

## Capítulo 4

# MODELIZACIONES

Un modelo es una construcción teórica que representa matemáticamente un proceso mediante un conjunto de variables interrelacionadas. Para que un modelo resulte útil debe ser relativamente simple, lo que a menudo obliga a asumir ciertas simplificaciones que hacen que la descripción del sistema sea aproximada dentro del marco teórico. Así, la calidad de un modelo no sólo dependerá de su capacidad de predicción sino también de su complejidad: cuanto más pequeño sea el número de parámetros que introduce, más fiables serán los resultados obtenidos.

### 4.1. MODELO TERMODINÁMICO

El objetivo de la modelización termodinámica es el cálculo de las curvas de energía libre y de entalpía para diferentes configuraciones del sistema Cu/Mg. Concretamente, en este trabajo se realiza el cálculo para una mezcla mecánica de Mg-Cu cristalinos, una disolución líquida de Mg-Cu y una disolución sólida de Mg en Cu. También se calculan las energías de formación de los componentes puros (Mg y Cu cristalinos) y de los compuestos intermetálicos ( $\text{CuMg}_2$  y  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ ).

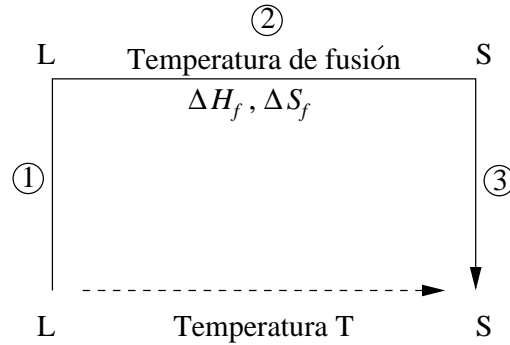
A partir de estas curvas y valores, se pretende identificar los procesos que tienen lugar durante los tratamientos térmicos, así como relacionar las entalpías calculadas mediante calorimetría con los cálculos termodinámicos teóricos.

#### 4.1.1. Componentes puros y compuestos intermetálicos

El cambio de la energía libre de solidificación a una temperatura dada T se calcula a partir de la ecuación de Gibbs:

$$\Delta G = G^{st} - G^{liq} = \Delta H - T\Delta S \quad (4.1)$$

donde  $G^{st}$  es la energía libre del estado sólido,



**Figura 4.1:** Las líneas continua y discontinua representan los dos caminos equivalentes de solidificación para un líquido a temperatura T.

$G^{liq}$  es la energía libre del estado líquido, y

$\Delta H$  y  $\Delta S$  son las variaciones de entalpía y entropía al realizar el cambio de estado a la temperatura T.

Los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  para el cambio de estado únicamente están tabulados para la temperatura de fusión, por lo que, para calcular estas diferencias de energía a cualquier temperatura hay que seguir otra vía. La figura 4.1 muestra dos caminos que implican el paso de líquido a sólido a temperatura T y que son totalmente equivalentes en el caso de tratarse de fenómenos reversibles, tal como indica la ley de Hess. La línea discontinua consta de un único paso y representa el camino que expresa la ecuación 4.1. El camino representado por la línea continua, en cambio, se divide en varios pasos: 1) cambio de temperatura del líquido de T a  $T_f$  (temperatura de fusión); 2) cambio de estado a  $T_f$ ; 3) cambio de temperatura del sólido de  $T_f$  a T.

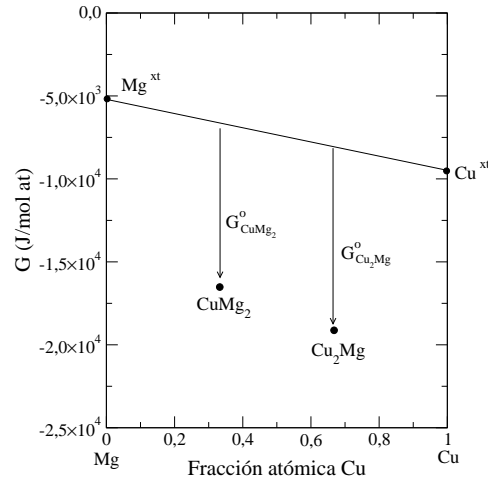
Para este último camino, los valores para la entalpía y entropía totales pueden calcularse sumando los correspondientes a cada tramo:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \int_T^{T_f} c_{pl} dT' - \Delta H_f + \int_{T_f}^T c_{ps} dT' \quad (4.2)$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \int_T^{T_f} \frac{c_{pl}}{T'} dT' - \Delta S_f + \int_{T_f}^T \frac{c_{ps}}{T'} dT' \quad (4.3)$$

donde  $c_{pl}$  y  $c_{ps}$  son las capacidades caloríficas del líquido y del sólido respectivamente, y  $\Delta H_f$  y  $\Delta S_f$  son la entalpía y la entropía de fusión.

Si se realiza la aproximación de que las capacidades caloríficas del sólido y del líquido son iguales [1, 2], los valores para la entalpía y la entropía de los pasos 1 y 3 son iguales pero de signo contrario. En este caso, la entalpía y la entropía totales son iguales a las de fusión, y la energía libre de Gibbs a temperatura T puede escribirse como:



**Figura 4.2:** Representación del cálculo de la energía libre para los compuestos a partir de la ecuación 4.6.

$$\Delta G = -\Delta H_f + T\Delta S_f \quad (4.4)$$

Teniendo en cuenta que la variación de energía libre de Gibbs a la temperatura de fusión es nula, la ecuación 4.4 puede reescribirse como:

$$\Delta G = \Delta H_f \left( \frac{T}{T_f} - 1 \right) \quad (4.5)$$

Si se toma como estado de referencia el estado líquido,  $G^{liq} = 0$ ,  $\Delta G$  será igual a la energía libre del estado sólido:  $\Delta G = G^{xt}$ .

Una vez calculada la energía libre de los componentes puros referida al líquido a la misma temperatura, la de los compuestos puede calcularse como la energía de formación del compuesto más la de los componentes puros (ver figura 4.2). Por ejemplo, para  $\text{CuMg}_2$ :

$$G_{\text{CuMg}_2} = G_{\text{CuMg}_2}^f + \frac{2G_{\text{Mg}}^{xt} + G_{\text{Cu}}^{xt}}{3} \quad (4.6)$$

donde  $G_{\text{CuMg}_2}^f$  es la energía libre de formación del compuesto.

Para los compuestos  $\text{CuMg}_2$  y  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  sólo es conocida la entalpía de formación, por lo que los cálculos se han realizado considerando nula la entropía de formación [3].

La tabla 4.1 muestra los valores para las entalpías de fusión y de formación que aparecen en la literatura [3, 4] y las energías de Gibbs calculadas mediante las ecuaciones 4.5 y 4.6 para

	Temperatura de fusión	Entalpía fusión	Entalpía formación	Energía libre
<b>Elementos</b>				
Cu	1356 K	13.00 kJ/mol-at	-	-9.42 kJ/mol-at
Mg	923 K	8.95 kJ/mol-at	-	-5.33 kJ/mol-at
<b>Compuestos</b>				
CuMg <sub>2</sub>	841 K	12.00 kJ/mol-at	-9.47 kJ/mol-at	-16.16 kJ/mol-at
Cu <sub>2</sub> Mg	1092 K	15.98 kJ/mol-at	-11.20 kJ/mol-at	-19.26 kJ/mol-at

**Cuadro 4.1:** Temperatura y entalpía de fusión para los elementos puros [4] y compuestos intermetálicos [3]. Entalpías de formación para los compuestos intermetálicos y energías libres de componentes puros y compuestos a 100°C referidos a los componentes puros en estado líquido.

los componentes puros y los compuestos intermetálicos. Los cálculos se han realizado para una temperatura de 100°C.

#### 4.1.2. Curvas de energía

Cada una de las configuraciones consideradas para la modelización de la mezcla de Cu-Mg lleva asociada una energía libre. Una vez fijadas las energías de los componentes puros y el modelo de mezcla, la energía libre pasa a ser una función que depende de la composición y la temperatura.

#### Disolución líquida de Cu-Mg

La curva para la energía libre de la disolución líquida de Cu y Mg ha sido extraída de los cálculos de M. Hoch [3], en los cuales se considera a ésta como una disolución subregular. La ecuación resultante es la siguiente (en J/mol at):

$$G(liq, T, x_{Mg}) = -18687x_{Cu}(1 - x_{Cu}^2) + 0.581Tx_{Mg}(1 - x_{Mg}^2) + RT [x_{Cu} \ln x_{Cu} + x_{Mg} \ln x_{Mg}] \quad (4.7)$$

Al igual que en las energías calculadas anteriormente, el estado de referencia en esta ecuación corresponde a los elementos en fase líquida, lo que implica:  $G_{Cu}^{liq} = G_{Mg}^{liq} = 0$ .

#### Mezcla mecánica de Cu y Mg cristalinos

A partir de las energías calculadas en la sección 4.1.1 para los componentes puros puede calcularse de forma muy sencilla la curva correspondiente a una mezcla mecánica de Cu y Mg cristalinos:

$$G(sol, T, x_{Mg}) = x_{Mg}G_{Mg}^{xt} + x_{Cu}G_{Cu}^{xt} \quad (4.8)$$

En este tipo de mezclas no se considera que haya interacción alguna entre los dos componentes.

### Solución sólida de Mg en Cu cristalino

El cálculo de la curva de energía para la disolución sólida cristalina se ha realizado mediante la extrapolación de las curvas de *solidus* y *liquidus* hasta los 100°C de la región Cu+líquido del diagrama de fases Cu-Mg (ver figura 1.1). Se ha considerado una disolución regular y los coeficientes se han escogido de forma que pudiera reproducirse el diagrama de fases. La ecuación obtenida es la siguiente (en J/mol at):

$$G(sol, T, x_{Mg}) = x_{Cu}G_{Cu}^{xt} + x_{Mg}G_{Mg}^{xt, \infty} - 139090x_{Cu}x_{Mg} + RT(x_{Cu} \ln x_{Cu} + x_{Mg} \ln x_{Mg}) \quad (4.9)$$

donde  $G_{Mg}^{xt, \infty}$  es la energía libre del Mg a dilución infinita en Cu y es igual a:

$$G_{Mg}^{xt, \infty} = 91771 + 22.245T \quad (\text{J/mol-at})$$

### 4.1.3. Resultados

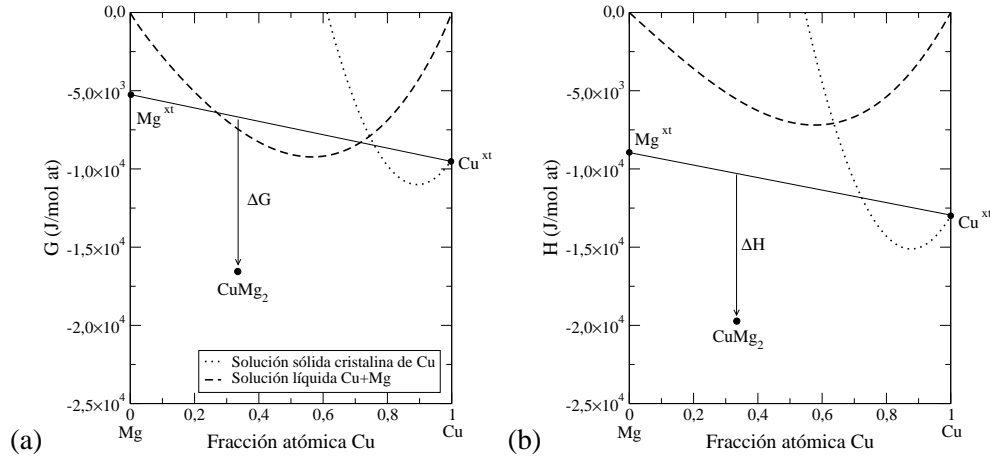
En la figura 4.3 están representadas las curvas de energía libre y de entalpía calculadas a partir de las ecuaciones 4.7, 4.8 y 4.9, así como los valores para los componentes puros y compuestos intermetálicos. Los cálculos se han realizado para una temperatura de 100°C.

Las multicapas de Cu/Mg pueden considerarse como una mezcla mecánica de Cu-Mg. En ese caso, las curvas de energía libre indican que, a esta temperatura, antes de la formación del intermetálico  $\text{CuMg}_2$  podría formarse una mezcla amorfa (equivalente al líquido). A partir de las curvas de entalpía, puede verse que la entalpía de transformación de las capas en  $\text{CuMg}_2$  corresponde a la diferencia entre la entalpía de formación del intermetálico y el valor de la entalpía de la mezcla mecánica para una composición de  $x_{Mg} = 2/3$  y  $x_{Cu} = 1/3$ . Esta diferencia está indicada como  $\Delta H$  en la figura 4.3b y corresponde a un valor de 9.47 kJ/mol-at.

Si se tiene en cuenta que la composición atómica es de 1Cu:2Mg, el peso atómico medio de la muestra es:

$$M = \frac{1}{3}M_{Cu} + \frac{2}{3}M_{Mg} = 37.4 \text{ g/mol-at}$$

Usando este factor de conversión la entalpía de transformación teórica pasa a ser de  $\Delta H = 253$  J/g. Este valor es muy cercano a la entalpía de transformación obtenida experimentalmente a partir de las curvas de calorimetría:  $\Delta H_{exp} = 268 \pm 25$  J/g. Este último valor se ha calculado haciendo el promedio de las entalpías mostradas en la tabla 3.6 (ver sección 3.2) teniendo en cuenta únicamente las muestras con estequiometría 1Cu:2Mg.



**Figura 4.3:** Curvas de (a) energía libre y de (b) entalpía de las soluciones líquida (línea discontinua) y sólida cristalina (línea punteada). Los puntos corresponden a los valores de energía y entalpía de la tabla 4.1. La línea continua corresponde a una mezcla mecánica de Mg y Cu cristalinos. Los cálculos se han realizado para  $100^\circ C$ .

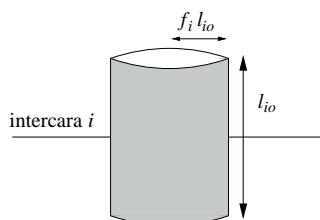
## 4.2. MODELO CINÉTICO: NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO

Tal como se ha explicado en la sección 2.2, de las curvas de calorimetría puede obtenerse información sobre entalpías de transformación, energías de activación y temperaturas de cambio de estado. El estudio de la evolución de la fracción transformada de muestra en función del tiempo o temperatura no puede realizarse directamente, requiere una modelización de la señal calorimétrica. En el caso en que la transformación a estudiar se divida en varias etapas, el uso de un modelo se hace imprescindible.

Para el desarrollo del modelo se han tenido en cuenta los resultados obtenidos experimentalmente en la caracterización de las diferentes multicapas. De esta forma, el modelo debe incorporar la división en dos etapas del proceso de transformación de la muestra en  $CuMg_2$ : primero la formación de una capa continua en las intercaras, y posteriormente el crecimiento vertical de esta capa. Para la modelización se asume que este último es un crecimiento de tipo difusivo [5, 6].

Por otra parte, los resultados experimentales confirman un comportamiento diferenciado para los dos tipos de intercara: Mg sobre Cu (Mg/Cu) y Cu sobre Mg (Cu/Mg). La principal novedad que presenta este modelo respecto a otros anteriores [7, 8] es la posibilidad de estudiar por separado estas intercara. En las ecuaciones que describen el sistema, esto se traduce en que los parámetros marcados con el subíndice  $i$  se calculan de forma independiente para cada intercara.

Con el objetivo de poder comparar los resultados experimentales con los obtenidos a partir de las simulaciones, se considerará que la velocidad de transformación es proporcional a la potencia suministrada en cada instante por la muestra durante los tratamientos térmicos [9]. De esta forma



**Figura 4.4:** Esquema de un núcleo que se forma en la intercara  $i$ .

pueden compararse directamente las curvas calorimétricas experimentales con las calculadas a partir del modelo.

#### 4.2.1. Nucleación y crecimiento lateral

El crecimiento de la capa de la nueva fase se divide en dos etapas. Una primera correspondiente al crecimiento lateral de los núcleos que aparecen en las intercaras hasta formar una capa continua y una segunda etapa asociada al crecimiento vertical de esta capa. En esta sección se exponen las ecuaciones que describen la primera etapa.

##### Inicio de la nucleación

La forma inicial de los núcleos que aparecen en las intercaras se considera cilíndrica, con altura igual a  $l_{oi}$ . El radio de estos cilindros es igual a un cierto factor  $f_{oi}$ , menor que uno, multiplicado por  $l_{oi}$  (ver figura 4.4). Estos parámetros se ajustan por separado para los dos tipos de intercara.

Una vez un núcleo aparece, éste puede crecer en las dos direcciones, horizontal y vertical, aunque a efectos prácticos el crecimiento vertical no se hace notable hasta temperaturas considerablemente más altas respecto a la que se ha iniciado la nucleación, tal como se explicará en la sección 4.2.2.

##### Frecuencia de nucleación

Durante la primera etapa de crecimiento, la nucleación se produce en el plano de las intercaras, por lo que la frecuencia de nucleación corresponde a núcleos que se forman por unidad de superficie y de tiempo. En este modelo se consideran dos frecuencias de nucleación, una para cada uno de los tipos de intercara. Cada una de ellas provocará el inicio de la nucleación en cada intercara produciendo dos picos calorimétricos, igual que se obtiene en las curvas de DSC. Estas frecuencias pueden escribirse como:

$$I_i(T) = I_{oi} \exp(-E_{Ii}/RT) \quad (4.10)$$

donde,

$I_{oi}$  es el factor pre-exponencial de la frecuencia de nucleación en la intercara tipo  $i$ ,

$E_{Ii}$  es la energía de activación de la frecuencia de nucleación,

$R$  es la constante de los gases ideales y,

$T$  es la temperatura.

La temperatura puede ser función del tiempo en el caso en el que se esté tratando de reproducir una curva de calorimetría obtenida bajo régimen de calentamiento continuo. En ese caso, la temperatura puede calcularse a partir de :

$$T(t) = T_o + \beta \Delta t \quad (4.11)$$

donde,

$\beta$  es la velocidad de calentamiento,

$\Delta t$  es el tiempo de medida,  $(t - t_o)$ , y

$T_o$  es la temperatura inicial

En régimen isoterma  $\beta = 0$ , por lo que tanto la velocidad de crecimiento como la frecuencia de nucleación serán constantes.

### Velocidad de crecimiento

La velocidad de crecimiento también se trata por separado para cada tipo de intercara y su comportamiento es de tipo Arrhenius:

$$U_i(T) = U_{oi} \exp(-E_{Ui}/RT) \quad (4.12)$$

con definiciones análogas a la frecuencia de nucleación.

### Fracción transformada del crecimiento lateral

El crecimiento lateral es un crecimiento en dos dimensiones, a lo ancho del plano de las intercaras. Una vez los núcleos se han formado y comienzan a crecer hay que tener en cuenta que se producirá coalescencia entre estos granos en crecimiento. Para ello es conveniente utilizar el método de Avrami [10] para calcular la evolución de la fracción de muestra transformada.



Según este método, la fracción transformada,  $x$ , se calcula a partir de la fracción transformada extendida,  $x^{ext}$ . Para calcular esta última hay que hacer la suposición de que el espacio para nuclear y crecer es infinito, de forma que no se produce coalescencia entre los granos cristalinos de la nueva fase. El cálculo de  $x^{ext}$  se basa en conocer para un tiempo  $t$  el número de núcleos que han aparecido y cuánto han crecido hasta ese momento. De nuevo, el cálculo se realiza por separado para los dos tipos de intercara. En forma integral, la fracción transformada extendida puede escribirse como indica la ecuación 4.13.

$$x_i^{ext}(t_f) = \int_{t_o}^{t_f} I_i(T) \pi \left[ f_{io} l_{io} + \int_t^{t_f} U(T') dt' \right]^2 dt \quad (4.13)$$

con  $T = T(t_o) + \beta(t - t_o)$  y,

$t_o$  y  $t_f$  el tiempo inicial y final respectivamente.

Dado que el crecimiento se produce a lo ancho de la intercara, la superficie inicial de los núcleos corresponde al área de un círculo de radio  $f_{io} l_{io}$ . La superficie que habrá alcanzado a ocupar un núcleo que haya aparecido en el instante  $t$  al llegar a  $t_f$  corresponde al término:

$$\pi \cdot [f_{io} l_{io} + \int_t^{t_f} U(T') dt']^2$$

de la ecuación 4.13.

Una vez calculada la fracción transformada extendida, el paso a la fracción transformada real se realiza a partir de:

$$x_i = 1 - \exp(-x_i^{ext}) \quad (4.14)$$

Aunque el valor de  $x_i^{ext}$  pueda llegar a infinito,  $x_i$  siempre se encontrará limitada entre cero y uno.

#### 4.2.2. Crecimiento perpendicular

El crecimiento perpendicular se calcula a través de la fracción transformada total, que puede escribirse como:

$$x(t) = (x_1 L_1 + x_2 L_2) / L \quad (4.15)$$

donde

$x_i$  es la fracción transformada en la dirección paralela a las intercara calculada a partir de 4.14,

$L$  es el grosor total de Cu y Mg consumidos al finalizar la transformación (que será igual al grosor de la bicapa en el caso de trabajar con estequiometría 1Cu:2Mg), y

$L_i$  es el grosor de la capa de intermetálico correspondiente a la intercara  $i$ , y puede calcularse a partir de:

$$L_i(t) = \sqrt{l_{i0}^2 + L_K(t)} \quad (4.16)$$

con

$$L_K = \int_{t_0}^{t_f} K(T)(1 - x(t))dt \quad (4.17)$$

$K(T)$  equivale a un coeficiente de difusión y es de la forma:

$$K(T) = K_0 \exp(-B/(T - T_0)) \quad (4.18)$$

El uso de una expresión de este tipo para el coeficiente de difusión en vez de la comúnmente utilizada forma de Arrhenius está justificado por la baja temperatura a la que se produce la transformación. Para este tipo de transformaciones, una expresión de tipo Arrhenius acostumbra a no ser válida para temperaturas por debajo de  $0,5T_f$ .

La forma utilizada para  $K(T)$  es la usada habitualmente para difusión en amorfos. En el caso del modelo utilizado, el uso de esta expresión permite retrasar el crecimiento vertical hasta una temperatura superior a la finalización del crecimiento horizontal, debido al brusco aumento que sufre  $K(T)$  a partir de una cierta temperatura.

Tal como se ha definido el modelo hasta el momento, cuando comienza la nucleación se obtiene que  $L_K \approx 0$ , con lo que el grosor de la capa corresponde a la altura inicial de los núcleos,  $l_{i0}$ . A partir de una determinada temperatura, dependiendo del valor de  $K$ ,  $L_K$  comienza a aumentar drásticamente, y por ende el grosor de la capa de intermetálico,  $L_i$ , hasta que el valor total de  $x(t)$  llega a 0.5. A partir de ese momento y debido al término  $(1 - x(t))$  que aparece en la ecuación 4.17, el crecimiento se ralentiza para acabar deteniéndose por completo en el momento en que  $x(t) = 1$ . El factor  $(1 - x(t))$  introduce en la ecuación el efecto de continuo descenso del gradiente de concentración a través de la capa formada a medida que el crecimiento vertical avanza (*soft-diffusion control*). La justificación de la introducción de este factor en la ecuación 4.17 se presentará más adelante.

Al substituir las ecuaciones 4.16 y 4.17 en la expresión 4.15 puede comprobarse que esta última es una ecuación implícita, por lo que debe solucionarse de forma iterativa. En este trabajo se ha utilizado la rutina ODEINT [11] para el lenguaje de programación C. Esta rutina calcula  $x(t)$  a partir de su derivada:

$$\frac{dx(t)}{dt} = \frac{1}{L} \left[ \frac{dx_1(t)}{dt} L_1(t) + \frac{dx_2(t)}{dt} L_2(t) \right] + \frac{1}{2L} K(T)(1 - x(t)) \left[ \frac{x_1(t)}{L_1(t)} + \frac{x_2(t)}{L_2(t)} \right]$$

donde

$$\frac{dx_i(t)}{dt} = \exp(-x_i^{ext}(t)) \left[ I(t)\pi l_{i0}^2 + \int_{i_0}^t I_i(\tau)\pi 2 \left( l_{i0} + \int_{\tau}^t U(t')dt' \right) U(\tau)d\tau \right]$$

Una vez calculada la fracción transformada total en función del tiempo sólo queda calcular la señal calorimétrica correspondiente a la transformación. Para ello se considera que el calor suministrado por la muestra por unidad de tiempo es proporcional a la velocidad de transformación:

$$\frac{dH}{dt} = H_{total} \frac{dx}{dt}$$

donde  $H_{total}$  es la entalpía de transformación total experimental calculada tal como se indica en la sección 2.2.

### 4.2.3. Modificación de la frecuencia de nucleación

La frecuencia de nucleación utilizada hasta el momento no tiene en cuenta que el tamaño inicial de los núcleos puede ser diferente de cero, lo que afecta a la disponibilidad de espacio que presenta la muestra para nuclear, de forma que cuanto mayor sea el radio inicial, mayor importancia tendrá este hecho. Para considerar este efecto, la frecuencia de nucleación tiene que disminuir a medida que aumenta la fracción transformada [12]. A continuación se detalla la modificación que se ha realizado sobre la frecuencia de nucleación definida en el método de Avrami.

Se define  $I_{real}$  como la frecuencia de nucleación real con la que están apareciendo nuevos núcleos. Dado que el cálculo se realiza inicialmente en el volumen extendido, es necesario definir una frecuencia de nucleación en este espacio extendido,  $I_{ext}$ . Esta frecuencia es una función de tipo Arrhenius:

$$I_{ext} = I_{0,ext} \exp(-E/RT) \quad (4.19)$$

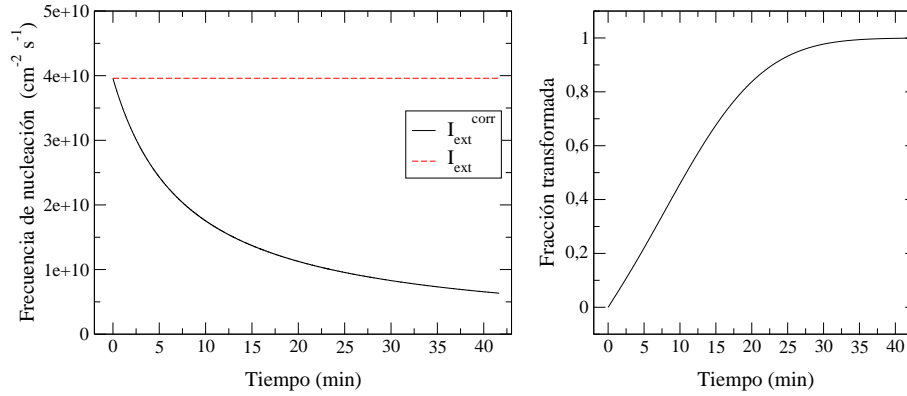
y se relaciona con la frecuencia de nucleación real a través de:

$$I_{real} = (1 - x^{corr}) I_{ext} \quad (4.20)$$

Esta relación tiene en cuenta la disminución de la frecuencia de nucleación a medida que aumenta la fracción transformada. Tal como ha sido definida hasta el momento,  $I_{ext}$  no contiene ninguna corrección, la consideración del efecto que tiene un radio inicial diferente de cero se encuentra dentro de  $x^{corr}$  (fracción transformada modificada por la limitación espacial). De esta forma, la  $I_{real}$  también está corregida.

