



Universitat Autònoma de Barcelona  
Departament de Física  
Grup de Física dels Materials I

Caracterización térmica y estructural  
de multicapas de Cu/Mg crecidas  
mediante EBD

MARTA GONZÁLEZ SILVEIRA

Programa de Doctorado:

“Ciencia de Materiales”

Memoria presentada por Marta González Silveira

para optar al título de doctora en Ciencias Físicas

Director:

Javier Rodríguez Viejo

Bellaterra, Diciembre de 2005



*A mis padres y mi hermana*

*A David*



## ***Agradecimientos***

*Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que de forma directa o indirecta han contribuido al desarrollo de este trabajo.*

*Quiero mostrar mi agradecimiento de forma especial al Dr. Javier Rodríguez y a la Dra. M<sup>a</sup> Teresa Mora por acogerme en su grupo y por darme todo el apoyo que necesitaba para aprender a realizar las labores de investigación con motivación y entusiasmo. Quiero agradecer también al Dr. Javier Rodríguez la dedicación que ha mostrado al desarrollo y dirección de este trabajo, pues sin su consejo y empeño no me hubiera sido posible llevarlo a cabo.*

*A mis compañeros del Grupo de Física de Materiales I de la UAB, los de ahora, los de antes y los de siempre, a quienes debo el poder trabajar en un ambiente inmejorable. Quisiera dedicar este agradecimiento especialmente a los que han estado a mi lado durante los últimos meses, Jordi, Edgar y Roger, que me han estado animando hasta el final.*

*Al Dr. Ángel Álvarez del Servicio de Difracción de Rayos X de la UAB, por su apoyo y por enseñarme a ser una usuaria prácticamente autosuficiente del servicio.*

*A Pep Bassas del Servicio de Difracción de Rayos X de los Serveis Científico-Tècnics de la Universidad de Barcelona por su ayuda en la interpretación de resultados y su dedicación en las medidas de difracción de rayos X con tratamiento térmico in-situ así como de reflectometría de rayos X y tensiones residuales.*

*Al Dr. Francesc Pi del Grupo de Óptica de la UAB por la deposición de las diferentes muestras de multicapas estudiadas en este trabajo, que le han supuesto un número innumerable de horas de trabajo.*

*Al Dr. Thierry Bigault de la línea B5 del ESRF de Grenoble por acoger con entusiasmo nuestro proyecto por segunda vez y dedicar tantas horas a conseguir que la medición de perfiles de reflectometría con tratamiento térmico in-situ fuera una realidad.*

*Al Dr. János Lábár por la preparación y caracterización de las multicapas por XTEM, medidas que han resultado imprescindibles para la comprensión del comportamiento de las muestras durante los tratamientos térmicos.*

*Al Dr. Francisco J. Ager del departamento de Física Aplicada I de la Universidad de Sevilla por las mediciones de RBS de varias muestras de multicapas así como por los ajustes de las curvas obtenidas.*

*A la Dra. Elena Martínez de la Plataforma de Nanotecnología del Parc Científic de Barcelona por la preparación de las muestras con el FIB para su posterior observación con SEM.*

*A la Dra. Gemma García por su ayuda y orientación en la última etapa de desarrollo de este trabajo.*

*A Edgar León del Grupo de Física de Materiales I por las medidas de elipsometría de capas de Cu y por la interpretación de los resultados obtenidos.*

*A Roger Domenech del Grupo de Física de Materiales I por los tratamientos de hidrogenación realizados en Sala Blanca así como por la aportación que ha supuesto para mi trabajo sus estudios en la materia.*

*Quería agradecer especialmente a mis padres su constante dedicación y esfuerzo por conseguir que pudiera alcanzar todas las metas que me propusiera, esta es una de ellas. Quiero agradecer también el apoyo de toda mi familia: mis padres, mi hermana, David, Gabi, Irene, y Judith, que me han estado animando hasta el final.*

*Por último y no menos importante, quería agradecer a David todo lo que ha hecho por mí en estos últimos años, por estar ahí siempre que lo he necesitado, diciendo lo que necesitaba escuchar y escuchando todo lo que yo necesitaba decir. Sin su apoyo y aliento no hubiera podido finalizar este trabajo de investigación.*

## PRÓLOGO

Este estudio se centra en el análisis de los fenómenos que tienen lugar en un sistema de capas nanométricas cuando son sometidas a determinados tratamientos térmicos. Con este estudio se pretende profundizar en el extenso campo de los sistemas nanométricos, tan lejanos a veces del comportamiento de sistemas macroscópicos análogos. A esto hay que sumar la intención de que este trabajo pueda contribuir al desarrollo científico y tecnológico en el campo de la Ciencia de Materiales.

Para responder a estas motivaciones nos planteamos el objetivo de estudiar la obtención de multicapas nanométricas de Cu/Mg mediante técnicas de deposición física, así como la caracterización de las transformaciones que puedan tener lugar en las muestras durante tratamientos térmicos. El sistema de multicapas elegido responde tanto al posible uso en aplicaciones tecnológicas como a la sencillez del sistema, lo que permitiría sentar base para estudios de sistemas más complejos.

La tesis está estructurada en seis capítulos. En el primer capítulo se realiza una presentación del sistema de multicapas Cu/Mg, además de situar este trabajo en el contexto de otras investigaciones en este campo, sobre este mismo sistema o sobre sistemas similares.

En el segundo capítulo se describen las técnicas experimentales utilizadas, tanto desde un punto de vista teórico como práctico, incluyendo los parámetros de medición utilizados en cada una de ellas.

El capítulo tres corresponde a la presentación de los resultados experimentales obtenidos mediante las diferentes técnicas utilizadas en este trabajo. Estos resultados se exponen de forma progresiva para ir despejando los entresijos del comportamiento de este sistema de multicapas.

El cuarto capítulo describe tres modelos teóricos desarrollados para ayudar a la interpretación de los resultados experimentales. Mediante estos modelos se realiza un estudio termodinámico y cinético del sistema a partir de los datos experimentales obtenidos.

El quinto capítulo corresponde a la discusión de los resultados obtenidos tanto experimentalmente como a través de los modelos desarrollados en el cuarto capítulo. En base a estos resultados se plantea una posible interpretación para los fenómenos que tienen lugar durante la transformación de las multicapas, así como la influencia de diversos parámetros en este comportamiento.

El sexto capítulo presenta el estudio que se ha realizado en relación a la hidrogenación del sistema de multicapas Cu/Mg. Más concretamente, este capítulo se ha centrado en la influencia del intermetálico  $\text{CuMg}_2$ , producto de los tratamientos térmicos a los que es sometido el sistema bajo estudio, en el proceso de absorción y desabsorción de hidrógeno.

Finalmente se extraen algunas conclusiones del trabajo realizado.



# Índice general

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1. EL SISTEMA Cu-Mg . . . . .	3
1.1.1. Aplicaciones . . . . .	6
Bibliografía . . . . .	8
<b>2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b>	<b>13</b>
2.1. DEPOSICIÓN CON HAZ DE ELECTRONES (EBD) . . . . .	13
2.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) . . . . .	14
2.2.1. Cálculo de la energía de activación: . . . . .	16
2.3. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES PRODUCIDOS CON RAYOS X (XPS) . . . . .	18
2.4. ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER (AES) . . . . .	19
2.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) . . . . .	20
2.5.1. Barridos $\theta - 2\theta$ convencionales . . . . .	21
2.5.2. Barridos $\theta - 2\theta$ con tratamiento térmico <i>in-situ</i> . . . . .	21
2.5.3. Figuras de polos y curvas Rocking . . . . .	22
2.6. TENSIONES RESIDUALES . . . . .	23
2.7. REFLECTIVIDAD DE RAYOS X (XRR) . . . . .	26
2.7.1. Montaje experimental de XRR en temperatura . . . . .	29
2.8. MICROSCOPIA . . . . .	32
2.8.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) . . . . .	33
2.8.2. Microscopía electrónica de barrido y haz de iones focalizado (SEM&FIB) . . . . .	34
2.8.3. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM) . . . . .	35

2.9. ESPECTROMETRÍA DE RETRODISPERSIÓN DE RUTHERFORD (RBS) . . .	36
2.10. ELIPSOMETRÍA . . . . .	37
Bibliografía . . . . .	38
<b>3. CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA DE MULTICAPAS Cu/Mg</b>	<b>41</b>
3.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS CAPAS DEPOSITADAS . . . .	43
3.2. COMPORTAMIENTO BAJO TRATAMIENTO TÉRMICO DEL SISTEMA DE MULTICAPAS Cu/Mg . . . . .	48
3.3. ESTUDIO ESPECÍFICO DEL SISTEMA Cu/Mg CON COMPOSICIÓN ESTE- QUIOMÉTRICA 1Cu:2Mg . . . . .	60
3.3.1. Caracterización de las multicapas mediante XPS y AES . . . . .	60
3.3.2. Difracción de rayos X con tratamiento térmico <i>in-situ</i> . . . . .	63
3.3.3. Microscopía electrónica de barrido . . . . .	69
3.3.4. Estudio de las capas mediante RBS . . . . .	75
3.3.5. Estudio calorimétrico del sistema 20/80 con capa tampón de Fe . . . . .	80
3.3.6. Medidas de reflectividad con tratamiento térmico <i>in-situ</i> . . . . .	85
3.3.7. Medida de la rugosidad superficial . . . . .	91
3.3.8. Microscopía electrónica de transmisión . . . . .	93
Bibliografía . . . . .	101
<b>4. MODELIZACIONES</b>	<b>105</b>
4.1. MODELO TERMODINÁMICO . . . . .	105
4.1.1. Componentes puros y compuestos intermetálicos . . . . .	105
4.1.2. Curvas de energía . . . . .	108
4.1.3. Resultados . . . . .	109
4.2. MODELO CINÉTICO: NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO . . . . .	110
4.2.1. Nucleación y crecimiento lateral . . . . .	111
4.2.2. Crecimiento perpendicular . . . . .	113
4.2.3. Modificación de la frecuencia de nucleación . . . . .	115
4.2.4. Resultados . . . . .	118
4.3. MODELO PARA LA INTERDIFUSIÓN . . . . .	131
4.3.1. Descripción del modelo . . . . .	131

---

4.3.2. Parámetros de la simulación . . . . .	136
4.3.3. Resultados . . . . .	137
Bibliografía . . . . .	140
<b>5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>143</b>
5.1. MORFOLOGÍA DE LAS CAPAS SIN TRATAMIENTO TÉRMICO . . . . .	144
5.2. INTERDIFUSIÓN PREVIA A LA FORMACIÓN DEL INTERMETÁLICO . . .	148
5.3. NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO A LO LARGO DE LAS INTERCARAS . .	149
5.4. CRECIMIENTO VERTICAL DE LA CAPA DE $\text{CuMg}_2$ . . . . .	155
5.5. EXPOSICIÓN DEL PROCESO COMPLETO DE TRANSFORMACIÓN . . . .	157
Bibliografía . . . . .	159
<b>6. HIDROGENACIÓN DEL SISTEMA DE MULTICAPAS Cu/Mg</b>	<b>163</b>
6.1. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA Y ESTRUCTURAL DE LAS MUESTRAS .	165
6.2. RESPUESTA A LOS TRATAMIENTOS DE HIDROGENACIÓN Y DESHI- DROGENACIÓN . . . . .	168
6.2.1. Multicapa 10/100 . . . . .	168
6.2.2. Multicapa 20/90 . . . . .	170
6.2.3. Multicapa 20/80(2) . . . . .	172
6.2.4. Comparación de resultados . . . . .	174
Bibliografía . . . . .	178
<b>7. CONCLUSIONES</b>	<b>179</b>

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

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. El número de capas que conforman el sistema también es variable, pudiendo alcanzar hasta 200.000 capas. La periodicidad y el espesor de las mismas depende generalmente de las aplicaciones. Es posible, por ejemplo, seleccionar los grosores de forma tal que se puedan reproducir distancias de interacción características de importantes propiedades físicas como las distancias de interacción magnéticas.

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.

Los sistemas de multicapas comenzaron a utilizarse hace más de 50 años en aplicaciones ópticas, concretamente en filtros de interferencia óptica y recubrimientos reflectivos. Durante los años 70, las “macro-multicapas” se volvieron esenciales para la industria semiconductora en la producción de toda clase de componentes, desde chips a discos duros. A finales de esta década se desarrollaron aplicaciones en las regiones del espectro electromagnético de los rayos X, los rayos X suaves y del extremo ultravioleta. Un ejemplo de ello son los espejos de multicapas de alta reflectividad, que han hecho posible una nueva clase de telescopios para la investigación astronómica y la física solar. Los sistemas de multicapas ópticos encontraron también aplicaciones en microsondas electrónicas, microscopía electrónica de barrido, láseres de rayos X y en aceleradores de partículas. Actualmente, los sistemas de multicapas se utilizan en aplicaciones optoelectrónicas, células solares, dispositivos electrónicos, medios de almacenamiento, recubrimientos protectores, sensores químicos, etc. Esta versatilidad tiene su origen en el hecho de que los productos que incorporan multicapas pueden proporcionar una menor fricción, mayores temperaturas de operación, mejor resistencia a la corrosión y a la fractura, y baja resistividad eléctrica.

Por otra parte, aunque estos sistemas sean directamente relevantes para aplicaciones comerciales, no hay que menospreciar el creciente interés científico que presentan: 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 [1]. Los sistemas de multicapas permiten además extender el estudio a posibles variaciones que se produzcan en el comportamiento del sistema en función del espesor de las capas o la estequiometría.

