

# CRECIMIENTO DE PELÍCULAS ULTRA-DELGADAS DE AISLADORES SOBRE UNA SUPERFICIE METÁLICA: $AlF_3$ SOBRE $Cu(100)$

**J.C. Moreno-López,<sup>a</sup> G. Ruano,<sup>a</sup> R.A. Vidal,<sup>a</sup> M.C.G. Passeggi,<sup>a</sup> J. Ferrón<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> Laboratorio de Superficies e Interfaces, Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (CONICET-UNL), Güemes 3450, (S3000GLN) Santa Fe, Argentina.

<sup>b</sup> Departamento de Materiales, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, (S3000AOM) Santa Fe, Argentina.  
e-mail: jcmorenolopez@intec.unl.edu.ar

En este trabajo caracterizamos el crecimiento de películas de fluoruro de aluminio ( $AlF_3$ ) sobre  $Cu(100)$  mediante la técnica de microscopía túnel de barrido (STM). Las imágenes túnel muestran que a medida que van creciendo en tamaño las islas de fluoruro de aluminio, éstas experimentan una transición en su forma a bajos recubrimientos, de compacta a fractal (ramificada). Las islas de forma ramificada crecen lateralmente formando una película bidimensional hasta un recubrimiento de 0.80 monocapas. A mayores recubrimientos el crecimiento del tipo 2D cambia a 3D. Para obtener las imágenes túnel fue necesario utilizar altos voltajes ( $V \geq 2.50$  V) lo cual muestra el carácter aislador de las islas de fluoruro de aluminio.

Palabras claves: fluoruro de aluminio, cobre, crecimiento de películas ultra delgadas, STM

In this study we report the growth of aluminium fluoride ( $AlF_3$ ) films over a  $Cu(100)$  surface by means of scanning tunnelling microscopy (STM). The measurements reveal that aluminium fluoride islands undergo a shape transition at very low coverages, from compact to fractal-like, as they grow in size. These fractal-like islands cover the substrate with a single monolayer film up to depositions of 0.80 monolayers, while for larger coverages the growth results in the formation of three dimension islands. High voltages ( $V \geq 2.50$  V) are needed to obtain STM images, showing the insulator character of the  $AlF_3$  islands.

*Keywords:* aluminium fluoride, copper, ultra thin films growth, STM

## I. INTRODUCCIÓN

El crecimiento de películas ultra delgadas (menor a 10 monocapas (MC)) de aisladores sobre superficies metálicas, es un tema que ha atraído gran interés en los últimos años. Los trabajos realizados en este campo han sido motivados por los cada vez más exigentes requerimientos de calidad necesarios para desarrollar estructuras a escala nanométrica, dispositivos magnéticos y microelectrónicos, entre otros <sup>(1)</sup>. Recientemente, se ha observado un creciente interés en el uso de películas ultra-delgadas de aisladores depositadas sobre superficies metálicas para sostener nanoestructuras, y de esta forma poder desacoplar los estados electrónicos de las nanoestructuras de los del substrato que las sostienen <sup>(2)</sup>, por ejemplo, en el autoensamblaje de moléculas orgánicas sobre capas de aisladores <sup>(3)</sup> y en el estudio de la interacción entre spines en cadenas lineales de átomos de  $Mn$  sobre islas de  $CuN$  <sup>(4)</sup>.

Los estudios de crecimiento suelen consistir en la deposición controlada de una cantidad de átomos, ó moléculas, sobre un substrato cristalino bien caracterizado. La deposición de átomos sobre un substrato es un proceso de no-equilibrio, y para restaurar el equilibrio el sistema forma agregados con los átomos depositados. Una vez que los ad-átomos arriban a la superficie, difunden, y pueden unirse a una isla ya existente ó encontrarse con uno o más ad-átomos para formar una nueva isla estable, la cual crecerá a partir de la adición de nuevos átomos. La nucleación de nuevas islas y el crecimiento de islas existentes son

procesos que compiten entre sí. Conforme aumenta el recubrimiento, la densidad de islas aumenta hasta que se alcanza una densidad crítica de nucleación. En este estado, los nuevos átomos que sean depositados sobre la superficie se unirán a las islas ya existentes, resultando casi nulos la posibilidad de que se encuentren con uno o más átomos para formar una nueva isla estable <sup>(1)</sup>.

