

Capítulo 3

CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA DE MULTICAPAS Cu/Mg

Para realizar un estudio completo del sistema de multicapas Cu/Mg bajo tratamiento térmico se han depositado diferentes tipos de multicapas. El cuadro 3.1 muestra un resumen de las características de cada una de estas multicapas. La deposición se ha realizado mediante EBD (ver sección 2.1) a una velocidad de deposición que ha variado entre 0.2 y 0.3 nm/s en todos los casos excepto en la muestra 10/20, que ha sido de 0.1 nm/s. Aunque con diferentes grosores, la mayoría de las muestras cumplen una relación estequiométrica de 1Cu:2Mg, de manera que únicamente se espera la formación del intermetálico CuMg₂ durante los tratamientos térmicos [1–3]. El estudio se ha completado con la deposición de multicapas con excedente de Cu o Mg. Estas muestras permiten estudiar cómo difiere su comportamiento del de las muestras estequiométricas.

Los volúmenes molares de Cu y Mg son 7.1 y 14.0 cm³ respectivamente, por lo que, para lograr una estequiometría de 1Cu:2Mg, es necesaria una relación de grosores de 1Cu:4Mg. Tal como puede comprobarse, en la mayoría de muestras esta relación de grosores no se cumple de forma estricta: prácticamente en todas las muestras en las que se pretende lograr esta estequiometría hay un exceso de Cu en los extremos. Esto se debe a que las capas externas de Cu deben ser suficientemente gruesas como para proteger al Mg de la oxidación. Este excedente de Cu no debería afectar a la transformación de la muestra en CuMg₂ [2], aunque sí que puede provocar la formación de Cu₂Mg a más alta temperatura [1].

En el cuadro 3.1 puede apreciarse que a las multicapas 10/100, 20/80(2) y 20/90 se les ha añadido 10 nm de Fe y 10 nm de Pd en ambos extremos. Esto permitirá estudiar su comportamiento bajo tratamientos de hidrogenación (ver capítulo 6).

<i>Muestra</i>	<i>Grosor Cu</i>	<i>Grosor Mg</i>	<i>Estequiometría</i>	<i>Descripción</i>
10 / 100	10 nm	100 nm	1Cu:5Mg	Pd(10)+ Fe(10)+ Mg(50)+ [Cu(10)+ Mg(100)]*4+ Cu(10)+ Mg(50)+ Fe(10)+ Pd(10)
30 / 120	30 nm	120 nm	1Cu:2Mg	Cu(20)+ [Mg(120)+ Cu(30)]*7+ Mg(120)+ Cu(20)
20 / 80	20 nm	80 nm	1Cu:2Mg	[Cu(20)+ Mg(80)]*8+ Cu(20)
20 / 80 (2)	20 nm	80 nm	1Cu:2Mg	Pd(10)+ Fe(10)+ Cu(10)+ [Mg(80)+ Cu(20)]*7+ Mg(80)+ Cu(10)+ Fe(10)+ Pd(10)
20 / 90	20 nm	90 nm	4Cu:9Mg	Pd(10)+ Fe(10)+ Mg(45)+ [Cu(20)+ Mg(90)]*7+ Cu(20)+ Mg(45)+ Fe(10)+ Pd(10)
15 / 60	15 nm	60 nm	1Cu:2Mg	[Cu(15)+ Mg(60)]*14+ Cu(20)
7 / 28	7 nm	28 nm	1Cu:2Mg	Cu(20)+ Mg(28)+ [Cu(7)+ Mg(28)]*14+ Cu(20)
10 / 20	10 nm	20 nm	1Cu:1Mg	[Cu(10)+ Mg(20)]*20+ Cu(20)

Cuadro 3.1: Descripción de las capas depositadas. Los valores que aparecen entre paréntesis en la columna *Descripción* corresponden al grosor de las diferentes capas en nanómetros. Las capas aparecen en orden ascendente, es decir, desde el sustrato hasta la superficie.

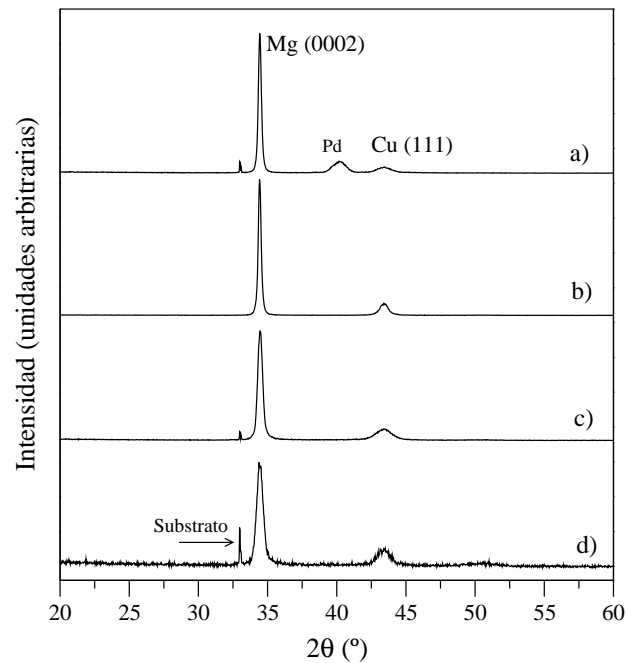


Figura 3.1: Perfiles de difracción de rayos X de diferentes muestras sin tratamiento térmico. Los perfiles corresponden a las multicapas a) 10/100, b) 20/80 c) 7/28 y d) 10/20.

3.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS CAPAS DEPOSITADAS

En esta sección se realizará una primera aproximación a la caracterización estructural y morfológica de las diferentes capas depositadas. La difracción de rayos X es una técnica imprescindible para este tipo de estudio ya que permite la identificación de las fases presentes así como la obtención de información acerca de la microestructura de las mismas. Para ello se han realizado barridos θ - 2θ convencionales. La figura 3.1 muestra los difractogramas obtenidos para cuatro tipos de multicapas diferentes.

La indexación de los picos confirma que las únicas fases presentes en la muestra son Mg y Cu, el Mg con estructura hexagonal de grupo espacial $P6_3/mmc$ y el Cu con estructura cúbica centrada en las caras y grupo espacial $Fm\bar{3}m$. En todos los casos se aprecia claramente una fuerte orientación preferencial en las capas de Mg en la dirección (0002). La intensidad del único pico que aparece del Cu, el (111), es muy baja ya que estas capas son muy delgadas. A esta reflexión le corresponde el 100 % de intensidad relativa según los *Powder diffraction files* [4] y a la siguiente, la (200), el 45 %. La baja intensidad del pico de Cu, sumada a la relación entre las intensidades relativas, impide determinar si estas capas han crecido también fuertemente orientadas sólo ba-

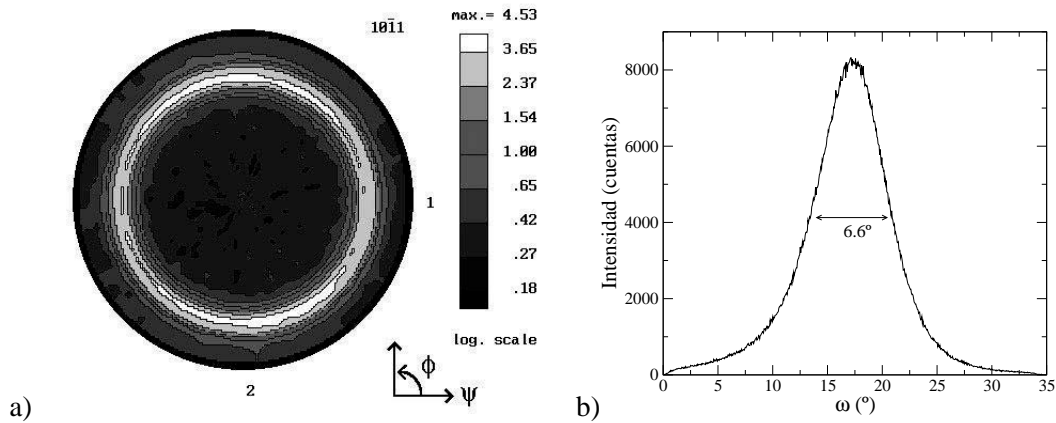


Figura 3.2: a) Figura de polos de la reflexión $(10\bar{1}1)$ del Mg con correcciones de focalización y anillo exterior efectuadas con el programa PopLA [5]. b) Curva Rocking de la reflexión (0002) del Mg. Está indicada la anchura a media altura del pico.

sándose en que la reflexión (111) es la única que aparece en el perfil de difracción. Es interesante comprobar la elevada semejanza que existe entre todos los difractogramas, lo que indica que la forma de crecimiento es similar en todas las muestras. La única diferencia está en la anchura a media altura de los picos, especialmente los de Mg, mucho más delgados en las capas 10/100 y 20/80, lo que indica un tamaño de grano mayor para estas capas. De hecho, una estimación del tamaño de grano del Mg a partir de la anchura a media altura de los picos indica que en la dirección perpendicular éste es aproximadamente igual al grosor de las capas. Más adelante se abordará esta cuestión en detalle.

El grado de orientación preferencial de esta fase puede estudiarse en profundidad mediante figuras de polos y curvas Rocking. En la figura 3.2a se muestra la figura de polos correspondiente a la reflexión $(10\bar{1}1)$ del Mg, en la que puede apreciarse un anillo de mayor intensidad en $\psi = 60^\circ$, ángulo que forman los planos $(10\bar{1}1)$ y (0002) en la estructura hexagonal del Mg. Este resultado confirma la pronunciada orientación preferencial con la que han crecido las capas de Mg. Por otra parte, la presencia de dos zonas de mayor intensidad sobre el anillo, en la zona de $\phi=90^\circ$ y 270° , indica que existe una leve orientación en el plano de la capa. La figura 3.2b muestra una curva Rocking de la reflexión (0002) del Mg. La anchura a media altura del pico corresponde a la inclinación máxima de la muestra a la que el mismo plano cristalino sigue encontrándose paralelo al plano de difracción. En este caso se obtiene una anchura de 6.6° , lo que indica que los granos cristalinos correspondientes a esta reflexión no han crecido totalmente paralelos. En el caso de un monocristal, por ejemplo, la anchura de una curva Rocking normalmente no supera 1° . Con los resultados obtenidos hasta ahora se podría afirmarse que el crecimiento cristalino de los granos de Mg ha sido marcadamente columnar.

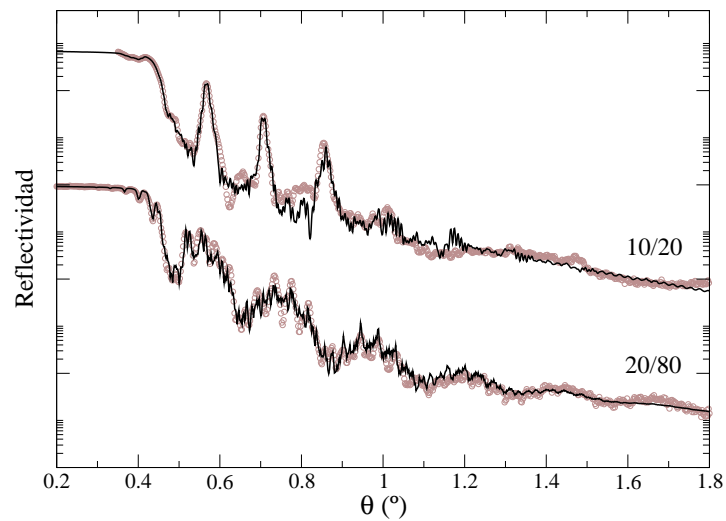


Figura 3.3: Medidas de reflectividad (círculos) para las multicapas 10/20 (superior) y 20/80 (inferior) junto a sus respectivos ajustes (línea continua). Los picos definidos que pueden observarse para la muestra 10/20 provienen de la elevada periodicidad presente en la muestra, formada por 20 bicapas iguales de Cu/Mg. En la muestra 20/80 este fenómeno no puede observarse de forma tan destacada ya que esta muestra únicamente está formada por 8 bicapas iguales.

Las medidas de reflectividad aportan información muy importante de cara a la caracterización de los sistemas de multicapas, ya que a partir de ellas puede conocerse la rugosidad media de las intercaras y el tamaño, periodicidad y densidad de las capas. En este trabajo se han realizado medidas de reflectividad sobre las multicapas 20/80 y 10/20. Los perfiles medidos junto con los respectivos ajustes están representados en la figura 3.3. En el perfil de reflectividad de la multicapa 10/20 pueden apreciarse tres picos bien definidos, los cuales son producto de la alta periodicidad que presenta esta muestra [6], formada por 20 bicapas iguales de Cu/Mg. En el perfil de la multicapa 20/80, no aparecen picos tan definidos como en la 10/20 dado que la periodicidad en este caso es menor, al estar formada únicamente por 8 bicapas iguales. En este perfil, en cambio, puede apreciarse una señal envolvente que, tal como ha podido comprobarse al realizar el ajuste del perfil, está modulada por el grosor de las capas de Cu.

