

УДК 539.194

Розуван Т.С.<sup>1</sup>, асп.,  
Шайкевич І.А.<sup>1</sup>, д.ф.-м.н, проф.,  
Розуван С.Г.<sup>1</sup>, к.ф.-м.н, н.с.

T.S.Rozouvan<sup>1</sup>, Ph.D. stud.,  
I.A. Shaykevich<sup>1</sup>, Dr.Sc., Prof.  
S.G. Rozouvan<sup>1</sup>, Ph.D., Sci. Res.

## Наноокислення міді

## Nanooxidation of copper

<sup>1</sup>Київський національний університет імені  
Тараса Шевченка 01601, м. Київ, вул.  
Володимирська 64/13, e-mail: sgr@univ.kiev.ua

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13,  
e-mail: sgr@univ.kiev.ua

*Нанокластери окислів міді вивчалися за допомогою скануючої тунельної мікроскопії. Була зареєстрована двофазна структура кластерів з просторовою роздільною здатністю 0,12 нм. Просторовий розподіл хвильових функцій, а також “замивання” країв забороненої зони наноокисдованих ділянок були знайдені при чисельних розрахунках за методом функціоналу густини. Електрична провідність нанокластерів була проаналізована з точки зору формалізму фізики твердого тіла аморфних тіл.*

*Ключові слова: окисли міді, скануюча тунельна мікроскопія, електронна густина.*

*Copper oxide nanoclusters were studied by scanning tunneling microscopy technique. Structure of the clusters was registered with spatial resolution 0,12 nm and was found having two phases which are distinctly different by electrical conductivity and morphology. The clusters contain mixture of CuO, Cu<sub>2</sub>O and copper atoms. Spatial wave functions distributions as well as spreading of bandgap edges in the nanooxidates spots were found by numerical calculations applying quantum functional density theory. Oxygen atoms embedded into copper crystal lattice resulted in open gaps in spatial distribution of electron density. Electrical conductivity of the nanoclusters were analyzed from the point of view of condensed matter physics of amorphous systems. The obtained results have to be taken into account for electrical contacts construction in carbon nanotubes nanodevices because the clusters dimensions are comparable with typical carbon nanostructures (fullerenes, nanotubes, vertical graphene clusters).*

*Key Words: copper oxides, scanning tunneling microscopy, electron density.*

Статтю представив: член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф.. Макара В.А.

Мідь це базовий метал для електричних контактів при розробці нанoeлементів завдяки її великої електричної провідності та відносної дешевизни. Одним із можливих технологічних рішень побудови такого контакту є нанесення нанооб'єктів на поліровану мідну підкладку. При таких конструктивних рішеннях можуть виникати проблеми деградації поверхні такої підкладки з часом, наприклад, внаслідок окислення, корозії тощо. Фізичні властивості окислів міді порівняно добре вивчені з двох причин. По-перше, окисли міді є напівпровідниками і, по-друге, структури з кластерами окислів міді можуть бути високотемпературними надпровідниками. Стійкі напівпровідникові оксиди міді CuO та Cu<sub>2</sub>O мають ширину забороненої зони відповідно 1,45 eV та 2 eV, що видно також з залежностей густин електронних станів [1]. Як правило, Cu<sub>2</sub>O має провідність p-типу, кубічну кристалічну ґратку з довжиною базисного вектора 0,4270 нм,

а CuO – моноклінну ґратку (mS8 [1]) з довжиною базисного вектора 0,46837 нм. При цьому CuO може характеризуватись як p-, так і n-типом електричної провідності [2]. В той же час, наноструктурні параметри оксидів міді мають свої специфічні особливості. Так спектроскопія нанокристалів CuO та Cu<sub>2</sub>O розмірами 10 ÷ 90 нм зареєструвала зсув краю фундаментального поглинання в низькоенергетичну область відповідно на 0,1-0,15 eV, та на 0,35 eV в високоенергетичну область в порівнянні зі спектрами монокристалів [2]. Структуровані нанокластери з електричним зарядом були зареєстровані в монокристалах CuO [3]. Наноструктуровані кластери оксидів міді – довгі одновимірні структури послідовності іонів Cu та O, або моноплосини Cu<sub>2</sub>O з додатковими площинами атомів O [4], які відповідають за високотемпературну надпровідність композитних матеріалів. Сама наноструктура оксида міді може

