

# P型和N型Cu<sub>2</sub>O薄膜的电化学制备

阚芝兰,石大为,吴美玲,李旻奕,肖海波,杨昌平

(湖北大学物理学与电子科学学院,湖北武汉430062)

**摘 要:**以FTO玻片为基底,在不同pH值下采用恒电位电化学沉积法制备Cu<sub>2</sub>O样品.利用XRD、SEM、EDS对样品的相组成、晶体结构、微观形貌和化学成分进行了表征,并对Cu<sub>2</sub>O薄膜的光电性质和载流子类型进行了测量和分析.结果表明Cu<sub>2</sub>O薄膜的半导体性质与所用电解液的酸碱度有关,在酸性条件下,如pH = 4,5时制备的Cu<sub>2</sub>O薄膜为N型半导体,在中性和碱性条件下,如pH = 6,7,8,9,10,11时,制备的Cu<sub>2</sub>O薄膜为P型半导体.实验结果对制备N型Cu<sub>2</sub>O以及Cu<sub>2</sub>O的PN型同质结提供了一种有效方法.

**关键词:**Cu<sub>2</sub>O; 电化学沉积; 光电性质; pH值

中图分类号:O441.6

文献标识码:A

文章编号:1673-1670(2014)02-0032-06

## 0 引言

Cu<sub>2</sub>O是一种环境友好型半导体材料,其来源丰富,制备成本低廉,在光学<sup>[1-7]</sup>,电学及光催化<sup>[8]</sup>方面具有许多优异的性质.Cu<sub>2</sub>O的带隙约为1.9~2.2 eV<sup>[2-3,9]</sup>,能被可见光激发,具有较高的光电转换效率,因此它是一种理想的光伏材料<sup>[10]</sup>.由于同质结材料不存在界面张力,因此在应用方面其性能较异质结材料来说显得更为优越<sup>[11]</sup>.据相关文献报道,通常情况下制得的Cu<sub>2</sub>O薄膜多为P型,而N型的Cu<sub>2</sub>O薄膜较难制备<sup>[9]</sup>,在先前的研究中,研究人员多采用掺杂的方法得到N型Cu<sub>2</sub>O,以此制得同质结Cu<sub>2</sub>O太阳能材料<sup>[3,12]</sup>.

目前,Cu<sub>2</sub>O薄膜的制备方法有很多,如磁控溅射法,水热法,热氧化法,化学氧化法,沉淀法,等离子蒸发法,辐射法和电化学沉积法等<sup>[13-20]</sup>.其中水热法,化学沉积法和辐射法都能得到一定尺寸的Cu<sub>2</sub>O晶体,但对晶体粒径无法控制,且制备过程复杂,成本高;其他高温工艺会因氧扩散和晶格膨胀等引起立方晶格畸变,位错缺陷甚至是高温分解<sup>[21]</sup>.而低温技术的电化学沉积方法工艺简单,成本低,制得薄膜纯度高,并且适合大面积薄膜生长,尤其可通过电沉积参数的改变来控制薄膜的结构和

形貌,因此成为一种较为理想的制备Cu<sub>2</sub>O的方法.

笔者采用电化学沉积法,分别在不同pH值的电解液中电沉积制得P型和N型Cu<sub>2</sub>O薄膜,并探索了电解液的酸碱度与Cu<sub>2</sub>O薄膜导电类型之间的关系,发现在酸性条件下,可制备得到N型Cu<sub>2</sub>O薄膜,为Cu<sub>2</sub>O的PN型同质结的制备提供了一种有效方法.

