

La figura 3.30 muestra uno de los espectros adquiridos junto con la simulación de la señal para la tricapa Cu/Mg/Cu(+Fe). En el gráfico se pueden distinguir claramente las contribuciones del sustrato y de las capas de Mg, Cu y Fe a la curva experimental que queda perfectamente ajustada por la simulación. Los valores obtenidos a partir de la simulación se muestran en el cuadro 3.9. Aún teniendo en cuenta que en este tipo de medidas se considera un error de un 3 % en los espesores, puede comprobarse que en todos los casos el espesor lineal es menor que el esperado al depositar las capas. En concreto, las capas de Fe y de Cu son un 12.5 % y un 11.5 % más delgadas, respectivamente.

Capa	Espesor atómico ( $10^{15}$ at/cm <sup>2</sup> )	Espesor lineal (Å)
Fe	445	525
Cu	149	176
Mg	342	795
Cu	150	177
Si	∞	∞

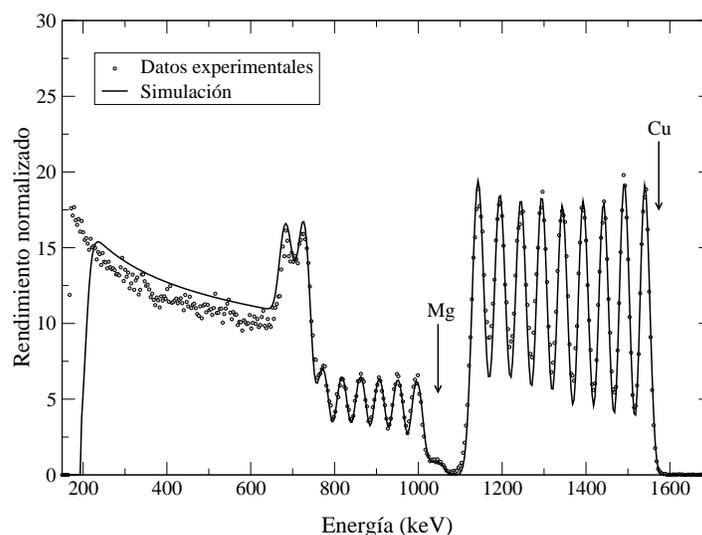
**Cuadro 3.9:** Resultados obtenidos a partir de la simulación de la curva experimental correspondiente a la tricapa formada por Cu/Mg/Cu y Fe en la superficie (ver figura 3.30).

Aún así, hay que tener en cuenta que para realizar la conversión de espesores atómicos a espesores lineales se han utilizado las densidades nominales en volumen de los diferentes elementos, que se muestran en el cuadro 3.10. La única unidad real de espesor en RBS es at/cm<sup>2</sup>, por lo que los espesores lineales son sólo un dato orientativo si no se conoce la densidad real de las diferentes capas.

Elemento	Densidad ( $10^{22}$ at/cm <sup>3</sup> )	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
Fe	8.483	7.87
Cu	8.451	8.92
Mg	4.304	1.74

**Cuadro 3.10:** Valores de densidad utilizados para la transformación de espesor atómico a espesor lineal.

El espectro obtenido para la muestra 20/80 sin tratamiento térmico está representado en la figura 3.31. En él pueden distinguirse perfectamente los picos correspondientes a las diferentes capas de Cu y Mg de la muestra. En este caso, la semejanza entre la simulación y los datos experimentales es muy alta, aunque no perfecta. La discrepancia que presenta el ajuste de las capas de Cu es debido a la presencia de rugosidad en las intercaras. Esta rugosidad no puede calcularse con



**Figura 3.31:** Espectro de RBS obtenido para la multicapa 20/80 sin tratamiento térmico.

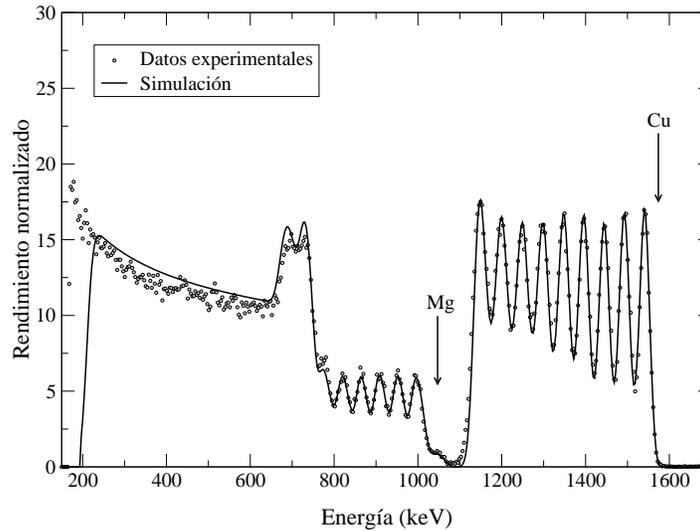
precisión con el programa de simulación, aunque sí que permite realizar una estimación, que arroja unos valores de entre 5-10 Å. Aunque estos valores sean poco fiables se debe recalcar la importancia de la rugosidad en estas muestras, tan claramente visible mediante todas las técnicas utilizadas.

Los valores obtenidos a partir de la simulación de la multicapa 20/80 sin tratamiento térmico se muestran en el cuadro 3.11. En este caso se presenta directamente la media de los espesores para las nueve capas de Cu y para las ocho capas de Mg. De nuevo los valores obtenidos para los espesores lineales son menores a los esperados, hecho que ya había sido observado en los ajustes de los espectros de reflectividad (ver cuadro 3.2) y en las medidas de elipsometría de las capas de Cu (ver cuadro 3.3).

Capa	Espesor medio atómico ( $10^{15}$ at/cm $^2$ )	Espesor medio lineal (Å)
Cu	$146 \pm 6$	$172 \pm 7$
Mg	$338 \pm 5$	$785 \pm 11$

**Cuadro 3.11:** Espesor promedio de las capas de Cu y Mg de la muestra 20/80 sin tratamiento térmico.

Mediante esta técnica también se ha estudiado una muestra sometida previamente a un tratamiento térmico. La muestra estudiada ha sido una multicapa 20/80 calentada hasta pasados los dos



**Figura 3.32:** Espectro obtenido para la multicapa 20/80 después de un tratamiento térmico hasta pasados los dos primeros picos calorimétricos, es decir, hasta finalizado el crecimiento lateral de la fase  $\text{CuMg}_2$ .

primeros picos calorimétricos, es decir, hasta completado el crecimiento lateral de la fase  $\text{CuMg}_2$  a lo largo de las intercaras. La figura 3.32 presenta el espectro obtenido. Si se compara éste con el de la muestra sin tratamiento térmico puede apreciarse una atenuación de los picos debido a la pérdida de definición de las intercaras.

Para obtener un ajuste satisfactorio de este espectro es necesario introducir en la simulación capas formadas por una mezcla de Cu-Mg en las intercaras. Hay que recordar que mediante esta técnica únicamente puede analizarse la composición atómica en función de la profundidad, sin poder conocer el estado químico de estos átomos. Por otra parte, mediante RBS no se tiene sensibilidad suficiente para conocer la estequiometría exacta de las fases que se forman si éstas son muy delgadas. Por eso se ha supuesto la presencia de  $\text{CuMg}_2$ , tal como indican las otras técnicas utilizadas en este trabajo. La introducción de esta región Cu-Mg en las intercaras impide el cálculo aproximado de la rugosidad de las capas. El cuadro 3.12 muestra los valores promedio obtenidos para los espesores de las capas de  $\text{CuMg}_2$  formadas en las intercaras Cu/Mg (Cu sobre Mg) y Mg/Cu (Mg sobre Cu). El grosor de la capa formada en las intercaras Cu/Mg es prácticamente tres veces más grande que el de las intercaras Mg/Cu, incluso teniendo en cuenta la dispersión de estos valores. Esto indica claramente que la primera etapa de crecimiento de la fase  $\text{CuMg}_2$  es asimétrica, presentando una gran dependencia con el tipo de intercara, dependiendo de si ésta es Cu sobre Mg o Mg sobre Cu.

Intercara	Espesor medio atómico ( $10^{15}$ at/cm <sup>2</sup> )	Espesor medio lineal (Å)
Cu/Mg	$160 \pm 30$	$292 \pm 55$
Mg/Cu	$54 \pm 9$	$98 \pm 16$

**Cuadro 3.12:** Valores promedio obtenidos para los espesores de las capas de CuMg<sub>2</sub> para cada uno de los tipos de intercara, Cu sobre Mg (Cu/Mg) y Mg sobre Cu (Mg/Cu). Para la conversión de espesor atómico a espesor lineal se ha utilizado la densidad de la fase cristalina CuMg<sub>2</sub> en volumen ( $5,48 \cdot 10^{22}$  at/cm<sup>3</sup> o 3,405 g/cm<sup>3</sup>).

### 3.3.5. Estudio calorimétrico del sistema 20/80 con capa tampón de Fe

Los resultados obtenidos hasta este punto indican que los dos primeros picos exotérmicos que pueden observarse en las curvas de calentamiento continuo de DSC en la muestra 20/80 están relacionados con la nucleación y el crecimiento lateral de la fase CuMg<sub>2</sub>. El cálculo de la energía de activación de estos dos picos calorimétricos indica que ambos pueden corresponder a procesos análogos. Si se tiene en cuenta que el crecimiento de esta fase presenta variaciones según la intercara, tal como ha podido observarse mediante RBS (ver sección 3.3.4), cada uno de estos dos picos exotérmicos podría corresponder a la nucleación y al crecimiento de la fase CuMg<sub>2</sub>, de forma diferenciada para cada tipo de intercara.

Para comprobar la validez de esta hipótesis es necesario aislar los dos tipos de intercara, es decir, tener la certeza de qué intercara es la que está transformándose en cada momento durante el tratamiento térmico. Para ello se han depositado dos tipos de multicapas, ambas con la misma relación de grosores que la muestra 20/80. En la primera, las intercaras del tipo Cu/Mg (Cu sobre Mg) quedan anuladas mediante la deposición de una capa tampón de Fe de 15 nm sobre cada capa de Mg. En la otra muestra, la intercara anulada es la Mg/Cu (Mg sobre Cu), mediante la deposición de una capa de 15 nm de Fe, esta vez después de cada capa de Cu. El cuadro 3.13 muestra esquemáticamente cada una de estas multicapas, que han sido ampliamente estudiadas en M.Gonzalez-Silveira et al. [14]. El Fe ha sido el elemento escogido para la capa tampón debido a la baja interacción que presenta con Cu y Mg a baja temperatura, tanto a nivel de difusión [15, 16], limitándose a unas pocas monocapas en el caso de Cu/Fe, como de formación de intermetálicos tal como puede verse en los diagramas de fase Cu-Fe (ver figura 3.33) y Mg-Fe (ver figura 3.34).