En los últimos tiempos, se han realizado importantes esfuerzos con el fin de mejorar el conocimiento sobre el crecimiento de aisladores sobre superficies metálicas. Recientemente, Sun y colaboradores <sup>(2)</sup>, han estudiado el crecimiento de islas multicapas de  $NaCl$  sobre  $Au(111)$ - $(22 \times \sqrt{3})$ , mostrando que al cambiar las condiciones túnel de medición es posible adquirir imágenes de resolución atómica sobre las islas de  $NaCl$  y sobre la reconstrucción de oro debajo de la primera capa de  $NaCl$ . Calleja y colaboradores <sup>(5)</sup>, mostraron el crecimiento epitaxial de  $CaF_2$  sobre  $Cu(111)$  en función de la temperatura de deposición y del recubrimiento, reportando el crecimiento epitaxial de islas dendríticas a temperatura ambiente, e islas triangulares con dos orientaciones cuando se deposita el  $CaF_2$  a 700 K. Por su parte, Farias y colaboradores <sup>(6)</sup>, observaron que tanto el lado superior como el inferior de los escalones del substrato actúan como centros de nucleación en el crecimiento de  $LiF$  sobre  $Ag(111)$ , sugiriendo que mecanismos similares podrían estar presente en el crecimiento de otros aisladores sobre superficies metálicas a bajas temperaturas. Fölsch y colaboradores <sup>(7)</sup>, observaron el crecimiento selectivo de  $NaCl$  sobre  $Cu(211)$ , creando rayas alternativas de  $Cu$  y  $NaCl$ . Finalmente, Bertrams and Neddermeyer <sup>(8)</sup>, estudiaron

el crecimiento de capas de  $NiO(100)$  sobre  $Ag(100)$ , en función del recubrimiento y la temperatura de recocido.

En particular las películas de fluoruro de aluminio ( $AlF_3$ ) son de gran interés debido a sus potenciales aplicaciones en nano-litografía mediante haces de electrones<sup>(9-14)</sup>, ya que bajo irradiación de electrones estas películas muestran radiólisis, es decir, la desorción del fluoruro con la subsecuente formación de una capa de aluminio metálico<sup>(14-17)</sup>. En lo relativo a este material, Sánchez y colaboradores<sup>(18)</sup> reportaron el crecimiento capa a capa de películas de  $AlF_3$  sobre una superficie de  $Al(111)$ , a través de sus estudios con espectroscopia Auger (AES) y espectroscopia de pérdida de energía de electrones reflejados (EELS). Vergara y colaboradores<sup>(13)</sup>, caracterizaron el proceso de crecimiento de películas de  $AlF_3$  sobre  $GaAs(110)$  para recubrimientos que van desde submonocapas hasta varias capas de espesor por medio de AES, entre otras técnicas. En este trabajo se estudia por medio de microscopia túnel de barrido (STM), el crecimiento de  $AlF_3$  sobre  $Cu(100)$  en función del recubrimiento.