Dada la complejidad de la señal, no es posible obtener directamente de los perfiles más información que la ya comentada, por lo que, para un análisis completo, es necesario realizar un ajuste de cada perfil (ver sección 2.7). Aún así, los valores obtenidos a partir de estos ajustes (ver tabla 3.2) son sólo orientativos debido a la dificultad que presenta ajustar un perfil de reflectividad de un sistema de multicapas [7]. Esto podría explicar la dispersión que puede observarse en el grosor de las capas en los dos tipos de multicapas, alrededor del 8 % en las capas de Cu y del 3 % en las de Mg. Las densidades obtenidas para el Cu son muy cercanas a la teórica ($8.92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). En cambio, las densidades del Mg son superiores en ambos casos a la teórica ($1.73 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Más

	z Cu (nm)	z Mg (nm)	ρ Cu ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	ρ Mg ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	σ Mg/Cu (nm)	σ Cu/Mg (nm)
10/20	9.6±0.7	17.9±0.6	8.9±0.8	1.9±0.4	2.0±0.3	2.2±0.8
20/80	17.9±1.6	80.3±2.3	9.0±0.2	2.1±0.2	2.0±0.6	1.9±0.5

Cuadro 3.2: Valores obtenidos para el grosor (z) y la densidad (ρ) de las capas y la rugosidad/interdifusión media (σ) de las intercaras a partir de los ajustes de los perfiles de reflectividad de las multicapas 20/80 y 10/20.

Grosor teórico (nm)	Capa 1 (nm)	% de Cu en capa 1	Capa 2 (nm)	Grosor efectivo (nm)
20	14.6 ± 0.1	75 %	7.7 ± 0.5	18.7 ± 0.6
60	24.5 ± 1.3	78 %	37.0 ± 2.6	56.1 ± 3.6

Cuadro 3.3: Valores obtenidos en el ajuste de la función ρ . La capa 1 corresponde a una mezcla de Cu y aire (el % de Cu está indicado en la segunda columna). La capa 2 es una capa de Cu compacta. Para calcular el grosor efectivo hay que tener en cuenta el % de Cu en la capa 1.

adelante se tratará de explicar este fenómeno, relacionado tanto con las aproximaciones que se realizan durante los ajustes como con una posible difusión de átomos de Cu dentro de las capas de Mg. Respecto a la rugosidad/interdifusión, los valores obtenidos para las dos muestras y los dos tipos de intercara son semejantes y considerablemente elevados.

Los grosores obtenidos a partir de los ajustes de las medidas de reflectividad son coherentes con los obtenidos para el Cu mediante elipsometría. La figura 3.4 muestra el ajuste del cociente complejo de reflectancia, ρ . Este ajuste se ha realizado siguiendo el modelo de Bruggeman (ver sección 2.10), por lo que se ha dividido la capa de Cu en dos subcapas, una compacta en contacto con el sustrato (capa 2) y una superficial formada por una mezcla de medio (aire) y Cu (capa 1). A partir del ajuste se han obtenido los valores que muestra la tabla 3.3 para dos capas de Cu de 20 y 60 nm. Los grosores efectivos obtenidos son menores de lo esperado y hay que destacar de nuevo la elevada rugosidad de las capas. No se pudieron realizar medidas de elipsometría sobre capas de Mg directamente depositadas sobre el sustrato de Si debido a la poca adherencia del Mg sobre el óxido nativo presente en las obleas de Si.

En la caracterización de sistemas de multicapas es siempre interesante hacer una estimación del grado de tensión que presentan las capas. En este trabajo se ha utilizado el método de d vs. $\text{sen}^2\psi$, comentado en la sección 2.6, para calcular la tensión que presentan las capas de Cu. Las capas de Mg no han podido estudiarse mediante este sistema dado que los granos cristalinos presentan una única orientación. La figura 3.5 muestra los valores obtenidos para la distancia interplanar del plano (111) en función de $\text{sen}^2\psi$, en el gráfico están representadas tanto la rama positiva como la negativa. La separación que presentan, aunque pequeña, indica la existencia de tensiones tangenciales, lo que significa que las tensiones no son totalmente paralelas al plano de las capas.

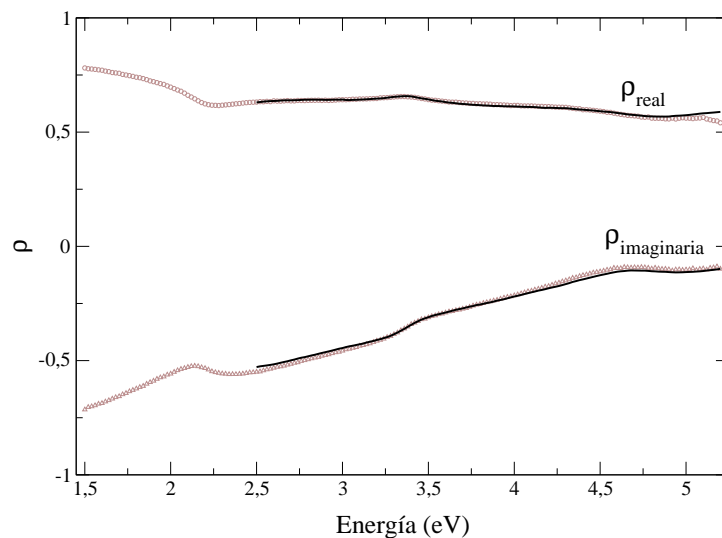


Figura 3.4: Ajuste del cociente complejo de reflectancia para una capa de Cu de 20 nm depositada sobre Si. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y la línea continua al ajuste. En el gráfico están representadas las partes real e imaginaria de la función.

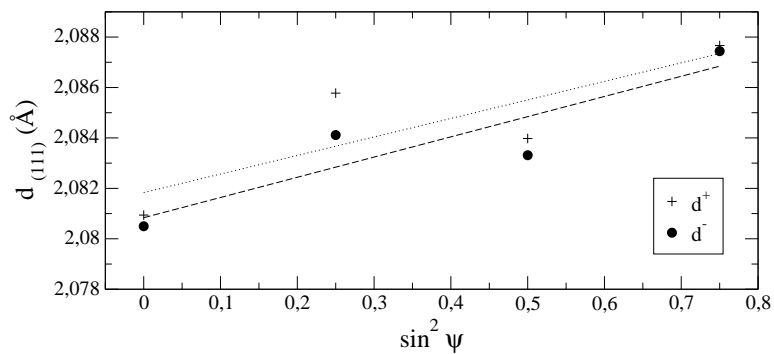


Figura 3.5: Representación de la distancia interplanar del plano (111) en función del $\sin^2 \psi$. Están representadas tanto la rama positiva como la negativa y las rectas de regresión correspondientes.

Las oscilaciones que presentan las dos ramas por igual indican que la capa está parcialmente texturada. Estas desviaciones respecto del modelo ideal provocan que el comportamiento de d vs. $\sin^2\psi$ no sea totalmente lineal. Aún así puede hacerse una estimación de la tensión que presentan las capas a partir de la pendiente media de ambas ramas y del módulo de Young calculado experimentalmente por D.Dodd [8] para capas de Cu depositadas por EBD y que corresponde a un valor de 103 GPa. El valor que se obtiene corresponde a una tensión de tipo tractivo de 283 MPa. Esta tensión es perfectamente comparable a valores obtenidos en la literatura para capas de Cu depositadas mediante *sputtering* [9].

Por otra parte, la tensión presente en las capas se hace visible también al retirarlas del sustrato de Si, ya que, al quedar libres, éstas se curvan sobre sí mismas. La dirección en la que se curva la muestra indica que las capas están sujetas mayoritariamente a tensión compresiva [10], mientras que para las capas de Cu la tensión calculada es de tipo tractivo. Esto implica que las capas de Mg están tensionadas de forma compresiva, y con una tensión efectiva superior a las de Cu. Resultados similares se han obtenido para capas delgadas constituidas por elementos de elevada movilidad, como es el Mg, cuando éstas alcanzan un determinado grosor y el número de juntas de grano se reduce [10, 11].

3.2. COMPORTAMIENTO BAJO TRATAMIENTO TÉRMICO DEL SISTEMA DE MULTICAPAS Cu/Mg

Para comenzar el estudio de las distintas reacciones que se producen al calentar las multicapas se han utilizado fundamentalmente dos técnicas, calorimetría diferencial de barrido y difracción de rayos X.

En todos los casos se han utilizado muestras crecidas sobre fotoresina para poder separar las capas del sustrato, y evitar así señal proveniente de éste, además de evitar posibles interacciones con la muestra durante el calentamiento. La figura 3.6 muestra las curvas de calorimetría obtenidas a 10°C/min para diferentes multicapas. La señal calorimétrica está normalizada a la masa total de la muestra, por lo que en los casos como la muestra 10/100, en los que además de Cu y Mg hay otros elementos como Fe o Pd (muy pesados), la normalización no se corresponde con la masa que se está transformando, y en comparación las áreas totales son más pequeñas. Cuando se calcule la entalpía de transformación a partir del área se realizará una normalización que tenga en cuenta únicamente la masa transformada.

Las muestras están ordenadas según el grosor de la capa de Mg excepto la muestra 10/100. La señal calorimétrica de esta última finaliza a menor temperatura que las demás curvas debido a la presencia de Fe y Pd, que reaccionan con el Mg a 240°C formando otros intermetálicos que no son de interés en este trabajo.

El comportamiento que se espera en estas muestras al aumentar la temperatura es la formación de la fase CuMg₂ en dos etapas, primero el crecimiento lateral a lo largo de las intercaras y después el crecimiento vertical de esta fase hasta agotar uno de los dos componentes (ver capítulo 1). Las

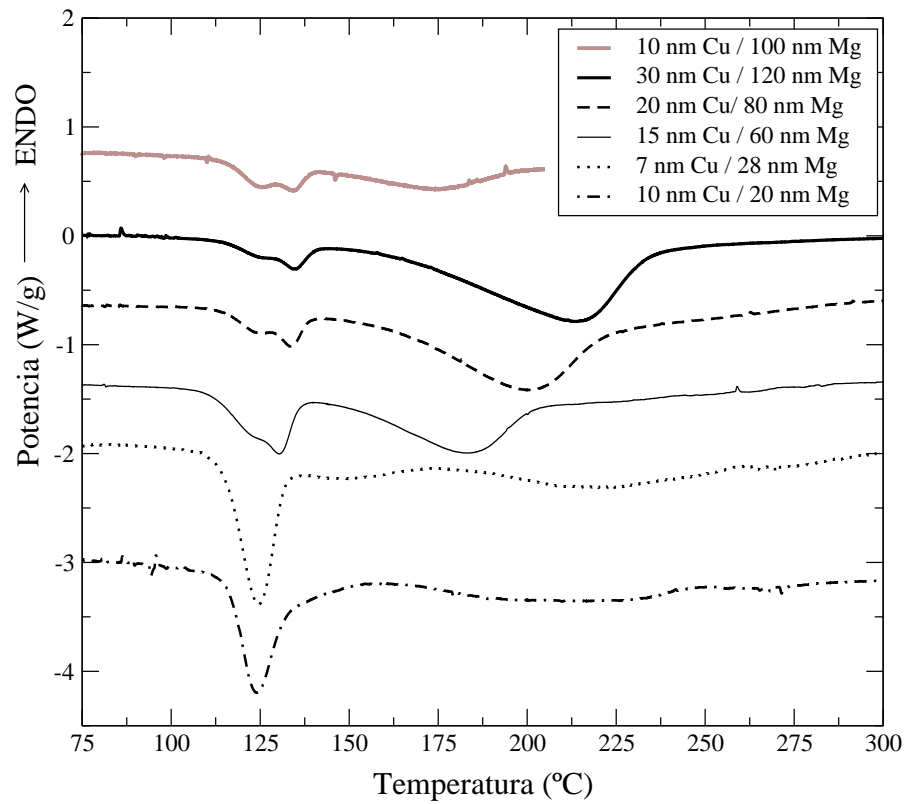


Figura 3.6: Curvas de calorimetría obtenidas por calentamiento continuo a 10°C/min de diferentes muestras de multicapas de Cu/Mg.

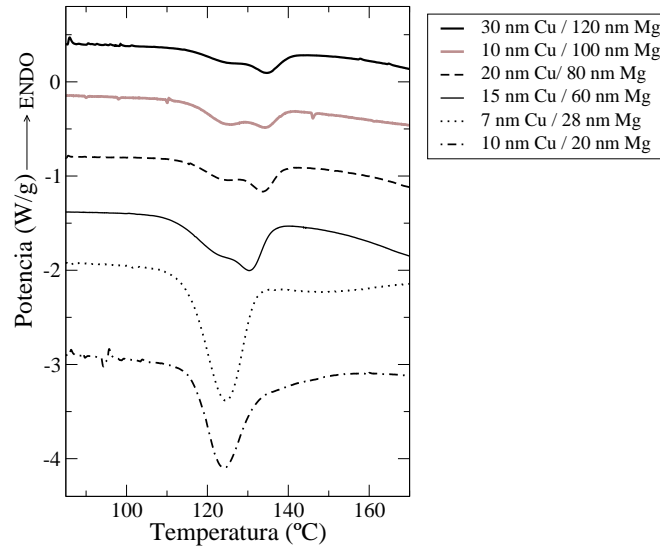


Figura 3.7: Detalle de la región alrededor de los 120°C de las medidas de calorimetría. La muestras están ordenadas de mayor a menor grosor de las capas de Mg.

curvas calorimétricas expuestas en la figura presentan una sucesión de transformaciones exotérmicas que podrían identificarse con las etapas comentadas. Comparando las curvas obtenidas con las que se muestra en Arcott et al. [1], podría plantearse que los picos a menor temperatura (tanto cuando hay dos superpuestos para grosores mayores como cuando hay uno sólo para grosores menores) corresponden al crecimiento lateral del intermetálico, mientras el pico que aparece a mayor temperatura corresponde al crecimiento vertical. En ese caso, hay que prestar atención a la relación de áreas de los diferentes picos. Puede observarse que a medida que el grosor de las capas disminuye, el área del pico de mayor temperatura también disminuye respecto al área total, mientras que el área correspondiente a los primeros picos es siempre muy parecida. Esto indicaría que el grosor alcanzado por la capa de intermetálico en las intercaras al finalizar el crecimiento lateral es semejante para todas las muestras.

