

pH值和热处理对氧化亚铜薄膜结构和光学性能的影响

杨静静, 张 雪, 张晨纯, 李秋旭, 汪 琼, 王龙成

(浙江理工大学材料工程中心, 杭州 310018)

摘 要: 在三电极电化学池中,以ITO透明导电玻璃作为工作电极,在硫酸铜-乳酸钠体系中采用恒电位电化学沉积法制备 Cu_2O 薄膜,并讨论pH值和热处理对 Cu_2O 薄膜结构和光学性能的影响。利用X射线衍射仪(XRD),场发射扫描电镜(FESEM)和紫外-可见光光谱仪(UV-vis)表征 Cu_2O 薄膜物相结构、表面形貌以及光学性能。结果表明:沉积溶液的pH值和热处理均可提高 Cu_2O 薄膜结晶性能,随着pH值的增加 Cu_2O 薄膜的禁带宽度降低,热处理对 Cu_2O 薄膜的禁带宽度影响不大。

关键词: 电化学沉积法; Cu_2O 薄膜; pH值; 热处理; 禁带宽度

中图分类号: TQ153.3

文献标志码: A

0 引言

Cu_2O 是一种具有优良特性的过渡金属族氧化物,在太阳能电池、传感器^[1-2]、超导体^[3-4]、磁器件、光催化^[5-6]和电致变色^[7-8]等方面具有广泛的应用前景。 Cu_2O 是一种典型的立方结构p型半导体氧化物,带隙为1.9~2.2 eV^[9],在可见光范围的吸收系数很高,具有很好的可见光响应,理论光电转化效率高达20%,在太阳能电池的光吸收层方面具有很好的应用。实现半导体材料光响应的前提条件是电子受激发跃迁所吸收的光子能量必须大于半导体材料的禁带宽度,实现电子和空穴的分离。禁带宽度是一个重要的特性参量,其大小反应了价电子被晶体束缚的强弱和产生本征激发所需的能量。

目前有很多方法可制备氧化亚铜薄膜,如电化学沉积^[10-11]、溶胶-凝胶法^[12]、磁控溅射法^[13]、热氧化法^[14]、化学气相沉积、阳极氧化法、脉冲激光沉积法^[15]等。但是其中有些方法的工艺过程比较复杂,而且高温工艺会引起氧扩散和晶格膨胀而导致位错缺失、晶格畸变甚至高温分解,增加光电转换过程中载流子的复合几率而降低太阳能电池效率。相对于其它制备方法,电化学沉积法是一种低温易操作的

工艺过程,具有沉积速率高、易操作、设备简单、成本低、环境友好、适合于大规模工业生产等优点。

沉积溶液的pH值是电化学沉积过程的一个重要工艺参数。Golden等^[16]已经证实电解质溶液中pH值可以控制氧化亚铜晶体不同晶面的生长速度,从而影响薄膜的晶体取向和表面形貌。Bijani S等^[17]研究表明沉积溶液pH=9时 Cu_2O 薄膜(200)晶面择优取向,pH=12时(200)晶面择优取向。但是Golden和Bijani S等均没有对pH值如何影响 Cu_2O 薄膜晶体结构的机理作出合理的解释。此外,热处理也是材料制备的一个重要的工艺过程,对材料的性能有很重要的影响。直接沉积的薄膜不够稳定,在实际应用中往往达不到要求,热处理工艺可以改善这些不稳定的因素,提高薄膜的性能。本文在硫酸铜和乳酸钠体系中,将系统讨论沉积溶液pH值和热处理对 Cu_2O 薄膜晶体结构和光学性能的影响,并对其机理进行探讨。

1 实验部分

以ITO(氧化铟锡)导电玻璃为衬底,在CHI600C电化学工作站上采用三电极恒电位电化学沉积法制备氧化亚铜薄膜。三个电极分别是,工

收稿日期: 2013-10-28

作者简介: 杨静静(1988-),女,安徽安庆人,硕士研究生,主要从事氧化亚铜薄膜的制备及性能研究。

通信作者: 王龙成,电子邮箱: wlongcheng@zstu.edu.cn

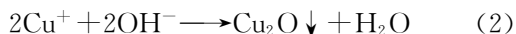
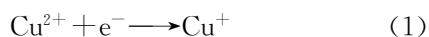
作电极(ITO 导电玻璃);参比电极(Ag/AgCl/饱和 KCl 溶液);对电极(铂片)。沉积前分别用乙醇、丙酮以及去离子水对 ITO 导电玻璃超声清洗,烘干待用。沉积溶液为 0.2 mol/L CuSO_4 和 1.4 mol/L 乳酸钠混合溶液,并用 4 mol/L 的 NaOH 溶液调节沉积液的 pH 值。沉积溶液放置于可控温恒温水浴锅中,控制沉积温度为 60°C ,调节沉积电压为 -0.4 V ,沉积 30 min 制备 Cu_2O 薄膜。通风条件下采用管式退火炉在 120°C 和 150°C 对氧化亚铜薄膜进行除碳处理,并在 250 、 300 、 350 、 400°C 下热处理 2 h。