## II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

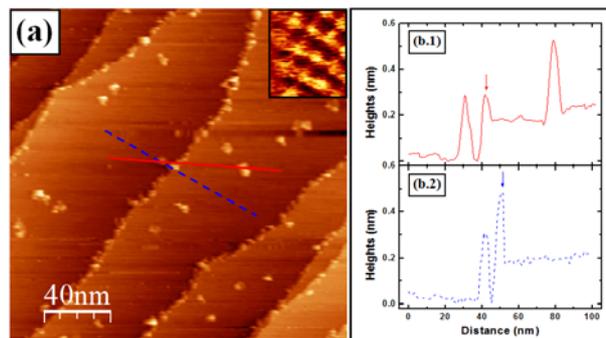
Todas las medidas de STM fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente en condiciones de ultra alto vacío (UHV), con una presión base en el rango de  $10^{-10}$  mbar. El monocristal de  $Cu(100)$  se limpió mediante ciclos alternados de bombardeo con iones de  $Ar^+$  seguido de recocidos a 900 K en UHV. Las películas de fluoruro de aluminio fueron depositadas “*in situ*” sobre la superficie del  $Cu(100)$  a temperatura ambiente (300 K), por medio de una celda Knudsen cargada con  $AlF_3$  (CERAC INC., Milwaukee, Wisconsin, USA, 99.5%) la cual fue calentada a 820 K al momento de la evaporación. La celda fue cuidadosamente “*desgasada*” para evitar depositar películas de  $AlF_3$  contaminadas. La velocidad de deposición se varió entre  $1.7 \times 10^{-2}$  y  $8.3 \times 10^{-4}$  ML/s. Los recubrimientos reportados fueron calculados directamente de las imágenes túnel obtenidas para el caso de crecimiento 2D (menor a 0.80 MC), y usando el tiempo de evaporación y asumiendo el mismo coeficiente de pegado (“*sticking coefficient*”) para recubrimientos 3D (mayores a 0.80 MC).

Las imágenes STM fueron adquiridas con puntas de  $W$  preparadas electroquímicamente. Las puntas fueron limpiadas rutinariamente mediante ciclos alternados de bombardeo iónico de  $Ar^+$  y calentamiento por bombardeo electrónico en UHV. Todas las imágenes STM mostradas en este trabajo fueron adquiridas en el modo de corriente constante usando voltajes relativamente altos, mayores o igual a +2.50 V. La adquisición y procesamiento de las imágenes se realizaron usando el software de acceso libre WS×M<sup>(19)</sup>.

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1(a) se muestra la superficie de  $Cu(100)$  luego de la deposición de 0.05 MC de  $AlF_3$ . En esta etapa, los escalones del sustrato están ampliamente decorados por islas de  $AlF_3$ , observándose unas pocas islas nucleadas en las terrazas, lo cual indica una alta

movilidad de las moléculas de  $AlF_3$  que les permite llegar hasta los escalones del sustrato. El inserto de la Fig. 1, muestra una imagen STM con resolución atómica de la superficie del  $Cu(100)$  adquirida en una zona entre las islas de  $AlF_3$ . La imagen muestra una red cuadrada cuya distancia entre primeros vecinos es 0.26 nm, característica de una superficie de  $Cu(100)$ .



**Figura 1:** (a) Imagen STM (200 nm × 200 nm) adquirida después de la deposición de 0.05 MC de  $AlF_3$  sobre  $Cu(100)$  a 300 K. La imagen fue adquirida con un voltaje  $V_S = +2.50$  V y una corriente túnel  $I_t = 0.1$  nA. El inserto muestra una imagen STM de alta resolución (0.8 nm × 0.9 nm) adquirida entre las islas de  $AlF_3$  con las siguientes condiciones:  $V_S = +0.02$  V y  $I_t = 1.0$  nA. (b) Perfiles de altura adquiridos a lo largo de las líneas marcadas en (a), los cuales muestran islas nucleadas en la parte de abajo y arriba del escalón, (b.1) y (b.2), respectivamente.

La altura aparente de las islas de  $AlF_3$  es de 0.25-0.30 nm, tal cual se muestra en los perfiles de la Fig. 1(b). La diferencia entre las alturas de las islas de  $AlF_3$  y los escalones del cobre, permite identificar los sitios de nucleación en los escalones. En la Fig. 1(b) se observan islas nucleadas abajo (b.1) y arriba (b.2) del escalón. Luego de realizar un estudio estadístico sobre varias islas se concluye que la nucleación de  $AlF_3$  sobre los escalones de  $Cu(100)$  ocurre con la misma probabilidad arriba o abajo del escalón. Farías y colaboradores<sup>(6)</sup>, han reportado un mecanismo similar estudiando el crecimiento de  $LiF$  sobre  $Ag(111)$ , explicando sus resultados en base a una redistribución de cargas de las moléculas en los escalones, lo cual favorece la adsorción a ambos lados del escalón. Estos resultados muestran una clara diferencia con el crecimiento de metales sobre metales, donde la nucleación está preferencialmente localizada en el lado de abajo del escalón<sup>(22-25)</sup>.

