

# MORFOLOGÍA Y ESTABILIDAD TÉRMICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE FLUORURO DE ALUMINIO SOBRE Cu(100)

## MORPHOLOGY AND THERMAL STABILITY OF $\text{AlF}_3$ ON Cu(100) THIN FILMS

**G. Ruano\***, J.C. Moreno-López, M.C.G. Passeggi (h), R.A. Vidal, J. Ferrón  
M.A. Niño, R. Miranda J.J. de Miguel

Grupo de Física de Superficies e Interfaces - INTEC (CONICET-UNL), Santa Fe, Argentina  
Departamento de Materiales - Facultad de Ingeniería Química (UNL), Santa Fe, Argentina

IMDEA - Nanociencia, Madrid, España

Laboratorio de Superficies - Dpto. de Física de la Materia Condensada, C-III Facultad de Ciencias (UAM), Madrid, España

Instituto de Ciencia de Materiales "Nicolás Cabrera" (UAM), Madrid, España

*e-mail: gdruano@ceride.gov.ar*

Recibido 30/03/2012; aprobado 29/08/2012

Se estudió el crecimiento de películas epitaxiales ultra-delgadas de fluoruro de aluminio en Cu(100) mediante una combinación de técnicas experimentales de física de superficies. La deposición a temperatura ambiente resulta en la decoración de escalones seguida por la formación de islas dendríticas bidimensionales que coalescen para formar películas porosas. Las películas ultra-delgadas (de hasta dos monocapas de espesor) resultan morfológicamente inestables al calentar; parte de la película deja de mojar la superficie del sustrato a alrededor de 430 K con la formación de islas tridimensionales y dejando expuesta un área extensa de la superficie de Cu. En cambio, películas de varios nanómetros de espesor son estables hasta temperaturas cercanas a los 730 K cuando ocurre la desorción molecular. El efecto de la irradiación electrónica también ha sido caracterizado mediante diferentes técnicas espectroscópicas; encontrando que incluso dosis de irradiación reducidas de electrones pueden producir una descomposición significativa del fluoruro de aluminio, resultando en la liberación de moléculas de flúor y la formación de aluminio metálico. Estas características hacen del fluoruro de aluminio un material interesante para aplicaciones en espintrónica.

Palabras Claves: fluoruro de aluminio, películas ultra-delgadas, estabilidad térmica, radiólisis, espintrónica

The growth of ultrathin epitaxial layers of aluminium fluoride on Cu(100) has been studied by a combination of surface science techniques. Deposition at room temperature results in step decoration followed by the formation of dendritic two-dimensional islands that coalesce to form porous films. Ultrathin layers (up to 2 monolayers in thickness) are morphologically unstable upon annealing; de-wetting takes place around 430 K with the formation of three-dimensional islands and leaving a large fraction of the Cu surface uncovered. Films several nanometers thick, on the contrary, are stable up to ca. 730 K where desorption in molecular form sets on. The effect of electron irradiation on the  $\text{AlF}_3$  has also been characterized by different spectroscopic techniques; we find that even small irradiation doses can provoke significant decomposition of the aluminium fluoride, resulting in the release of molecular fluorine and the formation of deposits of metallic aluminium. These features make  $\text{AlF}_3$  an interesting material for spintronic applications.

Key Words: aluminium fluoride, ultrathin layers, thermal stability, radiolysis, spintronics

---

\* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

## I. INTRODUCCIÓN

La espintrónica <sup>(1,2)</sup> ha sido un área de investigación en física de la materia condensada muy activa en los últimos diez años, incentivada mayormente por las múltiples aplicaciones potenciales en dispositivos microelectrónicos basados en el espín. Debido a su mayor longitud de coherencia y menor probabilidad de dispersión, relativa a la carga, el espín electrónico como medio de transportar información resulta en una mayor movilidad de portadores con un menor consumo energético.

Uno de los requerimientos claves para el desarrollo exitoso de esta tecnología es la obtención de materiales con alta polarización de espín que sirvan como fuente de portadores. Con ese propósito se ha dedicado mucha atención a los llamados semiconductores magnéticos diluidos (DMS). Estos materiales se producen típicamente dopando semiconductores III-V o II-VI <sup>(3,4)</sup> con impurezas magnéticas, sin embargo también se han empleado con éxito aisladores y otros semiconductores de “gap” grande <sup>(5-8)</sup>. En el caso de TiO<sub>2</sub> se ha observado ferromagnetismo a temperatura ambiente cuando está dopado con Fe <sup>(9,10)</sup>, Co <sup>(11,12)</sup> o Ni <sup>(9)</sup> en rangos de concentración apropiados. Estos materiales son también atractivos debido a su relativa facilidad de integración en la industria de la microelectrónica.

El fluoruro de aluminio (AlF<sub>3</sub>) es un semiconductor de “gap” ancho (10.8 eV) <sup>(13)</sup>, con buenas características aislantes y transparentes en el rango visible. También es químicamente bastante inerte, haciéndolo un buen agente pasivante. Estas características lo convierten en un material interesante para diversas aplicaciones que van desde la tecnología de celdas solares <sup>(13)</sup> a la biología molecular <sup>(14)</sup>; también puede resultar un candidato interesante como material base para la fabricación de un DMS. Más aún, este compuesto se descompone al ser irradiado con electrones de energía cinéticas medias o bajas <sup>(15-17)</sup>, liberando moléculas de flúor y depositando aluminio metálico sobre el sustrato. Esta característica lo convierte en una resina inorgánica de aplicación en el campo de la electrolitografía de resolución nanométrica <sup>(18,19)</sup>.

No se conocen a la fecha estudios concernientes a posibles aplicaciones magnéticas del AlF<sub>3</sub>; sin embargo, materiales relacionados tales como las aleaciones Al<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub> han atraído una atención considerable debido a que sus fases estructuralmente desordenadas son ferromagnéticas a temperatura ambiente en el rango  $0.32 < x < 0.5$  <sup>(20)</sup>, en tanto que las fases atómicamente ordenadas son paramagnéticas <sup>(21)</sup>. Esto abre la posibilidad de usar matrices de AlF<sub>3</sub> dopadas con Fe para crear nanoestructuras magnéticas por medio de técnicas de electrolitografía.

