Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América
Facultad de Ciencias Físicas
Escuela Profesional de Física

Caracterización de películas delgadas de (Ag/SiO2) de 60nm tratadas térmicamente

TESIS

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Rodrigo Mario CALLE HUAMANI

ASESOR

Angel Guillermo BUSTAMANTE DOMÍNGUEZ

Lima, Perú

2015



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Calle, R. (2015). *Caracterización de películas delgadas de (Ag/SiO2) de 60nm tratadas térmicamente*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Escuela Profesional de Física]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Metadatos complementarios

Datos de autor	
Nombres y apellidos	Rodrigo Mario Calle Huamani
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	72077460
URL de ORCID	https://orcid.org/0009-0004-3871-6087
Datos de asesor	
Nombres y apellidos	Angel Guillermo Bustamante Domínguez
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	06445752
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0001-5892-3500
Datos del jurado	
Presidente del jurado	
Nombres y apellidos	Jesús Walter Flores Santibáñez
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	08524828
Miembro del jurado 1	
Nombres y apellidos	José Julián Medina Medina
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	06798653

Datos de investigación	
Línea de investigación	A.2.1.4. Ciencias de Materiales Avanzados y de Estructuras Artificiales
Grupo de investigación	Laboratorio de Cerámicos y Nanomateriales
Agencia de financiamiento	País: Perú Programa Nacional de Innovación para la Competitividad y Productividad (Innóvate Perú, proyecto Nro. ECIP-1-P-069-14). Fondo de Promoción de trabajo de Tesis de Pregrado de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. RR: N° 014-EAPF-FCF-14.
Ubicación geográfica de la investigación	País: Perú Departamento: Lima Provincia: Lima Distrito: Lima Latitud: -12.05985 Longitud: -77.081747
Año o rango de años en que se realizó la investigación	2014 - 2015
URL de disciplinas OCDE	Física de la materia condensada https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.02

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, Decana de América)

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE FÍSICA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA

Siendo las 16:00 horas del jueves 03 de diciembre del 2015 en el Salón de Grados de la Facultad de Ciencias Físicas (Auditorio 109), bajo la Presidencia del Mg. Jesús Flores Santibáñez (Presidente), Lic. José Medina Medina (Miembro) y Dr. Ángel Bustamante Domínguez (Asesor), se dio inicio a la Sesión Pública de Sustentación de Tesis para la Licenciatura en Física, mediante la Modalidad M1, del Bachiller.

CALLE HUAMANI, RODRIGO MARIO

Dando lectura al Resumen del Expediente, el Presidente del Jurado invitó al Bachiller Rodrigo Mario Calle Huamani a realizar una exposición del Trabajo de Tesis titulado: **"Caracterización de películas delgadas de (Ag/SiO_2) de 60nm tratadas térmicamente"**

Concluida la exposición del candidato y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado, el Presidente invitó al Bachiller y al público a abandonar momentáneamente la Sala de Sesión para dar paso a la deliberación y calificación por parte del Jurado.

Al término de la deliberación del Jurado, el Mg. Jesús Flores Santibáñez invitó al candidato y al público a pasar a la Sala de Sesión para dar lectura al resultado de la deliberación. El candidato ha obtenido la calificación de:

Bueno	16	Dieciseis
(MENCIÓN)	(NÚMERO)	(LETRAS)

Finalmente, el Presidente del Jurado propone al Consejo de la Facultad que se le declare Licenciado en Física al Bachiller Rodrigo Mario Calle Huamaní. Siendo las 1:15 a.m. Horas, se levanta la Sesión.