Si la corrección se aplica en cambio a la frecuencia de nucleación, la ecuación 4.20 se transforma en:

$$I_{real} = (1 - x) I_{ext}^{corr} \quad (4.21)$$



**Figura 4.5:** Evolución de las frecuencias de nucleación extendida corregida y sin corregir durante una isoterma a 100°C. Los valores escogidos para la simulación son:  $I_{ext} = 2,96 \cdot 10^{31} \exp(-14,88 \cdot 10^4/RT)$ ,  $U = 4,31 \cdot 10^8 \exp(-13,3 \cdot 10^4/RT)$  y un radio inicial de 0.7 nm. El gráfico de la derecha muestra la evolución de la fracción transformada en función del tiempo.

donde  $x$  corresponde a la fracción transformada calculada de forma convencional y que debe usarse en el programa de simulación.

A partir de las ecuaciones 4.20 y 4.21 se encuentra que:

$$I_{ext}^{corr} = \frac{(1 - x^{corr})}{(1 - x)} I_{ext} \quad (4.22)$$

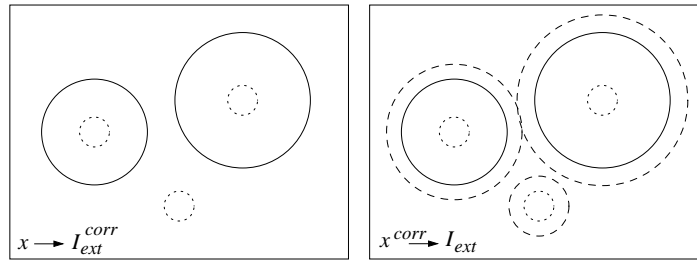
Por otra parte, la ecuación análoga a 4.14 pero con las fracciones transformadas corregidas puede escribirse como:

$$x^{corr} = 1 - \exp(-x_{ext}^{corr}) \quad (4.23)$$

Usando las ecuaciones 4.14 y 4.23, la ecuación 4.22 se transforma en:

$$I_{ext}^{corr} = I_{ext} \exp(-(x_{ext}^{corr} - x_{ext})) \quad (4.24)$$

La figura 4.5 muestra la evolución de las frecuencias de nucleación extendida corregida y sin corregir durante una isoterma. Los valores se han escogido de forma que la fracción transformada de muestra sea igual a uno al finalizar la isoterma. Puede verse que a medida que aumenta la fracción transformada, la frecuencia de nucleación corregida disminuye, hasta estabilizarse en un valor siempre menor a la frecuencia de nucleación sin corregir.



**Figura 4.6:** En el esquema de la izquierda la fracción transformada no tiene en cuenta que un núcleo nuevo necesita un espacio igual a su superficie para nucleación, por lo que hay que utilizar una frecuencia de nucleación corregida. El esquema de la derecha corresponde al caso contrario, donde en el cálculo de la fracción transformada se tiene en cuenta la limitación del espacio y por ello hay que utilizar la frecuencia de nucleación sin corregir. La distribución de núcleos que aparece en los dos esquemas es la misma.

Para entender lo que se ha deducido hasta el momento, así como la definición y el cálculo de  $x_{ext}^{corr}$ , los esquemas que aparecen en la figura 4.6 pueden ser de ayuda. Este esquema pretende representar lo que indican las ecuaciones 4.20 y 4.21. Una vez el sistema alcanza la distribución de núcleos que indica el dibujo, en caso de que se tenga en cuenta que al espacio disponible para nucleación hay que restarle el radio crítico, debe usarse  $I_{ext}$  sin corregir para calcular la frecuencia de nucleación real. En cambio, si se usa todo el volumen disponible, es decir, sin tener en cuenta el espacio que ocupa un nuevo núcleo, hay que usar  $I_{ext}^{corr}$ .

El cálculo de la fracción transformada extendida debe realizarse usando siempre la frecuencia de nucleación corregida, tanto para la  $x_{ext}$  como para la  $x_{ext}^{corr}$ . De no utilizar la misma frecuencia en los dos casos, la distribución final de núcleos sería diferente y las ecuaciones 4.20 y 4.21 no tendrían validez de forma conjunta.

El cálculo de las fracciones transformadas extendidas se puede realizar a través de:

$$x_{ext} = \int_{t_0}^t I_{ext}^{corr}(\tau) \pi \left[ r_o + \int_{\tau}^t u(\tau') d\tau' \right]^2 d\tau \quad (4.25)$$

$$x_{ext}^{corr} = \int_{t_0}^t I_{ext}^{corr}(\tau) \pi \left[ 2r_o + \int_{\tau}^t u(\tau') d\tau' \right]^2 d\tau \quad (4.26)$$

donde  $r_o$  es el radio inicial de los núcleos.

Puede verse que en la ecuación 4.26 se ha cambiado el término  $r_o$  por  $2r_o$ . Esto reduce el espacio disponible para nucleación reservando una zona de ancho  $r_o$  alrededor de los núcleos existentes, tal como muestra el esquema de la derecha de la figura 4.6.

El cálculo de  $x_{ext}^{corr}$  se utiliza para poder modificar la frecuencia de nucleación, pero no para calcular la fracción transformada final. La variable a calcular con el programa de simulación es  $x_{ext}$ ,

pero, tal como puede verse en la ecuación 4.24, ésta depende implícitamente de ella misma y de  $x_{ext}^{corr}$ . La ecuación final es la siguiente:

$$x_{ext} = \int_{t_0}^t I_{ext}(\tau) \exp(-\{x_{ext}^{corr}(\tau) - x_{ext}(\tau)\}) \pi \left[ r_o + \int_{\tau}^t u(\tau') d\tau' \right]^2 d\tau \quad (4.27)$$

donde, usando las ecuaciones 4.25 y 4.26, se obtiene que:

$$x_{ext}^{corr}(\tau) - x_{ext}(\tau) = \int_{t_0}^{\tau} I_{ext}(\tau') \exp(-\{x_{ext}^{corr}(\tau') - x_{ext}(\tau')\}) \pi \left[ 3r_o^2 + 2r_o \int_{\tau'}^{\tau} u(\tau'') d\tau'' \right] d\tau' \quad (4.28)$$

Como la ecuación 4.28 es implícita, es necesario usar de nuevo una versión adaptada de la rutina ODEINT para solucionarla y para ello es necesaria su derivada (ecuación 4.29). El programa de simulación debe resolver esta ecuación para cada una de las intercaras por separado.

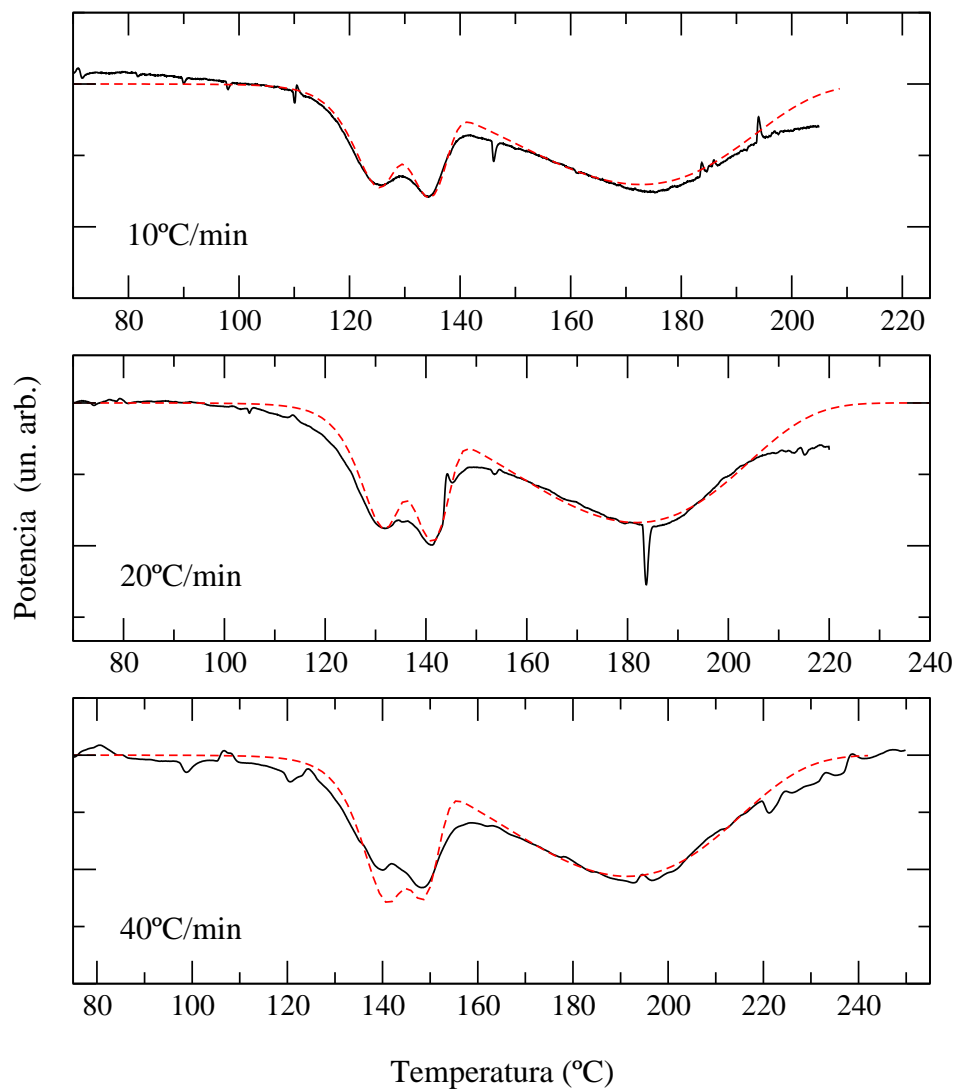
$$\begin{aligned} \frac{d(x_{ext}^{corr}(\tau) - x_{ext}(\tau))}{d\tau} = & \int_{t_0}^{\tau} I(\tau') \pi \exp(-\{x_{ext}^{corr}(\tau') - x_{ext}(\tau')\}) 2r_o u(\tau) d\tau' + \\ & + I(\tau) \exp(-\{x_{ext}^{corr}(\tau) - x_{ext}(\tau)\}) \pi 3r_o^2 \end{aligned} \quad (4.29)$$

#### 4.2.4. Resultados

El objetivo de este modelo es la reproducción de las curvas calorimétricas experimentales y, a partir de las simulaciones, la obtención de los parámetros cinéticos que rigen las transformaciones que se producen en las muestras durante los tratamientos térmicos. Se ha tratado de reproducir el comportamiento de los diferentes tipos de multicapas estudiadas en este trabajo. Las simulaciones realizadas con el modelo planteado en esta sección se muestran en las figuras de la 4.7 a la 4.13.

Las simulaciones tienen que realizarse para diferentes velocidades de calentamiento. De usar una única curva, no podría comprobarse si los parámetros escogidos se ajustan a todas las velocidades, especialmente la energía de activación, que es el parámetro más sensible a la velocidad de calentamiento.

Puede darse el caso de que la muestra no se comporte exactamente igual para las diferentes velocidades de calentamiento. Cuando esto ocurre hay que llegar a un compromiso a la hora de escoger los valores, de forma que la correspondencia entre la curva simulada y la experimental sea lo mejor posible para cada una de las velocidades. Algunas de estas discrepancias pueden tener su origen en la determinación de la línea base, que, aunque se obtenga de forma experimental, pequeñas oscilaciones pueden alterar la forma de los picos calorimétricos, especialmente al trabajar con señales calorimétricas tan pequeñas. Esto se hace especialmente notable cuando los picos abarcan un rango de temperaturas muy elevado, lo que hace más difícil la comprobación empírica de la validez de la línea base. Las muestras estudiadas producen picos que abarcan desde



**Figura 4.7:** Curvas de calorimetría obtenidas a 10, 20 y 40°C/min (línea continua) con las respectivas simulaciones (línea discontinua) para la muestra 10/100. Nótese las diferencias de escala en el eje de temperaturas.

70°C en el caso de la muestra 7/28 a 190°C en la Fe-Mg/Cu. Este tipo de error afecta no sólo a la forma del pico, sino también a la posición de los máximos, lo que puede inducir a errores en el cálculo de las energías de activación.

La figura 4.7 muestra las curvas calorimétricas obtenidas a 10, 20 y 40°C/min para la multicapa 10/100 con los respectivos ajustes. Puede verse como la correspondencia entre las curvas experimentales y las simuladas es muy buena, especialmente para las medidas realizadas a 10 y 20°C/min. Las diferencias entre experimento y simulación en la medida a 40°C/min no son muy significativas debido al ruido que presenta la señal.

El ajuste de los dos primeros picos calorimétricos en la multicapa 30/120 (ver figura 4.8) es muy bueno en todos los casos. La simulación del tercer pico, en cambio, no ajusta perfectamente la posición del máximo para cada velocidad, aunque sí que ajusta bastante bien la forma del pico. Esto muestra la interrelación que existe entre el valor de la energía de activación y la forma del pico, de manera que se han elegido valores que ajustaran lo mejor posible y simultáneamente tanto la forma como la posición del pico para todas las velocidades de calentamiento.

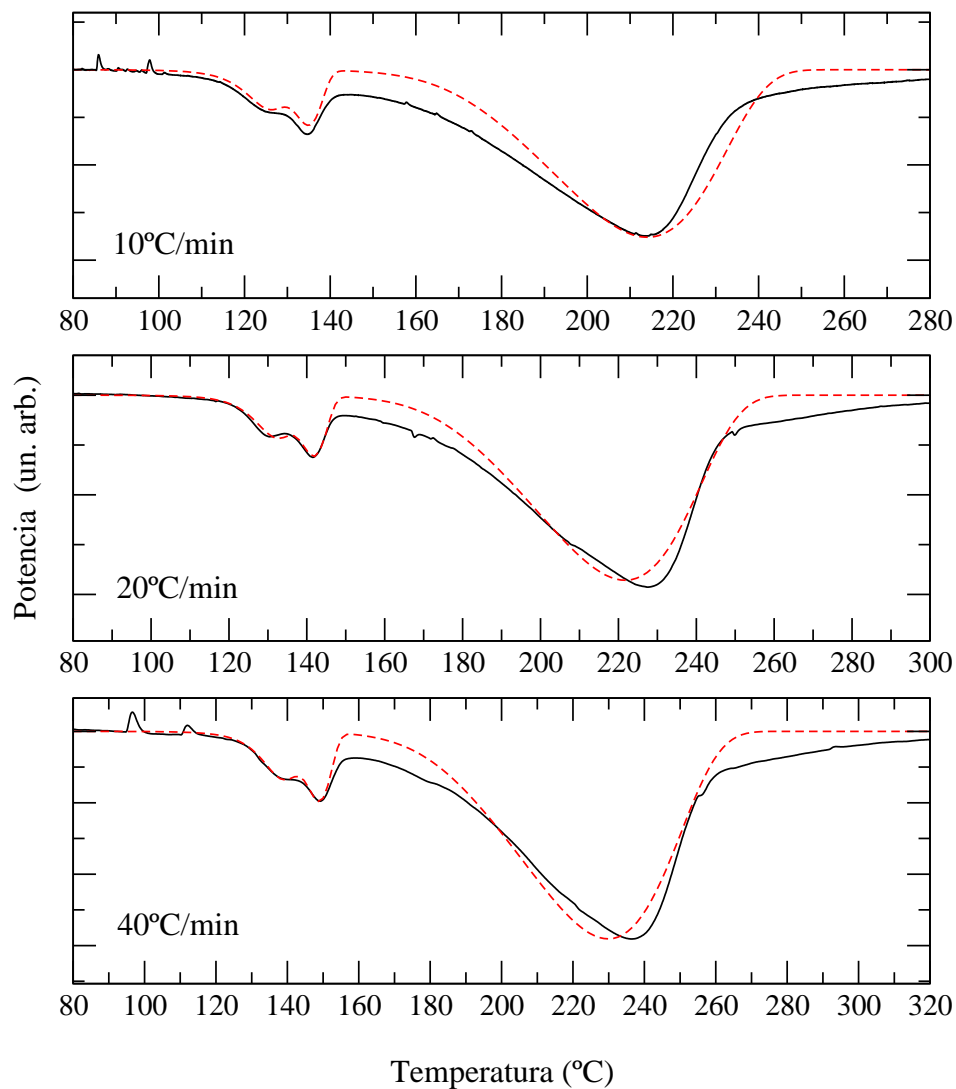
La simulación de la multicapa 20/80 (ver figura 4.9) es de una calidad considerable, semejante a la 30/120. De nuevo el ajuste de los primeros picos es muy bueno (algo peor para la curva de 20°C/min), mientras que la posición del tercer pico no se ajusta exactamente. El problema es, tal como se ha comentado, el compromiso al que hay que llegar entre el ajuste de la forma del pico y de la posición del máximo.

En el caso de la multicapa 15/60 (ver figura 4.10), el ajuste de los dos primeros picos es muy bueno para las tres velocidades de calentamiento. El crecimiento vertical, en cambio, no se ajusta de forma satisfactoria. La discrepancia se encuentra en la posición del máximo, la relación de áreas entre los dos primeros picos y el tercero y en la forma de este último. Estas diferencias pueden deberse a irregularidades en la determinación de la línea base.

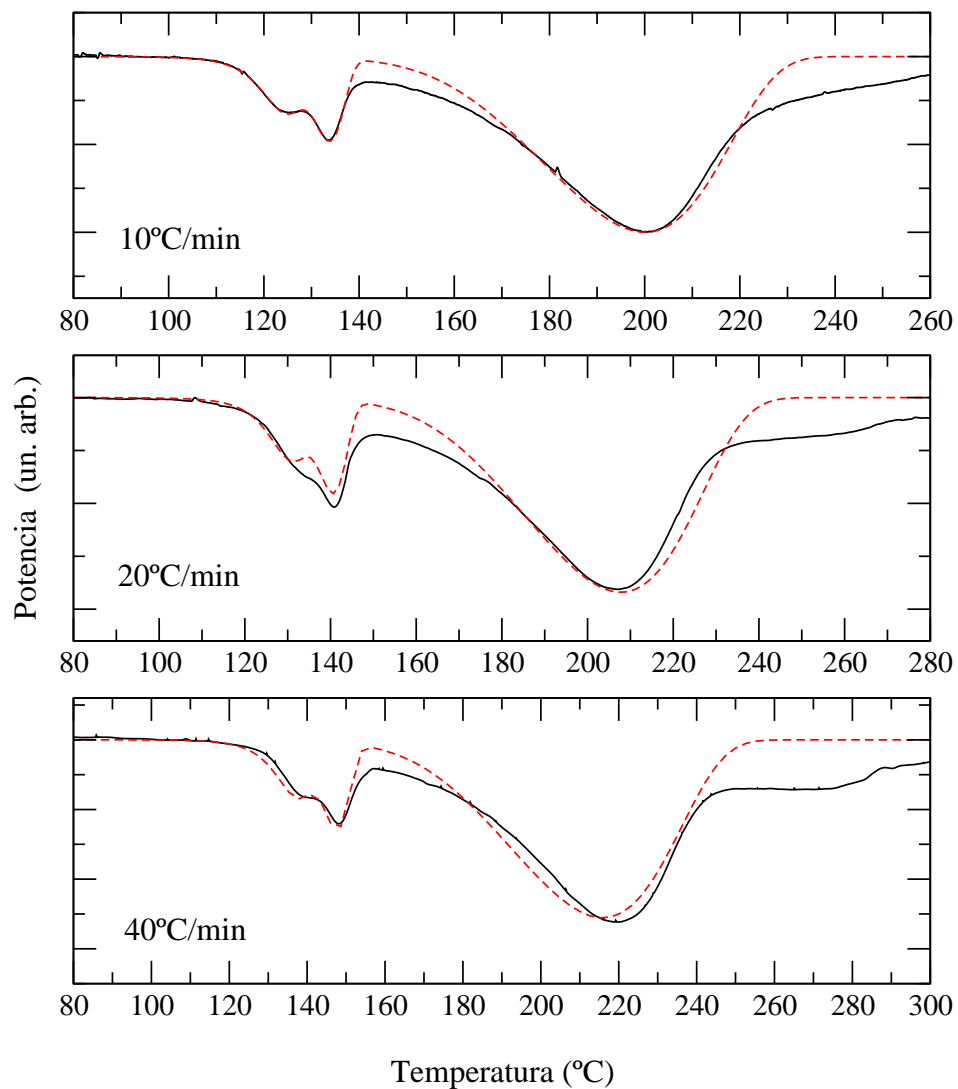
En el ajuste de la multicapa 7/28 (ver figura 4.11) no es posible tratar de forma diferenciada la transformación en cada una de las intercaras. La etapa de crecimiento lateral del intermetálico corresponde a un único pico calorimétrico, lo que indica que para esta muestra la transformación se produce al mismo tiempo en los dos tipos de intercara. Al no poder reproducir este único pico como superposición de dos procesos de forma no arbitraria, no es posible obtener los parámetros cinéticos para la transformación en cada intercara. Al usar los mismos parámetros para las dos intercaras, el resultado es un promedio del comportamiento de ambas. El crecimiento vertical es esta vez muy limitado dado el reducido tamaño de las multicapas, la transformación prácticamente finaliza con el crecimiento horizontal.

La figura 4.12 muestra las curvas calorimétricas obtenidas para la multicapa Fe-Mg/Cu con sus respectivas simulaciones. Para simular esta muestra sólo se ha tenido en cuenta la reacción en una intercara, obteniendo así un único pico para el crecimiento horizontal. El ajuste del inicio del primer pico es bueno en todos los casos, aunque la forma no se corresponda exactamente, especialmente para la señal a 40°C/min. En este último caso, la forma que presenta el pico parece estar afectada por la incertidumbre en la determinación de la línea base. Respecto al pico correspondiente al crecimiento vertical, tanto el máximo como la forma se ajustan de forma muy satisfactoria.

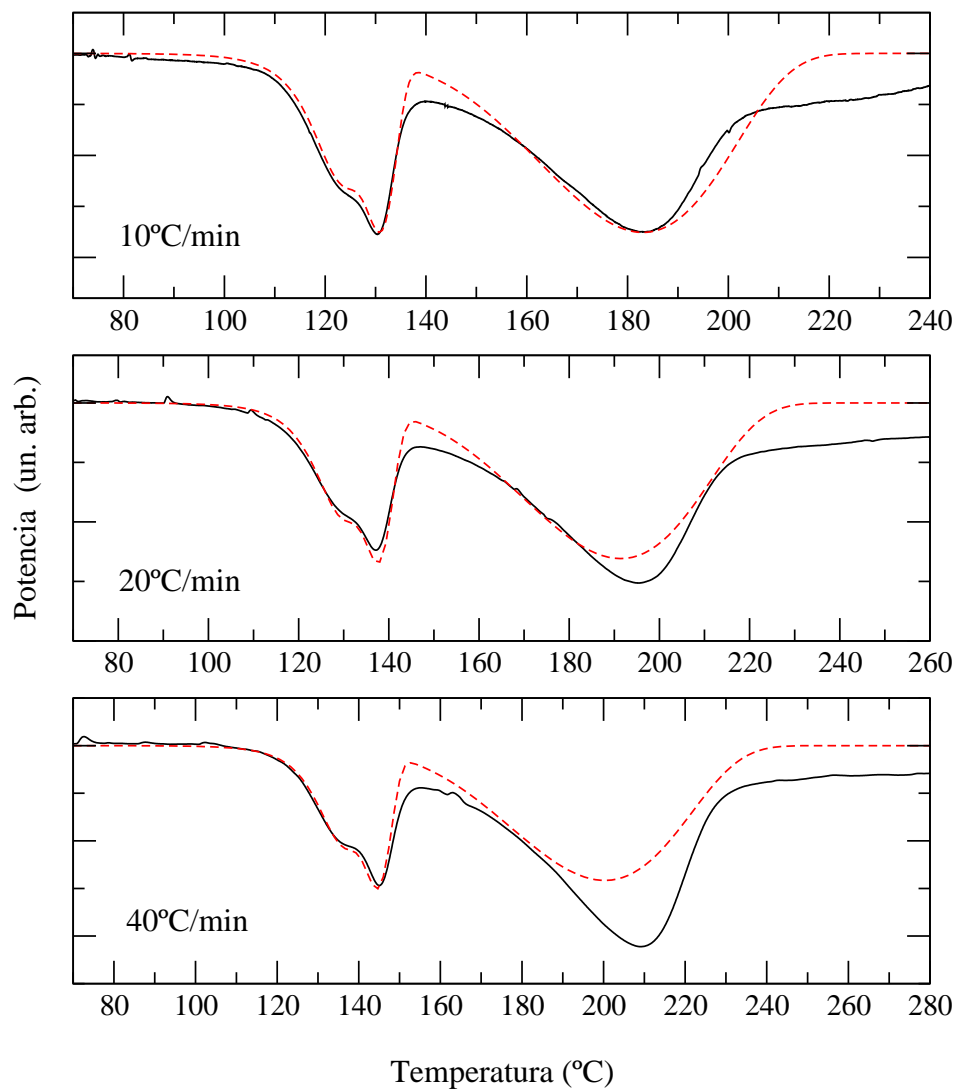




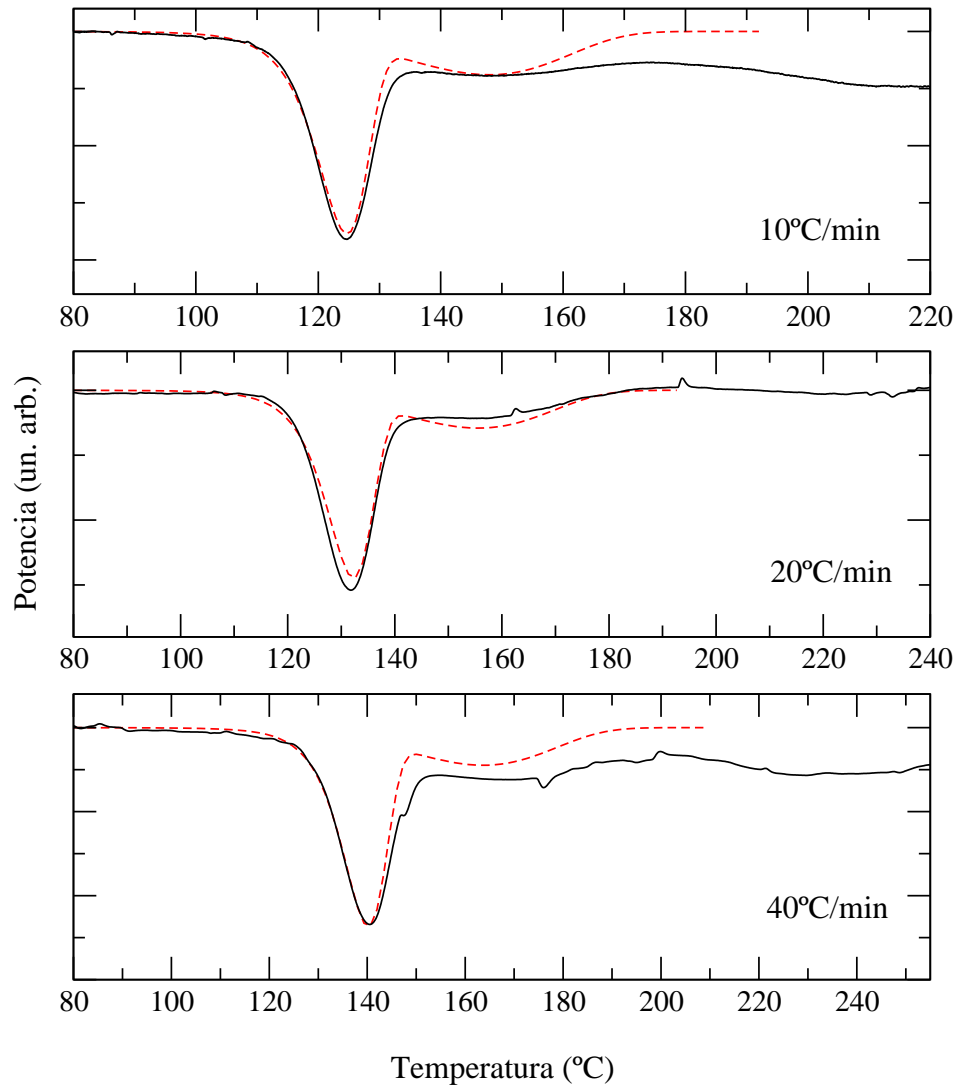
**Figura 4.8:** Curvas de calorimetría obtenidas a 10, 20 y 40°C/min (línea continua) con las respectivas simulaciones (línea discontinua) para la muestra 30/120. Nótese las diferencias de escala en el eje de temperaturas.