La figura 3.35 presenta las curvas de calorimetría obtenidas durante un calentamiento continuo a 10°C/min sobre las multicapas 20/80, Fe-Mg/Cu y Fe-Cu/Mg en las que se ve claramente el efecto de la capa tampón. Independientemente de la intercara en la que esté situada la capa de Fe, durante el calentamiento aparece una única transformación exotérmica donde, en una muestra con las dos intercaras activas, aparecen dos. Por otra parte, la forma y posición de este único pico depende también de la intercara activa. Así puede verse que la intercara Mg/Cu reacciona a menor temperatura y lo hace de forma lenta, produciendo un pico calorimétrico de inicio y final suave. En cambio, la intercara Cu/Mg necesita una temperatura mayor para formar el intermetálico, además

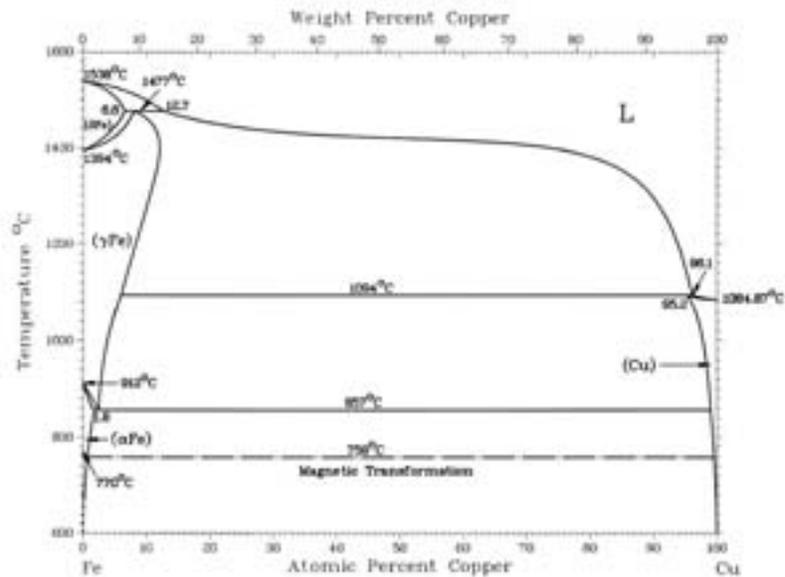


Figura 3.33: Diagrama de fases Cu-Fe [17].

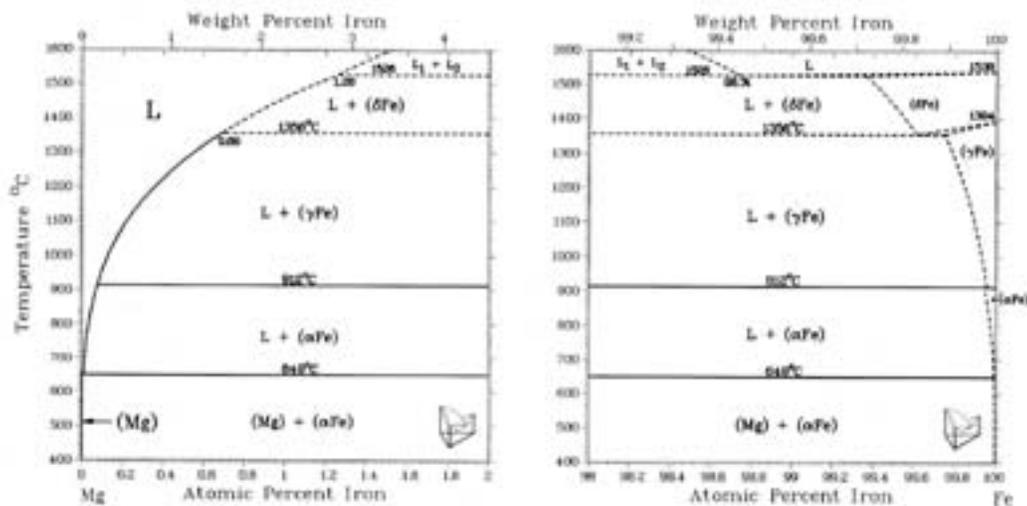


Figura 3.34: Diagrama de fases Mg-Fe [18].

<i>Muestra</i>	<i>Intercara activa</i>	<i>Descripción</i>
<b>Fe-Mg/Cu</b>	Mg/Cu : Mg sobre Cu	(20nm Cu+80nm Mg+15nm Fe)x8
<b>Fe-Cu/Mg</b>	Cu/Mg : Cu sobre Mg	(15nm Fe+80nm Mg+20nm Cu)x8

**Cuadro 3.13:** Muestras depositadas con capa de Fe tampón. El orden de las capas es ascendente, es decir, de substrato a superficie.

de ser una transformación de inicio y final rápidos. La correspondencia entre cada uno de estos dos picos con el doble pico de la muestra 20/80 es evidente. La única diferencia considerable es la temperatura a la que comienza el pico de la muestra Fe-Cu/Mg, unos 7°C después que el segundo pico de la 20/80, lo que puede deberse al carácter exotérmico de las reacciones que se están produciendo: en el caso de la multicapa 20/80, la primera transformación puede estar suministrando energía suficiente de forma local como para que la siguiente reacción se produzca a menor temperatura. Este fenómeno no puede producirse en la muestra Fe-Cu/Mg ya que no hay ninguna reacción exotérmica que se produzca anteriormente.

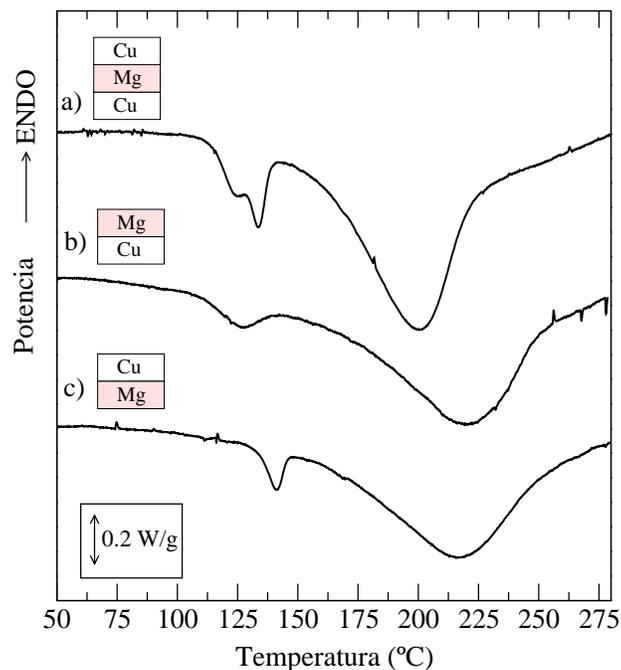
Hay que destacar que el pico calorimétrico correspondiente al crecimiento vertical es mucho más ancho en el caso de las multicapas preparadas con capa tampón que en la 20/80, lo que es previsible si se tiene en cuenta que la muestra sin capa tampón presenta dos frentes de crecimiento vertical, uno proveniente de cada intercara. En las multicapas con capa tampón, el crecimiento vertical únicamente se produce en una dirección, lo que provoca que el proceso se alargue en el tiempo y, en tratamiento continuo, en temperatura.

A partir de las curvas de calorimetría pueden calcularse la entalpía total de transformación y la energía de activación de los diferentes picos calorimétricos, igual que se ha hecho en la sección 3.2. Los valores obtenidos en este caso están reflejados en el cuadro 3.14. Al comparar las energías de activación de estos picos con las mostradas en el cuadro 3.5 se aprecia que la energía del primer pico es muy parecida en todos los casos. La que se obtiene para el segundo en la muestra Fe-Cu/Mg es algo superior, aunque debido al efecto que produce la primera transformación sobre este pico en las multicapas sin Fe, los valores no son directamente comparables.

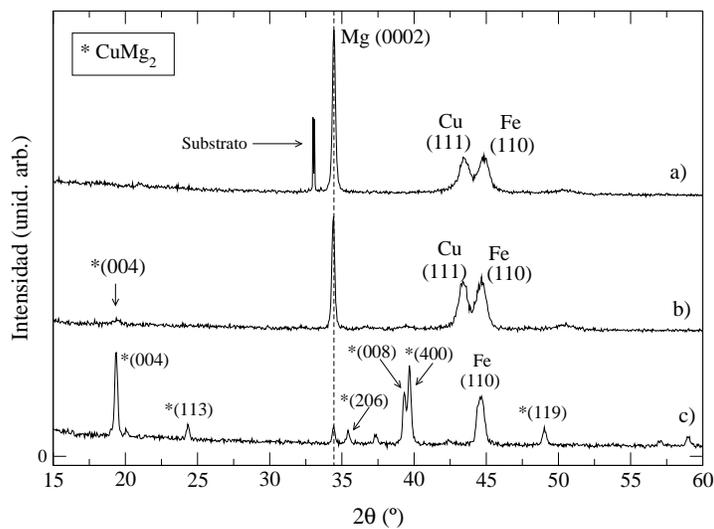
Las energías de activación calculadas para el pico calorimétrico identificado con el crecimiento vertical son muy diferentes según la muestra, lo que indica que este crecimiento no se produce igual para las dos intercara. Este fenómeno no había podido apreciarse en las multicapas sin capa tampón debido a la superposición de la señal calorimétrica producida por la reacción en cada intercara.

Los valores obtenidos para la entalpía total de transformación ( $\Delta H$  en el cuadro 3.14) son equivalentes a los obtenidos para las muestras sin capa tampón (ver cuadro 3.6).

La difracción de rayos X se ha utilizado para comprobar que la única reacción que se ha producido durante los tratamientos térmicos es la formación del intermetálico CuMg<sub>2</sub>. Las figuras 3.36 y 3.37 presentan los difractogramas obtenidos para las multicapas Fe-Cu/Mg y Fe-Mg/Cu respectivamente. En ambos casos, en la muestra sin tratamiento térmico se puede apreciar la reflexión



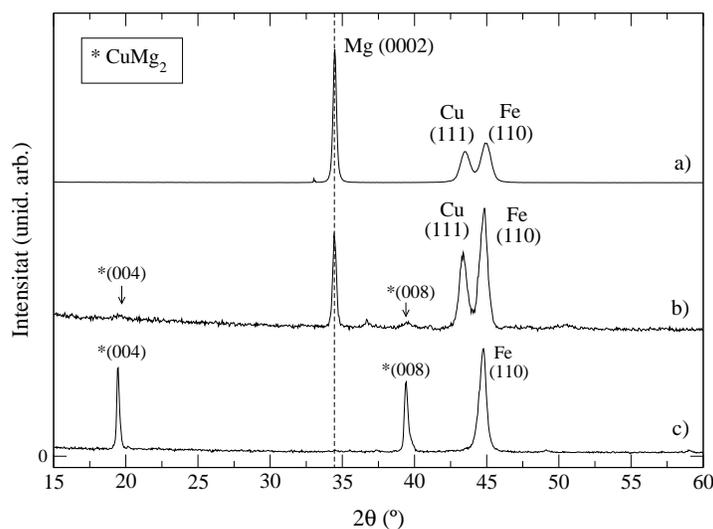
**Figura 3.35:** Comparación de las curvas de calorimetría obtenidas a 10°C/min de la muestras a)20/80, b)Fe-Mg/Cu y c)Fe-Cu/Mg.