Mg. Jesús Flores Santibáñez
PRESIDENTE

Lic. José Medina Medina
MIEMBRO

Dr. Ángel Bustamante Domínguez
ASESOR

CERTIFICADO DE SIMILITUD

Yo Angel Guillermo Bustamante Domínguez en mi condición de asesor acreditado con Acuerdo de Gestión N° 137-EAPF-FCF-15 de la tesis de Licenciatura, cuyo título es **Caracterización de películas delgadas de (Ag/SiO_2) de 60nm tratadas térmicamente**, presentado por el bachiller Rodrigo Mario Calle Huamani para optar el título de Licenciado en Física, CERTIFICO que se ha cumplido con lo establecido en la Directiva de Originalidad y de Similitud de Trabajos Académicos, de Investigación y Producción Intelectual. Según la revisión, análisis y evaluación mediante el software de similitud textual, el documento evaluado cuenta con el porcentaje de 20 % de similitud, nivel **PERMITIDO** para continuar con los trámites correspondientes y para su **publicación en el repositorio institucional.**

Se emite el presente certificado en cumplimiento de lo establecido en las normas vigentes, como uno de los requisitos para la obtención del título correspondiente.

Firma del Asesor

DNI: 06445752

Angel Guillermo Bustamante Domínguez

Huella digital

A mis padres Abdón y Amalia, a mis hermanos y a toda mi familia.

Índice General

Capítulo I: Conceptos fundamentales 1

1.1 Películas delgadas 1

1.1 Defectos en el sólido 1

1.3 Difusión 3

1.4 Película delgada de plata 3

1.5 Superficies de los sólidos 4

1.6 Energía elástica 4

1.7 Sustrato de óxido de silicio 5

1.8 Crecimiento epitaxial 5

1.9 Modos de crecimiento 6

Capítulo II: Técnicas experimentales 7

2.1 Preparación de las muestras. 7

2.1.1 Proceso de limpieza del sustrato 7

2.1.2 Deposición de la plata (Ag) 7

2.2 Tratamiento térmico 8

2.3 Técnicas de análisis estructural y morfológico 9

2.3.1 Difracción de Rayos X (DRX) 9

2.3.2 Microscopia de fuerza atómica (AFM) 11

Capítulo III: Análisis y discusión de resultados 12

3.1 Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX) 12

3.2 Caracterización por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) 16

3.3 Aplicaciones 21

Capítulo IV: Conclusiones 22

Apéndice 1: Desdoblamientos de los picos (111) de la película de plata 23

Apéndice 2: Cálculo de tamaños de los cristalitos 24

Apéndice 3: Cambio en la dirección de cristalización 25

Apéndice 4: Poster 27

Apéndice 5: Publicación 28

Referencias 29

Índice de Figuras

Figura 1.1 Representación esquemática de los tres tipos de crecimiento de una película delgada: a) Volmer-Werber, b) Stranski-Krastanov c) Frank-Van der Merwe. 6
Figura 2.1 (a) Evaporador EDWARDS 306. Laboratorio Cavendish, Universidad de Cambridge. (b) Representación del sustrato antes y después de la deposición. 8
Figura 2.2 (a) Diagrama para el tratamiento térmico y (b) Horno tubular LENTON LTF-PTF (modelo 16/610) (FCF-UNMSM) 9
Figura 2.3 (a) Esquema de geometría Bragg-Brentano y (b) esquema del fenómeno de difracción de rayos X en los planos cristalinos. 10
Figura 2.4 (a) Esquema del equipo de AFM, destacando sus componentes y (b) representación del modo tapping. 11
Figura 3.1 Difractograma de rayos X (en escala semi-logarítmica) de películas delgadas de Ag/SiO_2 luego de ser recocidas a diferentes temperaturas de recocido. 13
Figura 3.2 Tamaño del diámetro del cristalito (111) y (200) vs temperatura de recocido. 15
Figura 3.3 Análisis de AFM de Ag (60nm)/SiO_2 después del recocido por horno a diferentes temperaturas. Las imágenes revelan la evolución de la textura y la rugosidad a medida que aumenta la temperatura de recocido. 17
Figura 3.4 Análisis de AFM de Ag (60nm)/SiO_2 después del recocido térmico a diferentes temperaturas que van de 25 a 1000 °C. Se muestra la topografía junto con los perfiles de altura para cada temperatura. 18
Figura 3.5 Muestra recocida a 1000°C y su perfil de altura. En el perfil de altura se puede apreciar la depresión la cima de la isla. 19
Figura 3.6 Distribución del diámetro de las islas para las películas recocidas a: a) 800°C, b) 850°C) y c) 1000°C, y sus respectivos ajustes de tipo log-normal. Para 800 y 850°C se utilizó un ajuste con dos distribuciones y para 1000°C un ajuste de una sola distribución. 20
Figura 3.7 Esquema de una monocapa de moléculas autoensambladas. Las moléculas se adhieren a la superficie de la película de plata. 21
Figura A.1 Desdoblamiento de los picos (111) y los picos (200) de la película delgada de Ag a las temperaturas de recocido de 250°C, 400°C, 800°C y 850 °C. 23

