

CRECIMIENTO EPITAXIAL DE Fe SOBRE Cu(111) ASISTIDO POR SURFACTANTES. ESTUDIO MEDIANTE MICROCOPIA DE EFECTO TUNEL (STM)

M.C.G. PASSEGGI (H),^{1*} J.E. PRIETO,² J.M. GALLEGU,³ R. MIRANDA²

(1) INSTITUTO DE DESARROLLO TECNOLÓGICO PARA LA INDUSTRIA QUÍMICA (CONICET-UNL),
GÜEMES 3450-(3000) SANTA FE-ARGENTINA

(2) DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA (UAM), CANTOBLANCO-(28049) MADRID- ESPAÑA

(3) INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID (CSIC), CANTOBLANCO-(28049) MADRID- ESPAÑA

E-mail: mppgih@intec.unl.edu.ar

Mediante la técnica de Microscopía de Efecto Túnel se estudia el crecimiento de hierro sobre Cu(111) usando plomo como surfactante. En ausencia de surfactante, el crecimiento de hierro sobre Cu(111) procede en la forma de islas tridimensionales, dando lugar a una película granular muy irregular, con presencia tanto de cristales fcc como bcc cuya población relativa depende del espesor de la película. La deposición de hierro va acompañada de un activo proceso de erosión, lo cual resulta en islas químicamente heterogéneas y en la aparición de islas de vacantes en la superficie del sustrato. Por el contrario, durante el crecimiento de hierro sobre Pb/Cu(111): (i) la reacción en la interfase se ve considerablemente limitada, lo que produce inicialmente una bicapa bidimensional, transformándose la película granular en una película epitaxialmente continua; (ii) cuando la bicapa de Fe se completa, la transferencia de masa intercapas se ve limitada, lo cual lleva a un crecimiento de niveles tipo distribución de Poisson y en consecuencia a una película tipo multinivel más rugosa; por último (iii) la película de Fe, continua y monocristalina, tiene una estructura fcc, lo cual queda en evidencia debido a la persistente presencia de la superestructura (4×4) de plomo sobre la capa superficial al menos hasta un recubrimiento de 6 monocapas.

We report a scanning tunneling microscopy study of the growth of iron on Cu(111) using lead as a surfactant. In the absence of surfactant, the growth of iron on Cu(111) proceeds in the form of three-dimensional islands, giving rise to an irregular granular film, with the presence of both fcc and bcc crystallites whose relative population depends on the film thickness. The deposition of iron is accompanied by an active etching process, which results in the chemical heterogeneity of the islands and the appearance of vacancy islands in the substrate surface. On the contrary, during the growth of iron on Pb/Cu(111): (i) the reaction at the interface is considerably limited, producing initially a two-dimensional bilayer, transforming the irregular granular film in an almost perfect epitaxial film; (ii) when the Fe bilayer is completed, the interlayer mass transport becomes limited, this gives rise to a Poisson distribution growth and in consequence to a multilevel rough film; and (iii) the iron film, continuous and monocrystalline, has the fcc structure as suggested by the persistence of a (4×4) lead superstructure present on the top surface layer at least up to 6 monolayers.

Introducción

De un tiempo a esta parte es bien conocido que el uso de gases¹ o metales² adsorbidos mejora el crecimiento de películas delgadas de metales, cambiando el modo de crecimiento, de islas tridimensionales (3D) a uno de tipo bidimensional (2D) o capa a capa (LbL), lo que lleva a la obtención de películas continuas casi perfectas. Para crecer metales sobre metales los elementos más comúnmente utilizados han sido antimonio (Ag/Ag(111),² Co/Cu(111)³), oxígeno (Cu/Ru(0001),⁴ Pt/Pt(111)⁵), indio (Cu/Cu(111),⁶

Ag/Ag(111)⁷) y plomo (Cu⁸ y Co⁹ sobre Cu(111)). Todos estos elementos, conocidos como surfactantes, tienen una energía libre menor a la del metal depositado,¹¹ y tienden a flotar durante el crecimiento. La capacidad de flotar del Pb parece ser particularmente alta, por lo que ha sido utilizada para crecer válvulas de espín y superredes de Co/Cu.¹³

En este trabajo se estudia el carácter surfactante del Pb en otro sistema hetero-epitaxial, Fe sobre Cu(111), con el propósito final de crecer películas de Fe fcc. El Fe fcc es

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia

un material fascinante. Se conoce que tiene varias estructuras magnéticas que dependen del parámetro de red,¹⁴ dentro de las cuales se incluyen la paramagnética, ferromagnética y antiferromagnética. Sin embargo, es bien conocida la dificultad para la preparación de películas de Fe puramente fcc. Un posible sustrato para el crecimiento de Fe fcc isótropo es el cobre, debido fundamentalmente al pequeño "mis-match" entre las redes de ambos elementos. Mientras que el crecimiento de Fe sobre Cu(100) produce diferentes estructuras, fct,¹⁵ fcc,¹⁶ y bcc¹⁷ dependiendo del espesor de la película, con diferentes propiedades magnéticas,¹⁸ la deposición térmica de Fe sobre Cu(111) a temperatura ambiente se lleva a cabo en un modo de crecimiento tipo islas 3D,¹⁹⁻²¹ con "clusters" de Fe que son o bien bcc(110) o fcc(111) epitaxial dependiendo de la temperatura a la cual se lleva a cabo el crecimiento y del espesor de la película. A temperatura ambiente, la transición de fcc a bcc se produce entre 2 y 4 monocapas (MC) según muestran estudios realizados con LEED y XPD.^{21,22} Por otro lado, se ha demostrado que la deposición por láser pulsado produce películas muy planas, probablemente puramente fcc, pero solo para recubrimientos por debajo de las 6 MC.²²