El número de métodos disponibles para la deposición de las capas es muy elevado. En lo que se refiere a deposición física en fase vapor (PVD, *Physical Vapor Deposition*), son tres las técnicas principalmente utilizadas para la deposición de sistemas de multicapas: evaporación, *sputtering* y deposición por laser pulsado. La evaporación, técnica empleada para la deposición de las capas en el presente estudio, es una técnica clásica basada en el calentamiento y posterior evaporación del material a depositar. En el caso de metales refractarios, la evaporación se realiza habitualmente mediante el calentamiento local con haz de electrones. El vapor, formado principalmente por dímeros y trímeros, llega con energía cinética de origen térmico al sustrato, entre 0.2 y 0.6 eV, aunque puede contener energía adicional debida a la irradiación de calor desde la fuente de evaporación o al calentamiento del sustrato. Las capas resultantes acostumbran a presentar poca adherencia y densidades inferiores a las correspondientes en volumen [2]. La deposición de capas con espesores uniformes requiere generalmente la rotación del sustrato debido a la elevada direccionalidad del flujo de vapor.

La caracterización microestructural de las capas juega un papel crucial de cara a la comprensión de los fenómenos que pueden tener lugar en las mismas al someterlas a determinadas condiciones, como pueden ser ensayos de tracción, tratamientos térmicos o la exposición a gases como el hidrógeno (para estudiar la absorción de este gas) o oxígeno (para estudiar la resistencia a la corrosión). Son numerosas las técnicas utilizadas para este tipo de caracterización, entre las que se encuentra la difracción de rayos X, que bajo diferentes geometrías permite no sólo identificar las fases presentes, sino también obtener información acerca de la estructura cristalina, el grado de orientación de dicha estructura o las tensiones presentes en las capas. La reflectividad de rayos X es quizás la técnica más específica en el análisis de capas delgadas y sistemas multicapas, ya que es altamente sensible a parámetros como el grosor y la densidad de las capas o la rugosidad/interdifusión de las intercaras, variables de conocimiento esencial para este tipo de caracterización. Generalmente, el análisis de los resultados experimentales que se obtienen mediante esta técnica va acompañado de la aplicación de modelos teóricos que tienen en cuenta las características del sistema y en base a ellas reproducen las curvas experimentales. Otra técnica de gran interés es la microscopía electrónica, especialmente la de transmisión (TEM), que presenta la ventaja de poder realizar una visualización directa de la muestra, además de análisis estructurales y de composición mediante difracción de electrones y espectroscopía. Esta técnica, sin embargo, acostumbra a presentar problemas en el proceso de preparación de las muestras, principalmente para la observación de secciones transversales. Para obtener información concreta acerca de la composición, o de los grosores de las capas entre otros aspectos, es conveniente utilizar técnicas como la retrodispersión de Rutherford (RBS), la espectroscopía de fotoelectrones (XPS) o la espectroscopía de electrones Auger (AES).

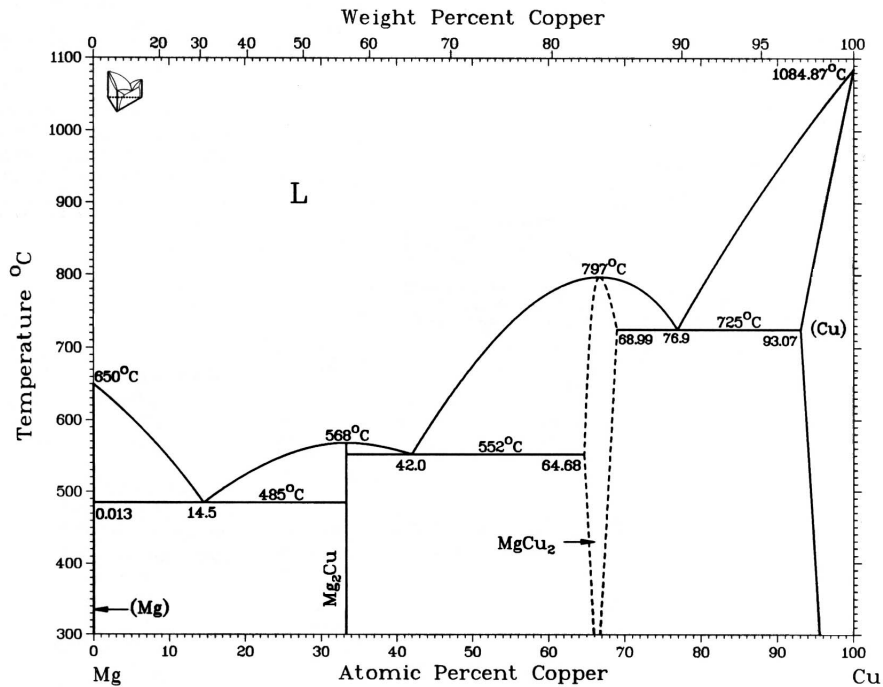
Otro aspecto de elevado interés es el análisis del comportamiento del sistema de multicapas bajo tratamientos térmicos. Cuando son calentados hasta suficiente temperatura, todos los materiales sufren cambios químicos o físicos, tanto si son materiales en volumen como capas delgadas. Estos cambios pueden alterar la capacidad calorífica del material y generalmente van acompañada-

dos de un desprendimiento o absorción de calor. Determinando la variación instantánea del flujo de calor, es decir la potencia, el calorímetro diferencial de barrido (DSC) proporciona información cinética y termodinámica cuantitativa, en función del tiempo o la temperatura, acerca de los cambios físicos y químicos que están teniendo lugar en el material. La alta sensibilidad de esta técnica junto a la baja constante de tiempo hacen que su uso sea especialmente apropiado para el estudio de reacciones en capas delgadas [3], que acostumbran a tener energías asociadas del orden de algunos mW. El uso de multicapas permite además mejorar la relación señal-ruido cuando se trata de estudiar reacciones que se producen en las intercaras. El elevado número de capas presentes en la muestra, y por tanto, de intercaras activas, multiplicarán la potencia de la señal calorimétrica. El estudio de estas reacciones debe acompañarse del realizado mediante otras técnicas de caracterización que completen la información que aporta la calorimetría, como son la difracción de rayos X o la microscopía electrónica de transmisión [4–11]. Mediante calorimetría es posible estudiar por ejemplo la cinética de reacciones como la nucleación y el crecimiento de una nueva fase [5, 12], que en algunos casos puede ser metaestable [13], o la formación secuencial [4, 12–14] o simultánea [15] de diversas fases. La modelización de estos procesos es siempre de gran ayuda para la interpretación de los resultados, así como para la cuantificación de diversos parámetros cinéticos como velocidades de crecimiento, frecuencias de nucleación o coeficientes de difusión [16–19].

Por otra parte, hay que tener en cuenta también que el estudio del proceso de interdifusión en los sistemas multicapas es fundamental para comprender cómo se producen la nucleación y el crecimiento de nuevas fases en la región de las intercaras, que pueden verse fuertemente condicionados por el gradiente de concentración presente en la región [20, 21]. Por este motivo es importante conocer los coeficientes de difusión de los elementos que participan en el proceso de interdifusión previo a la nucleación de la nueva fase. Generalmente, la evolución de la rugosidad e interdifusión en las intercaras en función de la temperatura acostumbra a estudiarse mediante reflectividad de rayos X (XRR) especular y difusa [22–25]. Esta última modalidad aporta información por separado de la rugosidad y la interdifusión, aunque la interpretación de los datos experimentales acostumbra a ser complicada. Otra posible técnica para efectuar este tipo de estudios es la calorimetría diferencial [4, 26], debido a que durante el proceso de interdifusión se produce un intercambio de energía con el medio. La modelización de la señal calorimétrica resultante puede aportar información sobre estos coeficientes y sobre la cinética general del proceso.

## 1.1. EL SISTEMA Cu-Mg

El sistema Cu-Mg, elegido en este trabajo para la deposición de las multicapas, presenta ciertas propiedades que lo hacen interesante para análisis térmicos. Tal como puede apreciarse en el diagrama de fases (ver figura 1.1), este sistema presenta tres reacciones eutécticas y dos compuestos intermetálicos de fusión congruente: el compuesto estequiométrico  $\text{CuMg}_2$ , de estructura ortorrómbica, y el compuesto  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ , con un grado elevado de solubilidad, de estructura fcc de tipo C15. Otro rasgo característico de este sistema es la asimetría que presenta en los rangos de

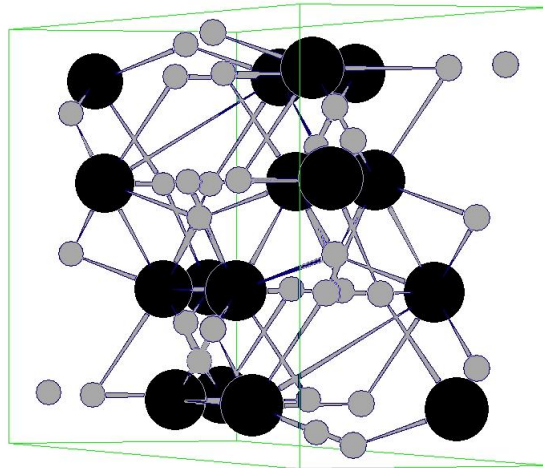


**Figura 1.1:** Diagrama de fases del sistema binario Cu-Mg [27]

solubilidad sólida. Únicamente el Mg presenta cierta solubilidad sólida en la estructura cristalina del Cu, lo cual simplifica el estudio de los procesos interdifusivos entre las diferentes capas.

De hecho, son varios los autores que han trabajado con el sistema de multicapas Cu/Mg. Tanto J.Li [28] como Q.Z.Hong [29] se centran en este y otros sistemas para predecir qué fase se formará en las intercaras en primer lugar. Para el sistema Cu-Mg (igual que para Cu-Ti, Cu-Zr o Cu-Sb), demuestran que para cualquier estequiometría siempre se formará la fase más rica en el elemento con punto de fusión más bajo (en este caso  $\text{CuMg}_2$ ). R.W.Bené [30] propone una regla algo diferente para pronosticar la fase que se formará en primer lugar en sistemas metal-metal, que identifica como la inmediatamente adyacente al eutéctico más bajo. En el caso del sistema de multicapas Cu/Mg, ambas reglas proporcionan el mismo resultado.

Q.Z.Hong et al. [29] van más allá y demuestran experimentalmente que la especie dominante en la difusión a través de la fase  $\text{CuMg}_2$  es el cobre, en contra del comportamiento general de que las especies mayoritarias son las que difunden más rápido en la nueva capa. Este cambio de comportamiento lo atribuyen a la peculiar estructura cristalina de esta fase, en la que existen cadenas continuas de átomos minoritarios (cobre) que facilitan la difusión de esta especie por vacantes. En la figura 1.2 está representada una celda unidad de este compuesto, en la que pueden distinguirse las agrupaciones de átomos de Cu.



**Figura 1.2:** Celda de la estructura cristalina  $\text{CuMg}_2$ . Esta fase tiene una estructura ortorrómbica del tipo Fddd. Las esferas de mayor tamaño corresponden a los átomos de Cu y las de menor tamaño a los de Mg.

B.Arcot et al. [11], por su parte, trabajan con multicapas de Cu/Mg de distintos grosores. A partir de un extenso estudio calorimétrico de las mismas llegan a la conclusión de que el crecimiento de la fase  $\text{CuMg}_2$  se desarrolla en dos etapas diferenciables. En primer lugar se produce un crecimiento horizontal, a lo largo de la intercara, y es necesario aumentar la temperatura para que se inicie en segundo lugar el crecimiento vertical de la fase, a expensas de las capas de cobre y magnesio. Este comportamiento en el crecimiento de una nueva fase en un sistema multicapas ha sido observado en otros sistemas como Al/Ni [16], Al/Nb [8, 10, 18], Al/Ag [31], Al/Co [13], Ni/Si [17, 18], V/Si [7] o Cu/Sn [32]. K.R.Coffey *et al.* [18] estudiaron este fenómeno y desarrollaron un modelo cinético que permitía simular las curvas calorimétricas resultantes al someter las multicapas de Al/Nb a diferentes tratamientos térmicos.

La nucleación de la nueva fase se produce siempre en la región de las intercaras, y puede tener lugar de forma homogénea a lo largo de la intercara [33], de forma heterogénea en puntos triples de la intercara con las juntas de grano [16, 18, 31] o incluso en las propias juntas de grano [34]. En los últimos casos, el comportamiento puede verse modificado en función de la microestructura de las capas, ya que ésta define la densidad de juntas de grano entre otras características. De hecho, C.V.Thompson *et al.* [7] demuestran que el proceso de nucleación en las intercaras del sistema de multicapas de Si/V no es igual que en el sistema Si-amorfo/V. Esta dependencia con la microestructura de las capas se traduce también en una dependencia con el grosor de las mismas, ya que ambas características están estrechamente ligadas, como ha podido observarse en el sistema In/a-Se [35]. También se ha estudiado la influencia de impurezas como el oxígeno en el proceso



de nucleación. E.Ma *et al.* [16] han encontrado diferencias en la nucleación de  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , mientras que estas impurezas parecen no afectar en el caso de las multicapas de Cu/Mg [11].

Una vez la nueva fase ha nucleado, los núcleos abren nuevas vías de difusión a su alrededor, que permiten el movimiento de átomos de las dos especies facilitando así el crecimiento lateral de esta nueva fase [36, 37] hasta que se produce la coalescencia de los núcleos. El resultado de este crecimiento acostumbra a ser una capa continua a lo largo de las intercaras con un grosor alrededor de los 10 nm [36], que en algunos casos se adentra en las juntas de grano debido a la interdifusión que se ha producido a lo largo de éstas por parte de los átomos de una de las dos especies [8, 31]. Al finalizar el crecimiento lateral de la nueva fase, es necesaria la difusión a través de la nueva capa de átomos de ambas especies para que pueda continuar el crecimiento, dando lugar a la etapa de crecimiento perpendicular, que generalmente es de tipo difusivo.