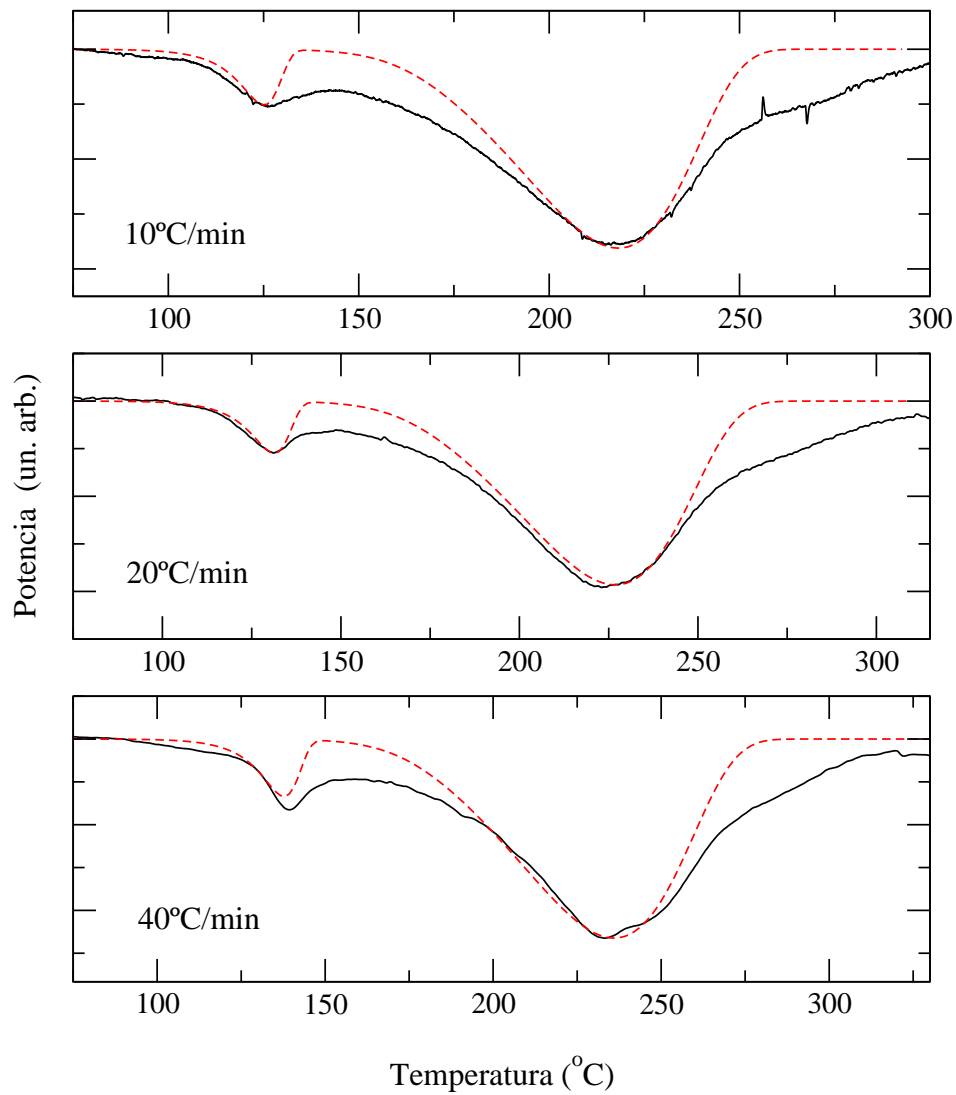
**Figura 4.9:** Curvas de calorimetría obtenidas a 10, 20 y 40°C/min (línea continua) con las respectivas simulaciones (línea discontinua) para la muestra 20/80. Nótese las diferencias de escala en el eje de temperaturas.



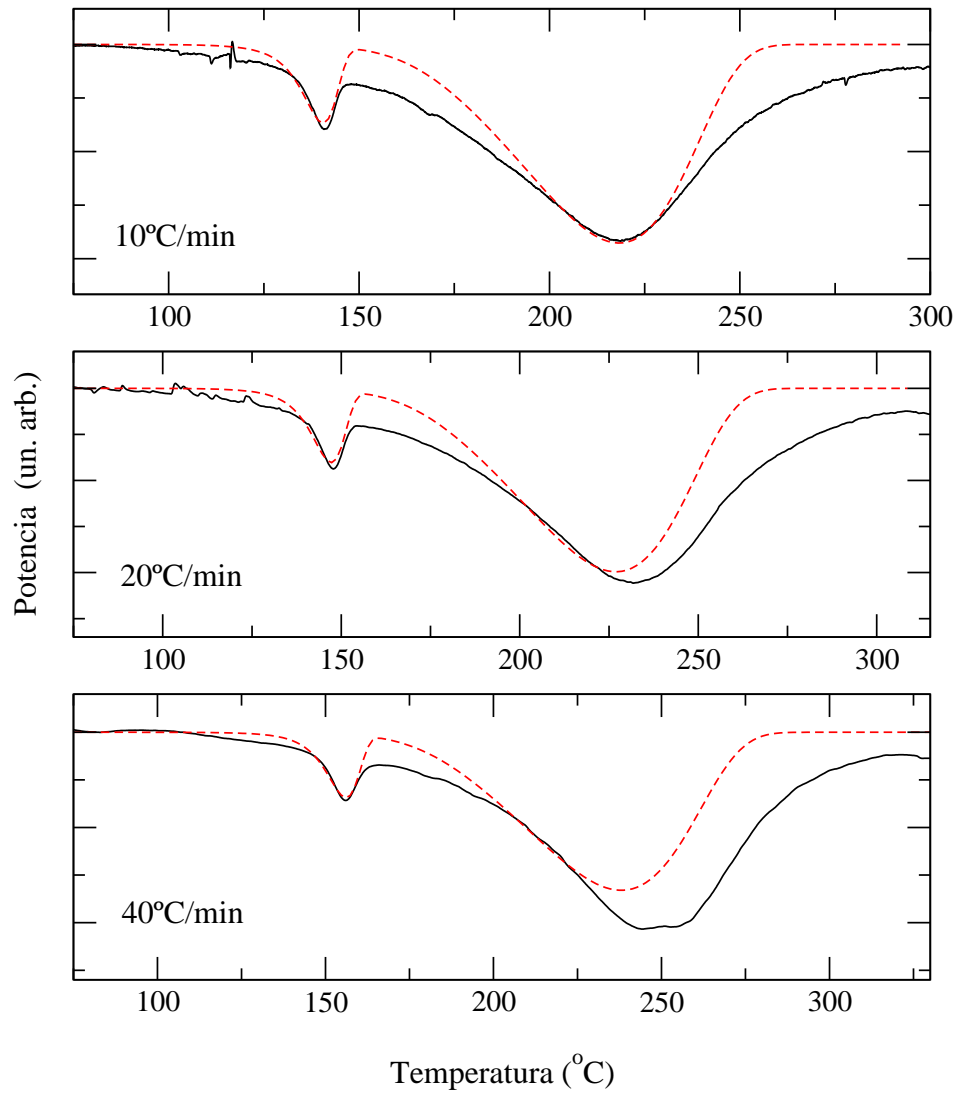
**Figura 4.10:** Curvas de calorimetría obtenidas a 10, 20 y 40°C/min (línea continua) con las respectivas simulaciones (línea discontinua) para la muestra 15/60. Nótese las diferencias de escala en el eje de temperaturas.



**Figura 4.11:** Curvas de calorimetría obtenidas a 10, 20 y 40°C/min (línea continua) con las respectivas simulaciones (línea discontinua) para la muestra 7/28. Nótese las diferencias de escala en el eje de temperaturas.



**Figura 4.12:** Curvas de calorimetría obtenidas a 10, 20 y 40°C/min (línea continua) con las respectivas simulaciones (línea discontinua) para la muestra Fe-Mg/Cu. Nótese las diferencias de escala en el eje de temperaturas.



**Figura 4.13:** Curvas de calorimetría obtenidas a 10, 20 y 40°C/min (línea continua) con las respectivas simulaciones (línea discontinua) para la muestra Fe-Cu/Mg. Nótese las diferencias de escala en el eje de temperaturas.

La modelización de la multicapa Fe-Cu/Mg (ver figura 4.13) se ha realizado utilizando el mismo sistema que para la Fe-Mg/Cu, es decir, teniendo en cuenta una única intercara activa. En este caso se obtiene que el ajuste del primer pico es muy satisfactorio, mientras que el del tercer pico presenta ciertas discrepancias, especialmente en la posición del máximo. Igual que ocurre en otros casos, estas diferencias vienen determinadas entre otros por el compromiso que hay que alcanzar entre la forma del pico y la posición del máximo a la hora de determinar los parámetros. En esta capa, dado que el proceso de transformación se alarga considerablemente en temperatura, la determinación de la línea base es aún más crítica, igual que ocurre para la multicapa Fe-Mg/Cu, lo que puede influir también sobre la forma y la posición de los diferentes picos.

La curva calorimétrica correspondiente a la muestra 10/20 (ver figura 3.6) no ha podido reproducirse usando el modelo desarrollado. La superposición total que presentan los picos calorimétricos correspondientes al crecimiento horizontal y al crecimiento vertical dificulta sobremedida el análisis por separado de estos procesos. Al realizar las simulaciones, diferentes combinaciones de parámetros proporcionan ajustes de la misma calidad, por lo que no es posible identificar de forma fiable la combinación que describe correctamente el proceso.

La tabla 4.2 muestra los valores obtenidos para algunos de los parámetros del modelo al simular las diferentes multicapas. Concretamente, muestra los parámetros que afectan directamente a la forma y posición de cada uno de los picos calorimétricos correspondientes al crecimiento horizontal (frecuencia de nucleación, velocidad de crecimiento, altura inicial de los núcleos y grosor total que puede llegar a alcanzar la capa de intermetálico).

El tamaño de los núcleos iniciales se obtiene a partir de la altura del cilindro ( $l_i$ ) y de su radio ( $f_{oi} \cdot l_i$ ). El factor que multiplica al radio no aparece en la tabla ya que se ha utilizado el mismo valor en todos los ajustes:  $f_{oi} = 0,1$ . Al usar este factor se obtiene que los núcleos iniciales tienen una forma muy alargada, por poner un ejemplo, un núcleo de altura igual a 8 nm, tendría un diámetro de 1.6 nm. Más adelante tratará de darse una explicación a este fenómeno.

Los resultados obtenidos para los factores pre-exponenciales  $I_{o,i}$  y  $U_{o,i}$  para los diferentes picos muestran que la transformación que se produce en primer lugar (primer pico calorimétrico) está controlada por la frecuencia de nucleación en mayor medida que la segunda transformación (segundo pico calorimétrico), mientras que en esta última, la velocidad de crecimiento juega un papel más importante que en la primera. Esto puede verse a partir de la relación de valores entre estos dos parámetros para cada uno de los picos, teniendo en cuenta que las energías de activación para la frecuencia de nucleación y la velocidad de crecimiento son muy parecidas en ambos casos. Esta conclusión es válida para las muestras de la 10/100 a la 15/60, en los otros casos los valores para las energía son muy distintos, por lo que los factores pre-exponenciales no pueden compararse directamente.

El análisis de los valores obtenidos para las energías de activación conviene realizarlo en función de la energía aparente de activación,  $E_{ap}$ , calculable a partir de:

$$E_{ap} = \frac{E_I + 3E_U}{4} \quad (4.30)$$

	$I_{o,i}$ ( $\text{cm}^{-2}$ $\text{s}^{-1}$ )	$E_{I,i}$ (kJ/mol)	$U_{o,i}$ (cm/s)	$E_{U,i}$ (kJ/mol)	$E_{ap,i}$ (kJ/mol)	$E_{kiss,i}$ (kJ/mol)	$l_i$ (nm)	$L$ (nm)
<b>10/100</b>								
1 <sup>er</sup> pico	$6.1 \cdot 10^{30}$	148.8	$1.5 \cdot 10^9$	133.0	137.0	$134 \pm 1$	5.6	50
2 <sup>o</sup> pico	$7.0 \cdot 10^{28}$	140.0	$8.0 \cdot 10^8$	133.0	134.8	$130 \pm 6$	6.5	
<b>30/120</b>								
1 <sup>er</sup> pico	$1.5 \cdot 10^{31}$	148.8	$8.0 \cdot 10^8$	133.0	137.0	$130 \pm 12$	6.2	150
2 <sup>o</sup> pico	$1.5 \cdot 10^{28}$	140.0	$1.6 \cdot 10^9$	133.0	134.8	$129 \pm 6$	9.4	
<b>20/80</b>								
1 <sup>er</sup> pico	$1.7 \cdot 10^{31}$	148.8	$9.3 \cdot 10^8$	133.0	137.0	$127 \pm 4$	5.2	100
2 <sup>o</sup> pico	$1.7 \cdot 10^{28}$	140.0	$1.8 \cdot 10^9$	133.0	134.8	$126 \pm 1$	8.8	
<b>15/60</b>								
1 <sup>er</sup> pico	$2.1 \cdot 10^{31}$	148.8	$1.1 \cdot 10^9$	133.0	137.0	$136 \pm 18$	7.0	75
2 <sup>o</sup> pico	$3.0 \cdot 10^{28}$	140.0	$2.0 \cdot 10^9$	133.0	134.8	$123 \pm 1$	12.0	
<b>7/28</b>								
1 <sup>er</sup> pico	$2.2 \cdot 10^{26}$	120.0	$5.8 \cdot 10^6$	113.0	114.7	$113 \pm 8$	9.5	35
2 <sup>o</sup> pico	$2.2 \cdot 10^{26}$	120.0	$5.8 \cdot 10^6$	113.0	114.7	$113 \pm 8$	9.5	
<b>Fe-Mg/Cu</b>								
1 <sup>er</sup> pico	$3.4 \cdot 10^{31}$	150.0	$1.7 \cdot 10^9$	137.0	140.2	$140 \pm 10$	7.2	100
2 <sup>o</sup> pico	-	-	-	-	-	-	-	
<b>Fe-Cu/Mg</b>								
1 <sup>er</sup> pico	-	-	-	-	-	-	-	100
2 <sup>o</sup> pico	$2.5 \cdot 10^{31}$	151.0	$1.3 \cdot 10^9$	139.0	142.0	$142 \pm 3$	8.5	

**Cuadro 4.2:** Valores obtenidos para las variables del modelo que afectan directamente a la forma, tamaño y posición de los dos primeros picos calorimétricos. La energía de activación aparente,  $E_{ap,i}$  se ha calculado a partir  $E_{I,i}$  y  $E_{U,i}$  tal como indica la ecuación 4.30. Los valores que aparecen en la columna  $E_{kiss,i}$  corresponden a la energía de activación calculada mediante el método de Kissinger, ya mostrados en el cuadro 3.5.



Los valores que se obtienen para la energía aparente de activación pueden compararse con los calculados mediante el método de Kissinger mostrados en la tabla 4.2. En todos los casos las energías calculadas mediante los dos métodos son muy parecidas, con una diferencia máxima de 10 kJ/mol para las muestras 20/80 y 15/60 (para el 2º pico). Las diferencias entre el primer pico y el segundo se mantienen: tanto en las energías aparentes como en las calculadas con el método de Kissinger, el primer pico presenta siempre una energía de activación superior al segundo. Esto es así excepto para las multicapas con capa tampón de Fe, aunque, tal como se ha comentado previamente en la sección 3.3.5, la transformación en la intercara Cu/Mg (segundo pico calorimétrico en las multicapas sin tampón) puede verse afectada por la energía desprendida durante la transformación en la intercara Mg/Cu (primer pico calorimétrico). De esta forma, los parámetros cinéticos que describen esta segunda transformación pueden cambiar considerablemente entre las muestras con capa tampón y las que tienen ambas intercaras activas, por lo que no son directamente comparables.

Los valores obtenidos a partir de los ajustes para la altura de los núcleos que se forman en cada intercara en las diferentes multicapas también se muestran en la tabla 4.2. Estas alturas, tal como está definido en el modelo, indican de forma aproximada el grosor que alcanza la capa de intermetálico cuando el crecimiento horizontal finaliza. Los resultados obtenidos están en consonancia con los tamaños de capa medidos con otras técnicas, los núcleos que se forman en la intercara que nuclea en primer lugar son siempre más bajos que los de la segunda, igual que se obtiene mediante XRR (ver sección 3.3.6), RBS (ver sección 3.3.4) y TEM (ver sección 3.3.8). Los promedios calculados para la altura de los núcleos son  $6.7 \pm 1.5$  nm para la intercara Mg/Cu (primera en nuclear) y  $9.1 \pm 1.8$  nm para la Cu/Mg (segunda en nuclear). La dispersión de valores entre las diferentes muestras, especialmente marcada para la 15/60, puede estar más relacionada con la calidad del ajuste que con una diferencia real en el tamaño inicial de los núcleos. En la simulación, la relación de áreas entre los picos correspondientes al crecimiento horizontal con el pico correspondiente al crecimiento vertical depende principalmente de la altura inicial de los núcleos comparada con el tamaño final que alcanza la capa de intermetálico. Tal como puede verse en las ecuaciones 4.15 y 4.16, cuanto menor sea el grosor final del intermetálico, L, menor será también el área del pico correspondiente al crecimiento vertical, siempre y cuando la altura inicial de los núcleos sea semejante. En el caso de que la simulación no ajuste correctamente el proceso de crecimiento vertical, como es el caso de la muestra 15/60, los valores que se obtienen para la altura de los núcleos pueden resultar poco fiables.

El valor de L corresponde al grosor total de la bicapa cuando la estequiometría es de 1Cu:2Mg. Si las capas no cumplen esta condición, se tiene en cuenta únicamente la fracción de bicapa que la cumple. Por ejemplo, en el caso de la muestra 10/100, el valor de L es de 50 nm. Este valor se calcula a partir de considerar que la capa de Cu se transforma por completo, y para ello necesita 40 nm de Mg (la relación atómica 1Cu:2Mg corresponde a una relación de grosores 1Cu:4Mg). Debido a la disminución de volumen molar que supone la transformación  $1\text{Cu} + 2\text{Mg} \rightarrow \text{CuMg}_2$ , el grosor total de las bicapas una vez finalizada la transformación es aproximadamente un 12 % menor [5], por lo que L no puede identificarse directamente con el grosor final de la capa de  $\text{CuMg}_2$ .

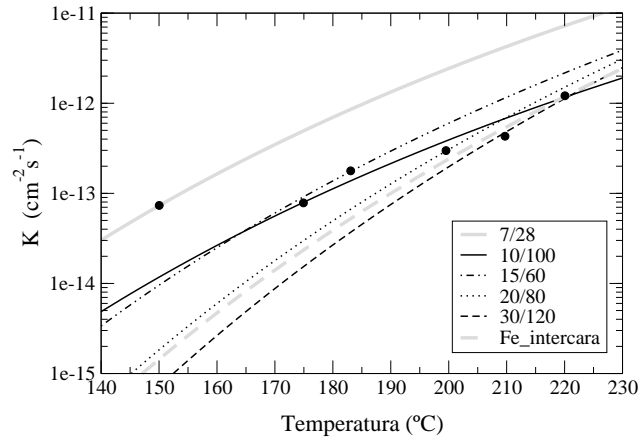
	$K_o(cm^{-2}s^{-1})$	$B(K)$	$T_o(K)$
<b>10/100</b>	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$5.0 \cdot 10^3$	180
<b>30/120</b>	$1.4 \cdot 10^{-1}$	$8.0 \cdot 10^3$	180
<b>20/80</b>	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$7.3 \cdot 10^3$	180
<b>15/60</b>	$3.3 \cdot 10^{-4}$	$5.9 \cdot 10^3$	180
<b>7/28</b>	$6.2 \cdot 10^{-5}$	$5.0 \cdot 10^3$	180
<b>Fe-Mg/Cu</b>	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$7.3 \cdot 10^3$	180
<b>Fe-Cu/Mg</b>	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$7.3 \cdot 10^3$	180

**Cuadro 4.3:** Valores obtenidos mediante el ajuste del pico correspondiente al crecimiento vertical.  $K_o$ ,  $B$  y  $T_o$  son los parámetros que definen el coeficiente de difusión  $K(T)$  (ec. 4.18).

Para simular el crecimiento vertical,  $T_o$  se ha fijado a un valor de 180 K. Aunque pueden obtenerse ajustes equivalentes utilizando valores situados en una horquilla de  $180 \pm 30$  K, variando siempre el valor de  $B$  en consonancia, se ha fijado este valor para reducir así el número de parámetros a variar. Esto permite, además, comparar directamente los valores de  $B$  correspondientes a los diferentes ajustes.

El valor de  $B$  influye tanto en la forma del pico calorimétrico como en la temperatura del máximo en función de la velocidad de calentamiento. Cuanto menor es el valor de  $B$  más se extiende el proceso en temperatura, es decir más ancho es el pico y más suave es su inicio.  $K_o$  marca directamente la temperatura de inicio del proceso, pero al estar estrechamente ligada a  $B$ , no puede realizarse de forma directa una comparativa entre los diferentes valores obtenidos para este parámetro (tabla 4.3). Para poder realizar una comparativa del crecimiento vertical en las diferentes multicapas puede analizarse la evolución del valor que toma  $K(T)$  (ver ec. 4.18) a la temperatura del máximo del pico de crecimiento vertical. La figura 4.14 muestra las curvas correspondientes al coeficiente efectivo de difusión en función de la temperatura. Sobre cada curva está indicado el valor que toma este coeficiente para la temperatura de máximo y, como puede comprobarse, los valores que se obtienen son muy parecidos en todos los casos. El ligero incremento que se observa a medida que aumenta el grosor de la capa de Cu se debe a que la temperatura del máximo es cada vez más alta, por lo que la movilidad de los átomos es mayor y por tanto también lo es el coeficiente de difusión.

La calidad de los resultados obtenidos mediante el modelo teórico se desprende no sólo del ajuste de las curvas simuladas con las experimentales, sino también de la continuidad en los valores de frecuencia de nucleación, velocidad de crecimiento lateral y coeficiente efectivo de difusión del crecimiento vertical al variar la muestra. En consecuencia, se confirma que las aproximaciones realizadas en el desarrollo del modelo son adecuadas. Entre ellas se encuentra la modificación que se introduce a través del factor  $(1-x)$  en la definición del crecimiento vertical (ver ecuación 4.17), factor que pretende tener en cuenta la atenuación progresiva que presenta el crecimiento vertical debido al continuo descenso del gradiente de concentración de la capa. Como alternativa,



**Figura 4.14:** El gráfico muestra las curvas de  $K(T)$  para las diferentes multicapas. Sobre el gráfico están indicados los valores que toma  $K$  a las temperaturas del máximo del pico correspondiente al crecimiento vertical en las curvas de calentamiento continuo a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

se probó a introducir en el modelo una dispersión de grosores en las capas de intermetálico antes de iniciarse el crecimiento vertical [13] en substitución del factor  $(I-x)$ . El resultado fueron picos con un final mucho más abrupto que el de las curvas experimentales.

### 4.3. MODELO PARA LA INTERDIFUSIÓN

En un sistema de multicapas, para que se inicie la nucleación de una nueva fase en la región de las intercaras es necesaria una disminución del gradiente de concentración [14, 15]. Esto ocurre por la formación de una zona de interdifusión producto del desplazamiento de los átomos entre capas contiguas.