Las islas de  $AlF_3$  depositadas en la superficie de  $Cu(100)$  solamente pueden ser adquiridas usando voltajes positivos relativamente altos, es decir inyectando electrones en la banda de conducción del  $AlF_3$ , lo cual indica el carácter aislador de las películas. No se pudieron adquirir imágenes a voltajes negativos. Para voltajes menores a +2.50 V, la punta del STM era chocada frecuentemente con las islas de  $AlF_3$ , dejando las zonas debajo de las mismas al descubierto, mostrando una superficie típica de  $Cu(100)$  limpio. Esto sugiere que las moléculas de  $AlF_3$  están adsorbidas sobre la superficie sin reaccionar químicamente con los átomos de cobre.

En la Fig. 2 se muestra una serie de imágenes de STM que revelan la evolución de las islas de  $AlF_3$  al aumentar el recubrimiento. Las islas de la Fig. 2 muestran una forma dendrítica, diferente a las observadas en la Fig. 1(a). Esto evidencia una transición en la forma de las islas, de compacta (Fig. 1(a)) a fractal (Fig. 2). En la Fig. 2(a) se muestra una imagen STM de la superficie después de la deposición de 0.25 MC de  $AlF_3$ . En esta etapa la densidad de islas en las terrazas es de  $1.4 \times 10^{11}$  islas por  $cm^2$ , la distancia promedio entre primeros vecinos es de 16.7 nm y la altura de las islas está entre 0.25-0.30 nm, es decir una altura de 1MC.

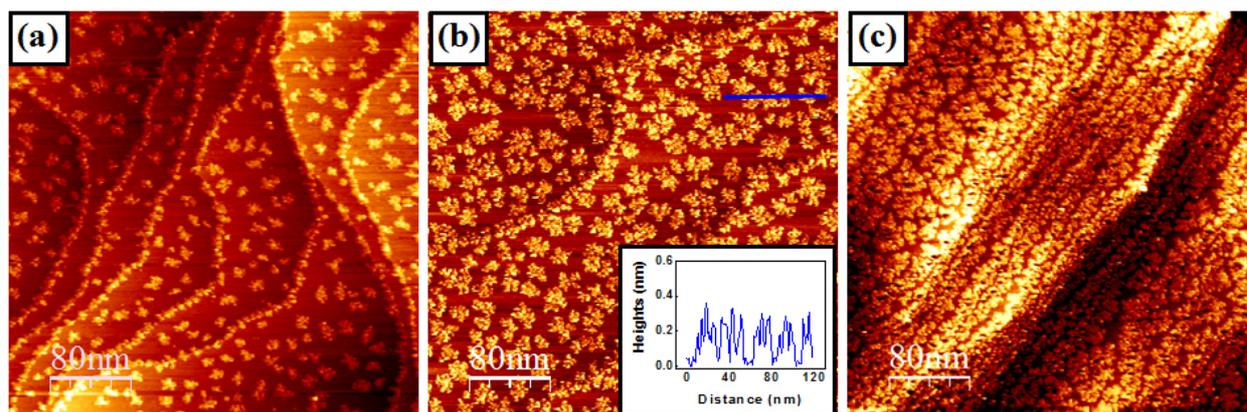
En la Fig. 2(b) se muestra una imagen STM luego de la deposición de 0.50 MC de  $AlF_3$ . En esta etapa la altura de las islas todavía se encuentra entre 0.25-0.30 nm, como se puede observar en el perfil mostrado en el inserto. La densidad de islas nucleadas en la terrazas y la distancia promedio entre primeros vecinos permanecen constante respecto a la imagen de la Fig. 2(a),  $1.5 \times 10^{11}$  islas por  $cm^2$  y 16.9 nm, respectivamente. La densidad de islas constante, aún con el aumento de la cantidad de  $AlF_3$  depositado, indica que ya para 0.25 MC se ha alcanzado la densidad crítica de nucleación.