**Figura 3.36:** Difractogramas de la muestra Fe-Cu/Mg a)sin tratamiento térmico, b)calentada hasta pasado el primer pico calorimétrico y c)hasta finalizada la formación de  $\text{CuMg}_2$ .

<i>Muestra</i>	<i>Eact P1</i> (kJ/mol)	<i>Eact P2</i> (kJ/mol)	<i>Eact P3</i> (kJ/mol)	<i>% masa reactiva</i>	$\Delta H$ (J/g)
<b>Fe-Mg/Cu</b>	140±10	-	104±9	72.9 %	250±15
<b>Fe-Cu/Mg</b>	-	142±3	78±1	72.9 %	236±18

**Cuadro 3.14:** Valores obtenidos para la energía de activación de los picos calorimétricos y para las entalpías totales de transformación de las multicapas Fe-Mg/Cu y Fe-Cu/Mg.



**Figura 3.37:** Difractogramas de la muestra Fe-Mg/Cu a) sin tratamiento térmico, b) calentada hasta pasado el primer pico calorimétrico y c) hasta finalizada la formación de  $\text{CuMg}_2$ .

(0002) del Mg, la (111) del Cu y la (110) de la capa tampón de Fe. Estos perfiles son equivalentes a los obtenidos para multicapas sin capa tampón (ver figura 3.1). Las figuras muestran también difractogramas efectuados después de tratar las multicapas hasta pasado el primer pico calorimétrico. Tal como era de esperar, aún pueden observarse las reflexiones de Mg y Cu además de un pequeño pico correspondiente a la (004) del  $\text{CuMg}_2$ . En el caso de los difractogramas de las muestras totalmente transformadas sí se observan algunas diferencias entre los dos tipos de muestra. La multicapa Fe-Mg/Cu presenta dos únicos picos de difracción para la fase  $\text{CuMg}_2$ , el (004) y el (008), lo que indica que esta fase ha crecido altamente orientada. En cambio, la multicapa Fe-Cu/Mg presenta varias reflexiones para la misma fase, por lo que puede considerarse que ésta está más desordenada. En la muestra Fe-Cu/Mg también puede observarse un pequeño remanente de Mg que ha quedado sin reaccionar.

### 3.3.6. Medidas de reflectividad con tratamiento térmico *in-situ*

La reflectometría de rayos X permite obtener información sobre grosores, densidades y rugosidades de las capas que conforman un sistema de capas delgadas. En el caso de trabajar con un sistema constituido por más de una capa delgada, la única vía para obtener esa información de forma fidedigna es a partir del ajuste de los datos experimentales. En este trabajo se ha utilizado el programa IMD, desarrollado por Windt [19]. Para simplificar el análisis de los datos, se ha depositado una muestra especial para este tipo de medidas, consistente en una tricapa de [20 nm Cu + 80 nm Mg + 20 nm Cu]. En la superficie se ha añadido una capa de Fe para evitar la más mínima oxidación de la última capa de Cu. Con esta muestra es posible estudiar el comportamiento de las dos intercaras, Cu/Mg y Mg/Cu, a la vez que se reduce considerablemente el número de parámetros a ajustar al disminuir el número de capas del sistema comparado con el sistema multicapas. Esto es muy importante, especialmente durante el tratamiento térmico, cuando las capas dejan de estar tan definidas como en la muestra sin tratar, lo cual dificulta considerablemente el ajuste de los datos experimentales. Los resultados obtenidos para la primera etapa de transformación están explicados en detalle en M.Gonzalez *et al.* [20].

El uso de un detector de alta velocidad de conteo y de fuente sincrotrón ha permitido realizar los barridos utilizando tiempos de conteo muy pequeños, de fracciones de segundo. El tiempo empleado para completar cada perfil de reflectividad se ha reducido a 110 segundos. El programa de temperatura ha consistido en una rampa de calentamiento continuo de 30 a 330°C a una velocidad de 2°C/min. Teniendo en cuenta el tiempo de adquisición, durante cada perfil la temperatura aumenta 3.7°C.

El ajuste del perfil de reflectividad de la muestra todavía sin tratar ha servido de punto de partida para ajustar el resto de perfiles. Estos ajustes se han realizado uno a uno siguiendo el orden de obtención. Al aumentar la temperatura, la estructura se complica ya que la difusión provoca cambios en las densidades de las capas a la vez que se pierde definición en las intercaras. A este efecto hay que añadir la aparición del intermetálico en la región de las intercaras y su posterior crecimiento. Todo esto, sumado al elevado número de parámetros a ajustar complica sobremanera el ajuste de los perfiles. Para simplificar el sistema se han realizado varias aproximaciones:

- i) La rugosidad de las intercaras vacío/Fe y Fe/Cu así como el grosor de la capa de Fe se han mantenido constantes. Esta asunción es posible si se tiene en cuenta que Cu y Fe son inmiscibles en el rango de temperaturas de trabajo.
- ii) Durante el crecimiento de la fase CuMg<sub>2</sub> las intercaras entre esta fase y las capas de Cu o Mg están muy poco definidas. De hecho, tal como se ha visto en las fotografías de SEM (ver sección 3.3.3), el crecimiento no es plano-paralelo a las intercaras. Por otra parte no hay un gran contraste entre las densidades electrónicas de Mg y CuMg<sub>2</sub>. Todo esto hace inviable añadir las capas de CuMg<sub>2</sub> de forma independiente en el modelo utilizado para el ajuste de los perfiles. Para poder tener en cuenta la presencia de esta fase, se ha considerado que la capa de Mg es de densidad variable (*Mg-aprox*), de forma que la capa de CuMg<sub>2</sub> queda incluida dentro de la de Mg. A partir de un cierto grosor se han obtenido mejores ajustes cambiando la capa de Mg

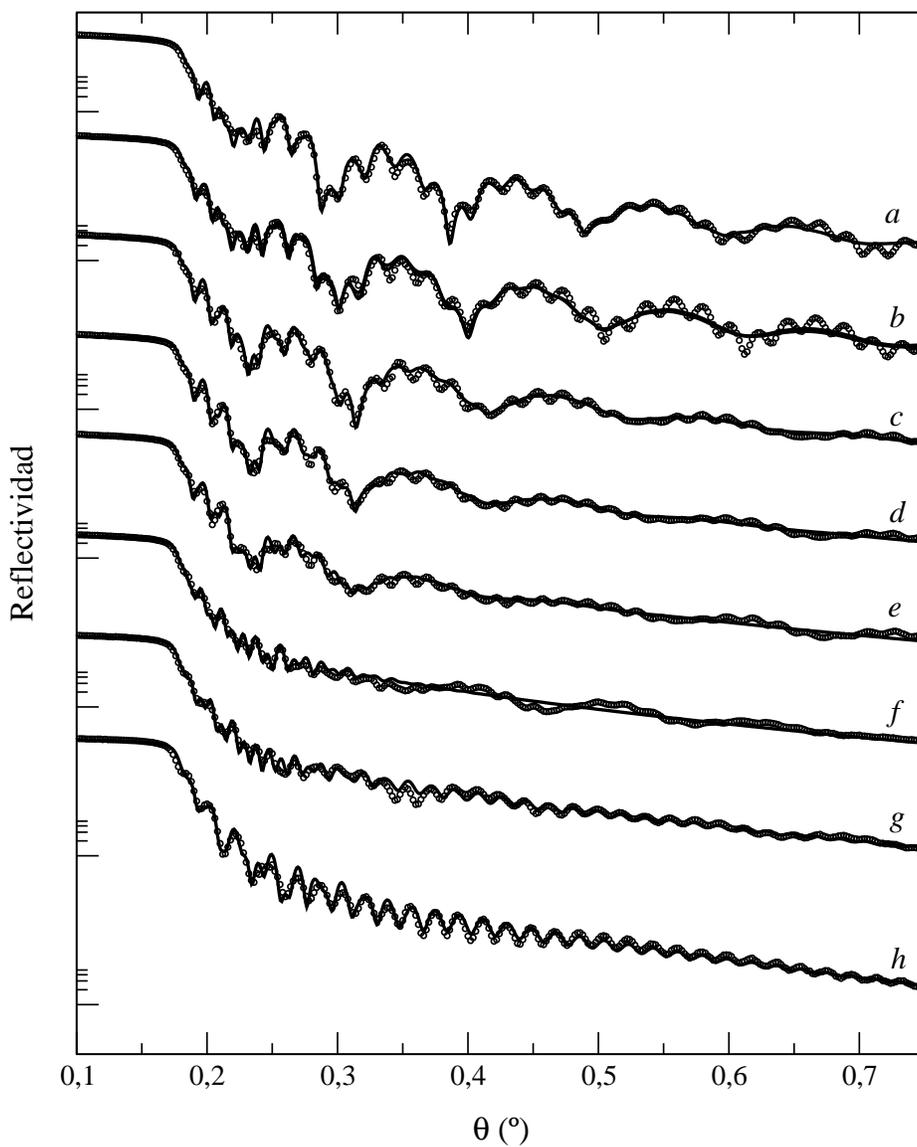
por una capa formada por una mezcla estequiométrica de 1Cu:2Mg también de densidad variable ( $CuMg_2$ -*aprox*).

La figura 3.38 muestra diferentes perfiles de reflectividad, desde temperatura ambiente hasta el final del tratamiento, junto con sus respectivos ajustes. A simple vista destacan dos fenómenos en la evolución de estos perfiles. Entre la temperatura ambiente y los 150°C puede observarse una progresiva atenuación de la señal, debida al aumento de rugosidad/interdifusión de las intercaras. Por otra parte, el desplazamiento de la función envolvente en los tres primeros perfiles está relacionado con la disminución del grosor de la capa de Cu en contacto con el sustrato. Al final del tratamiento, cuando la muestra se ha transformado por completo en  $CuMg_2$ , el perfil vuelve a presentar una estructura periódica, después de haberla perdido por completo entre los 150 y los 200°C.

