

在 ITO 导电衬底上室温电沉积高取向的 CuBr 薄膜

李 赫^{*,1} 徐铸德²

(¹ 浙江树人大学生物与环境工程学院, 杭州 310015)

(² 浙江大学化学系物理化学研究所, 杭州 310027)

摘要: 室温下, 通过简单的电沉积过程还原 CuBr₂ 水溶液可在 ITO 导电衬底上生长出高取向的 CuBr 晶体。用 X-射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)对样品进行了表征。结果表明: CuBr 晶体生长沿着<111>晶轴方向具有优先取向。通过烷基咪唑四氟硼酸盐[Bmim][BF₄]离子液体来调控电沉积 CuBr 的晶体形貌, 添加[Bmim][BF₄]后, CuBr 晶体生长 (111)面优先取向大大削弱。对离子液体调控 CuBr 晶体形貌的机理进行了初步探讨。

关键词: CuBr; 电沉积; 高取向; 离子液体

中图分类号: O614.121; O613.43; O646.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)02-0231-05

Room Temperature Electrodeposition of Highly Oriented CuBr on Indium Tin Oxide Glass Substrate

LI He^{*,1} XU Zhu-De²

(¹ College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou 310015)

(² Institute of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: A simple electrodeposition process has been demonstrated to grow highly oriented copper(I) bromide crystals on indium doped tin oxide (ITO) glass substrate through reduction of CuBr₂ in aqueous solutions at room temperature. The samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The experimental results show that the copper(I) bromide crystals grow preferentially along the <111> crystal axis. Morphology control of electrodeposited CuBr crystals by alkylimidazolium tetrafluoroborate ([Bmim][BF₄]) ionic liquids have also been explored. when [Bmim][BF₄] was added, the preferred crystal orientations of the as-prepared CuBr films have weakened largely. The crystal growth mechanism of the CuBr films prepared by the electrodeposition method with ionic liquids as additives was studied preliminarily.

Key words: CuBr; electrodeposition; orientation; ionic liquids

CuBr 晶体是具有很低局部电子传导率的良好离子导体和具有不寻常光致发光性质的宽禁带半导体, 从而引起了人们的极大兴趣。CuBr 已经用于有机合成的催化剂^[1,2]、电池^[3]、气体传感器^[4-6]、激光器^[7,8]。基于气相技术目前已经发展了一些制备 CuBr 薄膜的方法, 如无线电频率磁溅射法^[9]、分子束

外延^[10]、高真空沉积法^[11]。然而, 这些方法要求高温、高真空、复杂的设备和严格的实验程序, 极大地阻碍了它们的普遍应用。基于液相的一些方法也已经用来研究 CuBr 纳米晶的生长, 如溶胶-凝胶法^[12]和水热合成^[13,14]。电沉积法可以用于在水溶液或非水溶剂中沉积各种半导体薄膜^[15,16]。同其他方法相比,

收稿日期: 2008-08-25。收修改稿日期: 2008-11-13。

浙江省自然科学基金项目(No.Y405131)资助。

*通讯联系人。E-mail: helizju@yahoo.com.cn

第一作者: 李 赫, 女, 30 岁, 博士, 讲师; 研究方向: 半导体材料电化学。

电沉积的优势在于低温,低成本,能控制颗粒的尺寸、形貌和沉积薄膜的特性^[17-21]。本文中,我们以 CuBr_2 水溶液为反应前驱体,在室温下,用简单的电化学沉积过程制备出 CuBr 薄膜。通过添加烷基咪唑四氟硼酸盐 $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ 离子液体,实现了对 CuBr 晶体取向和形貌的调控,并研究了其影响机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CuBr_2 (分析纯); CuBr 粉末(分析纯);丙酮(分析纯);硝酸(分析纯);氢溴酸(分析纯); $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ 离子液体(纯度>99%),科默化学公司;ITO 导电玻璃($\approx 20 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$),绍兴市亿兴电子有限公司;饱和甘汞电极(SCE);KQ5200 型超声波清洗器;雷磁 PHSJ-3F pH 计;SIRION 型场发射扫描电镜,荷兰 FEI 公司;CHI 601C 电化学分析仪,上海辰华仪器公司;Rigaku D/max 2550PC 型多晶 X 射线衍射仪,日本理学电机株式会社。