Como se ha dicho anteriormente, aquí se estudia una vía alternativa para estabilizar películas de Fe fcc sobre Cu(111), utilizando una monocapa de Pb como surfactante. Resultados obtenidos con AES, LEED y STM demuestran que la predeposición de una capa de Pb produce el crecimiento de una película de Fe continua y epitaxial, aún cuando a partir del tercer nivel se reduce substancialmente la transferencia de masa intercapas y la película se torna más rugosa a medida que aumenta el recubrimiento. El patrón de difracción LEED con simetría de orden 3 y la presencia de la superestructura (4 × 4) de Pb sobre la capa superficial sugieren que la estructura de la película es realmente fcc, al menos hasta un recubrimiento aproximado a las 6 MC.

Esquema Experimental

Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente en una cámara de ultra alto vacío (UHV) equipada con un microscopio de efecto túnel (STM) de fabricación casera descrito

anteriormente²³ y una óptica de cuatro rejillas de vista posterior para realizar difracción de electrones lentos (LEED). La misma a su vez fue utilizada para adquirir espectros Auger. Tanto el manipulador como el portamuestras permiten la transferencia *in situ* desde la óptica LEED hasta la cabeza del STM. El sustrato utilizado fue un monocristal de Cu(111) pulido mecánicamente, el cual se prepara mediante un método que consiste en ciclos de bombardeo con iones Ar⁺ (500 eV) a temperatura ambiente seguido de un recocido a 850 K, hasta que la muestra no presenta vestigios de contaminantes (C y O) detectables con AES. El patrón de difracción LEED de esta superficie presenta la bien conocida simetría (1 × 1) con un eje de orden 3 perpendicular a la superficie, característico de la cara (111) de sustratos fcc. La deposición térmica de Pb y Fe se realizó mediante el calentamiento por bombardeo electrónico de evaporadores de Pb y Fe, respectivamente, y con la muestra a temperatura ambiente. Para bajos recubrimientos, la velocidad de deposición se calibró midiendo en las imágenes STM la fracción de superficie cubierta del sustrato. En cambio, grandes recubrimientos se deducen del tiempo de evaporación y de la comparación con las relaciones entre las transiciones Auger de baja y alta energía de Fe y Pb respecto de las de Cu. Considerando las incertezas involucradas, se ha estimado un error cercano al 20 % en los valores de recubrimiento. La punta del STM es de tungsteno policristalino y se preparó mediante un proceso electroquímico. La calibración vertical de los piezo-eléctricos se realizó midiendo la altura de un escalón sobre la superficie limpia de Cu(111), mientras que la lateral se efectuó midiendo la distancia a primeros vecinos en imágenes con resolución atómica.

Resultados

Es bien conocido que el Pb sobre Cu(111) a temperatura ambiente tiene un crecimiento tipo Stranski-Krastanov (SK).^{24,25} Para recubrimientos por debajo de 0.4 MC, a medida que los átomos de Pb se incorporan sobre la superficie de Cu(111) se forma una aleación superficial.²⁶ Al aumentar el recubrimientos, se produce la ruptura de la aleación y eventualmente, para recubrimientos cercanos a 1 MC, se forma una

capa hexagonal compacta con una superestructura (4×4) incommensurada. A mayores recubrimientos, el crecimiento continúa con la formación de islas o "clusters" cristalinos tridimensionales de Pb. En la fig. 1 se muestran

patrones LEED adquiridos tras la deposición de ~ 1 MC de Pb sobre la superficie limpia de Cu(111) (fig. 1d), observándose claramente la superestructura (4×4) en el patrón LEED, con haces muy intensos y poco fondo.

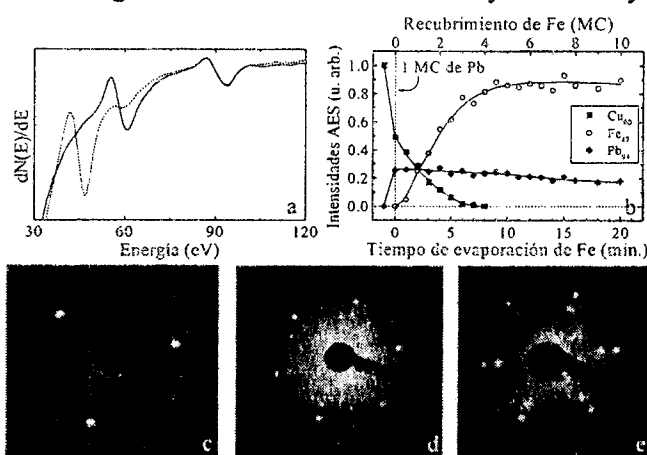


Figura 1: (a) Espectros Auger de baja energía adquiridos tras la deposición de 1 MC de Pb sobre Cu(111) (línea sólida) y de ~ 4 MC de Fe sobre Pb/Cu(111) (línea de puntos); (b) evolución de las intensidades Auger de Cu₆₀, Fe₄₇ y Pb₉₄ a lo largo del proceso de evaporación de Fe sobre Pb/Cu(111); patrones de difracción LEED de (c) la superficie limpia de Cu(111); (d) 1 MC de Pb sobre Cu(111); y (e) ~ 7 MC de Fe sobre Pb/Cu(111).