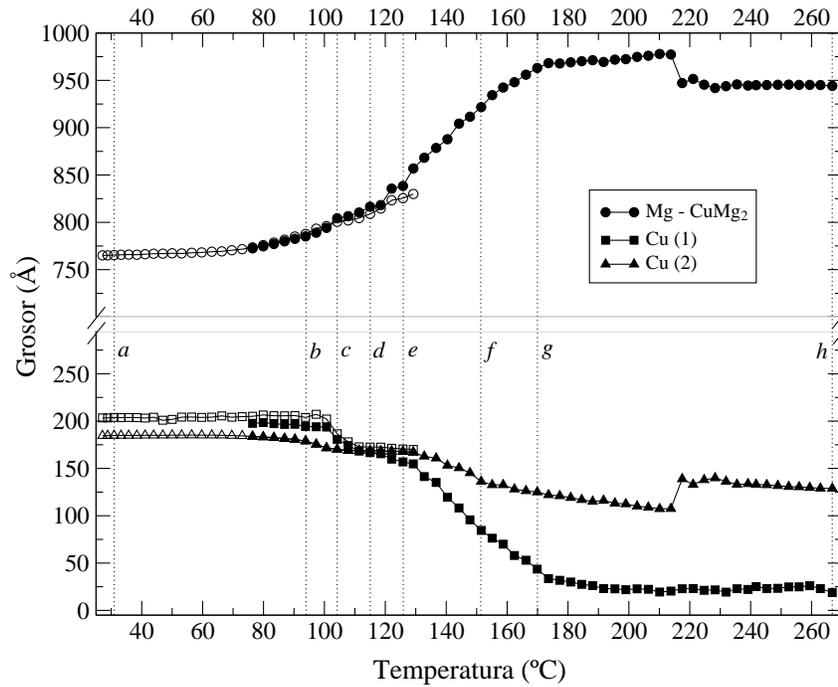
La figura 3.39 muestra la evolución de los grosores de las dos capas de Cu y de la capa de Mg- $CuMg_2$ , según la aproximación utilizada. Para la muestra a temperatura ambiente se obtienen los valores de 185, 765, 202 y 535 Å para las capas Cu(2), Mg, Cu(1) y Fe (no mostrado) respectivamente, todos ellos cercanos a los valores esperados. En todo momento Cu(2) hará referencia a la capa de Cu en contacto con el sustrato y Cu(1) a la que está en contacto con el Fe. Las líneas discontinuas que aparecen en el gráfico indican las temperaturas a las que corresponden los perfiles de la figura 3.38, de forma que pueda identificarse cada perfil con un estado de la transformación.

En la figura 3.39 están representados los valores obtenidos para el grosor de las capas al realizar los ajustes de los perfiles de reflectividad usando las aproximaciones *Mg-aprox* (símbolos vacíos) y  $CuMg_2$ -*aprox* (símbolos rellenos). Puede verse que la concordancia entre los resultados obtenidos a partir de las dos aproximaciones es prácticamente total. Según ambas aproximaciones, las transformaciones que se producen en la intercara están incluidas en la capa de Mg- $CuMg_2$ , por lo que el crecimiento de la fase  $CuMg_2$  se traduce en una disminución en el grosor de las capas de Cu y un aumento en el de la capa de Mg- $CuMg_2$ , fenómeno que puede observarse a partir de los 85°C. El comportamiento que presentan los grosores de las dos capas de Cu está en plena concordancia con los resultados obtenidos hasta el momento. Por una parte se observa una clara asimetría entre las dos capas de Cu en la región entre los 80 y los 120°C, tal como se ha visto en calorimetría, especialmente al añadir la capa tampón de Fe (ver sección 3.3.5). Por otra parte, en ambos casos, la evolución del grosor presenta dos escalones diferenciados, claramente relacionados con la separación entre crecimiento lateral y vertical, observada mediante difracción de rayos X con tratamiento térmico *in-situ* (ver sección 3.3.2). Toda disminución en el grosor de las capas de Cu va siempre acompañada de un incremento de magnitud muy similar en la capa de Mg- $CuMg_2$ .

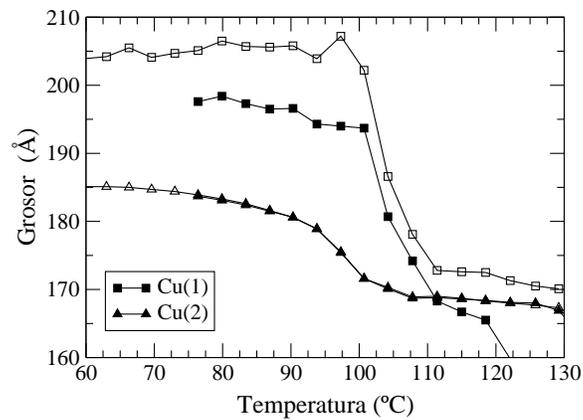
Para estudiar en más detalle la primera parte de la transformación, la figura 3.40 muestra una ampliación de la evolución de los grosores de las capas de Cu entre los 60 y los 130°C. En este gráfico se distingue con claridad la asimetría en el comportamiento de las dos intercaras Cu(1)/Mg y Mg/Cu(2). La transformación en la intercara Mg/Cu(2) se produce a menor temperatura y comienza de forma suave. El grosor disminuye en unos 17 Å, que puede interpretarse como la formación de una capa de  $CuMg_2$  del mismo grosor en la dirección de la capa de Cu. No es posible evaluar la cantidad de  $CuMg_2$  formado en la dirección de la capa de Mg al quedar



**Figura 3.38:** Selección de perfiles de reflectividad con sus respectivos ajustes. Cada uno de los perfiles corresponde a las siguientes temperaturas: *a*) 31°C, *b*) 94°C, *c*) 104°C, *d*) 115°C, *e*) 126°C, *f*) 152°C, *g*) 170°C y *h*) 267°C. Los perfiles *a* y *b* se han ajustado utilizando la aproximación *Mg-aprox*, el resto con la *CuMg<sub>2</sub>-aprox*.



**Figura 3.39:** Evolución del grosor de las capas de Cu y Mg-CuMg<sub>2</sub>. Cu(1) se refiere a la capa de Cu en contacto con el Fe y Cu(2) a la capa en contacto con el sustrato. En todos los casos los símbolos huecos corresponden a la aproximación *Mg-aprox* y los rellenos a la *CuMg<sub>2</sub>-aprox*. Sobre este gráfico están marcadas las temperaturas correspondientes a los perfiles de la figura 3.38.



**Figura 3.40:** Evolución del grosor de las capas Cu(1) y Cu(2). Los símbolos huecos corresponden a la aproximación *Mg-aprox* y los rellenos a la *CuMg<sub>2</sub>-aprox*.

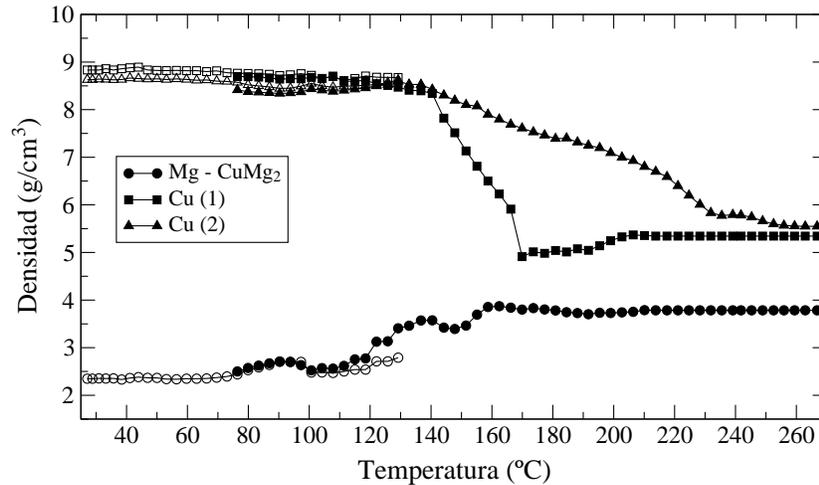
éste incluido en la definición de la capa. El comportamiento de la intercara Cu(1)/Mg es sustancialmente diferente. La transformación se inicia a mayor temperatura, unos 5°C después que en la otra intercara, y se produce de forma rápida y con un inicio mucho más brusco. La magnitud de la transformación también es diferente: aún empezando más tarde, el tamaño final de la capa de CuMg<sub>2</sub> es de unos 30 Å, prácticamente el doble que en la intercara Mg/Cu(2).

La asimetría en el comportamiento de las dos intercara no sólo se observa en la primera etapa de crecimiento de la fase CuMg<sub>2</sub>. En la figura 3.39 puede verse que el crecimiento vertical del intermetálico se produce de forma mucho más rápida en la intercara Cu(1)/Mg, además de consumir prácticamente toda la capa de Cu. En cambio, en la intercara Mg/Cu(2) la transformación es más lenta y únicamente llega a consumirse la mitad de la capa de Cu.

El salto que puede observarse alrededor de los 215°C en los grosores de las capas de Mg-CuMg<sub>2</sub> y de Cu(2) puede estar relacionado con la aparición de Cu<sub>2</sub>Mg, que por proximidad de densidades pasaría a estar incluido en la capa de Cu(2) y no en la de Mg-CuMg<sub>2</sub> a efectos de la simulación.

Los valores obtenidos para la densidad de las capas se muestran en la figura 3.41. Según los ajustes, la muestra sin tratamiento térmico presenta unas densidades de 8.7 y 7.5 g·cm<sup>-3</sup> para las capas de Cu y Fe (no mostrado) respectivamente. Estos valores son ligeramente inferiores a los nominales para muestras en volumen (8.92 y 7.87 g·cm<sup>-3</sup> respectivamente), tal como es de esperar en capas depositadas mediante EBD [21]. El resultado no esperado es el que se obtiene para la densidad de la capa de Mg al ajustarla mediante *Mg-aprox.* Es un valor mucho más alto de lo esperado, 2.3 g·cm<sup>-3</sup> cuando el nominal es de 1.74 g·cm<sup>-3</sup>. Este valor se ha dado por válido ya que la introducción de densidades más bajas en los parámetros de simulación proporciona ajustes inaceptables, de muy baja calidad. Puede llegar a ocurrir que las capas tengan una densidad superior a la nominal [22], lo cual en este caso puede deberse a dos fenómenos diferentes. Por una parte, la existencia de segregaciones de Cu a lo largo de las juntas de grano de la capa de Mg haría aumentar la densidad, al ser el Cu un elemento mucho más pesado que el Mg. Estas segregaciones han podido ser observadas mediante las medidas de XPS y AES 3.3.1. Por otra parte, esta anomalía en la densidad puede estar relacionada con la asimetría que existe en la interdifusión en volumen de Cu y Mg. En este último caso, la pequeña solubilidad sólida que presenta el Mg dentro del Cu puede estar provocando un ligero desplazamiento de la intercara en la simulación. Hay que tener en cuenta que en los programas de ajuste utilizados el perfil de difusión o rugosidad se considera simétrico [19, 23]. Una interdifusión asimétrica en volumen provocaría un desplazamiento de la intercara, en este caso hacia el Cu, con el consiguiente aumento en la densidad media del Mg. Aún así, la validez de los resultados obtenidos mediante esta técnica se basa principalmente en la evolución de los diferentes parámetros más que en los sus valores absolutos.