A partir del estudio realizado por C.V.Thompson [16] se ha implementado un programa que simula la difusión a lo largo de las intercaras con el objetivo de calcular el perfil de concentración de las especies que difunden entre los dos materiales en función del tiempo. Este cálculo permitirá además hacer una estimación de la energía involucrada en el proceso y a partir de ésta, reproducir la señal que se obtendría en el estudio del proceso mediante calorimetría.

#### 4.3.1. Descripción del modelo

El modelo desarrollado se basa en las siguientes aproximaciones:

### Difusión asimétrica

Se asume que sólo difunde una de las dos especies: en el sistema Cu-Mg puede considerarse que es el magnesio el que difunde dentro de la fase cobre. Esta aproximación se basa en el hecho de que el Cu no presenta solubilidad sólida dentro de la estructura cristalina del Mg (ver diagrama de fases en figura 1.1), mientras que el cobre puede llegar a contener hasta un 7 % atómico de magnesio a 725°C (a temperatura ambiente, la solubilidad es de un 2.5 %). Esta aproximación implica a su vez la consideración de que los átomos de Mg están ocupando posiciones de la red del Cu.

### Teoría de campo medio

La densidad de corriente atómica se calcula según la teoría de campo medio (*mean-field theory* [16, 17]). La principal idea de esta teoría es reducir la complejidad de un sistema formado por un número elevado de cuerpos (átomos que difunden en este caso), transformándolo en un problema de un único cuerpo efectivo, lo que reduce el número de interacciones a una única interacción media efectiva. Esta aproximación permite describir la densidad de corriente atómica en función del gradiente de potencial químico tal como muestra la ecuación 4.31.

$$J = -\frac{v}{S} \tanh\left(\frac{\lambda \nabla \mu(r)}{4RT}\right) \quad (4.31)$$

donde  $J$  es la densidad de corriente atómica,

$v$  es la frecuencia de salto,

$\lambda$  es la distancia de salto, y

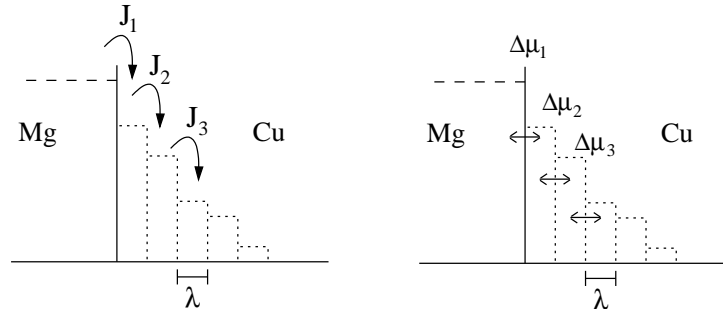
$\nabla \mu(r)$  es el gradiente de potencial químico en la zona de la intercara (función de la distancia a la misma,  $r$ , y de la composición).

### Discretización del sistema

Se ha realizado una discretización del sistema: la capa de cobre se divide en subcapas de un grosor igual a la distancia de salto. Cada una de estas subcapas contiene un número constante de átomos, que inicialmente corresponden en su totalidad a átomos de Cu y, a medida que avanza el proceso de interdifusión, corresponderán a la suma de átomos de Cu y Mg. El número de átomos por subcapa en la capa de Cu,  $N_{Cu}$ , se calcula a partir de:

$$N_{Cu} = \frac{N_A \lambda_{Cu} S \rho_{Cu}}{P_{Cu}} \quad \text{t/subcapa} \quad (4.32)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro,



**Figura 4.15:** Representación esquemática de la discretización en subcapas de la capa de Cu, así como de la redefinición de la densidad de corriente atómica y la diferencia de potencial químico entre subcapas. En este esquema, la altura de cada una de las columnas de grosor  $\lambda$  correspondería al número de átomos de Mg presentes en la subcapa.

$S$  es la superficie de la muestra,

$\rho_{Cu}$  es la densidad en volumen y

$P_{Cu}$  es el peso atómico.

Siguiendo este mismo criterio, también puede dividirse la capa de Mg en subcapas. De esta forma, la subcapa en contacto con la intercara actuará como fuente de átomos de Mg que difundirán en el Cu. El número de átomos de esta subcapa fuente puede calcularse a partir de la ecuación 4.32 pero usando esta vez los valores correspondientes al Mg. Como aproximación, se considerará constante el número de átomos presentes en esta subcapa fuente.

La discretización del sistema permite transformar la ecuación 4.31 y hablar así de densidad de corriente atómica entre subcapas. El gradiente de potencial químico también puede redefinirse como diferencias del mismo entre las subcapas tal como muestra la figura 4.15.

Si se considera que la frecuencia de salto para una estructura cúbica es igual a:

$$v = \frac{6D}{\lambda^2}$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión, y teniendo en cuenta la discretización, la ecuación 4.31 puede reescribirse como:

$$J_i = -\frac{6D}{S\lambda^2} \tanh\left(\frac{\Delta\mu_i}{4RT}\right)$$

donde  $i$  indica el número de subcapa.

### Cálculo de la diferencia de potencial químico

El cálculo de la diferencia de potencial químico del Mg entre las subcapas se calcula asumiendo que el magnesio forma una solución sólida con el cobre, por lo que puede escribirse:

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_{i-1}$$

con

$$\mu_{Mg,i} = 22,245T + 91771 - 139090(1 - x_{Mg,i})^2 + RT \ln x_{Mg,i} \quad (J/mol)$$

donde  $x_{Mg,i} = \frac{n_{Mg,i}}{N_{Cu}}$ , es la fracción molar de Mg en la subcapa  $i$ , y

$n_{Mg,i}$  es el número de átomos de Mg en la subcapa  $i$ .

Este potencial químico se ha calculado a partir de la energía libre de Gibbs de la solución sólida de Mg en Cu (ecuación 4.9) a partir de la ecuación 4.33, válida únicamente para sistemas de dos componentes:

$$\mu_{Mg} = G - x_{Cu} \frac{\partial G}{\partial x_{Cu}} \quad (4.33)$$

donde  $G$  es la energía libre de Gibbs y  $x_{Cu}$  es la fracción molar de Cu.

En el caso en que la subcapa  $i - 1$  corresponda a la capa fuente de átomos de Mg, el potencial químico corresponde al de Mg cristalino (ver figura 4.3)

### Perfil de concentración

La concentración de átomos de Mg dentro de la capa de Cu en función del tiempo se calcula también de forma discreta. Esto sólo es posible si se utiliza un paso temporal para el cálculo,  $\Delta t$ , suficientemente pequeño como para que el perfil de concentración después de cada intervalo sólo dependa de la concentración inicial. De esta forma, el número de átomos de Mg después de un  $\Delta t$  se calcula a partir de:

$$\Delta n_{Mg,i}^{\Delta t} = (n_{Mg,i-1} J_i - n_{Mg,i} J_{i+1}) S \Delta t \quad \rightarrow \quad n_{Mg,i}^{\Delta t} = \Delta n_{Mg,i}^{\Delta t} + n_{Mg,i}$$

En el caso de la primera subcapa de Cu, el valor de  $n_{Mg,i-1}$  corresponderá a  $N_{Mg}$ , el número de átomos de Mg en la subcapa fuente.

Los átomos de Mg pueden difundir hasta el final de la capa de Cu, aunque en el caso de una multicapa Cu/Mg se superpondrán los perfiles de difusión correspondientes a las dos intercaras adyacentes.

### Energía implicada en el proceso de interdifusión

El objetivo de este modelo es, entre otros, reproducir la señal calorimétrica correspondiente al proceso de interdifusión. A partir de la curva calorimétrica se obtiene la entalpía de los diferentes procesos que tienen lugar en la muestra durante el tratamiento térmico, por lo que el modelo tiene que ser capaz de calcular la variación de entalpía que implica el proceso de interdifusión. Para ello hay que conocer para cada instante de tiempo la diferencia de entalpía con el instante anterior. El valor absoluto de entalpía para la disolución de Mg en Cu para una composición dada puede obtenerse de la ecuación de la energía libre de Gibbs (ec. 4.9):

$$H = -13000x_{Cu} + 91771x_{Mg} - 139090x_{Cu}x_{Mg} \quad (J/mol)$$

La diferencia de entalpía entre dos instantes de tiempo,  $t$  y  $t + \Delta t$ , para una subcapa determinada  $i$  es:

$$\Delta H_i = H_i^{t+\Delta t} - H_i^t$$

es decir:

$$\Delta H_i = \{(13000 + 91771)\Delta x_{Mg,i} - 139090\Delta x_{Mg,i} [2x_{Mg,i} - 1 + \Delta x_{Mg,i}]\} \frac{N_{Cu}}{N_A} \quad (J)$$

donde  $\Delta x_{Mg,i} = x_{Mg,i}^{t+\Delta t} - x_{Mg,i}^t$ , y

$\frac{N_{Cu}}{N_A}$  corresponde al número de moles de átomos (Cu+Mg) en cada subcapa.

Para calcular la diferencia de entalpía total para cada intervalo temporal, hay que sumar la de cada una de las subcapas. Este valor puede normalizarse con la masa total de la muestra y, dado que el cálculo se realiza para una única intercara, el resultado hay que multiplicarlo por el total de intercaras en las que se produce el fenómeno de interdifusión:

$$\Delta H = \frac{N_I}{M} \sum_i \Delta H_{m,i} \quad (J/g) \quad (4.34)$$

donde  $\Delta H$  corresponde a la entalpía total,

$N_I$  es el número de intercaras que participan en la interdifusión, y

$M$  es la masa total de la muestra simulada.

### Cálculo de la potencia

El calorímetro mide la variación de calor respecto al tiempo, es decir, la potencia, tal como se indica a continuación:

$$P = \frac{d(\Delta H)}{dt} \quad (W/g) \quad (4.35)$$

En el caso de utilizar para el cálculo incrementos temporales suficientemente pequeños, la derivada puede discretizarse y trabajar directamente con incrementos de entalpía.

Hasta el momento en que comienza la nucleación del intermetálico, la interdifusión se produce a lo ancho de toda la intercara. Con la aparición de los primeros núcleos, la superficie efectiva para la interdifusión se reduce progresivamente hasta anularse en el momento en que toda la capa de  $\text{CuMg}_2$  se ha formado. Este fenómeno puede tenerse en cuenta en el cálculo de la potencia multiplicando la ecuación 4.35 por la fracción de intercara que queda sin transformar en cada momento:

$$P_{real} = P \cdot (1 - x)$$

donde  $P_{real}$  es la potencia calculada para reproducir la señal calorimétrica, y  $x$  es la fracción de intercara transformada (calculada a partir de la ecuación 4.14).

#### 4.3.2. Parámetros de la simulación

La simulación del proceso de interdifusión se ha realizado para una muestra del tipo 20/80, ya que es la muestra estudiada de forma más completa. Los valores para las entalpías de las diferentes configuraciones en las que pueden encontrarse Cu y Mg han sido extraídos de los cálculos realizados en la sección 4.1.

Algunos de los valores utilizados para la simulación están detallados en el cuadro 4.4. Las distancias de salto definen el ancho de las subcapas en las que se dividen, según el modelo, tanto la capa de Cu como la de Mg. En el caso del Mg, dada la fuerte orientación preferencial que presentan las capas en la dirección [0001], se ha utilizado la mitad del parámetro de red  $c$  como grosor de las subcapas,  $\lambda$ . Este grosor condiciona el número de átomos de Mg de la capa fuente. Para el Cu, al estar las capas reales ligeramente orientadas en la dirección [111], se ha utilizado la diagonal de la celda cúbica del Cu. Para la elección del paso temporal de integración se realizaron diversas pruebas hasta encontrar el paso más grande posible sin que cambiara el resultado de la simulación.

El coeficiente de difusión completo de Mg en Cu no se ha podido localizar en la literatura, únicamente el valor para la energía de activación [18]. Al no disponer del factor pre-exponencial, se ha utilizado un valor alto ( $50 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) dentro del rango típico de valores para estos coeficientes en sistemas similares.



<i>Coefficiente de difusión:</i>	
$D = D_o \exp(-E/KT)$	
$D_o$	50 cm <sup>2</sup> /s
$E$	1.73 eV
<i>Distancias de salto</i>	
Mg	0.26 nm
Cu	0.4 nm
<i>Paso temporal: <math>\Delta t</math></i>	
10 <sup>-4</sup> s	

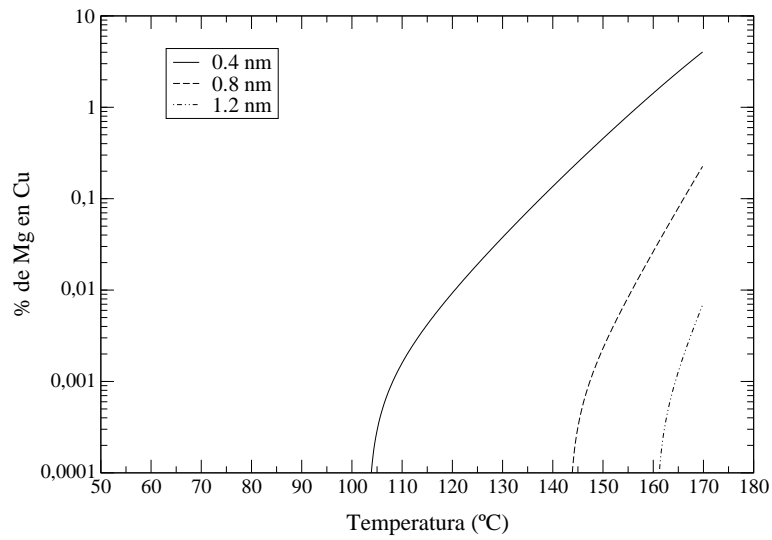
**Cuadro 4.4:** Valores asociados a algunos de los parámetros del modelo de interdifusión para la simulación de la muestra 20/80.

### 4.3.3. Resultados

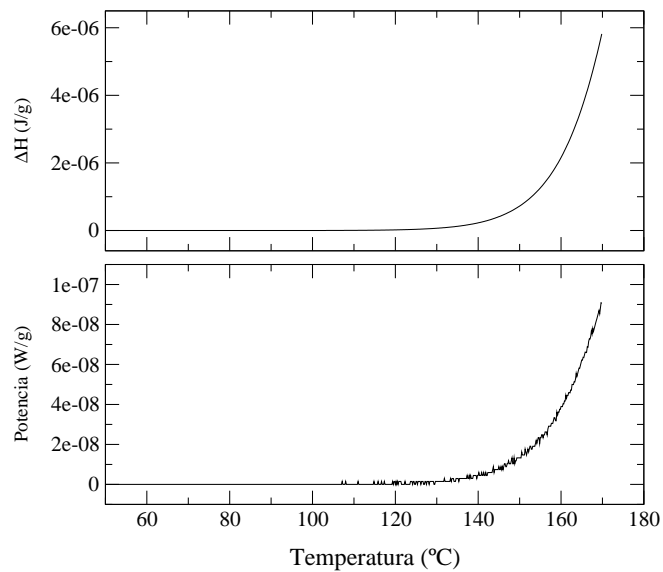
Con el objetivo de calcular el perfil de concentración de las muestras antes de someterlas a los diferentes tratamientos térmicos se han simulado dos situaciones extremas. La primera, una isoterma de 2 horas a 60°C para tratar de reproducir las condiciones de deposición. La segunda, y partiendo del resultado final de la primera, una isoterma a 30°C durante 5 días que reprodujera las condiciones de almacenamiento de la muestra desde la deposición hasta su estudio. Estas dos situaciones se han definido como extremas ya que durante la deposición la temperatura alcanza los 60°C sólo puntualmente, y las muestras se almacenan como mucho a una temperatura de 20°C. Aún así, el resultado ha sido el mismo en ambos casos, aparentemente no se produce difusión de átomos de Mg hacia el interior de la estructura cristalina del Cu.

Se ha simulado también un tratamiento de calentamiento continuo a 10°C/min desde temperatura ambiente. El resultado obtenido para el perfil de concentración está representado en la figura 4.16. Aunque el cálculo se ha realizado hasta una temperatura de 170°C, hay que tener en cuenta que el proceso de crecimiento horizontal del intermetálico comienza a los 110°C y finaliza a los 140°C. Durante este rango de temperaturas, la superficie efectiva para la interdifusión se reduce como  $(1 - x)$ , con  $x$  la fracción transformada a lo ancho de la intercara. Por tanto, según la simulación, la difusión se produciría únicamente para la primera subcapa (unos 0.4 nm de profundidad), y la concentración de Mg no alcanzaría el 1 % ni en los últimos estados de transformación en la intercara.

La difusión que se produce durante el calentamiento es tan reducida que la entalpía asociada a ésta es prácticamente nula, tal como puede verse en la parte superior de la figura 4.17, donde se ha representado la entalpía calculada a partir de la ecuación 4.34. Lo mismo ocurre con la potencia (gráfico inferior de la figura 4.17). A una temperatura de 140°C, el valor calculado para la potencia no alcanza los 10<sup>-8</sup> W/g. Una muestra típica tiene una masa de 1 mg, por lo que produciría una señal de 10<sup>-11</sup> W. Teniendo en cuenta que la resolución del calorímetro es de  $4 \cdot 10^{-7}$  W, este proceso no podría observarse en las curvas calorimétricas experimentales.



**Figura 4.16:** Simulación del perfil de concentración en función de la temperatura durante un calentamiento continuo a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Las curvas que se muestran corresponden a tres profundidades en la capa de Cu respecto a la intercara: 0.4, 0.8 y 1.2 nm. Nótese la escala logarítmica en el eje de concentración de Mg en Cu.



**Figura 4.17:** Entalpía (arriba) y potencia (abajo) calculadas a partir de las ecuaciones 4.34 y 4.35 respectivamente, durante un tratamiento térmico de calentamiento continuo a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sobre la multicapa 20/80.

Los resultados que arrojan las simulaciones indican que, en la región de temperaturas estudiadas, prácticamente no se produce difusión en la estructura cristalina del Cu, aún cuando esta fase presenta un cierto grado de solubilidad sólida con el Mg. La difusión de átomos de Cu en la estructura del Mg no se ha considerado debido a que el Cu no presenta solubilidad sólida en el Mg, aunque puede darse el caso de que se produzca cierta miscibilidad de los dos tipos de átomos en una región muy cercana a la intercara. Este fenómeno se refleja en un estudio de Ouyang *et al.* [19], en el que demuestran que el coeficiente de difusión aumenta en varios órdenes de magnitud en la región de la intercara entre capas de metales inmiscibles. Aún así, la zona de miscibilidad no alcanzaría un grosor superior a 1 nm, por tanto, la interdifusión necesaria para que disminuya el gradiente de concentración tiene que producirse por otra vía. La opción más evidente es la difusión por junta de grano, tanto en la dirección del Cu como del Mg. Las energías de activación correspondientes a este proceso son mucho más bajas, con lo que incluso puede producirse a temperatura ambiente. El valor de la energía de activación para Mg en junta de grano de Cu es de  $E_{act} = 0,92$  eV [18]. Para Cu en junta de grano de Mg, puede hacerse una estimación a partir del de Cu en junta de grano de Al, dada la proximidad de los puntos de fusión y tamaño de Al y Mg. El valor que se obtiene es de  $E_{act} = 0,76$  eV [20]. Esta difusión puede producirse a baja temperatura y permite que en las zonas de junta de grano la composición de Cu y Mg sea la adecuada para que se inicie el proceso de nucleación. A diferencia de la difusión vacancial de Mg en Cu cristalino, este tipo de difusión no cambia prácticamente la entalpía del sistema, de forma que no puede calcularse cómo contribuiría este proceso a la señal calorimétrica.

## Bibliografía

- [1] Handbook of chemistry and physics, 53rd Edition, The chemical Rubber Company, 1972, pp. D-45.
- [2] J-Z.Wang, M.Chen, Z-Y.Guo, Structural and thermodynamic properties of liquid transition metals with different embedded-atom method models, *Chin. Phys. Lett.* 19 (3) (2002) 324.
- [3] M.Hoch, *CALPHAD* 11 (2) (1987) 273.
- [4] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und funktionen aus Physic - Chemie - Astronomie - Geophysik - Technik. 6-Auflage. II Band, 4-Teil - Kalorische Zustandgrößen .
- [5] B.Arcot, S.P.Murarka, L.A.Clevenger, Q.Z.Hong, W.Ziegler, J.M.E.Harper, Intermetallic formation in copper/magnesium thin films-kinetics, nucleation and growth, and effect of interfacial oxygen, *J. Appl. Phys.* 76 (9) (1994) 5161.
- [6] K.Nonaka, T.Sakazawa, H.Nakajima, Reaction diffusion in Mg-Cu system, *Mater. Trans., JIM* 36 (12) (1995) 1463.
- [7] K.R.Coffey, L.A.Clevenger, K.Barmak, D.A.Rudman, C.V.Thompson, Experimental evidence for nucleation during thin-film reactions, *Appl. Phys. Lett.* 55 (9) (1989) 852.
- [8] E.Ma, C.V.Thompson, L.A.Clevenger, Nucleation and growth during reactions in multilayer Al/Ni films: The early stage of Al(3)Ni formation, *J. Appl. Phys.* 69 (4) (1991) 2211.
- [9] V.A.Shneidman, D.R.Uhlmann, The fast cooling/heating rate effects in devitrification of glasses. II. crystallization kinetics, *J. Chem. Phys.* 109 (1) (1998) 186.
- [10] M.Avrami, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103.
- [11] A.H.Press, S.A.Teukolsky, W.T.Vetterling, B.P.Flannery, *Numerical recipes in C. The art of scientific computing*, 2nd Edition, Press Syndicate of the University of Cambridge, 1992.
- [12] M.T.Clavaguera-Mora, N.Clavaguera, D.Crespo, T.Pradell, Crystallisation kinetics and microstructure development in metallic systems, *Progr. Mater. Sci.* 47 (2002) 559.
- [13] R.J.Highmore, R.E.Somekh, J.E.Evetts, A.L.Greer, Differential scanning calorimetry studies of solid state amorphization in multilayer Ni/Zr, *J. Less-Common Met.* 140 (1988) 353.
- [14] F.Hodaj, J.Desré, Effect of sharp gradient of concentration on nucleation of intermetallics at interfaces between polycrystalline layers, *Acta Mater.* 44 (11) (1996) 4485.
- [15] A.M.Gusak, F.Hodaj, A.O.Bogatyrev, Kinetics of nucleation in the concentration gradient, *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 2767.
- [16] C.V.Thompson, On the role of diffusion in phase selection during reactions at interfaces, *J. Mater. Res.* 7 (2) (1992) 367.

- 
- [17] M. Atzmon, Calculation and simulation of chemical-diffusion coefficients: the inadequacy of the mean-field theory, *Phys. Rev. Lett.* 65 (23) (1990) 2889.
- [18] C.-L. Liu, Modeling and simulation of advanced Cu alloy interconnects, *J. Appl. Phys.* 91 (9) (2002) 6089.
- [19] G. Ouyang, C.X. Wang, G.W. Yang, Anomalous interfacial diffusion in immiscible metallic multilayers: a size-dependent kinetic approach, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 171914.
- [20] H.-K. Kao, G. III, C.-K. Hu, Electromigration of copper in Al(0.25 at. conductor lines, *J. Appl. Phys.* 89 (5) (2001) 2588.

## Capítulo 5

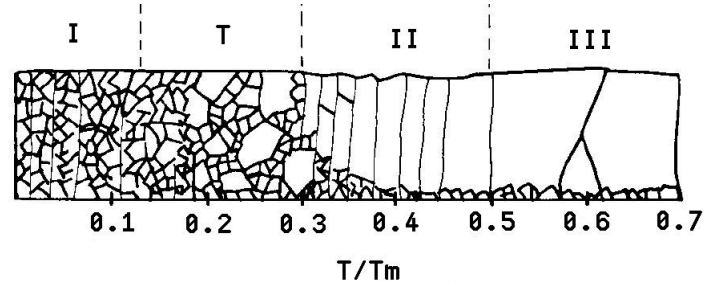
# DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las diferentes técnicas experimentales utilizadas en este trabajo han permitido caracterizar el proceso completo de transformación durante tratamientos térmicos de multicapas de Cu/Mg con estequiometría 1Cu:2Mg depositadas por EBD. De este estudio se desprende que la formación del compuesto intermetálico  $\text{CuMg}_2$  durante el inicio de la transformación en la zona de las intercaras tiene varias particularidades, como es la nucleación diferenciada dependiendo de si la intercara es Cu/Mg (Cu sobre Mg) o Mg/Cu (Mg sobre Cu), así como cierta asimetría en los grosores que alcanza la capa de intermetálico al finalizar el crecimiento lateral a lo largo de las intercaras. Aunque la fenomenología asociada a este comportamiento parece ser altamente compleja y la caracterización de las intercaras a escala del nanómetro muy complicada debido a la peculiaridad de este sistema de multicapas, en este capítulo se tratará de proporcionar una justificación del comportamiento observado basada en la microestructura de las capas.

Independientemente de la composición del sistema de multicapas, la fase intermetálica  $\text{CuMg}_2$  es siempre la primera en formarse, resultado obtenido previamente por Q.Z.Hong [1], mientras que la fase  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  se forma únicamente cuando al finalizar la transformación en  $\text{CuMg}_2$  existe un remanente de Cu en la muestra [2]. El proceso de nucleación de la fase  $\text{CuMg}_2$  depende principalmente de la morfología que presentan las intercaras, ya que ésta determina la formación del gradiente de concentración en esta región, imprescindible para la aparición de los primeros núcleos [3]. Esta dependencia se produce también en otros sistemas, como es el caso del proceso de amorfización en multicapas de Ni/Zr, en las que la temperatura de inicio de la reacción depende de la orientación de las capas así como de su microestructura [4].

Una vez la nucleación ha comenzado, el crecimiento de la nueva fase se produce en dos etapas bien diferenciadas: en primer lugar, la formación de una capa continua a lo largo de las intercaras, y posteriormente el crecimiento vertical de esta capa a expensas de las capas de Cu y Mg, que finalizará al agotarse una de las dos especies. El inicio de la segunda etapa de crecimiento está limitado por la difusión de los átomos de Cu y Mg a través de la capa de  $\text{CuMg}_2$ .