1.2 ITO 衬底的前期处理

ITO($\approx 20 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)导电玻璃的前期处理:首先将 ITO 导电玻璃用丙酮和去离子水反复冲洗,然后用去离子水放在超声波清洗器里清洗 15 min。最后将导电玻璃放在 10%的硝酸溶液中活化后再用去离子水清洗。

1.3 实验步骤

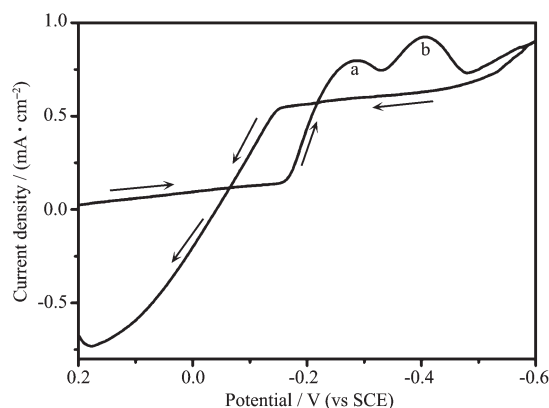
电沉积在 CHI601C 电化学分析仪上进行,采用三电极电解池体系,铂丝作对电极,饱和甘汞电极(SCE)作参比电极,ITO($\approx 20 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)导电玻璃作工作电极。配制 2 份电沉积溶液:(1) $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuBr}_2$ 水溶液。(2) $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuBr}_2$ 水溶液与一定量 $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ 离子液体的混合溶液。电沉积前,用氢溴酸将溶液 pH 调节到 3.0,沉积 -0.2 V (电压相对于饱和甘汞电极),沉积温度 25°C 。电沉积前,测量 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuBr}_2$ 水溶液的循环伏安曲线,工作电极为多晶 Au 密封的暴露面积为 0.2 cm^2 的聚四氟乙烯,循环伏安的扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 CuBr_2 水溶液的电化学行为

CuBr_2 水溶液的电化学行为用循环伏安法测试。 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuBr}_2$ 水溶液的循环伏安曲线如图 1 所示。

图中出现 2 个还原峰,峰 a 归属于 Cu^{2+} 还原成



Solution was deaerated and unstirred, working electrode was polycrystal Au sealed in Teflon with the exposure area of 0.2 cm^2 , scan rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, pH of the solution was adjusted to 3.0 using $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HBr}$

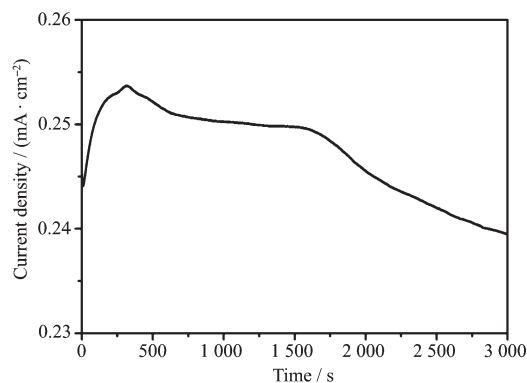
图 1 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuBr}_2$ 水溶液的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammogram of $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuBr}_2$ in aqueous solution

Cu^+ , 对应的电压为 -0.28 V (相对于饱和甘汞电极)。峰 b 归属于 Cu^+ 还原成 Cu , 对应的电压为 -0.41 V (相对于饱和甘汞电极)。基于循环伏安的结果,可能在某一阴极电压下形成稳定的 CuBr , CuBr 可由下列反应产生:



在我们的工作中,选择电压 -0.2 V (相对于饱和甘汞电极)作为沉积 CuBr 的电压。 CuBr_2 的电流密度-时间曲线如图 2 所示。从图 2 看出,持续沉积 3000 s ,总的沉积电量为 $0.75 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。