Antes que estas perspectivas promisorias puedan ser concretadas se requiere un control adecuado de las condiciones de preparación de las películas de AlF<sub>3</sub>. Los fluoruros de metales suelen prepararse por fluorinación u otros métodos químicos con el objeto de obtener materiales de gran superficie específica para

aplicaciones en catálisis <sup>(22)</sup>. Sin embargo, las películas producidas por estos métodos poseen una elevada porosidad, lo cual impide su uso para la mayoría de las aplicaciones en dispositivos de estado sólido. Las películas crecidas mediante deposición con DC magnetron poseen buena homogeneidad <sup>(23)</sup> pero solo para espesores muy grandes y no se han efectuado estudios de caracterización de densidad de defectos superficiales en la escala atómica. La estabilidad estructural y química de las películas es también tema de debate <sup>(24)</sup>; han aparecido muchos artículos contradictorios sobre este tema en el pasado <sup>(18,25-27)</sup>, lo que muestra la necesidad de un estudio multitécnica detallado que pueda develar todas las sutilezas de este interesante sistema. El propósito de este trabajo es caracterizar detalladamente las primeras etapas de crecimiento de películas ultra-delgadas de AlF<sub>3</sub>, su estabilidad química y térmica y su respuesta ante bombardeo electrónico. Se escogió la superficie de un monocristal de Cu(100) como sustrato por simplicidad debido a su estabilidad y fácil preparación.

## II. MÉTODOS EXPERIMENTALES

Las mediciones reportadas en este artículo se realizaron en tres cámaras de ultra alto vacío (UHV) diferentes. La disponibilidad de técnicas comunes en todas ellas asegura la reproducibilidad de las condiciones experimentales.

Se combinaron distintas técnicas de ciencia de superficies para obtener una detallada caracterización del crecimiento de las películas de AlF<sub>3</sub>. La evolución de su rugosidad fue monitoreada en tiempo real durante la deposición por medio de dispersión de átomos con energías térmicas (TEAS). Después del crecimiento, la morfología de la superficie fue caracterizada mediante microscopía túnel de barrido (STM), y su cristalinidad a través de difracción de electrones de baja energía (LEED). El estado químico y la metalicidad de las películas antes y después de la irradiación con electrones fue estudiada por espectroscopia Auger (AES), espectroscopia de pérdida de energía electrónica (EELS) y emisión de electrones secundarios (SEE).

### Preparación de las muestras

El monocristal de Cu(100) se limpio mediante repetidos ciclos de bombardeo con Ar<sup>+</sup> (1 keV, 5  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) y recocidos a 800 K hasta que la contaminación estuvo por debajo del límite de detección de AES y se observó un claro patrón de difracción de LEED, o en el sistema equipado con TEAS hasta que se obtuvo una buena reflectividad especular para el haz de He (> 30 % de la intensidad del haz directo). En esas condiciones se pudo obtener resolución atómica con STM en las terrazas planas sin cantidades apreciables de contaminantes ni defectos. Como se ha destacado en artículos previos las superficies pueden contaminarse fácilmente con vapor de agua <sup>(22)</sup>; este efecto es particularmente intenso en películas muy porosas, que presentan una gran superficie específica activa para la adsorción de contaminantes. Uno de los objetivos

principales de este estudio es precisamente el de determinar las condiciones de preparación adecuadas para obtener películas homogéneas y compactas que sean menos susceptibles a la contaminación. Más aún, para minimizar la presencia de agua en la cámara experimental se empleo  $\text{AlF}_3$  anhidro (CERAC Inc. Milwaukee, WI, USA, 99.5 % de pureza) para producir las películas por evaporación térmica con velocidades de crecimiento entre  $2 \times 10^{-2}$  y  $8 \times 10^{-4}$  MC/s. La celda de Knudsen está equipada con una termocupla que nos permitió el control de la temperatura y un obturador hizo lo propio con el tiempo de evaporación, ambos temperatura y tiempo son parámetros cruciales durante la evaporación. La celda cuenta con una camisa de refrigeración y fue desgasada cuidadosamente durante varias horas previo al inicio de los experimentos a temperaturas ligeramente superiores a las empleadas durante la evaporación. También se monitoreó la composición del gas residual durante el desgate en los sistemas equipados con un espectrómetro de masas; durante la operación típica solo se observó un ligero incremento de la señal de CO. La presión en las cámaras se mantuvo en el rango bajo de  $10^{-9}$  mbar durante la evaporación y cayó a un rango medio de  $10^{-10}$  mbar durante las mediciones. A menos que se indique, todas las evaporaciones fueron realizadas con el sustrato a temperatura ambiente o ligeramente por encima de esta. La muestra fue calentada por distintos métodos: en general, se usó ya sea calentamiento por radiación o bien calentamiento directo en un horno de cerámica para evitar irradiar la muestra con electrones.

### AES, EELS y SEE

Estas mediciones fueron realizadas en un sistema de análisis de superficies en condiciones de UHV con una presión base en el rango bajo de  $10^{-10}$  mbar. Se adquirieron espectros Auger en derivada de las transiciones F-KLL y Al-L<sub>2,3</sub>VV y también de pérdida de energía electrónica (EELS) utilizando un analizador de espejo cilíndrico (CMA) de un solo paso con una resolución de 0.6 % y 2 V pico a pico de modulación. La espectroscopia de emisión de electrones secundarios (SEE) inducida por bombardeo iónico es una técnica muy sensible a la superficie pero con pobre sensibilidad química. Se emplea usualmente para obtener información sobre la estructura electrónica de los materiales pero en este caso en particular también puede ser utilizada para derivar información morfológica a través de la caracterización del entorno local de los átomos de Al. La emisión de electrones fue medida con el mismo analizador pero en el modo integrado y con la muestra polarizada con -6 V con el objeto de adquirir el espectro completo, evitando así cualquier diferencia entre la función trabajo de la muestra y la del analizador. Se utilizó un haz de electrones de 2 keV de energía para AES y de 100 eV para el caso de las mediciones de EELS; el ángulo de incidencia fue de 30° con respecto a la normal a la superficie en todos los casos. Los experimentos de emisión de electrones secundarios inducidos por bombardeo iónico se llevaron

a cabo usando un haz de  $\text{Ar}^+$  de 5 keV de energía cinética. La densidad de corriente se mantuvo lo suficientemente baja para minimizar los efectos de la irradiación.