Si se estudia el comportamiento de los picos de la señal calorimétrica se encuentra una clara dependencia con el grosor de las capas. La figura 3.7 muestra la zona entre 85 y 170°C, donde se producen las primeras transformaciones. Las curvas están ordenadas de mayor a menor grosor de la capa de Mg, lo que permite ver claramente que para grosores altos de las capas de Mg aparecen dos picos exotérmicos en este rango de temperaturas, mientras que a medida que disminuye el grosor de esta capa, estos dos picos se superponen cada vez más al producirse un desplazamiento del segundo pico hacia menor temperatura. Finalmente, para las multicapas con menor grosor de Mg únicamente se aprecia un pico para lo que parece ser el mismo proceso de transformación. Este comportamiento no está relacionado con el grosor de la capa de Cu tal como demuestra el

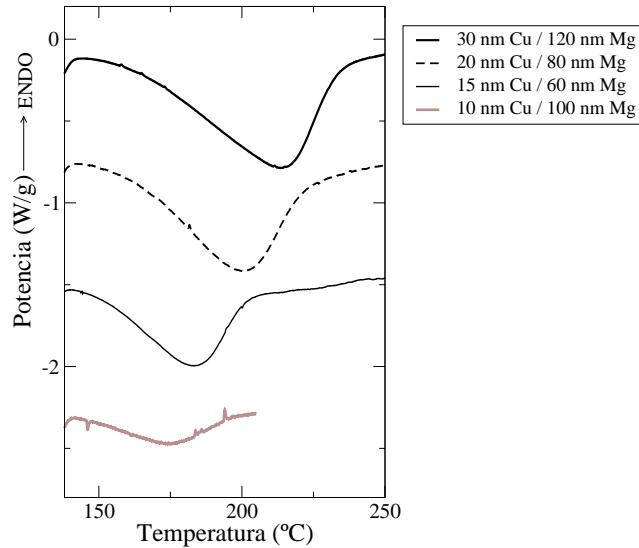


Figura 3.8: Detalle de la región alrededor de los 150-250°C de las medidas de calorimetría. Las muestras están ordenadas de mayor a menor grosor de las capas de Cu.

hecho de que en la muestra 10/100 aparezca un doble pico muy parecido al de las muestras 30/120 y 20/80.

Por otra parte, la posición del pico exotérmico que aparece a más alta temperatura (identificado con el crecimiento vertical) también muestra cierta dependencia con el grosor de las capas, aunque esta vez con las de Cu. La figura 3.8 muestra en detalle la evolución de este pico en función del grosor de las capas de Cu (de la multicapa, no de los extremos), y permite observar como a medida que disminuye el grosor de la capa de Cu, este pico se desplaza ligeramente hacia menor temperatura. Este desplazamiento es aún más pronunciado para las capas 7/28 y 10/20, llegando a superponerse con la transformación que se produce a menor temperatura. El comportamiento de la multicapa 10/100 demuestra que el grosor de la capa de Mg no influye en este desplazamiento. Más adelante se tratará de dar una explicación a este fenómeno.

Para comprobar a qué transformaciones corresponden los diferentes picos se han analizado las multicapas mediante difracción de rayos X. En el caso de la multicapa 20/80, dada su composición estequiométrica 1Cu:2Mg, únicamente se espera la formación de la fase CuMg_2 , de estructura ortorrómbica y grupo espacial Fddd. La secuencia de formación de esta fase se presenta en la figura 3.9, la cual muestra difractogramas realizados sobre una multicapa 20/80 sin tratamiento térmico previo, tratada hasta una temperatura de 145°C (ligeramente superior a la temperatura a la que finalizan los dos primeros picos exotérmicos) y tratada hasta finalizar la transformación. Tal como se esperaba [1], en el difractograma correspondiente al tratamiento intermedio, la fase CuMg_2 ha comenzado a formarse y todavía queda una gran cantidad de Mg y de Cu. Durante esta primera etapa de transformación, la nueva fase parece crecer orientada en la dirección [001],

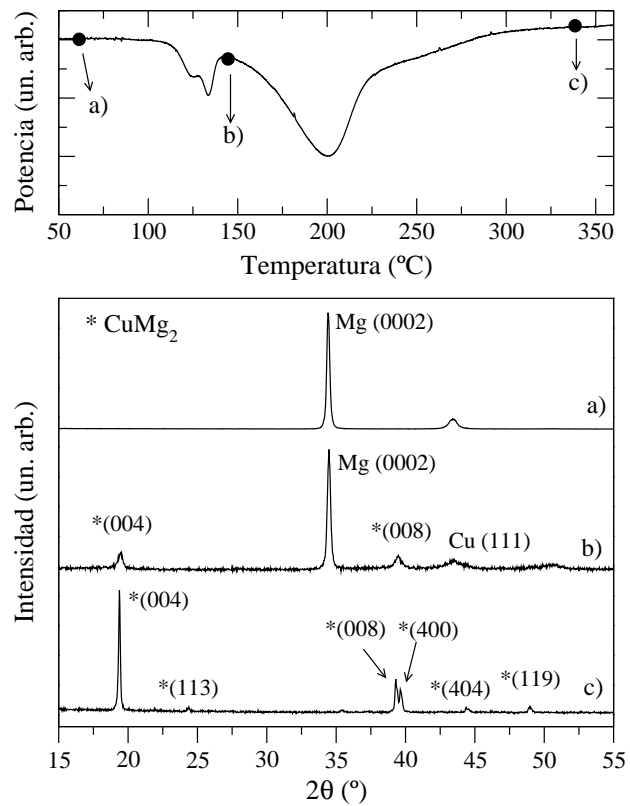


Figura 3.9: Perfiles de difracción de rayos X correspondientes a la multicapa 20/80 después de los tratamientos térmicos indicados sobre la curva de calorimetría (imagen superior): a) muestra sin tratar, b) después de finalizar la primera etapa de transformación y c) después de un tratamiento térmico completo.

aunque tal como se ve en el difractograma correspondiente al tratamiento completo esta fase no presenta una orientación preferencial destacada.

La figura 3.10 presenta los difractogramas medidos para las diferentes multicapas al finalizar el tratamiento térmico indicado en la figura 3.6. Tal como puede comprobarse, las multicapas para las que no se cumple la estequiometría 1Cu:2Mg presentan picos de difracción correspondientes a fases distintas al intermetálico CuMg_2 . En la multicapa 10/100, por ejemplo, además de observarse los picos correspondientes a CuMg_2 , también aparece la reflexión (0002) del Mg, debido al excedente de este elemento. En este difractograma aparece también un pico correspondiente al Pd, ya que este elemento no ha reaccionado con el resto de la muestra durante el tratamiento térmico. La multicapa 10/20 presenta picos correspondientes a las fases CuMg_2 y Cu_2Mg , esta última con estructura cúbica centrada en las caras y grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, tal como era de esperar dado el excedente de Cu en la muestra [1]. Por contra, en las capas 7/28 también puede observarse un pico correspondiente a la fase Cu_2Mg además de los esperados de la fase CuMg_2 , lo que puede deberse al excedente de Cu en las capas de los extremos de la multicapa (ver tabla 3.1). Este Cu reacciona con la fase CuMg_2 , igual que en la muestra 10/20, para formar Cu_2Mg . Es importante destacar que en todas las multicapas, excepto en la 10/100, todo el Mg y el Cu parecen haber reaccionado para formar compuestos intermetálicos, por lo que no hay presencia de picos de difracción correspondientes a estas dos fases.

Para obtener más información acerca de las reacciones que pueden observarse mediante calorimetría se han realizado isoterma a baja temperatura sobre las multicapas 30/120, 20/80, 15/60, 7/28 y 10/20. La figura 3.11 muestra las curvas calorimétricas correspondientes a una isoterma de 100 minutos a 102°C . Al igual que en las curvas obtenidas en régimen de calentamiento continuo (ver figura 3.7), puede observarse una evolución en la forma y el número de picos en función del grosor de la capa de Mg, de modo que lo que en principio son dos picos aparecen más superpuestos a medida que disminuye el grosor de las capas, hasta formar un único pico en el caso de las muestras 7/28 y 10/20. Mediante difracción de rayos X ha podido comprobarse que el estado de transformación alcanzado después de las isotermas se corresponde con el de un tratamiento de calentamiento continuo hasta pasados los dos primeros picos calorimétricos en el caso de multicapas con capa de Mg gruesa (30/120, 10/100, 20/80 y 15/60), o del primer pico en el caso de multicapas con capa de Mg delgada (7/28, 10/20). Respecto a la duración del tratamiento isotérmico, es importante destacar que en todos los casos, una vez finaliza la reacción, visible en uno o dos picos según la multicapa, no se produce ninguna transformación más. La muestra 20/80 ha llegado a permanecer a la temperatura de isoterma hasta 600 minutos y el resultado final es el mismo que para 60 minutos. Esto indica que la transformación que se observa a más alta temperatura en las curvas calorimétricas de la figura 3.6 no se produce en tratamiento isotérmico a baja temperatura, incluso para tiempos elevados. Para confirmar este resultado se realizaron calentamientos continuos sobre algunas de estas multicapas después de los tratamientos isotermos. El resultado se presenta en la figura 3.12 y puede verse claramente que los picos que aparecían a menor temperatura han desaparecido. Si se compara estas curvas con los calentamientos sin tratamiento previo puede verse que las áreas son similares, lo que indica que el proceso no se ha iniciado durante la isoterma.

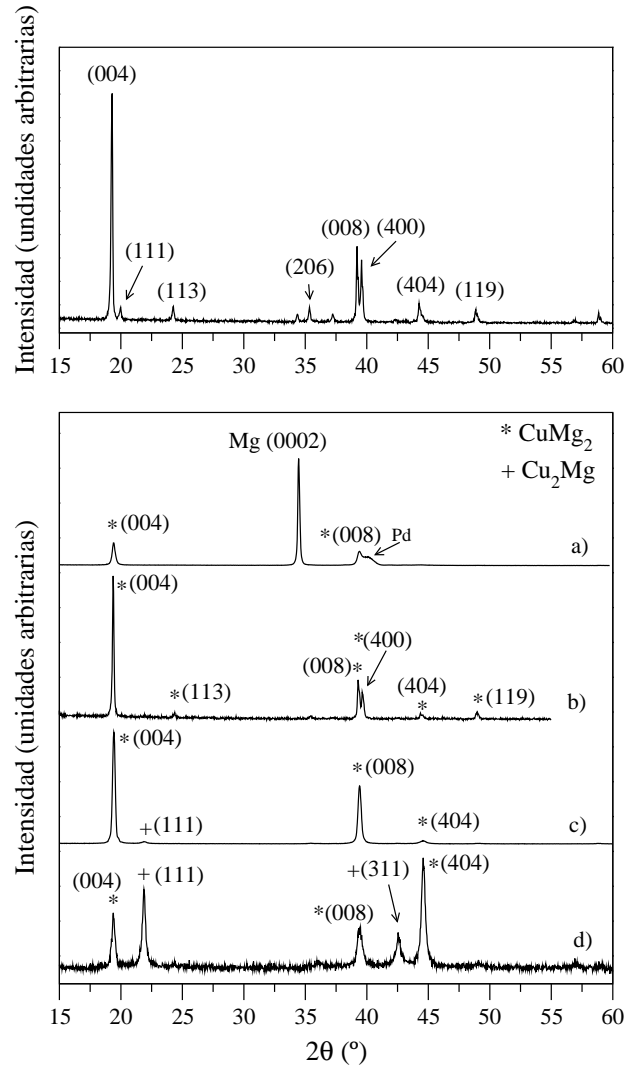


Figura 3.10: Perfiles de difracción de rayos X de diferentes muestras sometidas a un tratamiento completo de calorimetría (mostrado en la figura 3.6). La figura superior corresponde a una muestra formada únicamente por CuMg₂ y reducida a polvo. Todos los picos de la fase ortorrómbica CuMg₂ están indexados. La figura inferior muestra los difractogramas correspondientes a las multicapas a) 10/100 (tratada hasta 230°C), b) 20/80, c) 7/28 y d) 10/20. En todos los casos, los asteriscos corresponden a la fase ortorrómbica CuMg₂ y las cruces a la fase cúbica Cu₂Mg.