### 1.1.1. Aplicaciones

Respecto a las aplicaciones tecnológicas del sistema Cu-Mg, puede decirse que posee un potencial considerable debido principalmente a los estudios que se están realizando para utilizarlo en circuitos electrónicos y de cara al almacenaje de hidrógeno.

A medida que en la construcción de circuitos integrados se alcanzaban tamaños cada vez más pequeños y aumentaba el nivel de empaquetamiento, las interconexiones de aluminio comenzaron a presentar problemas. En los años '80 se comenzó a estudiar la posibilidad de utilizar cobre en lugar de aluminio como metal de interconexión debido a su resistencia a la electromigración y a su baja resistividad ( $1.68 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ). Hoy en día los circuitos con interconexiones de cobre son una realidad [38]. Sin embargo, el uso de este metal presenta algunos inconvenientes [39–41], y entre ellos se encuentra su difusividad, ya que este elemento presenta una elevada movilidad en el silicio, que puede llegar a afectar y degradar seriamente las propiedades tanto del silicio como del óxido de silicio. A esto se suma la mala adherencia a los materiales dieléctricos o la rápida corrosión de este metal en el aire, incluso a temperatura ambiente. Toda esta problemática puede solucionarse con el uso de capas barrera, también llamadas barreras de difusión. Estas capas se sitúan alrededor de las interconexiones de cobre, tanto para evitar el contacto con otras capas metálicas o semiconductoras, como para evitar reacciones con el medio en los contactos externos [42]. En general, los materiales elegidos para este fin son metales refractarios y sus nitruros, dado que ambos poseen estabilidad térmica y buenas propiedades eléctricas. Algunos de los compuestos que se están utilizando para esta barrera son TaN o  $\text{WN}_x$ , aunque presentan problemas, entre otros su estructura policristalina, que limita el grosor mínimo de la capa a unos 10 nm, a partir del cual la barrera deja de ser continua y uniforme [43]. La solución a esta problemática pasa por varias opciones, desde la mejora de las propiedades de estas capas [44–46], a la búsqueda de materiales alternativos, entre los que se encuentran el Mo y su nitruro que, depositados directamente como barrera de difusión, parecen ofrecer buenos resultados [47]. Otra posible solución es la incorporación al Cu de una pequeña cantidad, entre 1-3 %, de un elemento en disolución. Si dicho elemento puede reducir el óxido de silicio, como es el caso del Mg, difunde y forma una barrera de óxido entre el Cu y el  $\text{SiO}_2$  que impide la difusión y mejora la adhesión. Otra

ventaja que presenta este metal es que tanto el Mg metálico como su óxido o los intermetálicos que forma con el Cu no aumentan de forma considerable la resistividad. En estos últimos años, han sido muchos los autores que han estudiado el sistema Cu-Mg con el fin de incorporarlo a la fabricación de las interconexiones de Cu en los circuitos altamente integrados [11, 48–52].

Por otra parte, las aleaciones en base Mg se está barajando como uno de los materiales más prometedores para la construcción de sistemas de almacenaje para celdas de combustible. En los últimos años ha crecido la preocupación por la dependencia de nuestras economías en los combustibles fósiles. Por un lado, estos combustibles conllevan graves problemas ambientales, como las emisiones de gases de efecto invernadero y los vertidos accidentales. Pero además de estos problemas ambientales, las reservas de combustibles fósiles son limitadas, y los efectos se hacen notar en la economía mundial y en la estabilidad geopolítica de las zonas productoras. Esta situación hace imprescindible la búsqueda de fuentes renovables de energía, así como de formas eficientes, limpias y seguras de transportar y almacenar esta energía. El papel del hidrógeno como pieza clave en este nuevo escenario energético es reconocido de forma generalizada por la comunidad científica. Pero antes de que el almacenamiento y transporte de energía basados en el hidrógeno representen una alternativa viable a los hidrocarburos, es necesario cubrir una serie de vacíos de conocimiento, tanto teóricos como prácticos.

Uno de los aspectos más críticos para el uso del hidrógeno es su almacenamiento. Es fundamental encontrar materiales más ligeros, eficientes y seguros que los que se conocen actualmente, capaces de absorber mayor cantidad de hidrógeno y de liberarlo a temperaturas más bajas. Muchos grupos de todo el mundo están centrando sus esfuerzos en esta búsqueda [53]. Cabe destacar que los metales pueden absorber hidrógeno en forma atómica y por tanto actuar como potentes almacenadores de este elemento [54]. Alrededor de 50 elementos metálicos de la tabla periódica pueden absorber hidrógeno en grandes cantidades. El número de opciones a considerar es elevado, ya que además de los metales puros deben considerarse también las aleaciones y los compuestos intermetálicos. El Mg destaca entre estos elementos debido a su ligereza y su capacidad de absorción de hidrógeno, su hidruro puede llegar a contener un 7.65 % en peso. Por otra parte, en el caso del Mg, está comprobado que la presencia del intermetálico  $\text{CuMg}_2$  cataliza esta reacción [55, 56]. Si se tiene en cuenta además que un tamaño de grano reducido favorece la absorción y desabsorción del hidrógeno [56], las capas delgadas de Cu/Mg son un sistema de elevado interés en este campo.

## Bibliografía

- [1] U.Gösele, K.N.Tu, *J. Appl. Phys.* 53 (4) (1982) 3252.
- [2] 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.
- [3] C.Michaelsen, K.Barmak, T.P.Weih, Investigating the thermodynamics and kinetics of thin film reactions by differential scanning calorimetry, *J. Phys. D* 30 (1997) 3167.
- [4] K.J.Blobaum, D. Heerden, A.J.Gavens, T.P.Weih, Al/Ni formation reactions: characterization of the metastable Al(9)Ni(2) phase and analysis of its formation, *Acta Mater.* 51 (2003) 3871.
- [5] P.Gas, J.Lábar, G.Clugnet, A.Kovacs, C.Bergman, P.Barna, Initial formation and growth of an amorphous phase in Al-Pt thin films and multilayers: Role of diffusion, *J. Appl. Phys.* 90 (8) (2001) 3899.
- [6] C.Michaelsen, K.Barmak, Calorimetric determination of NiAl(3)-growth kinetics in sputter-deposited Ni/Al diffusion couples, *J. Alloys Compd.* 257 (1997) 211.
- [7] E.Ma, L.A.Clevenger, C.V.Thompson, Nucleation of an intermetallic at thin-film interface: VSi(2) contrasted with Al(3)Ni, *J. Mater. Res.* 7 (6) (1992) 1350.
- [8] 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.
- [9] P.Bhattacharya, K.N.Ishihara, K.Chattopadhyay, FeAl multilayers by sputtering: heat treatment and the phase evolution, *Mat. Sci. Eng. A* A304-306 (2001) 250.
- [10] K.R.Coffey, K.Barmak, D.A.Rudman, S.Foner, Thin film reaction kinetics of Nb/Al multilayers, *J. Appl. Phys.* 72 (4) (1992) 1341.
- [11] 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.
- [12] F.Nemouchi, D.Mangelinck, C.Bergman, P.Gas, U.Smith, Differential scanning calorimetry analysis of the linear parabolic growth of nanometric Ni silicide thin films on a Si substrate, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 041903.
- [13] E.Emeric, P.Gas, G.Clugnet, C.Bergman, Al-Co reactions in multilayer films: first stages and selective formation of new (metastable) phases, *Microelectron. Eng.* 50 (1-4) (2000) 285.
- [14] R.R.Chromik, W.K.Neils, E.J.Cotts, Thermodynamic and kinetic study of solid state reactions in the Cu-Si system, *J. Appl. Phys.* 86 (8) (1999) 4273.

- [15] P.Knauth, A.Charaï, C.Bergman, P.Gas, Calorimetric analysis of thin-film reactions: Experiments and modeling in the nickel/silicon system, *J. Appl. Phys.* 76 (9) (1994) 5195.
- [16] 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.
- [17] L.A.Clevenger, C.V.Thompson, Nucleation-limited phaseselection during reactions in nickel/amorphous-silicon multilayer thin films, *J. Appl. Phys.* 67 (3) (1990) 1325.
- [18] 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.
- [19] L.C.Chen, F.Spaepen, Analysis of calorimetric measurements of grain growth, *J. Appl. Phys.* 69 (2) (1991) 679.
- [20] A.M.Gusak, F.Hodaj, A.O.Bogatyrev, Kinetics of nucleation in the concentration gradient, *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 2767.
- [21] B.M.Khusid, B.B.Khina, Kinetic model for intermetallic-compound formation during interdiffusion in a binary system, *Phys. Rev. B* 44 (19) (1991) 10778.
- [22] M.Meduna, J.Novak, C.V.Falub, G.Chen, G.Bauer, S.Tsujino, D.Grützmacher, E.Müller, Y.Campidelli, O.Kermarrec, D.Bensahel, N.Schell, High temperature investigations of Si/SiGe based cascade structures using x-ray scattering methods, *J. Phys. D* 38 (2005) A121.
- [23] D.Y.Noh, Y.Hwu, H.K.Kim, M.Hong, X-ray-scattering studies of the interfacial structure of Au/GaAs, *Phys. Rev. B* 51 (7) (1995) 4441.
- [24] F.Prokert, J.Noetzel, N.Schell, E.Wieser, A.Gorbunov, Effect of annealing on the interface structure of cross-beam pulsed laser deposited Co/Cu multilayers, *Thin Sol. Films* 416 (2002) 114.
- [25] G.M.Luo, H.W.Jiang, J.W.Cai, C.X.Liu, Z.H.Mai, W.Y.Lai, J.Wang, Y.F.Ding, Elemental distribution at the interfaces of NiMg/Co multilayers by x-ray anomalous scattering, *J. Appl. Phys.* 92 (9) (2002) 5386.
- [26] P.F.Ladwig, J.D.Olson, J.H.Bunton, D.J.Larson, R.M.Ulfig, R.L.Martens, T.T.Gribb, T.F.Kelly, M.C.Bonsager, A.E.Schultz, B. Y.A.Chang, Intermixing and phase separation at the atomic scale in Co-rich (Co,Fe) and Cu multilayered nanostructures, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 121912.
- [27] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Edition, Vol. 1, American Society for Metals, 1987, p. 932.
- [28] J. Li, J.W.Strane, S.W.Russell, S.Q.Hong, J.W.Mayer, T.K.Marais, C.C.Theron, R.Pretorius, Observation and prediction of first phase formation in binary Cu-metal thin films, *J. Appl. Phys* 72 (7) (1992) 2810.

- [29] 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.
- [30] R.W.Bené, First nucleation rule for solid-state nucleation in metal-metal thin-film systems, *Appl. Phys. Lett.* 41 (6) (1982) 529.
- [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] K.F.Dreyer, W.K.Neils, R.R.Chromik, D.Grosman, E.J.Cotts, Calorimetric study of the energetics and kinetics of interdiffusion in Cu/Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> thin-film diffusion couples, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2795.
- [33] R.Bormann, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 343 (1994) 169.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] V.Vovk, G.Schmitz, R.Kirchheim, Nucleation of product phase in reactive diffusion of Al/Co, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 104102.
- [37] G.Lucenko, A.Gusak, A model of the growth of intermediate phase islands in multilayers, *Microelectron. Eng.* 70 (2003) 529.
- [38] C.Whitman, M.M.Moslehi, A.Paranjpe, L.Velo, T.Omstead, Ultralarge scale integrated metallization and interconnects, *J. Vac. Sci. Technol., A* 17 (4) (1999) 1893.
- [39] S.P.Murarka, Materials aspects of copper interconnection technology for semiconductor applications, *Mater. Sci. Technol.* 17 (7) (2001) 749.
- [40] Y.Shacham-Diamand, Barrier layers for Cu ULSI metallization, *J. Electron. Mater.* 30 (4) (2001) 336.
- [41] S.M.Merchant, S.H.Kang, M.Sanganeria, B. Schravendijk, T.Mountsier, Copper interconnects for semiconductor devices, *JOM - Microelectronic Processing* (2001) 43.
- [42] Y.Shacham-Diamand, *J. Electron. Mater.* 30 (4) (2001) 336.
- [43] K-M.Yin, L.Chang, F-R.Chen, J-J.Kai, Ch-Ch.Chiang, G.Chuang, P.Ding, B.Chin, H.Zhang, F.Chen, *Thin Sol. Films* 388 (2000) 27.
- [44] H.Kim, C.Detavenier, O. der Straten, S.M.Rossnagel, A.J.Kellock, D.-G.Park, Robust TaN(x) diffusion barrier for Cu-interconnect technology with subnanometer thickness by metal-organic plasma-enhanced atomic layer deposition, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 014308.