### TEAS

Los experimentos de TEAS fueron llevados a cabo en un sistema de UHV especialmente diseñados que se describe en detalle en un trabajo anterior <sup>(28)</sup>. El manipulador de la muestra permite el calentamiento directo con un horno cerámico y refrigeración con nitrógeno líquido. La limpieza de la muestra fue realizada mediante el bombardeo con un cañón de iones de gases nobles con una energía de 3 keV como máximo y un recocido a alta temperatura. El sistema está equipado también con ópticas de LEED para caracterización de la estructura cristalográfica.

Para los experimentos de TEAS se produjeron haces de He neutro mediante una fuente de tobera supersónica los que fueron modulados mediante un "chopper" piezoeléctrico. Luego de dispersarse en la superficie de la muestra fueron detectados en un espectrómetro cuadrupolar de masas que puede ser movido en el interior de la cámara; la señal es luego alimentada a un amplificador "lock-in" sintonizado a la frecuencia de modulación (240 Hz). Esta técnica posee numerosas ventajas para el estudio de películas aisladoras; además de su extrema sensibilidad a la superficie, el uso de átomos neutros como sonda suprime cualquier posible efecto de carga del sustrato y/o daño a las películas por irradiación con partículas cargadas. El proceso de dispersión al ser puramente cinemático facilita la interpretación de los datos mediante modelos de crecimiento simples pero intuitivos <sup>(28)</sup>.

### STM

Todas las mediciones de STM se llevaron a cabo a temperatura ambiente en una cámara UHV con una presión base en el rango medio de  $10^{-10}$  mbar. La velocidad de deposición fue variada entre  $2 \times 10^{-2}$  y  $8 \times 10^{-4}$  MC/s; el cubrimiento fue determinado por análisis directo de las imágenes de STM. Se utilizaron puntas de tungsteno producidas electroquímicamente en todas las imágenes adquiridas y mostradas en este trabajo. Las puntas de W policristalino fueron limpiadas regularmente con  $\text{Ar}^+$  y recocidas en UHV. Todas las imágenes fueron adquiridas en el modo de corriente constante con una polarización de la muestra de +2.5 V y corrientes túnel en el rango entre 0.1 y 0.7 nA. La adquisición y el procesamiento de imágenes fueron realizados utilizando el software libre WS×M <sup>(29)</sup>.

## III. RESULTADOS

### Crecimiento y morfología de películas delgadas de $\text{AlF}_3$

En la figura 1(a) se muestra la evolución de la rugosidad de la superficie a través de la medición de la intensidad de un haz especular de He durante la deposición. El decrecimiento monótono de la reflectividad de la superficie, mostrada en puntos

negros, revela una acumulación estacionaria de desorden a medida que la superficie se cubre. Este comportamiento se asocia usualmente al crecimiento de multicapas y a una difusión superficial lenta <sup>(28,30)</sup>. La intensidad especular desaparece para un cubrimiento ligeramente superior a 0.5 MC, indicando que la superficie completa está cubierta uniformemente por el adsorbato en esta etapa. Los patrones de LEED bien ordenados que se veían para el Cu(100) limpio no se observan en absoluto al final de esta deposición, ligeramente superior a 1 MC, confirmando así la naturaleza rugosa de estas películas. La evolución de las intensidades Auger pico a pico, que se muestra en la figura 1(b), también es característica de un crecimiento capa a capa <sup>(31)</sup>. El cruce de la señal decreciente de Cu y de la intensidad creciente de F revela que el sustrato se cubre uniformemente con el adsorbato.

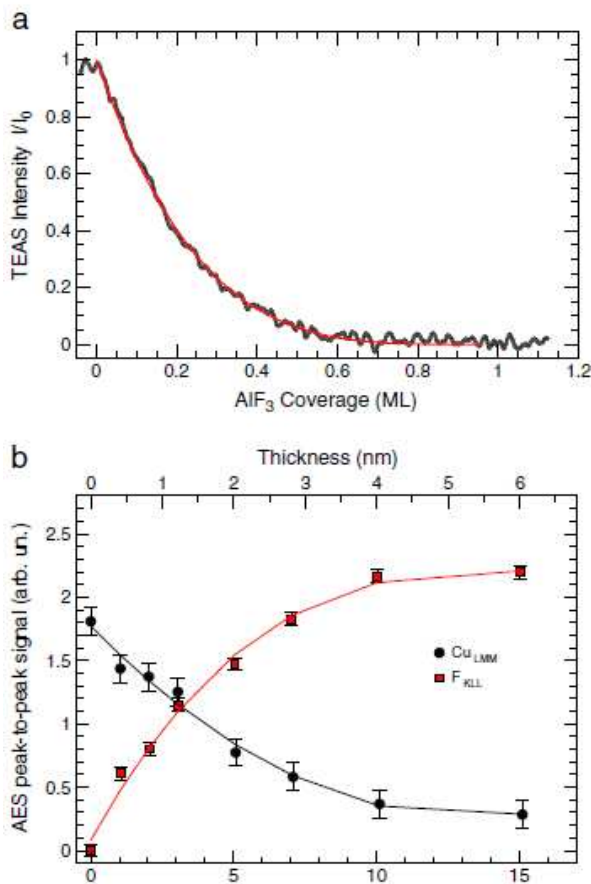


Figura 1. (a) Evolución de la intensidad especular de TEAS durante la deposición de  $\text{AlF}_3$  sobre Cu(100) a temperatura ambiente. La curva sólida es un ajuste de los datos usando un modelo de adsorción al azar. (b) Evolución temporal de las señales AES de F y Cu durante la deposición de  $\text{AlF}_3$  a temperatura ambiente.