El desarrollo de un modelo termodinámico (ver sección 4.1) ha permitido comprobar que la entalpía asociada al proceso completo de transformación en las multicapas con estequiometría



**Figura 5.1:** Esquema del modo de crecimiento de una capa delgada depositada mediante evaporación en función del cociente entre la temperatura del sustrato y la temperatura de fusión del material. Las regiones separan modos de crecimiento característicos. [5]

1Cu:2Mg se corresponde con la formación de la fase  $\text{CuMg}_2$  a partir de una mezcla mecánica de Cu y Mg. A continuación se detallan los aspectos más relevantes de esta transformación.

## 5.1. MORFOLOGÍA DE LAS CAPAS SIN TRATAMIENTO TÉRMICO

Una extensa y detallada caracterización morfológica y estructural del sistema de multicapas es imprescindible para la comprensión de los fenómenos que tienen lugar durante los tratamientos térmicos. Esta caracterización incluye el tamaño de grano cristalino así como su orientación, la densidad de las capas y la calidad de las intercaras en lo que se refiere tanto a rugosidad como a interdifusión. Las técnicas utilizadas para acometer esta tarea han sido principalmente difracción de rayos X, XRR, elipsometría, RBS, XPS, AES y TEM.

Mediante perfiles de difracción  $\theta - 2\theta$  convencionales se ha podido observar que las capas de Mg están fuertemente orientadas en la dirección [0001] de la estructura hexagonal de esta fase (ver sección 3.1). Este resultado se ha confirmado mediante las imágenes de TEM (ver sección 3.3.8) y de la medición de figuras de polos y curvas Rocking (ver figura 3.2). Ambas técnicas han permitido identificar la forma de crecimiento de estas capas, que corresponde a granos cristalinos columnares de altura prácticamente igual a la de la capa y parcialmente orientados en el plano. Respecto a las capas de Cu, aunque la presencia de un único pico de difracción para esta fase podría indicar una estructura similar a la de las capas de Mg, la medición de tensiones residuales por el método de  $d$  vs.  $\sin^2 \psi$  (ver figura 3.5) y la difracción de electrones de las imágenes de TEM (ver sección 3.3.8) han confirmado que esta capa es policristalina y que los granos que la forman no tienen una orientación preferente pronunciada.

El modo en que han crecido ambas fases coincide con el pronosticado por J.A.Thorton [6] y H.T.G.Hentzell [5] para capas crecidas mediante técnicas de deposición física (PVD). Ambos autores describen la estructura cristalina de las capas en función de su grosor, y del cociente entre

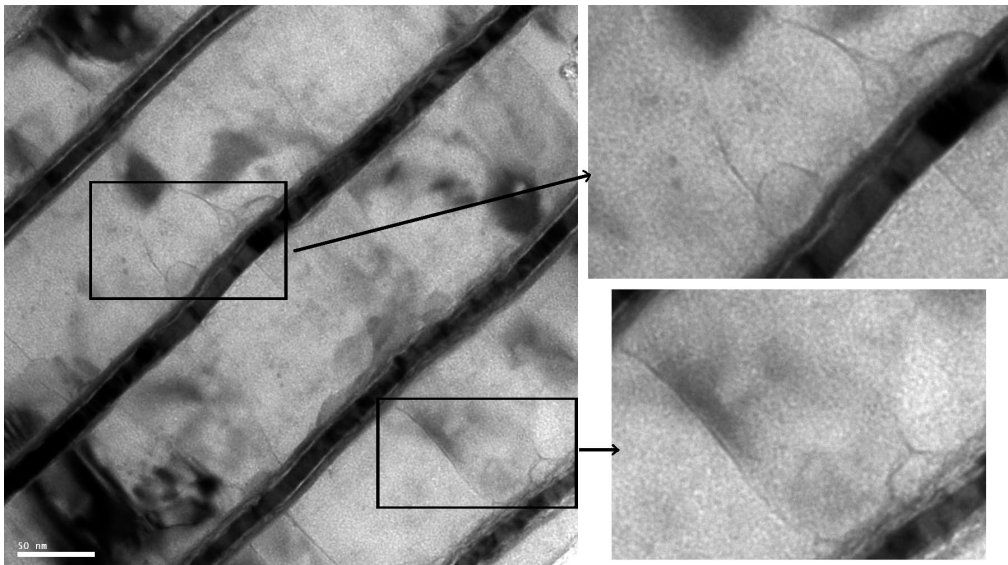
	Temperatura de fusión	$T_S / T_m$
Cu	1356 K	0.24
Mg	923 K	0.35

**Cuadro 5.1:** Temperaturas de fusión y cociente entre la temperatura del sustrato ( $T_S$ ) y la temperatura de fusión ( $T_m$ ) para los elementos Cu y Mg considerando que la temperatura de deposición media es de 50°C.

la temperatura del sustrato y la temperatura de fusión del material depositado. Estas estructuras pueden verse en la figura 5.1. En el caso de las capas depositadas para este trabajo, la temperatura de deposición se sitúa alrededor de los 50°C y teniendo en cuenta las temperaturas de fusión de cada elemento, se obtienen los cocientes que indica la tabla 5.1 para cada tipo de capa. Según estos valores, las capas de Cu estarían formadas por cristales pequeños con juntas de grano de baja densidad, y aunque algunos granos podrían alcanzar gran tamaño la mayor parte tendrían un diámetro inferior a los 20 nm [5–7]. El Mg, en cambio, debido a su baja temperatura de fusión, se encuentra en una región del esquema caracterizada por el crecimiento columnar y juntas de grano de elevada densidad, que pueden alcanzar anchuras de 5 Å. Este tipo de crecimiento puede apreciarse en la figura 5.2, en la que se muestra una fotografía de XTEM en la que se distinguen claramente algunas juntas de grano en la capa de Mg. Según H.T.G.Hentzell [5], el crecimiento columnar comienza a producirse para valores del cociente entre temperatura del sustrato y temperatura de fusión entre 0.30 y 0.37, dependiendo del grosor de la capa depositada, de forma que el crecimiento columnar se retrasa cuanto más delgada es la capa. Esta dependencia con el grosor se debe a que la movilidad de las juntas de grano es menor en una capa muy delgada. El cociente obtenido para el Mg está situado entre estos dos valores, lo que podría implicar que las capas más delgadas depositadas de este metal tendrían la estructura columnar menos definida que las más gruesas, un aspecto importante en la descripción del comportamiento observado para la nucleación de la fase  $\text{CuMg}_2$  como se verá más adelante.

Respecto a la tensión que presentan las capas, mediante el método de  $d$  vs.  $\sin^2 \psi$  se ha obtenido que el Cu está sometido a una tensión de tipo tractivo cercana a los 300 MPa (ver sección 3.1), valor semejante a los medidos para capas similares [8]. Por otra parte, la curvatura que se produce en las muestras una vez retiradas del sustrato induce a pensar que las capas de Mg presentan una tensión de tipo compresivo de magnitud superior a la de las capas de Cu. Este resultado concuerda con el pronosticado por diversos autores [9, 10], que calculan que la tensión en capas formadas por átomos con elevada movilidad, como son el Cu o el Mg, depende del grosor de las mismas, de forma que al inicio de la deposición la tensión siempre es de tipo compresivo para pasar a tractivo cuando se forma una capa compacta. A partir de cierto grosor, la tensión vuelve a ser de tipo compresivo y aumenta linealmente con el grosor de la capa. La relajación de capas con un marcado crecimiento columnar se ve dificultada por la carencia de juntas de grano paralelas a la superficie [11].





**Figura 5.2:** Fotografía de XTEM de una muestra 20/80 sin tratamiento térmico previo. Las franjas oscuras corresponden a las capas de Cu. En las ampliaciones de la derecha puede apreciarse el modo en que han crecido las capas de Mg, formadas por una región de granos policristalinos equiaxiales al inicio de la deposición de la capa que se transforman en granos columnares muy bien definidos.

Las medidas de XRR especular (ver secciones 3.1 y 3.3.6), XPS (ver figura 3.15) y AES (ver figura 3.17) han permitido obtener información acerca de la calidad de las intercaras. Debido a que ninguna de las técnicas distingue entre rugosidad e interdifusión, los valores calculados corresponden a un promedio de ambas. El resultado son unas intercaras muy poco definidas, ya sea debido a una elevada rugosidad o a un alto grado de interdifusión. Ambas técnicas arrojan valores para la rugosidad/interdifusión media del orden de algunos nanómetros. Por otra parte, a pesar de las diferencias entre estas técnicas, el resultado más claro es la asimetría en la rugosidad/interdifusión en cada tipo de intercara: las intercaras Cu/Mg (Cu sobre Mg) presentan unos valores mucho más elevados, que pueden duplicar o triplicar los obtenidos para la otra intercara, Mg/Cu. En la literatura, son numerosos los sistemas de multicapas que presentan asimetría en el perfil de interdifusión dependiendo de si la intercara es del tipo A/B o B/A, como son Re/Co [12], Fe/Ag [13], Mo/Si [14], Au/Ni [15] y Al/Metal de transición [16], en los que dicha asimetría esta causada por motivos muy diversos, aunque en muchos de estos sistemas la causa exacta aún se desconoce.

En el análisis de las intercaras hay que tener en cuenta también la posible formación de óxido superficial, producto de la pausa de varios minutos que se realiza al finalizar la deposición de cada capa del sistema de multicapas. Aunque la deposición se efectúe en alto vacío, de aproximadamente  $10^{-6}$  mbar, prácticamente el 80 % de las moléculas presentes corresponden a vapor de agua [17]. Estos valores permiten calcular la exposición al gas que sufren las capas, para la que se obtiene un valor entre 108 L y 144 L ( $1 \text{ L} = 1.33 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) dependiendo del tiempo que permanezca pausada la deposición. En el caso del Cu, esta exposición apenas llega a formar 0.2 nm de óxido [18] en forma de pequeñas islas [19]. En cambio, en el caso del Mg, esta exposición es suficiente para formar una pequeña capa de óxido de entre 0.9 y 1 nm prácticamente continua [20]. Dado el nivel de vacío en la cámara de deposición, la formación de esta capa únicamente puede impedirse reduciendo la pausa a tiempos del orden del segundo. El óxido formado en la superficie de las capas de Mg no ha sido detectado mediante difracción de rayos X (ver figura 3.1) ni XPS (ver figura 3.15), y muy ligeramente mediante AES (ver figura 3.16), lo que confirmaría que esta capa es de tamaño muy reducido.

El grosor medio de las capas en el sistema de multicapas no ha podido determinarse con precisión con técnicas como XRR (ver sección 3.1) o RBS (ver sección 3.3.4), ya que los valores que proporcionan están estrechamente ligados a la densidad de las capas, magnitud de la que no se ha realizado ninguna medición directa, aunque se ha podido realizar una estimación. Mediante elipsometría ha sido posible realizar mediciones del espesor de capas de Cu depositadas directamente sobre Si. Los resultados obtenidos corresponden a valores inferiores a los nominales, alrededor de un 6.5 %, resultado que concuerda con el obtenido mediante las otras técnicas. Para las capas de Mg, los valores calculados son mucho más cercanos a los grosores esperados aunque se aprecia cierta dispersión entre las diferentes capas.

Las densidades de las capas han resultado ser parámetros clave en el análisis de las medidas de reflectometría con tratamiento térmico *in-situ* (ver sección 3.3.6). Para la obtención de ajustes de calidad de los perfiles de reflectometría de rayos X ha sido necesario introducir en el programa de simulación densidades superiores a la nominal en el caso del Mg e inferiores en el caso del Cu. Este segundo resultado no es sorprendente dado que es frecuente que la densidad de capas

delgadas depositadas mediante EBD sea menor a la correspondiente al mismo material en volumen [21]. El resultado obtenido para el Mg puede estar relacionado con la presencia de átomos de Cu en las juntas de grano de esta fase, que provocarían un aumento aparente de la densidad de estas capas. Esta penetración de Cu en las capas de Mg ha podido observarse en las medidas de XPS y AES (ver sección 3.3.1) y, de forma indirecta, a través de la penetración de la fase  $\text{CuMg}_2$  en las capas de Mg observada en las imágenes de TEM (ver figura 3.48).

## 5.2. INTERDIFUSIÓN PREVIA A LA FORMACIÓN DEL INTERMETÁLICO

La dependencia que puede mostrar la nucleación de una nueva fase con el gradiente de concentración presente en las intercaras en un sistema de multicapas se ha descrito mediante tres modos de nucleación [22, 23]:

- *Modo polimórfico*: En este modo, el núcleo de la nueva fase se forma cuando la concentración en la zona de la intercara es igual a la correspondiente a la fase en formación. La altura de esta zona debe ser como mínimo igual al tamaño crítico del nuevo núcleo.
- *Modo transversal*: Los núcleos pueden formarse a partir de cierto gradiente de concentración sin necesidad de que la composición de la zona sea exactamente igual a la de la nueva fase. Una vez formado el núcleo, la difusión se produce de forma lateral hasta lograr que el núcleo adquiera la composición apropiada.
- *Modo de mezcla completa*: En este caso, la redistribución de los átomos se produce en el interior del núcleo de forma que no es necesaria la disminución del gradiente de concentración para que se inicie la nucleación. Este modo aparece cuando la difusión de los átomos a través de la nueva fase es mucho más rápida que la autodifusión o la interdifusión.

En el caso del sistema de multicapas Cu/Mg, es necesario cierto grado de interdifusión previo al inicio de la nucleación [2], por lo que su comportamiento corresponde al modo polimórfico o al transversal. Las medidas realizadas para este sistema no permiten distinguir entre ambos modos.

El modelo desarrollado para la simulación del proceso de difusión en volumen de Mg en Cu en la región de las intercaras (ver sección 4.3) indica que este tipo de difusión es prácticamente nula a la temperatura a la que se inicia la nucleación, lo que se debe principalmente a la elevada energía de activación de la difusión de Mg en Cu cristalino [24]. Este resultado concuerda con el obtenido por W.A. Lanford [25], que al estudiar la aleación Cu-Mg no encuentra que la difusión de Mg en Cu sea significativa hasta una temperatura alrededor de los  $300^\circ\text{C}$ . Por tanto, la interdifusión necesaria para disminuir el gradiente de concentración en las intercaras debe producirse mayoritariamente por junta de grano. Esta afirmación se basa en el hecho de que los coeficientes de difusión de Cu en junta de grano de Mg y viceversa son varios órdenes de magnitud menores que

los valores respectivos para la difusión a través de la estructura cristalina. En ese caso, la densidad de juntas de grano así como su estructura serán factores muy importantes para el proceso de interdifusión.

El análisis de la microestructura de las capas realizado en la sección anterior también aporta información sobre la distribución de las juntas de grano en cada uno de los tipos de capa. Las capas de Cu presentan una estructura policristalina de grano pequeño, lo que implica una elevada densidad de juntas de grano a ambos extremos de las capas debido al modo en que han crecido y al reducido grosor de las mismas (ver figura 5.1). En el modo en que ha crecido el Mg, en cambio, el inicio de la deposición conlleva generalmente la formación de una estructura equiaxial, que se transforma en columnar a medida que aumenta el grosor de las capas debido al crecimiento preferencial de algunas direcciones cristalográficas sobre otras (ver figura 5.2). Esta microestructura se traduce en diferencias en la distribución y estructura de las juntas de grano a ambos extremos de las capas de Mg, de modo que las intercaras correspondientes a la primera etapa de formación de la capa (Mg/Cu) mostrarían una alta densidad de juntas de grano mientras que las intercaras correspondientes a la superficie de la capa de Mg (Cu/Mg) presentarían una densidad de juntas de grano perpendiculares menor. Estas juntas, por otra parte, son de largo recorrido y perpendiculares a las intercaras, ya que se adentran en la capa siguiendo las fronteras de los granos columnares, alcanzando prácticamente el otro extremo de la capa, como puede verse en la figura 5.2 o en las capas crecidas por K.Higuchi et al. [26] muy similares a las estudiadas en este trabajo.

Estas diferencias en la distribución y estructura de las juntas de grano pueden estar influyendo considerablemente en el proceso de interdifusión en cada una de las intercaras. En el caso de la intercara Cu/Mg, los átomos de Cu penetran en la capa de Mg a través de las largas juntas de grano, alcanzando una elevada profundidad en esta capa, lo que provoca que no se produzca una acumulación de átomos de la otra especie en la región de la intercara y por tanto el gradiente de concentración disminuya muy lentamente al avanzar la interdifusión. La morfología de la intercara Mg/Cu, en cambio, permite que la difusión se produzca de forma más homogénea debido a la microestructura de las juntas de grano, que provocan la acumulación de átomos de la otra especie, consiguiendo así que la composición sea la apropiada para la nucleación antes que en la intercara Cu/Mg. Esta asimetría en los perfiles de difusión concuerda con los resultados obtenidos para la rugosidad/difusión de las intercaras comentados en la sección anterior.

### 5.3. NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO A LO LARGO DE LAS INTERCARAS

Al someter las multicapas a tratamientos térmicos de calentamiento continuo, las curvas de calorimetría muestran entre los 100 y los 140°C dos reacciones exotérmicas superpuestas. Este solapamiento depende del grosor de las capas de Mg, de forma que cuanto más delgadas son éstas más superpuestas se encuentran las dos transformaciones. El cálculo de la energía de activación de cada uno de estos procesos muestra que son reacciones semejantes y el análisis de las imágenes de TEM (ver sección 3.3.8), así como la difracción de rayos X con tratamiento térmico *in-situ*

(ver sección 3.3.2) han permitido identificarlos en conjunto como la nucleación del intermetálico  $\text{CuMg}_2$  y su crecimiento a lo largo de las intercaras. En el caso de la difracción de rayos X se observa que el área del pico de difracción correspondiente a la fase  $\text{CuMg}_2$  aumenta mientras que su anchura a media altura se mantiene prácticamente constante durante esta etapa, lo que indica que el crecimiento de la fase  $\text{CuMg}_2$  no se está produciendo en la dirección perpendicular a las intercaras. [27].

La identificación por separado de cada una de estas transformaciones ha sido posible mediante el uso de una capa de Fe a modo de tampón situada alternativamente en cada uno de los tipos de intercara (ver sección 3.3.5). Esto ha permitido obtener la señal calorimétrica debida a la transformación producida en cada uno de los tipos de intercara. De esta forma ha sido posible reconocer cada una de estas transformaciones como la nucleación y el crecimiento lateral de la fase  $\text{CuMg}_2$  en cada una de las intercaras por separado. Concretamente, se ha podido identificar que la primera transformación tiene lugar cuando la intercara Mg/Cu está activa, mientras que la segunda se produce cuando la única intercara activa es la Cu/Mg [28].

Este resultado se ha confirmado mediante XRR con tratamiento térmico *in-situ* (ver sección 3.3.6), a partir del cual no sólo se ha identificado la primera intercara en nuclear, sino que además se ha comprobado que las capas de intermetálico que se forman finalmente en cada una de las intercaras tienen propiedades distintas en cuanto a grosor y rugosidad [29]. La medición del grosor final de cada una de estas capas se ha realizado mediante RBS, XRR y TEM. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.2. En ellos se observa claramente que la capa de  $\text{CuMg}_2$  formada en la intercara Cu/Mg es siempre significativamente más gruesa que la que ha crecido en la intercara Mg/Cu. Las diferencias que se observan entre los valores calculados para una misma intercara mediante las diferentes técnicas están asociadas con el sistema de medición. Por ejemplo, la variación que se aprecia entre los espesores de la capa de  $\text{CuMg}_2$  en la intercara Cu/Mg según la medición se realice mediante las imágenes de TEM o los ajustes de RBS se debe a que en el primer caso no se han tenido en cuenta las protuberancias que se adentran en la capa de Mg (ver figura 3.48), mientras que en los ajustes de RBS se calcula un promedio de toda la capa, que incluye las irregularidades y por tanto incluye los fragmentos de capa de mayor tamaño (ver sección 3.3.4). Por otra parte, en el caso de XRR, los valores mostrados únicamente corresponden al crecimiento que se ha producido en la dirección de la capa de Cu, ya que las capas de intermetálico y Mg se consideran conjuntamente como una única capa en las aproximaciones realizadas para ajustar los perfiles (ver sección 3.3.6).

La última columna de la tabla 5.2 muestra los valores utilizados para la altura inicial de los núcleos en el modelo cinético desarrollado (ver sección 4.2), que están estrechamente relacionados con la altura final que alcanza la capa de intermetálico. Los valores utilizados para ajustar las diferentes curvas de calorimetría con este modelo indican que la intercara que se transforma en primer lugar (Mg/Cu) presenta un predominio de la frecuencia de nucleación frente a la velocidad de crecimiento. En cambio, en la segunda intercara (Cu/Mg) la velocidad de crecimiento pasa a jugar un papel más importante que en el primer caso. Teniendo en cuenta que la interdifusión se produce por junta de grano, este resultado concuerda perfectamente con la morfología de cada uno de los tipos de intercara. La de tipo Mg/Cu presenta una densidad de juntas de grano elevada y por tanto un gradiente de concentración pequeño, por lo que, si la nucleación se produce en

	TEM	RBS	XRR	$l_i$ (nm)
Intercara Mg/Cu	$9.3 \pm 1.2$ nm	$9.8 \pm 1.6$ nm	$1.7 \pm 1.5$ nm	$6.8 \pm 1.5$
Intercara Cu/Mg	$14.7 \pm 3.0$ nm	$29.2 \pm 5.5$ nm	$3.0 \pm 2.5$ nm	$9.1 \pm 1.8$

**Cuadro 5.2:** Comparativa entre los grosores de la capa de intermetálico al finalizar el crecimiento lateral según las medidas de TEM, RBS y XRR (secciones 3.3.8, 3.3.4 y 3.3.6 respectivamente). La última columna corresponde a la altura de los núcleos de  $\text{CuMg}_2$  obtenida a partir de la modelización de las curvas calorimétricas (sección 4.2.4).

puntos triples de la intercara, previsiblemente la cantidad de núcleos que se formarán será elevada, predominando la frecuencia de nucleación frente a la velocidad de crecimiento. En cambio, en la intercara Cu/Mg, la densidad de juntas de grano es pequeña, por lo que se formará un número reducido de núcleos. Estos núcleos crecen hasta ocupar toda la intercara, tal como muestran los resultados de TEM (ver sección 3.3.8), lo que explicaría porqué en este caso la velocidad de crecimiento cobra una mayor relevancia en esta intercara si se compara con la intercara Mg/Cu.

La nucleación heterogénea en puntos triples con juntas de grano seguida de la coalescencia de estos núcleos a lo largo de las intercaras es un modo de nucleación y crecimiento comúnmente aceptado [30, 31]. Esto es así especialmente en las transformaciones a baja temperatura, cuando la difusión en volumen prácticamente nula y el transporte atómico está restringido a las regiones con defectos como son las intercaras o las juntas de grano. La observación de franjas de Moiré (ver figura 3.48) es un indicio de que la nucleación se produce en puntos triples [30].

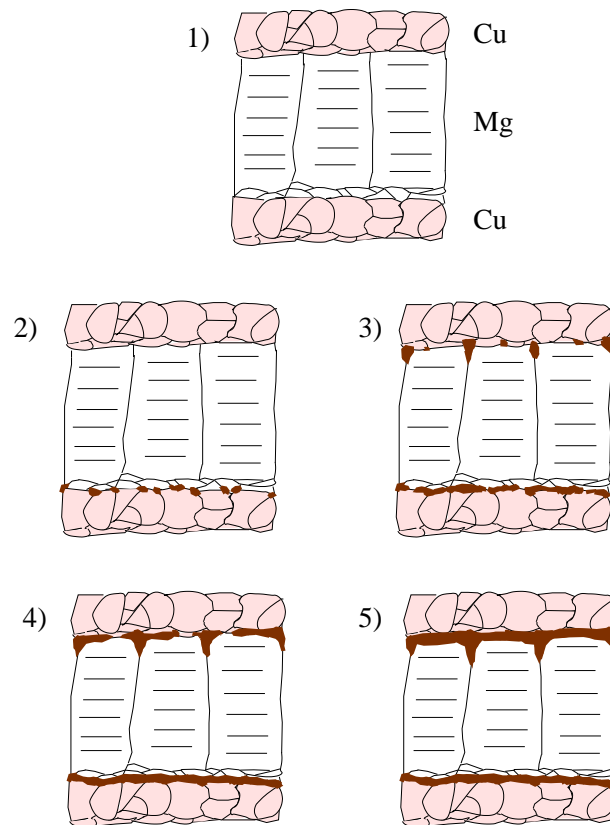
Respecto al grosor de las capas de intermetálico al completar la etapa correspondiente al crecimiento lateral, el resultado obtenido para cada tipo de intercara también está en plena consonancia con la microestructura que presentan. La altura de la capa de  $\text{CuMg}_2$  en la intercara Cu/Mg es considerablemente superior a la de la intercara Mg/Cu (ver figura 3.48). En la intercara Cu/Mg pueden observarse además fragmentos de capa de intermetálico que debido a la difusión de los átomos de Cu penetran varios nanómetros en la capa de Mg a través de las juntas de grano. Este resultado es coherente si se tiene en cuenta que la concentración de átomos de Cu presentes en las largas juntas de grano de la capa de Mg permite que el intermetálico crezca hasta mayor profundidad a lo largo de las mismas [31, 32]. Por otra parte, cuando ha comenzado la nucleación de la fase  $\text{CuMg}_2$ , las fronteras de los nuevos granos cristalinos abren sendos caminos de difusión que facilitan el crecimiento lateral, lo que explica el elevado grosor de la capa resultante. Este fenómeno ha sido estudiado también por otros autores [22, 33] al observar que las capas de intermetálico que se forman en la región de las intercaras son generalmente del orden de los 10 nm cuando el tamaño crítico de un núcleo no acostumbra a superar uno o dos nanómetros. Para explicar este comportamiento afirman que una vez la nueva fase ha comenzado a nuclear los mecanismos de transporte cambian drásticamente, de forma que la mezcla pasa a ser mucho más eficiente. Así, es necesaria una primera interdifusión que permite el inicio de la nucleación, la cual a su vez facilita la difusión de átomos de ambas especies en la región alrededor de las intercaras y por tanto favorece el crecimiento paralelo a las mismas.

En el caso de la intercara Mg/Cu, la elevada densidad de juntas de grano con una distribución angular aproximadamente aleatoria en la región cercana a las intercaras podría ser la razón de que en esta intercara el grosor de la capa resultante sea menor al de la otra intercara, ya que los átomos de Cu presentes en la capa de Mg alcanzan una menor profundidad. El crecimiento lateral en ambas intercaras se detiene en el momento en que los átomos de la especie contraria se agotan a cada uno de los lados de la capa de intermetálico, y es necesario un proceso de difusión a través de esta capa para que pueda continuar el crecimiento. Una representación aproximada de la secuencia de nucleación y crecimiento lateral de la capa de intermetálico se muestra en la figura 5.3.