En la fig. 1 queda probado que la capa de Pb flota eficientemente durante el crecimiento de Fe sobre Cu(111), manteniendo la simetría (4×4) , al igual que en el crecimiento de Cu o Co sobre Cu(111).^{8,9} En la fig. 1a se muestran dos espectros Auger de baja energía superpuestos. El primero (línea sólida), correspondiente a 1 MC de Pb depositada sobre la superficie de Cu limpia, muestra las transiciones de baja energía de Cu₆₁ y Pb₉₂. El segundo (línea de puntos) corresponde al espectro adquirido luego de la deposición de una película gruesa de ~ 4 MC de Fe sobre la interfase de Pb/Cu(111). A partir de este espectro es obvio que la película de Fe produce prácticamente la desaparición completa de la señal del substrato que aparece a 61 eV, mientras que a 47 eV aparece la transición Auger relativa al Fe. Así, la película de Fe ha cubierto completamente la superficie del substrato, siendo su espesor lo suficientemente grueso como para provocar la desaparición de la señal de baja energía de Cu. Por otro lado, la señal de Pb muestra una caída prácticamente imperceptible en su intensidad durante el proceso de evaporación de Fe. Por lo tanto, los espectros Auger de baja energía demuestran que la capa de Pb segrega o flota sobre la película de Fe depositada, la cual a su vez, cubre completamente la superficie del substrato. El fenómeno de segregación de Pb

también puede confirmarse a través de la evolución de las intensidades pico a pico de las transiciones Auger Fe₄₇, Cu₆₁ y Pb₉₂ en función del tiempo de evaporación y recubrimiento de Fe (fig. 1b). Mientras que las señales de Cu y Fe decrecen y aumentan sus intensidades respectivamente, la correspondiente a la transición de Pb se mantiene prácticamente inalterada a lo largo de todo el proceso de crecimiento de la película de Fe. Además, en la fig. 1 se muestran los patrones de difracción LEED de la superficie limpia de Cu(111) (fig. 1c), 1 MC de Pb depositada sobre la misma (fig. 1d) y una película gruesa (~ 7 MC) de Fe depositada sobre la interfase Pb/Cu(111) (fig. 1e). Con propósitos comparativos, estos patrones fueron adquiridos a una misma energía cinética de los electrones (135 eV). La superficie limpia de Cu presenta la esperada y bien conocida simetría (1×1) de orden 3. Como ya hemos puntualizado, la capa de Pb depositada sobre la superficie limpia de Cu muestra un patrón de simetría (4×4) , al igual que para el caso de la película gruesa de Fe depositada sobre la interfase, solo que este último presenta haces de difracción bastante más tenues y un fondo mucho mayor. Estas dos últimas observaciones indican una degradación del orden superficial, es decir una reducción del tamaño del área de las zonas ordenadas (4×4) de Pb, asociado a la formación de islas en la

película de Fe. No obstante, la simetría (4×4) del patrón de difracción se mantiene presente. Los resultados obtenidos con LEED claramente confirman lo observado con AES, es decir la capa de Pb segrega hacia la superficie superior de la película de Fe, manteniendo la estructura (4×4) sobre la misma. Dado que la superestructura de simetría (4×4) de Pb ha sido observada únicamente para el crecimiento sobre sustratos con superficies hexagonales, tales como Cu(111)²⁷ y Ni(111) fcc²⁸ o Co(0001) hcp,²⁹ y el patrón LEED muestra una clara simetría de orden 3 hasta recubrimientos cercanos a ~ 6 MC, es más que probable que la capa de Fe tenga una estructura fcc.

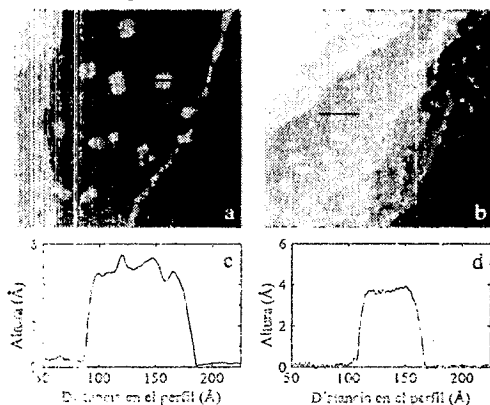


Figura 2: Imágenes STM ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$) adquiridas luego de la deposición a temperatura ambiente de 0.25 MC de Fe sobre (a) la superficie limpia de Cu(111) y (b) la superficie de Cu(111) previa predeposición de 1 MC de Pb; (c) y (d) perfiles de alturas adquiridos a lo largo de las islas marcadas en (a) y (b), respectivamente. En (a) la flecha apunta a una isla de vacantes ubicada sobre una terraza de la superficie de Cu.