采用 Thermo ARL 公司生产的 X'TRA 型 X 射线衍射仪(CuK_α , $\lambda=0.154\text{ nm}$)测定 Cu_2O 薄膜的物相结构,用日立公司(JEOL)生产的 S-4800 型场发射扫描电镜测定 Cu_2O 薄膜的表面形貌,用 Lambda 900 紫外可见光光度计(UV-vis)测试 Cu_2O 薄膜的光学性能。

2 结果与讨论

2.1 Cu_2O 薄膜的沉积机理

电化学沉积制备均匀的 Cu_2O 薄膜机理可以由以下三个方程式解释:



当电化学系统施加一个外加电势引起电子的转移,可以在工作电极发生如上所示的氧化还原反应。开始反应式(1)后,在阴极附近积累 Cu^+ ,在碱性溶液中 Cu^+ 与氢氧根离子 OH^- 结合生成 Cu_2O 晶核并吸附在衬底上,随着反应的进行,晶核逐渐长大,薄膜也逐渐变厚。上述反应式(1)中 Cu^{2+} 还原反应的标准氧化还原电势 $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}=0.153$ (以标准氢电极作为参照电极),相对于反应式(3)中 Cu^{2+} 还原反应的标准氢氧化还原电势 $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}=0.342$ 要小。从电化学反应热力学角度分析, Cu^{2+} 未被完全还原成 Cu^+ 前,体系中的氧化还原反应集中于 Cu^+ 的生成,反应(3)不会发生,从而在工作电极上生成均匀性好、纯度高的 Cu_2O 薄膜。

从化学方程式(1)和式(2)可以看出,氧化亚铜薄膜的沉积速率与电解液中 Cu^{2+} 和 OH^- 的浓度有关,电解液中 Cu^{2+} 的浓度保持不变,而 OH^- 的浓度随溶液的 pH 发生改变,从而改变氧化亚铜薄膜的成核和生长,进而影响氧化亚铜薄膜的理化性能,如结晶性能、光学性能、电学性能、晶粒尺寸等。因此氧化亚铜薄膜的沉积与 pH 值密切相关,所以要研

究沉积溶液的 pH 值对沉积的氧化亚铜薄膜的晶体结构和性能的影响。

2.2 pH 值对 Cu_2O 薄膜结构的影响

2.2.1 pH 值对 Cu_2O 薄膜物相结构的影响

pH 值是电解质溶液中的一个重要参数,对晶体生长也是一个重要参数。图 1 给出了不同 pH 值下沉积 Cu_2O 薄膜的 XRD 谱图。 Cu_2O 薄膜样品的衍射峰与立方相氧化亚铜标准卡片(JCPDS No. 65-3288, $\text{Pn}-3\text{m}$, $a=4.267\text{ \AA}$)完全吻合。谱图上没有其它物相的峰,而且峰形比较尖锐,说明沉积的样品结晶性能好、纯度高,产物中没有杂相。

pH 值为 8 时, Cu_2O 薄膜的晶面衍射峰强度较弱,但其中薄膜的(200)晶面的衍射峰强度最高,(200)晶面择优生长。当溶液的 pH 值大于 8 时,氧化亚铜薄膜的(111)晶面衍射峰最强,氧化亚铜薄膜的(111)晶面择优生长。而且比较不同 pH 值下沉积的氧化亚铜薄膜的 XRD 衍射峰强度可知,当沉积溶液的 pH 值较低时, Cu_2O 薄膜衍射峰的强度较低,说明 Cu_2O 薄膜的品质相对较差、结晶度小。当沉积溶液的 pH 值增加时, Cu_2O 薄膜的衍射峰有明显的增强,说明 Cu_2O 薄膜的结晶性能和品质随 pH 值的增大而提高。