- [45] S.Rawal, D.P.Norton, T.J.Anderson, L.McElwee-White, Properties of W-Ge-N as a diffusion barrier material for Cu, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 111902.
- [46] Y.Liu, S.Song, D.Mao, H.Ling, M.Li, Diffusion barrier performance of reactively sputtered Ta-W-N between Cu and Si, *Microelectron. Eng.* 75 (2004) 309.
- [47] S.Song, Y.Liu, D.Mao, H.Ling, M.Li, Diffusion barrier performances of thin Mo, Mo-N and Mo/Mo-N films between Cu and Si, *Thin Sol. Films* 476 (2005) 142.
- [48] 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.
- [49] W.H.Lee, H.L.Cho, B.S.Cho, J.Y.Kim, W.J.Nam, Y.-S.Kim, W.G.Jung, H.Kwon, J.H.Lee, J.G.Lee, P.J.Reucroft, C. E.G.Lee, Diffusion barrier and electrical characteristics of a self-aligned MgO layer obtained from a Cu(Mg) alloy film, *Appl. Phys. Lett.* 77 (14) (2000) 2192.
- [50] W.H.Lee, H.L.Cho, B.S.Cho, J.Y.Kim, Y.-S.Kim, W.G.Jung, H.Kwon, J.H.Lee, , P.J.Reucroft, C. J.Lee, Factors affecting passivation of Cu(Mg) alloy films, *J. Electrochem. Soc.* 147 (8) (2000) 3066.
- [51] Z.-Ch.Wu, Y-L.Liu, M-Ch.Chen, *Thin Sol. Films* 358 (2000) 180.
- [52] M.J.Frederick, R.Goswami, G.Ramanath, Sequence of Mg segregation, grain growth, and interfacial MgO formation in Cu-Mg alloy films on SiO<sub>2</sub> during vacuum annealing, *J. Appl. Phys.* 93 (10) (2003) 5966.
- [53] L.Schlapbach, A.Züttel, Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature* 414 (2001) 353.
- [54] R.Griessen, T.Riester, Hydrogen in intermetallics compounds I, *Top. Appl. Phys.* 63 (1988) 219.
- [55] A.Karty, J.Grunzweig, P.S.Rudman, Hydriding and dehydriding kinetics of Mg in a Mg/Mg<sub>2</sub>Cu autectic alloy: Pressure sweep method, *J. Appl. Phys.* 50 (11) (1979) 7200.
- [56] 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.

## Capítulo 2

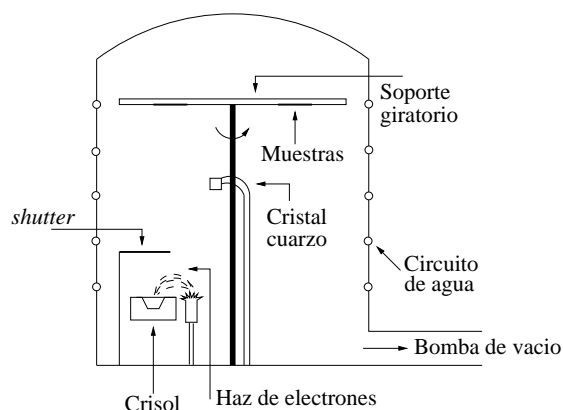
# TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 2.1. DEPOSICIÓN CON HAZ DE ELECTRONES (EBD)

La deposición con haz de electrones (*Electron Beam Deposition, EBD*) es una técnica de deposición de capas muy usada tanto en la industria como en los laboratorios de investigación. Con esta técnica pueden depositarse una gran variedad de materiales, desde metales a semiconductores con aplicaciones ópticas. Éste ha sido el método elegido para depositar las capas metálicas de Cu/Mg debido a que la deposición se produce a temperatura ambiente, aunque de forma puntual pueden alcanzarse temperaturas de hasta 60°C en el caso de usar una potencia elevada para evaporar el material. Éste es un dato importante, ya que este estudio se centra principalmente en la caracterización térmica del sistema de multicapas, por lo que interesa que no se produzca ninguna reacción durante la deposición.

El equipo está situado en una cámara donde se realiza un elevado vacío, de  $3-4 \cdot 10^{-6}$  mbar que se alcanza gracias a una bomba turbomolecular y una bomba rotativa de dos etapas conectadas en serie. En la figura 2.1 está representado un esquema del aparato utilizado. En la parte inferior está situado el crisol, que contiene los diferentes materiales a depositar en forma de pastillas, separados en compartimentos. Sobre este crisol se hace incidir un haz de electrones acelerados mediante una diferencia de potencial, de 10 kV en nuestro caso, que funde el material. El obturador (*shutter*) tapa el crisol mientras éste gira para cambiar de compartimento y, así, de material a depositar. Al evaporarse, el material se va depositando a ritmo controlado sobre las obleas, que se encuentran en la parte superior de la cámara y que están situadas en un soporte giratorio para obtener una mayor uniformidad en la deposición. Alrededor de la cámara está integrado un circuito de agua, por el que se hace circular agua caliente para aumentar la temperatura de la cámara antes de abrirla y evitar así la condensación de vapor de agua en el interior.

El control del ritmo de deposición, así como del grosor total depositado, se realiza mediante un sistema piezoeléctrico constituido por un cristal de cuarzo metalizado por las dos caras que actúa como condensador de un circuito oscilante, la frecuencia del cual depende de la cantidad de masa depositada sobre el cristal. En algunos casos, como el del Mg, la pastilla no se funde y



**Figura 2.1:** Esquema del sistema de deposición de capas por haz de electrones.

los electrones arrancan pequeños trozos de material. En estos casos el ritmo de deposición es algo más difícil de mantener constante para velocidades de deposición muy lentas (0.1 nm/s). Dado que la mayoría de las capas se han depositado a 0.3 nm/s, esto no ha supuesto ningún problema y las capas son de alta calidad.

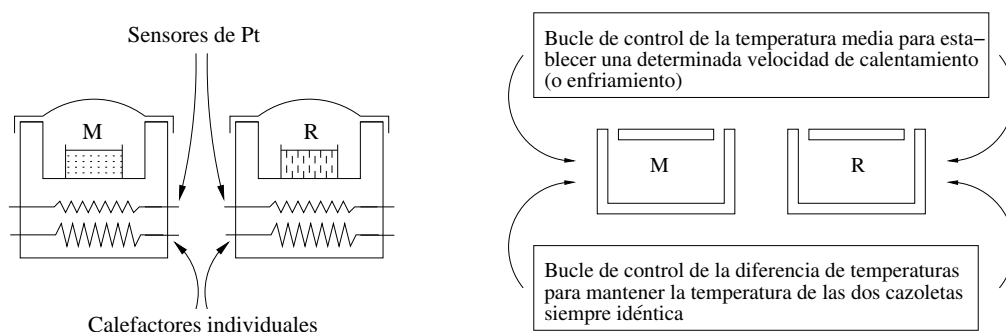
El equipo utilizado pertenece al *Laboratori de capes primes* del Grupo de Óptica de la *Universitat Autònoma de Barcelona*.

## 2.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Siempre que un material experimenta un cambio de estado se produce una transferencia de calor, bien del material a su entorno (reacción exotérmica) o bien del entorno hacia el material (reacción endotérmica).

El calorímetro diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimeter, DSC*) está diseñado para determinar las entalpías de estos procesos. Este tipo de calorímetro está compuesto de dos cazoletas (en inglés *pans*), cada una provista de sus propias resistencias calefactoras de Pt (fig. 2.2a). En una de ellas se coloca la muestra a medir, y en la otra una muestra de referencia, inerte en el rango de temperaturas de trabajo. Para alcanzar una temperatura dada y mantenerla, el calorímetro debe suministrar potencia a las resistencias situadas bajo ambas cazoletas. El objetivo entonces es mantener la misma temperatura (igual a la programada) en ambas muestras. Para ello, el control del sistema se divide en dos bucles de control (fig. 2.2b), el primero corresponde al control de temperatura media, de forma que tanto la temperatura de la muestra como la de referencia sigan el programa de temperaturas, el segundo bucle asegura que si se produce una diferencia de temperatura entre muestra y referencia (debido a una reacción exotérmica o endotérmica en la muestra), la cantidad de potencia suministrada se regule para compensarla. Este es el principio de compensación de potencia.





**Figura 2.2:** Representación esquemática de un calorímetro diferencial (a) y de los bucles de control de temperatura (b). En ambos casos M corresponde a la muestra y R a la referencia.

La señal que se obtiene mediante este método es proporcional a la diferencia entre el calor suministrado a la muestra y a la referencia en función del tiempo,  $dQ/dt$ . El promedio de las temperaturas de muestra y referencia también puede quedar registrado.

El cálculo del incremento de entalpía ( $\Delta H$ ) de la reacción se realiza a partir del área encerrada bajo la curva de variación de flujo de calor en función del tiempo ( $dQ/dt$ ), una vez sustraída una línea base. Para los tratamientos isotérmicos, los límites de integración son los tiempos inicial y final ( $t_1$  y  $t_2$ ):

$$\Delta H = \int_{t_1}^{t_2} ([dQ/dt]_{data} - [dQ/dt]_{lineabase}) dt \quad (2.1)$$

Mientras que para calentamientos continuos, los límites de integración son las temperaturas inicial y final ( $T_1$  y  $T_2$ ):

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{\beta} ([dQ/dt]_{data} - [dQ/dt]_{lineabase}) dT \quad (2.2)$$

donde  $\beta$  es la velocidad de calentamiento.

En el estudio de procesos irreversibles, como lo es un proceso de nucleación y crecimiento, la curva corregida se obtiene mediante la sustracción de una segunda medida idéntica a la primera sobre la misma muestra. Este método es válido tanto en isoterma como en calentamiento continuo.

La preparación de las muestras ha sido un punto clave en las medidas de calorimetría de este trabajo ya que para obtener una señal nítida con una elevada razón señal/ruido es necesario introducir la mayor cantidad de muestra posible en el portamuestras del calorímetro. Para ello, las muestras a estudiar mediante calorimetría han sido depositadas sobre una capa de fotoresina que cubre toda la oblea de silicio. Para separar la capa depositada de la oblea, se sumergen trozos de  $4 \times 4 \text{ mm}^2$  de silicio+capa en acetona, hasta que la resina se descompone. La introducción de la

muestra en el portamuestras debe realizarse dentro de la acetona. En caso contrario, al retirar la muestra del disolvente, éste se evapora rápidamente enfriando la superficie de la muestra, lo que provoca condensación de vapor de agua en la superficie y la inmediata oxidación de las capas. Para evitarlo, muestra y portamuestras deben ser secados en condiciones de vacío. A modo de ejemplo, para obtener una masa de 1 mg es necesario introducir del orden de 20 trozos de multicapa en el portamuestras. La figura 2.3 muestra esquemáticamente todo el proceso de preparación de las muestras.

El aparato utilizado para realizar las medidas ha sido un DSC-7 de la casa Perkin-Elmer con una sensibilidad máxima de  $4 \mu\text{W}$ . La calibración a cada velocidad de calentamiento se ha realizado usando las temperaturas de fusión del indio ( $156.6^\circ\text{C}$ ) y del zinc ( $419.5^\circ\text{C}$ ) y la entalpía de fusión del indio ( $28.45 \text{ J/g}$ ).

### 2.2.1. Cálculo de la energía de activación:

La energía de activación es la barrera de energía que debe superar un sistema para que pueda iniciarse un proceso determinado. Para una reacción dada, la constante de reacción se relaciona con la temperatura y la energía de activación a través de una expresión de tipo Arrhenius:

$$C(T) = C_o \exp(-E/RT)$$

donde  $C(T)$  es la constante de reacción (que depende de la temperatura),

$C_o$  es un factor pre-exponencial,

$E$  es la energía de activación aparente del proceso,

$T$  es la temperatura,

y  $R$  es la constante de los gases.

La velocidad de transformación se calcula entonces a partir de la ecuación cinética fundamental:

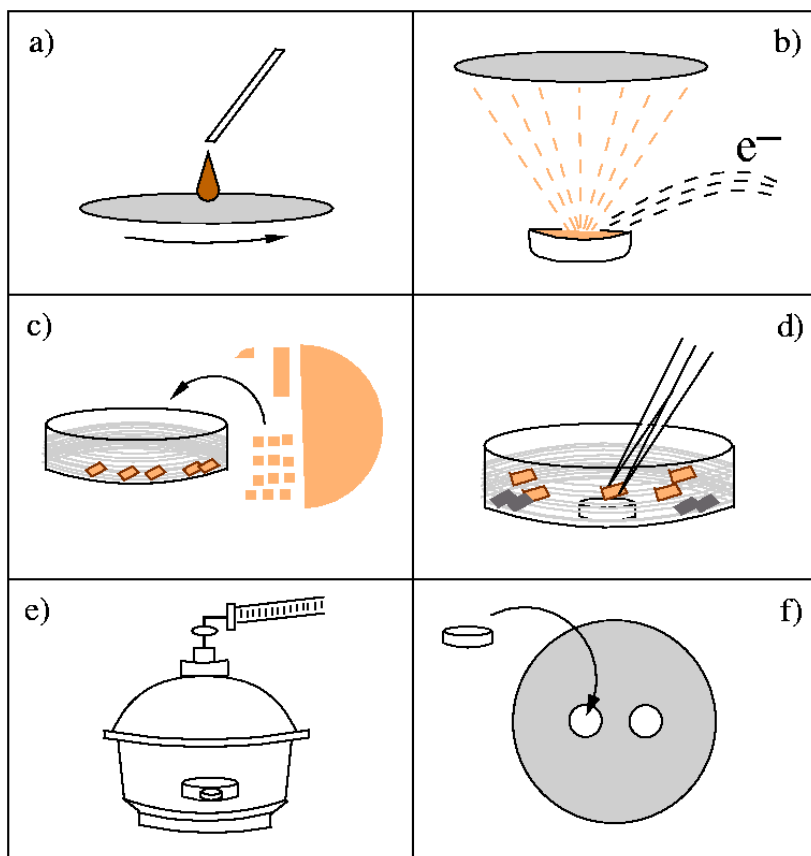
$$\frac{d\alpha}{dt} = C(T) \cdot f(\alpha)$$

donde  $\frac{d\alpha}{dt}$  es la velocidad de transformación,

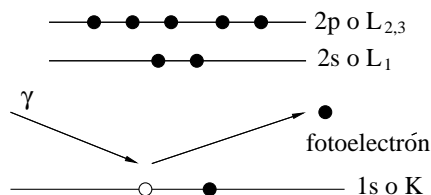
$\alpha$  es la fracción de material transformado,

y  $f(\alpha)$  es una función que representa al modelo hipotético del mecanismo de reacción.