Respecto al papel que juega la delgada capa de óxido presente en las intercaras, trabajos anteriores han demostrado que ésta no afecta a la nucleación y crecimiento lateral de la capa de intermetálico [2]. Aún así, con el objetivo de confirmar que la posible formación de esta capa no tiene relación con la asimetría observada en el comportamiento de los dos tipos de intercara, se ha tratado de depositar multicapas en las que no se formara óxido en la superficie de las capas de Mg. Para ello hay que eliminar la pausa que tiene lugar al cambiar de elemento durante la deposición de las capas (ver sección 5.1), lo que no es posible en el sistema de EBD utilizado si tanto el Cu como el Mg se evaporan mediante el haz de electrones. Por ello se ha cambiado el método de evaporación de las capas de Mg, sustituyendo el haz de electrones por un evaporador térmico, lo que permite disponer de las condiciones adecuadas para iniciar el depósito del siguiente elemento inmediatamente después de finalizar cada capa.

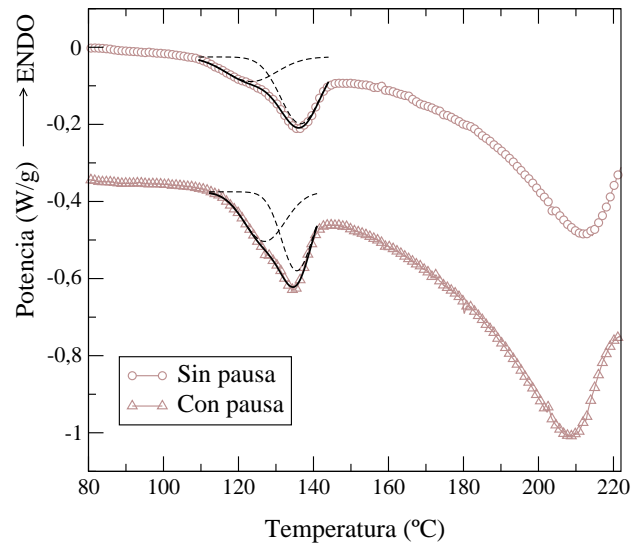
Al cambiar el método de deposición, también pueden cambiar las condiciones, como ha sido el caso de la velocidad de deposición del Mg, que ha pasado de 0.3 a 0.5 nm/s. Estos cambios pueden hacer variar la microestructura de las capas ligeramente, por lo que la respuesta a los tratamientos térmicos también puede ser sensiblemente distinta. Por esta razón, para comprobar que la capa de óxido no produce ningún efecto sobre el doble pico calorimétrico, se han depositado dos tipos de muestras mediante este sistema, ambas con grosores iguales a la multicapa 30/120. En la primera de ellas la secuencia de deposición de las diferentes capas se ha realizado sin pausas, mientras que en la segunda se han realizado pausas de 2 min entre capa y capa para simular las condiciones de deposición cuando ambos materiales se evaporan mediante el haz de electrones. Las curvas calorimétricas obtenidas bajo calentamiento continuo a 10°C/min para ambas multicapas se muestran en la figura 5.4. En ellas puede apreciarse el doble pico característico de la primera etapa de formación del intermetálico así como el tercer pico exotérmico correspondiente al crecimiento vertical de la nueva fase. La presencia de este doble pico inicial en ambas multicapas demostraría que la delgada capa de óxido no es la causante del comportamiento diferenciado entre ambos tipos de intercara, Cu/Mg y Mg/Cu.

Un resultado muy interesante obtenido mediante calorimetría diferencial de barrido, que confirma la hipótesis realizadas con anterioridad sobre la variación de la microestructura con el espesor de las capas, es la dependencia que muestran los procesos de nucleación y crecimiento lateral con el grosor de las capas de Mg (ver figura 3.8). Puede comprobarse que cuanto más delgadas son las capas de Mg más se asemeja la transformación en la intercara Cu/Mg a la de la otra intercara. Aunque la dificultad de preparación y observación de las muestras por TEM no ha permitido realizar un estudio más detallado de la microestructura en función del espesor, parece plausible



**Figura 5.3:** Esquema de la secuencia temporal de la nucleación y el crecimiento lateral en cada uno de los tipo de intercara: 1) muestra sin tratamiento térmico; 2) nucleación en la intercara Mg/Cu; 3) crecimiento lateral de la capa de intermetalico en la intercara Mg/Cu y nucleación en la intercara Cu/Mg; 4) finalizado el crecimiento lateral en la intercara Mg/Cu y crecimiento lateral de la capa en la intercara Cu/Mg; 5) finalizado el crecimiento lateral en ambas intercaras.





**Figura 5.4:** Curvas de calorimetría obtenidas a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para multicapas 30/120 en las que el Mg se ha crecido con evaporador térmico. Los círculos corresponden a una deposición sin pausas entre las diferentes capas y los triángulos a una deposición en la que entre capa y capa se ha realizado una pausa de dos minutos. Las líneas corresponden a un ajuste mediante gaussianas a modo de guía visual de los dos picos presentes durante la primera etapa de crecimiento del intermetálico en ambas muestras.

asignar este comportamiento a posibles variaciones en la morfología de las intercaras debidas a cambios en la microestructura de las capas [34]: si la capa de Mg es muy delgada, su estructura columnar estaría menos definida y por tanto se asemejaría a la microestructura que presentan las capas de Cu. Esto implicaría que los dos tipos de intercara se parecerían más cuanto más delgadas fueran las capas de Mg, por lo que reaccionarían de igual manera durante los tratamientos térmicos. No se aprecia dependencia del mecanismo de formación del intermetálico con el grosor de las capas de Cu, ya que, al ser esta capa policristalina, la morfología de la intercara es muy parecida a ambos extremos, independientemente del grosor (al menos en el rango de grosores con el que se ha trabajado en este estudio).

#### 5.4. CRECIMIENTO VERTICAL DE LA CAPA DE $\text{CuMg}_2$

Para que el crecimiento vertical de la capa de  $\text{CuMg}_2$  se active, es necesaria una temperatura superior a la correspondiente al crecimiento lateral, tal como han demostrado los tratamientos isotérmicos realizados a baja temperatura (ver figura 3.11). Dado que el factor limitante para el inicio de este crecimiento es la difusión a través de la capa de intermetálico, este resultado implica que la energía de activación para esta difusión es suficientemente alta como para no activar el proceso a baja temperatura. Por otra parte, este crecimiento no es plano-paralelo, sino que se produce aprovechando las juntas de grano de las capas de Cu y Mg. El crecimiento en la intercara Cu/Mg en la dirección de la capa de Mg se produce siguiendo las pronunciadas protuberancias que se habían producido ya durante el crecimiento lateral. Este comportamiento ha sido observado también en el sistema de capas delgadas Al/Ni durante el crecimiento de la fase  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  [35] y en el de Al/Nb en el crecimiento vertical de la fase  $\text{NbAl}_3$  [32].

Los perfiles de difracción realizados sobre muestras con capa tampón después de completar el crecimiento de la fase intermetálica (ver figuras 3.36 y 3.37) aportan información sobre el modo de crecimiento en cada una de las direcciones de la capa de Mg. Puede observarse que cuando el crecimiento se produce desde la intercara Cu/Mg la capa de intermetálico resultante está formada por granos cristalinos altamente orientados, mientras que cuando el crecimiento es desde la intercara Mg/Cu la nueva capa no muestra ninguna orientación preferencial. Este fenómeno es producto de la microestructura de la capa de Mg, ya que, cuando el crecimiento se produce desde la intercara Cu/Mg, avanza siguiendo las juntas de grano, dando lugar a granos orientados en una única dirección [32]. En cambio, desde la intercara Mg/Cu, el número de juntas de grano es mayor, lo que provoca un crecimiento de los granos cristalinos en diferentes direcciones.

Por otra parte, a medida que avanza el crecimiento vertical se produce una disminución de la concentración de átomos en las capas de Cu y Mg debido a que la difusión de cada uno de los elementos en sus capas respectivas es más rápida que la difusión a través de la capa de intermetálico, por lo que disminuye la densidad a la vez que el espesor como ha podido verse en las medidas de XRR con tratamiento térmico *in-situ* (ver figuras 3.39 y 3.41). Esto ralentiza la última etapa de crecimiento vertical al disminuir el gradiente de concentración y por tanto la fuerza conductora para la difusión de estos átomos a través de la capa de intermetálico. Este fenómeno se ha hecho visible al desarrollar el modelo cinético para el ajuste de las curvas calorimétricas (ver sección

4.2), en el que ha sido necesario introducir un factor  $(I-x)$ , donde  $x$  es la fracción transformada de muestra, para poder reproducir la disminución progresiva de la velocidad durante la última etapa de transformación.

Mediante el análisis de las curvas calorimétricas de multicapas de diferentes grosores ha podido apreciarse que el crecimiento vertical de la capa de  $\text{CuMg}_2$  muestra cierta dependencia con el grosor de las capas de Cu: a medida que disminuye el grosor de la capa de Cu, el proceso de crecimiento vertical comienza a menor temperatura, llegando incluso a superponerse con el crecimiento lateral del intermetálico (ver figura 3.8). Una posible interpretación para este fenómeno sería la disminución en la concentración de átomos en cada una de las capas a medida que los átomos difunden a través de la capa de intermetálico, mucho más acentuada en las capas de Cu, ya que los átomos de esta especie difunden más rápido a través del intermetálico. Concretamente, según cálculos de Q.Z.Hong [1], el número de átomos de Cu transportados a través de la capa de intermetálico por unidad de superficie y de la raíz del tiempo es 2.3 veces mayor que el de átomos de Mg. Al ser muy rápida la autodifusión del Cu, especialmente en junta de grano, el gradiente de concentración que podría producirse entre el interior de la capa de Cu y la zona de la intercara, se compensa rápidamente, produciendo una distribución prácticamente homogénea de átomos de Cu a lo largo de toda la capa. Esta redistribución implica una disminución global en la densidad de las capas que ha podido observarse gracias a las medidas de XRR con tratamiento térmico *in-situ* (figura 3.41) durante la etapa de crecimiento vertical. De esta forma, cuanto menor fuera el espesor de la capa de Cu, más rápido disminuiría la densidad, lo que facilitaría la entrada de los átomos de Mg en la capa y avanzaría el inicio del crecimiento lateral. Esta dependencia no se observa con el grosor de las capas de Mg ya que la migración de átomos de este tipo a través de la capa de intermetálico sería más lenta.

En los casos en los que la estequiometría no se ajusta a la relación atómica 1Cu:2Mg debido a un excedente de átomos de Mg, la única transformación que se produce en la muestra es la formación del intermetálico  $\text{CuMg}_2$ , que finaliza al agotarse los átomos de Cu disponibles. El Mg en exceso segrega a través de la capa de intermetálico formando granos cristalinos de gran tamaño tal como ha podido observarse en la secuencia de fotografías de SEM (ver sección 3.3.3) y a partir de la medida de la anchura a media altura de los picos de difracción (ver cuadro 3.4), que aportan información sobre el tamaño de los granos cristalinos en la dirección perpendicular al plano de difracción.

Cuando en las multicapas hay un excedente de Cu respecto a la estequiometría 1Cu:2Mg, éste reacciona con el intermetálico  $\text{CuMg}_2$  para formar  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ . Esta transformación comienza cuando prácticamente se ha agotado todo el Mg disponible en la muestra, es decir, al finalizar la transformación en  $\text{CuMg}_2$ , y finaliza al consumirse el remanente de Cu. Este comportamiento ha podido observarse mediante calorimetría y difracción de rayos al analizar el comportamiento bajo tratamiento térmico de la muestra 10/20 (ver sección 3.2).

## 5.5. EXPOSICIÓN DEL PROCESO COMPLETO DE TRANSFORMACIÓN

De acuerdo a los resultados experimentales obtenidos y la discusión anterior, la secuencia temporal del proceso de transformación podría resumirse en base a un modelo con las siguientes características:

- Interdifusión en la región de las intercaras por junta de grano:

La intercara Mg/Cu presenta mayor densidad de juntas de grano, por lo que los átomos de Cu y Mg difunden fácilmente pero la penetración en las capas es pequeña, lo que provoca una acumulación de átomos de ambas especies en la región de las intercaras. La concentración apropiada para iniciar la nucleación se alcanza rápidamente y de forma uniforme.

La intercara Cu/Mg presenta menor densidad de juntas de grano en la capa de Mg debido a su estructura cristalina columnar. Estas juntas comienzan en la intercara Cu/Mg y alcanzan prácticamente la otra intercara, por lo que los átomos de Cu, al difundir por ellas, penetran rápidamente hacia el interior de la capa de Mg. Al no producirse acumulación de átomos de Cu cerca de la intercara, el gradiente de concentración en esta región es muy grande y cuesta más tiempo alcanzar la concentración necesaria para el inicio de la nucleación.

- Nucleación y crecimiento lateral:

En la intercara Mg/Cu la nucleación se inicia con la aparición de un número elevado de núcleos pequeños en los puntos triples de la intercara. Al ser la concentración de átomos de Cu y Mg muy uniforme en la intercara y debido a la difusión que se produce alrededor de los núcleos, éstos crecen rápidamente de forma lateral hasta formar una capa continua que abarca toda la intercara. El grosor de esta capa no es mucho mayor a la distancia de penetración de los átomos de Cu y Mg en junta de grano.

En la intercara Cu/Mg la nucleación se retrasa debido al elevado gradiente de concentración, que debe disminuir hasta cierto valor crítico para que este proceso se active. Debido a la baja densidad de juntas de grano aparecen pocos núcleos, que crecen rápidamente gracias a la penetración de los átomos de Cu en la capa de Mg y a la difusión de estos átomos alrededor de los nuevos núcleos, lo cual resulta en una capa de  $\text{CuMg}_2$  de mayor grosor que la de la intercara Mg/Cu y que penetra hasta una mayor profundidad en la capa de Mg a través de las juntas de grano. Este proceso está detallado en el esquema de la figura 5.3.

En ambos casos, el crecimiento lateral se detiene al formar una capa homogénea y continua de  $\text{CuMg}_2$ , agotando los átomos de la otra especie a cada uno de los lados de esta capa.

El grosor de las capas de Mg influye en gran medida en la reacción que se produce en la intercara Cu/Mg, ya que cuanto más delgada es ésta menos definida está la estructura columnar de los

granos cristalinos de Mg y más se acerca a la de un policristal no orientado, por lo que el comportamiento que tiene durante la interdifusión es cada vez más parecido al de la intercara Mg/Cu. El grosor de la capa de Cu prácticamente no modifica el proceso de nucleación pues las capas tienen una morfología policristalina uniforme independientemente de su tamaño.

- Difusión de los átomos de Cu y Mg a través de la capa de intermetálico y crecimiento vertical:

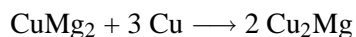
El frente de difusión en la intercara CuMg<sub>2</sub>/Mg tiene una superficie mayor que el de las otras intercaras, debido a la forma en que ha crecido el intermetálico. Las irregularidades que presenta la capa de intermetálico introduciéndose en la capa de Mg aumentan la superficie efectiva para la difusión de átomos de Cu hacia la capa de Mg. Esto provoca que el crecimiento de la capa de intermetálico no sea plano-paralelo, sino que siga la forma de la intercara y crezca más rápidamente a lo largo de las juntas de grano.

Los átomos de Cu difunden a través de la capa de CuMg<sub>2</sub> a una velocidad considerablemente superior a la de los átomos de Mg. Este fenómeno provocaría una disminución en el número de átomos en las capas de Cu, que facilitaría a su vez la entrada de los átomos de Mg, para continuar el crecimiento de la capa de intermetálico. A medida que disminuye la concentración, tanto de Cu como de Mg en las capas respectivas, el gradiente de concentración se reduce y por tanto la difusión se ralentiza, por lo que en la última etapa del crecimiento vertical el ritmo de transformación es cada vez más lento.

El grosor de las capas de Cu afecta sensiblemente al inicio del crecimiento vertical. Cuanto más delgadas son estas capas, más rápidamente disminuiría la concentración debido a la difusión a través de la capa de intermetálico, por lo que los átomos de Mg podrían difundir con mayor facilidad en esta capa e iniciar así el crecimiento vertical. Para que este fenómeno se produzca, la autodifusión del Cu tiene que ser más rápida que la que se produce a través de la capa de CuMg<sub>2</sub> por parte de ambas especies. En este caso, el grosor de la capa de Mg no sería tan significativo dado que la concentración en la capa de Cu disminuye más rápidamente que en la de Mg al ser la difusión del Cu a través del intermetálico mucho más rápida que la del Mg.

- Desviaciones respecto a la estequiometría 1Cu:2Mg:

Cuando en las capas hay un exceso de Cu, al finalizar la transformación en CuMg<sub>2</sub> debido al agotamiento de átomos de Mg, se produce la reacción:



En las capas con exceso de Mg se produce una segregación de los átomos de esta fase que pasan a formar granos cristalinos de gran tamaño.

## Bibliografía

- [1] Q.Z.Hong, F.M.d'Heurle, The dominant diffusing species and initial phase formation in Al-Cu, Mg-Cu and Mg-Ni systems, *J. Appl. Phys.* 72 (9) (1992) 4036.
- [2] B.Arcot, S.P.Murarka, L.A.Clevenger, Q.Z.Hong, W.Ziegler, J.M.E.Harper, Intermetallic formation in copper/magnesium thin films-kinetics, nucleation and growth, and effect of interfacial oxygen, *J. Appl. Phys.* 76 (9) (1994) 5161.
- [3] F.Hodaj, J.Desré, Effect of sharp gradient of concentration on nucleation of intermetallics at interfaces between polycrystalline layers, *Acta Mater.* 44 (11) (1996) 4485.
- [4] W.S.Lai, B.X.Liu, Influence of interfacial texture and asymmetric growth in diffusion-limited amorphization in Ni-Zr multilayers upon medium-temperature annealing, *Phys. Rev. B* 58 (10) (1998) 6063.
- [5] H.T.G.Hentzell, C.R.M.Grovenor, D.A.Smith, Grain structure variation with temperature for evaporated metal films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2 (2) (1984) 218.
- [6] J.A.Thorton, High rate thick film growth, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 239.
- [7] D.J.Srolovitz, A.Mazor, B.G.Bukiet, Analytical numerical modelling of columnar growth evolution in thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (4) (1988) 2371.
- [8] O.Kraft, M.Hommel, E.Arzt, X-ray diffraction as a tool to study the mechanical behaviour of thin films, *Mater. Sci. Eng., A* A288 (2000) 209.
- [9] F.Spaepen, Interfaces and stresses in thin films, *Acta Mater.* 48 (2000) 31.
- [10] R.C.Cammarata, Surface and interface stress effects in thin films, *Prog. Surf. Sci.* 46 (1) (1994) 1.
- [11] M.F.Doerner, W.D.Nix, Stresses and deformation processes in thin films on substrates, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 14 (3) (1988) 225.
- [12] Y.Huai, R.W.Cochrane, M.Sutton, X-ray-diffraction studies of Co/Re superlattices, *Phys. Rev. B* 48 (4) (1993) 2568.
- [13] R.Gupta, M.Weisheit, H.-U.Krebs, P.Schaaf, Interface structure of Fe/Ag multilayers prepared by pulsed laser deposition, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 075402.
- [14] S.Yulin, T.Feigl, T.Kuhlmann, N.Kaiser, A.I.Fedorenko, V.V.Kondratenko, O.V.Poltseva, V.A.Sevryukova, A.Yu.Zolotaryov, E.N.Zubarev, Interlayer transition zones in Mo/Si superlattices, *J. Appl. Phys.* 92 (3) (2002) 1216.
- [15] T.Bigault, F.Bocquet, S.Labat, O.Thomas, H.Renevier, Interfacial structure in (111) Au:Ni multilayers investigated by anomalous x-ray diffraction, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 125414.

- [16] J.D.R.Buchanan, T.P.A.Hase, B.K.Tanner, P.J.Chen, L.Gan, C.J.Powell, W. Jr, Anomalously large intermixing in aluminum-transition-metal bilayers, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 104427.
- [17] Vacuum technology seminar, Varian (2003).
- [18] M.Hirsimäki, I.Chorkendorff, Effects of steps and defects on O(2) dissociation on clean and modified Cu(100), *Surf. Sci.* 538 (2003) 233.
- [19] G.Zhou, L.Wang, J.C.Yang, Effects of surface topology on the formation of oxide islands on Cu surface, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 063509.
- [20] T.Do, S.J.Splinter, C.Chen, N.S.McIntyre, The oxidation kinetics of Mg and Al surfaces studied by AES and XPS, *Surf. Sci.* 387 (1997) 192.
- [21] O.Piot, A.Malaurie, J.Machet, Experimental and theoretical studies of coating thickness distributions obtained from high rate electron beam evaporation sources, *Thin Sol. Films* 293 (1997) 124.
- [22] V.Vovk, G.Schmitz, R.Kirchheim, Nucleation of product phase in reactive diffusion of Al/Co, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 104102.
- [23] A.M.Gusak, F.Hodaj, A.O.Bogatyrev, Kinetics of nucleation in the concentration gradient, *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 2767.
- [24] C.-L. Liu, Modeling and simulation of advanced Cu alloy interconnects, *J. Appl. Phys.* 91 (9) (2002) 6089.
- [25] W.A.Lanford, P.J.Ding, W.Wang, S.Hymes, S.P.Murarka, Low-temperature passivation of copper by doping with Al or Mg, *Thin Sol. Films* 262 (1995) 234.
- [26] K.Higuchi, K.Yamamoto, H.Kajioka, K.Toiyama, M. and S.Orimo, H.Fujii, Remarkable hydrogen storage properties in three-layered Pd/Mg/Pd thin films, *J. Alloys Compd.* 330-332 (2002) 526.
- [27] J.Rodríguez-Viejo, M.Gonzalez-Silveira, M.T.Clavaguera-Mora, Calorimetric and x-ray analysis of the intermediate phase formation in Cu/Mg multilayers, *J. Appl. Phys.* 93 (8) (2003) 4447.
- [28] M.Gonzalez-Silveira, J.Rodríguez-Viejo, M.T.Clavaguera-Mora, F.Pi, Calorimetric evidence of asymmetry in the nucleation of CuMg(2) in Cu/Mg multilayers, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 113211.
- [29] M.Gonzalez-Silveira, J.Rodríguez-Viejo, M.T.Clavaguera-Mora, T.Bigault, In-situ x-ray reflectivity study of interfacial reactions at the Cu/Mg multilayer system during heat treatment, *Appl. Phys. Lett.* .

- 
- [30] M. Seibt, S. Buschbaum, U. Gnauert, W. Schröter, D. Oelgeschläger, Nanoscale observation of a grain boundary related growth mode in thin film reactions, *Phys. Rev. Lett.* 80 (4) (1998) 774.
- [31] J.E.E. Baglin, F.M.d'Heurle, W.N. Hammer, The interaction process for Ag-Al polycrystalline thin-film couples, *J. Appl. Phys.* 50 (1) (1979) 266.
- [32] G. Lucadamo, K. Barmak, D.T. Carpenter, J.M. Rickman, Microstructure evolution during solid state reactions of Nb/Al multilayers, *Acta Mater.* 49 (2001) 2813.
- [33] G. Lucenko, A. Gusak, A model of the growth of intermediate phase islands in multilayers, *Microelectron. Eng.* 70 (2003) 529.
- [34] K. Lu, M.L. Sui, J.H. Perepezco, B. Lanning, The kinetics of indium/amorphous-selenium multilayer thin film reactions, *J. Mater. Res.* 14 (3) (1999) 771.
- [35] K.J. Blobaum, D. Heerden, A.J. Gavens, T.P. Weihs, Al/Ni formation reactions: characterization of the metastable Al<sub>9</sub>Ni<sub>2</sub> phase and analysis of its formation, *Acta Mater.* 51 (2003) 3871.



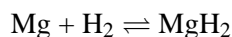
## Capítulo 6

# HIDROGENACIÓN DEL SISTEMA DE MULTICAPAS Cu/Mg

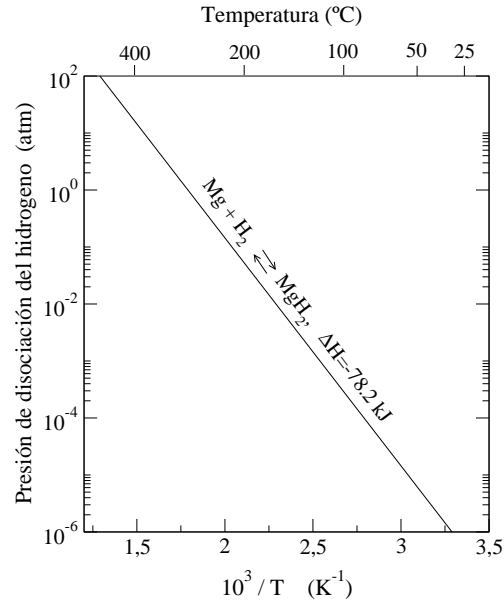
La utilización de hidrógeno como fuente de combustible pasa por el desarrollo de células de combustible y de sistemas capaces de almacenar de forma estable la mayor cantidad de hidrógeno posible. Las condiciones normalmente aceptadas para que un material sea considerado adecuado como sistema de almacenamiento de hidrógeno en aplicaciones móviles son principalmente:

- Entalpía de formación del compuesto entre 20-40 kJ/mol H<sub>2</sub>.
- Capacidad de almacenamiento superior al 6 % en peso.
- Buena respuesta a tratamientos cíclicos.
- Baja densidad. Ligereza.

Diversos metales ligeros y sus aleaciones se presentan como buenos candidatos, entre ellos el Mg, cuyo hidruro, MgH<sub>2</sub> alcanza un contenido de hidrógeno de 7.65 % en peso. Por esta razón, el análisis de la cinética de los procesos de hidrogenación y deshidrogenación en estos metales es de elevado interés científico y tecnológico. En el caso del Mg metálico en volumen, la reacción:



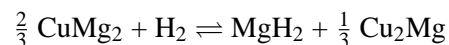
es extremadamente lenta, y, en equilibrio termodinámico a una presión base de H<sub>2</sub> de 1 bar es necesaria una temperatura de 300°C. Esta elevada temperatura es debida a la entalpía del proceso, 78.2 kJ/mol-H<sub>2</sub>. La figura 6.1 muestra la relación entre la presión para la disociación del hidrógeno en función del inverso de la temperatura. En el gráfico puede verse como el proceso de absorción/desabsorción de hidrógeno podría iniciarse a temperatura ambiente para presiones parciales de hidrógeno muy bajas, pero en la realidad, los impedimentos cinéticos dificultan sobremanera la reacción, aunque cabe recordar que los requerimientos energéticos establecidos para



**Figura 6.1:** Presión de disociación del hidrógeno para Mg metálico y para el compuesto CuMg<sub>2</sub> en función de la inversa de la temperatura. [1]

el uso de un material en el almacenaje de hidrógeno imponen una temperatura de trabajo inferior a los 100°C a una presión parcial de H<sub>2</sub> de 1 atm.