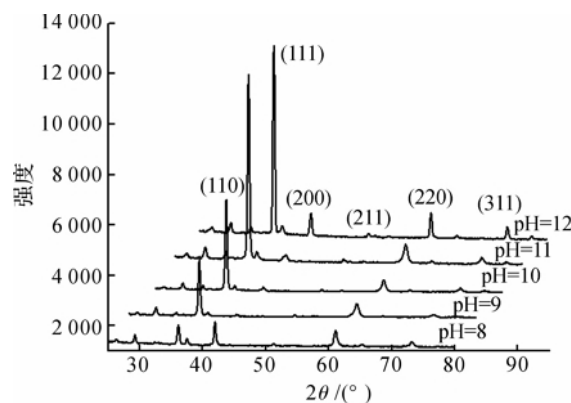


图1 不同 pH 值制备 Cu_2O 薄膜的 XRD 图谱

2.2.2 pH 值对 Cu_2O 薄膜表面形貌的影响

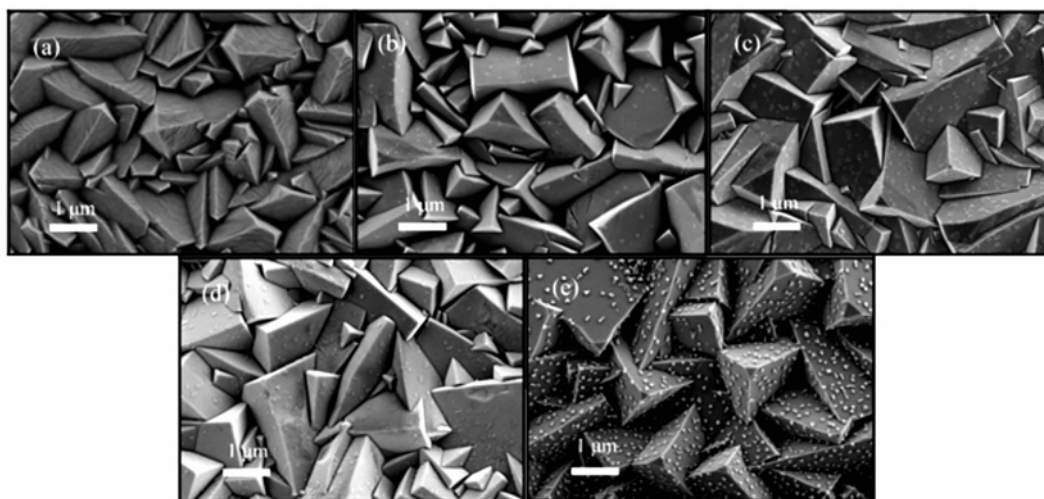
图 2 是不同 pH 值下沉积的 Cu_2O 薄膜的扫描电镜图谱。从图 2 可以看出,沉积的 Cu_2O 薄膜都比较连续、均匀、致密,完全覆盖了导电玻璃的表面。图 2(a) 是 pH 值为 8 时的 SEM 图,晶粒呈四面金字塔状,所裸露的原子面为四个 $\{111\}$ 面,顶点来自于四个 $\{111\}$ 面组成的 4 次旋转对称轴 L_4 。从图 2(b) 可以看出, pH 值为 9 时晶粒呈三棱柱和三面金字塔形,三棱柱裸露的晶面是 $\{100\}$ 和 $\{110\}$,且以 (200) 晶面为反应面,三面金字塔裸露的原子面是立方结构的 $\{100\}$ 晶面,其中三面金字塔的顶点来自于

3个 $\{100\}$ 晶面构成的3次旋转对称轴 L_3 。图2(c)和(d)分别是pH等于10和11对应的扫描电镜图,可以看出氧化亚铜薄膜较图2(b)变化不大,依然是由三棱柱和四面金字塔组成,但是其中四面金字塔的含量较三棱柱的含量有所增加。图2(e)可以看出,氧化亚铜薄膜呈四面金字状,对应样品的pH值为12,从图上还可以看出晶体表面不平整,上面有很多小的凸起点,这可能是沉积薄膜的表面产生新的活性点,从而发生氧化亚铜的成核和生长。另外,相较于图2(d),图2(e)中氧化亚铜薄膜晶粒的尺寸变大,说明pH增大有利于薄膜的生长。

根据氧化亚铜晶体结构图计算分析,氧化亚铜薄膜(111)、(110)、(100)晶面氧原子密度分别为8.83、5.89、2.78 nm^{-2} ,其中(111)晶面氧原子密度最大,(110)晶面次之,(100)晶面最低。在硫酸铜-乳酸钠体系中 Cu^+ 离子主要来自溶液中硫酸铜的 Cu^{2+} , O^{2-} 离子主要由溶液中的 OH^- 提供。在氧化亚铜薄膜的沉积过程中, Cu^{2+} 保持不变,因此pH值可以控制溶液中 Cu^{2+} 和 OH^- 离子的浓度比,影响