Para calcular la energía de activación de un proceso a partir de las curvas calorimétricas de calentamiento continuo pueden hacerse dos suposiciones. La primera, que la fracción transformada en el máximo del pico calorimétrico es la misma para cualquier velocidad de calentamiento. La segunda, que en este máximo la velocidad de transformación alcanza su valor más alto:



**Figura 2.3:** Proceso de preparación de las muestras para medir en el calorímetro: a) deposición de resina sobre la oblea de Si; b) deposición por EBD de las multicapas; c) introducción de pequeños trozos de oblea+muestra en acetona; d) la muestra se separa del sustrato y se introduce en la cápsula del DSC; e) secado en vacío de la muestra; f) sellado de la cápsula e introducción de la misma en el DSC.



**Figura 2.4:** Esquema del efecto fotoeléctrico en el que está basada la técnica de XPS.

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0$$

A partir de estas dos suposiciones se llega a la expresión siguiente:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E}{RT_p} + cte \quad (2.3)$$

donde  $T_p$  es la temperatura del máximo del pico.

Para el cálculo de la energía de activación aparente del proceso será necesario realizar barridos a diferentes velocidades de calentamiento y determinar de cada una de las curvas el máximo del pico calorimétrico. Estos valores se introducen en la ecuación 2.3 y la energía se obtiene calculando la recta de regresión que generan estos valores. Este sistema para el cálculo de energías de activación lleva el nombre de método de Kissinger [1].

### 2.3. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES PRODUCIDOS CON RAYOS X (XPS)

Las siglas XPS corresponden a *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Esta es una técnica de análisis de superficies basada en el efecto fotoeléctrico (fig. 2.4), que consiste en irradiar un sólido en vacío con rayos X mono-energéticos suaves. Algunos de estos fotones son absorbidos por los átomos de la muestra provocando la emisión de un electrón de los niveles más profundos. La energía de estos electrones es característica para cada tipo de elemento, por lo que el espectro de energías que se obtiene aporta información sobre la composición química de la zona irradiada.

Esta técnica permite hacer un análisis cuantitativo de la concentración en que se encuentran los distintos elementos en una capa de unos 50 Å de profundidad. Permite también identificar el

estado químico en el que se encuentran dichos elementos, ya que los enlaces atómicos provocan pequeños desplazamientos en la energía de los niveles electrónicos.

El aparato utilizado ha sido un ESCA PHI 5500 con fuente monocromática de Aluminio  $K\alpha$ , con una energía de 1486.6 eV, disponible en los *Serveis Científico-Tècnics* (SCT) de la *Universitat de Barcelona*.

Esta técnica puede usarse también para realizar perfiles de composición en profundidad. Esto es posible mediante el bombardeo de la muestra con un haz de iones  $\text{Ar}^+$ , con una energía de 4 keV en el caso de este trabajo. Este procedimiento permite el cálculo de espectros de concentración en función del tiempo de bombardeo o de la profundidad, si se normaliza los datos por un factor adecuado que depende de la composición de la muestra.

## 2.4. ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER (AES)

*Auger electron spectroscopy* (AES) es una técnica de análisis de superficies, basada en la caracterización energética de electrones emitidos por la muestra cuando ésta es irradiada con un haz de electrones con energías entre 2 y 50 keV. Algunos de los electrones emitidos por la superficie de la muestra tienen energías características del elemento que los ha emitido, así como de su estado de enlace químico.

El proceso por el cual estos electrones son emitidos es el llamado efecto Auger que ocurre cuando los electrones incidentes arrancan un electrón de los niveles más profundos de un átomo de la superficie de la muestra. Este estado vacío se rellena con un electrón de un nivel superior, lo que provoca que la energía desprendida por este electrón al desplazarse hacia un nivel inferior pueda ser utilizada por otro electrón de los niveles superiores para salir despedido del átomo. La energía que tendrá este último electrón puede calcularse a partir de:

$$W = E_p - (E_{S1} + E_{S2})$$

donde  $E_p$  es la energía del electrón de los niveles profundos,

$E_{S1}$  es la energía del nivel donde se encuentra el electrón que se desplaza hacia un nivel inferior,  
y

$E_{S2}$  es la energía del nivel donde se encuentra el electrón que sale propulsado del átomo.

La composición superficial de la muestra puede determinarse gracias a que estas energías son características para cada tipo de átomo. Nótese que la energía de los electrones Auger es independiente de la energía de los electrones del haz incidente.

La espectroscopía de electrones Auger es una técnica muy útil para el análisis de superficies, dado que las energías de los electrones emitidos por la muestra están típicamente en un rango de 50 eV a 3 keV. Electrones con estas energías no pueden atravesar más que unos pocos nanómetros de muestra (cuanto mayor sea la energía, más profundo puede encontrarse el átomo fuente del

electrón). Para utilizar esta técnica para análisis en profundidad, la muestra se bombardea con iones de  $\text{Ar}^+$  de 1 keV. Esto permite estudiar la composición de la muestra en función del tiempo de bombardeo, del mismo modo que se realiza en XPS.

Las medidas y el análisis de resultados de esta técnica han sido realizados en el Laboratorio de Física de Capas Delgadas del *Research Institute for Technical Physics and Materials Science* en Hungría. El aparato utilizado ha sido un DESA-100 de la casa Staib Instruments Ltd.

## 2.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X (*X-Ray diffraction*, XRD), es una técnica no destructiva muy potente para la caracterización estructural de materiales. Aporta información sobre las estructuras, las fases, la orientación preferencial y otros parámetros como el promedio del tamaño de los granos cristalinos, el grado de cristalinidad, tensiones presentes en la muestra y defectos cristalinos. Los picos que se obtienen en los perfiles de difracción de rayos X provienen de la interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X al ser dispersado por el conjunto de planos de la red paralelos al plano de difracción para ángulos específicos (fig. 2.5). Los ángulos para los que se produce esta interferencia constructiva pueden deducirse geoméricamente considerando que la diferencia de caminos entre los haces de rayos X tiene que ser un número entero de veces su longitud de onda. Esto está expresado en la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.4)$$

De esta forma, la posición de los picos de difracción depende directamente de la distancia interplanar de los planos que se encuentren paralelos al plano de difracción. Como cada material tiene una estructura cristalográfica diferente, un patrón de difracción de rayos X es único y característico y permite por tanto identificar qué fases forman la muestra a estudiar. En el caso de este trabajo, esta técnica ha sido fundamental tanto para la caracterización cristalina de la muestra como para la identificación de los procesos que se producen en la misma bajo tratamiento térmico.

La anchura a media altura (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) de los picos de difracción también aporta información muy valiosa para la caracterización cristalina de una muestra. A partir de la fórmula de Scherrer [2], se obtiene que la anchura a media altura es inversamente proporcional al tamaño de los granos cristalinos:

$$D_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (2.5)$$

, donde  $D_{hkl}$  es el dominio coherente de difracción (asociado al tamaño del grano cristalino),

$\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,

$\beta_{hkl}$  es la anchura a media altura del pico, y

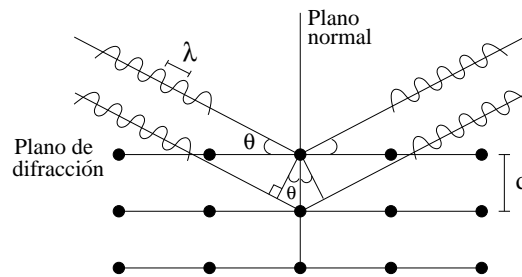


Figura 2.5: Esquema de la difracción en un sólido cristalino.

$\theta_{hkl}$  es la posición del máximo del pico.

Los subíndices  $hkl$  indican que el cálculo del tamaño de grano es válido únicamente para aquellos granos que tengan el plano  $(hkl)$  paralelo al plano de difracción. Para realizar el cálculo con precisión hay que sustraer al pico de difracción la contribución experimental a la anchura a media altura.

Por otra parte, esta técnica ofrece una gran variedad de configuraciones geométricas. En este caso se han realizado barridos  $\theta - 2\theta$ , figuras de polos y curvas Rocking. En todos los casos la radiación utilizada ha sido la proveniente de un ánodo de Cu usando las líneas  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda=1.54060 \text{ \AA}$ ) y  $K_{\alpha 2}$  ( $\lambda=1.54439 \text{ \AA}$ ), esta última con un 50 % de intensidad respecto la primera.

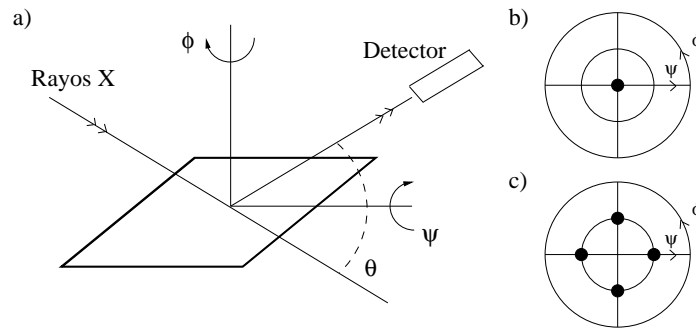
### 2.5.1. Barridos $\theta - 2\theta$ convencionales

El difractómetro utilizado para realizar los barridos convencionales  $\theta - 2\theta$  es el PHILIPS X'PERT con geometría Bragg-Brentano del *Servei de Difracció de Raigs X* de la UAB. La identificación de las diferentes fases se ha realizado mediante los archivos PDF (*Powder Diffraction Files*) [3] y, en el caso del  $\text{CuMg}_2$ , reproduciendo la celda cristalina y el patrón de difracción con el programa *PowderCell* [4] a partir de los datos de Gingl *et al.* [5].

### 2.5.2. Barridos $\theta - 2\theta$ con tratamiento térmico *in-situ*

En el difractómetro SIEMENS D-500 de los SCT de la UB se ha instalado una cámara de baja temperatura modelo ANTON PAAR TTK para poder realizar difracción de rayos X sobre la muestra mientras se la somete a un programa de temperatura previamente definido. La cámara de temperatura ha sido conectada a un sistema de vacío en el que se alcanzan presiones de unos 40 mbars.

Para que los barridos duren el menor tiempo posible, y evitar así que la estructura de la muestra cambie durante una medida, se ha utilizado un detector PSD (*position sensitive detector*) modelo



**Figura 2.6:** a) Esquema de la geometría empleada para construir una figura de polos. b) y c) corresponden a las figuras de polos que se obtendrían para una estructura cúbica monocristalina orientada en la dirección [001] en el caso de elegir el  $\theta - 2\theta$  correspondiente a las reflexiones (001) y (011) respectivamente.

BRAUN-50m. Este sistema de detección está constituido por una carcasa con una ventana de berilio. El haz difractado llega a una cámara que contiene gas a presión ( $\text{Ar}/\text{CH}_4=90:10$ ) que se ioniza al interactuar con el haz difractado. Este gas es sometido entonces a una diferencia de potencial para poder cuantificar la intensidad del haz difractado que llega a cada posición angular.

Mediante estas medidas se pretende identificar parte de los procesos que se suceden durante los tratamientos térmicos usados en la calorimetría diferencial.

### 2.5.3. Figuras de polos y curvas Rocking

Este tipo de medidas se han realizado para completar el estudio cristalográfico de las capas sin tratamiento térmico. El difractómetro utilizado ha sido el Philips MRD con goniómetro de texturas de los *Serveis Científico-Tècnics* de la UB, que permite la rotación de la muestra alrededor de los tres ejes, variando los ángulos  $\theta$ ,  $\phi$  y  $\psi$  de forma independiente (ver figura 2.6).

Para construir una figura de polos se fija el ángulo  $\theta$ , de forma que únicamente se producirá interferencia constructiva cuando el plano ( $hkl$ ) correspondiente a ese ángulo (calculado a partir de la ley de Bragg, ecuación 2.4) se encuentre paralelo al plano de difracción. Se varían entonces  $\phi$  de  $0^\circ$  a  $360^\circ$  y  $\psi$  de  $0^\circ$  a  $80^\circ$ , en ambos casos con un paso de  $5^\circ$ , hasta completar toda la circunferencia. De esta forma, si el plano ( $hkl$ ) ha crecido mayoritariamente paralelo a la superficie y se escoge el ángulo  $\theta$  correspondiente a esta reflexión, la figura de polos mostrará un máximo en el centro del círculo. En este caso no se obtendría ninguna información sobre la distribución de los cristales en el plano. Para obtener esta información debemos fijar un ángulo  $\theta$  que corresponda a una reflexión ( $h'k'l'$ ) que forme un ángulo  $\alpha$  conocido con los planos ( $hkl$ ) que deseamos estudiar. De esta forma, cuando la inclinación de la muestra sea igual a  $\alpha$ , si el crecimiento era en la dirección [ $hkl$ ], aparecerán intensidades distintas de cero.



Las correcciones de fondo y absorción de las figuras de polos se han realizado con el programa PopLA [6].

Por otra parte, a partir de una curva rocking se puede conocer el grado de orientación preferencial de la muestra. Para ello se fija una posición  $\theta - 2\theta$  para muestra y detector, de forma que únicamente se obtiene una intensidad distinta de cero cuando el plano  $(hkl)$  correspondiente a ese ángulo se encuentra paralelo al plano de difracción. Desacoplado la posición de la muestra un pequeño ángulo  $\omega$ , puede comprobarse el grado de desviación respecto de la perpendicular a la superficie de la muestra en que ha crecido el plano  $(hkl)$ . Cuanto menor sea la desorientación entre los granos cristalinos menor será la anchura a media altura de la curva. Esta anchura se mide en arcos de segundo y se corresponde directamente con la inclinación que debemos aplicar a la muestra para seguir encontrando el plano  $(hkl)$  paralelo al plano de difracción.