Respecto a la evolución de la densidad de las diferentes capas, en la figura 3.41 puede observarse que de nuevo la concordancia entre las dos aproximaciones es prácticamente total. La densidad de la capa de Mg-CuMg<sub>2</sub> aumenta escalonadamente desde una densidad próxima a la del Mg en volumen hacia la densidad del CuMg<sub>2</sub> (3.4 g·cm<sup>-3</sup> en volumen), para quedarse en ese valor a partir de los 180°C, cuando la transformación se está deteniendo. La densidad de las capas de Cu se mantiene prácticamente constante durante la primera etapa de la transformación para descender bruscamente durante el crecimiento vertical del intermetálico, siguiendo un comportamiento muy

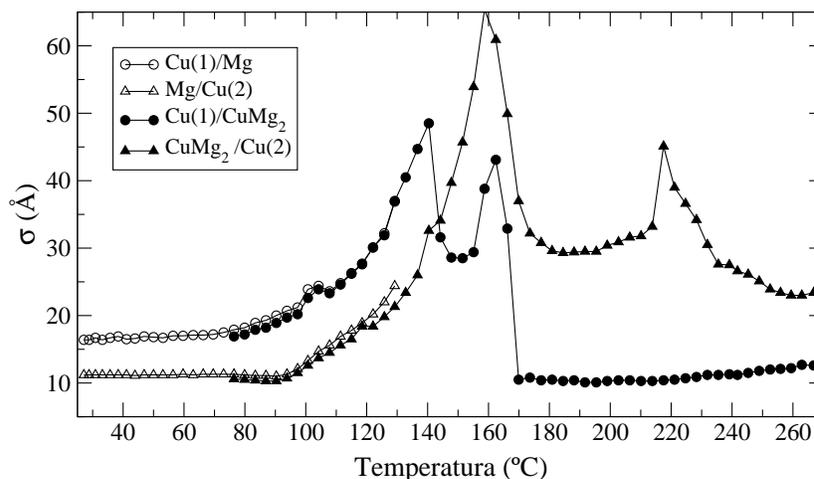


**Figura 3.41:** Evolución de la densidad de las capas de Cu y  $\text{CuMg}_2$  según las dos aproximaciones, *Mg-aprox* (símbolos huecos) y *CuMg<sub>2</sub>-aprox* (símbolos rellenos).

parecido al de los grosores respectivos. Esto indica una migración de los átomos de Cu de toda la capa hacia la zona en transformación, de forma que la densidad disminuye por la creación de vacantes. Como ya se ha comentado, la densidad de la capa de Fe se mantiene constante a lo largo de todo el tratamiento.

La evolución de la rugosidad/interdifusión media de las intercaras está representada en la figura 3.42. De nuevo las dos aproximaciones utilizadas parecen igualmente válidas. Aunque el comportamiento durante la primera etapa de la transformación sea muy parecido para las dos intercaras, la rugosidad/interdifusión inicial es unos 6-7 Å mayor en la intercara Cu(1)/Mg, la segunda intercara en transformarse. Los valores iniciales se mantienen hasta una temperatura de 70-80°C, a partir de la cual la rugosidad/interdifusión media comienza a aumentar de forma progresiva. La ausencia de escalones entre el crecimiento lateral y el vertical en la evolución de  $\sigma$  indica que, al finalizar el crecimiento lateral, los átomos de Cu y Mg siguen difundiendo aunque la fase  $\text{CuMg}_2$  no siga creciendo.

Los picos que aparecen en la evolución de la rugosidad/interdifusión coinciden con el crecimiento vertical del intermetálico, momento en que las intercaras están peor definidas, tal como se ha visto en las imágenes de SEM (ver figura 3.26). El pico que aparece a mayor temperatura en la intercara  $\text{CuMg}_2/\text{Cu}(2)$  (a unos 215°C) coincide con el escalón en la evolución del grosor de la capa Cu(2) de la figura 3.39, lo que hace evidente que en esa intercara se está produciendo una transformación. Tal como se ha comentado, podría estar relacionada con la formación de  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ , si se tiene en cuenta que la densidad de la capa de Cu(2) a esa temperatura se corresponde con la de esa fase.



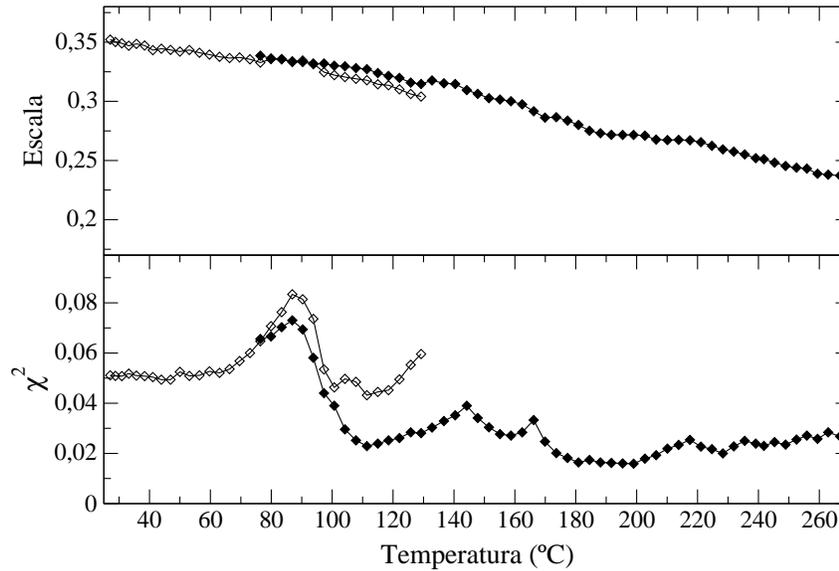
**Figura 3.42:** Evolución de la rugosidad/interdifusión media de las diferentes intercaras según las dos aproximaciones, *Mg-aprox* (símbolos huecos) y *CuMg<sub>2</sub>-aprox* (símbolos rellenos).

Los valores correspondientes a la rugosidad media de las intercaras vacío/Fe y Fe/Cu(1) no están representados en la figura 3.42. Estos valores se han fijado a los obtenidos en el ajuste del perfil de la muestra sin tratamiento térmico, 30.8 Å para la intercara vacío/Fe y 30.6 Å para la Fe/Cu(1).

La figura 3.43 muestra la evolución de los factores de escala y del parámetro  $\chi^2$ , usado para evaluar la calidad de los ajustes, para las aproximaciones *Mg-aprox* y *CuMg<sub>2</sub>-aprox*. La variación del factor de escala es decreciente y linealmente dependiente con la temperatura. Este comportamiento se debe a la atenuación de la señal provocada por la vibración de los átomos, que aumenta linealmente con la temperatura. La calidad de los ajustes presenta oscilaciones, especialmente durante las transformaciones. Puede verse que la calidad de los ajustes utilizando la aproximación *CuMg<sub>2</sub>-aprox* es mayor a partir de la aparición de la fase CuMg<sub>2</sub> en las intercaras, alrededor de los 80°C, mientras que hasta ese momento, la aproximación *Mg-aprox* es la más adecuada.

### 3.3.7. Medida de la rugosidad superficial

La microscopía de fuerzas atómicas (AFM) permite visualizar la microestructura que presenta la superficie de una muestra. Mediante un tratamiento informático apropiado de las imágenes, esta técnica también permite hacer estimaciones de la rugosidad media que presentan dichas superficies. En este caso se han depositado tres muestras, todas ellas terminadas en Fe para poder comprobar si la rugosidad superficial obtenida mediante los ajustes de XRR es correcta. Las capas depositadas se encuentran detalladas en el cuadro 3.15. Como puede verse, los valores obtenidos para la rugosidad media superficial dependen en gran medida de la capa sobre la que está depositado el Fe. Cuando el Fe está depositado directamente sobre Si, se obtiene el valor más bajo de rugosidad (la figura 3.44 muestra una imagen de la superficie de esta muestra). Sobre Cu, este



**Figura 3.43:** Evolución de la escala y de la calidad del ajuste para las dos aproximaciones: *Mg-approx* (símbolos huecos) y *CuMg<sub>2</sub>-approx* (símbolos rellenos).

valor se duplica, lo que indica que la intercara Fe/Cu es mucho más rugosa que la Fe/Si, como era de esperar, dado que la superficie del Si está pulida mecánicamente. El valor de la rms para Fe sobre Cu es muy parecido al obtenido en los ajustes de reflectividad para la intercara vacío/Fe (30.8 Å).

Al depositar el Fe sobre Mg se obtiene una rugosidad superficial muy elevada. Esto se debe a la poca adherencia que presenta el Mg al depositarlo directamente sobre el óxido de Si nativo, por lo que se genera una rugosidad muy alta en la intercara Fe/Mg que se transmite a la superficie de la muestra.

Muestra	RMS (Å)
Fe (600 Å)	15.6
Cu (200 Å) + Fe (600 Å)	32.5
Mg (800 Å) + Fe (600 Å)	71.3

**Cuadro 3.15:** Valores para la rugosidad media superficial (rms) para diferentes muestras. El orden en el que aparecen las capas es ascendente, es decir, de substrato a superficie.