晶体不同晶面的生长速率,也就是说沉积溶液中氢氧根离子 OH^- 的浓度和活性将影响 Cu_2O 薄膜不同晶面的生长和晶体取向。

根据晶体生长动力学可知,晶体形貌与不同晶面生长速率有关:生长速率最小的晶面最终决定晶体的形貌,形成晶体裸露面;生长速率较大的晶面会随着晶体的生长而消失。pH值低时, Cu_2O 薄膜中氧原子密度较低的(100)晶面逐渐消失,晶体形貌由生长速率最慢的 $\{111\}$ 晶面簇控制,呈四面金字塔状。当沉积溶液的pH值增加,氧离子来源增加,氧化亚铜晶体趋向有利于增加单位面积内氧原子数生长,氧化亚铜晶体中氧原子密度比较高的(110)和(111)晶面的生长速率逐渐超过了(100)晶面,晶体形貌由生长速率最慢的(100)晶面决定,出现了沿着 $\langle 110 \rangle$ 晶向和 $\langle 111 \rangle$ 晶向生长的三棱柱和四面金字塔。当沉积溶液的pH值进一步增加,氧原子密度最大的(111)晶面生长速度最大,(100)晶面生长速度依然最慢,因此(100)晶面依然决定晶体的表面形貌,完全呈四面金字塔状。



(a) pH=8, (b) pH=9, (c) pH=10, (d) pH=11, (e) pH=12

图2 不同pH值制备 Cu_2O 薄膜的SEM图谱

2.3 热处理对 Cu_2O 薄膜结构的影响

2.3.1 热处理对 Cu_2O 薄膜物相结构的影响

图3给出了pH=9条件下沉积的 Cu_2O 薄膜经250、300、350、400℃热处理和未热处理的XRD比较图谱。从图3可以看出,热处理后氧化亚铜薄膜衍射峰对应的位置与未热处理之前一致,且与立方相氧化亚铜标准图谱完全吻合。表明不同热处理温度都得到了具有同一物相、结晶良好的氧化亚铜薄膜,不会改变氧化亚铜薄膜的成分。随热处理温度的提高, Cu_2O 薄膜的(111)晶面衍射峰的强度有

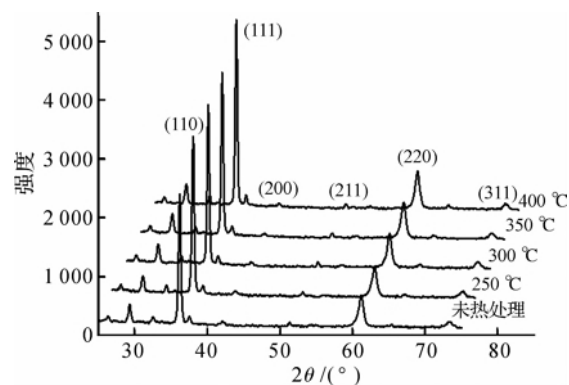


图3 pH=9沉积的 Cu_2O 薄膜热处理前后的XRD图谱

显著提高,热处理使得晶界造成的散射变弱,衍射增强,晶粒内的粒子获得能量而改善晶体的缺陷,提高氧化亚铜薄膜的结晶度。但是(110)和(100)晶面的衍射峰强度变化不大,说明(111)晶面择优取向更明显。

图4是pH值12时沉积的氧化亚铜薄膜在250、300、350、400℃热处理后和热处理前的XRD比较图谱。图4可以看出,Cu₂O薄膜在未处理前衍射峰已经比较尖锐,其中(111)晶面衍射峰的强度随温度的升高先有显著的升高,后又随温度的升高而降低,在300℃时达到最大值。但是氧化亚铜薄膜的(110)和(100)晶面并不呈现这种趋势。(100)晶面和(111)晶面衍射峰强度之比 $I_{(100)}/I_{(111)}$ 在热处理前和250、300、350、400℃热处理后分别是0.1644、0.1604、0.1028、0.1625、0.1531; $I_{(110)}/I_{(111)}$ 在热处理前和250、300、350、400℃热处理后的比值分别是0.1659、0.1656、0.1252、0.1695和0.1539。比较分析可知,在300℃时(100)晶面和(110)晶面衍射峰强度反而是最低的,说明300℃时有利于(111)晶面的晶化和择优取向。从pH=9和pH=12的氧化亚铜薄膜热处理前后的XRD图谱可以看出,热处理有利于提高氧化亚铜薄膜的结晶性能,但是进一步提高温度,反而会降低晶体结晶性能。

热处理可以给晶体中的粒子提供能量,增加粒子在晶体内部扩散速度,改善晶体结晶性能,减少晶体缺陷。当热处理温度升高,缺陷原子在晶体内部质点位置附近来回震荡幅度增加,可以获得大于跃迁所需的势垒能量,缺陷扩散速度增加,发生替代扩

