

Estructura superficial del Cu_2O

Víctor M. Castaño

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México,
Apdo. postal 20-364, 01000 México, D.F.*

William Krakow

*IBM Thomas J. Watson Research Center, P.O. Box 218,
Yorktown Heights, N.Y., 10598 EUA*

(recibido el 13 de mayo de 1987; aceptado el 15 de junio de 1987)

Resumen. Usando un microscopio electrónico de alta resolución se ha estudiado la estructura superficial de capas muy delgadas (30 \AA) de cobre depositadas sobre películas monocristalinas de oro en diversas orientaciones cristalográficas. Los resultados indican: a) una relación epitaxial óxido-metal no reportada previamente, b) un desplazamiento lateral de la capa superior de la estructura (110) Cu_2O y c) evidencia de rugosidad atómica en la superficie de (211) Cu_2O .

Abstract. High resolution electron microscopy observations of thin (30 \AA) oxidized copper layers deposited onto single-crystal Au thin films are reported. The results indicate: a) an oxide/metal relationship no previously reported, b) a lateral displacement of the top Cu layer in the (110) Cu_2O stacking sequence and c) evidence of atomic layering in the (211) Cu_2O orientation.

PACS: 68.20.+t; 68.55.+b; 07.80.+x

1. Introducción y antecedentes

Dada su gran importancia, tanto desde el punto de vista de ciencia básica como por sus implicaciones prácticas, la oxidación de los metales ha sido un tema siempre presente entre los investigadores de las diversas disciplinas de las ciencias físicas y de la ingeniería. En efecto, la oxidación es, muy probablemente, el más importante e interesante de los llamados "procesos controlados por difusión" que

tantas aplicaciones tienen actualmente. Como se sabe, todos los metales (la gran excepción la constituye el oro) tienden a formar óxidos con diferentes configuraciones estequiométricas aún a temperaturas tan bajas como la ambiental. Termodinámicamente, tal tendencia no resulta nada sorprendente si se recuerda que la energía libre del óxido es menor que la suma de las energías libres correspondientes al metal y al oxígeno por separado, como puede comprobarse en la tabla I.

Material	G_f ($Kjmol^{-1}$)
O ₂	0
Cu	0
Cu ₂ O	-146.0
Cr	0
Cr ₂ O ₃	-1058.1
Fe	0
Fe ₂ O ₃	-742.2
Pb	0
PbO ₂	-217.4
Mg	0
MgO	-566.1
Ag	0
Ag ₂ O	-11.2

TABLA I. Energías libres de algunos metales y sus óxidos (según datos de referencia 1).

Afortunadamente, la oxidación a temperatura ambiente es un proceso relativamente lento [2] debido a que, una vez que la superficie de un metal comienza a oxidarse, los iones de oxígeno deben cruzar la capa de óxido para reaccionar con los iones metálicos y, de esa forma, aumentar el grosor del óxido. Obviamente, al engrosar la capa oxidada, aumenta la distancia en la que los iones deben difundirse y,

consecuentemente, la velocidad de oxidación decrece. De acuerdo con lo anterior, la superficie juega un papel clave en el proceso de oxidación y el estudio de las etapas tempranas de formación de óxidos se convierte en una condición necesaria para entender cómo se oxidan los metales.

En particular, en el presente trabajo se estudia con detalle la estructura superficial de capas muy delgadas (alrededor de 30 Å en promedio) de Cu_2O sobre un sustrato constituido por películas delgadas (~ 125 Å) de Au monocristalino en diferentes orientaciones cristalográficas. La técnica experimental que se ha empleado para caracterizar las muestras es la microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) y se han interpretado las micrografías con ayuda de un sistema de procesamiento digital de imágenes [3]. Este enfoque ha sido utilizado ya con éxito en el estudio de superficies de óxidos como Ag_2O^4 y Al_2O_3^5 . En el primer caso, por ejemplo, al estudiar la estructura superficial de óxido de plata residual sobre películas de oro se ha encontrado evidencia de una reconstrucción (2×1) de Ag_2O (110) sobre películas de Au (111) [4, 6]. En el estudio de partículas pequeñas de alúmina, por otro lado, ha sido posible detectar escalones monoatómicos y presencia de hidróxidos directamente de fotografías de TEM de alta resolución [5]. Los dos ejemplos anteriores avalan la gran utilidad que la microscopía electrónica de transmisión tiene en el estudio de la estructura detallada de las superficies de óxidos de diversos metales.