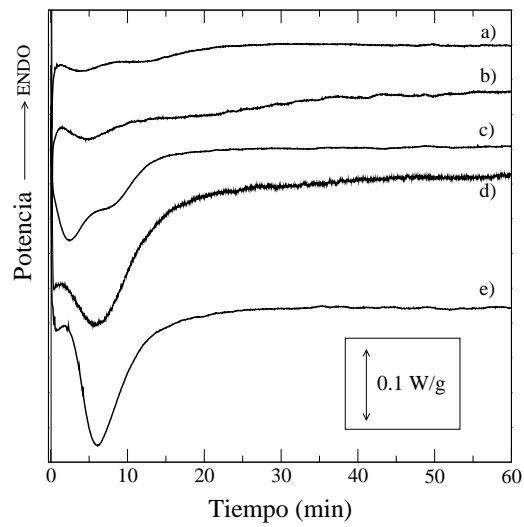


Figura 3.11: Isotermas a 102°C realizadas sobre las multicapas a) 30/120, b) 20/80, c) 15/60, d) 7/28 y e) 10/20.

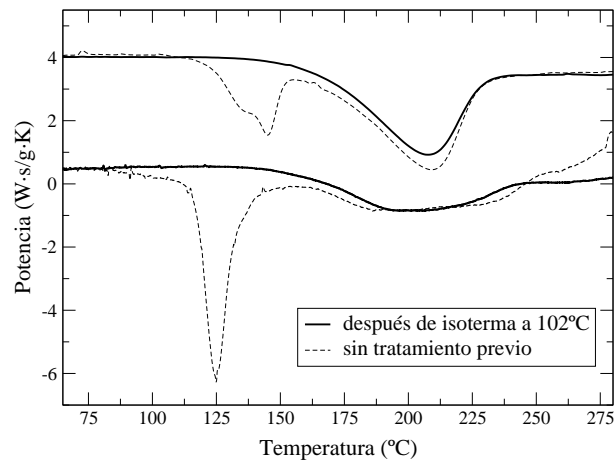


Figura 3.12: Curvas de calentamiento continuo de las muestras (a) 15/60 (40°C/min) y (b) 10/20 (10°C/min) después de una isoterma a 102°C (línea continua). Las líneas discontinuas corresponden a la misma velocidad de calentamiento pero sin tratamiento térmico previo.

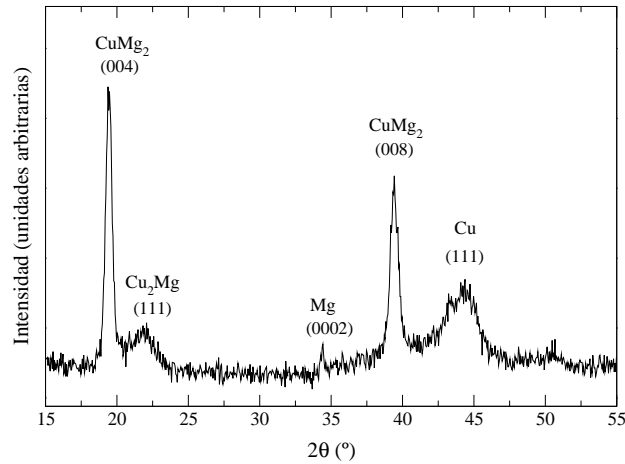


Figura 3.13: Perfil de difracción de rayos X correspondiente a la muestra 10/20 calentada a 10°C/min hasta 218°C.

En el caso de las muestras 7/28 y 10/20, si se observa en detalle la figura 3.6 puede apreciarse que alrededor de los 170°C comienza una nueva reacción exotérmica. En ambos casos este pico está poco definido y tiene una anchura de unos 70°C. A estas temperaturas la transformación de las capas en CuMg₂ ya ha finalizado, por lo que lo más probable es que se trate de la formación de Cu₂Mg, tal como se ha visto en los difractogramas realizados al finalizar el tratamiento térmico completo (ver figura 3.10). Para comprobarlo se ha realizado difracción de rayos X sobre una muestra 10/20 calentada hasta 218°C a 10°C/min, temperatura que corresponde aproximadamente al centro de este pico exotérmico. El resultado obtenido se muestra en la figura 3.13. En el difractograma pueden apreciarse reflexiones provenientes de las fases CuMg₂ y Cu principalmente, y en segundo plano, de Cu₂Mg y Mg, lo que indica que este pico corresponde a la formación del nuevo intermetálico, y que esta fase puede empezar a formarse aún cuando no se ha consumido por completo todo el Mg. El elevado remanente de Cu se debe a la estequiometría de esta muestra (ver cuadro 3.1).

Los difractogramas realizados después de diferentes tratamientos térmicos aportan información acerca de la evolución de los tamaños de grano de las diferentes fases, calculados mediante de la fórmula de Scherrer (ver sección 2.5). Para realizar el cálculo, los picos del patrón de difracción se han ajustado por funciones gaussianas. Al no tener en cuenta el error experimental y dada la poca definición de los picos en algunos casos, los valores calculados son sólo orientativos. Los resultados obtenidos para la multicapa 20/80 se muestran en la tabla 3.4, en la que aparecen los tamaños de grano de cristales orientados en las direcciones [0001] del Mg, [111] del Cu y [001] del CuMg₂ para una muestra sin tratamiento térmico, otra calentada hasta pasados los dos primeros picos calorimétricos y una tratada hasta el final de las transformaciones. Como se ha comentado, los valores calculados son orientativos, por lo cual no deben sacarse conclusiones de los valores absolutos, aunque sí que pueden realizarse comparaciones dado que el método de

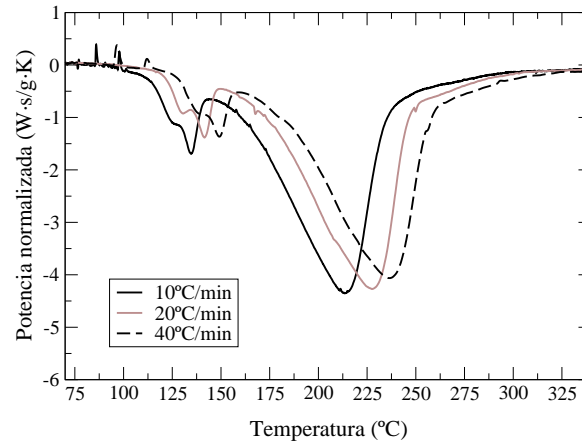


Figura 3.14: Curvas de calentamiento de la muestra 30/120. Las curvas han sido normalizadas por la masa y la velocidad de calentamiento.

cálculo ha sido siempre el mismo. Por ejemplo, puede observarse claramente una disminución del grosor de la capa de Cu después de los dos primeros picos calorimétricos, así como el crecimiento de la capa de intermetálico al finalizar el tratamiento térmico. La capa de Mg, en cambio, muestra un comportamiento muy distinto a la de Cu. Aunque el área del pico de difracción correspondiente a la reflexión (0002) del Mg disminuya considerablemente, indicando que se está reduciendo la cantidad de esta fase presente en la muestra, la anchura a media altura del mismo es cada vez menor, lo que quiere decir que el tamaño de grano en la dirección perpendicular al plano de difracción aumenta a medida que avanza el tratamiento térmico. Este fenómeno se repite en otras muestras a las que también se han aplicado tratamientos térmicos hasta diferentes estados de transformación. Por ejemplo, en el caso de la multicapas 10/100, en las que hay un excedente de Mg al finalizar la transformación, el tamaño de grano de esta fase en esa dirección pasa de 70 nm a 100 nm al finalizar el tratamiento. Este fenómeno se tratará en más detalle en la sección 3.3.3 a partir de las imágenes obtenidas mediante SEM.

Fase	Reflexión	Sin tratamiento	Isoterma a 102°C	Totalmente transformada
Cu	(111)	30 nm	24 nm	-
Mg	(0002)	74 nm	94 nm	-
CuMg ₂	(008)	-	19 nm	91 nm

Cuadro 3.4: Evolución del tamaño de grano en la dirección perpendicular a la superficie de la muestra de las fases Cu, Mg y CuMg₂ para la muestra 20/80.

Multicapa	Eact P1 (kJ/mol)	Eact P2 (kJ/mol)	Eact P3 (kJ/mol)
30 /120	130 ± 12	129 ± 6	115 ± 17
10/100	134 ± 1	130 ± 6	119 ± 3
20/80	127 ± 4	126 ± 1	116 ± 4
15/60	136 ± 18	123 ± 1	90 ± 3
7/28	~113		
10/20	~73		

Cuadro 3.5: Energías de activación para las diferentes capas. P1, P2 y P3 corresponden al primer, segundo y tercer pico respectivamente. En las muestra 7/28 y 10/20 solamente se presenta el valor correspondiente al único pico distinguible.

Del análisis de las curvas calorimétricas obtenidas para las diferentes muestras puede extraerse la energía de activación de los procesos que tienen lugar durante el tratamiento térmico. El cálculo de esta energía se realiza mediante el método de Kissinger y para ello es necesario realizar barridos sobre el mismo tipo de muestra a diferentes velocidades de calentamiento (ver sección 2.2.1). La figura 3.14 presenta las curvas de calentamiento obtenidas al calentar la multicapa 30/120 a 10, 20 y 40°C/min. Puede observarse claramente que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento los picos se desplazan hacia mayor temperatura. A partir de la posición del máximo de cada uno de los picos podrá calcularse la energía de activación de ese proceso. Por otra parte, el área total bajo la curva calorimétrica es directamente proporcional a la velocidad de calentamiento (ver ecuación 2.2), por lo que cada curva se ha dividido por su velocidad para poder compararlas directamente. La figura permite comprobar, a partir de la similitud de la señal así como de las áreas parciales y total de la curva, que las reacciones que se producen son siempre las mismas, independientemente de la velocidad de calentamiento.

La tabla 3.5 muestra los valores de energía de activación calculados para los diferentes picos de las multicapas estudiadas. La superposición del primer y segundo pico calorimétricos supone una fuente de error considerable a la hora de determinar la posición de los máximos. El resultado que se obtiene es que los valores para las energías de activación del primer y del segundo pico, en los casos en los que estos dos pueden distinguirse (muestras de la 30/120 a la 15/60), son muy parecidos. Aunque puede apreciarse que la energía de activación del primer pico es en todos los casos ligeramente superior a la del segundo, la similitud entre los dos valores hace pensar que son procesos homólogos. La interpretación de este resultado se discutirá en detalle en la siguiente sección. Por otra parte, el tercer pico calorimétrico tiene una energía de activación claramente menor que la de los otros dos picos, lo que indica que la transformación que se está produciendo es cinéticamente diferente.

La superposición de los picos ha dificultado el cálculo de las energías de activación de los diferentes picos en las multicapas 7/28 y 10/20, por lo que sólo ha sido posible calcular la posición del máximo del único claramente distinguible. Las energías obtenidas son considerablemente me-

nores a todas las demás, aunque dado el modo de cálculo no puede realizarse una comparación directa con el resto de valores.

El cálculo de la energía total involucrada es un paso importante para completar la caracterización cinética y termodinámica de las diferentes transformaciones. Para ello será necesario calcular el área bajo la curva de calorimetría tal como se ha explicado en la sección 2.2. Teniendo en cuenta que la masa de cada muestra es diferente, para poder comparar los valores obtenidos será necesario normalizar las medidas. Esta operación no puede realizarse directamente dado que en cada una de las multicapas la cantidad de muestra que queda sin reaccionar es diferente, como es el caso del exceso de Mg en la muestra 10/100 o de Cu en todas las demás. Para poder comparar las energías calculadas para las diferentes multicapas, se considerará que la única transformación que se está produciendo es la formación de la fase CuMg_2 , y a partir de esta aproximación sólo se tendrá en cuenta la fracción de la masa de la muestra que cumpla la estequiometría 1Cu:2Mg. A modo de ejemplo, se muestra a continuación cómo se realiza este cálculo para la multicapa 20/80.

- En primer lugar será necesario calcular la masa total de la muestra (por unidad de superficie), teniendo en cuenta que esta muestra está formada por nueve capas de Cu de 20 nm y 8 capas de Mg de 80 nm:

$$M_T = 9 \cdot 20\text{nm} \cdot \rho_{Cu} + 8 \cdot 80\text{nm} \cdot \rho_{Mg} = 2.71 \cdot 10^{-4} \text{g/cm}^2$$

,donde ρ es la densidad volumétrica del material.

- A continuación hay que calcular la masa real que se transforma en el caso en que únicamente se produzca la formación de CuMg_2 , teniendo en cuenta que, dados los volúmenes molares de cada fase, la relación estequiométrica 1Cu:2Mg corresponde a una relación de grosores de 1Cu:4Mg :

$$M_R = 8 \cdot 20\text{nm} \cdot \rho_{Cu} + 8 \cdot 80\text{nm} \cdot \rho_{Mg} = 2.54 \cdot 10^{-4} \text{g/cm}^2$$

- A la hora de normalizar la energía por la masa de muestra, ésta última deberá ser multiplicada por el siguiente factor:

$$\frac{M_R}{M_T} = 0.936$$

La tabla 3.6 muestra las entalpías de transformación calculadas para las diferentes multicapas teniendo en cuenta la normalización comentada. El tanto por ciento de masa reactiva representa la fracción de masa de la muestra que cumple la estequiometría 1Cu:2Mg respecto a la masa total.

Los valores obtenidos para las muestras estequiométricas (30/120, 20/80, 15/60 y 7/28), así como para la 10/100 son muy cercanos, lo que indicaría que en todas ellas se está produciendo la misma transformación y que la aproximación realizada es correcta. Por otra parte, la entalpía obtenida para la muestra 10/20 es considerablemente superior, lo que se debe a que el área calculada incluye la formación de la fase Cu_2Mg , por lo que la aproximación realizada no es correcta ya que la cantidad de masa que interviene es mayor que la correspondiente a la transformación en CuMg_2 . Este error de cálculo también debería observarse en la muestra 7/28, que ha formado Cu_2Mg al final del tratamiento térmico tal como puede verse en la figura 3.10. La diferencia es que en este último caso se forma tan poca cantidad de esta fase que no es representativa en el cálculo total de entalpía.