En la fig. 2 se muestran imágenes STM de 0.25 MC de Fe sobre Cu(111) depositadas a una velocidad de 0.5 MC/min. La imagen de la fig. 2a corresponde a la evaporación de Fe sobre la superficie limpia, es decir sin la predeposición de la capa de Pb. Tal como ya ha sido reportado,^{19,29,30} la deposición de Fe produce la formación de islas tridimensionales, en su mayoría de forma hexagonal y de doble altura. Además la superficie superior de las islas es más bien rugosa, y con valores de alturas en el rango entre 4 y 5.5 Å. En la fig. 2c se muestra un típico perfil de alturas adquirido a lo largo de una isla de la fig. 2a. El tamaño lateral característico de las islas es de $\sim 100 \text{ \AA}$. Todos los escalones en la imagen aparecen decorados con islas de 1-2 MC de altura. Además, luego de la evaporación de Fe, sobre las terrazas de Cu

aparecen un número considerable de huecos (es decir islas de vacantes) de 2 Å de profundidad (uno de ellos está marcado con la flecha en la fig. 2a), muy similares a los ya reportados para Co sobre Cu(111).^{31,32} Estos dos últimos procesos, la decoración de escalones y la formación de huecos, parecen estar vinculados, y se ha propuesto un mecanismo relacionado con las tensiones entre átomos para explicar este proceso de difusión de Cu inducido por Fe.³⁰

La imagen STM de la fig. 2b corresponde a la deposición de 0.25 MC de Fe sobre la superficie de Cu(111) previa evaporación de 1 MC de Pb. Aún cuando el tamaño de las terrazas no es lo suficientemente grande para proporcionarnos una descripción cuantitativa confiable, la densidad de islas es significativamente mayor que sin la predeposición de Pb, lo que indica una disminución en el coeficiente de difusión efectivo de los átomos móviles. Las islas, cuyo tamaño lateral promedio es de 50 Å, son de doble altura. Probablemente, debido a efectos electrónicos, la medición de alturas depende por alguna razón de las condiciones túnel, y aún cuando no se puede sacar un valor único, los más comunes están en el rango entre los 3.6 y 4 Å. No obstante, en este caso, la superficie superior es mucho más plana tal como lo demuestra el perfil de alturas de la fig. 2d. En general, la forma de las islas es más bien triangular en lugar de hexagonal y a su vez más regular. Tal como en el caso de sin Pb, los escalones aparecen decorados por islas. Sin embargo, no se observan huecos sobre la superficie del sustrato de Cu. Imágenes con resolución atómica (no se muestran aquí) confirman la presencia de la capa (4×4) de Pb sobre la superficie superior de las islas, así como sobre la superficie del sustrato.

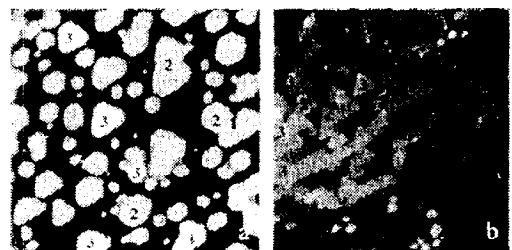


Figura 3: Imágenes STM ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$) adquiridas luego de la deposición a temperatura ambiente de 1.3 MC de Fe sobre (a) la superficie limpia de Cu(111) y (b) la superficie de Cu(111) previa predeposición de 1 MC de Pb. Los números indican el número de capas sobre el sustrato.

En la fig. 3 se muestran imágenes STM de 1.5 MC de Fe sobre Cu(111), depositadas a una velocidad de 0.5 MC/min., sin (fig. 3a) y con (fig. 3b) 1 MC de Pb predepositado. Mientras que la altura de las islas en la fig. 3a es de dos o tres capas, la mayoría de las observadas en la fig. 3b son de doble altura con solo una pequeña fracción de tercer nivel presente. Esto sugiere que los procesos atómicos que llevan a cabo el control del crecimiento morfológico son diferentes en ambos casos. Sin Pb, para que muchas islas tengan el tercer nivel completamente ocupado, ha de haber ocurrido una difusión ascendente significativa dentro de las islas. Por otro lado, con Pb este flujo ascendente parece solo estar limitado al segundo nivel. La cantidad de material que forma parte del tercer nivel puede explicarse en términos del número de átomos de Fe que se han depositado sobre la superficie superior de las islas de doble altura.

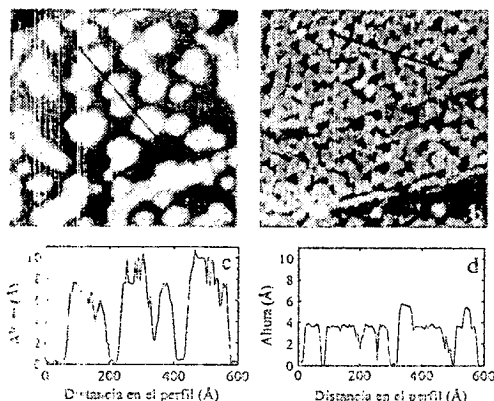


Figura 4. Imágenes STM ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$) adquiridas luego de la deposición a temperatura ambiente de 2.0 MC de Fe sobre (a) la superficie limpia de Cu(111) y (b) la superficie de Cu(111) previa predeposición de 1 MC de Pb; (c) y (d) perfiles de altura de islas adquiridos a lo largo de las líneas de (a) y (b), respectivamente.