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Condiciones de deposición del Ag sobre SiO_2/Si. 7
Tabla 3.1 Temperatura de recocido (T), índices de Miller (hkl), posición angular de las reflexiones y tamaño medio de los cristalitos obtenidos del pico principal del perfil de DRX (ver cálculos en el apéndice A2). RMS: rugosidad cuadrática media obtenida por AFM. 15
Tabla 3.2 Intensidades relativas de los picos de DRX correspondientes a las reflexiones (111) y (200) de la película de plata para diferentes temperaturas de recocido. 16
Tabla A.1 Temperaturas de recocido, posiciones de los picos en 2Θ, anchos de línea (FWHM) y tamaños de cristalitos determinados a partir de los difractogramas de rayos X (para $K\alpha_1$ (1.5406 Å) y $K\alpha_2$(1.5446 Å)). 24

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a mi asesor Dr. Ángel Guillermo Bustamante Domínguez, por su valioso apoyo durante el desarrollo de mi trabajo de tesis como profesor y amigo.

Agradezco de manera especial al Dr. Luis de los Santos Valladares de la Universidad de Cambridge (Inglaterra) por su amistad, consejos y sugerencias durante el desarrollo de mi trabajo; también por las medidas de AFM y al prof. Crispin H. W. Barnes de la Universidad de Cambridge.

Este trabajo de tesis fue financiado con el apoyo del Fondo de Promoción de trabajo de Tesis de Pregrado de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos mediante (RR: N° 014-EAPF-FCF-14). También agradezco el trabajo en Cambridge que ha sido financiado por el Engineering and Physical Science Research Council (EPSRC, proyecto Nro. EP/J003638/1).

Mi agradecimiento al Ministerio de la Producción de Perú por haber financiado el presente trabajo a través del "Programa Nacional de Innovación para la Competitividad y Productividad" (Innóvate Perú, proyecto Nro. ECIP-1-P-069-14).

A mis amigos de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos e integrantes del Laboratorio y Grupo de estudio de Cerámicos y Nanomateriales.

Finalmente agradezco a mis padres Abdón Calle y Amalia Huamani, y hermanos; por su apoyo que ayudó a finalizar la presente tesis.

Resumen

En este trabajo se estudian las propiedades estructurales y morfológicas de películas delgadas de plata de 60 nm de espesor, depositadas sobre sustrato de SiO_2 y que han sido tratadas térmicamente a distintas temperaturas desde 250°C hasta 1000°C por 3 horas, usando un horno tubular de la empresa LENTON. Se ha encontrado que, al incrementar la temperatura de recocido, la película de plata se cristaliza en la dirección [111]; se determinó que la temperatura para una óptima cristalización en esta dirección está alrededor de 400°C, también se observó un aumento de la rugosidad superficial y la formación de islas. Sin embargo, entre las temperaturas de recocido de 800 a 900°C se observa un cambio en la orientación preferencial a la dirección [200]. Se discute este cambio de orientación mediante procesos de difusión. El estudio morfológico, realizado con la técnica de microscopía por fuerza atómica (AFM en sus siglas en inglés), mostró cambios en la topografía y aumento de la rugosidad de las muestras conforme aumenta la temperatura de recocido hasta 800°C. Para las muestras recocidas a 850, 900 y 1000°C la rugosidad media cuadrática (RMS) se mantuvo en 50 nm.