Multicapa	% de masa reactiva	ΔH (J/g)
30 /120	97.7 %	266 ± 7
10/100	46.4 %	238 ± 23
20/80	93.6 %	288 ± 13
15/60	93.6 %	272 ± 13
7/28	85.0 %	277 ± 28
10/20	59.8 %	359 ± 9

Cuadro 3.6: Entalpías de transformación obtenidas a partir de integrar las curvas de la figura 3.6 y normalizarlas considerando que únicamente se está formando CuMg_2 .

3.3. ESTUDIO ESPECÍFICO DEL SISTEMA Cu/Mg CON COMPOSICIÓN ESTEQUIOMÉTRICA 1Cu:2Mg

Esta sección se centra en el estudio del sistema de multicapas Cu/Mg con composición estequiométrica 1Cu:2Mg. El uso de esta composición simplifica el sistema y a su vez la comprensión de los fenómenos que se producen, ya que únicamente se espera la formación de la fase intermetálica CuMg_2 . De esta forma será posible estudiar en más detalle la diferenciación entre crecimiento horizontal y vertical de la fase CuMg_2 que presentan Acott et al. [1], y especialmente la presencia de un doble pico calorimétrico durante lo que se supone corresponde al crecimiento lateral de la nueva fase. Para identificar claramente a qué procesos corresponde este doble pico exotérmico se ha escogido el sistema 20/80, dado que es uno de los sistemas de multicapas en los que más definido se encuentra.

3.3.1. Caracterización de las multicapas mediante XPS y AES

El estudio de composición se ha realizado mediante XPS y AES. En ambas técnicas cada elemento químico produce una serie de picos en posiciones características en el espectro de energías, de

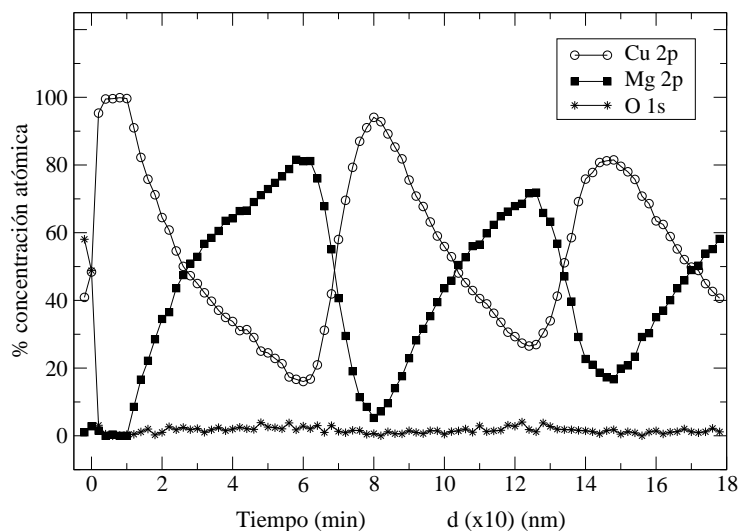


Figura 3.15: Perfil de composición obtenido a partir de los espectros de XPS de las multicapas 20/80 sin tratamiento térmico previo.

forma que, integrando las áreas bajo los picos de todos los elementos presentes y dividiendo por su factor de dispersión (*scattering*), se obtiene la concentración atómica en la que se encuentra cada elemento. En el caso de las medidas de XPS, este cálculo se ha realizado para cada uno de los espectros medidos después de medio minuto de bombardeo con iones Ar^+ acelerados con una energía de 4 keV. A partir de estas medidas puede representarse un perfil de concentración atómica en función del tiempo o de la profundidad, si se considera que durante un minuto de bombardeo con esta energía se alcanza una profundidad de 10 nm sobre metales como cobre o magnesio.

El perfil calculado para los elementos cobre, magnesio y oxígeno está representado en la figura 3.15. En él puede apreciarse claramente la alternancia entre cobre y magnesio correspondiente a cada capa del sistema de multicapas, aunque el paso de una capa a la otra no se produce de forma abrupta, lo que indica que las intercaras no están bien definidas, ya sea debido a la rugosidad o a la interdifusión de las mismas. También puede observarse cierta asimetría entre los dos tipos de intercara, concretamente, en las intercaras del tipo Cu sobre Mg (Cu/Mg) puede apreciarse cómo los átomos de Cu se adentran en la capa de Mg de forma mucho más acentuada que en el otro tipo de intercara (Mg/Cu). De hecho, la concentración de átomos de Cu en el interior de las capas de Mg en ningún momento llega a ser nula, fenómeno que puede tener diferentes orígenes. Por una parte, la muestra es atacada con iones de alta energía (4 keV), lo que provoca un calentamiento que facilita el proceso de difusión de los átomos de Cu a través de las juntas de grano de la capa de Mg (único tipo de difusión posible de Cu en Mg), e incluso puede darse el caso de que la muestra comience a transformarse. Esto último explicaría la atenuación progresiva en la definición de las capas. Por otra parte, también se debe considerar que la medición se realiza sobre un área cuadrada

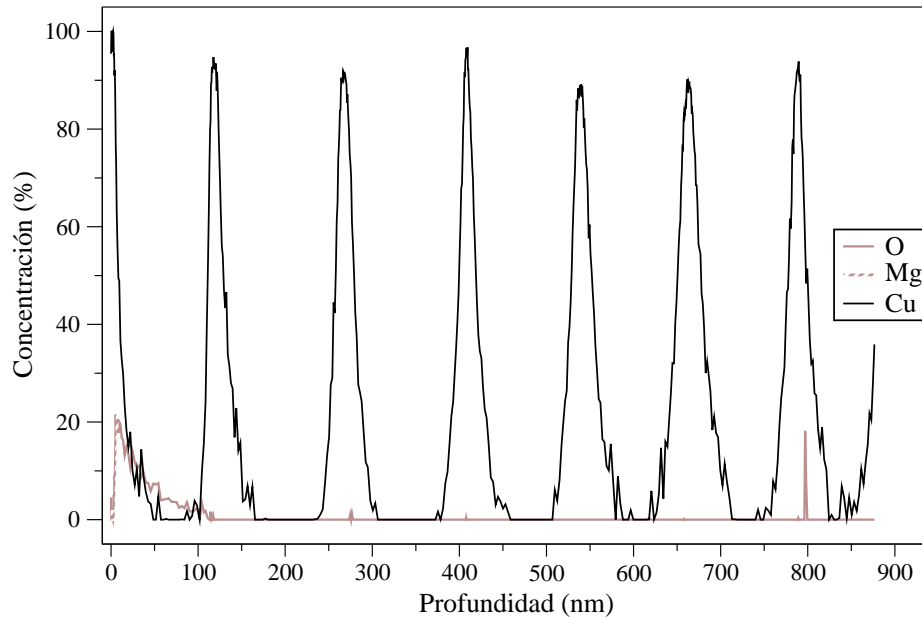


Figura 3.16: Perfil de composición obtenido a partir de los espectros de AES de las multicapas 20/80 sin tratamiento térmico previo.

de 1 mm^2 , de forma que, cuanto más profunda es la abertura, la influencia de las paredes es más importante y por tanto la medición es menos precisa. La presencia de oxígeno en la muestra sólo se detecta en la superficie, lo que parecería indicar que la multicapa no se ha oxidado durante la deposición ni el almacenaje.

La figura 3.16 muestra el perfil de composición medido mediante *Auger Electron Spectroscopy*. Este perfil se ha obtenido a partir del bombardeo la muestra con iones de Ar^+ de baja energía (1 keV) hasta alcanzar el sustrato de Si, de forma que es posible visualizar la totalidad de las capas de Cu-Mg presentes en la muestra 20/80. Si se compara el perfil resultante con el de la figura 3.15, se aprecian algunas diferencias, siendo la más evidente la definición de las capas, que podrían tener su origen en el hecho de estar utilizando una energía mucho menor para el bombardeo. En este caso ambos tipos de capas se distinguen perfectamente, incluso se alcanza a ver regiones correspondientes a las capas de Mg en las que únicamente se encuentra presente este elemento. Las capas de Cu, en cambio, contienen en todos los casos cierta cantidad de Mg en el interior, lo que parece estar relacionado con el elevado grosor de la región de interdifusión/rugosidad de las intercaras. También puede observarse que el espesor de las capas de Mg no es constante, presenta ligeras variaciones entre las diferentes capas. Otra diferencia apreciable con el perfil obtenido mediante XPS es la oxidación que presenta la primera capa de Mg, oxidada prácticamente por completo. Aún así, el resto de la muestra no presenta indicios de oxidación, salvo pequeños picos en algunas intercaras del tipo Cu sobre Mg (Cu/Mg), por lo que podría considerarse que esta

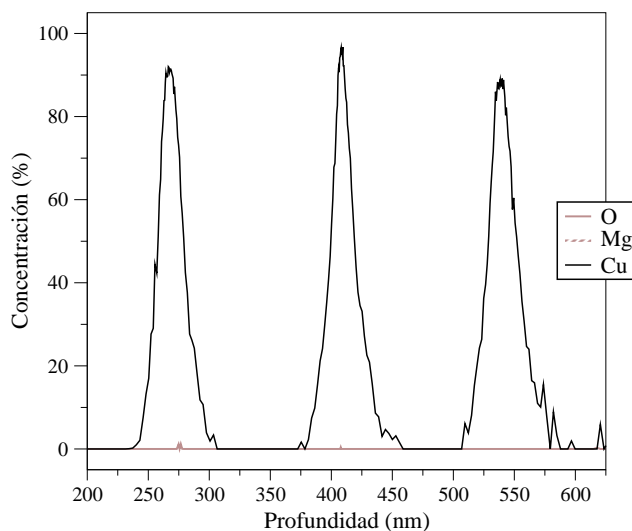


Figura 3.17: Ampliación de la región entre 200 y 600 nm de profundidad del perfil de composición obtenido a partir de los espectros de AES de las multicapas 20/80 sin tratamiento térmico previo.

degradación se ha producido durante las exposiciones al aire en el periodo de almacenaje. Por otra parte, de nuevo puede apreciarse cierta asimetría en los perfiles de difusión de los dos tipos de intercara, aunque no de forma tan evidente como en la figura 3.15. Para poder apreciarlo en más detalle, la figura 3.17 muestra una ampliación de la región entre 200 y 600 nm de profundidad.

3.3.2. Difracción de rayos X con tratamiento térmico *in-situ*

La difracción de rayos X es una técnica muy potente y ampliamente utilizada para caracterizar muestras de multicapas. Aún así, la comparación de difractogramas de un mismo tipo de muestra sometida a diferentes tratamientos térmicos presenta ciertos inconvenientes. La principal ventaja de trabajar con difracción de rayos X con tratamiento térmico *in-situ* es que el estudio se realiza por completo sobre la misma muestra y bajo las mismas condiciones de difracción, por lo que permite comparar directamente la secuencia de picos de difracción adquiridos durante el tratamiento térmico. Comparando el área, la altura, la anchura a media altura y la posición de los picos de difracción, se obtiene información sobre los cambios que se producen en la estructura cristalina de las fases correspondientes y la disminución o crecimiento de las capas. Los principales resultados obtenidos están recogidos en J.Rodríguez-Viejo et al. [12].

El principal inconveniente que presenta esta técnica es que, para poder adquirir los difractogramas en el menor tiempo posible, el estudio se reduce sólo a un pico de difracción de cada fase (ver tabla 3.7). Para minimizar el tiempo de medición, las reflexiones escogidas han sido las de mayor intensidad en cada una de las fases, la (004) para el CuMg_2 y la (0002) para el Mg. La información

	(004) - CuMg ₂	(0002) - Mg
<i>Intervalo angular (2θ)</i>	17.5° - 21.5°	33.0° - 36.0°
<i>Paso x tiempo</i>	0.05° x 20''	0.05° x 10''
<i>Duración media de la medida</i>	2.15 min	1.18 min

Cuadro 3.7: Condiciones de difracción para las medidas de difracción de rayos X con tratamiento térmico *in-situ*.

	Temperatura de isoterma	Duración de la isoterma
1	102°C	160 min
2	155°C	132 min
3	175°C	54 min
4	195°C	102 min
5	215°C	60 min
6	255°C	30 min
7	295°C	15 min

Cuadro 3.8: Tratamientos térmicos realizados para las mediciones mediante difracción de rayos X con tratamiento térmico *in-situ*. En todos los casos, la velocidad de calentamiento entre isotermas fue de 100°C/min.

relativa a la posición, área y anchura de los diferentes picos se ha obtenido a partir del ajuste de los mismos mediante funciones gaussianas y pseudo-voigt respectivamente. En el caso de los primeros picos de CuMg₂ ha sido necesario suavizar la señal para disminuir la influencia del ruido en el ajuste. Respecto a la evolución de las capas de Cu, la reflexión (111) de la fase Cu no ha podido ser estudiada debido a la interferencia de la señal producida por el portamuestras de Cu.