散或间隙扩散,Cu₂O薄膜的结晶性能趋向更加完整。但是温度过高可能会导致薄膜个别晶粒畸形生长,并且产生过剩内应力,反而不利于晶体的结晶性能。

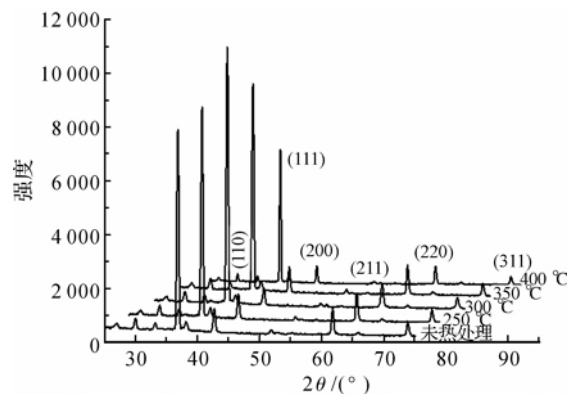
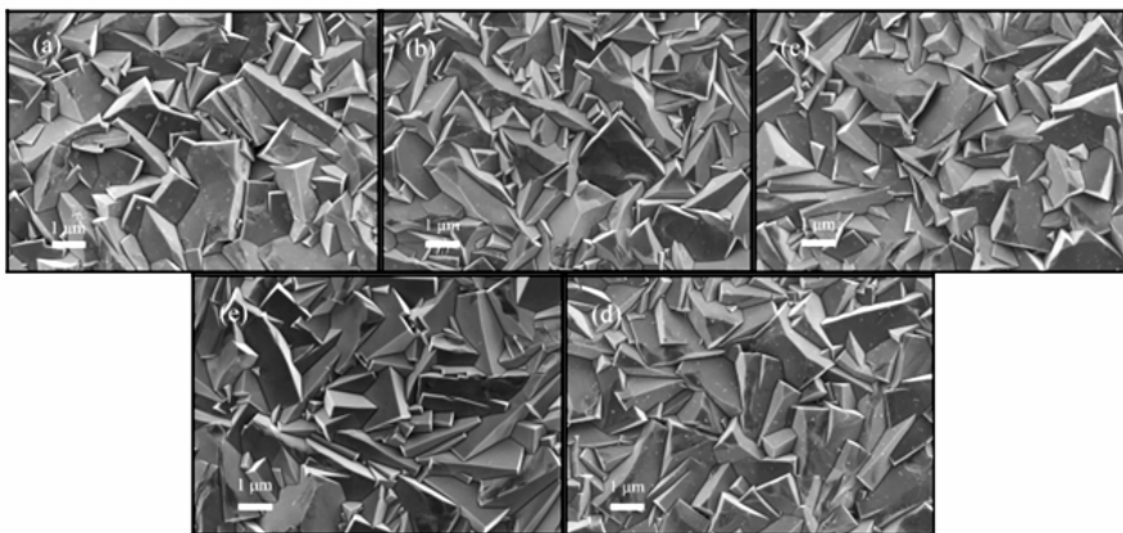


图4 pH=12沉积的Cu₂O薄膜热处理前后的XRD图谱

2.3.2 热处理对Cu₂O薄膜表面形貌的影响

pH值为9时沉积的氧化亚铜薄膜在热处理前后的SEM图片如图5所示。图5(a)是未热处理时Cu₂O薄膜的电镜图片;(b)(c)(d)(e)分别对应250、300、350、400℃热处理后的电镜图片。图5可以发现,热处理前后Cu₂O薄膜晶粒大小变化不大,均由多数三棱柱和少数三面金字塔混合组成,呈现的晶面是(100)晶面。在热处理前,晶体结晶性能相对较差,表面质量不够好,有些三棱柱棱角部分生长还未完全。随着温度的升高,晶粒生长的驱动力增加,促进晶体质点的扩散和传质,晶体缺陷减少,晶体表面质量得到改善,棱角更加分明,晶体表面趋向光滑,得到的氧化亚铜薄膜比较均匀整洁。