## 1 实验方法

笔者采用三电极电沉积体系制备Cu<sub>2</sub>O薄膜样品.以FTO导电玻璃(普通玻璃上溅射有一层掺F的SnO<sub>2</sub>,电阻10 Ω/□,日本Asahi公司)做衬底,利用饱和甘汞电极(SCE)做参比电极,铂电极做对电极,工作电极为导电玻片.沉积前TCO玻片经洗涤剂,丙酮,乙醇,超纯水超声清洗后,吹干备用.采用常温下电阻率为18 MΩ·cm的超纯水配置电解液.酸性和中性条件下的电解液为0.1 mol/L CH<sub>3</sub>COONa和0.02 mol/L (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cu的混合溶液<sup>[3]</sup>,用1 mol/L的CH<sub>3</sub>COOH和2 mol/L NaOH调节混合溶液的pH值为4.0,5.0,6.0,7.0;碱性条件下的电解液为0.4 mol/L CuSO<sub>4</sub>和3 mol/L C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>混合溶液<sup>[10]</sup>,用2 mol/L NaOH调节碱性条件下的pH值为8.0,9.0,10.0,11.0.利用

收稿日期:2014-02-05

基金项目:国家自然科学基金(11074067,11174073);湖北省创新团队项目(T201301)

作者简介:阚芝兰(1987—),女,湖北省孝感人,湖北大学物理学与电子科学学院硕士研究生,主要研究方向:Cu<sub>2</sub>O薄膜材料.



CHI660D 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)的恒电位沉积技术制备  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜样品. 先将电解液置于磁力搅拌仪上的恒温水浴槽内,在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  恒定温度下进行搅拌. 酸/中性条件下,选择工作电位为  $-0.245\text{ V}$ (相对于参比电极),恒电位沉积  $60\text{ min}$  得到  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜样品;碱性条件下选择工作电位为  $-0.4\text{ V}$ (相对于参比电极),电位沉积  $60\text{ min}$  得到  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜样品. 将沉积的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜样品用超纯水彻底清洗,干燥保存.

采用 JSM6510LV 扫描电子显微镜(SEM)观察薄膜表面形貌和薄膜厚度,采用日本理学 D/MAX-III C 全自动 X 射线衍射仪(XRD)对薄膜的晶体结构进行分析,利用 CHI660D 电化学工作站,PARSTAT2273 电化学工作站和德国 71LX500P 紫外增强型氙灯对不同 pH 条件下制备的样品进行 P,N 型判断(采用三电极体系: $\text{Cu}_2\text{O}/\text{FTO}$  作为工作电极,甘汞电极作为参比电极,铂电极作为对电极, $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  溶液作为缓冲液)<sup>[22]</sup>.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 $\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜的表征

利用阴极还原原理可制备  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜. 图 1 为不同 pH 值条件下制备  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的 XRD 图样. 由图 1 可知,样品的衍射峰与标准立方晶系  $\text{Cu}_2\text{O}$  的衍射峰一一对应,说明由电沉积得到的薄膜主要是  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,基本不存在 Cu 和  $\text{CuO}$  杂质. (111) 晶面的衍射峰较强,表明电化学沉积制备的  $\text{Cu}_2\text{O}$  均具有一定择优取向,对于  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的生长而言,不同晶面上单位面积内氧原子数量的大小顺序为  $(100) < (110) < (111)$ <sup>[23]</sup>,因此,溶液中氢氧根,羧基,羟基中的氧原子浓度及其活性导致晶体朝(111)晶面择优生长.

图 2 为  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的典型电镜扫描图. 从图 2 (a)可以看出  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜颗粒尺寸约为  $0.4 \sim 0.6\text{ }\mu\text{m}$ ,这与文献报道的  $\text{Cu}_2\text{O}$  晶体粒径相符<sup>[24]</sup>. 图 2 (b)为以  $0.1\text{ mol/L CH}_3\text{COONa}$  和  $0.02\text{ mol/L (CH}_3\text{COO)}_2\text{Cu}$  的混合溶液为电解液,在  $55\text{ }^\circ\text{C}$  温度下,pH 值为  $5.0$ ,沉积电位为  $-0.245\text{ V}$ (相对于参比电极)时,电沉积  $60\text{ min}$  得到的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的断面形貌电镜扫描图, $\text{Cu}_2\text{O}$  样品膜厚约为  $1.158\text{ }\mu\text{m}$

$\mu\text{m}$ ,FTO 玻璃导电层厚度约为  $0.169\text{ }\mu\text{m}$ ,由此可见电化学沉积方法可得到颗粒均匀,致密,表面光滑且化学稳定性好的晶体薄膜,是制备高质量 P,N 型光电材料  $\text{Cu}_2\text{O}$  的有效方法.