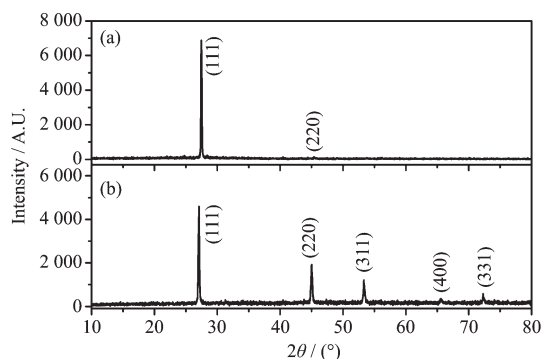
Solution was $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuBr}_2$ and the pH of the solution was adjusted to 3.0 using $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HBr}$, working electrode was ITO glass, applied potential was -0.2 V vs SCE and the total applied charge was $0.75 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$

图 2 瞬时电流密度曲线

Fig.2 Current density transient curve

2.2 CuBr 的 XRD 表征

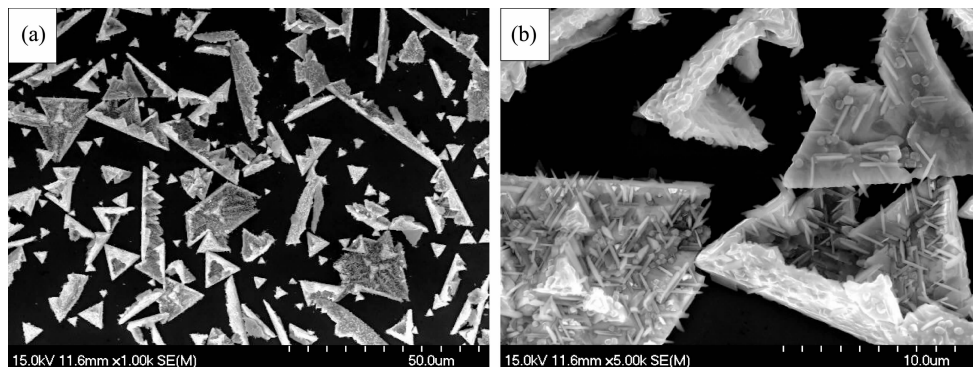
电沉积 CuBr 的 X 射线衍射图如图 3a 所示。可以看到,在 $2\theta=27.1^\circ$ 附近有 1 个非常强的峰,在 $2\theta=44.9^\circ$ 附近有 1 个小峰。为了测定沉积物的组分,我



(a) Deposits can be attributed to CuBr and they had strong (111) prefer orientation; (b) CuBr powders

图 3 电沉积物的 X 射线衍射图

Fig.3 XRD patterns of the electrodeposits



(a) Low resolution SEM image, (b) High resolution SEM image; Applied potential was -0.2 V vs SCE and the total applied charge was $0.75\text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$

图 4 在 ITO 导电玻璃上高取向 CuBr 晶体的扫描电镜图

Fig.4 SEM images of the oriented CuBr crystals on ITO

2.4 离子液体对 CuBr 晶体形貌的调控

[Bmim][BF₄]离子液体的结构如图 5 所示。

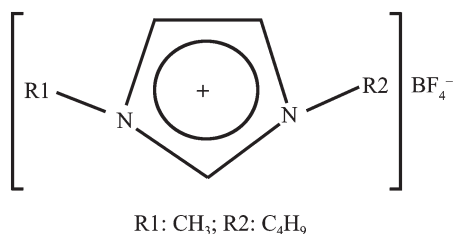


图 5 烷基咪唑四氟硼酸盐([Bmim][BF₄])的分子结构

Fig.5 Molecular Structure of alkylimidazolium tetrafluoroborate([Bmim][BF₄])