Se puede obtener una vista más clara aunque estática de la morfología de la película mediante imágenes de STM. La figura 2 muestra dos micrografías de la superficie de Cu(100) después de la deposición de 0.05 y 0.25 MC de  $\text{AlF}_3$ . Algunas de las características merecen destacarse: En primer lugar, todos los escalones atómicos del sustrato están decorados por

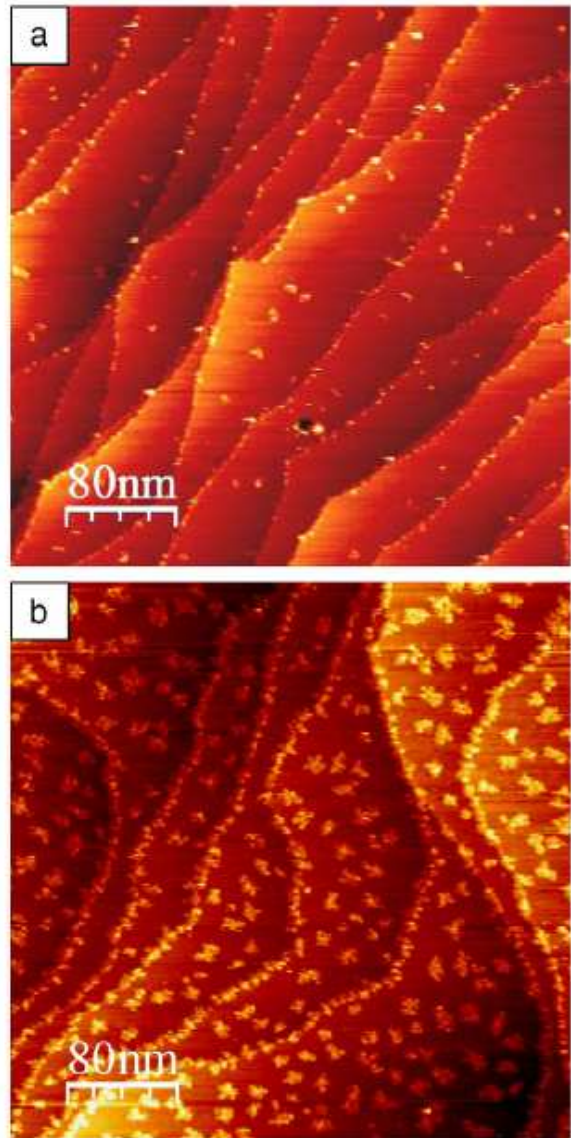


Figura 2. Imágenes STM ( $400 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$ ) de (a) 0.05 MC y (b) 0.25 MC de  $\text{AlF}_3$  sobre Cu(100) a temperatura ambiente.

islas de  $\text{AlF}_3$ , indicando que la longitud de difusión de las moléculas individuales sobre la superficie a la que arriban es por lo menos tan grande como el tamaño promedio de las terrazas <sup>(32,33)</sup>. La formación de agregados en los escalones atómicos involucra muy probablemente alguna mezcla de moléculas de  $\text{AlF}_3$  y átomos de Cu; una vez que los escalones están completamente cubiertos de islas comienza la nucleación sobre las terrazas indicando que los escalones se han pasivado, constituyéndose en paredes repulsivas para las moléculas de  $\text{AlF}_3$  que llegan a los mismos. Se ha reportado un comportamiento análogo durante el crecimiento de Co sobre Cu(111) <sup>(34)</sup>. Las islas formadas en las terrazas tienen una forma aproximadamente dendrítica que puede asociarse a un proceso de agregación limitado por difusión en el cual monómeros de  $\text{AlF}_3$  quedan inmovilizados en la misma posición donde se pegaron a la isla pre-existente <sup>(35-37)</sup>. Esta morfología de islas con una elevada relación perímetro a área explica el alto grado de rugosidad

detectado por el experimento de TEAS que muestra la

calibración determinar el espesor de la película por

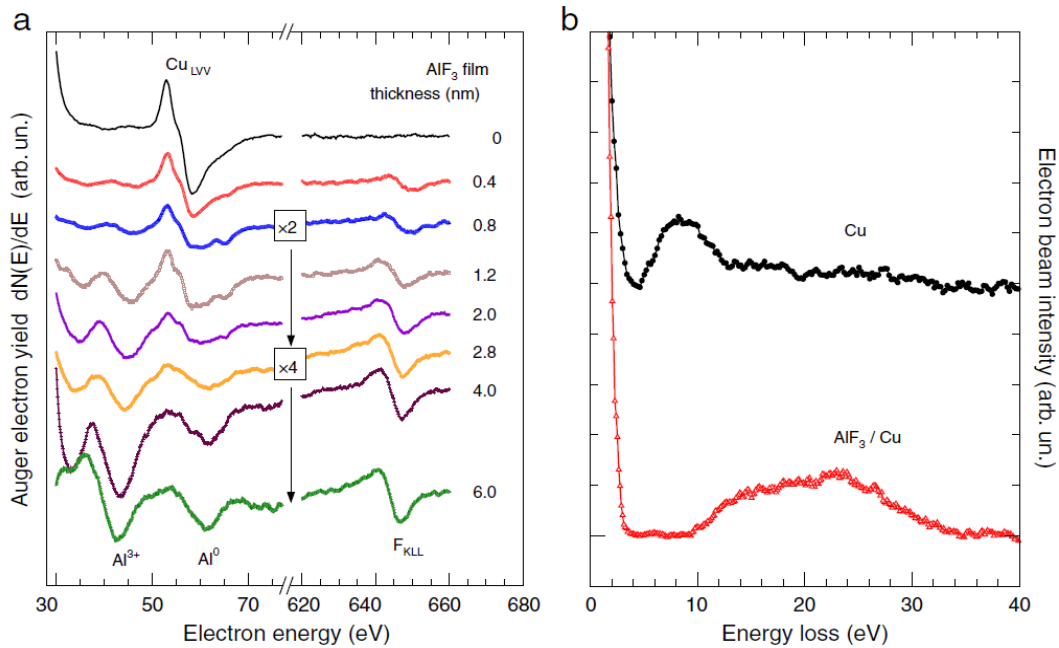


Figura 3. Serie de espectros Auger medidos para espesores crecientes de AlF<sub>3</sub> (b) Espectro de energía de pérdida electrónica de una película de 5 nm de espesor y otro de Cu(100) limpio.

figura 1. Basados en estas observaciones, hemos analizado esta información mediante un modelo que considera la adsorción al azar del adsorbato en la superficie<sup>(38-40)</sup>. A pesar de esta aproximación relativamente burda, el ajuste de los datos es bueno como lo demuestra la curva sólida que se muestra en la figura 1(a).