2. Preparación de muestras

Uno de los grandes problemas de hacer estudios de alta resolución usando un microscopio electrónico de transmisión está relacionado con el hecho de que la contribución de las capas superiores de una película delgada (es decir, la superficie) representa sólo una pequeña parte de la información proveniente de todo el sistema (superficie + volumen). Es por ello que, en microscopía electrónica de transmisión, el espesor de las películas a estudiar resulta de suma importancia para asegurar fotografías de resolución atómica nítidas.

En el presente estudio las muestras fueron preparadas como a continuación se describe: sobre un sustrato de NaCl para las orientaciones (100) y (110) y de mica para la (111) se depositaron, en un sistema de alto vacío (10^{-9} Torr), películas de 3000 Å de plata a 250°C y sobre éstas, películas de oro de un espesor promedio de 125 Å evaporando estas últimas a una temperatura de 120°C. Enseguida se extrajeron las muestras del sistema de evaporación y se eliminaron la sal (usando agua) y la mica y la plata (mediante una solución diluida de HNO_3). A continuación se montaron las películas de oro resultantes sobre rejillas de microscopía y se reintrodujeron en el sistema de evaporación donde se les depositó una capa muy delgada (40 Å) de Cu a temperatura ambiente (información más detallada puede encontrarse en la Ref. 8). La oxidación se llevó a cabo al dejar las muestras resultantes al aire libre por varias semanas.

3. Resultados y discusión

El análisis por microscopía electrónica de las muestras se efectuó en dos etapas. Primero, se analizaron películas de cobre inmediatamente después de efectuar la evaporación sobre oro, de tal forma que no se detectaron reflexiones debidas a óxido de cobre en los patrones de difracción de electrones correspondientes. Estos resultados, interesantes desde el punto de vista del comportamiento del sistema Cu/Au han sido reportados independientemente [7, 8]. La segunda parte del análisis consistió en introducir al microscopio electrónico muestras que habían permanecido al aire libre por varias semanas, con el objeto de lograr una buena oxidación del cobre en condiciones que podrían llamarse "naturales" (es decir, no forzando la formación de óxidos mediante flujos grandes de oxígeno y calentamiento). Las relaciones epitaxiales óxido/metal observadas, así como una comparación con trabajos previos, se resumen en la tabla II. La figura 1a) muestra el patrón de difracción de electrones de una de las muestras que corresponde a una orientación (111) Au con 30 Å de cobre oxidado sobre la película de oro (espesor: 125 Å). Al asignar índices a tal patrón se encuentran puntos de difracción correspondientes

a las orientaciones (111) Au, (111) Cu así como tres variantes de (110) Cu_2O . La existencia de las tres variantes de Cu_2O (rotadas 120° entre si) no es sorprendente en lo absoluto, ya que al grupo espacial al que pertenece la estructura de la cuprita ($\text{Pn}3\text{m}$) incluye tres planos de reflexión especular girados, precisamente, 120° . La asignación de índices (Fig. 2) se efectuó apoyándose en datos tabulados [9] de difracción con los cuales nuestros resultados coinciden perfectamente. Además, cabe señalar que la existencia de variantes en películas delgadas de óxidos ha sido reportada anteriormente. En particular, (110) Ag_2O sobre (111) Au⁴ muestra la misma estructura de difracción que el presente reporte, lo cual se debe seguramente a que tanto el Cu_2O como el Ag_2O tienen la misma estructura cristalográfica (genéricamente llamada cuprita).

Referencia	Relación óxido/sustrato
11,12	(111)/(111)
	(110)/(111)
10	(100)/(100)
10	(111)/(100)
10	(110)/(110)
	(311)/(110)
este trabajo y 8	(110)/(111)
este trabajo y 8	(211)/(110)

TABLA II. Relaciones óxido/metal en Cu_2O .

La figura 1b) muestra el patrón de difracción de una película de (110) Au. Los índices asignados (Fig. 3) muestran, además de (110) Au y (110) Cu, una orientación (211) Cu_2O no reportada anteriormente (véase la tabla II). Esto es debido, muy probablemente, a que los reportes anteriores se referían a oxidación volumétrica de cobre y no, como en nuestro caso, a la oxidación de unas cuantas capas atómicas donde los átomos tienen más libertad de reorganizar su estructura.