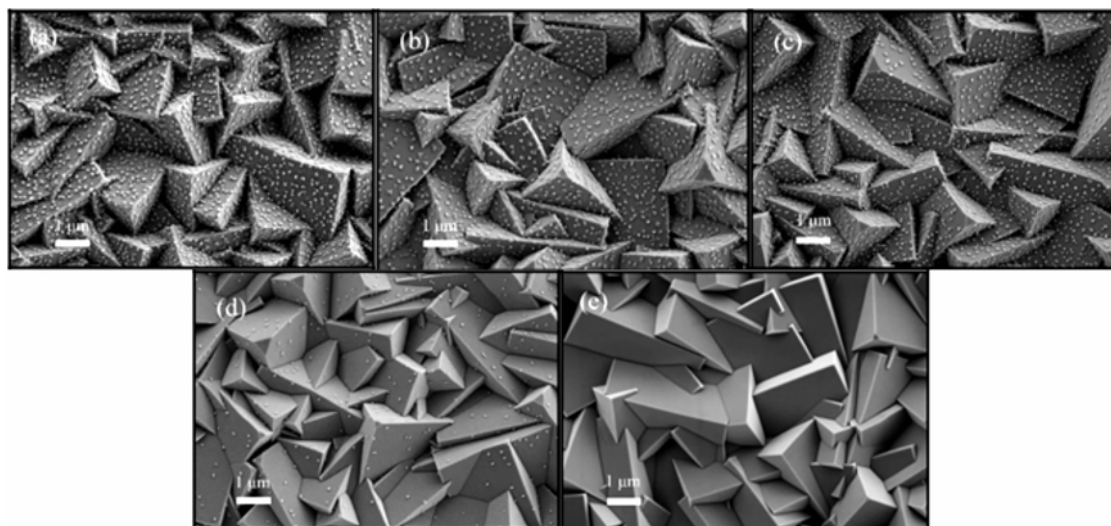


(a) 未热处理, (b) 250℃, (c) 300℃, (d) 350℃, (e) 400℃

图5 pH=9沉积的Cu₂O薄膜热处理前后的SEM图谱

图6是pH值12时沉积的氧化亚铜薄膜在热处理前后SEM。图6(a)(b)(c)(d)(e)依次对应 Cu_2O 薄膜热处理前和250、300、350、400℃热处理后的电镜图片。图6显示,热处理前后晶粒变化不大,呈现三面金字塔状,所显示的原子面均是 $\{100\}$ 晶面,从形貌上可以推断沉积的氧化亚铜是立方相,且三个对称的 $\{100\}$ 晶面构成一条三次旋转对称轴。在图6(a)中可以看到,晶粒表面有很多小的突起。这可能是因为,pH=12时,氧化亚铜薄膜的成核和生长都比较快,沉积的薄膜产生应力,在薄膜表面的缺陷处产生新的成核中心。另外,pH值的升高导致 Cu_2O 还原速率的

提高,在沉积界面处 Cu^{2+} 还原成 Cu^+ 的速率升高,然而 Cu^+ 在水中的溶解度较低,生成的 Cu^+ 没有足够的时间在晶体内部找到合适的位置生长,便在薄膜表面的成核中心成核,从而出现新生晶粒的成核和长大。对薄膜进行热处理,一方面消除了沉积薄膜的内应力,另一方面薄膜中的粒子获得更大的激活能,薄膜中的小颗粒获得能量,引起粒子的表面扩散、晶界扩散和晶格扩散,使得新生成的小晶粒缩小并最消失,最终获得平整、表面清晰、颗粒界面明显的氧化亚铜薄膜。内应力的消失和粒子获得能量对晶粒缺陷的改善提高了晶体的结晶性能,这与XRD的结果相符合。



(a) 未热处理, (b) 250℃, (c) 300℃, (d) 350℃, (e) 400℃

图6 pH=12沉积的 Cu_2O 薄膜热处理前后的SEM图谱

2.4 pH值及热处理对 Cu_2O 薄膜光学性能的影响

2.4.1 pH值对 Cu_2O 薄膜光学性能的影响

图7是不同pH值条件下沉积的 Cu_2O 薄膜的紫外-可见光透射光谱。从7中可以看出,不同pH值下制备的 Cu_2O 薄膜紫外-可见光透射谱变化不大。 Cu_2O 薄膜的吸收边缘约是650nm,透射率呈

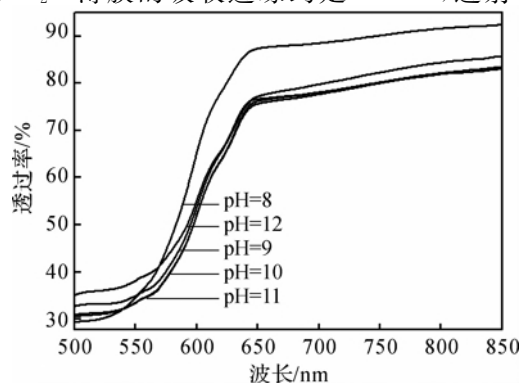


图7 不同pH值制备的 Cu_2O 薄膜紫外-可见光透射光谱

非常陡的下降趋势,吸收增强。波长小于550 nm时,pH值等于8沉积的 Cu_2O 薄膜透过率最低,吸收最强,而pH值12条件下沉积的 Cu_2O 薄膜透过率最大,吸收相对最弱。