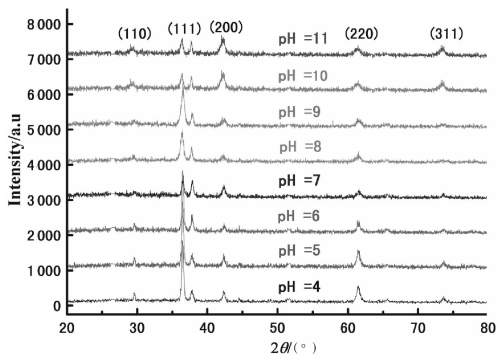
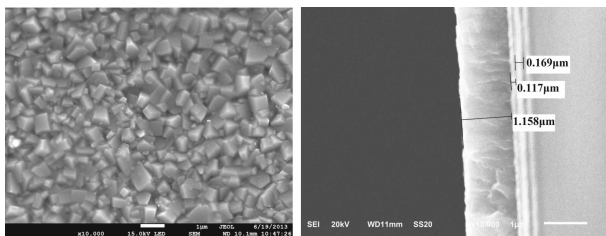


图 1 不同 pH 值电解液下制备的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的 XRD 室温谱图

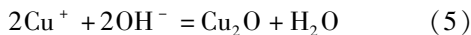
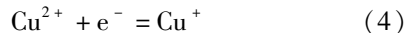
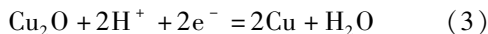
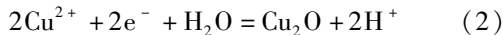


(a) 样品表面 (b) 样品断面

图 2  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的 SEM 图

### 2.2 薄膜的 P、N 型判断

利用电化学沉积法可以在导电玻璃表面生长一层  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜,其化学反应式如下<sup>[22]</sup>:



在三电极体系中,工作电极与对电极分别作为电解池的阴极和阳极. 在阳极, $\text{OH}^-$  失去电子生成  $\text{O}_2$ ,在阴极, $\text{Cu}^{2+}$  得到电子生成  $\text{Cu}_2\text{O}$ . 酸性电解液中,醋酸根作为缓冲基团使溶液保持酸性,将电沉积过程中发生的反应看作动态反应过程,由反应式(2)可知,随着反应的进行, $\text{H}^+$  浓度逐渐增大,溶液 pH 值减小,酸性越强,反应(2)越不容易进行,与此同时,反应(3)越容易进行,由此当  $\text{pH} < 4$  时,由于电解液酸性太强,不容易生成  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,这与我们在  $\text{pH} = 2,3$  时不能得到  $\text{Cu}_2\text{O}$  的实验事实相符. 随

着电解液的酸性减弱,反应(2)增强,因此在 pH = 4,5 时得到 Cu<sub>2</sub>O 立方相。反应(4)和(5)为碱性电解液中发生的反应,乳酸离子作为络合剂作用于 Cu<sup>2+</sup>,生成乳酸铜,防止生成 Cu(OH)<sub>2</sub> 沉淀,由反应式(5)可知,碱性越强越容易生成 Cu<sub>2</sub>O,在 pH

= 6,7,8,9,10,11 时,得到 Cu<sub>2</sub>O 立方相,并且碱性越强越容易生成 Cu<sub>2</sub>O,这与我们的实验事实相符。