La diferencia más significativa entre ambos casos, sin embargo, viene dada por la regularidad y la baja rugosidad de la superficie de las islas cuando se ha predepositado 1 MC de Pb. Sin Pb (fig. 3a) se obtienen islas triangulares y hexagonales con una forma algo irregular, en cambio con Pb (fig. 3b) la forma de las islas es siempre triangular y mucho más regular. Esto es diferente al caso de Co depositado sobre Pb/Cu(111).²⁹ Otra diferencia importante respecto al caso de Co radica en la homogeneidad química de las islas preparadas sin y con surfactante. En el primer caso, la rugosidad superficial de corto alcance y la irregular morfología, las cuales no permiten la

obtención de imágenes con resolución atómica sobre la superficie de las islas, parecen denotar una composición heterogénea, con algunos átomos de Cu mezclados dentro de las islas de Fe. Por el contrario, con el uso de Pb, la superficie de las islas es muy plana, y la capa (4×4) de Pb no parece distorsionada, lo que indica una composición más bien homogénea. Además, con Pb todas las islas están orientadas en la misma dirección.

Si para los recubrimientos tratados hasta aquí, la diferencia más significativa entre las películas de Fe crecidas sin y con Pb, parece limitada al crecimiento más regular, en forma y altura, de islas de dos niveles, la influencia de la capa de Pb predepositada se hace más evidente justamente con la completitud de la bicapa. En la fig. 4 se muestran imágenes STM adquiridas luego de la deposición de ~ 2.0 MC de Fe. Sin Pb (fig. 4a), $\sim 50\%$ de la superficie del sustrato aún se encuentra sin cubrir. Respecto a las imágenes de la fig. 3a, las islas 3D han incrementado su altura, alcanzando de 8-10 \AA , pero su densidad y tamaño lateral permanecen prácticamente constantes. Aún cuando, la superficie superior de las islas sigue siendo muy rugosa, parece haber una coexistencia de islas de 3, 4 y 5 niveles, siendo su altura promedio $\sim 8 \text{ \AA}$, es decir 4 niveles. Esto puede observarse en la fig. 4c, donde se muestra un perfil de altura de islas adquirido a lo largo de la línea de la fig. 4a. Todas estas características constituyen una clara indicación de un modo de crecimiento tipo 3D.

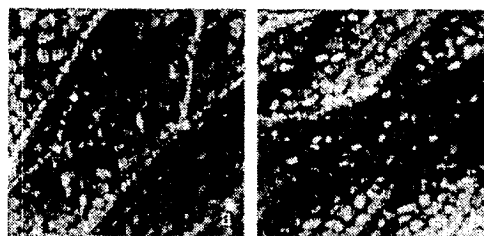


Figura 5. Imágenes STM ($2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$) adquiridas luego de la deposición a temperatura ambiente de (a) 3.5 MC y (b) 7.0 MC de Fe sobre la superficie limpia de Cu(111).

La predeposición de 1 MC de Pb cambia la escena completamente. En este caso (fig. 4b), la bicapa se completa casi totalmente, mientras la población del tercer nivel no aumenta significativamente. El hecho que las islas compartan la misma orientación y se unan de una manera continua sin dejar espacios intersticiales entre

ellas, implica que han tenido que nuclearse en sitios equivalentes de la superficie de Cu, siguiendo la secuencia de apilamiento del sustrato. Así, la superficie conserva un carácter bidimensional. En la fig. 4d se muestra un perfil de alturas obtenido a lo largo de la línea de la fig. 4b, donde se observa una drástica reducción de la rugosidad de la superficie debida a la presencia del surfactante (comparar con la fig. 4c).

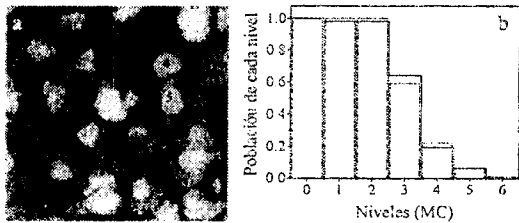


Figura 6: (a) Imagen STM ($500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$) adquirida luego de la deposición a temperatura ambiente de ~ 2.9 MC de Fe sobre la interfase de Pb/Cu(111); (b) población de los diferentes niveles observados en la imagen (a). La línea de puntos corresponde a una distribución de niveles tipo Poisson ubicados sobre la bicapa inicial de Fe.