El crecimiento de las películas de AlF<sub>3</sub> también ha sido caracterizado mediante espectroscopia Auger. En la figura 3(a) se muestra la evolución de las formas de línea de las señales Cu-LVV, Al-LVV y F-KLL con el espesor creciente. La atenuación gradual de la señal de Cu y el incremento simultaneo de la de Al y F nos permitió calibrar la dosis de deposición; y a partir de la

medio de la medición de la altura del pico Cu-LMM de alta energía (920 eV), electrones que tienen una mayor profundidad de escape y por lo tanto pueden ser detectados después de la deposición de varios nanómetros de AlF<sub>3</sub>. El pico de Al muestra un gran corrimiento químico de hasta 22 eV dependiendo de su estado de oxidación: aparece a una energía de 43 eV cuando el Al está ligado a flúor y a 65 eV cuando se halla en estado metálico. Es de notar que aun a pesar de la baja densidad de corriente empleada para estas mediciones, se detecta siempre una cantidad de Al metálico producto de la descomposición del fluoruro de aluminio inducida por bombardeo electrónico. Por esta razón en los experimentos de desorción térmica cada

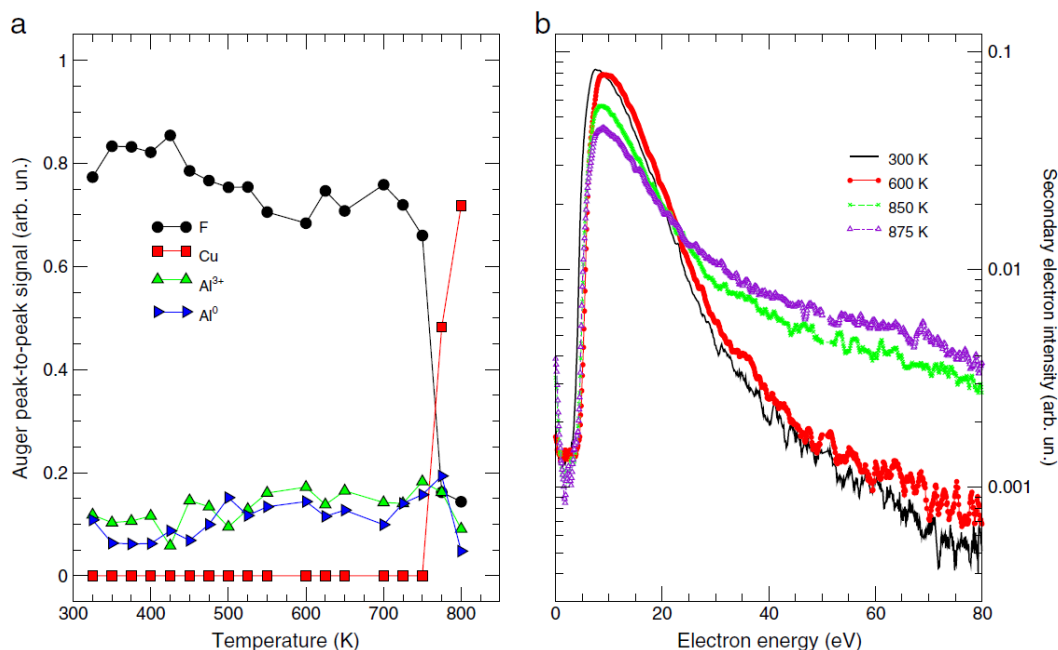


Figura 4. Evolución térmica de una película de AlF<sub>3</sub> estudiada por (a) AES y (b) SEE calentando por radiación el reverso de la muestra.

espectro fue adquirido en una región nueva de la muestra sin irradiación previa. También se utilizó AES para investigar la presencia de contaminantes en la superficie de la muestra; se hallaron cantidades despreciables de C y O lo cual permite descartar la adsorción de cantidades significativas de vapor de agua proveniente del gas residual de la cámara en UHV durante el intervalo de tiempo necesario para realizar los experimentos (algunas horas).

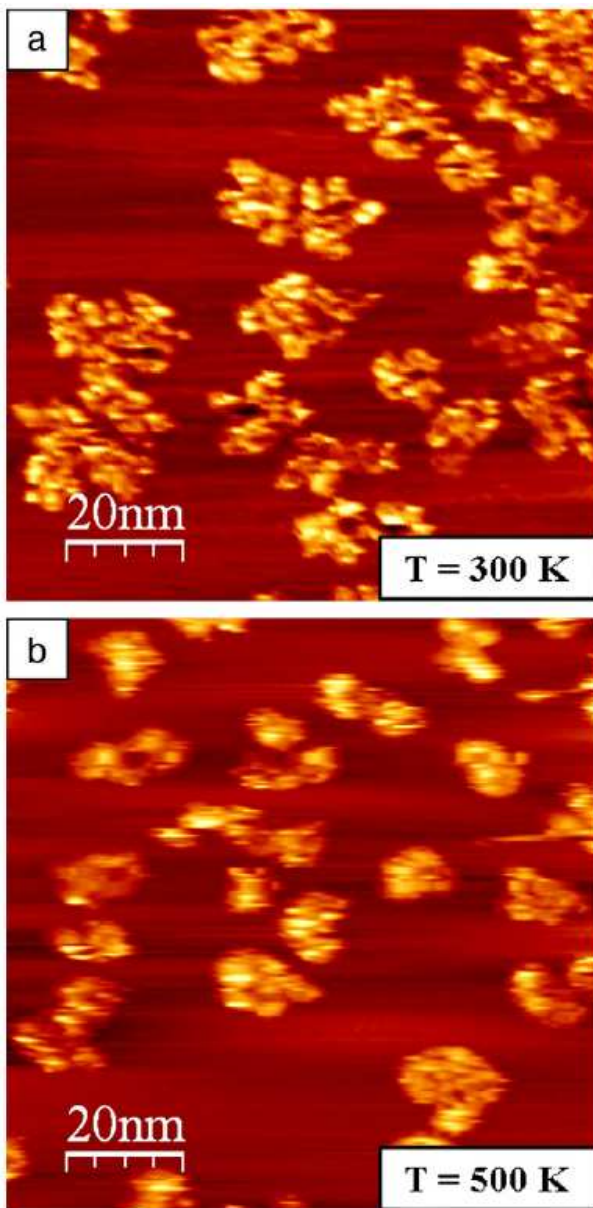


Figura 5. Imágenes STM ( $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ ) de  $0.30 \text{ MC}$  de  $\text{AlF}_3$  sobre  $\text{Cu}(100)$  adquirida a temperatura ambiente que muestran la morfología de las islas (a) crecidas a temperatura ambiente, y (b) después de recocerlo a  $500 \text{ K}$ .