## 2.6. TENSIONES RESIDUALES

Las tensiones residuales son las tensiones presentes en un material cuando no está sometido a ninguna fuerza ni momento externo. En el caso de capas delgadas es muy habitual que se generen tensiones durante la deposición, normalmente debidas a las diferencias existentes entre las estructuras cristalinas de las diferentes capas. Estas tensiones pueden ser tractivas (positivas), pudiendo llegar a fracturar la capa, o compresivas (negativas), que disminuyen la adherencia de las capas al substrato.

Cuando una capa está tensionada, los parámetros de red de la estructura cristalina están distorsionados respecto a los de la estructura libre de tensiones. Esta deformación,  $\varepsilon$ , se define como:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$$

, donde  $\Delta l$  es el cambio en la longitud y  $l$  es la longitud inicial.

En el caso de tratar con un material continuo, homogéneo e isótropo, la deformación se relaciona con la tensión a través de la ley de Hooke:

$$\sigma = \frac{E}{1 - \nu} \varepsilon$$

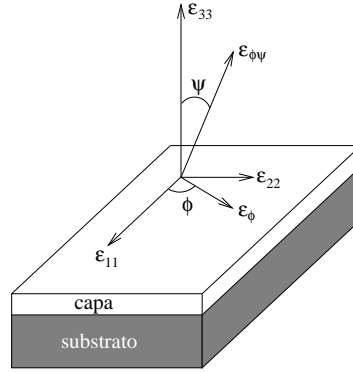
, donde  $\sigma$  es la tensión,

$E$  es el módulo de Young, y

$\nu$  es el coeficiente de Poisson.

En el caso más general, tensión y deformación son magnitudes tensoriales de segundo orden:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$



**Figura 2.7:** Representación esquemática de los ángulos de Euler ( $\psi, \phi$ ) y del sistema de referencia de la muestra.

Los valores situados en la diagonal corresponden a las tensiones y deformaciones normales, y los situados fuera de la diagonal, a las tensiones y deformaciones tangenciales.

Para calcular la tensión en una dirección determinada conviene utilizar el sistema de referencia de la muestra definido por los ángulos de Euler (figura 2.7). De esta forma, la deformación en la dirección  $\psi\phi$  puede escribirse como:

$$\varepsilon_{\psi\phi} = \sin^2 \psi (\varepsilon_{\phi} - \varepsilon_{33} + \varepsilon_{12} \sin 2\phi) + \sin 2\psi (\varepsilon_{13} \cos \phi + \varepsilon_{23} \sin \phi) + \varepsilon_{33}$$

con

$$\varepsilon_{\phi} = \varepsilon_{11} \cos^2 \phi + \varepsilon_{22} \sin^2 \phi$$

Al aplicar la ley de Hooke sobre esta expresión, se obtiene la deformación en función de las tensiones normales y tangenciales. El cálculo de la deformación puede simplificarse entonces a partir de ciertas aproximaciones aceptadas para capas delgadas [7]:

- Por tratarse de una capa delgada, la componente  $\sigma_{33}$  se considera nula porque la capa es libre en la dirección perpendicular al sustrato.
- Las tensiones son homogéneas en el volumen de la capa irradiada, por lo que no existe gradiente de tensiones.
- Hay isotropía en el plano de la capa, por lo que  $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ .
- Las componentes tangenciales  $\sigma_{i3}$  son nulas ( $i = 1, 2$ ).

De esta forma, la expresión que relaciona deformación y tensión es la siguiente:

$$\varepsilon_{\psi\phi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\phi} \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} 2\sigma_{\phi} \quad (2.6)$$

Mediante difracción de rayos X puede calcularse la variación en el parámetro de red de la estructura cristalina que está provocando la deformación. Este cálculo se realiza a través del desplazamiento que se produce en el pico de difracción al variar la distancia interplanar (ecuación 2.4). El sistema de medida consiste en escoger una reflexión ( $hkl$ ) y fijar fuente y detector al ángulo de difracción  $2\theta_{hkl}$  correspondiente. Esta reflexión deberá entonces localizarse para diferentes inclinaciones  $\psi$  de la muestra. De esta manera, puede calcularse cómo varía la distancia interplanar en función del ángulo de inclinación. Para comprobar si el comportamiento es simétrico para  $\psi$  positiva y negativa, se realizan dos series de mediciones, una para un ángulo  $\phi$  determinado, variando  $\psi$  de 0 a  $90^\circ$  (rama positiva), y otra para  $\phi + 180^\circ$  y variando  $\psi$  de 0 a  $-90^\circ$  (rama negativa).

Los valores obtenidos para la distancia interplanar de un determinado ( $hkl$ ) permiten entonces calcular la deformación para cada ángulo de inclinación:

$$\varepsilon_{\psi\phi} = \frac{d_{\psi\phi} - d_o}{d_o} \quad (2.7)$$

donde  $d_{\psi\phi}$  es la distancia interplanar medida por difracción para los ángulos  $\psi$  y  $\phi$ , y  $d_o$  es la distancia interplanar si no hay tensiones.

El método de cálculo de tensiones  $d$  vs.  $\text{sen}^2\psi$  [8] consiste en combinar las ecuaciones 2.6 y 2.7 y representar los valores obtenidos para la distancia interplanar para diferentes  $\psi$  en función del  $\text{sen}^2\psi$ . La tensión puede calcularse a partir de la pendiente de la recta que se obtiene al representar estos valores y corresponde a:

$$m = \frac{1 + \nu}{E} d_o \sigma_\phi$$

donde  $m$  es la pendiente de la recta.

Este método únicamente puede usarse en capas policristalinas y no funciona correctamente cuando existen gradientes de tensiones o tensiones tangenciales, que invalidan las aproximaciones realizadas. Por ejemplo, si en lugar de obtener una recta se obtiene una curva con oscilaciones quiere decir que la capa está texturada, por lo que al variar  $\psi$  se hacen patentes las anisotropías en el plano. También pueden obtenerse curvas diferentes para las ramas positiva y negativa, idealmente iguales. En este caso, esta desviación respecto del modelo se debe a la presencia de tensiones tangenciales. Una curvatura al inicio de la recta significaría que existe un gradiente de tensiones en la dirección perpendicular al plano de la capa.

Las medidas de tensiones se han realizado en los SCT de la *Universitat de Barcelona*. Se ha utilizado el difractómetro Philips MRD con goniómetro de texturas. La longitud de onda utilizada para estas medidas ha sido la del Cr de  $2.29 \text{ \AA}$ .

<i>Parámetro</i>	<i>Perfil de XRR</i>
Densidad	Ángulo crítico Amplitud de los picos de interferencia ( <i>fringes</i> )
Grosor de las capas	Distancia en los picos de interferencia
Rugosidad	Amplitud de los picos de interferencia Función envolvente

**Cuadro 2.2:** Influencia de diversos parámetros sobre el perfil de reflexión de un sistema de multicapas.

## 2.7. REFLECTIVIDAD DE RAYOS X (XRR)

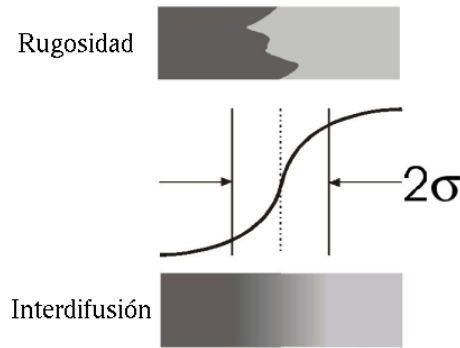
Las siglas XRR corresponden a *X-Ray Reflectivity*. Las medidas realizadas con esta técnica proporcionan información acerca del perfil de densidad (en profundidad) de la muestra, del grosor de las capas y de la rugosidad cuadrática media (*rms roughness*) de las intercaras [9].

Un haz altamente colimado entra en la muestra a muy bajo ángulo, normalmente a unos pocos grados o menos. Dado que el índice de refracción de cualquier material es ligeramente menor que uno para la longitud de onda de los rayos X [10], el haz es totalmente reflejado si el ángulo de incidencia respecto a la superficie de la muestra es menor que un cierto ángulo crítico. En esta región, la profundidad de penetración es de unos 3 nm aproximadamente. Si se incrementa el ángulo de incidencia, se supera el ángulo crítico y la profundidad de penetración aumenta hasta cientos de  $\mu\text{m}$ . Este ángulo crítico es función de la densidad del material en la superficie.

La reflectividad está relacionada con cambios en el índice de refracción. Si se analiza un sistema de multicapas, aparece un salto en el índice de refracción en las intercaras. Todas esas intercaras interactuarán con los fotones de rayos X y contribuirán al espectro de reflexión. Para una multicapa periódica, aparecerán también picos debidos a la interferencia con la estructura periódica (picos de Bragg). La tabla 2.2 muestra esquemáticamente cómo afectan diferentes parámetros al espectro de reflexión.

Los perfiles de reflectividad que se presentan en este trabajo han sido obtenidos en los *Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona* utilizando el equipo SIEMENS D-500 calibrado para trabajar a bajo ángulo, y en la línea B5 del ESRF en Grenoble, con un montaje diseñado especialmente para este tipo de medidas. En todos los casos las medidas se han realizado en modo especular, modo en el que el ángulo de entrada del haz y el de salida son iguales en todo momento.

El análisis de los perfiles de reflexión para una muestra formada por multicapas es altamente complejo debido al elevado número de parámetros a tener en cuenta, especialmente cuando el número de capas es elevado. El objetivo es obtener información de la densidad, el grosor y la rugosidad para cada una de las capas del sistema multicapas. El método más fiable y cómodo para un análisis



**Figura 2.8:** Esquema de la función que describe el perfil de la intercara,  $p(z)$ , la cual describe tanto una intercara rugosa como una difusa [11].

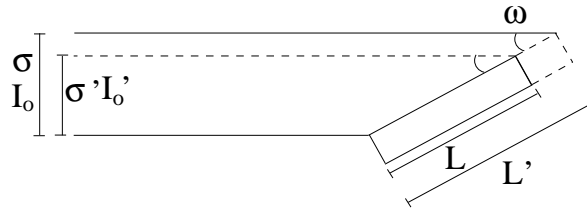
de este tipo es realizar un ajuste del perfil de reflectividad final con un programa de ajuste específico para este tipo de medidas. Para este trabajo se ha usado el programa IMD [11], integrado como extensión en el paquete de análisis XOP [12]. Este programa ha sido diseñado especialmente como herramienta para la estimación de parámetros característicos de un sistema multicapas a partir de medidas de reflectividad. El cálculo de las funciones ópticas del sistema se basa en la aplicación de las ecuaciones de Fresnel, las cuales describen la reflexión y la transmisión de una onda electromagnética plana incidiendo en una intercara entre dos materiales diferentes desde el punto de vista óptico. Estas ecuaciones han sido modificadas para tener en cuenta las imperfecciones de las intercaras [11]. La modificación consiste en multiplicar los coeficientes de reflexión de Fresnel por una determinada función  $\tilde{w}(s)$ , que proviene de la descripción del perfil de la intercara a través de una función  $p(z)$ , y es de la forma:

$$p(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^z \exp(-t^2/2\sigma^2) dt$$

La función  $\tilde{w}(s)$  se obtiene a partir de la Transformada de Fourier de la derivada en función de  $z$  de  $p(z)$ :

$$\tilde{w}(s) = \exp(-s^2/2\sigma^2)$$

$\sigma$  es el parámetro que caracteriza la anchura media de la función que describe el perfil de la intercara (figura 2.8). Con este sistema, y midiendo en modo especular, no se puede distinguir si la imperfección se debe a la rugosidad o a la difusión en las intercaras, por lo que mide tanto la rugosidad cuadrática media (rms) de la intercara, si ésta es puramente rugosa, como la anchura que ocupa la intercara en el caso de ser puramente difusa. El resultado también puede ser una combinación de las dos, en el caso en que la intercara presente tanto rugosidad como interdifusión.



**Figura 2.9:** Esquema del haz incidiendo sobre la muestra para un ángulo  $\omega$  menor que el ángulo crítico. Las líneas continuas corresponden a la configuración real del sistema, y las discontinuas a magnitudes adaptadas a la dimensión real del haz, como  $L'$ , o a la longitud real de la muestra como  $I'$  y  $\sigma'$ .

Para realizar el ajuste se debe introducir en el programa la longitud de onda del haz, el rango angular, y una descripción completa de la estructura del sistema, que especifique el grosor de las capas, los valores de  $\sigma$  para cada intercara y el material del que están formadas las capas. Los valores introducidos sirven de punto de partida para el ajuste del perfil calculado a los datos experimentales. Como en otros programas de ajuste, la regresión se realiza por mínimos cuadrados y se cuantifica a través del parámetro  $\chi^2$ . Esto puede hacer que se obtengan diferentes soluciones con una misma calidad de ajuste, por lo que habrá que asumir la solución (combinación de parámetros) más plausible, siempre en función de datos obtenidos mediante otras técnicas.

Por otra parte, los perfiles obtenidos han tenido que ser corregidos en todo los casos antes de realizar los ajustes debido a la longitud finita de la muestra. Esta corrección se detalla a continuación:

Llamemos  $I_0$  e  $I$  a las intensidades del haz incidente y reflejado respectivamente, de forma que la reflectividad se calculará a partir de  $I/I_0$ . Para medidas a muy bajo ángulo, por debajo de un cierto ángulo  $\theta_L$ , el tamaño del haz incidente es mayor que el de la muestra, por lo que  $I$  e  $I_0$  ya no podrán compararse directamente. Será necesario utilizar  $I'_0$ , fracción real de haz que está incidiendo sobre la muestra. Este ángulo puede calcularse a partir de:

$$\sigma = L \cdot \sin \theta_L \quad (2.8)$$

donde  $\sigma$  es a la altura del haz y  $L$  es la longitud de la muestra.