图 3 为不同 pH 值下制备的 Cu<sub>2</sub>O 在脉冲式光照下的开路电压 - 时间变化曲线。

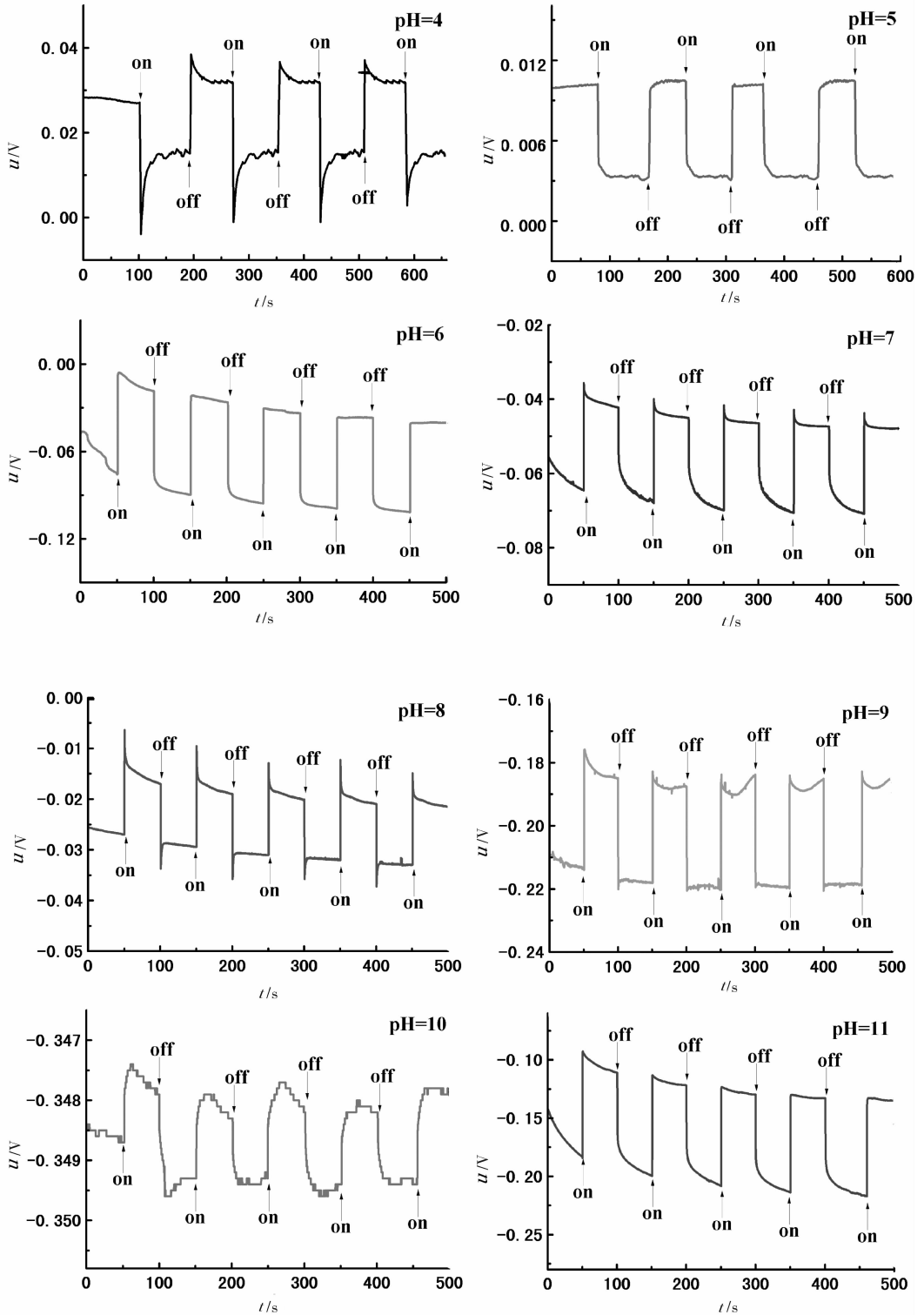


图 3 不同 pH 值下制备的 Cu<sub>2</sub>O 在脉冲式光照下的开路电压 - 时间曲线



本实验采用三电极体系: $\text{Cu}_2\text{O}/\text{FTO}$  作为工作电极,甘汞电极作为参比电极,铂电极作为对电极,  $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  溶液作为缓冲液. 利用 CHI660D 电化学工作站, PARSTAT2273 电化学工作站测量脉冲式光照下的开路电压 - 时间变化曲线. 图中“on”表示光照,“off”表示无光照. 由图 3 可以看出,在相同的光照条件下,对于  $\text{pH} = 4, 5$  的样品,开路电压发生负向跳变,表明  $\text{pH} = 4, 5$  时制备的  $\text{Cu}_2\text{O}$  表现出 N 型半导体的性质,而  $\text{pH} = 6, 7, 8, 9, 10, 11$  的样品,开路电压发生正向跳变,表明制

备的  $\text{Cu}_2\text{O}$  表现出 P 型半导体的性质,见图 3. 这与文献中报道的在酸性和碱性条件下可以分别制得 N 型和 P 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  相符<sup>[10,13]</sup>. 以上实验结果表明,电解液的酸碱性和 pH 值对于  $\text{Cu}_2\text{O}$  的制备有重要影响,通过对电解液 pH 值的调节有可能获得具有不同光电化学性质的  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

图 4 为不同 pH 值下制备的  $\text{Cu}_2\text{O}$  在脉冲式光照下的短路电流 - 时间变化曲线,测量方法与图 3 的相同.