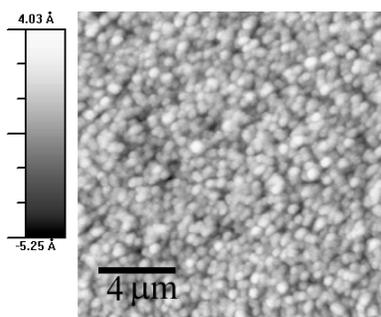


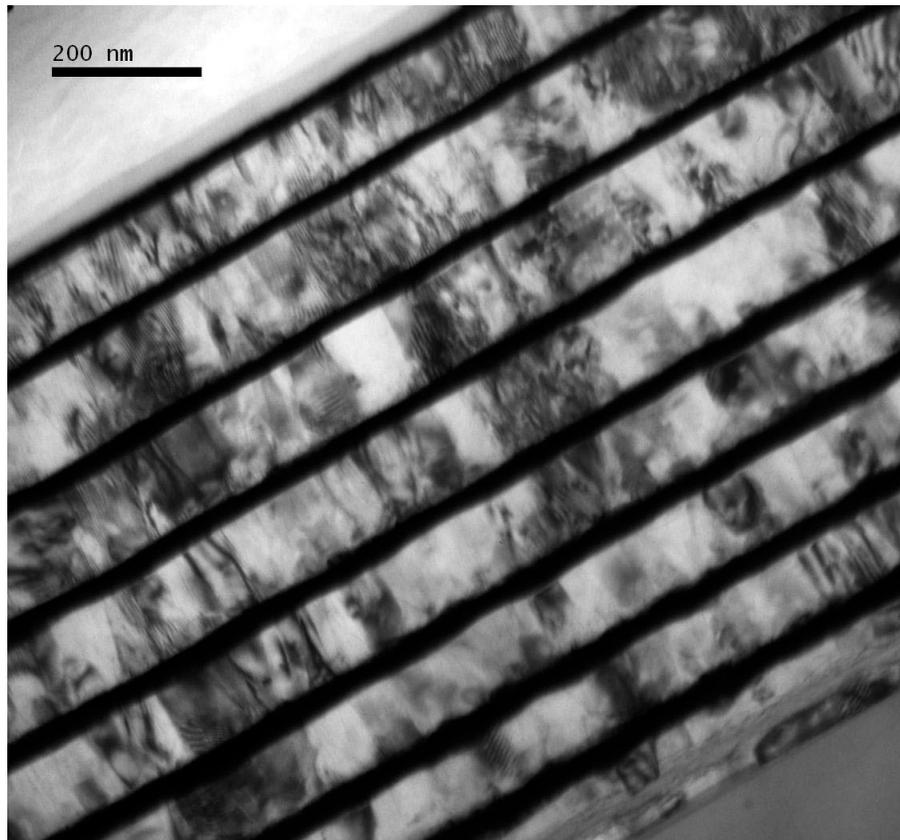
Figura 3.44: Imagen de AFM para una capa de Fe de 600 Å de grosor.

### 3.3.8. Microscopía electrónica de transmisión

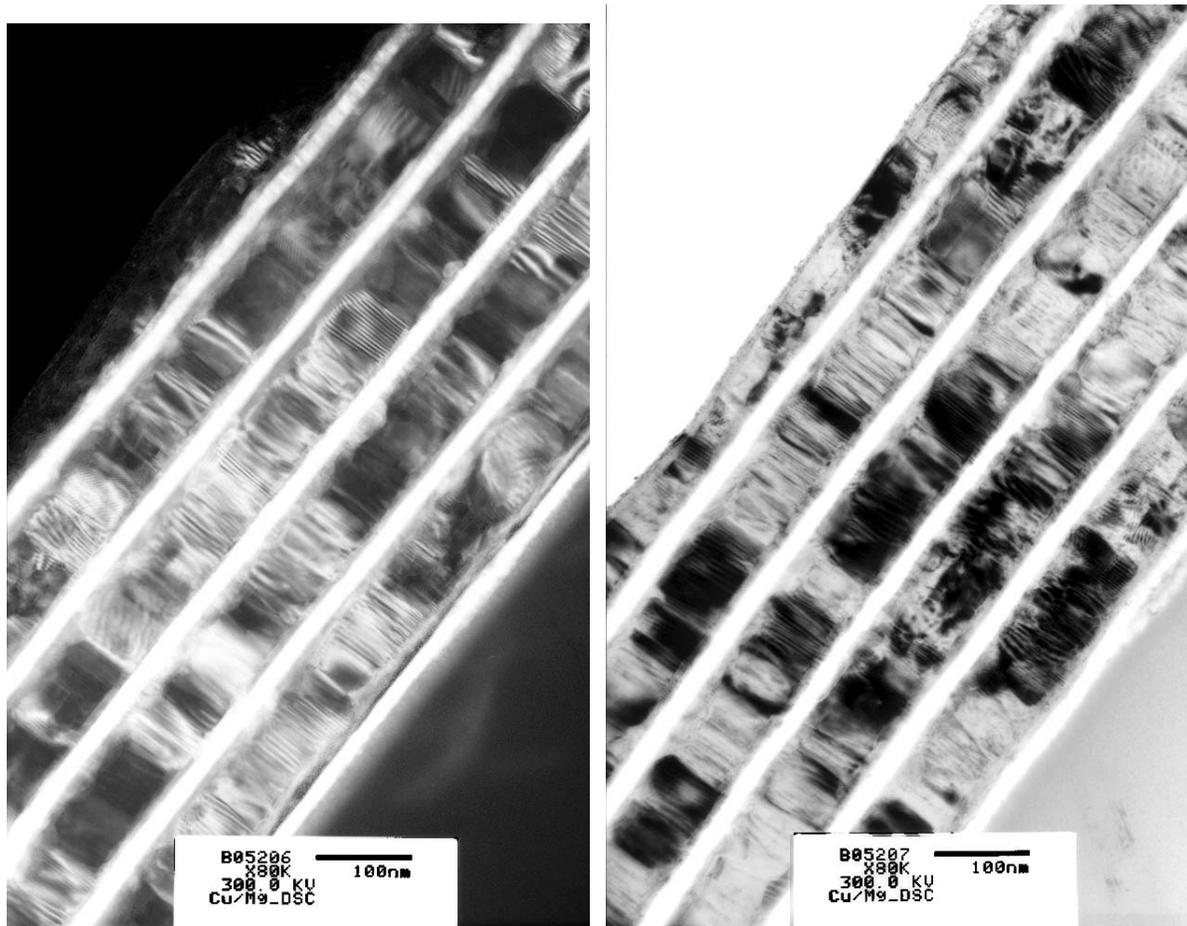
La ventaja de la microscopía en la caracterización de muestras es que permite realizar observaciones directas del sistema. La microscopía electrónica de transmisión, en concreto, permite obtener imágenes de muy alta resolución. Por otro lado, el inconveniente que presenta esta técnica es la preparación de la muestra: para que los electrones puedan atravesarla y obtener así una imagen, la muestra no puede ser más gruesa que varios nanómetros. En el caso de la preparación de muestras para observación de secciones transversales (XTEM), la preparación es aún más complicada. Este modo es el más usado en los sistemas de multicapas, ya que permite observar las capas directamente y obtener información de la calidad de las intercaras así como del estado cristalino de las diferentes capas.

La figura 3.45 muestra una imagen en campo claro de una multicapa 20/80 sin tratamiento térmico previo. Para realizar esta observación ha sido necesario preparar una multicapa especial que presenta una mejor adherencia al sustrato con el objetivo de reducir el número de pasos en el proceso de preparación de la muestra (ver sección 2.8.1), y minimizar así las posibles transformaciones que puedan tener lugar en la misma. Para ello, se ha iniciado la deposición de las capas con Mg en vez de Cu, ya que presenta mejor adhesión al Si. El óxido nativo de la superficie del sustrato ha tenido que ser eliminado antes de iniciar la deposición mediante un ataque con HF y un posterior bombardeo con iones de Ar ya dentro de la cámara de deposición.

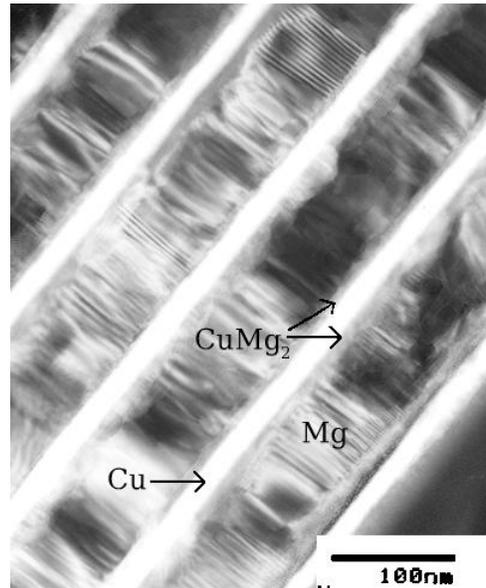
En la fotografía (ver figura 3.45) se pueden distinguir con claridad las capas de Cu (franjas oscuras) y las de Mg (franjas más claras). El análisis de la imagen obtenida por difracción de electrones muestra que las capas de Mg forman una red regular en 2 dimensiones de estructura hexagonal compacta, semejante al resultado que se obtiene para muestras monocristalinas. Esto indica que la capa policristalina de Mg está fuertemente texturada, con el eje  $c$  perpendicular a las capas, resultado que concuerda con el obtenido en la sección 3.1 a partir del análisis de la figura de polos de la reflexión  $(10\bar{1}1)$  del Mg (ver figura 3.2). La difracción de electrones también muestra que las franjas oscuras corresponden a Cu policristalino con estructura cúbica centrada en las caras.



**Figura 3.45:** Imagen de XTEM en campo claro de multicapas 20/80 sin tratamiento térmico. Las franjas oscuras corresponden a las capas de Cu. El substrato de silicio se encuentra en la esquina inferior-derecha de la imagen. Nótese que la capa en contacto con el substrato corresponde a una capa de Mg. Este material ha sido depositado en primer lugar con el objetivo de mejorar la adherencia de la muestra al substrato.