En la figura 3(b) se muestran los espectros de EELS del sustrato de Cu limpio y de una película de  $5 \text{ nm}$  de espesor. En el primer espectro, el pico asociado al plasmón de cobre a  $8.5 \text{ eV}$  se ve claramente, sin embargo desaparece totalmente cuando el sustrato está cubierto por la capa aislante de fluoruro. En este último

caso el espectro muestra claramente un “band-gap” de aproximadamente  $10 \text{ eV}$ .

### Estabilidad térmica de las películas de $\text{AlF}_3$

Una vez caracterizado el crecimiento de las películas de  $\text{AlF}_3$  se abordó el estudio de su estabilidad térmica. Para evitar cualquier daño causado por el bombardeo electrónico, se calentó la muestra o bien por radiación de un filamento incandescente ubicado en el reverso de la muestra o por calentamiento directo en un horno de cerámica. La figura 4 resume los cambios sufridos por una película de  $\text{AlF}_3$  de  $15 \text{ nm}$  de espesor con el incremento de temperatura, monitoreados por AES-panel (a) y SEE-panel (b). La información de AES revela que esta película relativamente gruesa de  $\text{AlF}_3$  permanece química y morfológicamente estable hasta una temperatura de aproximadamente  $750 \text{ K}$ . Por encima de este límite se observa la caída simultánea de las señales Auger de F y Al y el incremento de la de Cu lo que sugiere la desorción de la película sin ningún signo de descomposición.

La información de emisión de electrones secundarios que se muestra en la figura 4(b) proporciona pistas adicionales acerca de la transformación que sufre la película de  $\text{AlF}_3$ . La estructura en forma de cola de alta energía visible en el espectro de alta temperatura es característica del cobre limpio en donde se ha propuesto un mecanismo tipo Fermi-Shuttle<sup>(41)</sup> para explicar esta emisión tan altamente energética<sup>(42)</sup>. El incremento del coeficiente de emisión de electrones en ese rango de energías con el calentamiento es por lo tanto consistente con la desaparición progresiva del fluoruro de aluminio del sustrato de Cu.

### Efecto de la temperatura sobre la cinética de crecimiento y la morfología de las películas

Habiendo demostrado la estabilidad térmica de las películas de  $\text{AlF}_3$  en lugar de la descomposición de las mismas siempre que se evite la irradiación electrónica, es posible abordar la caracterización del efecto de los tratamientos térmicos sobre las películas de  $\text{AlF}_3$ . Nos enfocaremos primeramente sobre la morfología de las islas. Las formas cuasi-dendríticas de las islas formadas por deposición a temperatura ambiente, descritas previamente, están ilustradas claramente en la imagen STM de alta resolución de  $0.30 \text{ MC}$  de  $\text{AlF}_3$  que se presenta en la figura 5(a). El calentamiento de estas islas durante 5 minutos a  $500 \text{ K}$  resulta en islas de perímetro más redondeado y forma más compacta, esto se ve claramente en la figura 5(b). Esto implica que, al menos para estos depósitos por debajo de la monocapa, la difusión en el borde está activada por la temperatura, permitiendo el movimiento de los átomos nucleados a lo largo de los escalones en búsqueda de sitios de pegado más favorables. También es de notar que la densidad de islas no cambia durante el calentamiento, lo que implica que la desorción de ad-átomos desde las islas no es significativa a esta temperatura. Un análisis de la densidad de islas y de su dependencia de la velocidad de deposición y la temperatura del sustrato<sup>(43,37)</sup> permiten estimar una longitud de difusión de aproximadamente

10 nm para moléculas individuales de  $\text{AlF}_3$  a temperatura ambiente (ref. 44).

No solo islas aisladas si no también películas muy delgadas pueden sufrir reestructuración morfológica durante el recocido debido al modo de crecimiento no compacto descrito anteriormente. Esta transformación puede caracterizarse mediante TEAS como lo muestra la figura 6. En ella se muestra la evolución de la intensidad del haz de He reflejado especularmente primeramente durante la evaporación de 1.10 MC de  $\text{AlF}_3$  sobre la superficie de  $\text{Cu}(100)$  a temperatura ambiente y luego (en la derecha de la gráfica) durante el calentamiento progresivo de la película. A una temperatura cercana a los 430 K un rápido incremento de la reflectividad de la superficie indica que la rugosidad de la superficie ha decrecido rápidamente. Este rango de temperaturas es compatible con aquellas temperaturas en las que STM revela un cambio en la forma de las islas durante el recocido. Después de este tratamiento térmico la intensidad TEAS satura a aproximadamente un 55 % del valor inicial sobre la superficie de  $\text{Cu}(100)$ . Un patrón de LEED realizado luego que la muestra se enfriara hasta temperatura ambiente, muestra una superficie limpia de  $\text{Cu}(100)$  (inserto de la figura 6). Esto significa que las películas delgadas y algo porosas se han aglomerado durante el calentamiento formando islas compactas probablemente tridimensionales y dejando una amplia fracción de la superficie de  $\text{Cu}$  al descubierto. Por el contrario películas más gruesas como la utilizada en el experimento de la figura 4 son morfológicamente estables y no se reestructuran a tan bajas temperaturas.