对于直接带隙半导体材料,可以通过公式 $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ (I_0 和 I 分别是样品吸收前后的光强, α 是吸收系数, $h\nu$ 是光子的能量, A 是常数)计算禁带宽度。图8是不同pH值下沉积的 Cu_2O 薄膜的 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系曲线。图中线性部分在 $\alpha=0$ 的外推值就是 Cu_2O 薄膜的禁带宽度。计算得到pH值在8、9、10、11、12下制备的 Cu_2O 薄膜的禁带宽度分别是2.05、2.0、2.0、2.0 eV和1.99 eV,表明禁带宽度随pH值的增大而减小。这是因为pH值高时, OH^- 离子供给充足,溶液中O原子的浓度和活性提高, Cu_2O 薄膜的结晶度提高,缺陷减少,晶型更加完整,禁带宽度减小。

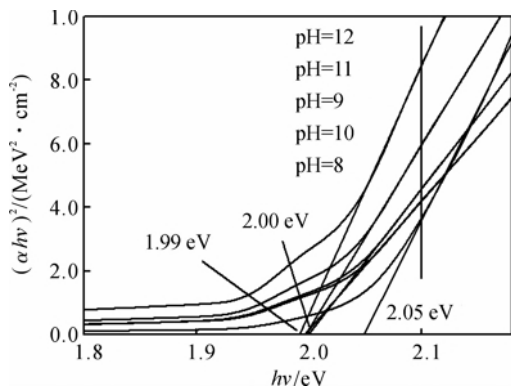


图8 不同pH值制备的Cu₂O薄膜
($\alpha h\nu$)²- $h\nu$ 关系曲线

2.4.2 热处理对Cu₂O薄膜光学性能的影响

本文选用 Lambda 900 紫外可见光光度计测试不同 pH 值沉积 Cu₂O 薄膜热处理前后的光学性能。经测试发现热处理对不同 pH 值下沉积的 Cu₂O 薄膜热处理前后光学性能影响都不大。下面以 pH 值为 9 的 Cu₂O 薄膜为例,图 9 和图 10 分别是 pH 为 9 时沉积的 Cu₂O 薄膜热处理前后紫外-可见光透射光谱和 ($\alpha h\nu$)²- $h\nu$ 关系曲线。从图中可以看到,热处理对 Cu₂O 薄膜的光学性能变化不大。计算得到 pH 等于 9 时沉积的 Cu₂O 薄膜禁带宽度均为 2.0 eV。

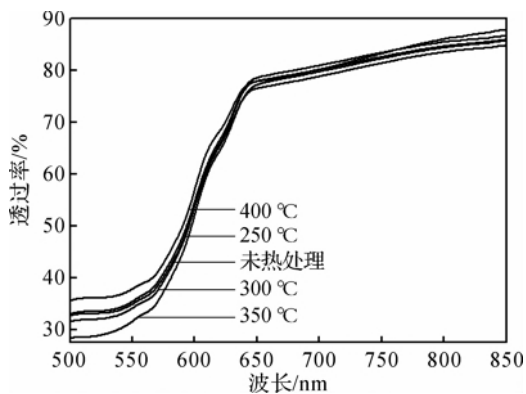


图9 pH=9 沉积的Cu₂O薄膜紫外-可见光透射光谱

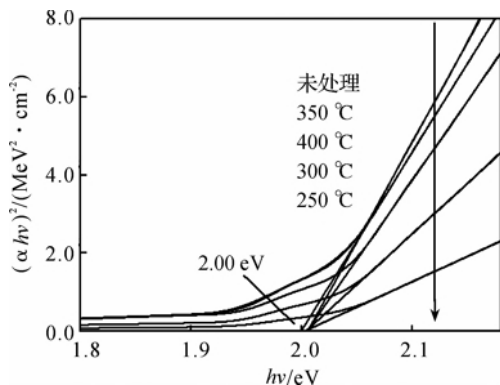


图10 pH=9 沉积的Cu₂O薄膜
($\alpha h\nu$)²- $h\nu$ 关系曲线

3 结论

采用电化学沉积的方法制备出结晶性能良好的 Cu₂O 薄膜。提高沉积溶液的 pH 值可以提高薄膜的结晶性能,并且随着 pH 值的提高,Cu₂O 薄膜表面形貌呈现四面金字塔向、三棱柱、三面金字塔的转变。对 Cu₂O 薄膜进行热处理,晶体质量得到改善,棱角更加清晰,得到的氧化亚铜薄膜比较均匀整洁,结晶度提高,但是温度过高反而不利于晶体的结晶性能。通过对紫外-可见光透射光谱分析可知,Cu₂O 薄膜禁带宽度随 pH 值的增加而减小,而热处理对 Cu₂O 薄膜禁带宽度影响不大。