характеризуватись наявністю наночастинок  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  та  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  [5]. З точки зору будови кристалічної ґратки така морфологія є не стільки дефектами ґратки, а скоріш упорядкованими кластерами з різним рівнем окислення іонів міді. Базовою методикою для вивчення структури кристалічної ґратки окислів міді є скануюча тунельна мікроскопія (СТМ). Так виміри СТМ зареєстрували дефекти кристалічної ґратки – заміщення атомами кисню атомів міді в площинах  $\text{CuO}_2$  в надпровіднику [5]. При початкових стадіях окисдації  $\text{Cu}$  (111) проходить зміна структури поверхні міді, а тераси поверхні стають включеннями в наростаючі кластери  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111). Кристалічна структура цих кластерів при цьому співпадає з структурою кристалічної ґратки мідної підкладки [6]. СТМ дослідження окислів на поверхні  $\text{Cu}(100)$  вказують на зміщення атомів міді, що, можливо, є проявами впорядкованої підґратки атомів кисню [7]. При вимірах за допомогою СТМ можлива ідентифікація атомів міді і атомів кисню, як в невеликих оксидних кластерах, так і в нанооксидній кристалічній ґратці [7].

Приведені літературні дані вказують на те, що фізичні властивості окислів міді на нанорозмірному рівні можуть суттєво впливати на фізичні параметри наноконтактів. Задачею даної статті являється вивчення процесів нанооксидації полірованої мідної поверхні за допомогою скануючої тунельної мікроскопії високої роздільної здатності та квантовомеханічних методик.

Для експериментів ми використовували скануючий тунельний мікроскоп на базі нанолaboratorії ІНТЕГРА, що дозволяло нам реєструвати топологію поверхні з просторовою роздільною здатністю, яка досягала 0,12 нм. Гостру голку для СТМ ми виготовляли з дроту діаметром 0,5 мкм, зі сплаву  $\text{Pt}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}$ , виготовленого шляхом механічного відрізання його кінця. Полірування поверхні міді проводилось спочатку абразивами (оксид хрому), а на кінцевій стадії бавовняними тампонами для того, щоб не допустити забруднення поверхні хімічними елементами абразиву. Кородування поверхні зразків досягалось двома способами – або витриманням їх на повітрі один місяць, або підігріванням до  $300^\circ\text{C}$  протягом хвилини в муфельній пічці ПМ-8М з терморегулятором. При цьому якість полірування візуально не погіршувалась. Виміри поверхні зразків за допомогою СТМ показали ідентичність процесів окислення на їх поверхні для двох способів

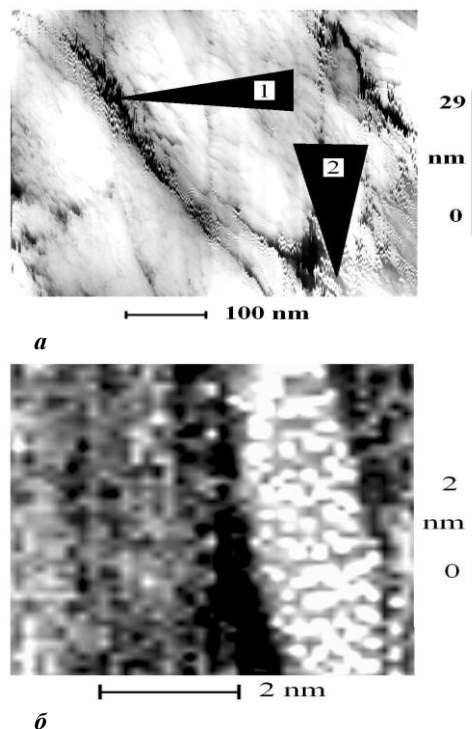


Рис. 1. Скануюча тунельна мікроскопія наночастинок окисленої міді. Просторова роздільна здатність 0,12 нм.