Para la superficie limpia, cuando el recubrimiento de Fe se incrementa hasta ~ 3.5 MC (fig. 5a), las islas crecen en altura y tamaño lateral hasta que cubren casi completamente la superficie del sustrato. En este caso, no obstante, las islas no se unen fácilmente, y pueden aún distinguirse los granos individuales. Notar incluso la presencia de estructuras alargadas tipo canales en la fig. 5a. Estas, han sido reconocidas como estructuras bcc(110) con una orientación Kurdjumov-Sachs respecto al sustrato fcc.²² Para mayores recubrimientos (fig. 5b, ~ 7.0 MC) estos cristales bcc dominan la morfología superficial, y puede observarse un patrón de difracción LEED característico del crecimiento de Fe(110) bcc sobre Cu(111) con sus 6 dominios equivalentes

(no mostrado en este trabajo). Hasta aquí la morfología de la película mantiene una estructura granular. Por el contrario, para superficies recubiertas con Pb, las dos primeras MC de Fe crecen formando una película bidimensional continua y casi perfecta. A partir de allí sin embargo, el crecimiento procede de una manera tipo multinivel, aún cuando la película sigue siendo continua, es decir, las islas individuales se juntan sin dejar lugares vacíos a medida que los diferentes niveles se van llenando.

En la fig. 6a se muestra una típica imagen de la superficie luego de la deposición de ~ 2.9 MC de Fe sobre la interfase de Pb/Cu(111). En este caso la bicapa inicial está casi completa (98 %), mientras que el tercer nivel está lleno en más de un 60 %. No obstante, el cuarto nivel ha comenzado a poblarse bastante antes de que se haya completado el tercer nivel, e incluso existe en algunas islas la ocupación casi imperceptible de un quinto nivel. En la fig. 6b, la línea sólida representa la población de niveles medidos a partir de la fig. 6a, mientras que la línea de puntos denota una distribución de niveles tipo Poisson ubicados sobre la bicapa completa de Fe. El acuerdo es casi perfecto, lo que indica la existencia de una reducción substancial del transporte de masa intercapas desde el tercer nivel en adelante. De este modo el número de niveles expuestos se incrementa rápidamente a medida que aumenta el recubrimiento de Fe (para una distribución tipo Poisson el frente de crecimiento $\propto \sim \sqrt{t}$), pero incluso luego de la deposición de 7.0 MC de Fe (fig. 7), la superficie de cada nivel es muy plana, y puede resolverse a nivel atómico la superestructura de simetría (4×4) de Pb en cada uno de ellos (ver por ejemplo fig. 7c).

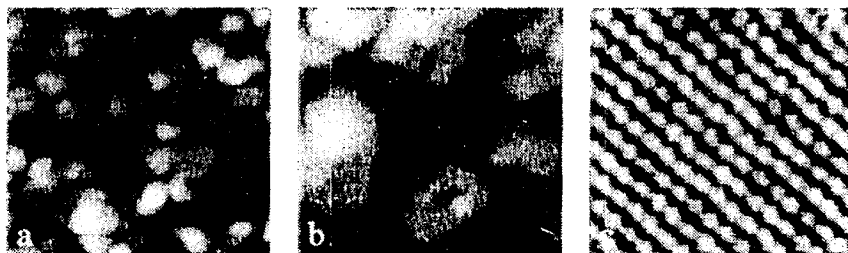


Figura 7: Imágenes STM adquiridas luego de la deposición a temperatura ambiente de ~ 7.0 MC de Fe sobre la interfase de Pb/Cu(111): (a) $500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$; (b) $200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$; (c) $45 \text{ \AA} \times 45 \text{ \AA}$.

Discusión

Las energías libres de las superficies de Fe y Cu son $\gamma_{\text{Fe}} = 2.939$ y $\gamma_{\text{Cu}} = 1.934 \text{ J/m}^2$,¹¹ así

$\Delta\gamma = \gamma_{\text{Cu}} - (\gamma_{\text{Cu,Fe}} + \gamma_{\text{Fe}}) \sim -1 \text{ J/m}^2$, es un número negativo relativamente grande (la energía libre de la interfase es usualmente un número peque-

ño), lo cual explica el modo de crecimiento tipo 3D de Fe en Cu(111). La presencia de la capa de Pb, con una energía libre de superficie pequeña ($\gamma_{Pb} = 0.534 \text{ J/m}^2$), evita este problema puesto que en este caso el balance de energías $\Delta\gamma = (\gamma_{CuPb} + \gamma_{Pb}) - (\gamma_{CuFe} + \gamma_{FePb} + \gamma_{Pb})$ resulta ser un número mucho más pequeño que en el caso sin Pb.

Por lo tanto, la predeposición de 1 MC de Pb cambia la incorporación de Fe sobre Cu(111), produciendo una película continua y plana (no obstante multinivel) en lugar de una película granular tipo 3D. A bajos recubrimientos, la capa de Pb predepositada provoca una disminución del coeficiente de difusión efectivo de los átomos de Fe, demostrado por una mayor densidad de islas sobre las terrazas. Al mismo tiempo las islas de doble altura son más regulares en forma, altura y orientación, y parecen nuclear en sitios equivalentes de la superficie de Cu, previniendo la formación de "twins" y fallas de apilamiento en la interfase. En suma, una vez formadas las islas de doble altura, la capa de Pb inhibe, probablemente por razones cinéticas, el flujo de difusión ascendente de átomos nuevos que llegan a las islas, las cuales entonces crecen lateralmente en lugar de aumentar su altura hasta que forman una película de Fe continua y muy plana. A mayor deposición de Fe, las islas se unen formando una bicapa continua casi perfecta, después de lo cual el crecimiento procede de una manera tipo multinivel debido a la ausencia de transporte de masa entre las capas de Fe. De este modo, el efecto surfactante de Pb es muy efectivo para detener la aglomeración y reacción interfacial durante el crecimiento de Fe sobre Cu(111), pero parece no ser lo suficientemente efectivo para provocar un crecimiento tipo LbL en el régimen de Fe sobre Fe(111).