Una ad-molécula depositada sobre una superficie realiza saltos aleatorios pudiendo: (1) encontrar una isla existente e incorporarse a ella, o (2) encontrarse con una o más ad-moléculas y nuclear una nueva isla. Cuando se alcanza la densidad crítica de nucleación, en nuestro caso 0.25 MC, las nuevas moléculas depositadas sobre la superficie se unirán a islas existentes, sin que ocurra la nucleación de nuevas islas. Por esta razón, en terrazas angostas (ancho menor a la distancia entre islas vecinas a 0.25 MC,  $\sim 17$  nm), la probabilidad de que una isla nucleee en la terraza es prácticamente cero, y se espera que ocurra un régimen tipo “step-flow”, como se observa en las terrazas más angostas de la Fig. 2(a).

A partir de observar los escalones de la Fig. 2(b), podemos inferir el crecimiento de islas a ambos lados de los mismos. Las islas de los escalones muestran un menor crecimiento respecto a las islas de las terrazas, lo cual puede explicarse a partir del número de islas entre las que tienen que ser repartidas las nuevas ad-moléculas que se depositen sobre la superficie del cristal. Como en los escalones la densidad de islas es mayor que en las terrazas, las islas localizadas en los escalones crecerán más lento que las islas ubicadas en las terrazas, siendo por ello más pequeñas en tamaño, como se observar en la Fig. 2(b).

Con una mayor deposición, el recubrimiento aumenta y las islas crecen lateralmente cubriendo el sustrato con una película 2D de una sola altura atómica, (0.25–0.30 nm), incluso hasta recubrimientos de 0.80 MC. Así, para recubrimientos menores a 0.80 MC, las moléculas depositadas encima de una isla son capaces de alcanzar el borde de la misma y bajar antes de que empiece el crecimiento de una nueva capa encima de esta. Una molécula que se deposite encima de una isla, usualmente encuentra una barrera de energía adicional si quiere bajar de la misma, dicha barrera existe debido a que la molécula reduce su número de coordinación mientras cruza el borde de la isla<sup>(1)</sup>, y es conocida como barrera Ehrlich-Schwoebel<sup>(26,27)</sup>.

Por ello, en nuestro caso, un crecimiento de islas 2D hasta 0.80 MC indica que las moléculas de  $AlF_3$  depositadas encima de una isla tienen la suficiente movilidad para alcanzar el borde de la misma antes de que se encuentre con otras moléculas para formar una nueva capa encima de la misma, además de evidenciar una barrera Ehrlich-Schwoebel relativamente pequeña, de forma tal que las moléculas puedan bajar de las islas con relativa facilidad.



**Figura 2:** Imágenes STM ( $400 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$ ) de  $AlF_3$  depositado sobre  $Cu(100)$  a 300 K, (a) 0.25 MC, (b) 0.50 MC, y (c) 1.10 MC. Las imágenes fueron adquiridas a  $V_s = +2.50 \text{ V}$  y  $I_t = 0.10\text{-}0.15 \text{ nA}$ . El inserto en (b) muestra el perfil adquirido a lo largo de la línea marcada en la misma figura.

En la Fig. 2(c) se muestra la superficie luego de la deposición de 1.10 MC de  $AlF_3$ . En esta etapa la superficie del cobre se encuentra cubierta por islas en un 80%, además se observan algunas zonas oscuras sobre algunas islas, las cuales cubren un 15% de la superficie. Teniendo en cuenta que las imágenes STM

contienen información geométrica y eléctrica, y considerando el carácter aislador del  $AlF_3$ , interpretamos a estas zonas oscuras como zonas con 2 o más MC de altura. Dado lo cual, puede decirse que para recubrimientos mayores a 0.80 MC comienza un crecimiento del tipo 3D. Ésta interpretación es

sustentada por el hecho de que al aumentar el recubrimiento aumenta la cantidad de zonas oscuras observadas en las imágenes.

El máximo recubrimientos que hemos podido observar con el STM fue 1.50 MC. Más allá, la adquisición resulta muy inestable, probablemente por el hecho de que las islas de más de una MC de altura son interpretadas por el STM como agujeros, lo cual aumenta significativamente el riesgo de chocar la punta durante la adquisición.