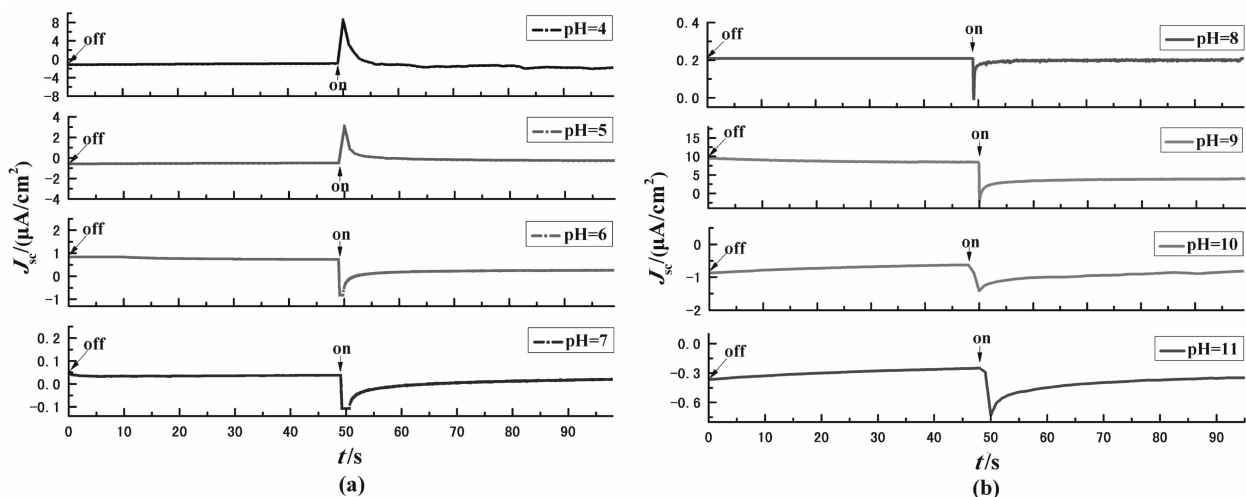


图 4 不同 pH 值下制备的  $\text{Cu}_2\text{O}$  在脉冲式光照下的短路电流 - 时间曲线

图中纵坐标表示短路电流与  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜面积的比值. 由图可知,无光照时电流几乎为零;光照时, $\text{Cu}_2\text{O}$  中电子 - 空穴对分离,形成光生载流子,光生电子受激发从价带跃迁至导带,由于薄膜与电解液之间存在接触电压,光生电子和空穴在电场作用下将产生漂移,由此回路中迅速产生光生电流<sup>[22]</sup>. 由于初始阶段载流子数量较大,在很短的一段时间内,短路电流会达到一个峰值,随着光照时间的延长,载流子数目逐渐减少,因此短路电流也逐渐减小. 由图 4 可知,在相同的光照条件下,对于  $\text{pH} = 4, 5$  样品,回路中出现阳极光电流,反之,对于  $\text{pH} = 6, 7, 8, 9, 10, 11$  的样品,回路中出现阴极光电流,据报道,阳极、阴极光电流分别对应 N, P 型半导体<sup>[25]</sup>,因此短路电流测得的结果与开路电压相符. 由此我们得出结论,利用电化学沉积方法可以在酸性和碱性条件下分别制得 N 型和 P 型的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜.

图 5 表示光照情况下  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{电解液}$  系统中光

生载流子的传输情况. 光照时, $\text{Cu}_2\text{O}$  中电子 - 空穴对分离,形成光生载流子,光生电子受激发从价带跃迁至导带. 图 5(a) 表示 P -  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{电解液}$  界面情况,由于  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜与电解液之间存在接触电压,因此光生电子流向电势能较低侧,即界面处靠近电解液一侧<sup>[22]</sup>,与此同时,空穴流向  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{FTO}$  界面处靠近 FTO 一侧,由此产生光生电压和阴极光电流. N -  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{电解液}$  界面的情况与此相反,见图 5(b).