La disminución del tamaño de grano cristalino del magnesio, ya sea por precipitación de disoluciones órgano-metálicas, *ball-milling* de alta energía o deposición de capas delgadas, inhibe drásticamente la limitación cinética y permite disminuir sustancialmente la temperatura de absorción/desabsorción del hidrógeno [2, 3]. Por otra parte, la cinética de este proceso puede mejorar mediante el uso de catalizadores como Ti, Pt o Pd, o incluso en el sistema Cu-Mg, el compuesto intermetálico CuMg<sub>2</sub> que, en contacto con el Mg, actúa facilitando la entrada de hidrógeno monoatómico al interior de los granos cristalinos [1, 3, 4]. Este compuesto intermetálico, además de catalizar, también puede almacenar hidrógeno mediante la reacción:



aunque este proceso, en la práctica, se produce a mayor temperatura que la hidrogenación del Mg [3, 5].

El análisis de los procesos de hidrogenación/deshidrogenación en el sistema de multicapas Cu/Mg en presencia de la fase intermetálica CuMg<sub>2</sub> es de gran interés, ya que este sistema combina por una parte la presencia del intermetálico actuando como catalizador y por otra el reducido tamaño de las capas de Mg, y por tanto del grano cristalino, que favorece la difusión y absorción del hidrógeno a través de las juntas de grano.

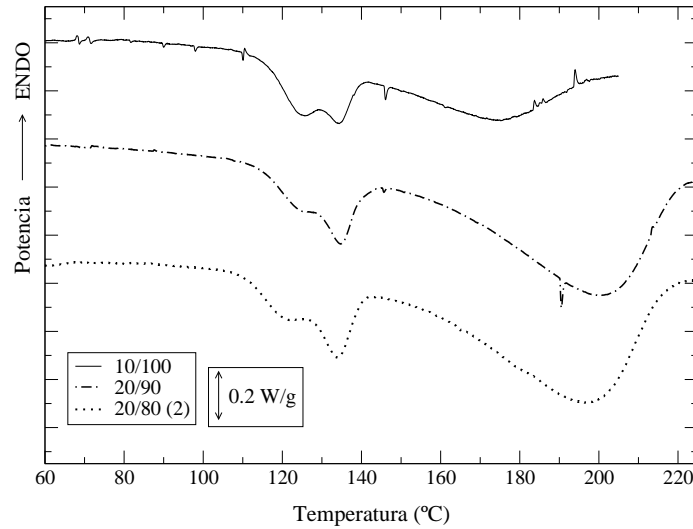
Para llevar a cabo este análisis se han estudiado principalmente tres muestras, identificadas como 10/100, 20/90 y 20/80(2) en la tabla 3.1. En los tres casos, tanto al inicio como al final de la deposición se han depositado capas de 10 nm de Fe y de Pd, este último para favorecer la absorción de hidrógeno, ya que se ha demostrado que actúa como catalizador durante este proceso [6, 7] descomponiendo la molécula de H<sub>2</sub> en hidrógeno monoatómico. La capa de Fe actúa como barrera para la difusión de Mg y Pd impidiendo así la formación de Mg<sub>6</sub>Pd, lo que disminuiría considerablemente la cantidad de Mg disponible para la hidrogenación [8]. Esta barrera es efectiva hasta cierta temperatura, a partir de la cual los átomos de Pd y Mg comienzan a difundir permitiendo la formación del intermetálico. Para las muestras estudiadas esta temperatura se encuentra alrededor de los 230°C.

Por otra parte, tanto la muestra 10/100 como la 20/90 presentan un excedente de Mg, que sobrepasa la estequiometría 1Cu:2Mg de manera que, al finalizar la transformación de las capas en CuMg<sub>2</sub>, quede parte de las capas de Mg sin reaccionar y pueda producirse la absorción de hidrógeno. La caracterización morfológica y térmica de estas muestras está explicada en detalle en el capítulo 3, por lo que únicamente se abordará de forma superficial en este capítulo.

## **6.1. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA Y ESTRUCTURAL DE LAS MUESTRAS**

Antes de iniciar los tratamientos de hidrogenación, es importante conocer las temperaturas de transformación de las muestras, tanto del proceso de nucleación y crecimiento lateral, como del crecimiento vertical de la fase CuMg<sub>2</sub>. De esta manera, puede estudiarse el efecto del grado de transformación de la muestra sobre la hidrogenación/deshidrogenación. La figura 6.2 muestra las curvas de DSC obtenidas al calentar las multicapas a 10°C/min. En ambas curvas puede observarse en primer lugar la superposición de los picos calorimétricos correspondientes al crecimiento lateral, y a mayor temperatura, el pico correspondiente al crecimiento vertical del intermetálico. En todos los casos, un tratamiento térmico que supere las temperaturas a las que finalizan las curvas de la figura supone la reacción del Mg excedente con átomos de la capa de Pd con la consiguiente formación de intermetálicos, muy estables frente a la absorción de hidrógeno y por tanto no son de interés en este estudio.

La difracción de rayos X ha sido la técnica utilizada para caracterizar las muestras sin tratamiento térmico, así como después de diferentes estados de transformación. La figura 6.3 muestra los perfiles de difracción obtenidos para la multicapa 10/100 sin tratar y después de calentarla a 10°C/min hasta una temperatura de 210°C, temperatura para la que el crecimiento vertical del intermetálico ha finalizado tal como puede observarse en la curva calorimétrica correspondiente de la figura 6.2. El perfil de difracción de la muestra sin tratamiento térmico presenta los picos correspondientes a las fases de Mg, Cu y Pd, mientras que el de la muestra tratada térmicamente presenta los picos de difracción correspondientes a las fases CuMg<sub>2</sub>, Mg y Pd, sin rastro de las capas de Cu. La elevada intensidad de la reflexión (0002) del Mg en este último perfil se debe a que esta muestra presenta una relación atómica de 1Cu:5Mg, que, al traducirlo a grosor de Cu y

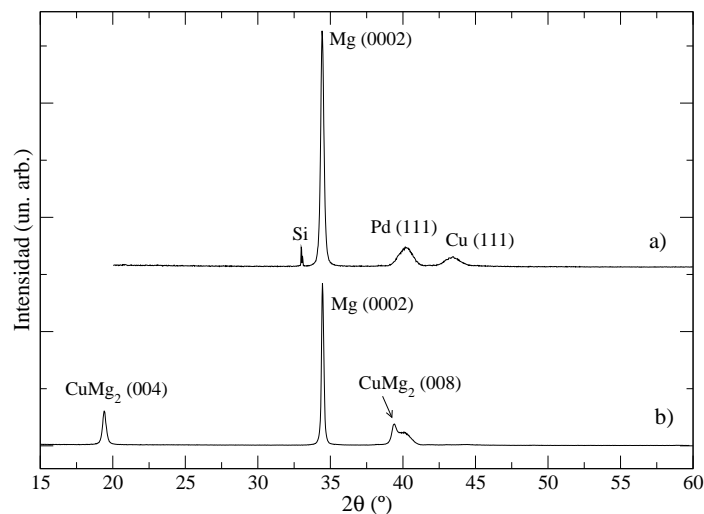


**Figura 6.2:** Curvas de DSC de las multicapas 10/100, 20/90 y 20/80 obtenidas a 10°C/min y normalizadas a la masa total de la muestra.

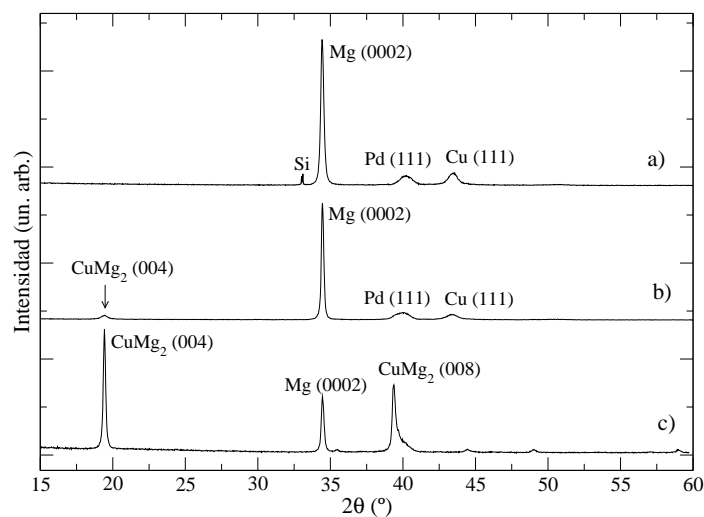
Mg, representa un excedente de 60 nm de Mg por bicapa al finalizar la transformación completa del intermetálico  $\text{CuMg}_2$ .

La figura 6.4 presenta los perfiles de difracción de la multicapa 20/90 sin tratamiento térmico, calentada a 10°C/min hasta 150°C (final de la primera etapa de transformación) y calentada hasta 255°C (final de la transformación del intermetálico  $\text{CuMg}_2$ ). Estos perfiles de difracción son similares a los obtenidos para la muestra 20/80 (ver figura 3.9), excepto en lo que se refiere al área de la reflexión (0002) del Mg, ligeramente superior en este caso, dado que en estas muestras las capas correspondientes a esta fase son 10 nm más gruesas que en la muestra 20/80. Este hecho se hace notar especialmente para la multicapa tratada hasta 225°C, donde la presencia de esta reflexión hace evidente el exceso de Mg de esta multicapa respecto a la estequiometría 1Cu:2Mg. En estas muestras, los grosores escogidos proporcionan un excedente de 10 nm de Mg por cada bicapa.

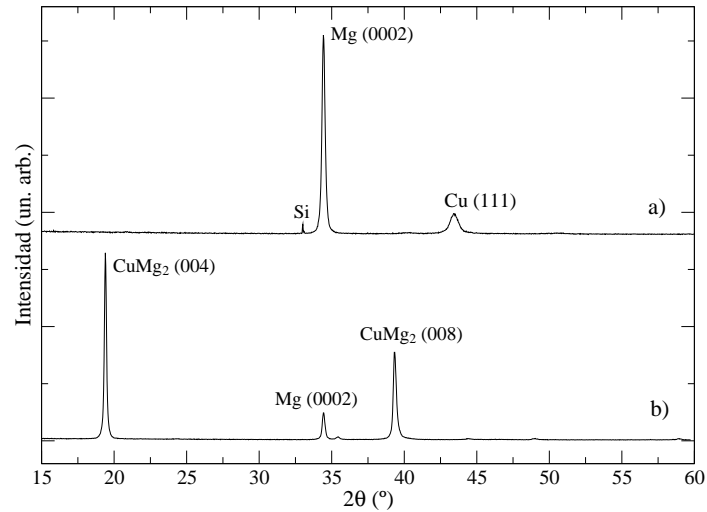
Los perfiles de difracción obtenidos para la multicapa 20/80(2) sin tratamiento térmico previo y tratada hasta finalizar el crecimiento vertical se muestran en la figura 6.5. Si se compara estos perfiles con los equivalentes para la multicapa 20/80 (ver figura 3.9) puede observarse que el resultado final obtenido al completar el tratamiento es ligeramente distinto (difractograma b) de la figura 6.5). En el caso de la multicapa 20/80(2) existe un remanente de Mg sin transformar, constatado a través de la presencia del pico de difracción correspondiente a la reflexión (0002) de esta fase, lo que puede ser debido a diferencias entre el grosor real de las capas y el nominal que habrían derivado en un excedente de Mg. Si se compara las anchuras a media altura de la reflexión (0002) de los dos difractogramas, se obtiene que el tamaño de grano en la dirección perpendicular al plano de las intercaras aumenta en 10 nm. La única forma de explicar este aumento de tamaño



**Figura 6.3:** Perfiles de difracción de rayos X para diferentes estados de transformación de la multicapa 10/100: a) muestra sin tratamiento térmico, b) muestra tratada hasta finalizar la transformación del intermetálico  $\text{CuMg}_2$  ( $T=210^\circ\text{C}$  a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).



**Figura 6.4:** Perfiles de difracción de rayos X para diferentes estados de transformación de la multicapa 20/90: a) muestra sin tratamiento térmico, b) muestra tratada hasta finalizar el crecimiento lateral del intermetálico  $\text{CuMg}_2$  ( $T=150^\circ\text{C}$ ), c) transformación en  $\text{CuMg}_2$  completa ( $T=225^\circ\text{C}$ ).



**Figura 6.5:** Perfiles de difracción de rayos X para diferentes estados de transformación de la multicapa 20/80: a) muestra sin tratamiento térmico, b) transformación en  $\text{CuMg}_2$  completa ( $T=225^\circ\text{C}$ ).

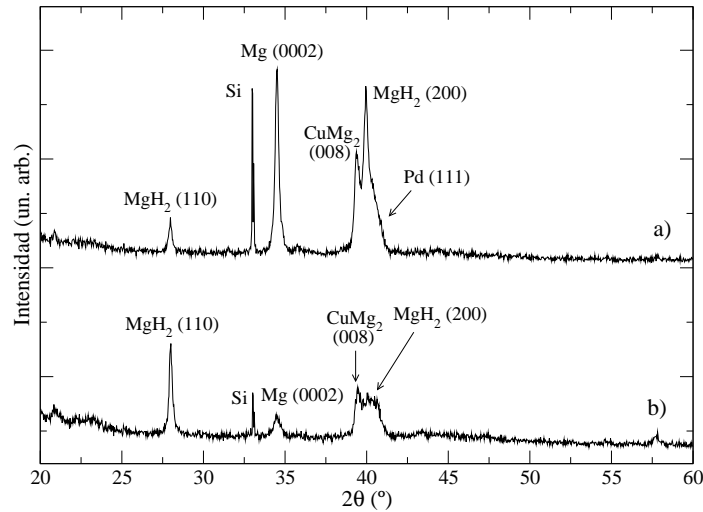
es a partir de la segregación de los átomos de Mg en exceso a través de la capa de intermetálico como ya ha podido ser observado en las fotografías de SEM de la muestra 30/120 (ver sección 3.3.3). Este excedente de Mg permite estudiar la absorción/desabsorción de hidrógeno en estas muestras cuando han sido tratadas hasta finalizar el crecimiento vertical.

## 6.2. RESPUESTA A LOS TRATAMIENTOS DE HIDROGENACIÓN Y DESHIDROGENACIÓN

El tratamiento de hidrogenación realizado a todas las multicapas ha consistido en un calentamiento continuo a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $150^\circ\text{C}$  seguido de una isoterma de 1 hora a esta misma temperatura, siempre bajo una atmósfera de  $\text{H}_2$  de 1 atm en una cámara diseñada especialmente para este tipo de tratamientos.

### 6.2.1. Multicapa 10/100

Para poder estudiar la influencia de la fase  $\text{CuMg}_2$  en los procesos de hidrogenación y deshidrogenación se ha analizado la respuesta al tratamiento de hidrogenación de muestras que presentaban diferentes estados de crecimiento de esta fase. La figura 6.6 muestra los perfiles de difracción de multicapas 10/100 que han sido hidrogenadas sin haber sido sometidas a ningún tratamiento previo y después de ser tratadas hasta la formación completa del intermetálico. En ambos casos

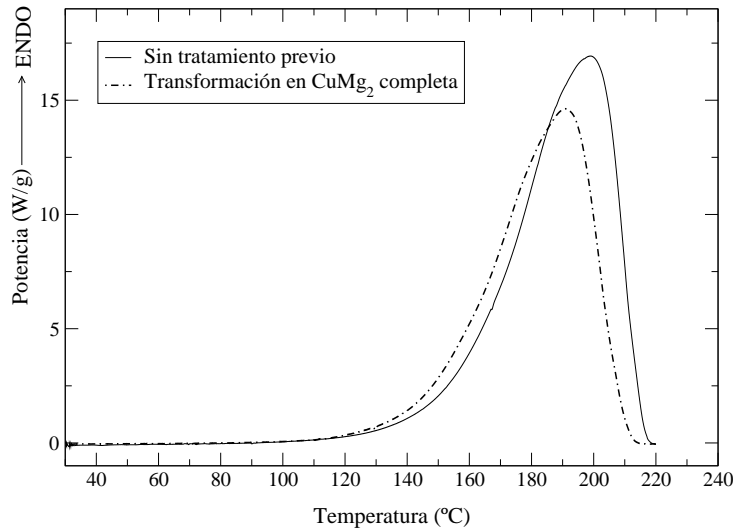


**Figura 6.6:** Perfiles de difracción de rayos X después de hidrogenar la muestra 10/100 a 150°C durante una hora a 1 atm de H<sub>2</sub> (a) sin tratamiento térmico previo, (b) tratada previamente hasta finalizar la transformación del intermetálico CuMg<sub>2</sub> (T= 210°C).

puede apreciarse la presencia de picos de difracción correspondientes a la fase MgH<sub>2</sub> [9], así como de las fases CuMg<sub>2</sub>, Mg y Pd. La relación de áreas entre las reflexiones (110) y (200) de la fase MgH<sub>2</sub> es completamente diferente para los dos perfiles por lo que no es posible determinar bajo qué condiciones la muestra ha absorbido mayor cantidad de hidrógeno únicamente a partir de estos difractogramas. La diferencia que puede observarse en la intensidad de la reflexión (0002) del Mg entre ambos perfiles puede deberse o bien a una menor formación de hidruro en la muestra sin tratamiento térmico previo, o a una menor formación del intermetálico CuMg<sub>2</sub> en la misma muestra [10].

Para poder comprobar qué muestra responde mejor a estos tratamientos es necesario estudiar el proceso de deshidrogenación mediante otra técnica. En este caso, la calorimetría resulta muy adecuada dado que permite obtener información acerca de la cantidad de masa de hidruro de Mg descompuesto durante la deshidrogenación, así como de las temperaturas de reacción. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada en el análisis de este tipo de procesos por multitud de autores [3, 11–13]. El tratamiento escogido para la deshidrogenación ha consistido en todos los casos en un calentamiento continuo a 10°C/min en el DSC en atmósfera de Ar. La temperatura en ningún caso ha superado los 230°C, ya que supondría la reacción del Mg resultante al descomponer el hidruro con el Pd superficial.

La figura 6.7 muestra las curvas obtenidas para la deshidrogenación de la multicapa 10/100 para diferentes tratamientos previos, ya comentados en los perfiles de difracción, normalizadas a la masa total de la muestra. Puede apreciarse que el área de la curva correspondiente a la multicapa sin tratamiento previo es ligeramente superior a la de la muestra tratada hasta 210°C, lo que



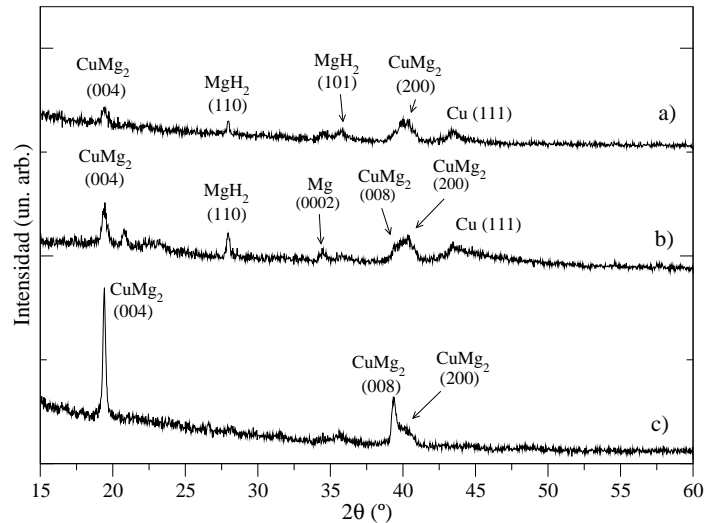
**Figura 6.7:** Curvas de DSC de deshidrogenación en atmósfera de Ar de las multicapas 10/100 obtenidas a 10°C/min para las muestras sin tratamiento térmico previo y tratada hasta completar la formación de  $\text{CuMg}_2$ .

implica que la cantidad de hidrógeno absorbido por esta muestra es algo mayor. Aún así, es importante destacar que la desabsorción de hidrógeno comienza a una temperatura menor para la muestra que ha sido tratada previamente hasta completar la formación de  $\text{CuMg}_2$ , resultado que concuerda con estudios previos que demuestran que esta fase actúa como catalizador tanto para la hidrogenación como para la deshidrogenación del Mg [1, 3, 4].

### 6.2.2. Multicapa 20/90

En el caso de la multicapa 20/90, el tratamiento de hidrogenación se ha realizado sobre multicapas sin tratar, calentadas a 10°C/min hasta 150°C (final del crecimiento lateral) y hasta 225°C (final del crecimiento vertical). La figura 6.8 muestra los perfiles de difracción obtenidos después del tratamiento de hidrogenación de cada una de estas muestras, y en esta ocasión las diferencias entre los perfiles de difracción son considerables. Tanto en la multicapa sin tratamiento previo como en la tratada hasta 150°C se observan picos de difracción correspondientes a las fases  $\text{CuMg}_2$ ,  $\text{MgH}_2$  y pequeños remanentes de Mg y Cu. La presencia de esta última fase se debe a que gran parte del Mg ha reaccionado con el hidrógeno para formar el hidruro, por lo que parte de Cu ha quedado sin transformar. A partir únicamente de ambos perfiles, de nuevo no es posible distinguir con claridad qué muestra ha respondido mejor al tratamiento de hidrogenación. Por otra parte, el perfil de difracción de la multicapa tratada previamente hasta 225°C, a diferencia de las otras dos muestras, no presenta ningún pico de difracción correspondiente al hidruro de Mg. Este hecho no es determinante para afirmar que esta multicapa no ha absorbido hidrógeno, ya que los

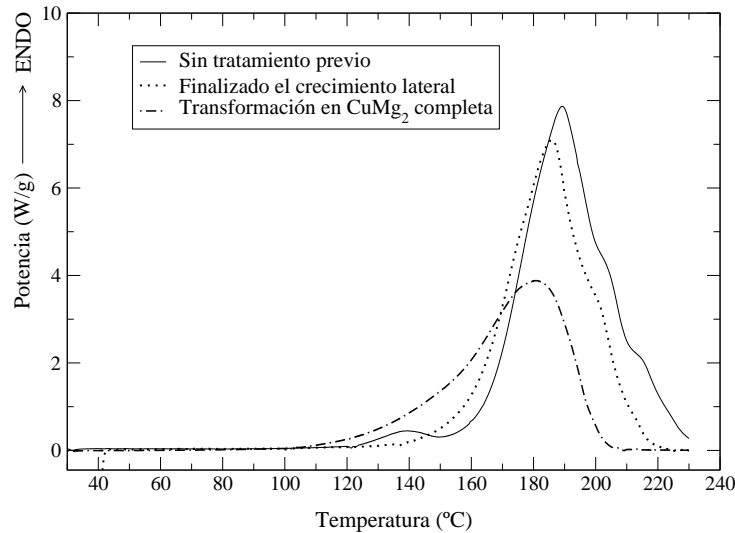




**Figura 6.8:** Perfiles de difracción de rayos X después de hidrogenar la multicapa 20/90 a 150°C durante una hora a 1 atm de H<sub>2</sub> (a) sin tratamiento térmico previo, (b) tratada previamente hasta finalizar el crecimiento lateral del intermetálico CuMg<sub>2</sub> (T= 150°C), (c) tratada previamente hasta completar la formación de CuMg<sub>2</sub> (T= 225°C)

hidruros base-Mg poseen factores de *scattering* muy bajos dando lugar en general a reflexiones poco intensas. De esta forma, si el grano cristalino es muy pequeño y la cantidad de fase presente en la muestra también lo es, puede darse el caso de que no se distinga ningún pico de difracción para esta fase.

Las curvas de deshidrogenación obtenidas para las diferentes muestras analizadas de la multicapa 20/90 están representadas en la figura 6.9. En esta ocasión las diferencias en el área de las curvas son considerables, tal como era de esperar a partir del resultado obtenido mediante difracción de rayos X. La multicapa sin tratamiento térmico previo presenta el área mayor, así como una forma muy irregular desde el inicio de la transformación, que podría corresponder a la superposición de la reacción exotérmica asociada a la formación de CuMg<sub>2</sub> durante la hidrogenación [10]. La forma que presenta el pico calorimétrico de la muestra tratada previamente hasta 150°C es más regular que la anterior aunque su área es ligeramente menor. En este caso, la curva más interesante es la que se obtiene para la muestra tratada hasta 225°C, para la cual la transformación de la fase CuMg<sub>2</sub> ha finalizado antes de iniciar el tratamiento de hidrogenación. Según el perfil de difracción, aparentemente esta muestra no había absorbido hidrógeno durante el tratamiento de hidrogenación, y aún así, tal como puede verse en la curva calorimétrica, el área correspondiente a la reacción de deshidrogenación es prácticamente igual a la mitad de las otras dos curvas. Por otra parte, cabe destacar que de nuevo es la muestra con mayor contenido de CuMg<sub>2</sub> la que comienza a deshidrogenarse a menor temperatura. Este es un resultado importante, ya que uno

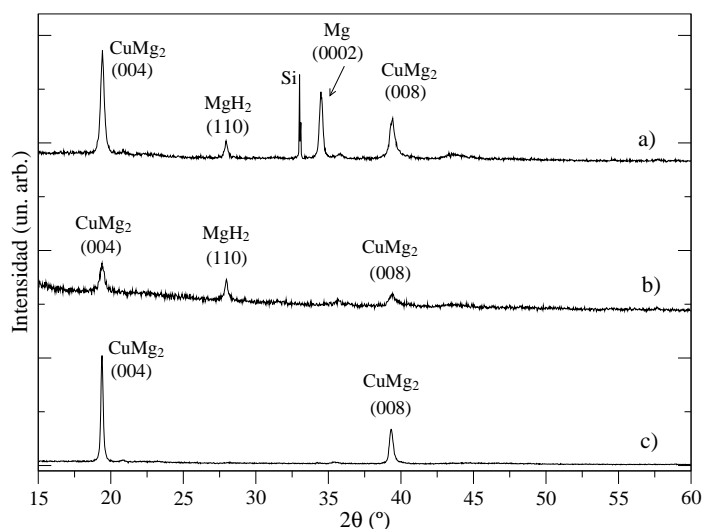


**Figura 6.9:** Curvas de DSC de deshidrogenación en atmósfera de Ar de las multicapas 20/90 obtenidas a 10°C/min para la muestra sin tratamiento térmico previo, tratada hasta completar la etapa de crecimiento lateral y hasta finalizar la transformación del intermetálico CuMg<sub>2</sub>.