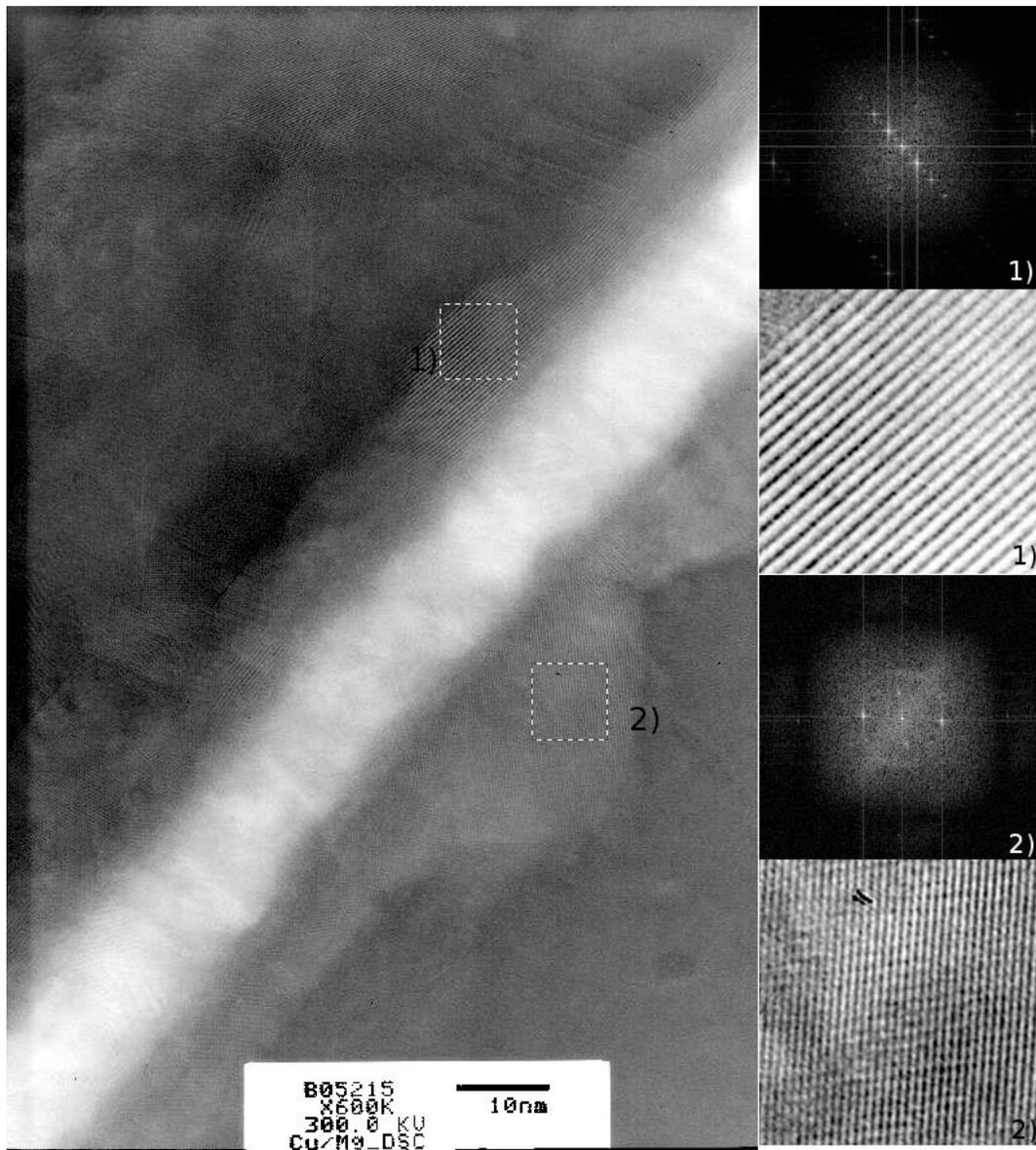
**Figura 3.46:** Imagen de XTEM en campo claro (izquierda) y campo oscuro (derecha) de las multicapas 20/80 tratadas hasta finalizar la primera etapa de crecimiento del intermetálico. La esquina inferior-derecha corresponde al substrato de silicio, por lo que las intercaras Cu/Mg son las que quedan a la derecha de las franjas de Cu (franjas claras), mientras que las Mg/Cu son las que quedan a su izquierda.



**Figura 3.47:** Ampliación de la imagen de XTEM en campo claro mostrada en la figura 3.46.

Mediante XTEM también se ha analizado una muestra de multicapa 20/80 tratada hasta finalizar la primera etapa de transformación, es decir, el crecimiento de intermetálico a lo ancho de las intercaras. Las imágenes obtenidas en campo claro y en campo oscuro para una sección transversal de esta muestra se presentan en la figura 3.46. Durante la preparación de la muestra para su observación, parte de la misma fue arrancada, por lo que en las imágenes únicamente aparecen cuatro bicapas de las ocho que formaban la muestra. En ellas se distinguen perfectamente las capas de Cu (franjas brillantes) y las de Mg (franjas más oscuras). En ambas fotografías pueden apreciarse zonas irregulares de tonalidad gris a lo largo de las intercaras que corresponden al intermetálico  $\text{CuMg}_2$  con estructura ortorrómbica, tal como ha mostrado el análisis de la difracción de electrones. Para poder observar en más detalle estas regiones se muestra en la figura 3.47 una ampliación de la imagen de XTEM en campo claro mostrada en la figura 3.46. Esta imagen permite comprobar que la capa formada de intermetálico es diferente en las dos intercaras. En las de tipo Mg/Cu (Mg sobre Cu) se aprecia una capa continua y de grosor relativamente uniforme. En cambio, la capa de  $\text{CuMg}_2$  en las intercaras Cu/Mg (Cu sobre Mg) aunque también es continua, presenta regiones en las que esta capa se introduce en el Mg varios nanómetros, lo que hace que el grosor promedio de la capa de  $\text{CuMg}_2$  en estas intercaras sea superior al de las intercaras Mg/Cu, resultado obtenido previamente a partir de las medidas de RBS (ver sección 3.3.4).

Las imágenes obtenidas a alta resolución permiten realizar difracción de electrones en zonas muy localizadas. En el caso de la figura 3.48, la difracción de electrones corresponde únicamente a las zonas indicadas en la fotografía. En la imagen de alta resolución puede observarse una franja



**Figura 3.48:** Imagen de XTEM de alta resolución de una capa de Cu y sus alrededores, donde puede observarse una región de otra tonalidad identificada como el intermetálico CuMg<sub>2</sub>. Las imágenes de la derecha corresponden a la difracción de electrones de las regiones marcadas sobre la fotografía, ambas en la zona de CuMg<sub>2</sub>. También están representadas las Transformadas de Fourier calculadas a partir de los máximos de la difracción de electrones.

Imagen	Capa de CuMg <sub>2</sub> en la intercara Mg/Cu	Capa de Cu	Capa de CuMg <sub>2</sub> en la intercara Cu/Mg
A	8 nm	15 nm	18 nm
B	10 nm	13 nm	12 nm
C	10 nm	13 nm	14 nm
Promedio	9.3±1.2 nm	13.7±1.2 nm	14.7±3.0 nm

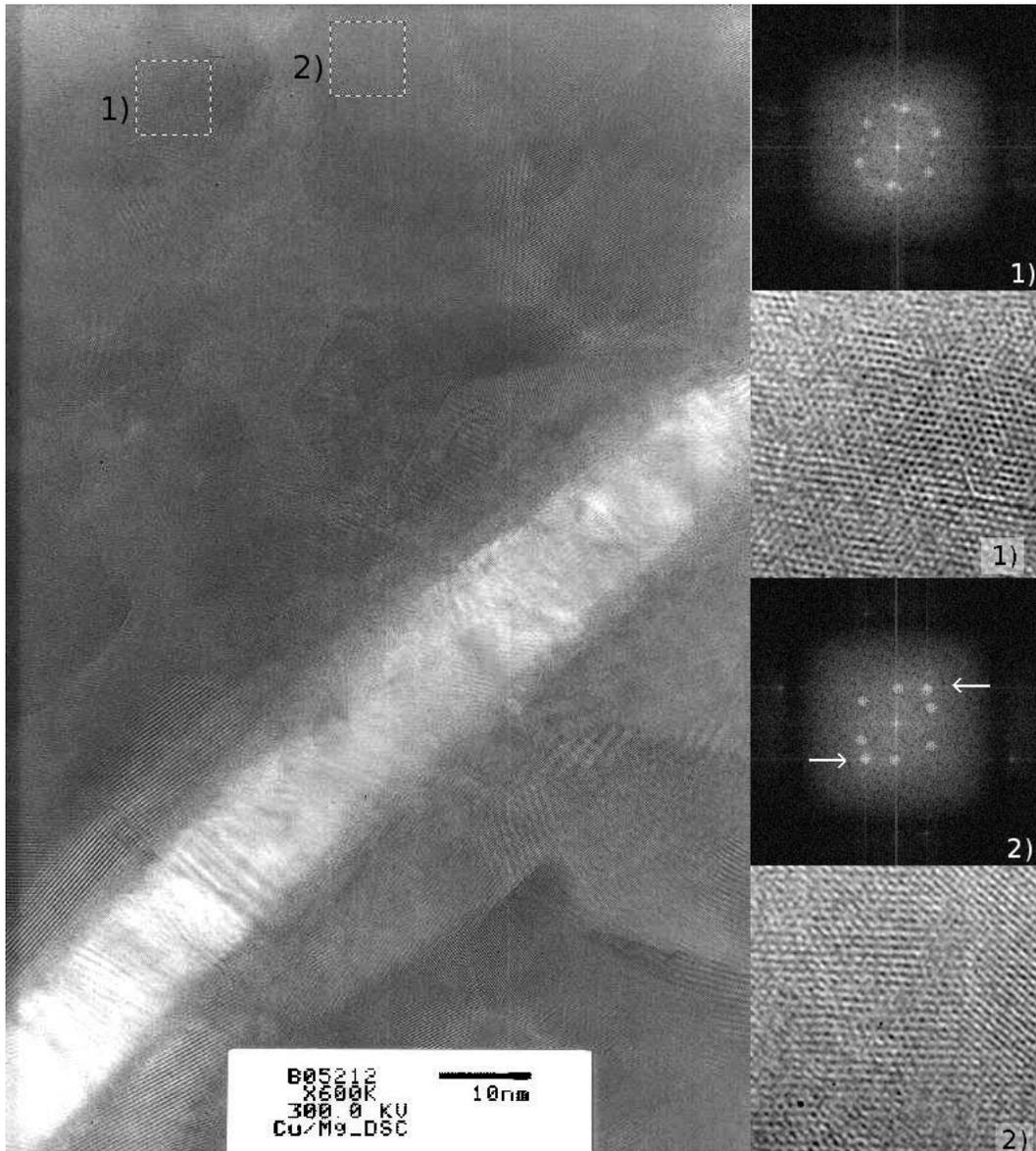
**Cuadro 3.16:** Valores promedio para los grosores de las capas de Cu y de CuMg<sub>2</sub> en las intercarras Mg/Cu y Cu/Mg medidos sobre tres imágenes distintas de XTEM de alta resolución.

clara que corresponde a una capa de Cu policristalino, y, a ambos lados, se distinguen las capas de CuMg<sub>2</sub> y la asimetría ya comentada. En este caso se aprecia especialmente bien en la intercara Cu/Mg cómo una de las protuberancias de esta capa se introduce en el Mg. La difracción de electrones y su transformada de Fourier muestran para la región marcada como 1) que esta zona corresponde a CuMg<sub>2</sub>. La región 2) también corresponde a la capa de CuMg<sub>2</sub>, y en este caso la transformada de Fourier de la difracción de electrones muestra franjas de Moiré, lo que indica que en esta región los granos cristalinos de CuMg<sub>2</sub> están superpuestos.