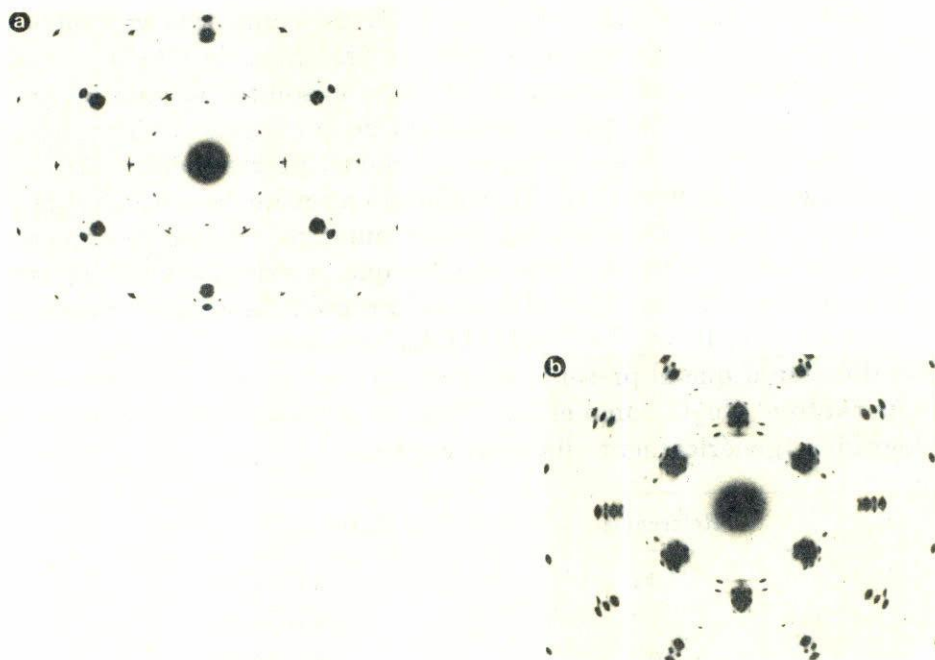


FIGURA 1. a) Patrón de difracción de electrones (área selecta) de una muestra 125 Å (111) Au/30 Å Cu. Además de la orientación (111) Cu se encuentran 3 variantes (110) Cu₂O. b) Patrón de difracción de una película 125 Å (110) Au/30 Å Cu que muestra puntos correspondientes a una orientación (211) Cu₂O.

Por otro lado, la figura 4 muestra una micrografía de ultra alta resolución de una muestra de 75 Å Au y 15 Å Cu en la orientación (110) Cu₂O (111) Au. Dicha imagen se obtuvo en un microscopio JEOL 200-CX de 200 KeV y con coeficiente de aberración esférica $C_s = 1.1$ mm, en donde pueden apreciarse diversos detalles:

- a) Contraste tipo “estructura amorfa”, que corresponde a regiones donde el espaciamiento de los planos del Au es tan pequeño que se encuentra fuera de los alcances de resolución del microscopio ya que la distancia interplanar (220) del oro es 1.44 Å.

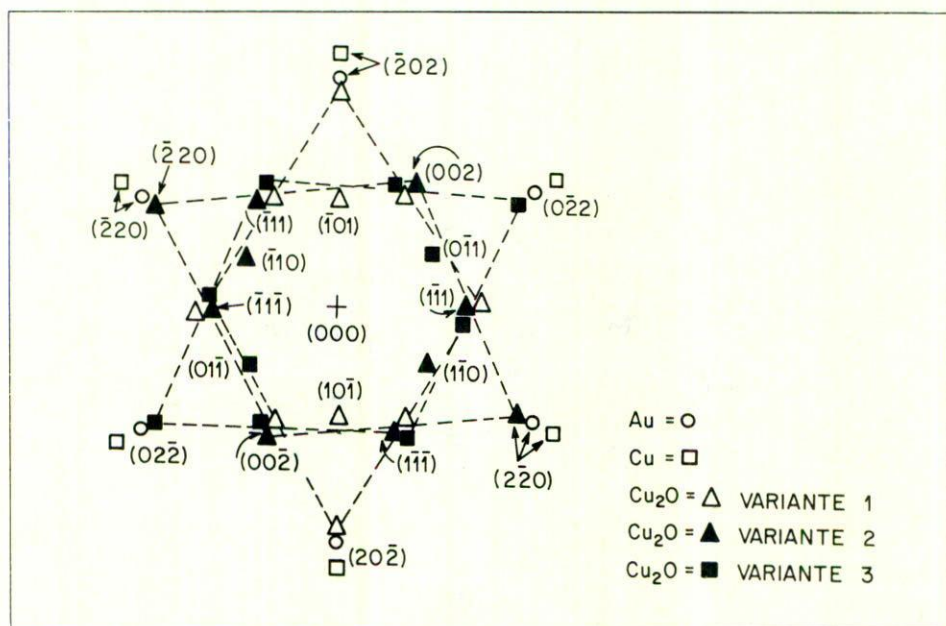


FIGURA 2. Asignación de índices al patrón de la figura 1a). Los símbolos representan Au, Cu y las tres vacantes de (110) Cu_2O (rotadas 120° y unidas con líneas quebradas).