Introducción

La plata es un buen conductor eléctrico debido a su naturaleza como metal monovalente, con baja resistencia eléctrica (1,51 μΩ.m) y térmica (4.17 watt.cm^{-1}. K^{-1}) (Aschroft & Mermin, 1971). Además, es altamente estable, no se oxida fácilmente y tiene bajo coeficiente de difusión en SiO_2 (4,5.10^{-13}cm^2/s), en comparación con el Cu (1,2.10^{-11}cm^2/s) (Mcbrayer et al., 1986). Estas propiedades le dan un lugar en diversas aplicaciones, como en la industria de sensores; en la interconexión de metales en los circuitos integrados (donde la electromigración juega un rol importante y el control de la microestructura es de particular interés (Zielinski et al., 1995) (Cho & Thompson, 1989)); en la medicina (donde se aprovecha su poder bactericida (Jeon et al., 2003)), y otros.

Muchas de las propiedades de los sistemas micro-nanoestructurados están relacionadas con la microestructura del material, como la textura, el tamaño de grano y la distribución de la orientación de los granos, de estos van a depender los problemas de fatiga, fluencia y electromigración. Por tanto, para obtener materiales óptimos se debe tener un control sobre estos parámetros. Se ha reportado que el tratamiento térmico mejora la cristalización de películas metálicas, tales como las de Ni, Au y Cu, alterando su morfología superficial (De Los Santos Valladares et al., 2014; De Los Santos et al., 2009; Valladares et al., 2012). De manera similar, se han observado cambios en la morfología superficial de las películas delgadas de plata, tanto con la adición de impurezas de Cu (Zoo et al., 2007) como con la aplicación de recocido térmico (Mardani et al., 2014). Con el tratamiento térmico no solo se mejora la cristalización de las películas delgadas, sino también se optimiza sus propiedades físicas, tales como la adhesión, conductividad eléctrica, entre otras, lo que incrementa su potencial aplicación.

Además, características de las películas como el tamaño de los cristalitos, rugosidad, microestructura y morfología superficial de las películas delgadas de plata, dependen de las técnicas de deposición y fabricación empleadas (Zoo et al., 2007; Sendova, et al., 2006). En este contexto, el recocido térmico se presenta como una buena opción para controlar de manera significativa la morfología como el tamaño de los cristalitos en estas películas (Félix, 2010).

En el presente trabajo se reporta la evolución cristalográfica y morfológica superficial de películas delgadas de Ag (de 60 nm de espesor) sobre substrato de SiO_2, en función del recocido térmico a diferentes temperaturas.

Capítulo I: Conceptos fundamentales

1.1 Películas delgadas

Las películas delgadas son láminas de espesor muy fino que recubren una superficie que constituye el soporte material denominado sustrato. Las técnicas de fabricación de estos materiales son variadas, dando como resultado materiales en forma de monocristales, policristales o amorfos. Sus propiedades se verán determinadas por sus características, tales como: cristalinas (mono, policristalina o amorfa), microestructurales (tamaño de los cristalitos, orientación, textura, etc.) y composicionales (estequiometría y concentración de impurezas), tanto de la capa individual como del conjunto (Martín J. M., 2003). Debido a estas variaciones, se precisan de reactores y técnicas especiales, los cuales han ido evolucionando dado por el interés de la industria por mejorar estos dispositivos, aumentar su producción y abaratar su precio. Asimismo, se necesitan instrumentos y técnicas de caracterización para evaluar sus propiedades.

Hay múltiples aplicaciones para las películas, tanto individualmente como en forma de multicapas, en dispositivos electrónicos de estado sólido (como transistores, condensadores, memorias, sensores, celdas fotovoltaicas, etc.), en la fabricación de componentes ópticos (como filtros, espejos, recubrimientos), y en biología como biosensores, entre otras aplicaciones.