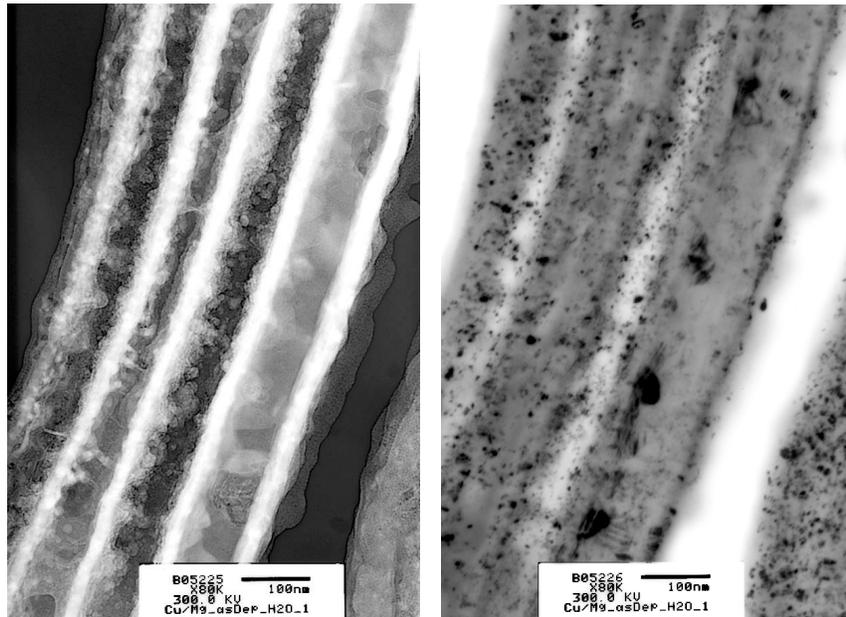
La figura 3.49 muestra una fotografía a alta resolución de otra región de las multicapas. Esta vez se han seleccionado dos regiones en la zona de la capa de Mg para efectuar la difracción de electrones. La primera región muestra únicamente puntos correspondientes a la estructura hexagonal del Mg. En cambio, el paralelogramo que se obtiene a partir de la difracción de electrones de la región 2), puede indexarse tanto con la estructura hexagonal del Mg como con la ortorrómbica del CuMg<sub>2</sub>. Sin embargo, los puntos que aparecen en la esquina superior-derecha e inferior-izquierda (que no aparecen en la imagen de difracción de la primera región), permiten identificar esta región como CuMg<sub>2</sub>, lo que indica que el intermetálico penetra en el interior de la capa de Mg hasta profundidades de 50 nm, si se mide desde la intercara Mg/Cu, o de 30 nm desde la intercara Cu/Mg. La capa de CuMg<sub>2</sub> en la intercara Cu/Mg que puede observarse en la fotografía presenta en esta ocasión una protuberancia de más de 30 nm de ancho, por lo que es muy probable que la región 2) pertenezca a una protuberancia similar de la siguiente intercara Cu/Mg.

La tabla 3.16 muestra los grosores promedio medidos para la capa de Cu y para las capas de CuMg<sub>2</sub> en cada una de las intercarras obtenidos a partir de tres imágenes distintas de las multicapas. Puede observarse claramente que el grosor promedio de la capa de intermetálico en las intercarras Mg/Cu es siempre inferior al de las intercarras Cu/Mg, resultado obtenido previamente mediante RBS y XRR. El grosor de la capa de Cu es inferior al de las muestras sin tratamiento térmico ya que la capa de CuMg<sub>2</sub> se forma en parte a expensas de la capa de Mg pero también de la de Cu.

La conclusión que puede extraerse de estas medidas es que la formación de la capa de CuMg<sub>2</sub> durante la primera etapa de crecimiento es asimétrica, dependiendo de si la intercara en la que se



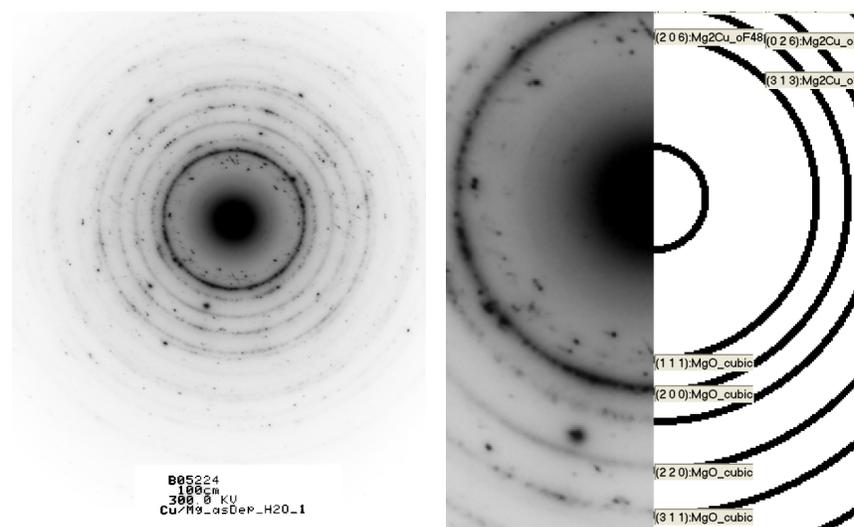
**Figura 3.49:** Imagen de XTEM de alta resolución de una capa de Cu y sus alrededores. Las imágenes de la derecha corresponden a la difracción de electrones de las regiones marcadas sobre la fotografía, ambas en la zona de la capa de Mg. También están representadas las Transformadas de Fourier calculadas a partir de los máximos de la difracción de electrones. A partir del análisis de difracción, la zona 1) se identifica como Mg cristalino y la zona 2) como una mezcla de Mg cristalino y CuMg<sub>2</sub>(los puntos que identifican esta región como CuMg<sub>2</sub> están indicados con flechas).



**Figura 3.50:** Imagen de XTEM en campo claro (izquierda) y campo oscuro (derecha) de las multicapas 20/80 después de un proceso de oxidación.

forma es Mg/Cu o Cu/Mg. La capa que se forma en la intercara Cu/Mg muestra un crecimiento irregular, llegando a introducirse hasta 30 nm en la capa de Mg.

Para poder comprobar qué aspecto tiene una muestra oxidada, una multicapa 20/80 ha sido sometida a un tratamiento de oxidación, manteniéndola durante 10 min a temperatura ambiente en un entorno con elevada concentración de vapor de agua. Las imágenes, tanto de campo claro como de campo oscuro, obtenidas para estas multicapas se muestran en la figura 3.50. En la imagen de campo claro, el óxido se identifica como pequeñas zonas redondeadas de color claro, semejantes a burbujas. En la fotografía de campo oscuro, los granos de óxido corresponden a las manchas negras que se aprecian sobre las multicapas. La identificación de las fases presentes en la muestra después de la oxidación puede realizarse a partir de la difracción de electrones. La figura 3.51 muestra el patrón de difracción obtenido para esta muestra. Los diferentes anillos y puntos han sido identificados como MgO,  $\text{CuMg}_2$  y Cu. La presencia de anillos continuos para el óxido de Mg significa que esta fase aparece en forma de granos pequeños y con orientación aleatoria. La estructura hexagonal del Mg no aparece en el patrón de difracción, lo que indica que esta fase se ha oxidado por completo. Tampoco puede observarse ningún indicio de óxido de Cu en ninguna de sus formas ( $\text{CuO}$  o  $\text{Cu}_2\text{O}$ ).



**Figura 3.51:** Difracción de electrones de las imágenes mostradas en la figura 3.50. En la imagen de la derecha se han identificado las diferentes fases a las que corresponden los anillos de difracción.

## Bibliografía

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Powder diffraction files, International Centre for Diffraction Data (1995).
- [5] L. Alamos, U.K.Kockos, J.S.Kallend, H.R.Wenk, PopLA - preferred orientation package, Los Alamos Nat. Lab (1995).
- [6] H.Y.Bai, W.H.Wang, Y.Zhang, H.Chen, W.K.Wang, Relationship between characteristics of modulation peaks and modulation wavelength, average composition, and interdiffusion tendency of multilayers, *J. Mater. Res.* 7 (6) (1992) 1423.
- [7] M. A.Marcus, Simplified analysis of some complex film stacks in x-ray reflectivity, *Appl. Phys. Lett.* 72 (6) (1998) 659.

- [8] D. Fong, Stresses in Cu thin films and Ag/Ni multilayers, Tesis Doctoral - Harvard University - The Division of Engineering and Applied Sciences (2001).
- [9] O.Kraft, M.Hommel, E.Arzt, X-ray diffraction as a tool to study the mechanical behaviour of thin films, *Mater. Sci. Eng., A* A288 (2000) 209.
- [10] F.Spaepen, Interfaces and stresses in thin films, *Acta Mater.* 48 (2000) 31.
- [11] M.F.Doerner, W.D.Nix, Stresses and deformation processes in thin films on substrates, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 14 (3) (1988) 225.
- [12] J.Rodríguez-Viejo, M.Gonzalez-Silveira, M.T.Clavaguera-Mora, Calorimetric and x-ray analysis of the intermediate phase formation in Cu/Mg multilayers, *J. Appl. Phys.* 93 (8) (2003) 4447.
- [13] M.R.Ortega, Lecciones de Física - Mecánica 3, segunda Edition, Universidad Autónoma de Barcelona, 1984, p. 672.
- [14] M.Gonzalez-Silveira, J.Rodríguez-Viejo, M.T.Clavaguera-Mora, F.Pi, Calorimetric evidence of asymmetry in the nucleation of CuMg(2) in Cu/Mg multilayers, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 113211.
- [15] A. Oliveira, W.A.Ortiz, D.H.Mosca, N.Mattoso, W.H.Schreiner, S.R.Teixeira, Magnetic susceptibility of Fe/Cu multilayers: Ferromagnetic, antiferromagnetic, and spin-glass phases, *J. Appl. Phys.* 83 (11) (1998) 7372.
- [16] N.Sato, Structure and magnetism of transition-metal-magnesium thin films with an artificially layered structure, *J. Appl. Phys.* 64 (8) (1988) 4113.
- [17] T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition, Vol. 1, American Society for Metals, 1987, p. 915.
- [18] T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition, Vol. 1, American Society for Metals, 1987, p. 1077.
- [19] D.L.Windt, IMD-software for modeling the optical properties of multilayer films, *Comput. phys.* 12 (4) (1998) 360.
- [20] M.Gonzalez-Silveira, J.Rodríguez-Viejo, M.T.Clavaguera-Mora, T.Bigault, In-situ x-ray reflectivity study of interfacial reactions at the Cu/Mg multilayer system during heat treatment, *Appl. Phys. Lett.* .
- [21] O.Piot, A.Malaurie, J.Machet, Experimental and theoretical studies of coating thickness distributions obtained from high rate electron beam evaporation sources, *Thin Sol. Films* 293 (1997) 124.

- [22] T.Bigault, E.Ziegler, C.Morawe, R.Hustache, J-Y.Massonnat, G.Rostaing, Double multilayer monochromator to tailor bending magnet radiation spectrum, Proc. of the SPIE 12 (2003) 5195.
- [23] D.G.Stearns, The scattering of x rays from nonideal multilayer structures, J. Appl. Phys. 65 (2) (1989) 491.