- b) Pequeñas celdas con forma de diamante en el centro de la fotografía y que corresponden a la estructura volumétrica del Cu_2O [4, 8], lo cual es corroborado por los espaciamientos indicados en la micrografía.
- c) Regiones (marcadas con *R*) en las que aparecen pequeñas celdas rectangulares de dimensiones aproximadas $3.0 \text{ \AA} \times 2.1 \text{ \AA}$, que no corresponden a la estructura normalmente esperada de la celda de cuprita. Una posible explicación de la aparición de tales rectángulos se bosqueja en el diagrama de la figura 5, donde se puede observar que, si se desplaza la capa superior de átomos de Cu en la cuprita de la manera indicada por las flechas, aparecen pequeños rectángulos cuyas dimensiones coinciden con las observaciones en el microscopio. Tal desplazamiento no es

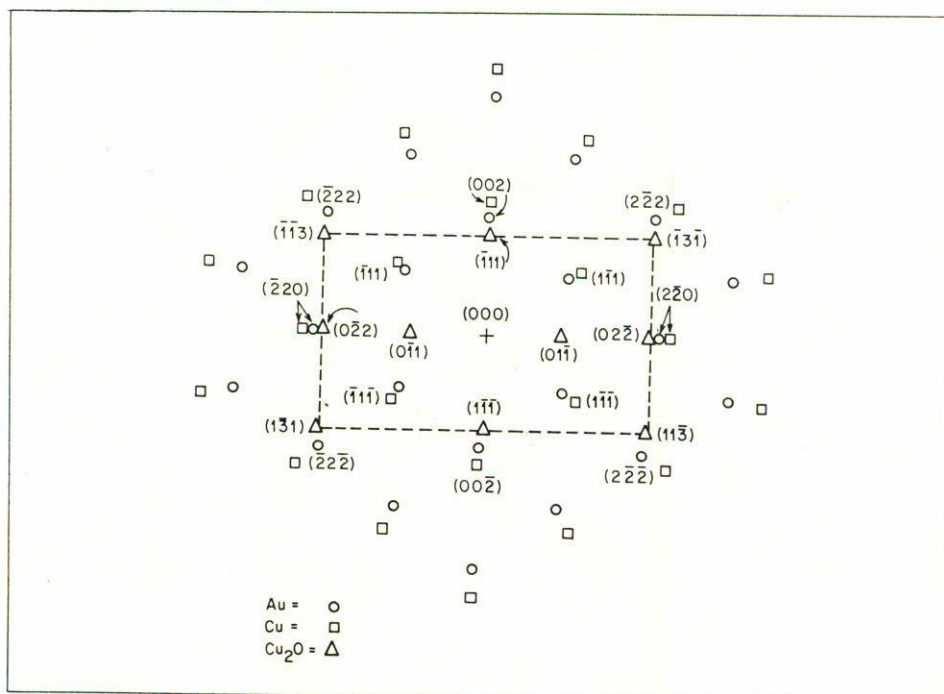


FIGURA 3. Asignación esquemática de índices al patrón de la figura 1b). Las líneas quebradas unen los puntos correspondientes a la orientación (211) Cu₂O.

improbable cuando, como en el presente caso, se tienen unas cuantas capas atómicas.

Vale la pena mencionar aquí que esta estructura superficial, que implica un desplazamiento de la capa superior de $1/2$ ($1\bar{1}0$) es diferente de lo observado en el caso de Ag₂O (con la misma estructura cristalográfica), donde se ha demostrado la existencia de una reconstrucción superficial (2×1) [4]. Tal diferencia puede atribuirse a la influencia de los átomos de oxígeno que actúan de forma distinta en el amarre de átomos de cobre y de plata.