La configuración del equipo utilizado sólo permite obtener los datos de difracción durante tratamientos isotérmicos. De esta forma, para poder relacionar estas medidas con las realizadas previamente mediante calorimetría, se han efectuado los tratamientos que indica la tabla 3.8. La isoterma a 102°C permite estudiar las transformaciones correspondientes a los dos primeros picos calorimétricos (ver figura 3.11). El tercer pico, en cambio, no es reproducible mediante una única isoterma, por lo que su caracterización se ha realizado mediante diferentes isotermas (pasos 2-7 de la tabla 3.8), la duración de las cuales en cada temperatura se determinó *in-situ* durante la medida, pasando a la siguiente temperatura en el momento en que la transformación se detenía o disminuía considerablemente de velocidad. La figura 3.18 muestra la evolución de los picos de difracción de las reflexiones (0002) de la fase Mg y (004) del intermetálico CuMg₂ durante las isotermas a 102°C y a 155°C.

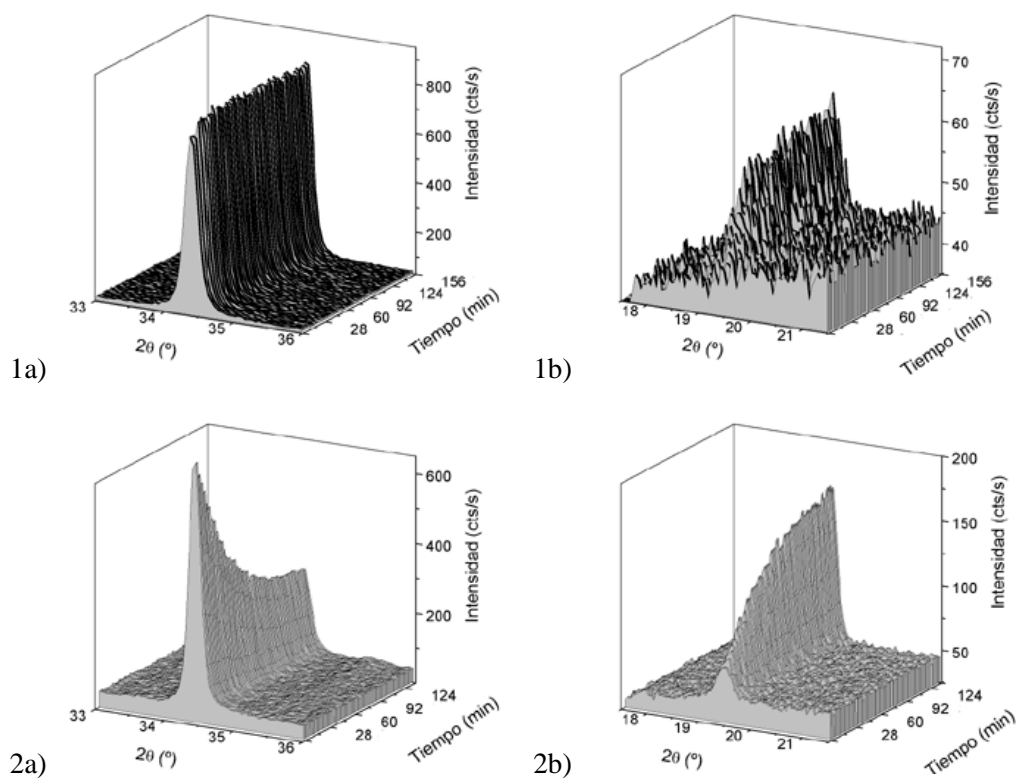


Figura 3.18: Evolución de las reflexiones a) (0002) del Mg y b) (004) del CuMg₂ durante las isoterms a 1) 102°C y 2) 155°C.

A la hora de interpretar los datos hay que tener en cuenta que el limitarse a un único pico de difracción puede llevar a equívoco, por ejemplo un cambio en la orientación preferencial podría interpretarse como disminución o crecimiento de la fase correspondiente. Para evitar estos errores es importante apoyarse en difractogramas completos realizados en diferentes estados del tratamiento térmico, además de considerar los resultados obtenidos mediante otras técnicas. En este caso, las medidas realizadas parecen indicar que no se está produciendo este cambio en la orientación preferencial de los granos cristalinos durante el crecimiento del intermetálico.

La figura 3.19 muestra los valores obtenidos para el área, la anchura a media altura y la posición de los dos picos estudiados. Al no producirse cambios en la orientación preferencial, cada uno de estos parámetros aporta información directa sobre las multicapas: el área de los picos está directamente relacionada con la cantidad de fase presente en la muestra, la anchura a media altura está relacionada con el tamaño de grano mediante la fórmula de Scherrer (ecuación 2.5), y la posición aporta información sobre el parámetro de red de la estructura cristalina, concretamente sobre la distancia interplanar de la reflexión en cuestión, a través de la ley de Bragg (ecuación 2.4).

El primer intervalo temporal de la figura 3.19 corresponde a la isoterma a 102°C, durante la cual puede verse la aparición de la reflexión correspondiente a la fase CuMg₂. El área del pico pasa de cero a un valor estable a partir de los 40-50 minutos de isoterma. Esto último indica que el crecimiento de la fase se ha detenido, ya que el área es proporcional a la cantidad de fase presente en la muestra. Este aumento en el área del pico (004) del CuMg₂ va acompañado de un pequeño descenso del área del (0002) del Mg, lo que indica que una pequeña parte de Mg ha reaccionado para producir CuMg₂. Este resultado coincide plenamente con el obtenido mediante calorimetría durante la isoterma a 102°C (ver figura 3.11), en la que puede apreciarse que el doble pico exotérmico, asociado a la nucleación y crecimiento de la fase CuMg₂, finaliza después de unos 40 minutos de isoterma para pasar a una señal estable, sin que se produzca ninguna transformación más.

Los valores obtenidos para la posición y la anchura a media altura del pico de CuMg₂ durante esta isoterma presentan un elevado grado de dispersión, lo que se debe al reducido tamaño de este pico. El valor medio para la posición es de 19.4° con una dispersión de 0.04°, valor que puede considerarse prácticamente constante durante toda esta isoterma. La anchura a media altura, en cambio, parece decrecer unas pocas centésimas de grado, lo que indicaría que el crecimiento de esta fase en la dirección perpendicular al plano de difracción es muy pequeño. Dado que el área de este pico sí que ha aumentado considerablemente, la mayor parte del crecimiento se tiene que estar produciendo de forma paralela a las intercaras. Esto confirma entonces que la primera etapa de crecimiento, asociada a los dos primeros picos calorimétricos en la muestra 20/80, corresponde a la nucleación y crecimiento lateral de la fase CuMg₂.

También puede observarse un aumento de 0.05° en la posición del pico del Mg, lo que se traduce en una disminución de la distancia interplanar de 0.004 Å. Esta variación puede estar relacionada con la difusión que se está produciendo de átomos de Mg para formar la fase CuMg₂. Este movimiento atómico relajaría la estructura tensionada de forma compresiva de las capas de Mg (ver sección 3.1) produciendo un aumento en los parámetros de red paralelos a la superficie de las

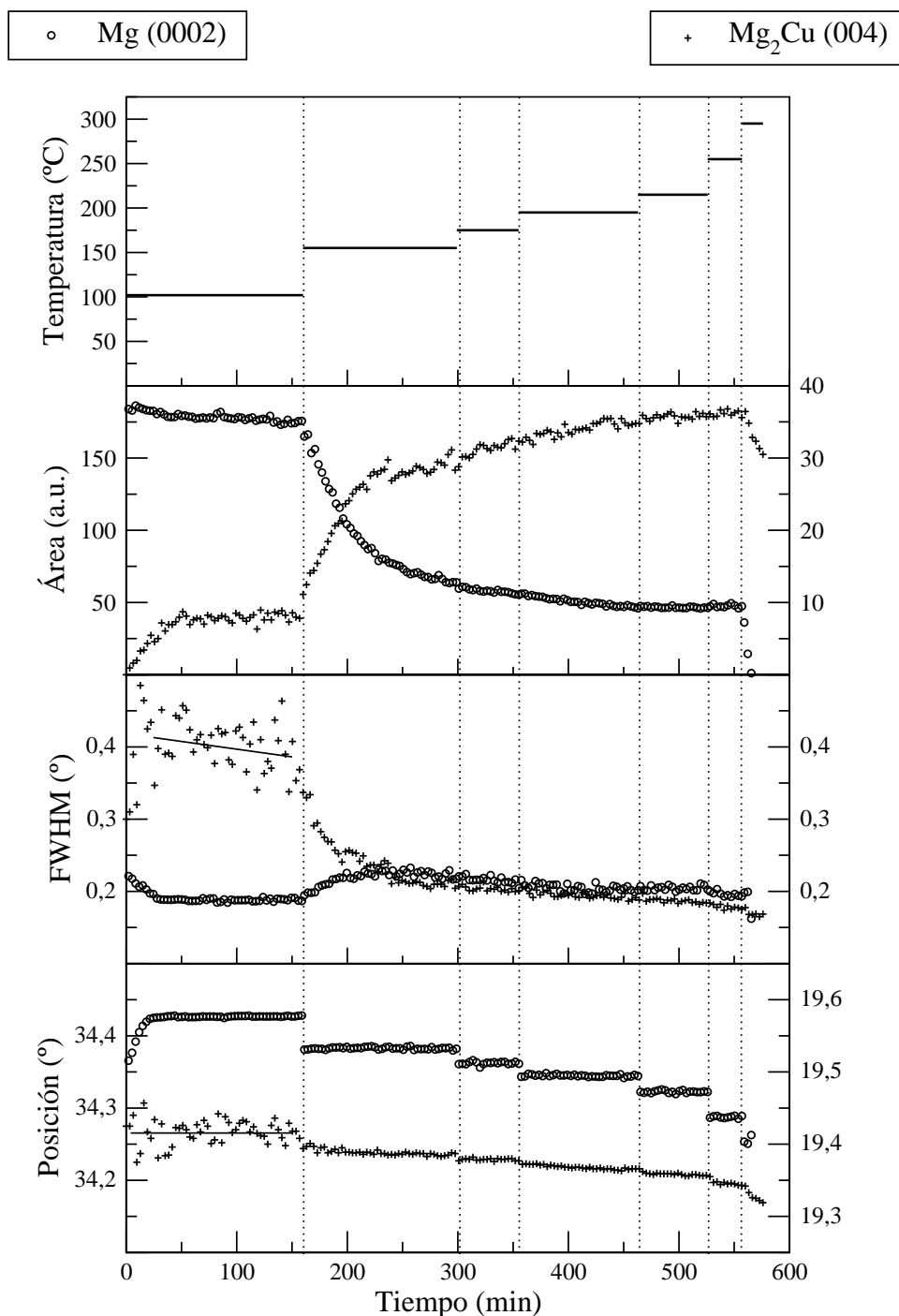


Figura 3.19: Evolución del área, la anchura a media altura (FWHM) y la posición de los picos correspondientes a las reflexiones (0002) del Mg y (004) de CuMg_2 durante los tratamientos isotérmicos indicados en la tabla 3.8. En todos los casos, la escala de la derecha se refiere al pico de Mg y la de la izquierda al de CuMg_2 . La parte superior de la figura indica las temperaturas de isoterma y la duración de las mismas. Las líneas continuas dibujadas sobre la anchura a media altura y la posición de la reflexión (004) son únicamente una guía visual.

capas, a y b . Como consecuencia de esta relajación, el parámetro de red en la dirección perpendicular a las capas, c , disminuiría. A partir de la variación de la distancia interplanar observada, puede hacerse una estimación de la relajación que se ha producido en las capas de Mg, en el caso en que sea ésta la causa del cambio en la distancia interplanar. La deformación puede escribirse en función de la tensión aplicada según [13]:

$$\begin{cases} \epsilon_{xx} = \frac{1}{E} (\sigma_{xx} - \nu\sigma_{yy} - \nu\sigma_{zz}) \\ \epsilon_{yy} = \frac{1}{E} (-\nu\sigma_{xx} + \sigma_{yy} - \nu\sigma_{zz}) \\ \epsilon_{zz} = \frac{1}{E} (-\nu\sigma_{xx} - \nu\sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \end{cases}$$

, donde ν es el coeficiente de Poisson (igual a 0.29 para el Mg),

E es el módulo de Young (igual a 45 GPa para el Mg),

ϵ_{xx} , ϵ_{yy} y ϵ_{zz} son las deformaciones producidas en las direcciones x , y (plano de la muestra) y z respectivamente, y

σ_{xx} , σ_{yy} y σ_{zz} son las tensiones aplicadas en las direcciones x , y y z respectivamente.

En el caso de la relajación de la capa de Mg, puede considerarse que en el plano paralelo a las capas la tensión y la deformación son iguales en x y en y : $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ y $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$. Por otra parte, no se aplica tensión en la dirección perpendicular a las capas, por lo que $\sigma_{zz} = 0$.

A partir de estas consideraciones y del cálculo de la deformación en la dirección z :

$$\epsilon_{zz} = \frac{d_f - d_0}{d_0}$$

donde d_0 y d_f son las distancias interplanares inicial y final respectivamente (durante la transformación), se obtiene un valor de 122 MPa para la relajación de las capas de Mg durante el inicio de la isoterma a 102°C.