Existe una variedad de técnicas para producir películas delgadas, tales como ablación por láser, sputtering, deposición química en fase de vapor (CVD), deposición física en fase de vapor (PVD), entre otras. Cada una de estas técnicas tiene sus propios procesos y condiciones de deposición, lo que da lugar a superficies con características peculiares (Martín J. M., 2003, pp.29). Esta última (PVD) fue la técnica de deposición empleada en el presente trabajo.

1.1 Defectos en el sólido

En cuanto a los materiales cristalinos ideales, estos tienen una estructura ordenada, sus átomos presentan una disposición regular y periódica. Para la descripción de un cristal ideal se hace uso del concepto de unidad de celda, que define tanto la geometría de la celda como la disposición de los átomos en su interior. Una estructura cristalina puede verse como una

repetición periódica de la celda, mostrando una simetría de traslación. Considerando solo la geometría del cristal, esto es la red, cuyos puntos son denominan nodos, a la celda unitaria le corresponde un paralelepípedo. La unidad de celda de la red queda definida dando sus parámetros de red, estos son: la longitud de sus aristas a lo largo de las 3 direcciones de los ejes cristalinos y los ángulos que entre ellas forman. Las redes son clasificadas de acuerdo a su simetría en las llamadas redes de Bravais, que comprenden 14 tipos diferentes. En particular, para la red cubica se distinguen 3 redes: la cubica simple, cubica centrada en el cuerpo, y cubica centrada en las caras (FCC), la plata pertenece a esta última. En los sólidos reales, sin embargo, las imperfecciones juegan un rol principal ya que alteran la estructura de la red.

Los sólidos reales tienen una gran cantidad de defectos e imperfecciones. Estos defectos tienen impacto en las propiedades de los sólidos, y algunas características se consiguen introduciendo cantidades controladas de defectos particulares.

Las imperfecciones de la red cristalina se clasifican en:

i) Defectos puntuales: pueden ser de vacancias, intersticiales y de impureza. Dentro de los defectos puntuales se tienen defectos de Frenkel y de Schottky.

Defecto de Frenkel, ocurre cuando un átomo salta de su posición normal dentro de la red a un sitio intersticial, dejando un hueco debido a la agitación térmica; aparece con mayor probabilidad en cristales con distancias grandes entre átomos.

Defecto de Schottky, ocurre cuando un átomo próximo a la superficie del cristal sale de la red a la superficie, gracias a la agitación térmica, y deja un hueco que puede emigrar dentro del cristal.

Estos defectos pueden aparecer por calentamiento, por impurezas y por deformación plástica.

ii) Defectos lineales: dislocaciones.

Los defectos lineales o dislocaciones pueden ser de borde, de arista y helicoidal. Estos se forman debido a las deformaciones plásticas en el cristal, ya sea durante el crecimiento del cristal o durante tratamientos posteriores. Las dislocaciones son líneas de defectos en la red cristalina, que resulta del deslizamiento de una capa de átomos en el cristal, esto afecta la manera en cómo los átomos se mueven bajo tensión, lo que permite que el material se deforme de forma plástica sin fracturarse. En una dislocación de borde, la línea de dislocación es perpendicular al plano de deslizamiento mientras que, en una dislocación helicoidal, la dislocación es paralela al plano de deslizamiento. En las películas delgadas la energía almacenada en las dislocaciones formadas debido a las tensiones juega un rol importante en el crecimiento del grano (Callister W. D., 1996). El tamaño de estos granos,

crecimiento y sus propiedades mecánicas dependerán de la cantidad de dislocaciones como de sus desplazamientos (Callister W. D., 1996).

iii) Defectos de superficies:

La superficie puede presentar muchos defectos tales como límite entre dos regiones con diferentes estructuras cristalinas, contorno de granos (límite que separa dos pequeños granos con orientaciones cristalográficas diferentes); interfaces y superficies libres.

Se incluye el defecto de macla, que separa dos regiones cristalinas donde una es la imagen especular de la otra; la propia superficie del material cristalino y el defecto de borde de grano en la región entre dos granos adyacentes con distintas orientaciones (Callister W. D., 1996).

iv) Defecto de volumen: pueden ser de poros, grietas e inclusiones.