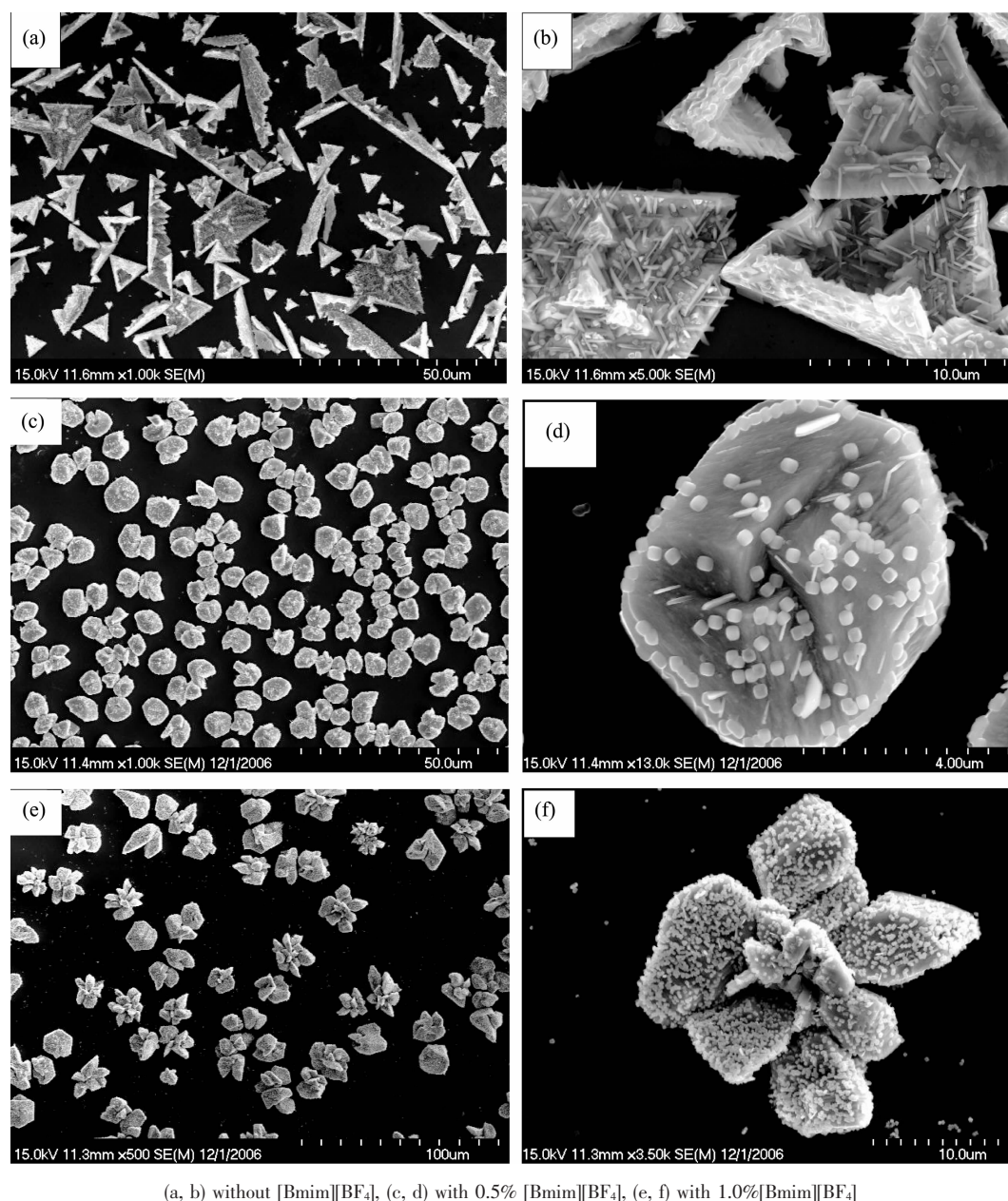
研究了[Bmim][BF₄]离子液体对电沉积 CuBr 晶体形貌的影响,SEM 结果如图 6 所示。图中 a,b 是在 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CuBr₂ 水溶液中电沉积 CuBr 的 SEM