Al aumentar la temperatura, los cambios más bruscos se producen durante la isoterma a 155°C. Puede verse claramente un descenso abrupto del área del pico de Mg mientras que la del CuMg₂ aumenta rápidamente durante la primera parte de esta isoterma. Esto indica que se está produciendo un rápido crecimiento de la fase CuMg₂ a la vez que se está consumiendo una gran cantidad de Mg. Este crecimiento se ralentiza hacia el final de la isoterma a 155°C pero continúa de forma gradual durante el resto de isotermas hasta la de 255°C.

La evolución escalonada que presenta la posición de los picos de Mg y CuMg₂ está relacionada con la dilatación térmica de la red cristalina. Los coeficientes de expansión térmica de cada una de las fases son $25 \cdot 10^{-6}(\text{°C})^{-1}$ y $22.2 \cdot 10^{-6}(\text{°C})^{-1}$ respectivamente. En el caso del Mg, si se aplica este factor sobre la distancia interplanar inicial del plano (0002), esta dilatación corresponde a $1.3 \cdot 10^{-3} \text{Å}$ cada 20°C, lo que equivale a 0.02° de desplazamiento del pico de difracción. La separación entre los escalones se corresponde perfectamente con esta dilatación de la red cristalina. Por otra parte, la dilatación de la distancia interplanar del plano (004) del CuMg₂ sería de $2.3 \cdot 10^{-3} \text{Å}$ bajo

las mismas circunstancias. Al igual que en el caso del Mg, el desplazamiento del pico de 0.01° que esta dilatación causaría también coincide exactamente con la separación entre los escalones del gráfico. En el caso de esta última fase también puede apreciarse un ligero descenso de la posición durante cada escalón. Este progresivo aumento de la distancia interplanar puede estar relacionado con la difusión intersticial de átomos de Mg y Cu que debe producirse a través de la capa de CuMg_2 para que ésta siga creciendo [2].

Respecto a la evolución de la anchura a media altura de los picos de difracción durante la isoterma a 155°C , el pico de CuMg_2 se estrecha bruscamente mientras que el de Mg se ensancha ligeramente. Esto significa que el tamaño de grano de la fase CuMg_2 está aumentando en la dirección perpendicular a las intercaras, y lo está haciendo a expensas de la capa de Mg, que presenta una reducción de tamaño de grano en la misma dirección. Este resultado confirma la identificación del pico calorimétrico de alta temperatura con el crecimiento vertical de la fase CuMg_2 . A partir de la isoterma a 155°C la anchura a media altura del pico de CuMg_2 sigue disminuyendo lentamente, lo que indica que la fase sigue creciendo aunque haya disminuido de velocidad. La anchura a media altura del pico de Mg también desciende, aunque de forma aún más suave, lo que podría estar relacionado con una nueva reestructuración de la red del Mg provocando un ligero aumento en el tamaño de grano.

Durante la isoterma a 295°C se produce un descenso abrupto en las áreas tanto del pico de Mg como del de CuMg_2 . En el caso del Mg puede relacionarse con el final de la transformación a CuMg_2 . Por otra parte, el descenso en el área del pico de CuMg_2 podría estar provocado por la formación de Cu_2Mg a partir de Cu y CuMg_2 . Esto es posible debido al pequeño excedente de Cu que presentan estas muestras, aunque para que esta explicación tenga sentido los granos de Cu_2Mg deberían ser suficientemente pequeños como para no poder ser detectados en espectros convencionales $\theta - 2\theta$ de difracción de rayos X.

En la figura 3.20 están representados tres difractogramas realizados antes de iniciar el tratamiento térmico, después de la isoterma a 102°C y al finalizar el tratamiento. Estos difractogramas son prácticamente iguales a los obtenidos después de los tratamientos calorimétricos (ver figura 3.9). Esto permite asegurar que las transformaciones que se han producido durante el tratamiento *in-situ* son las mismas que durante los tratamientos calorimétricos. Las únicas diferencias apreciables son, por un lado, la presencia de Cu hasta el final del tratamiento debido a la señal proveniente del portamuestras de Cu, y por otro, la presencia de un halo amorfo que abarca prácticamente todo el difractograma, que proviene de la silicona usada como contacto térmico entre la muestra y el portamuestras.

3.3.3. Microscopía electrónica de barrido

La observación directa de las multicapas es siempre de gran ayuda para la caracterización de las mismas. En esta sección se presenta una primera observación realizada mediante microscopía electrónica de barrido. El uso del FIB permite cortar la muestra *in-situ* de forma que se obtiene un corte limpio de una sección transversal. Mediante esta técnica se han analizado muestras tratadas hasta diferentes temperaturas, la figura 3.21 muestra el promedio de varias curvas de

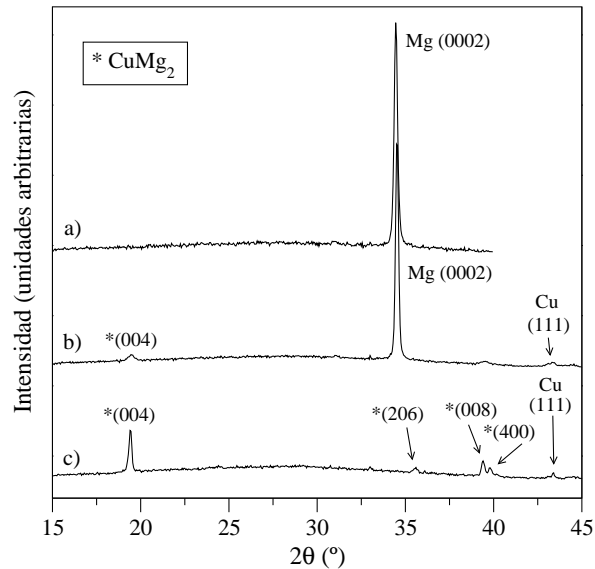


Figura 3.20: Difractogramas obtenidos a) antes de iniciar el tratamiento térmico, b) después de la isoterma a 102°C y, c) al finalizar el tratamiento térmico *in-situ*.

calentamiento realizadas a 40°C/min sobre una multicapa 30/120 sobre Si. Sobre ella están indicados los diferentes tratamientos térmicos realizados. Se ha escogido la muestra 30/120 para las observaciones debido a que es la que presenta las capas más gruesas de todas las multicapas estudiadas (ver cuadro 3.1). De esta forma las diferentes capas podrán distinguirse sin dificultad con la resolución del SEM.

La figura 3.22 muestra dos imágenes de la sección transversal de una multicapa sin tratamiento térmico. En la fotografía de la izquierda, realizada a mayor aumento, pueden distinguirse claramente las capas de Cu (franjas blancas) y las de Mg (franjas oscuras). También puede apreciarse cierto relieve en las capas de Cu, lo que dificulta un cálculo directo de grosores de las diferentes capas sobre la imagen. Aún así, tomando bicapas de Cu-Mg puede realizarse un cálculo aproximado del grosor, que arroja un valor de 153 ± 5 nm, valor muy cercano al esperado ($120 + 30$ nm). Se aprecia también cierta rugosidad en las intercaras, así como bastante uniformidad en el grosor de las capas teniendo en cuenta la escala a la que se está realizando la observación. En la imagen de la derecha de la misma figura, tomada con menos aumentos, se ve el corte realizado con el FIB así como la diferencia entre la zona cortada y la zona sin cortar. La poca definición de las capas que se aprecia en esta última zona justifica plenamente el uso del FIB para la observación de secciones transversales.

Las figuras 3.23 y 3.24 muestran fotografías correspondientes a multicapas calentadas hasta 134 y 158°C respectivamente (tratamientos 1 y 2 de la figura 3.21). La temperatura de 134°C está situada justo antes del doble pico exotérmico, por lo que no se espera ningún cambio en la muestra.

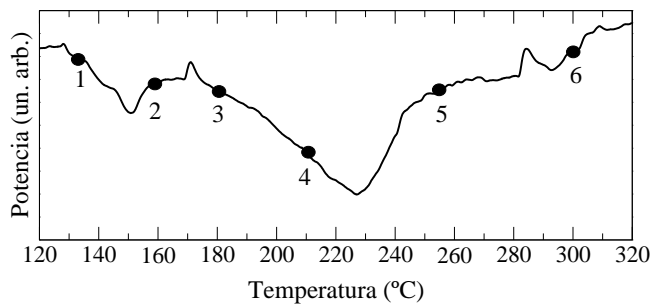


Figura 3.21: Curva de calorimetría media obtenida a 40°C/min correspondiente a una muestra 30/120 sobre Si (sin separar del substrato). Los números indican los diferentes tratamientos realizados sobre las muestras a observar mediante SEM.

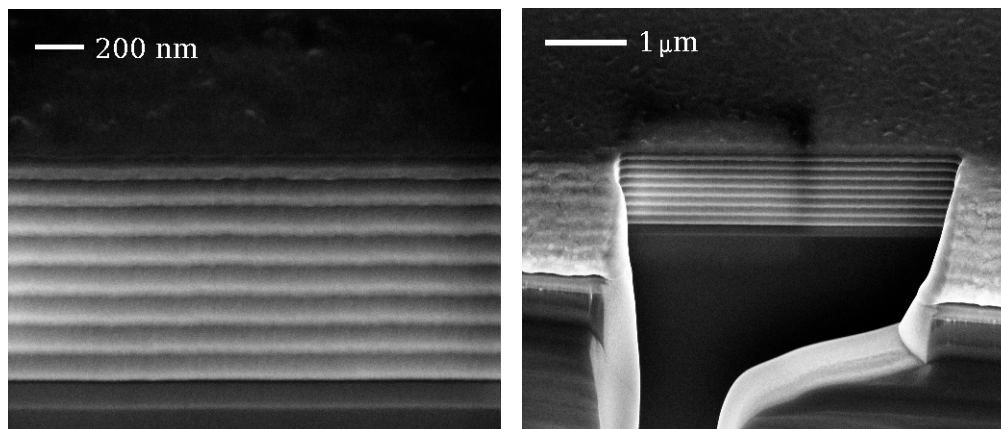


Figura 3.22: Fotografías obtenidas por SEM de una sección transversal de la muestra 30/120 sin tratamiento térmico. Las franjas claras corresponden a las capas de Cu mientras que las oscuras corresponden a las de Mg. En la fotografía de la derecha puede apreciarse el corte realizado con el FIB.

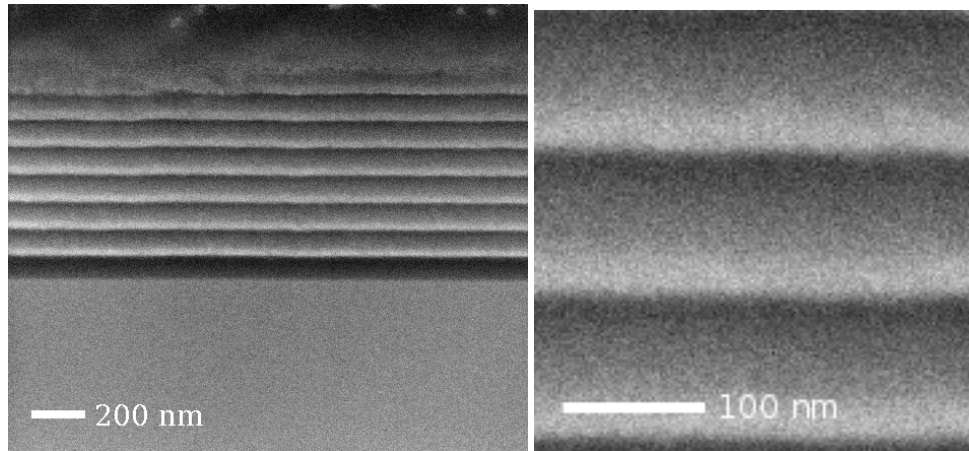


Figura 3.23: Fotografía de SEM de una muestra 30/120 después del tratamiento 1 (134°C). La fotografía de la derecha corresponde a una ampliación de la original.

La temperatura de 158°C, en cambio, está situada justo después de este doble pico, por lo que, en principio, debería haberse formado una capa continua de CuMg_2 en las intercaras. A simple vista no se observan diferencias entre ambas fotografías, lo que indicaría que la capa formada de CuMg_2 es suficientemente pequeña como para no ser visible a la resolución que permite este SEM.

Las fotografías que aparecen en las figuras 3.25 y 3.26 corresponden a muestras tratadas hasta 180 y 210°C (tratamientos 3 y 4 de la figura 3.21). A 180°C la multicapa se encuentra al comienzo del tercer pico exotérmico, es decir, del crecimiento vertical de la fase CuMg_2 . En la fotografía puede verse que las capas ya no son continuas, se aprecia cierta rugosidad en la zona de las intercaras. A 210°C el crecimiento vertical se encuentra mucho más avanzado. En la fotografía puede verse que la definición de las capas prácticamente se ha perdido. En este estado de la transformación pueden apreciarse zonas claras, correspondientes ahora a $\text{Cu}+\text{CuMg}_2$, que atraviesan por completo la región oscura, lo que muestra que el crecimiento vertical de la fase CuMg_2 no se produce de forma totalmente paralela. En lugar de un único frente que crece en dirección perpendicular, los granos de CuMg_2 crecen de forma desigual.

La muestra tratada hasta 255°C (tratamiento 5) aparece en la figura 3.27. Según la curva de calentamiento continuo (ver figura 3.21), a 255°C el crecimiento vertical está finalizando. En la fotografía puede verse que las capas ya no están definidas. Prácticamente toda la muestra corresponde a la misma fase, excepto pequeñas regiones oscuras que, a juzgar por la evolución de las imágenes, corresponden a remanentes de la capa de Mg.