FIGURA 4. Imagen de alta resolución de una muestra $75 \text{ \AA} \text{ Au}/15 \text{ \AA} \text{ Cu}$ correspondiente a la epitaxia $(110) \text{ Cu}_2\text{O}/(111) \text{ Cu}$. Nótese las áreas que contienen celdas en forma de diamante (centro) y las regiones marcadas con R que muestran una estructura rectangular no esperada de la cristalografía del volumen.

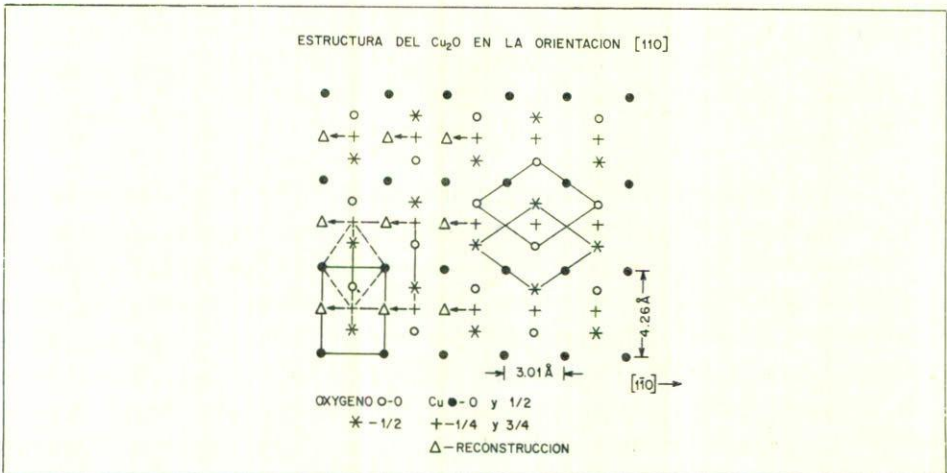


FIGURA 5. Estructura del Cu_2O en la orientación (110) . El diagrama muestra la celda en forma de diamante esperada de un empaquetamiento normal y, a la izquierda, el desplazamiento de los átomos superiores de Cu para obtener la estructura rectangular observada experimentalmente.

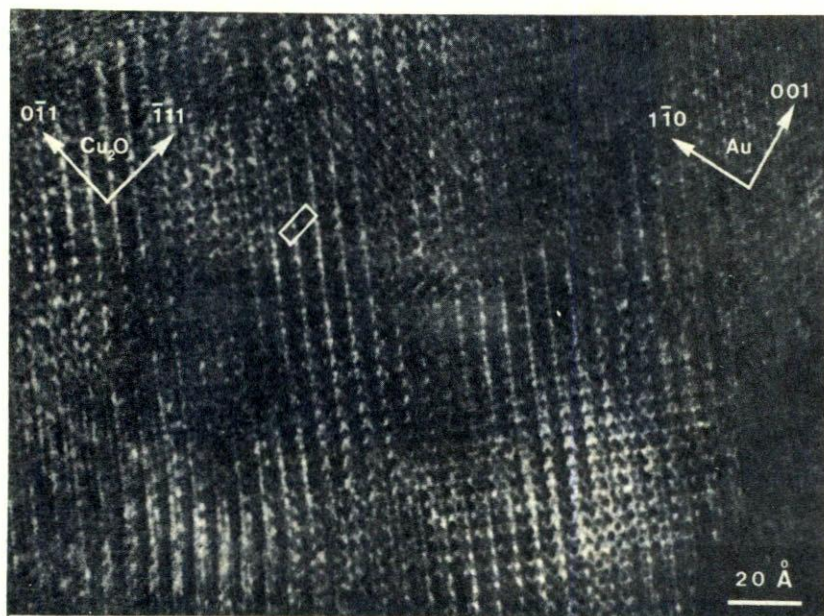


FIGURA 6. Imagen de alta resolución de una película de 30 Å Cu-125 Å Au con las orientaciones (211) $\text{Cu}_2\text{O}/(110)$ Cu. Nótese el cambio de contraste de una región a otra.