отримання. На рис. 1 приведені дані вимірювання окисованої поверхні міді за допомогою скануючої тунельної мікроскопії. З рис. 1 а видно, що нанооксидація відбувається вздовж прямих ліній, які на початковій стадії окисдації визначались положенням атомних площин кристалічної ґратки міді. Цей результат корелює з даними [6]. На це вказує також те, що ділянки окисованої міді утворюють примітивну ромбовидну структуру.

Збільшена частина рис. 1 а приведена на рис. 1 б, звідки видно, що наночастинок оксиду на поверхні міді складається з двох областей позначених стрілками 1 та 2. Область 1 – заповнена напівпровідниковими оксидами міді. Оскільки електрична провідність оксидів набагато нижча від електричної провідності міді, тому зареєстровані при вимірах електрони проходять через окисований кластер у тунельному режимі. Це проявляється у темному кольорі острівців окисдації на рис. 1 а. Область 2 рис. 1 а характеризується рихлою структурою в порівнянні з оточуючими областями мідної підкладки. Це корелює з даними роботи [8], де показано, що шар  $\text{Cu}_2\text{O}$  містить кластери міді оскільки є продуктом хімічного розкладу  $\text{CuO}$ . В той же час область має високу електричну провідність, оскільки її яскравість не

відрізняється суттєво від яскравості оточуючих областей міді. Зрозуміло, що зона 1 це початкова в часі фаза окислення міді, а зона 2 – наступна. Результати вимірювання зони 1 рис. 1 *a* з атомною роздільною здатністю приведені на рис. 1 *б*. По-перше на рисунку видна кристалічна ґратка міді (більш темна частина зображення). Нанокластер міді з атомами кисню характеризується частково впорядкованою структурою ґратки з досить великими просторовими щілинами (до 0,6 нм) між локалізованими максимумами електронної густини.

Для аналізу процесів початкової окисації міді нами були проведені розрахунки за методом функціоналу густини для плоскої надкомірки міді (2x2x1). Для розрахунків використовувався пакет програм ABINIT в операційній системі LINUX. При розрахунках частина атомів міді заміщувалась атомами кисню. Таким чином, з точки зору питомої концентрації ми розраховували надкомірки хімічно еквівалентні

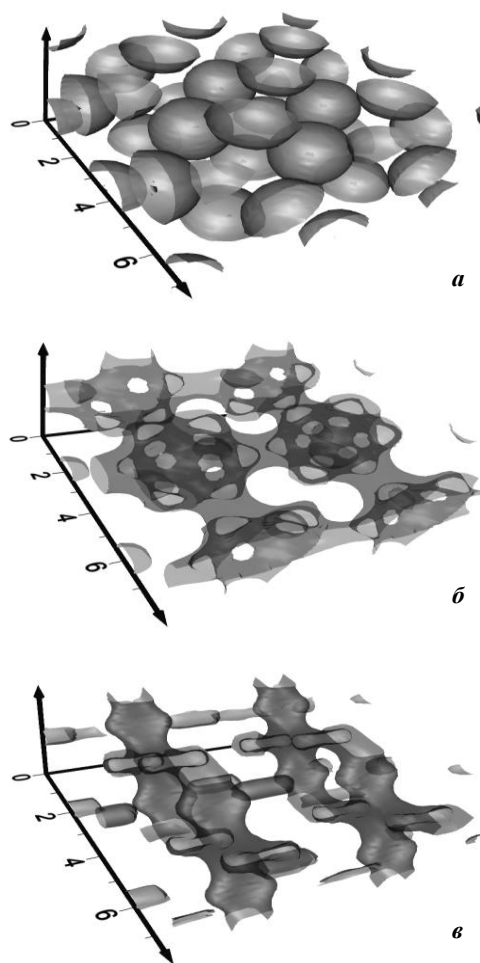


Рис. 2. Просторовий розподіл електронної густини на рівні Фермі в нанокмірках: *a* – Cu; *б* – Cu<sub>2</sub>O; *в* – CuO. Поділки на осях в ангстремах.