在制备过程中,由于非平衡过程的存在,过渡族金属氧化物中往往会出现氧空位或间隙金属等本征缺陷. 对于  $\text{Cu}_2\text{O}$  半导体而言,其导电类型将与样品中存在何种本征缺陷,如氧空位,铜间隙等密切相关. 由于氧空位带正电,氧空位的存在将导致  $\text{Cu}_2\text{O}$  呈现 N 型半导体的性质,而铜间隙则致使  $\text{Cu}_2\text{O}$  呈现 P 型半导体的性质<sup>[26]</sup>. 在酸性条件下, $\text{Cu}^{2+}$  浓度远大于  $\text{OH}^-$  浓度,在工作电极附近, $\text{Cu}^{2+}$  大量聚集, $\text{OH}^-$  则相对较少,因此,在  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的生长过程中,Cu 原子与 O 原子浓度比大于 2,导致



生成的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜中的氧可能由于  $\text{Cu}^+$  的吸引作用而逸出  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 导致  $\text{Cu}_2\text{O}$  中出现氧空位, 因此酸性条件下制备的  $\text{Cu}_2\text{O}$  显示为 N 型半导体行为, 如图 5(a) 所示, 其光电流将显示出图 3 和图 4 中  $\text{pH} = 4, 5$  的极性特点. 反之, 在中/碱性条件下,

$\text{Cu}$  原子与  $\text{O}$  原子浓度比小于 2, 生成的  $\text{Cu}_2\text{O}$  铜间隙较多, 显示为 P 型半导体行为, 如图 5(b) 所示, 其光电流将显示出图 3 和图 4 中  $\text{pH} = 6, 7, 8, 9, 10, 11$  的极性特点.