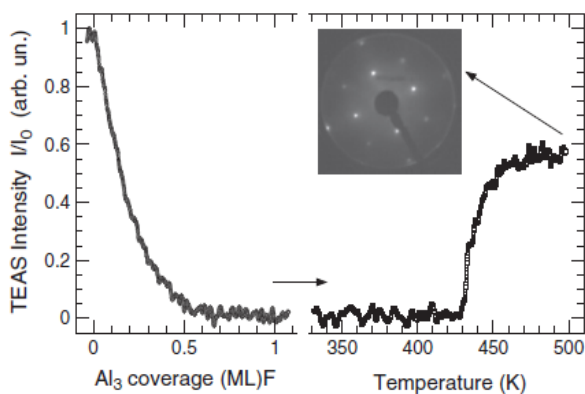


Figura 6. Evolución de la intensidad especular TEAS durante la deposición de 1.10 MC de  $\text{AlF}_3$  a temperatura ambiente, seguida de un recocido a 500 K. La recuperación de la intensidad especular de He a 430 K aproximadamente señala el inicio del cambio morfológico. En el inserto se muestra el patrón característico de LEED para  $\text{Cu}(100)$  visible a 150 eV del haz primario luego del recocido.

#### Efecto del bombardeo electrónico

Finalmente estudiamos el efecto del bombardeo electrónico sobre la estequiometría de las películas de fluoruro de aluminio. La figura 7 muestra series temporales de espectros adquiridos con una energía del haz primario de 2 keV y una densidad de corriente de 20

$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , que es entre 2 y 3 órdenes de magnitud menor que la utilizada usualmente para adquirir espectros AES. Para determinar el efecto de la irradiación la posición del haz fue mantenida constante en este caso. El primer espectro muestra solo dos picos Auger a 43 y 650 eV correspondiente a las transiciones  $L_{2,3}VV$  y  $KLL$  del aluminio oxidado y el flúor respectivamente; no hay indicios de Al metálico en la muestra fresca. Con el incremento de la dosis de irradiación los espectros AES muestran un progresivo agotamiento del flúor en la superficie, acompañado de fuertes cambios en la forma de línea de la señal Al-LVV. En el último espectro de la serie solo se observa Al metálico (a 65 eV) y no quedan rastros de F en la superficie.

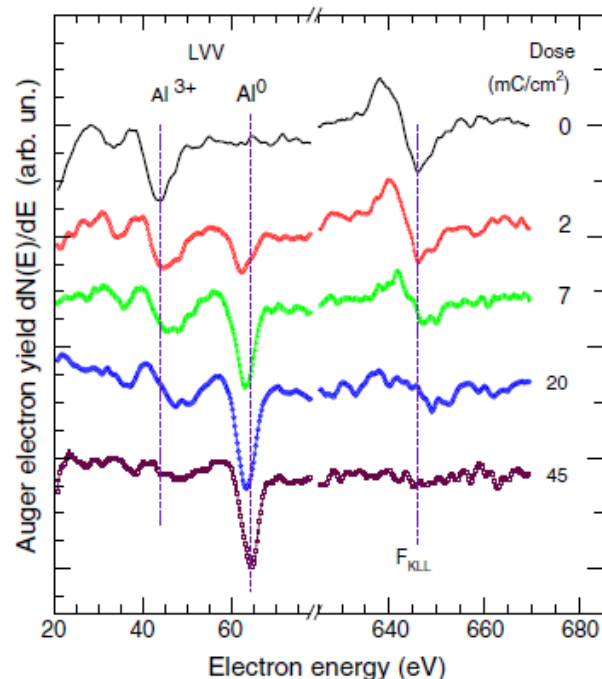


Figura 7. Reducción progresiva de la película de  $\text{AlF}_3$  por irradiación electrónica monitoreada por espectroscopia Auger.

#### IV. CONCLUSIONES

La estabilidad química y morfológica de películas de fluoruro de aluminio crecidas sobre superficies monocristalinas de  $\text{Cu}(100)$  fue caracterizada mediante una combinación de técnicas sensibles a la superficie. Los depósitos por debajo de la monocapa se reestructuran al calentar a una temperatura cercana a 430 K, mientras que las películas más gruesas son estructuralmente estables hasta casi 760 K, a partir de la cual tiene lugar la desorción molecular.

El crecimiento de  $\text{AlF}_3$  a 300 K resulta en la formación de islas dendríticas. Las islas pueden hacerse más compactas a través de un calentamiento suave a temperaturas no mayores a 500 K. El  $\text{AlF}_3$  por otra parte es extremadamente sensible a la radiación electrónica con electrones de media o alta energía, que causa la disociación molecular y desorción de flúor mientras que el aluminio permanece en la superficie en forma

metálica. Todos los tipos de calentamiento por aceleración electrónica deben ser evitados en la manipulación de este material.

Es de esperar que estos resultados constituyan una contribución valiosa que permitan usos futuros de este material. Muchas de las aplicaciones, que van desde recubrimientos pasivantes a semiconductores magnéticos diluidos con posibles usos en espintrónica, requieren el desarrollo de métodos de preparación que aseguren la obtención de películas uniformes con alta calidad estructural, baja porosidad y espesores bien definidos. Los resultados que se describen en este trabajo sugieren que es posible obtener películas por evaporación térmica en UHV con el sustrato a una temperatura de alrededor de 400 K para evitar tanto la formación de islas dendríticas (300 K) como la formación de agregados tridimensionales (que se verifica a más altas temperaturas). En todos los casos se debe prestar especial atención a evitar cualquier forma de irradiación electrónica de las mismas.

### Agradecimientos

Este trabajo fue financiado parcialmente por el MICINN-España a través del proyecto FIS2010-18531, por la ANPCyT (PICT 1138/2006 Raíces y 1150/2007) y por la UNL (CAI+D 6-6-62).