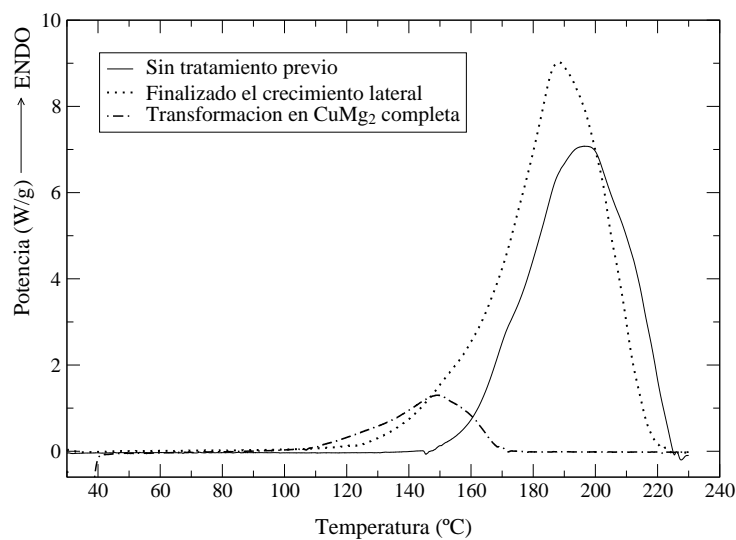
de los impedimentos para el uso de hidruros metálicos en células de combustible es la elevada temperatura de deshidrogenación que presentan estos hidruros.

### 6.2.3. Multicapa 20/80(2)

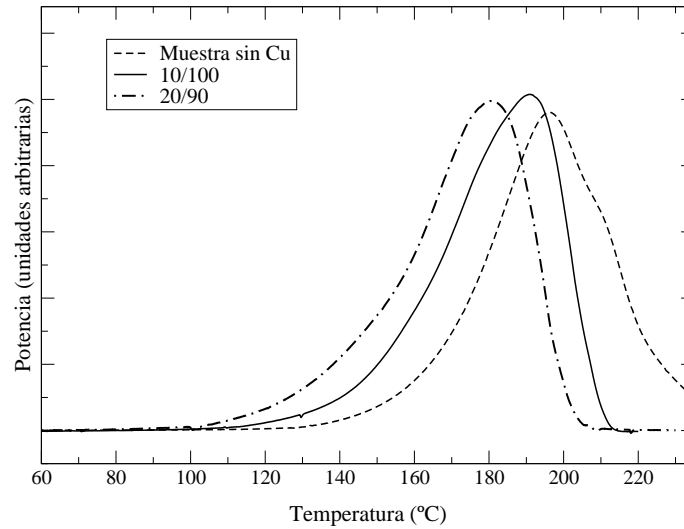
Sobre la multicapa 20/80(2) se han realizado los mismos tratamientos térmicos previos a la hidrogenación que en la multicapa 20/90. Los difractogramas registrados se muestran en la figura 6.10 y, como puede verse, los resultados obtenidos son similares a los de la figura 6.8. De nuevo, la presencia de los picos de difracción correspondientes a la fase intermetálica CuMg<sub>2</sub> muestran que esta fase ha crecido en todas las muestras. Aparentemente, el hidruro MgH<sub>2</sub> no se ha formado en la multicapa tratada previamente hasta completar el crecimiento vertical debido a que no aparecen las reflexiones correspondientes, aunque para confirmar este resultado es necesario realizar medidas calorimétricas igual que ha ocurrido para la muestra 20/90. Las curvas calorimétricas correspondientes al proceso de deshidrogenación de cada una de las muestras estudiadas mediante difracción de rayos X se presentan en la figura 6.11. La señal obtenida al deshidrogenar las muestras sin tratamiento térmico previo y tratada hasta completar el crecimiento lateral es semejante a las muestras equivalentes de la multicapa 20/90. Respecto a la muestra hidrogenada después de completar el crecimiento vertical de la fase CuMg<sub>2</sub>, puede apreciarse de nuevo que el proceso comienza a una temperatura inferior que en las muestras con menor contenido de intermetálico. En esta ocasión, el área del pico es muy pequeña debido al poco remanente de Mg presente en estas multicapas al completar la transformación a CuMg<sub>2</sub>.



**Figura 6.10:** Perfiles de difracción de rayos X después de hidrogenar la multicapa 20/80 a 150°C durante una hora a 1 atm de  $\text{H}_2$  (a) sin tratamiento térmico previo, (b) tratada previamente hasta finalizar el crecimiento lateral del intermetálico  $\text{CuMg}_2$  ( $T=150^\circ\text{C}$ ), (c) tratada previamente hasta completar la formación de  $\text{CuMg}_2$  ( $T=225^\circ\text{C}$ )



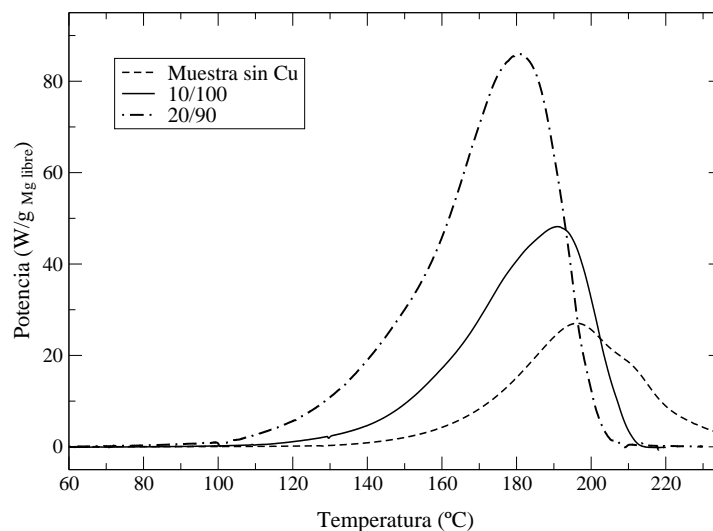
**Figura 6.11:** Curvas de DSC de deshidrogenación en atmósfera de Ar de las multicapas 20/80 obtenidas a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  para la muestra sin tratamiento térmico previo, tratada hasta completar la etapa de crecimiento lateral y hasta finalizar la transformación del intermetálico  $\text{CuMg}_2$ .



**Figura 6.12:** Curvas de DSC de deshidrogenación en atmósfera de Ar de las multicapas 10/100 (línea continua) y 20/90 (línea punteada) obtenidas a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para muestras tratadas térmicamente hasta finalizar el crecimiento de la fase intermetálica  $\text{CuMg}_2$ . La línea discontinua corresponde a la deshidrogenación una monocapa de Mg de 300 nm de grosor. El área ha sido normalizada a uno en todas curvas.

#### 6.2.4. Comparación de resultados

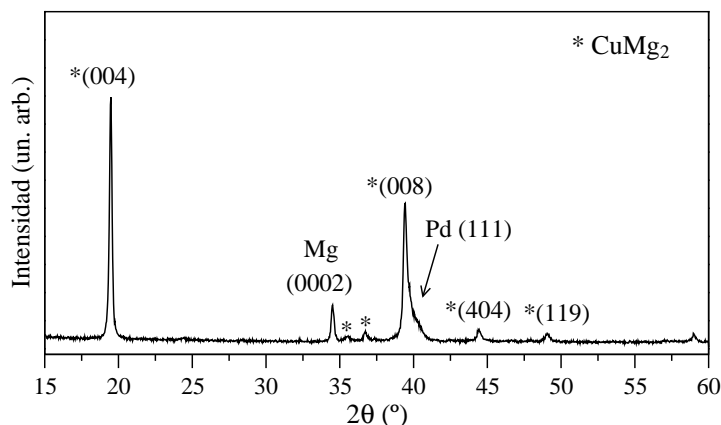
Para poder comparar el resultado obtenido con las multicapas 10/100 y 20/90 se ha representado en las figuras 6.12 y 6.13 las curvas correspondientes a la deshidrogenación de las muestras tratadas previamente hasta finalizar la transformación de la fase  $\text{CuMg}_2$ . En ambos casos se ha añadido a modo de comparación la curva de deshidrogenación de una muestra formada por una capa de Mg de 300 nm de grosor cubierta a ambos lados por una capa de 10 nm de Fe y una capa de 10 nm de Pd para catalizar el proceso de absorción y desabsorción de hidrógeno, igual que en las multicapas 10/100 y 20/90. En la figura 6.12 las áreas de todas las curvas han sido normalizadas a uno para poder comparar con mayor claridad la temperatura de inicio de la reacción. La forma irregular que presenta el final del pico calorimétrico correspondiente a la muestra formada por 300 nm de Mg podría deberse a la contracción en volumen que acompaña a la formación de los granos de Mg durante la deshidrogenación [13]. Respecto a las temperaturas de inicio de la transformación, en el gráfico puede apreciarse que cuanto mayor es el contenido de  $\text{CuMg}_2$  en la muestra menor es la temperatura a la que comienza el proceso de deshidrogenación, por ejemplo, en la multicapa 20/90 el inicio de la reacción se produce  $20^{\circ}\text{C}$  antes que en la muestra de 300 nm de Mg. Aunque no se ha realizado un estudio cinético exhaustivo de este tipo de muestras, la disminución de la temperatura de deshidrogenación puede relacionarse con una mayor difusividad del hidrógeno a través del  $\text{CuMg}_2$  [1].



**Figura 6.13:** Curvas de DSC de deshidrogenación en atmósfera de Ar de las multicapas 10/100 (línea continua) y 20/90 (línea punteada) obtenidas a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para muestras tratadas térmicamente hasta finalizar el crecimiento de la fase intermetálica  $\text{CuMg}_2$ . La línea discontinua corresponde a la deshidrogenación una monocapa de Mg de 300 nm de grosor. Las tres curvas han sido normalizadas por la masa de Mg libre en cada muestra antes de iniciar el tratamiento de hidrogenación.

En la figura 6.13 se muestran las mismas curvas que en la figura 6.12 esta vez normalizadas a la masa de Mg disponible para la hidrogenación después de la transformación completa a  $\text{CuMg}_2$ . De esta forma puede compararse directamente la proporción de Mg que se ha hidrogenado en las diferentes muestras. En el gráfico puede observarse claramente que el área de las curvas aumenta con el contenido de  $\text{CuMg}_2$  en la muestra, lo que indicaría que esta fase no sólo afecta a la temperatura de reacción sino que además mejora sustancialmente el proceso de absorción logrando hidrogenar una cantidad de hidrógeno mayor.

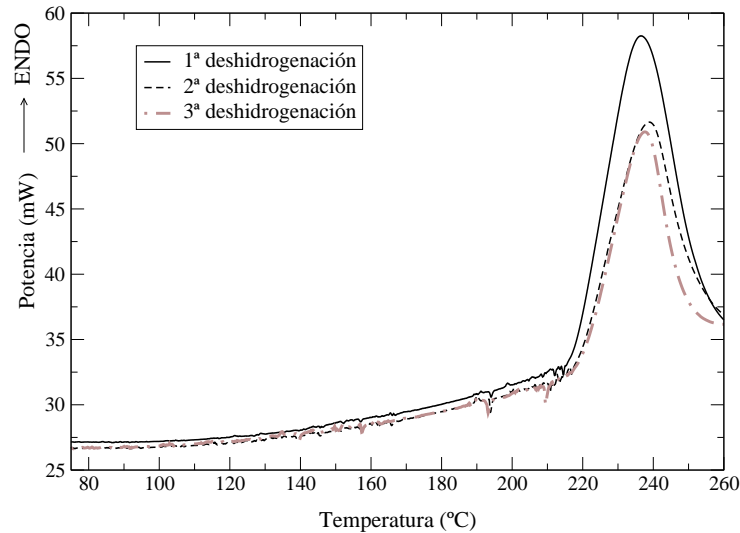
El cálculo de la cantidad de masa de Mg hidrogenado en cada caso debería calcularse a partir de la entalpía de deshidrogenación ( $78.2 \text{ kJ/mol}$  de  $\text{H}_2$  desabsorbido), aunque, a efectos prácticos, este cálculo se complica sobremanera, debido a que la entalpía calculada a partir de la curva calorimétrica depende en gran medida del flujo de Ar utilizado [8], cuanto menor es este flujo, mayor es la entalpía medida. Este fenómeno se debe a la elevada conductividad térmica del hidrógeno, lo que provoca que las condiciones de control de temperatura y potencia durante la deshidrogenación no sean iguales en las cazoletas de medida y de referencia del calorímetro. Para poder llegar a realizar el cálculo de la masa de Mg transformado es necesario calibrar la entalpía de deshidrogenación para diferentes flujos de Ar, para conocer así la energía real absorbida durante este proceso.



**Figura 6.14:** Perfil de difracción de rayos X después de deshidrogenar la multicapa 20/90 (previamente se había completado la formación de  $\text{CuMg}_2$  e hidrogenado durante una isoterma a  $150^\circ\text{C}$  en atmósfera de  $\text{H}_2$ ).

Para estudiar el estado cristalino de las muestras después de haber sido deshidrogenadas se ha realizado difracción de rayos X sobre una multicapa 20/90 que había sido tratada previamente en Ar hasta completar la formación de  $\text{CuMg}_2$  para después ser hidrogenada y deshidrogenada. El perfil resultante se muestra en la figura 6.14, y en él puede verse que las únicas fase presentes son  $\text{CuMg}_2$  y el Mg producto de la deshidrogenación. Tal como puede apreciarse no hay restos de  $\text{MgH}_2$  ni parece haberse formado ninguna clase de óxido.

Uno de los requisitos que tiene que cumplir el material destinado al almacenaje de hidrógeno es la posibilidad de ser reutilizado. Para estudiar la capacidad de reutilizar las multicapas después de la desabsorción de hidrógeno se ha sometido la misma muestra a sucesivos tratamientos de hidrogenación y deshidrogenación. En este caso la deshidrogenación se ha realizado en atmósfera de Ar con un 5 % de  $\text{H}_2$ . Las curvas calorimétricas correspondientes a los tratamientos de deshidrogenación consecutivos se muestran en la figura 6.15. Tal como puede verse, las curvas obtenidas son considerablemente distintas a las que se han medido en atmósfera de Ar puro. Principalmente pueden observarse diferencias tanto en la forma del pico, mucho más simétrico en este caso, como en la temperatura de inicio del proceso de desabsorción,  $100^\circ\text{C}$  superior si el proceso de produce en presencia de hidrógeno. Esta última diferencia se debe a que la desabsorción de hidrógeno está fuertemente influida por la presión parcial de hidrógeno a la que se encuentra la muestra, de forma que cuanto más alta sea la presión parcial de hidrógeno menor será la fuerza conductora del proceso de deshidrogenación (ver figura 6.1). Al comparar las diferentes curvas obtenidas en estas condiciones, puede verse como la temperatura de inicio del proceso de desabsorción es en todos los casos la misma, aunque en el área sea ligeramente menor después de la primera deshidrogenación. Si se considera que la segunda y tercera hidrogenación se han producido durante el enfriamiento de la muestra mientras que la primera corresponde a una isoterma de 1 hora a  $150^\circ\text{C}$ , esta diferencia en las áreas puede deberse a que en estos dos casos no se haya llegado a



**Figura 6.15:** Curvas de DSC de deshidrogenación en atmósfera de Ar+H<sub>2</sub>(5 %) para una multicapa 20/90 a 10°C/min. La muestra ha sido tratada previamente hasta finalizar el crecimiento de la fase intermetálica CuMg<sub>2</sub> y ha sido sometida a tres hidrogenaciones y tres deshidrogenaciones consecutivas.

completar el proceso de absorción de hidrógeno. La semejanza entre las curvas correspondientes a la segunda y tercera deshidrogenación indican que el proceso es reversible y que permite la reutilización del sistema.

Los resultados obtenidos indican que el sistema de multicapas presenta un elevado número de ventajas de cara a su utilización para el almacenaje de hidrógeno respecto al Mg puro, como son el rendimiento o las temperaturas de hidrogenación/deshidrogenación. Aún así, hay inconvenientes que deben superarse como es la reducida cantidad de magnesio disponible para el almacenamiento cuanto mayor es la cantidad de CuMg<sub>2</sub> presente en la muestra.

## Bibliografía

- [1] A.Karty, J.Grunzweig, P.S.Rudman, Hydriding and dehydriding kinetics of Mg in a Mg/Mg<sub>2</sub>Cu eutectic alloy: Pressure sweep method, *J. Appl. Phys.* 50 (11) (1979) 7200.
- [2] L.Schlapbach, A.Züttel, Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature* 414 (2001) 353.
- [3] H.Shao, Y.Wang, H.Xu, X.Li, Preparation and hydrogen storage properties of nanostructured Mg<sub>2</sub>Cu alloy, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 2211.
- [4] S.Orimo, H.Fujii, S.Horie, Investigations of interfacial materials design - the effect of interface microstructures in ZrCr<sub>1.8</sub>Cu<sub>0.3</sub>/Mg on MgH<sub>2</sub> formation as a result of hydrogen interdiffusion, *J. Alloys Comp.* 231 (1995) 766.
- [5] L.Li, I.Saita, K.Saito, T.Akiyama, Hydriding combustion synthesis of hydrogen storage alloys of Mg-Ni-Cu system, *Intermetallics* 10 (2002) 927.
- [6] A.Krozer, B.Kasemo, Unusual kinetics due to interface hydride formation in the hydriding of Pd/Mg sandwich layers, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (4) (1987) 1003.
- [7] A.Krozer, B.Kasemo, Equilibrium hydrogen uptake and associated kinetics for the Mg-H<sub>2</sub> system at low pressures, *J. Phys.: Condens. Matter* 1 (1989) 1533.
- [8] R.Domenech, Comunicacion interna (2004-2005).
- [9] Powder diffraction files, International Centre for Diffraction Data (1995).
- [10] K.Tanaka, H.Tanaka, H.Kawaguchi, Effects of hydrogenation on interlayer reactions in metallic multilayers, *J. Alloys Compd.* 330-332 (2002) 256.
- [11] Z.Xiong, H.Hu, G.Wu, P.Chen, W.Luo, K.Gross, J.Wang, Thermodynamic and kinetic investigations of the hydrogen storage in the Li-Mg-N-H system, *J. Alloys Comp.* 398 (2005) 235.
- [12] J.F.Fernandez, F.Cuevas, C.Sanchez, Simultaneous differential scanning calorimetry and thermal desorption spectroscopy measurements for the study of decomposition of thermal hydrides, *J. Alloys Compd.* 298 (1999) 244.
- [13] K.Bohmhammel, B.Christ, G.Wolf, Kinetic investigations on the basis of isothermal DSC measurements of hydrogenation and dehydrogenation of magnesium hydride, *Thermochim. Acta* 310 (1998) 167.



## Capítulo 7

# CONCLUSIONES

Se han crecido multicapas de Cu-Mg mediante EBD con diferentes estequiometrías para estudiar la nucleación y el crecimiento de la fase  $\text{CuMg}_2$  bajo distintos tratamientos térmicos. De este estudio se extraen las siguientes conclusiones:

- Las capas de magnesio son policristalinas con estructura marcadamente columnar fuertemente orientada en la dirección [0001], mientras que las capas de cobre son policristalinas sin orientación preferencial destacable y están parcialmente tensionadas. Esta caracterización se ha realizado mediante difracción de rayos X y XTEM. Los ajustes de los perfiles de reflectividad de rayos X han permitido comprobar que las intercaras no están bien definidas, la rugosidad/interdifusión abarca varios nanómetros. También se ha observado cierta asimetría entre los dos tipos de intercara: las del tipo Mg sobre Cu (Mg/Cu) presentan un grado de rugosidad/interdifusión menor a las del tipo Cu sobre Mg (Cu/Mg). A partir de las medidas realizadas con XPS y AES se ha confirmado esta asimetría.
- Se ha desarrollado un modelo que simula el proceso de interdifusión y que indica que la difusión en volumen en cada una de las capas es prácticamente nula, lo que implica que el proceso de interdifusión necesario para disminuir el gradiente de concentración e iniciar la nucleación se produce por junta de grano.
- Se ha planteado un modelo termodinámico para las reacciones que se producen en el sistema. A partir de considerar el sistema de multicapas Cu-Mg como una mezcla mecánica de estos dos elementos que se transforma totalmente en  $\text{CuMg}_2$  se obtiene una entalpía de transformación muy semejante a la obtenida a partir de la señal calorimétrica para la transformación completa. Esto indicaría que esta transformación es el único proceso que se produce en la muestra cuando la estequiometría corresponde a la de la fase  $\text{CuMg}_2$ . Este resultado ha sido confirmado mediante difracción de rayos X.
- El proceso de transformación de las capas en el compuesto intermetálico  $\text{CuMg}_2$ , primera fase en formarse independientemente de la estequiometría de las capas, se realiza en dos

etapas bien diferenciadas: en primer lugar la nucleación y el crecimiento lateral a lo largo de la intercaras y en segundo lugar el crecimiento vertical de esta capa hasta agotar una de las dos especies, Cu o Mg. La observación de este fenómeno ha supuesto la confirmación de resultados anteriores, y ha sido posible gracias a las medidas realizadas en calorimetría, XRD y XRR con tratamiento térmico in-situ, RBS y TEM.

- En muestras en las que las capas de Mg superan cierto espesor, la primera etapa de transformación en  $\text{CuMg}_2$  no se produce de forma simultánea en los dos tipos de intercara: Cu/Mg (Cu sobre Mg) y Mg/Cu (Mg sobre Cu). Concretamente, la reacción se produce en primer lugar en las intercaras de tipo Mg/Cu. Este resultado se ha obtenido mediante XRR con tratamiento térmico in-situ y calorimetría de capas depositadas con capa tampón de Fe. La formación de óxido en las intercaras, especialmente en la superficie de las capas de Mg, no parece ser la causa de esta desincronización. A medida que disminuye el espesor de las capas de Mg, la transformación en las intercaras de tipo Cu/Mg se asemeja cada vez más a la que se produce en las de tipo Mg/Cu. Por debajo de cierto espesor (experimentalmente se ha obtenido para valores inferiores a 30 nm), las dos intercaras de comportan de forma similar.
- Las medidas de XTEM, RBS y XRR con tratamiento térmico in-situ muestran además que las capas de  $\text{CuMg}_2$  resultantes después de la etapa de crecimiento lateral también son diferentes según el tipo de intercara. En el caso de la intercara Mg/Cu el grosor es considerablemente uniforme mientras que en la intercara Cu/Mg, la capa resultante es más gruesa y presenta, además, protuberancias que se introducen en las capas de Mg a través de las juntas de grano. El crecimiento lateral de los núcleos es posible gracias a las nuevas vías de difusión que aparecen alrededor de los núcleos.
- Estas asimetrías pueden tener su origen en la microestructura de las capas. La estructura columnar que presentan las capas de Mg está más definida cuanto más gruesas sean estas capas. Este tipo de estructura promueve diferencias entre la base y la superficie de las capas que se traducen en una densidad muy reducida de juntas de grano perpendiculares en la superficie de las capas de Mg y una densidad mayor de juntas de grano de direcciones menos definidas en la base de las capas. Estas diferencias conllevan que la difusión de átomos de Cu al interior de las juntas de grano de Mg no se produzca de la misma forma en los dos tipos de intercara: los átomos tienen más vías de entrada en la intercara Mg/Cu (base de las capas de Mg), lo que facilita la disminución del gradiente de concentración y proporciona además más centros de nucleación. Esto permite que la nucleación pueda producirse en primer lugar en estas intercaras. A medida que el espesor de las capas de Mg disminuye, las diferencias entre la base y la superficie de estas capas se reducen, por lo que las dos intercaras se asemejan más y su comportamiento durante el proceso de nucleación y crecimiento lateral puede ser más similar.
- Se ha desarrollado un modelo cinético que tiene en cuenta la nucleación diferenciada en cada uno de los tipos de intercara y la separación del crecimiento de la fase  $\text{CuMg}_2$  en

dos etapas, crecimiento lateral y crecimiento vertical. Las curvas calorimétricas simuladas ajustan perfectamente las curvas experimentales.

- El crecimiento vertical de la fase intermetálica  $\text{CuMg}_2$  está limitado por la difusión de átomos a través de la capa continua de la nueva fase y se produce de forma preferencial a lo largo de las juntas de grano tal como ha podido observarse mediante XTEM y SEM. A medida que este crecimiento avanza, el gradiente de concentración entre las capas disminuye, lo que provoca que la última fase de crecimiento se ralentice. Este fenómeno ha sido tenido en cuenta en el ajuste de las curvas calorimétricas a partir del modelo cinético desarrollado. Por otra parte, la etapa de crecimiento vertical muestra cierta dependencia con el espesor de las capas de Cu de manera que éste se avanza en temperatura cuanto menor es el grosor de estas capas. Esta dependencia podría estar relacionada con la diferencia en las velocidades de difusión que presentan ambas especies a través de la capa de intermetálico, considerablemente superior para los átomos de Cu .
- Un excedente de Mg en las multicapas respecto a la estequiometría 1Cu:2Mg induce a la segregación de átomos de esta especie a través de la muestra provocando la formación de granos cristalinos de gran tamaño y altamente orientados de esta fase. Un excedente de Cu respecto a la misma estequiometría se traduce en la formación de la fase  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  al finalizar la transformación en  $\text{CuMg}_2$ .
- Se han realizado tratamientos de hidrogenación sobre multicapas de Cu/Mg. Las muestras han respondido a los tratamientos formándose  $\text{MgH}_2$  a partir del Mg presente en la multicapa. Los tratamientos de deshidrogenación en DSC han permitido comprobar como la presencia de  $\text{CuMg}_2$  cataliza la desabsorción de hidrógeno. También ha podido observarse que el tamaño reducido de grano cristalino del Mg favorece el proceso de absorción de hidrógeno y de formación del hidruro  $\text{MgH}_2$ .