Para ángulos mayores,  $\omega > \theta_L$ , no será necesaria ninguna corrección. En cambio, para ángulos menores será necesario corregir  $I_0$ . La figura 2.9 muestra un esquema del haz incidente y de la muestra, que puede ayudar a entender cómo calcular el factor de corrección por el que deberán ser multiplicados los valores de reflectividad obtenidos para ángulos menores que  $\theta_L$ .

Para calcular este factor consideraremos un ángulo de incidencia menor al ángulo crítico,  $\omega < \theta_L$ . En este caso, tal como puede verse a partir de la figura 2.9, la ecuación 2.8 se convierte en las dos ecuaciones siguientes:

$$\sigma = L' \cdot \sin \theta_L \quad (2.9)$$

$$\sigma' = L \cdot \sin \theta_L \quad (2.10)$$

donde  $L'$  corresponde a la longitud que debería tener la muestra para que tuviera el mismo tamaño que el haz (para el ángulo  $\omega$ ) y  $\sigma'$  es la altura que debería tener el haz para cubrir exactamente una muestra de tamaño  $L$ .

Debido a que la intensidad del haz es directamente proporcional a su tamaño, también se cumple que:

$$I'_o \cdot \sigma = I_o \cdot \sigma' \quad (2.11)$$

A partir de las ecuaciones 2.9, 2.10 y 2.11 puede calcularse el factor de corrección en función únicamente de las magnitudes reales:

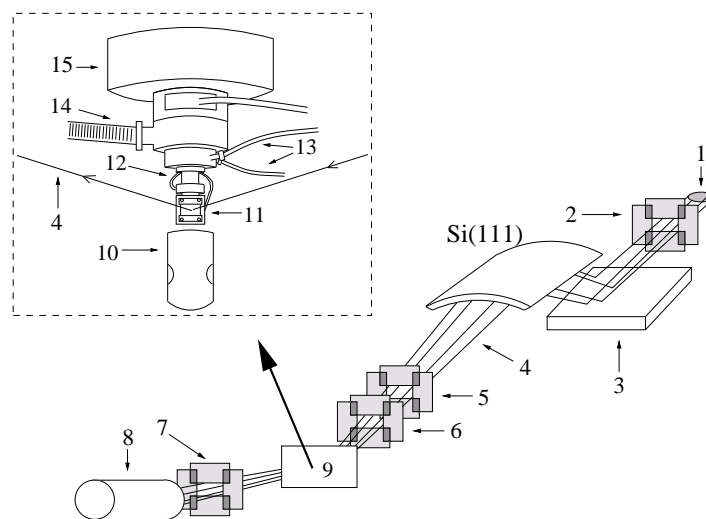
$$I_o = \gamma(\omega) \cdot I'_o = \frac{\sigma}{L \cdot \sin \omega} I'_o \quad (2.12)$$

De esta forma, para corregir los datos únicamente habrá que multiplicar por el factor  $\gamma(\omega)$  los valores de reflectividad obtenidos que se encuentren por debajo del ángulo crítico correspondiente ( $\theta_L$  deberá calcularse para cada muestra a partir de la ecuación 2.8).

### 2.7.1. Montaje experimental de XRR en temperatura

Cuando los sistemas de multicapas se usan en aplicaciones como capas para la metalización de dispositivos microelectrónicos o recubrimientos resistentes a la corrosión, es imprescindible caracterizar su comportamiento térmico. Algunos autores han usado previamente reflectividad especular y/o difusa (*diffuse reflectivity*) para estudiar capas finas y multicapas sometidas a diferentes tratamientos isotermos, para caracterizar así su estabilidad térmica y la evolución de la interdifusión en las intercaras [13–15], aunque normalmente las muestras se analizan después de realizar los tratamientos térmicos. Las medidas de reflectividad que se han hecho *in-situ* han sido durante la deposición de capas delgadas [16] y, a temperatura ambiente, para estudiar la evolución de la formación de óxido [17]. Recientemente también se han realizado medidas a alta temperatura para analizar la interdifusión en estructuras basadas en Si/SiGe [18]. El análisis de perfiles de reflectometría con tratamiento térmico *in-situ* en sistemas de multicapas es una técnica relativamente novedosa. En este trabajo se presenta el uso de radiación de sincrotrón para realizar medidas de reflectividad especular en tiempo real durante el tratamiento térmico de un sistema complejo de capas delgadas. Mediante esta técnica no destructiva puede hacerse un seguimiento de los procesos de transformación que tienen lugar en la muestra, obteniendo información sobre las temperaturas de transformación (*onset*) y el alcance de la misma.

Tal como se ha comentado previamente, las medidas de XRR en temperatura se realizaron en el ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) en Grenoble. La versatilidad de la instalación permitió realizar un montaje instrumental específico que incluyera un sistema para calentar la



**Figura 2.10:** Representación esquemática del montaje: 1) fuente; 2) rendijas primarias; 3) monocromador de Si(111) con curvatura sagital en el segundo cristal (focalización horizontal); 4) haz; 5) rendijas secundarias; 6) rendijas muestra; 7) rendijas detector; 8) detector; 9) cámara del horno con la muestra; 10) capuchón para realizar el vacío con ventanas de kapton; 11) placa de Mo con muestra; 12) elemento resistivo y termopares; 13) circuito de refrigeración; 14) conexión a la bomba de vacío; 15) goniómetro.

muestra a velocidad controlada en una cámara de vacío (partiendo de un horno desarrollado previamente [19]), y así poder estudiar la evolución de las multicapas en función de la temperatura.

La óptica primaria de la línea se ajustó a las condiciones de medida necesarias para este tipo de experimento. Tal como se muestra en la figura 2.10, se usó el monocromador de cristal doble, con curvatura sagital en el segundo para concentrar el flujo horizontalmente. De esta forma se pudo aprovechar la alta colimación en la dirección vertical que proporciona la fuente [20]. Por otra parte, el segundo cristal fue ligeramente ajustado para reducir la contribución del tercer armónico en la reflexión del Si(111). La energía de los fotones se filtró mediante difracción en los cristales del monocromador. Los espectros de reflectividad fueron registrados usando geometría especular.

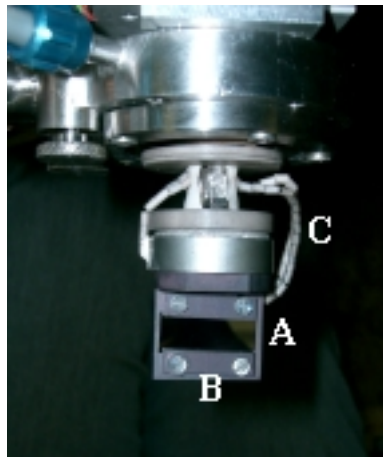
El tamaño del haz se fijó a través de un sistema móvil de rendijas, tanto para el haz incidente como para el haz reflejado. Los valores utilizados se muestran en la tabla 2.3. La longitud del haz sobre la muestra depende siempre del ángulo de inclinación, no así la anchura, que viene determinada directamente por las rendijas. Para evitar la saturación del detector en el rango angular cercano al ángulo crítico (reflexión total), se usó un sistema de filtros formado por 5 láminas de  $75 \mu\text{m}$  de molibdeno.

La muestra queda fijada sobre una pieza de molibdeno mediante presillas y tornillos también de molibdeno (figuras 2.10(11) y 2.11B). Esta pieza va cubierta con un caparazón (figuras 2.10(10) y 2.12A) que al encajarse permite realizar un elevado vacío en el interior. Sobre este caparazón

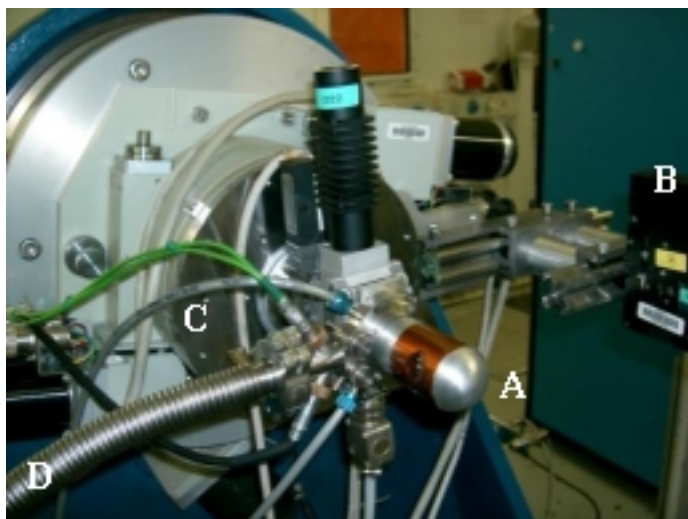


Energía de los fotones	17 keV
Rendija de salida del haz	0.04 mm x 2 mm
Rendija de entrada del haz reflejado	0.1 mm x 2 mm

**Cuadro 2.3:** Configuración del sistema de rendijas para XRR.



**Figura 2.11:** Detalle del montaje experimental para las medidas de XRR en temperatura en el que se ve la zona de montaje de la muestra. Sobre la foto: A) muestra; B) soporte de molibdeno para la muestra; C) termopares.



**Figura 2.12:** Montaje experimental para las medidas de XRR en temperatura. Sobre la foto están indicados: A) cápsula que contiene la muestra y que permite hacer el vacío; B) sistema dinámico de filtros; C) goniómetro; D) tubo de conexión a la bomba de vacío.

se practicaron dos orificios a modo de ventana cubiertos con láminas de Kapton para permitir la entrada y salida del haz de rayos X. Todo este sistema estaba montado sobre el goniómetro, tal como muestra la figura 2.12.

El control de temperatura se realizó a través de un sistema de ciclo cerrado (*closed-loop system*) previamente ajustado que regulaba la potencia suministrada a una resistencia en contacto con la pieza de molibdeno. Dos termopares permitían conocer la temperatura del sistema, el primero situado próximo a la resistencia y el segundo justo por debajo de la muestra, pero en contacto con el molibdeno. Un circuito de refrigeración permitía un mayor control en el seguimiento del programa de temperaturas establecido. El vacío se realizó con una bomba turbomolecular con un vacío medio de  $1,8 \cdot 10^{-7}$  mbar.

Para medir la intensidad del haz reflejado se utilizó un contador de centelleo de alta velocidad, basado en un cristal YAP de electrónica rápida. Con este sistema pudieron realizarse barridos a muy alta velocidad, es decir, utilizando tiempos de conteo de fracciones de segundo, lo que permitió medir de forma continua sincronizando el movimiento de los motores con el conteo del detector.

## 2.8. MICROSCOPIA

La microscopía, en todas sus variantes, es una técnica excelente ya que permite la visualización directa de la muestra a estudiar. Con todo, puede ocurrir que la preparación de la muestra sea

tan compleja que haya que limitar su uso. A continuación se comentan brevemente los diferentes tipos de microscopía utilizados en este trabajo.

### 2.8.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

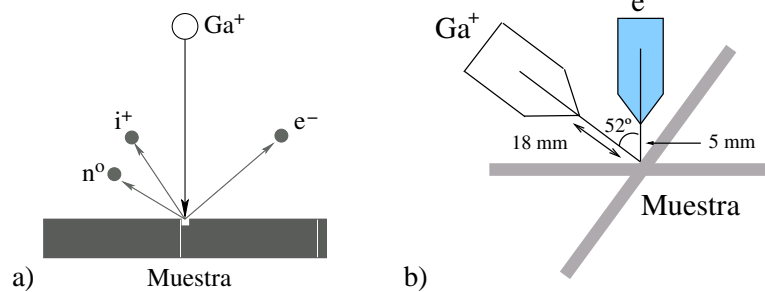
La microscopía electrónica de transmisión (*Transmitted Electron Microscopy, TEM*) se utiliza para caracterizar una gran cantidad de materiales, tanto desde un punto de vista morfológico como cristalográfico.

Las imágenes de TEM se forman utilizando electrones en vez de luz visible como en el microscopio óptico en el modo de transmisión lo que implica que las lentes utilizadas deben ser magnéticas. La ventaja de usar electrones es que, debido a que su longitud de onda es más corta que la de la luz visible, permiten obtener hasta un millón de aumentos con una resolución de menos de 10 Å. Las imágenes se pueden observar sobre una pantalla fluorescente o un papel fotográfico. Además, el análisis de los rayos X emitidos debido a la interacción entre los electrones acelerados y la muestra permite determinar la composición elemental de la muestra con una alta resolución espacial.

La preparación de las muestras es un punto clave en esta técnica. Para poder ser observadas, las muestras tienen que ser adelgazadas hasta un grosor menor a una décima de micra para que los electrones acelerados la puedan traspasar. En muchos casos este hecho implica un gran esfuerzo a la hora de preparar las muestras para su observación, especialmente si se pretende hacer una observación de una sección transversal, método muy utilizado en el campo de las multicapas. El objetivo en este estudio es realizar una observación de una sección transversal de las multicapas de Cu-Mg. Algunos de los pasos seguidos se detallan a continuación:

- a) La muestra se adhiere a dos trozos de oblea de Si.
- b) Este *sandwich* se corta en seco para obtener una pieza de 1.7 mm x 1 mm.
- c) Esta pieza se adhiere a un disco de Ti. Con este soporte, se puede comenzar a adelgazar la muestra puliéndola con papel de SiC y pasta de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (de grano de 1 μm) hasta alcanzar un grosor de 50 μm. En todos los procesos de pegado y despegado, la temperatura de la muestra ha alcanzado los 60°C, necesarios para ablandar los diferentes adhesivos.
- d) La muestra se retira del soporte de Ti para colocarla en un portamuestras para el bombardeo con haz de iones. La muestra es atacada por las dos caras con iones de 10 keV y una corriente de 75 μA, a un ángulo de 1.5-2°. En estas condiciones la temperatura no debería exceder los 60°C.
- e) Ambas caras terminan de pulirse con el haz de iones a un ángulo de 7° en dos pasos: 1) con iones de una energía de 1 keV y una corriente de 25 μA, durante 2 min; 2) la energía se reduce hasta 0.25 keV y la corriente a 10 μA durante un tiempo de 15 min.