### Referencias

- 1 - Prinz, G.A. *Science*, **282**, 1660 (1998).
- 2 - Awschalom, D.D., Flatté, M.E., Samarth, N. *Sci. Am.*, **286**, 66 (2002).
- 3 - Ohno, H. *Science*, **281**, 951 (1998).
- 4 - MacDonald, A.H., Schiffer, P., Samarth, N. *Nat. Mater.*, **4**, 195 (2005).
- 5 - Venkatesan, M., Fitzgerald, C.B., Coey, J.M.D. *Nature*, **430**, 630 (2004).
- 6 - Coey, J.M.D. *J. Appl. Phys.*, **97**, 10D313 (2005).
- 7 - Cui, J., Zeng, Q., Gibson, U.J. *J. Appl. Phys.*, **99**, 08M113. (2006).
- 8 - Prellier, W., Fouchet, A., Mercey, B. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **15**, R1583 (2003).
- 9 - Hong, N.H., Sakai, J., Prellier W. *J. Magn. Magn. Mater.*, **281**, 347 (2004).
- 10 - Wang, Z., Wang, W., Tang, J., Tung, L.D., Spinu, L., Zhou, W. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 518 (2003).
- 11 - Matsumoto, Y., Murakami, M., Shono, T., Hasegawa, T., Fukumura, T., Kawasaki, M., Ahmet, P., Chikyow, T., Koshihara, S.-Y., Koinuma, H. *Science*, **291**, 854 (2001).
- 12 - Park, W.K., Ortega-Hertogs, R.J., Moodera, J.S., Punnoose, A., Seehra, M.S. *J. Appl. Phys.*, **91**, 8093 (2002).
- 13 - König, D., Scholz, R., Zahn, D.R.T., Ebest, G. *J. Appl. Phys.*, **97**, 093707 (2005).
- 14 - Klein S., Franco M., Chardin P., Luton F. *FEBS Lett.*, **579**, 5741 (2005).
- 15 - Murray, A., Scheinfein, M., Isaacson, M., Adesida, I. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **3**, 367 (1985).
- 16 - Langheinrich, W., Spangenberg, B., Beneking, H. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**, 2868 (1992).
- 17 - Vergara, L.I., Vidal, R., Ferrón, J. *Appl. Surf. Sci.*, **301**, 229 (2004).

- 18 - Chen, G.S., Boothroyd, C.B., Humphreys C.J. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 170 (1996).
- 19 - Kratschmer, E., Isaacson, M. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **5**, 369 (1987).
- 20 - Taylor, A., Jones, R.M. *J. Phys. Chem. Solids*, **6**, 16 (1958).
- 21 - Nogués, J., Apiñaniz, E., Sort, J., Amboage, M., d'Astuto, M., Mathon, O., Puzniak, R., Fita, I., Garitaonandia, J.S., Suriñach, S., Muñoz, J.S., Baró, M.D., Plazaola, F., Baudalet, F. *Phys. Rev. B*, **74**, 024407 (2006).
- 22 - Skapin, T., Tavcar, G., Bencan, A., Mazej, Z. *J. Fluorine Chem.*, **130**, 1086 (2009).
- 23 - Liao, B.H., Liu, M.C., Lee, C.C. *Appl. Opt.*, **47**, C41 (2008).
- 24 - Mukhopadhyay, S., Bailey, C.L., Wander, A., Searle, B.G., Muryn, C.A., Schroeder, S.L.M., Lindsay, R., Weiher, N., Harrison, N.M. *Surf. Sci.*, **601**, 4433 (2007).
- 25 - Allen, R.M., Lloyd, S.J., Humphreys, C.J., en: A.J. Craven (Ed.), *Electron Microscopy and Analysis 1993*, No. 138 in *Institute of Physics Conference Series*, 1993, pp. 87-90, Conference of the Electron-Microscopy-and-Analysis-Group of the Institute-of-Physics: *Electron Microscopy and Analysis (1993) (EMAG93)*, Liverpool, England, Sep. 14-17, (1993).
- 26 - Nikolaichik, V.I. *Philos. Mag. A*, **68**, 227 (1993).
- 27 - Bailey, C.L., Mukhopadhyay, S., Wander, A., Searle, B.G., Harrison, N.M. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 4976 (2009).
- 28 - de Miguel, J.J., Camarero, J., Miranda, R. *J. Phys.: Condens. Mater.*, **14**, 6155 (2002).
- 29 - Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J.M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., Baró, A.M. *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, 013705 (2007).
- 30 - Camarero, J., Cros, V., Capitán, M.J., Álvarez, J., Ferrer, S., Niño, M.A., Prieto, J.E., Gómez, L., Ferrón, J., Vázquez de Parga, A.L., Gallego, J.M., de Miguel, J.J., Miranda, R. *Appl. Phys. A*, **69**, 553 (1999).
- 31 - Bauer, E., van der Merwe, J.H. *Phys. Rev. B*, **33**, 3657 (1986).
- 32 - Zhang, Z.Y., Lagally, M.G. *Science*, **276**, 377 (1997).
- 33 - Venables, J.A. *Surf. Sci.*, **299**, 798 (1994).
- 34 - Gómez, L., Slutzky, C., Ferrón, J., de la Figuera, J., Camarero, J., Vázquez de Parga, A.L., de Miguel, J.J., Miranda, R. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4397 (2000).
- 35 - Brune, H. *Surf. Sci. Rep.*, **31**, 121 (1998).
- 36 - Krug, J. *Adv. Phys.*, **46**, 139 (1997).
- 37 - Markov, I.V. *Crystal growth for beginners: fundamentals of nucleation, crystal growth, and epitaxy*, 2nd edition World Scientific, Singapore, (2004).
- 38 - de Miguel, J.J., Camarero, J., Miranda, R. *Phys. J.: Condens. Mater.*, **14**, R1063 (2002).
- 39 - Poelsema, B., Comsa, G. *Scattering of Thermal Energy Atoms*, Vol. 115 of *Springer Tracts in Modern Physics*, Springer, Berlin, (1989).
- 40 - Comsa, G., Poelsema, B. *Appl. Phys. A*, **38**, 153 (1985).
- 41 - Fermi, E. *Phys. Rev.*, **75**, 1169 (1949).
- 42 - Ruano, G., Ferrón J. *Nucl. Instrum. Methods B*, **266**, 4888 (2008).
- 43 - Venables, J.A., Spiller, G.D.T., Hanbücken, M. *Rep. Prog. Phys.*, **47**, 399 (1984).
- 44 - Moreno-López, J.C., Vidal, R.A., Passeggi, M.C.G. Jr., Ferrón, J. *Phys. Rev. B*, **81**, 075420 (2010).