们测定了商品 CuBr 粉末的 X 射线衍射图,如图 3b 所示。图中在 27.1° 、 44.9° 、 53.3° 、 65.5° 和 74.2° 附近出现 5 个特征峰,与 CuBr 标准衍射卡片对比(PDF No.82-2118),这 5 个特征峰分别属于 CuBr(111)、(220)、(311)、(400)和(331)面的吸收峰。对比图 a 和 b 可以看出,电沉积的 CuBr 晶体在(111)面方向显示了强烈的优先取向。

2.3 CuBr 的 SEM 表征

在 ITO 导电玻璃上生长的 CuBr 的 SEM 图如图 4 所示。(a)是低分辨扫描电镜图,(b)是高分辨扫描电镜图。由图可见,电沉积的 CuBr 晶体主要呈三角形面,并且这些三角形面聚集在一起形成锯齿带状形貌。这同 XRD 分析结果是一致的,电沉积的 CuBr 晶体具有沿 (111) 面的优先取向。从高分辨 SEM 图还可以看到,在三角形面的顶部,有许多棒状结构平行于三角形面的侧边。这些棒的长度约 $2\text{ }\mu\text{m}$,直径约 200 nm 。

图。c,d 是在 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CuBr₂ 水溶液中加入 0.5% (体积百分比)[Bmim][BF₄] 离子液体时电沉积 CuBr 的 SEM 图。e,f 是在 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CuBr₂ 水溶液中加入 1.0%(体积百分比)[Bmim][BF₄]离子液体时电沉积 CuBr 的 SEM 图。各溶液都先用氢溴酸将 pH 值调节到 3.0,沉积温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$,沉积电压相对于饱和甘汞电极为 -0.2 V 。电沉积产物事先用 XRD 检测,结果都为 CuBr 晶体。对比 SEM 可以看出,未加入 [Bmim][BF₄]离子液体,CuBr 晶体呈三角形面,并且这些三角形面聚集在一起形成锯齿带状形貌(图 6a,b)。加入 0.5% [Bmim][BF₄]离子液体,CuBr 晶体形貌发生明显变化,CuBr 晶体呈块状形貌,并且上面有许多小立方体和短棒的精细结构(图 6c,d)。加入 1.0% [Bmim][BF₄]离子液体,CuBr 晶体呈花瓣状



(a, b) without $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$, (c, d) with 0.5% $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$, (e, f) with 1.0% $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$

图 6 在 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuBr}_2$ 水溶液中, 在沉积电压相对于饱和甘汞电极 -0.2 V 下电沉积 CuBr 的扫描电镜图

Fig.6 SEM images of CuBr electrodeposited under -0.2 V vs SCE from $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuBr}_2$ solutions

形貌,上面也有许多小立方体和短棒的精细结构(图 6e,f)。SEM 结果表明: $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ 离子液体能显著影响电沉积 CuBr 的晶体形貌。

2.5 离子液体调控 CuBr 晶体取向的机理分析

通常在异质衬底上电沉积薄膜的优先取向有两种不同的情况。(1) 在单晶或多晶衬底上电沉积。在这种情况下,如果电沉积物和衬底之间的交互作用比较强、则沉积物的取向生长受衬底结晶结构影响。(2) 在惰性衬底上电沉积。在这种情况下,衬底取向生长的影响可以排除,电沉积物的优先取向由沉

积物的表面能决定^[22,23]。

这里,ITO 衬底是无定形多晶薄膜,在决定电沉积 CuBr 晶体取向的因素中,ITO 衬底的影响可以排除,因此,沉积物的表面能是决定电沉积 CuBr 晶体取向的决定因素。 CuBr 晶体生长由具有最低表面能的晶面决定。对于面心立方体系,(111)面具有最低的表面能,晶体在(111)面方向上的生长速率最快。 CuBr 是面心立方体系,因此,在未加入离子液体的情况下,表现为其本征的(111)面优先取向。然而,在晶体生长过程中,加入无机或有机添加剂可以改变