Este efecto surfactante es bastante diferente al observado en el crecimiento a temperatura ambiente de Cu y Co en Cu(111). En estos sistemas, el transporte de masa intercapas parece estar impedido por la existencia de una barrera energética (llamada barrera Ehrlich-Schwoebel, ES)^{33,34} que inhibe la difusión descendente en el borde de los escalones, pero la presencia de la capa de Pb hace que la película crezca LbL.^{8,10,29} Si bien el mecanismo

general para la acción surfactante es aún poco claro^{5,35-39} recientemente se ha propuesto que, para el caso de Cu sobre Cu(111),⁸ la presencia de la capa de Pb cambia el mecanismo microscópico de difusión. Los átomos depositados en lugar de moverse sobre las terrazas por "hopping", ahora lo hacen por "exchange" o lo que es lo mismo intercambian rápidamente su lugar con átomos de la capa surfactante de Pb y luego difunden por debajo de la misma realizando "exchange" con los átomos del substrato de Cu. De este manera, la barrera de energía para la difusión a lo largo de las terrazas, E_{surf} , se incrementa considerablemente respecto a la deposición de Fe sobre la superficie limpia. En consecuencia, la barrera de activación adicional $\Delta E = E_{step} - E_{surf}$ para el "hopping" descendente de un adátomo sobre el borde de una isla se reduce considerablemente y la difusión intercapas pasa a ser tan efectiva como la intracapa.

Por razones obvias, no existen datos experimentales relativos al crecimiento de Fe sobre Fe(111) fcc. En consecuencia, el tamaño real de la barrera ES no se conoce. A partir del comportamiento de sistemas similares uno puede esperar que la misma exista y que su valor sea grande. De nuestros datos queda claro que incluso con la capa de Pb resulta fácil la difusión descendente para los átomos de Fe. Así, aún cuando la difusión sobre las terrazas se ve disminuida por la presencia de la capa de Pb, el valor de la barrera ES incluso con Pb parece ser lo suficientemente grande para prevenir la difusión intercapas.

Para concluir, el comportamiento descrito en este trabajo para el crecimiento de Fe sobre Cu(111) prereducido con Pb es tan diferente al observado para el caso de deposiciones de Co y Cu sobre el mismo sistema, que debería existir alguna diferencia substancial en los procesos de difusión predominantes para Fe y Co o Cu, respectivamente, sobre la superficie de Cu(111) recubierta con Pb.

En lo que respecta a la estructura cristalina de la película de Fe preparada con surfactante, la regularidad de las islas a bajos recubrimientos y la misma orientación respecto del substrato parecen indicar que siguen el apilamiento fcc del substrato, formando una película monocristalina continua de Fe fcc. Para mayores

recubrimientos, la presencia sobre la superficie de la capa (4 × 4) de Pb es consistente con la existencia de una capa hexagonal compacta por debajo de ésta, lo cual además confirma la suposición de una película de Fe(111) fcc. Mediciones preliminares *in situ* de las intensidades difractadas, obtenidas con LEED, como función de la tensión de aceleración de los electrones (curvas I-V), muestran una clara simetría de orden 3, confirmando de nuevo esta suposición.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por la CICyT (proyectos MAT98-0965-C0401 y MAT98-0965-C0402) y DGES (proyecto PB97-0031) de España y por la Fundación Antorchas (proyecto A-13564/1-30) de Argentina. Además, los autores agradecen al Dr. A.L. Vázquez de Parga por su ayuda durante la puesta a punto del sistema experimental y uno de nosotros (M.C.G.P) agradece a la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología de España por el apoyo financiero, y al CONICET de Argentina por la financiación de una beca.