#### IV. CONCLUSIONES

Mediante la técnica de microscopia túnel de barrido hemos estudiado las primera etapas del crecimiento de

$AlF_3$  sobre  $Cu(100)$  a temperatura ambiente. Mostramos decoración de los escalones desde recubrimientos tan bajos como 0.05 MC, lo cual indica una alta movilidad de las moléculas en esta etapa del crecimiento. Conforme se va depositando más  $AlF_3$  sobre la superficie del  $Cu(100)$  se observa un crecimiento de las islas tipo 2D hasta recubrimientos de 0.80 MC, cambiando a 3D para recubrimientos mayores.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por CONICET, UNL, y ANPCyT a través de los proyectos PIP 5277; CAI+D's 2005-02-12, 12-H419; y PICT's 2003-12-14730, 2006-01138; respectivamente.

#### Referencias

- 1.- Z. Zhang y M. G. Lagally, *Science* **276**, 377 (1997).
- 2.- X. Sun, M.P. Felicissimo, P. Rudolf, y F. Silly, *Nanotechnology* **19**, 1 (2008).
- 3.- L. Ramoino, M. von Arx, S. Shintke, A. Baratoff, H.-J. Güntherodt, y T.A. Jung, *Chem. Phys. Lett.* **417**, 22 (2006).
- 4.- C.F. Hirjibehedin, C.P. Lutz, y A.J. Heinrich, *Science* **312**, 1021 (2006).
- 5.- F. Calleja, J.J. Hinarejos, A.L. Vázquez de Parga, S.M. Sutorin, N.S. Sokolov, y R. Miranda, *Surf. Sci.* **582**, 14 (2005).
- 6.- D. Farías, K.-F. Braun, S. Fölsch, G. Meyer, y K.H. Rieder, *Surf. Sci. Lett.* **470**, L93 (2000).
- 7.- S. Fölsch, A. Helms, S. Zöphel, J. Repp, G. Meyer, y K.H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 123 (2000).
- 8.- Th. Bertrams y H. Neddermeyer, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 1141 (1996).
- 9.- A. Murray, M. Scheinfein, M. Isaacson, y I. Adesida, *J. Vac. Sci. Technol. B* **3**, 367 (1985).
- 10.- G.S. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 403 (1999).
- 11.- W. Langheinrich, B. Spangenberg, y H. Beneking, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 2868 (1992).
- 12.- H. Watanabe, J. Fujita, Y. Ochiai, S. Matsui, y M. Ichikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 6950 (1995).
- 13.- L.I. Vergara, R.A. Vidal, J. Ferrón, E.A. Sánchez, y O. Grizzi, *Surf. Sci.* **482-485**, 854 (2001).
- 14.- L.I. Vergara, R.A. Vidal, y J. Ferrón, *Appl. Surf. Sci.* **229**, 301 (2004).
- 15.- A. Murray, M. Isaacson, y I. Adesida, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 589 (1984).
- 16.- V.I. Nikolaichik, *Philos. Mag. A* **68**, 227 (1993).
- 17.- G.S. Chen y C.J. Humphreys, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 1954 (1997).
- 18.- E.A. Sánchez, G. Otero, N. Tognalli, O. Grizzi, y V.H. Ponce, *Nucl. Instrum. & Methods B* **203**, 41 (2003).
- 19.- I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, y A.M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007).
- 20.- T.A. Witten y L.M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1400 (1981).
- 21.- P. Meakin, *Phys. Rev. A* **27**, 1495 (1983).
- 22.- R.Q. Hwang, J. Schröder, C. Günther, y R.J. Behm, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3279 (1991).
- 23.- H. Brune, C. Romainczyk, H. Röder, y K. Kern, *Nature* **369**, 469 (1994).
- 24.- G.L. Kellogg, *Surf. Sci. Rep.* **21**, 1 (1994).
- 25.- J.J. de Miguel, *Surf. Rev. Lett.* **4**, 353 (1997).
- 26.- G. Ehrlich y F.G. Hudda, *J. Chem. Phys.* **44**, 1039 (1966).
- 27.- R.L. Schwoebel y E.J. Shipsey, *J. Appl. Phys.* **37**, 3682 (1966).