La preparación de la muestra, así como las medidas y el análisis de las mismas, han corrido a cargo de János Lábár, del Laboratorio de Física de Capas Delgadas del *Research Institute for Technical Physics and Materials Science* en Hungría. El microscopio electrónico de transmisión utilizado ha sido un JEOL 3010 a 300 keV. Las imágenes han sido obtenidas tanto en campo



**Figura 2.13:** a) Esquema de los procesos que tienen lugar en el FIB debido a la interacción del haz de iones con la muestra. b) Esquema de la configuración de los haces de iones y electrones en el FIB utilizado.

claro (*bright field imaging*) como en campo oscuro (*dark field imaging*). En el primer modo de operación, la imagen se forma a partir del haz de electrones transmitido por la muestra, en el segundo, la imagen se forma a partir de los electrones dispersados.

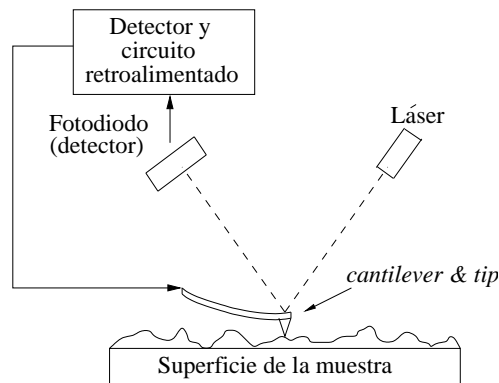
### 2.8.2. Microscopía electrónica de barrido y haz de iones focalizado (SEM&FIB)

La microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) es una herramienta muy útil para la observación de superficies. Consiste en enviar sobre la muestra un haz focalizado de electrones, que interactúan con los átomos del material. El detector recoge información sobre los electrones secundarios que se han producido a raíz de la interacción inelástica de los electrones primarios (haz) con los electrones de las bandas de valencia o de conducción, dependiendo del tipo de material.

El haz de electrones primarios está controlado por lentes magnéticas que permiten la deflexión del haz a una cierta velocidad, pudiendo realizarse así un rastreo de la muestra. El detector está sincronizado con este barrido para poder obtener imágenes de un área concreta.

Las medidas que aparecen en este trabajo se han realizado en el *Parc Científic de Barcelona* y el aparato utilizado ha sido un Strata DB235 fabricado por FEI. Este modelo tiene una resolución de entre 2 y 5 nm dependiendo del voltaje utilizado, y permite hacer observaciones *in-situ* de secciones transversales de la muestra al integrar un haz de iones focalizado (*Focused Ion Beam*, FIB).

El FIB consiste en un haz de iones de galio de muy pequeño tamaño (alrededor de 7 nm). Al incidir sobre la muestra permite realizar bombardeos, con idea de marcar, cortar, agujerear, o efectuar depósitos localizados de capas de diferentes materiales. En este trabajo, el haz de iones focalizado ha sido utilizado para realizar cortes en el lateral de la muestra y poder observar así secciones transversales limpias.



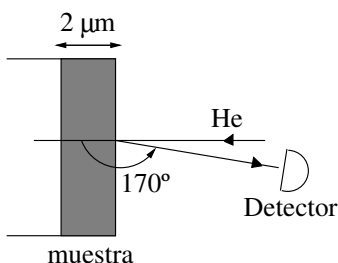
**Figura 2.14:** Esquema de funcionamiento de un AFM.

Cuando el haz de iones de galio incide sobre la muestra pueden producirse diferentes efectos, como la implantación de los iones del haz, la emisión de iones o átomos neutros de la muestra, y/o la emisión de electrones secundarios o retrodispersados (ver figura 2.13a). A partir de estos últimos, y mediante el uso de un detector, es posible obtener una imagen de la muestra, aunque de peor calidad que la que se obtiene a partir del SEM (haciendo incidir los electrones directamente). En el aparato utilizado, el haz de iones y el de electrones están colocados formando un ángulo de  $52^\circ$  y enfocados a un mismo punto (ver figura 2.13b). La corriente iónica puede ir desde 100 pA, para cortes rápidos, hasta 30 pA, para obtener cortes limpios y pulidos.

### 2.8.3. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

El microscopio de fuerzas atómicas (*Atomic Force Microscope*, AFM) permite la obtención de imágenes tridimensionales de la superficie de muestras tanto conductoras como aislantes sin ninguna preparación especial previa. Este microscopio está formado por un brazo flexible (*cantilever*) rematado por una punta muy afilada (*tip*), de unos pocos nanómetros que se coloca a una distancia muy próxima a la superficie de la muestra. La fuerza atómica entre la punta y la muestra hace que el brazo se desvíe y tuerza siguiendo la ley de Hooke. Normalmente este desvío se mide usando un haz láser que se refleja en la parte superior del *cantilever* (fig. 2.14). Con este sistema se realiza un barrido sobre la muestra registrando en cada momento la posición de la punta, así como la altura a la que ésta debe encontrarse para que la fuerza sea siempre la misma. Para evitar que la punta choque con protuberancias sobre la superficie de la muestra durante el barrido, el movimiento está controlado por un circuito de retroalimentación, para conseguir que la fuerza sea constante.

Esta técnica permite obtener una imagen en tres dimensiones de la topología superficial de la muestra, con una resolución lateral de 1-2 nm y 0.01 nm en vertical. El AFM permite medir



**Figura 2.15:** Representación esquemática de la técnica de RBS

rugosidad, tamaños de grano y su distribución entre otros. Las medidas de AFM se han realizado en el servicio de microscopía del *Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona* (ICMAB).

## 2.9. ESPECTROMETRÍA DE RETRODISPERSIÓN DE RUTHERFORD (RBS)

*Rutherford Backscattering Spectrometry* (RBS) es una técnica muy potente y de uso muy extendido en la caracterización de multicapas. En esta técnica, un haz de iones de helio de alta energía (1-2 MeV) es dirigido perpendicularmente hacia la muestra a estudiar. Mediante un detector colocado a un ángulo cercano a los  $180^\circ$  respecto a la dirección del haz incidente, se registran los iones de helio que han sido dispersados elásticamente por los núcleos de los átomos presentes en la muestra (ver figura 2.15). La energía de cada uno de estos iones depende de la energía inicial (incidente) y de la masa del átomo de la muestra con el que ha colisionado: cuanto mayor es la masa del átomo colisionado, mayor es la energía del ión al ser detectado. De esta forma, midiendo la energía de los iones dispersados se obtiene información sobre la composición química de la muestra.

Por otro lado, en el caso de que el ión no colisione con ninguno de los átomos presentes en la superficie de la muestra sino con uno que se encuentre a una cierta profundidad, el ión incidente pierde energía de forma gradual a medida que atraviesa el sólido, tanto en el camino de entrada como en el de salida. Teniendo en cuenta este comportamiento, puede realizarse un estudio de composición en función de la profundidad en una muestra formada por capas delgadas. En este tipo de muestras, el estudio puede realizarse hasta una profundidad máxima de  $2 \mu\text{m}$  aproximadamente sin necesidad de atacar la muestra para agujerearla, con una resolución en profundidad entre 1 y 10 nm.

En el caso de este trabajo se ha utilizado un haz de  $\text{He}^{++}$  de 1.986 MeV y otro de  $\text{He}^+$  a 0.991 MeV, colimado a  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ , en la cámara de canalización iónica (Charles-Evans) del *Centro Nacional de Aceleradores* (CNA) en Sevilla. Tanto las medidas como las simulaciones, realizadas

con el programa SIMRA, han corrido a cargo de Francisco J. Áger de la *Escuela Universitaria Politécnica* de la Universidad de Sevilla.

## 2.10. ELIPSOMETRÍA

La elipsometría es una técnica no destructiva que utiliza luz polarizada para obtener información acerca de las propiedades ópticas de la muestra a estudiar. Se trata de una técnica muy versátil, con aplicaciones en campos muy variados, desde la microelectrónica (para la caracterización de óxidos o fotoresinas sobre obleas de silicio) hasta la biología. Entre otras medidas, permite determinar grosores de capas con gran precisión, siempre que éstas sean más delgadas que la longitud de onda de la luz utilizada.

Esta técnica consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de luz con una polarización conocida y medir el cambio que se produce en la polarización del haz reflejado. Es una técnica especular, es decir, los ángulos de entrada y salida son iguales y el cambio en la polarización está directamente relacionado con el grosor y el índice de refracción de la muestra. A partir de la evolución espectral de los estados de polarización incidente ( $\chi_i$ ) y reflejado ( $\chi_r$ ) puede calcularse el llamado cociente complejo de reflectancia,  $\rho$ :

$$\rho = \frac{\chi_i}{\chi_r} = \tan \Psi e^{i\Delta}$$

Los ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  están directamente relacionados con las posiciones de los polarizadores y son proporcionados por el software del elipsómetro. Utilizando un modelo adecuado para describir la muestra, puede calcularse la función  $\rho$  a partir del ángulo de incidencia, la energía del haz incidente, las funciones dieléctricas y los grosores de capa y sustrato. Fijando el ángulo, y utilizando los valores teóricos para la función dieléctrica, puede caracterizarse el grosor de la capa con gran precisión. En nuestro caso se ha utilizado el modelo de medio efectivo de Bruggeman [21], en el que se considera la rugosidad de la capa como una mezcla de medio y capa. El valor utilizado para la función dieléctrica del Cu ha sido el que proporcionan K. Stahrenberg *et al.* [22].

Las medidas han sido realizadas y analizadas en el *Laboratori de Propietats Òptiques* del *Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona*.

## Bibliografía

- [1] H.E.Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702.
- [2] B.D.Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd Edition, Adison-Wesley Publishing Company, Inc.American Society for Metals, 1967, p. 99.
- [3] Powder diffraction files, International Centre for Diffraction Data (1995).
- [4] F. I. for Materials Research, G. Testing, Powder cell.
- [5] F.Gingl, P.Selvam, K.Yvon, Structure refinement of Mg(2)Cu and a comparison of the Mg(2)Cu, Mg(2)Ni and Al(2)Cu structure types, *Acta. Cryst.* B49 (1993) 201.
- [6] L. Alamos, U.K.Kockos, J.S.Kallend, H.R.Wenk, PopLA - preferred orientation package, Los Alamos Nat. Lab (1995).
- [7] E.Hurtós, Contribució a l'estudi del creixement de capes primes de carbur de silici obtingudes de LPCVD, Tesis Doctoral Universitat Autònoma de Barcelona (1999).
- [8] V.Hauk, *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods*, 1st Edition, Elsevier Science, 1997.
- [9] D. Boer, J.G.Leeenaers, W. den Hoogenhof, Glancing-incidence x-ray analysis of thin-layered materials:a review, *X-Ray Spectrom.* 24 (1995) 91.
- [10] K.N.Stoev, K.Sakurai, Review on grazing incidence x-ray spectrometry and reflectometry, *Atom. Spec.* 54 (42) (1999) 41.
- [11] D.L.Windt, IMD-software for modeling the optical properties of multilayer films, *Comput. phys.* 12 (4) (1998) 360.
- [12] M. del Río, R.J.Dejus, XOP: Recent developments, *SPIE proceedings* (1998) 3448.
- [13] F.Prokert, J.Noetzel, N.Schell, E.Wieser, A.Gorbunov, Effect of annealing on the interface structure of cross-beam pulsed laser deposited Co/Cu multilayers, *Thin Sol. Films* 416 (2002) 114.
- [14] C.A.Lucas, T.D.Nguyen, J.B.Kortright, X-ray reflectivity measurements of the expansion of carbon films upon annealing, *Appl. Phys. Lett.* 59 (17) (1991) 2100.
- [15] S.Venkataraj, O.Kappertz, Ch.Liesch, R.Detemple, R.Jayavel, M.Wuttig, Thermal stability of sputtered zirconium oxide films, *Vacuum* 75 (2004) 7.
- [16] C.Wyon, D.Delille, J.P.Gonchond, F.Heider, L.Kwakman, S.Marthon, I.Mazor, A.Michallet, D.Muyard, L.Perino-Gallice, J.C.Royer, A.Tokar, In-line monitoring of advanced microelectronic processes using combined x-ray techniques, *Thin Sol. Films* 450 (2004) 84.



- 
- [17] S.Logotheidis, G.Stergioudis, P.Patsalas, Oxidation and structural changes in fcc TiN(x) thin films studied with x-ray reflectivity, *Surf. Coat. Technol.* 100-101 (1998) 295.
- [18] M.Meduna, J.Novak, C.V.Falub, G.Chen, G.Bauer, S.Tsujino, D.Grützmacher, E.Müller, Y.Campidelli, O.Kermarrec, D.Bensahel, N.Schell, High temperature investigations of Si/SiGe based cascade structures using x-ray scattering methods, *J. Phys. D* 38 (2005) A121.
- [19] D.Bellet, B.Gorges, A.Dallery, P.Bernard, E.Pereiro, J.Baruchel, A 1300K furnace for in-situ x-ray microtomography, *J. Appl. Cryst.* 36 (2003) 366.
- [20] E.Ziegler, J.Hoszowska, L.Peverini, J.Y.Massonnat, R.Hustache, The ESRF BM05 metrology beamline: Instrumentation and performance upgrade, *AIP Conf. Proc.* 705 (2004) 436.
- [21] H.Fujiwara, J.Koh, P.I.Rovira, R.W.Collins, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 10832.
- [22] K.Stahrenberg, Th.Herrmann, K.Wilmers, N.Esser, W.Ritcher, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 115111.