La orientación (211) Cu_2O , por otro lado, presenta también una interesante estructura en su superficie. La figura 6, por ejemplo, correspondiente a una película formada por 30 Å Cu-125 Å Au con una relación óxido/metal (211) $\text{Cu}_2\text{O}/(110)$ Cu, muestra una gran variedad de cambios de contraste aún dentro de regiones de unas cuantas decenas de angstrom. Para demostrar que tales cambios de contraste en la micrografía de alta resolución se deben a estructura superficial, considérese primero la figura 7 que muestra esquemáticamente la celda del Cu_2O en la orientación (211). Como se puede apreciar del esquema, en esa orientación se esperaría, de tener las 6 capas que completan la secuencia, un rectángulo de dimensiones 7.39×3.01 Å. Dependiendo de si faltan 1, 2 o más capas, dicho rectángulo tendrá átomos en las posiciones 1/3 o 2/3 a lo largo del lado más grande y

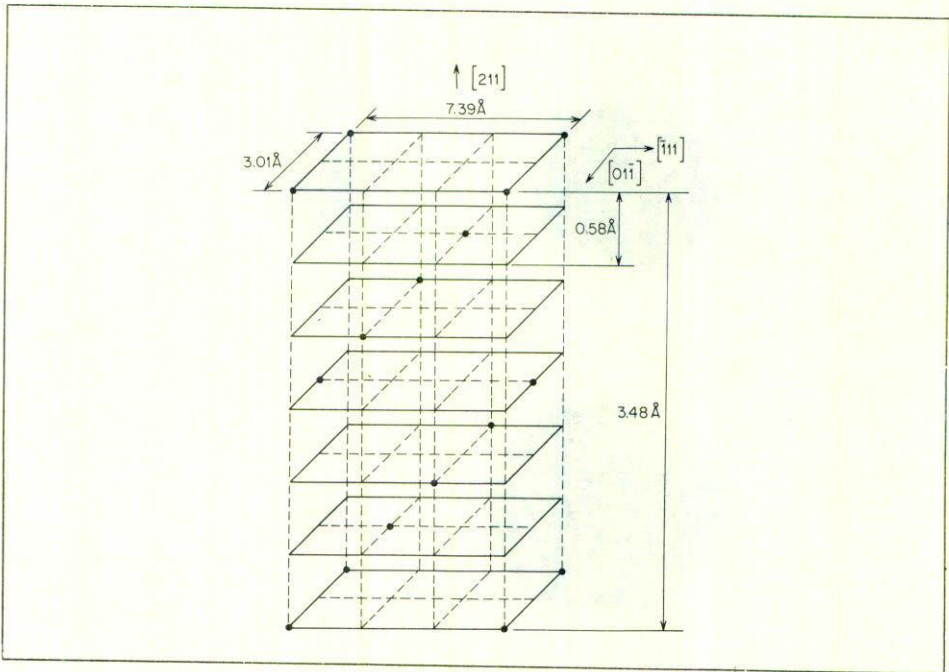


FIGURA 7. Estructura de la cuprita en la orientación (211). Obsérvense las posiciones de los átomos de Cu en cada una de las 6 capas de la celda unidad.

a 0 o 1/2 en el lado pequeño. La figura 8 muestra la amplificación de un par de regiones de la fotografía de la figura 6 y sus respectivos patrones ópticos de difracción obtenidos en sistema digital de procesamiento de imágenes. Para tratar de explicar la figura 8, se construyeron por computadora modelos de las diferentes posibilidades de empaquetamiento de la estructura en estudio. El resultado de tal simulación, junto con los patrones ópticos de difracción respectivos se puede observar en la figura 9; por ejemplo, la parte a) corresponde a 1 capa (es decir, 5 faltantes), la parte b) corresponde a 2 capas, etc.

Empero, ninguna de las simulaciones coincide completamente con la observación experimental de la figura 8b) que muestra, en

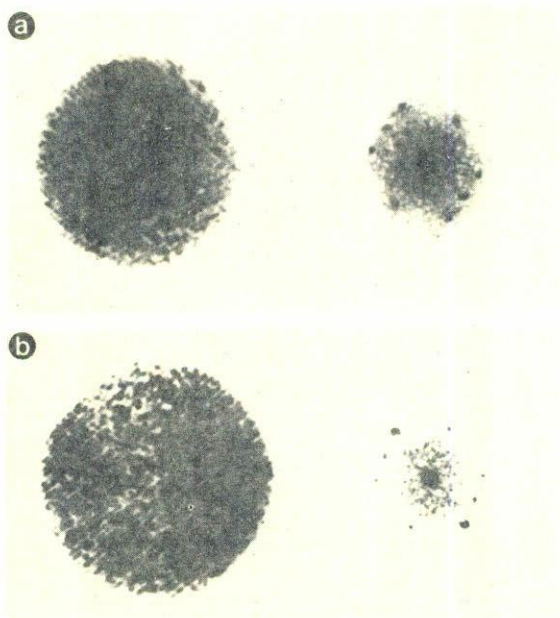


FIGURA 8. Amplificaciones de dos regiones de la micrografía de la figura 6 y sus patrones ópticos de difracción obtenidos por computadora. El arreglo atómico es obviamente distinto según se puede apreciar. Nótese las estructuras romboedrales y rectangular.