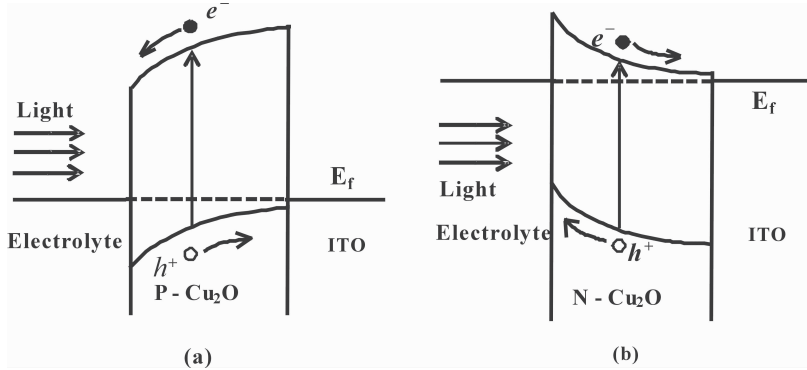


图 5 光照时 P 型和 N 型  $\text{Cu}_2\text{O}$ /电解液系统中光生载流子的传输情况

### 3 结论

采用恒电位阴极还原的电化学沉积法在不同  $\text{pH}$  值下制备 P -  $\text{Cu}_2\text{O}$  和 N -  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜, 并对样品进行光电性能测量, 结果显示  $\text{Cu}_2\text{O}$  的半导体类型与电解液的酸碱性有关. 在酸性电解液中, 即  $\text{pH} = 4, 5$  时, 制备的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜为 N 型半导体; 在中/碱性电解液中, 即  $\text{pH} = 6, 7, 8, 9, 10, 11$  时, 制备的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜为 P 型半导体. 虽然制备条件与本征缺陷之间的关系尚不清楚, 但是我们可以通过调节电解液的  $\text{pH}$  值制备出不同导电类型的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜, 这将为  $\text{Cu}_2\text{O}$  同质结光伏电池的制备及光电性能的研究提供有效方法.

### 参考文献:

- [1] Izaki M, Shingawa T, Mizuno K T, et al. Electrochemically constructed p -  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n} - \text{ZnO}$  heterojunction diode for photovoltaic device [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007, 40(11): 3326.
- [2] Siah S C, Lee Y S, Segal Y, et al. Low contact resistivity of metals on nitrogen - doped cuprous oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) thin - films [J]. Journal of Applied Physics, 2012, 112(8): 084508.
- [3] 濮春英, 李洪婧, 唐鑫, 等. N 掺杂  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的光学性质及第一性原理分析[J]. 物理学报, 2012, 61(4): 47104.
- [4] Rakhshani A E. Preparation, Characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide: a review [J]. Solid - State Electronics, 1986, 29(1): 7 - 17.
- [5] Ishizuka S, Akimoto K. Control of the growth orientation and electrical properties of polycrystalline  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films by group - IV elements doping [J]. Applied physics letters, 2004, 85(21): 4920 - 4922.
- [6] Hou Y, Li X Y, Zhao Q D, et al. Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  nanotube heterojunction arrays and investigation of its photoelectrochemical behavior [J]. Applied physics letters, 2009, 95(9): 093108 - 3.
- [7] Siah S C, Lee Y S, Segal Y, et al. Low contact resistivity of metals on nitrogen - doped cuprous oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) thin - films [J]. Journal of Applied Physics, 2012, 112: 084508.
- [8] Jayatissa A H, Guo K, Jayasuriya A C. Fabrication of cuprous and cupric oxide thin films by heat treatment [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(23): 9474 - 9479.
- [9] Ishizuka S, Kato S, Okamoto Y, et al. Control of hole carrier density of polycrystalline  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films by Si doping [J]. Applied physics letters, 2002, 80(6): 950 - 952.
- [10] McShane C M, Siripala W P, Choi K S. Effect of junction morphology on the performance of polycrystalline  $\text{Cu}_2\text{O}$  homojunction solar cells [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(18): 2666 - 2670.
- [11] Bian J M, Li X M, Zhang C Y, et al. Synthesis and characterization of two - layer - structured  $\text{ZnO}$  pn homojunctions by ultrasonic spray pyrolysis [J]. Applied physics letters,