окислам Cu<sub>2</sub>O та CuO, хоча з точки зору будови кристалічної ґратки, це були нанокластери з заміщеними атомами міді на атоми кисню. Таким чином, моделювалась початкова фаза окислення при якій атоми кисню приєднувались, наприклад, в зоні терас (виходу атомних площин) на поверхню зразка. На рис. 2 приведені результати розрахунків просторового розподілу електронної густини в надкомірках міді та двох оксидних нанокластерів. З рисунків видно, що зі збільшенням концентрації атомів кисню, збільшується питома величина проміжків між максимумами хвильових функцій при збереженні періодичної структурованості просторового розподілу хвильових функцій. Дані розрахунків корелюють з результатами рис. 1 *б*.

Розподіл густини електронних станів надкомірок рис. 2 зображений на рис. 3. Розрахована густина електронних станів міді аналогічна приведеній в літературі [9]. Розподіли густин для надкомірок окислів характеризуються «замиванням» країв забороненої зони, утворенням локалізованих «хвостів», яке взагалі характерне для аморфних тіл [9]. Це зрозуміло, оскільки фактично при початковій фазі окислення – приєднання невеликої кількості атомів кисню до поверхні кристалу міді не приводить до зміни кристалічної ґратки. Величина «замивання» збільшується зі збільшенням концентрації атомів кисню. Кристалічна ґратка наноксидних кластерів є кубічною гранецентрованою ґраткою міді. З точки зору будови оксидів міді, це є порушенням впорядкованості, що і призводить до замивання країв щілини в розподілі густин електронних станів. Оскільки рівень Фермі проходить при цьому на деякій відстані від краю забороненої зони, в даних системах може

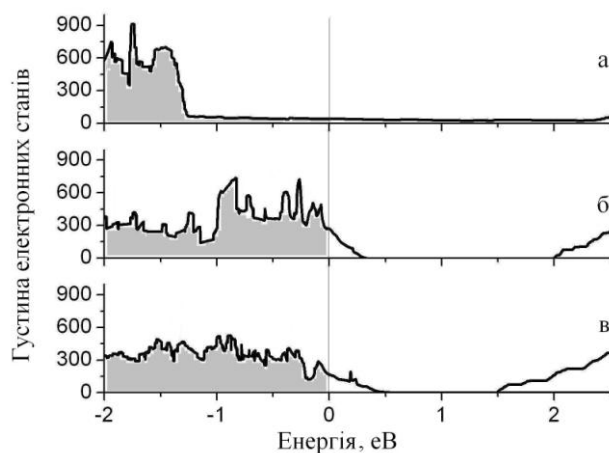


Рис. 3. Густина електронних станів нанокмірок Cu (*a*), Cu<sub>2</sub>O (*б*), та CuO (*в*). Рівень Фермі - 0 eV.

реалізуватись “стрибкова” провідність по локалізованім станам, що і відображається на результатах СТМ вимірів (рис. 1).

Таким чином, дослідження полірованих мідних зразків за допомогою СТМ свідчать, що з часом або під впливом високої температури на поверхні утворюються нанокластери окислів міді. Розташування нанокластерів, а також їхня неоднорідна структура вказує на двохфазну оксидацію поверхні міді, при якій перша фаза оксидації має порівняно велику електричну провідність і утворюється, наприклад, в місцях виходу атомних площин на поверхню («сходінка»). Оксиди міді утворюють наступну фазу оксидації зі зміною кристалічної ґратки на типову для  $\text{Cu}_2\text{O}$  та в  $\text{CuO}$  сполук. Розрахунки за методом функціоналу густини показали, що

заміщення атомами кисню атомів міді призводить до рихлого просторового розподілу хвильових функцій, а також до замивання країв щілини в розподілах густин електронних станів. Останнє може бути інтерпретоване з точки зору фізики твердого тіла аморфних тіл і може відповідати за суттєву електричну провідність таких утворень. З практичної точки зору, утворення нанокластерів сполук міді на поверхні мідного контакту може суттєво впливати на характеристики потенціального нанопристрою, оскільки розміри таких утворень співпадають з лінійними розмірами типових карбонових нанооб’єктів (нанотрубок, фулеренів тощо), що може привести до зміни властивостей інтерфейсного шару нанооб’єкт-підкладка.

