。整体来看,薄膜底层比较致密、均匀,在薄膜表面散落了一些颗粒簇,薄膜颗粒大小为 100 ~ 400 nm。

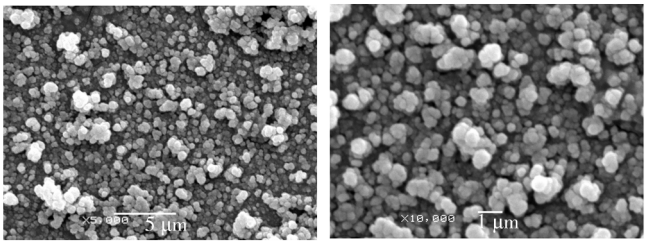


图 5　薄膜 SEM 形貌

Fig. 5 SEM patterns of film

3　结论

电沉积 CuS 薄膜的最佳条件如下:柠檬酸钠作为络合剂,硫代硫酸钠作为硫源,铜硫离子比例为 1,沉积电位为−1.2 V。在该条件下,镀液的电化学性能较好,施镀最合适,且目标产物硫化铜的衍射峰较高,结晶良好。

参考文献

[1] NAŞCU C, POP I, IONESCU V, et al. Spray Pyrolysis Deposition of CuS Thin Films[J]. Materials Letters, 1997, 32(2): 73—77.

[2] TAKASE K, KOYANO M, SHIMIZU T, et al. Electrical Resistivity and Photoluminescence Spectrum of Layered Oxysulfide (LaO)CuS[J]. Solid State Communications, 2002, 123(12): 531—534.

[3] 黄旌,刘成武,魏东,等. 光纤 FBG 传感器实施大应变标定方法的探讨[J]. 装备环境工程,2013,10(4):86—89.
HUANG Jing, LIU Cheng-wu, WEI Dong, et al. Discussion on Large Strain Calibration Method Using BG Sensor[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(4): 86—89.

[4] CAI W, XIANG W D, WANG J J, et al. N, N-simethyl-formamide Mediated Synthesis of Copper Sulfide Powder and Characterization[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(2): 271—274.

[5] ZACH M P, NEWBERG J T, SIERRA L, et al. Chemical Vapor Deposition of Silica Micro- and Nanoribbons Using Stepedge Localized Water[J]. J Phys Chem B, 2003, 107(23): 5393—5397.

[6] WANG Y, LI Q, NIE M, et al. High-yield Room Temperature Route to Copper Sulfide Hollow Nanospheres and Their Electrochemical Properties[J]. Nanotechnology, 2011, 22(30): 305401.

[7] 蔡健平. 环境工程与可靠性工程的关系初探[J]. 装备环境工程, 2013,10(1):66—69.
CAI Jian-ping. On Relation between Environmental Engineering and Reliability Engineering[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(1): 66—69.

[8] 柯川,蔡芳共,杨峰,等. CuS/TiO_2 纳米管异质结阵列的制备及光电性能[J]. 高等学校化学学报,2013,34(2): 423—428.

KE Chuan, CAI Fang-gong, YANG Feng, et al. Preparation and Photoelectrical Properties of CuS/TiO_2 Nanotube Heterojunction Arrays[J]. Chemical Journal of Chinese University, 2013, 34(2): 423—428.

[9] 高阳, 张国福, 王文广. 化学镀铜法制备 Cu-CNTs 复合粉体的预分散工艺研究[J]. 表面技术, 2013, 42(5): 74—76.
GAO Yang, ZHANG Guo-fu, WANG Wen-guang. The Research of Pre-distributed Processing on Preparing Cu-CNTs Composite Powders by Electroless Copper Plating[J]. Surface Technology, 2013, 42(5): 74—76.

[10] 李元, 李庆, 吴会杰, 等. 化学水浴法制备 CuS 纳米花状球及其光学性能研究[J]. 功能材料, 2013, 44 (3): 317—321.
LI Yuan, LI Qing, WU Hui-jie, et al. Research and Optical Properties of Flower-like Balls Prepared by Chemical Bath Method CuS Nano[J]. Function Materials, 2013, 44(3): 317—321.

[11] LIAO X H, CHEN N Y, XU S, et al. A Microwave Assisted Heating Method for the Preparation of Copper Sulfide Nanorods[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 252(4): 593—598.

[12] GADAVE K M. Formation of Cu_xS Films through a Chemical Bath Deposition Process [J]. Thin Solid Films, 1993, 229: 1—4.

[13] 张翼东, 贾庆远, 张晓峰. Cu_xS-Fe_2O_3 纳米复合薄膜的制备、表征和摩擦学性能[J]. 润滑与密封, 2007, 32(4): 24—26, 29.
ZHANG Yi-dong, JIA Qing-yuan, ZHANG Xiao-feng. Preparation and Tribological Investigation of Cu_xS-Fe_2O_3 Nanocomposite Thin Films[J]. Lubrication and Sealing, 2007, 32(4): 24—26, 29.

[14] 陈翔峰, 穆振军, 许春生, 等. 铜及铜合金在厦门海域实海暴露腐蚀规律研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(2): 1—3.
CHEN Xiang-feng, MU Zhen-jun, XU Chun-sheng, et al. Corrosion Rule of Copper and Its Alloys Exposed in Xiamen Natural Seawater[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(2): 1—3.

[15] 李远会, 王海峰, 黄碧芳, 等. 电镀 Cu-W-Ni 合金的热力学分析[J]. 表面技术, 2013, 42(5): 8—10.
LI Yuan-hui, WANG Hai-feng, HUANG Bi-fang, et al. Thermodynamics Analysis of Electrodeposited Cu-W-Ni Alloys [J]. Surface Technology, 2013, 42(5): 8—10.

[16] WANG H, WANG M. An Investigation into the Influence of Electrospinning Parameters on the Diameter and Alignment of Poly (Hydroxybutyrate-co-Hydroxyvalerate) Fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120 (3): 1694—1706.

[17] 任艳萍, 邓红华, 黄方逍, 等. 电刷镀在表面工程中应用的研究进展[J]. 表面技术, 2013, 42(6): 83—87.
REN Yan-ping, DENG Hong-hua, HUANG Fang-qiu, et al. Research Progress of Brush Plating Technology in Surface Engineering[J]. Surface Technology, 2013, 42(6): 83—87.

[18] 高炜, 刘瑞泉, 米红宇. 离子液体中铜的电沉积行为[J]. 应用化学, 2013, 31(2): 212—219.
GAO Wei, LIU Rui-quan, MI Hong-yu. Behavior of Electrodeposited Copper Ionic Liquids[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2013, 31(2): 212—219.

(上接第 67 页)

[12] 张金涛, 胡吉明, 张鉴清. 有机涂层的现代研究方法[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 763—768.
ZHANG Jin-tao, HU Ji-ming, ZHANG Jian-qing. A Review on Modern Study Methods of Organic Coatings[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2003, 21(5): 763—768.

[13] BIERWAGEN G, TALLMAN D, LI J, et al. EIS Studies of Coated Metals in Accelerated Exposure[J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 46(2): 149—158.

[14] 苏艳, 舒畅, 罗来正, 等. 航空有机涂层的老化失效规律和电化学表征[J]. 表面技术, 2011, 40(6): 18—22.
SU Yan, SHU Chang, LUO Lai-zheng, et al. Weathering Mechanism and Electrochemical Characterization of Aircraft Coating[J]. Surface Technology, 2011, 40(6): 18—22.

[15] AMIRUDIN A, THIENY D. Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Study the Degradation of Polymer-coated Metals[J]. Progress in Organic Coatings, 1995, 26(1): 1—28.