

# RESUMEN

Los sistemas de multicapas están compuestos por capas alternativas de diferentes materiales, generalmente de dos tipos, de espesores individuales que pueden abarcar desde unos pocos átomos a varios miles.

Estos sistemas tienen un gran potencial para la mejora y el desarrollo de un elevado número de productos, mejorando sus propiedades mecánicas, ópticas o magnéticas entre otras. Actualmente, los sistemas de multicapas se utilizan en aplicaciones optoelectrónicas, células solares, dispositivos electrónicos, medios de almacenamiento, recubrimientos protectores, sensores químicos, etc.

Estos sistemas poseen también un elevado interés científico: la elevada reactividad en estado sólido que suelen tener estos sistemas está motivada fundamentalmente por las pequeñas distancias de difusión involucradas, y posibilita el análisis de diferentes fenómenos a temperaturas mucho más bajas que en sistemas masivos, así como el estudio de fenómenos desconocidos en estos últimos, como el crecimiento secuencial de fases o la ausencia de fases estables.

En este trabajo se han crecido multicapas de Cu-Mg mediante EBD con diferentes estequiometrías con el objetivo de estudiar la nucleación y el crecimiento de la fase  $\text{CuMg}_2$  bajo distintos tratamientos térmicos. Para ello se han utilizado técnicas como difracción de rayos X (XRD), calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía de barrido (SEM) y transmisión (TEM), reflectividad de rayos X (XRR) y espectroscopía de electrones Auger (AES) entre otras.

Durante los calentamientos continuos, 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 produce 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. Ha podido observarse también que 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 intercaras: 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. 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 las dos intercaras se comportan de forma similar. Esta asimetría puede tener su origen en

la microestructura de las capas, especialmente en las capas de Mg, ya que la estructura columnar que presentan está más definida cuanto más gruesas son estas capas. Este tipo de estructura promueve diferencias entre la base y la superficie de las capas que se traducen en diferencias en la densidad y microestructura de las juntas de grano en cada una de las intercaras, lo que afecta al proceso de interdifusión y por tanto a la nucleación de la nueva fase. Respecto al crecimiento vertical de la fase intermetálica  $\text{CuMg}_2$ , éste 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.

Finalmente, se han realizado tratamientos de hidrogenación sobre las 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 han permitido comprobar como la presencia de  $\text{CuMg}_2$  cataliza la desabsorción de hidrógeno.

# SUMMARY

Multilayer systems are composed by different material alternative layers, generally of two different types, with thicknesses in a range that can go from several atoms to thousands.

These systems are of high interest for the improvement and development of a high number of different products. They allow the improvement of mechanical, optical and magnetic properties among others. Nowadays, multilayer systems are used in optoelectronic applications, electronic devices, storage media, resistive coatings, chemical sensors, etc.

These systems have also scientific interest: their high solid state reactivity is mainly due to the limited diffusion distances, what allows the analysis of different phenomena at lower temperatures than in bulk systems.

For this study, we have grown Cu-Mg multilayers with different concentration atomic ratios with the aim of characterizing  $\text{CuMg}_2$  phase nucleation and growth. Experimental techniques such as X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), X-ray reflectivity (XRR) and Auger electron spectroscopy (AES) have been used.

We have obtained that during heat treatments, intermetallic  $\text{CuMg}_2$  transformation takes place in two different stages: first, intermetallic nucleation and lateral growth along the interfaces, and, when increasing the temperature, intermetallic vertical growth until consuming one of the two species, Cu or Mg. It has been also observed that first transformation stage behaviour depends on Mg layer thickness. When Mg layers are thicker than a certain value, intermetallic nucleation and lateral growth takes place non-simultaneously at both interfaces: Cu/Mg (Cu over Mg) and Mg/Cu (Mg over Cu). Specifically, reaction takes place first at Mg/Cu interfaces. When decreasing Mg layer thickness, the transformation at Cu/Mg interfaces is more similar to the Mg/Cu one and the reaction takes place at the same time. This asymmetry for thicker films can be related with Mg layers microstructure. These layers present a well defined columnar structure. The thicker the films, the more defined this structure is. This kind of structure promotes microstructural differences between layer top and bottom, and therefore the density and morphology of grain boundaries at both kind of interfaces is different too. This affects to the interdiffusion process at the interfaces and thus, to intermetallic nucleation. On the other hand, intermetallic vertical growth is diffusion limited and new phase grows faster along grain boundaries.

Finally, hydrogenation treatments have been performed on Cu/Mg multilayer system. The result has been the formation of  $\text{MgH}_2$ .  $\text{CuMg}_2$  intermetallic phase catalyzer effect in hydrogen desorption has been demonstrated.