晶体沿不同晶面的生长速率的相对次序^[24~26],因为吸附稳定性的各相异性,添加剂在某一晶面的吸附强度要高于其他晶面。添加剂优先吸附在具有较低表面能的晶面,阻碍了沿垂直于这一晶面方向的晶体生长。因此,加入[Bmim][BF₄]离子液体后,[Bmim][BF₄]优先吸附在 CuBr(111)面,使 CuBr(111)面的表面能发生变化,使得 CuBr 在(111)面方向上生长速率减慢,其他面的生长速率增强,CuBr(111)面优先取向大大削弱,最终导致晶体形貌发生很大变化。

3 结 论

本文中,我们以 CuBr₂ 水溶液为电解液,在室温下,用简单的电化学沉积过程制备出了 CuBr 薄膜。XRD 分析结果表明:电沉积的 CuBr 晶体具有(111)面优先取向。通过添加[Bmim][BF₄]离子液体来调控电沉积 CuBr 晶体的取向生长及形貌,得到了具有块状和花瓣状形貌的 CuBr 晶体。本文对离子液体调控 CuBr 晶体生长的可能机理进行了探讨。

参考文献:

- [1] Sedighi M, Calimsiz S, Lipton M A. *J. Org. Chem.*, **2006**, **71** (25):9517~9518
- [2] Li Z P, Li C J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(19):6968~6969
- [3] Rohnke M, Rosenkranz C, Janek E. *Solid State Ionics*, **2006**, **177**:447~456
- [4] Bendahan M, Lauque P, Seguin J L, et al. *Sensors and Actuators B-Chem.*, **2003**, **95**:170~176
- [5] Bendahan M, Jacolin C, Lauque P, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**(35):8327~8333
- [6] Dutta P K, Rao R R, Swartz S L, et al. *Sensors and Actuators B-Chem.*, **2002**, **84**:189~193
- [7] Petrash G G, Rybkin V V. *Laser Phys.*, **2005**, **15**(8):1142~1149
- [8] Fujii K, Uno K, Tawada F, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, **80** (11):1859~1861
- [9] Seguin J L, Lambert-Mauriat C, Aguir K, et al. *Thin Solid Films*, **2002**, **422**:87~91
- [10] Nakayama M, Soumura A, Hamasaki K, et al. *Phys. Rev. B*, **1997**, **55**(15):10099~10104
- [11] Shuh D K, Williams R S, Segawa Y, et al. *Phys. Rev. B*, **1991**, **44**:5827~5833
- [12] Suyal G, Mennig M, Schmidt H. *J. Mater. Chem.*, **2003**, **13** (7):1783~1788
- [13] Wan S M, Guo F, Zhang Y Q, et al. *Cryst. Growth & Des.*, **2004**, **4**(3):413~414
- [14] Yang M, Zhu J J, Li J J. *J. Cryst. Growth*, **2004**, **267**:283~287
- [15] Hodes G. *Electrochemistry of Nanomaterials*. New York: Wiley, **2001**. 67~101
- [16] Switzer J A, Kothari H M, Poizot P, et al. *Nature*, **2003**, **425**:490~493
- [17] Liu R, Oba F, Bohannan E W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, **83**:1944~1946
- [18] Switzer J A, Kothari H M, Bohannan E W. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**(16):4027~4031
- [19] Siegfried M J, Choi K S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44** (21):3218~3223
- [20] Yoshida T, Minoura H. *Adv. Mater.*, **2000**, **12** (16):1219~1222
- [21] Endres F, Bukowski M, Hempelmann R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, **42**(29):3428~3430
- [22] Kozlov V M, Bicelli L P. *Mater. Chem. Phys.*, **2002**, **77**:289~293
- [23] Sun H Y, Yu Y L, Li X H, et al. *J. Cryst. Growth*, **2007**, **307**(2):472~476
- [24] Liu R, Oba F, Bohannan E W, et al. *Chemistry of Materials*, **2003**, **15**(26):4882~4884
- [25] Switzer J A, Kothari H M, Bohannan E W. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**(16):4027~4031
- [26] Siegfried M J, Choi K S. *Advanced Materials*, **2004**, **16**(19):1743~1746