参考文献:

- [1] Yan Z K, Zhao J W, Qin L R, et al. Non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on a gold electrode modified with granular cuprous oxide nanowires[J]. *Microchimica Acta*, 2013, 180: 145-150.
- [2] Zhou L S, Shen F P, Tian X K, et al. Stable Cu₂O nanocrystals grown on functionalized graphene sheets and room temperature H₂S gas sensing with ultrahigh sensitivity[J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 1564-1569.
- [3] Kumakura H, Yoshida Y, Togano K. Ba-Y-Cu-O superconducting tape prepared by surface diffusion process [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1987, 26: 1172-1173.
- [4] Cheung C T, Ruckenstein E. Superconductor-substrate interactions of the Y-Ba-Cu oxide[J]. *Journal of Materials Research*, 1989, 4(1): 1-15.
- [5] Jiang T F, Xie T F, Yang W S, et al. Photoelectrochemical and photovoltaic properties of p-n Cu₂O homojunction films and their photocatalytic performance[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(9): 4619-1624.
- [6] Chi C Z, Liu Y C, Xue J B, et al. Study on structure and photocatalytic properties of Cu₂O nanocrystal synthesized by low temperature liquid-phase method[J]. *Materials Science Forum*, 2013, 743: 623-628.
- [7] Aahavan O, Tohidi H, Moshfegh A Z. Synthesis and electrochromic study of sol-gel cuprous oxide nanoparticles accumulated on silica thin film [J]. *Thin Solid Films*. 2009, 517(24): 6700-6706.
- [8] Richardson T J, Slack J L, Rubin M D. Electrochromism in copper oxide thin films[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 2281-2284.
- [9] Colleen M M, Withana P S, Kyoun S C. Effect of junction morphology on the performance of polycrystalline Cu₂O homojunction solar cells[J]. *The Journal of the*

- Physical Chemistry Letters, 2010, 18(1), 2666-2670.
- [10] Liu R, Bohannon E W, Switzer J A, et al. Epitaxial electrodeposition of Cu_2O films onto InP (001) [J]. Appl Phys Lett, 2003, 83(10): 1944-1946.
- [11] Georgieva V, Ristov M. Electrodeposition cuprous oxide on indium tin oxide for solar applications [J]. Sol Energ Mat Sol C, 2002, 73: 67-73.
- [12] Oral A Y, Mensur E, Aslan M H, et al. The preparation of copper (II) oxide thin films and the study of their microstructures and optional properties [J]. Material Chemistry Physics, 2004, 83: 140-144.
- [13] Reddy A S, Uthanna S, Reddy P S. Properties of dc magnetron sputtered Cu_2O films prepared at different sputtering pressures [J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 5287-5292.
- [14] Kaur M, Muthe K P, Despanob S K, et al. Growth and branching of CuO nanowires by thermal oxidation of copper [J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 289: 670-675.
- [15] Kikuchi N, Tonooka K. Electrical and structural properties of Ni-doped Cu_2O films prepared by pulsed laser deposition [J]. Thin Solid Films, 2005, 486(1/2): 33-37.
- [16] Golden T D, Shumshy M G, Zhou Y C, et al. Electrochemical deposition of copper I: oxide films [J]. Chemistry of Materials, 1996, 8: 2499-1504.
- [17] Bijani S, Martinez L, Gabas M, et al. Low-temperature electrodeposition of Cu_2O thin films: modulation of micro-nanostructure by modifying the applied potential and electrolytic bath pH [J]. J Phys Chem C, 2009, 113: 19482-19487.

Effects of pH Value and Heat Treatment on Structure and Optional Properties of Cu_2O Thin Film

YANG Jing-jing, ZHANG Xue, ZHANG Chen-chun, LI Qiu-xu, WANG Qiong, WANG Long-cheng
(Material Engineering Center, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Cu_2O thin film was prepared by potentiostatic electrochemical deposition method in copper sulfate and sodium lactate solution with ITO transparent conducting glass as the working electrode in three-electrode electrochemical cell. This paper discusses the effects of pH value and heat treatment on the structure and optical properties of Cu_2O thin film. Phase structure, surface morphology and optical properties of Cu_2O thin film were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and ultraviolet-visible spectrometer (UV-vis). The results show that the pH value of deposition solution and heat treatment can improve the crystallization property of Cu_2O thin film. The band gap of Cu_2O film reduces along with the increase in pH value and heat treatment has little effect on the band gap of Cu_2O thin film.

Key words: electrochemical deposition method; Cu_2O thin film; pH value; heat treatment; band gap
(责任编辑: 张祖尧)