lugar de rectángulos, un paralelepípedo de dimensiones aproximadas $4 \times 6 \text{ \AA}$. El diagrama de la figura 10 muestra cuál podría ser el posible arreglo atómico. Tanto las dimensiones ($3.9 \text{ \AA} \times 5.78 \text{ \AA}$), como los ángulos del paralelepípedo de nuestro modelo coinciden bastante bien, dentro del error experimental, con lo observado en la micrografía. La existencia de tal arreglo (Fig. 10) puede explicarse fácilmente si se recurre al bien conocido facetamiento de la superficie que provoca cambios de la secuencia normal de empaquetamiento y que ha sido reportado con anterioridad en diversos estudios sobre superficies.

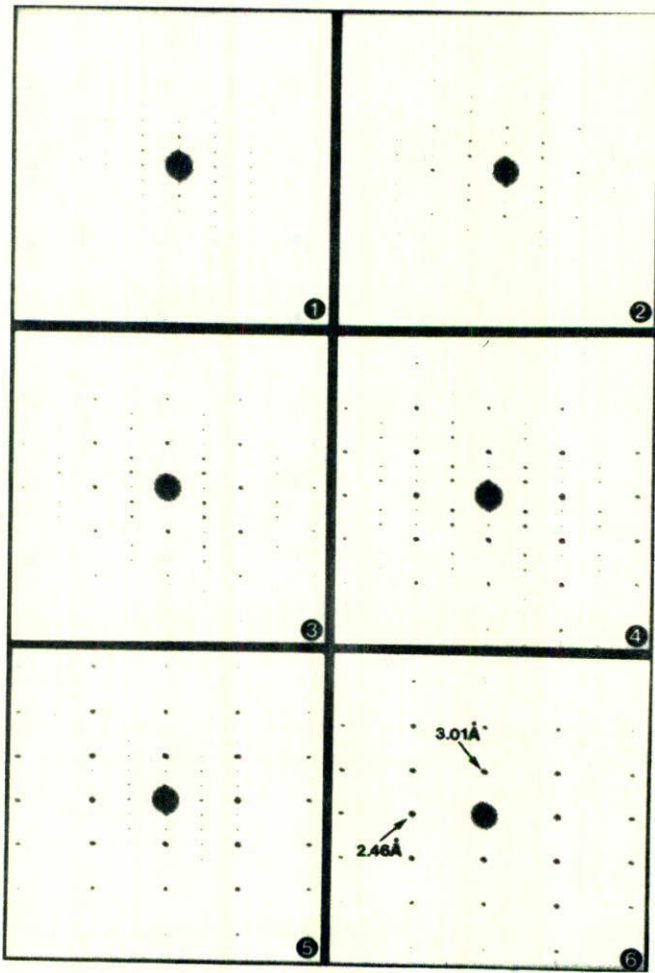


FIGURA 9. Patrones ópticos de difracción de diferentes secuencias de empaquetamiento de la estructura del Cu_2O en la orientación (211). La a) corresponde a 1 capa, la b) a 2 capas, etc. Los recuadros en cada caso presentan el arreglo atómico respectivo simulado por computadora.