En la figura 3.28 puede verse una muestra tratada hasta 300°C (izquierda) y otra hasta 390°C (derecha). A 300°C el crecimiento de la fase CuMg_2 ha finalizado según las medidas de calorimetría, y en la imagen puede apreciarse una capa continua de una única fase. La zonas oscuras, tal

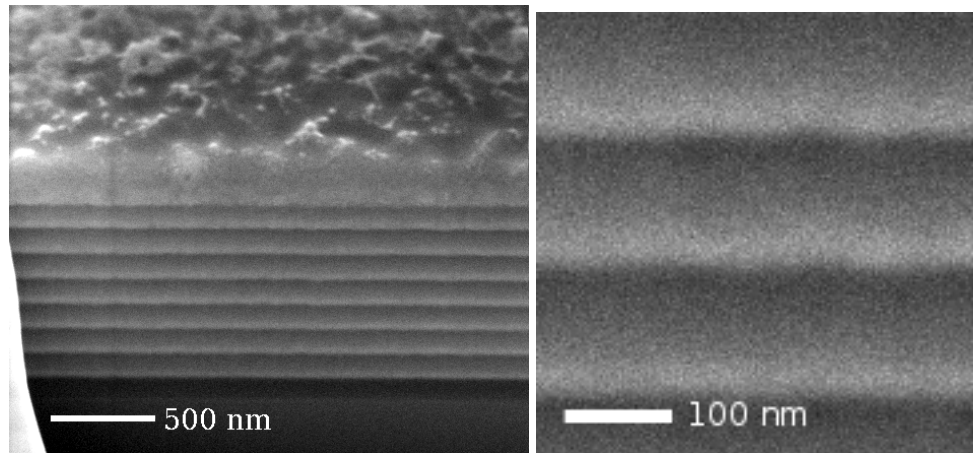


Figura 3.24: Fotografías de SEM de una muestra 30/120 después del tratamiento 2 (158°C). La fotografía de la derecha corresponde a una ampliación de la original.

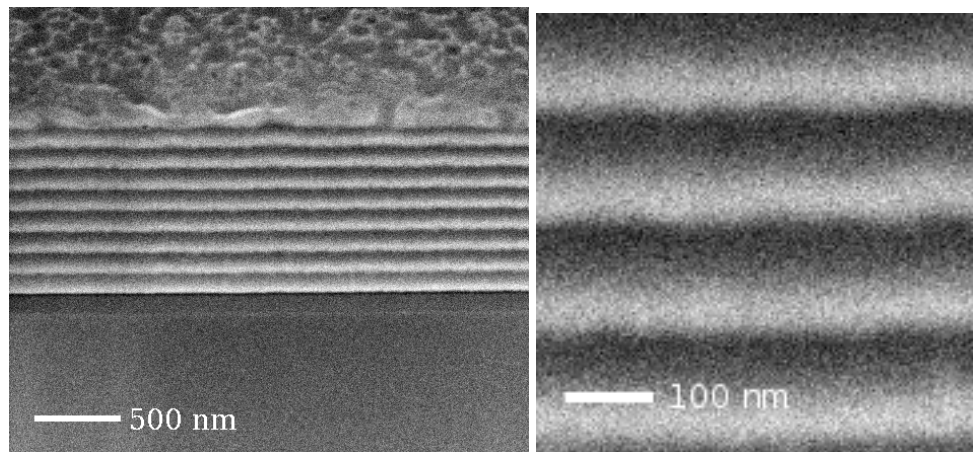


Figura 3.25: Fotografías de SEM de una muestra 30/120 después del tratamiento 3 (180°C). La fotografía de la derecha corresponde a una ampliación de la original.

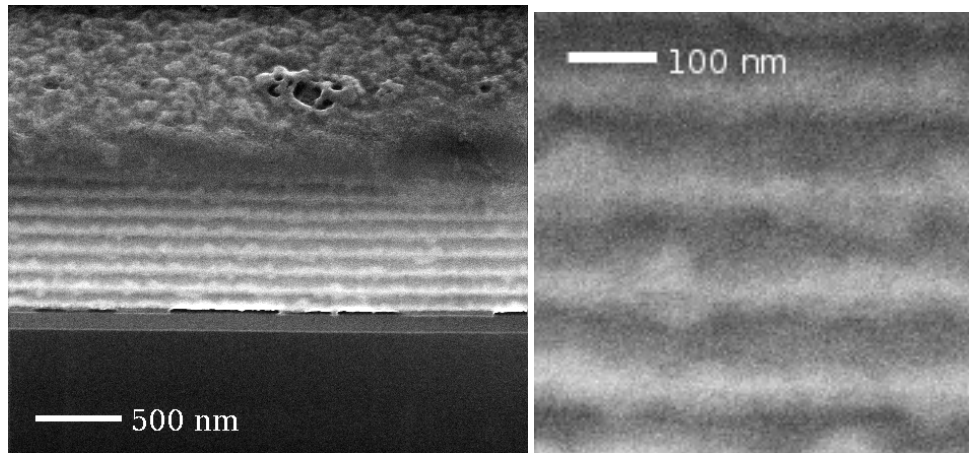


Figura 3.26: Fotografías de SEM de una muestra 30/120 después del tratamiento 4 (210°C). La fotografía de la derecha corresponde a una ampliación de la original.

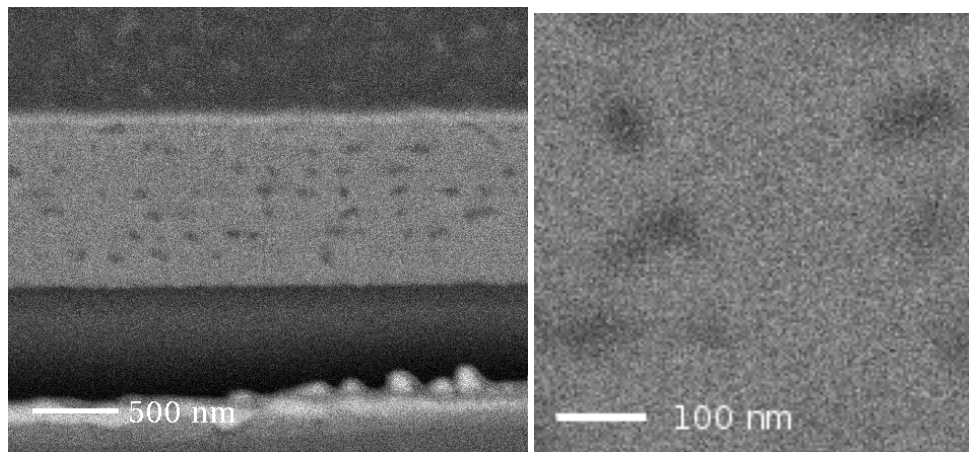


Figura 3.27: Fotografía de SEM de una muestra sometida al tratamiento 5 (255°C). La fotografía de la derecha corresponde a un detalle de la primera.

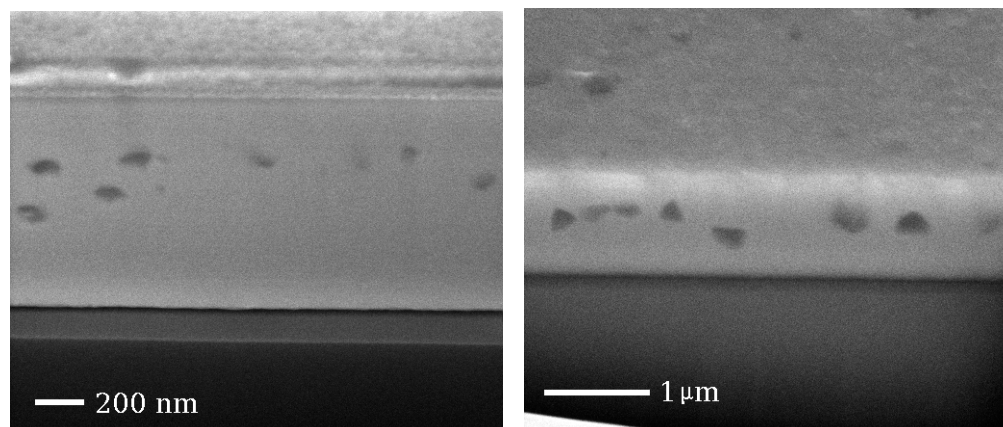


Figura 3.28: Fotografía de SEM de muestras tratadas hasta 300°C (izquierda) y 390°C (derecha).

como se ha comentado previamente, podrían corresponder a Mg que ha quedado sin reaccionar. A 390°C puede verse que estas regiones oscuras han reducido en número pero han aumentado de tamaño. Esto puede deberse a que Mg sobrante esté difundiendo a través de la fase CuMg_2 y esté formando granos cristalinos de mayor tamaño. Este fenómeno explicaría el aumento en el tamaño de grano del Mg que se observaba en algunas muestras a partir de la anchura a media altura de los picos de difracción de rayos X (ver cuadro 3.4 y figura 3.19). Al medir el tamaño de estos granos en la dirección vertical se obtiene un valor medio de 220 nm, superior al grosor inicial de las capas de Mg (120nm).

3.3.4. Estudio de las capas mediante RBS

Esta técnica es muy interesante para la caracterización de multicapas ya que proporciona espectros de composición en profundidad sin ninguna preparación previa ni transformación durante la medida. Mediante RBS se han estudiado dos tipos de muestras distintas: por un lado la multicapa 20/80 sin tratar térmicamente y tratada hasta pasados los dos primeros picos exotérmicos. Por otro una tricapa formada por [20 nm Cu+80 nm Mg+20 nm Cu] depositada sobre Si, más una capa superficial de Fe de 60 nm para proteger al Cu de la oxidación. Esta última muestra se estudiará también mediante XRR con tratamiento térmico *in-situ*.

Para ayudar a la interpretación de los espectros, la figura 3.29 muestra una simulación de la multicapa 20/80 sobre Si sin tener en cuenta la capa de Cu en contacto con el sustrato. La contribución de los diferentes elementos a la señal total está representada en el gráfico por diferentes tipos de línea, de forma que pueden apreciarse ocho picos en la señal del Cu y otros tantos en la del Mg correspondientes a las ocho capas de cada tipo que contiene la multicapa. En el gráfico también aparece la contribución del sustrato de Si, que se superpone con la señal proveniente del Mg.

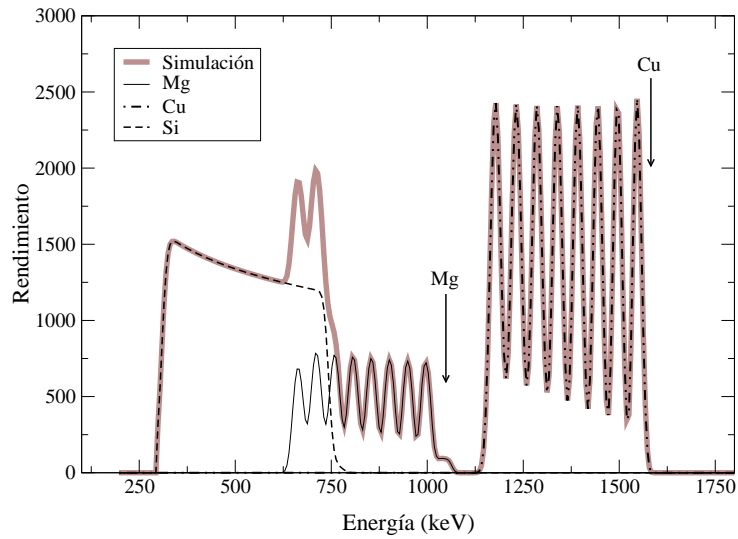


Figura 3.29: Simulación del espectro de las multicapas 20/80 medido por RBS. En esta simulación no se ha tenido en cuenta la capa de Cu en contacto con el sustrato de Si.

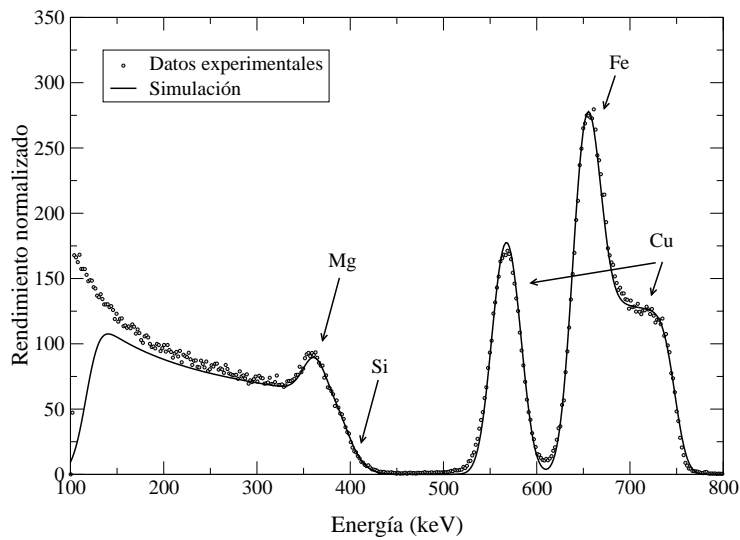


Figura 3.30: Espectro de RBS obtenido para una multicapa formada por Cu/Mg/Cu(+Fe)