Referencias

- 1.- W.F. Egelhoff, Jr. y D.A. Steigerwald, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 2167 (1989).
- 2.- H.A. van der Vegt, H.M. van Pinxteren, M. Lohmeier, E. Vlieg y J.M.C. Thornton, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3335 (1992).
- 3.- V. Scheuch, K. Potthast, B. Voigtländer y H.P. Bonzel, *Surf. Sci.* **318**, 115 (1994).
- 4.- M. Schmidt, H. Wolter, M. Nohlen y K. Wandelt, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 1818 (1994).
- 5.- S. Esch, M. Hohage, T. Michely y G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 518 (1994).
- 6.- H.A. van der Vegt, J. Alvarez, X. Torrelles, S. Ferrer y E. Vlieg, *Phys. Rev. B* **52**, 17443 (1995).
- 7.- H.A. van der Vegt, W.J. Huisman, P.B. Howes, T.S. Turner y E. Vlieg, *Surf. Sci.* **365**, 205 (1996).
- 8.- J. Camarero, J. Ferrón, V. Cros, L. Gómez, A.L. Vázquez de Parga, J.M. Gallego, J.E. Prieto, J.J. de Miguel y R. Miranda, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 850 (1998).
- 9.- J. Camarero, L. Spendeler, G. Schmidt, K. Heinz, J.J. de Miguel y R. Miranda, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2448 (1994).
- 10.- J. Camarero, T. Graf, J.J. de Miguel, R. Miranda, W. Kuch, M. Zharnikov, A. Dittschar, C.M. Schneider y J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4428 (1996).
- 11.- Z. Mezey y J. Giber, *Japan J. Appl. Phys.* **21**, 1569 (1982).
- 12.- W.F. Egelhoff, Jr., P.J. Chen, C.J. Powell, M.D. Stiles, R.D. McMichael, C.-L. Lin, J.M. Sivertsen, J.H. Judy, K. Takano y A.E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* **80**, 5183 (1996).
- 13.- J. Camarero, V. Cros, M.J. Capitán, J. Álvarez, S. Ferrer, M.A. Niño, J.E. Prieto, L. Gómez, J. Ferrón, A.L. Vázquez de Parga, J.M. Gallego, J.J. de Miguel y R. Miranda, *Appl. Phys. A* **69**, 553 (1999).
- 14.- V.L. Moruzzi, P.M. Marcus y J. Kübler, *Phys. Rev. B* **39**, 6957 (1989).
- 15.- S.H. Lu, J. Quinn, D. Tian, F. Jona y P.M. Marcus, *Surf. Sci.* **209**, 364 (1989).
- 16.- M.F. Onellion, C.L. Fu, M.A. Thompson, J.L. Erskine y A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* **33**, 7322 (1986).
- 17.- D. Pescia, M. Stamparoni, G.L. Bona, A. Vaterlaus, R.F. Willis y F. Meier, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2126 (1987).
- 18.- S. Müller, P. Bayer, C. Reischl, K. Heinz, B. Feldmann, H. Zillgen y M. Wuttig, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 765 (1995).
- 19.- A. Brodde y H. Neddermeyer, *Ultramicroscopy* **42-44**, 556 (1992).
- 20.- A. Brodde, K. Dreps, J. Binder, Ch. Lunau y H. Neddermeyer, *Phys. Rev. B* **47**, 6609 (1993).
- 21.- M.T. Kief y W.F. Egelhoff, Jr., *Phys. Rev. B* **47**, 10785 (1993).
- 22.- J. Shen, P. Ohresser, Ch.V. Mohan, M. Klaua, J. Barthel y J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1980 (1998).
- 23.- D.M. Zeglinski, D.F. Ogletree, T.P. Beebe, Jr., R.Q. Hwang, G.A. Somorjai y M.B. Salmerón, *Rev. Sci. Instrumen.* **61**, 3769 (1990).
- 24.- C. Ocal, E. Martínez y S. Ferrer, *Surf. Sci.* **136**, 571 (1984).
- 25.- G. Meyer, M. Michailov y M. Henzler, *Surf. Sci.* **202**, 125 (1988).
- 26.- C. Nagl, O. Haller, E. Platzgummer, M. Schmid y P. Varga, *Surf. Sci.* **321**, 237 (1994).
- 27.- J. Henrion y G.E. Rhead, *Surf. Sci.* **29**, 20 (1972).
- 28.- K. Umezawa, A. Takahashi, T. Yumura, S. Nakanishi y W.M. Gibson, *Surf. Sci.* **365**, 118 (1996).
- 29.- J.E. Prieto, Ch. Rath, S. Müller, L. Hammer, K. Heinz y R. Miranda, *Phys. Rev. B* (submitted).
- 30.- M. Klaua, H. Höche, H. Jenniches, J. Barthel y J. Kirschner, *Surf. Sci.* **381**, 106 (1997).
- 31.- J. de la Figuera, J.E. Prieto, C. Ocal y R. Miranda, *Phys. Rev. B* **47**, 13043 (1993).
- 32.- J. De la Figuera, J.E. Prieto, C. Ocal y R. Miranda, *Surf. Sci.* **307-309**, 538 (1994).
- 33.- W. Wulfhekkel, N.N Lipkin, J. Kliever, G. Rosenfeld, L.C. Jorritsma, B. Poelsema y G. Comsa, *Surf. Sci.* **348**, 227 (1996).
- 34.- J. de la Figuera, J.E. Prieto, G. Kostka, S. Müller, C. Ocal, R. Miranda y K. Heinz, *Surf. Sci.* **349**, L139 (1996).
- 35.- G. Rosenfeld, R. Servaty, C. Teichert, B. Poelsema y G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 895 (1993).
- 36.- I. Markov, *Phys. Rev. B* **50**, 11271 (1994).
- 37.- Z.Z. Zhang y M.G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 693 (1994).
- 38.- J. Vrijmoeth, H.A. van der Vegt, J.A. Meyer, E. Vlieg y R.J. Behm, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3843 (1994).
- 39.- N. Memmel y E. Bertel, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 485 (1995).