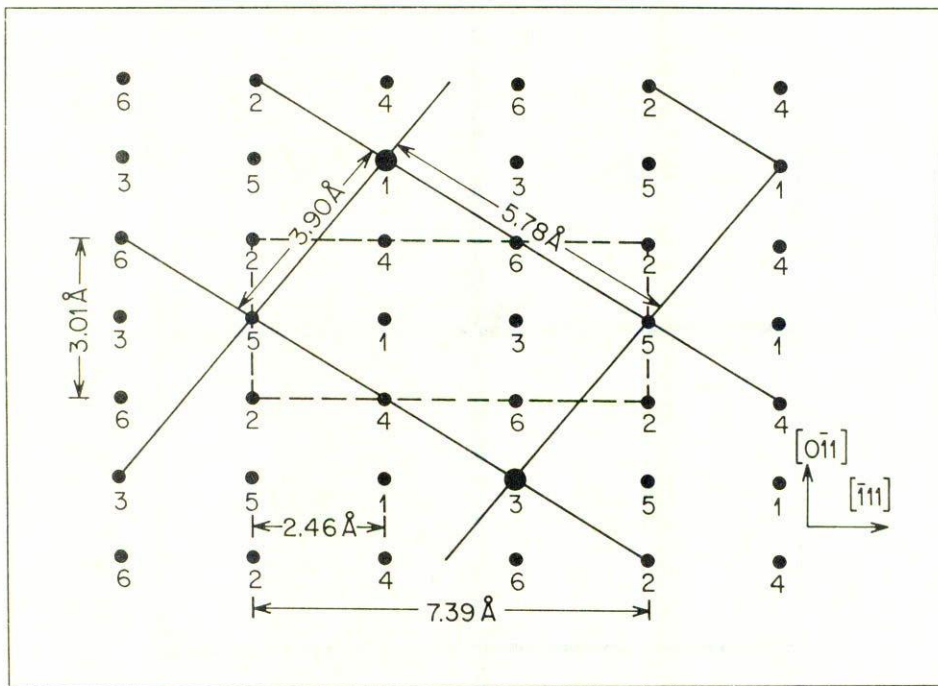


FIGURA 10. Posible explicación de la estructura romboedral de la figura 8. La falta de algunas capas (rugosidad) explicaría el contraste observado experimentalmente.

4. Conclusiones

De acuerdo con los resultados mostrados en el presente reporte es posible conjeturar lo siguiente:

- 1) La relación epitaxial $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ es diferente en películas muy delgadas y en estudios de oxidación del volumen. Este resultado es interesante a la luz de lo explicado en la sección de "Introducción y antecedentes" sobre la importancia de las etapas iniciales de la oxidación. Lo que sucede probablemente, aparte de la mayor libertad de los átomos de la superficie (hecho apoyado por las imágenes de alta resolución), es que la influencia del sustrato (el

metal no oxidado) es mayor en las primeras capas. De acuerdo con esto, al aumentar el grosor del óxido se iría perdiendo paulatinamente tal influencia hasta lograr la epitaxia reportada en la literatura para muestras volumétricas.

- 2) Existe un desplazamiento de la capa superior de átomos de Cu en las películas (110) Cu_2O . A diferencia de su sistema cristalográfico gemelo (Ag_2O) no existe en este caso una reconstrucción propiamente dicha, lo cual se debe seguramente a la naturaleza del amarre atómico del Cu y de la Ag con el oxígeno. Algunas simulaciones teóricas permitirían corroborar (o desechar) esta hipótesis.
- 3) Por medio de simulaciones por computadora y micrografías de alta resolución se ha demostrado la posibilidad de estudiar defectos en la secuencia de empaquetamiento de una estructura tan compleja como la (211) Cu_2O (que consta de 6 capas). Esto último muestra la capacidad de la microscopía de transmisión en el estudio de rugosidad superficial a nivel atómico.

Agradecimientos

El presente trabajo fue llevado a cabo durante la estancia posdoctoral de V.M.C. en el Centro T.J. Watson gracias al apoyo financiero de: IBM Thomas J. Watson Research Center, IBM World Trade, IBM de México, Instituto de Física (UNAM) y CONACyT.

Referencias

1. G.W.C. Kaye y T.H. Laby, *Tables of Physical and Chemical Constants and some Mathematical Functions*, Ed. Longman, Londres (1983).
2. C.R. Barret, W.D. Nix y A.S. Tetelman, *The Principles of Engineering Materials*, Ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, Nueva Jersey (1973).
3. W. Krakow, *Proc. 42nd Annual Meeting. EMSA*, San Francisco Press (1984) 656.
4. W. Krakow, *Surf. Sci.* **140** (1984) 137.
5. W. Krakow y V. Castaño, *Mat. Res. Symp. Proc.* en prensa.

6. W. Krakow, *Mat. Res. Symp. Proc.* **31** (1984) 189.
7. V. Castaño y W. Krakow, *Proc. 44th Annual Meeting EMSA*, San Francisco Press (1986) 396.
8. V. Castaño y W. Krakow, *Surf. Sci.* **191** (1987) 45.
9. *JCPDS Diffraction Tables*, (1982).
10. J.H. Ho y R.W. Vook, *J. Cryst. Growth* **44** (1978) 561 y artículos ahí citados.
11. J.H. Ho y R.W. Vook, *Phil. Mag.* **36** (1977) 1051.
12. M. Ishii y H. Hashimoto, *Japan. J. Appl. Phys.* **6** (1967) 173.