### Список використаних джерел

1. Овчинников С. Г. Особенности структуры наночастиц / С. Г. Овчинников, Б. А. Гижевский, Ю. А. Котов // Физика твердого тела. – 2007. – №49. – С. 1061–1065.
2. Грушевская С. Н. Свойства полупроводниковых оксидов меди сформированных на сплавах Cu-Au / С. Н. Грушевская, Д. С. Елисеев, С. В. Ганжа // Конденсированные среды и межфазные границы. –2013. –Том 15. –№ 3. –С. 253–265.
3. Zheng X. G. Observation of Charge Stripes in Cupric Oxide / [X. G. Zheng, C.N. Xu, Y. Tomokiyo та ін.]. // Physical Review Letters. –2000. – Том.85. –№ 24. –С.5170–5173.
4. Manthiram A. C-axis oxygen in copper oxide superconductors / A. Manthiram, X. X. Tang, J. B. Goodenough. // Physical Review B 42. – 1990. –№1. –С.138-149.
5. Heinemann M. Band structure and phase stability of the copper oxides  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ , and  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  / M. Heinemann, B. Eifert, C. Heiliger // Physical Review B. –2013. –№87. – С. 115111–115116.
6. Perez L. C. Formation of copper oxide surface structures via pulse injection of air onto  $\text{Cu}(111)$  surfaces / L. C. Perez, C. Surgers, H. Lohneysen // Physical Review B. – 2012. – №85. – С. 035434–035441.
7. Baykara M. Z. Atom-specific forces and defect identification on surface-oxidized  $\text{Cu}(100)$  with combined 3D-AFM and STM measurements / M. Z. Baykara, U. D. Schwarz // Physical Review B. – 2013. –№87. – С. 155414–155419.
8. Губанов В.А. Оптические свойства поверхностного слоя на меди / В.А. Губанов, Л.Ю. Мельниченко, И.А. Шайкевич // Поверхность. –2001. –№11. – С. 82-85.
9. Mott N.F., Davis E.A. Electronic Properties of Non-Crystalline Materials – Oxford: Oxford University Press, 1979. – 590 с. – (Oxford University Press).

### References

1. OVCHINIKOV, C.G., GIZHEVSKY, B.A. & KOTOV, Yu.A. (2007) Electron structure of nanoparticles. *Physics of the Solid State*. 49. p.1061-1065.
2. GRUSHEVSKA, S. N., ELISEEV, D. S., GANZHA, S. V. (2013) Properties of semiconductor copper oxides formed on Cu-Au alloys. *Condensed media and interphase borders*. 15(3). p.253-265.
3. ZHENG, X. G., XU, C.N., TOMOKIYO, Y., TANAKA, E., YAMADA, H. & SOEJIMA, Y. (2000) Observation of Charge Stripes in Cupric Oxide. *Physical Review Letters*. 85(24). p.5170-5173.
4. MANTHIRAM, A., TANG, X. X., and GOODENOUGH, J. B. (1990) C-axis oxygen in copper oxide superconductors. *Physical Review B*. 42(1). p.138-149.
5. HEINEMANN, M., EIFERT, B. & HEILIGER, C. (2013) Band structure and phase stability of the copper oxides  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ , and  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ . *Physical Review B*. 87. p.115111–115116.
6. PEREZ, L. C., SURGERS, C. & LOHNEYSEN, H. (2012) Formation of copper oxide surface structures via pulse injection of air onto  $\text{Cu}(111)$  surfaces. *Physical Review B*. 85. p.035434–035441.
7. BAYKARA, M. Z. & SCHWARZ, U. D. (2013) Atom-specific forces and defect identification on surface-oxidized  $\text{Cu}(100)$  with combined 3D-AFM and STM measurements. *Physical Review B*. 87. p.155414–155419.
8. GUBANOV, V.A., MELNICHENKO, L.U. & SHAYKEVICH, I.A. (2001) Optical properties of a surface layer on copper. *Surface* 11. p.82-85.
9. MOTT, N.F. and DAVIS, E.A. (1979) *Electronic Properties of Non-Crystalline Materials*, 2nd Ed. -Oxford: Oxford University Press.

Надійшла до редколегії 12.03.15