- 2004,84(19):3783-3785.
- [12] Wu S, Yin Z, He Q, et al. Electrochemical deposition of Cl-doped n-type Cu<sub>2</sub>O on reduced graphene oxide electrodes[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(10): 3467-3470.
- [13] 燕子鹏,蔡舒,武卫兵. 电化学法制备p型Cu<sub>2</sub>O半导体薄膜及其性能表征[J]. 西安交通大学学报, 2011, 45(3): 121-124.
- [14] Dhanasekaran V, Mahalingam T, Chandramohan R. Morphology selection for cupric oxide thin films by electro-deposition[J]. Microscopy research and technique, 2011, 74(10): 980-983.
- [15] Golden T D, Shumsky M G, Zhou Y, et al. Electrochemical deposition of copper (I) oxide films[J]. Chemistry of Materials, 1996, 8(10): 2499-2504.
- [16] Leopold S, Herranen M, Carlsson J O, et al. In situ pH measurement of the self-oscillating Cu(II)-lactate system using an electropolymerised polyaniline film as a micro pH sensor[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003, 547(1): 45-52.
- [17] Morales J, Sanchez L, Martin F, et al. Nanostructured CuO thin film electrodes prepared by spraypyrolysis: a simple method for enhancing the electrochemical performance of CuO in lithium cells[J]. Electrochim Acta, 2004, 49: 4589-4597.
- [18] Wang L, Tao M. Fabrication and characterization of p-n homojunctions in cuprous oxide by electrochemical deposition[J]. Electrochem Solid-State Letters, 2007, 10: H248-H250.
- [19] Liu R, Bohannon E W, Switzer J A, et al. Epitaxial electrodeposition of Cu<sub>2</sub>O films onto InP(001)[J]. Applied physics letters, 2003, 83: 1944-1946.
- [20] Siegfried M J, Choi K S. Elucidating the effect of additive on the growth and stability of Cu<sub>2</sub>O surfaces via shape transformation of pre-grown crystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128: 10356-10357.
- [21] Yin M, Wu C K, Lou Y, et al. Copper oxide nanocrystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(26): 9506-9511.
- [22] Xiong L B, Huang S, Yang X, et al. P-type and N-type Cu<sub>2</sub>O semiconductor thin films: Controllable preparation by simple solvothermal method and photoelectrochemical properties[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(6): 2735-2739.
- [23] Wang L C, de Tacconi N R, Chenthamarakshan C R, et al. Electrodeposited copper oxide films: Effect of bath pH on grain orientation and orientation-dependent interfacial behavior[J]. Thin Solid Films, 2007, 515(5): 3090-3095.
- [24] 陈志钢,唐一文,贾志杰,等. 导电玻片上氧化亚铜膜的电沉积和表征[J]. 无机材料学报, 2005, 20(2): 367-372.
- [25] McShane C M, Choi K S. Photocurrent enhancement of n-type Cu<sub>2</sub>O electrodes achieved by controlling dendritic branching growth[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(7): 2561-2569.
- [26] Siripala W, Jayakody J R P. Observation of n-type photoconductivity in electrodeposited copper oxide film electrodes in a photoelectrochemical cell[J]. Solar energy materials, 1986, 14(1): 23-27.

## Preparation of P-type and N-type Cu<sub>2</sub>O Film by Electrochemical Deposition

KAN Zhilan, SHI Dawei, WU Meiling, LI Minyi, XIAO Haibo, YANG Changping

(School of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan, Hubei 430062, China)

**Abstract:** Cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O) films were prepared by electrochemical deposition on FTO substrates with the same constant potential under the different pH values. Phase constitutions, crystal structure, microstructure and chemical compositions of Cu<sub>2</sub>O films were characterized and analyzed by XRD, SEM and EDS techniques. The measurement of photoelectric properties was carried out to determine the semiconducting type for Cu<sub>2</sub>O. The result shows that the conducting type of Cu<sub>2</sub>O is strongly dependent on the acid and alkaline of the electrolyte. In acidic condition, at pH = 4, 5 for example, Cu<sub>2</sub>O is a N-type semiconductor. However, it can be a P-type if deposited in neutral or alkaline condition, such as at pH = 6, 7, 8, 9, 10, 11. Our work provides a possible method to prepare N-type Cu<sub>2</sub>O and the homojunction of Cu<sub>2</sub>O.

**Key words:** Cu<sub>2</sub>O; electrochemical deposition; photoelectric properties; pH values