1.3 Difusión

En los metales la difusión más común es la de vacancia debido a que la distancia entre átomos es pequeña. En el caso de películas, el proceso de transporte de masa más preponderante es la difusión en la superficie de la muestra (Callister W. D., 1996). Los átomos en la superficie deben pasar una barrera de energía, la llamada energía de activación, para ir de un lugar a otro. Este mecanismo de difusión en los sólidos influye directamente en la forma de crecimiento de los cristalitos en la muestra.

El mecanismo de crecimiento de grano en las películas delgadas inicialmente es el de difusión en la superficie. Los átomos de la superficie se reúnen aumentando el tamaño del grano, este crecimiento dependerá tanto de la temperatura del recocido como del tiempo empleado (Dannenberg et al., 2000). Cuando el tamaño del grano alcanza a ser comparable con el espesor de la película, los granos crecidos se ven obstaculizados por otros granos, en esta etapa el mecanismo de crecimiento predominante pasa a ser el de difusión en el borde de grano (Callister W. D., 1996). Al alcanzar altas temperaturas de recocido, se forman islas de mayor tamaño.

1.4 Película delgada de plata

La plata (Ag) presenta una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) con empaquetamiento compacto. Su densidad a temperatura ambiente es de d=10.50 g/cm^3, y su parámetro de celda es a= 4.0862 Å (File, 2001). Este metal es un buen conductor de la electricidad y del calor, y posee una alta resistencia a la oxidación y a la electromigración (Zielinski et al., 1995; Cho & Thompson, 1989). Su temperatura de fusión alcanza los 962 °C. En cambio, el óxido de silicio se presenta en forma cristalina en el cuarzo y en forma

amorfo en el vidrio. La estructura del óxido de silicio depende de la técnica de síntesis empleada. En cuanto a su temperatura de fusión, esta es más alta, llegando a 1425 °C (Wasa et al., 2004).

1.5 Superficies de los sólidos

La energía superficial se define como la cantidad de trabajo necesario, a presión y temperatura constantes, para crear una superficie; en esta zona, la periodicidad del cristal se ve interrumpida debido a la ruptura de enlaces atómicos. Esta energía dependerá del tipo de enlace y de la orientación de los planos, y el equilibrio se alcanza con la minimización de la energía. Los fenómenos relacionados con la superficie, como el crecimiento de cristales, la estabilidad y la formación de aleaciones en películas, son objeto de estudio en la ciencia de materiales.

La energía superficial en los cristales es anisotrópica, depende de la dirección cristalográfica de los planos cristalinos. Para el caso de la plata, que tiene una estructura FCC, se presentan las direcciones cristalográficas (111) y (200). La energía superficial de las caras (111) y (200), con la energía interfacial y de borde de grano, tienen gran influencia en el crecimiento del grano (Thompson & Carel, 1996a; Carel et al., 1996). Bajo condiciones de presión y temperatura constantes el área de la superficie tiende a disminuir favoreciendo la exposición de la cara del grano con la orientación cristalográfica de menor energía superficial. Para la plata la superficie de menor energía es la (111) (Fua et al., 2010), así que los cristalitos se orientan y crecen inicialmente después de la deposición en esta dirección.

1.6 Energía elástica

El cambio de energía elástica es una fuerza conductora para el crecimiento del grano. El estrés residual formado durante la formación de la capa de plata, junto con el generado por el recocido térmico, acumula energía elástica de estrés sobre la película, la forma en cómo se relaja este estrés influirá tanto en el crecimiento de los granos como en la evolución y forma de la microestructura (Thompson & Carel, 1996a; Carel at el., 1996).

Para un sistema de dos dimensiones, se puede describir con buena aproximación el comportamiento elástico de la capa por el módulo elástico biaxial (Thompson & Carel, 1996a). En los cristales la energía elástica presenta anisotrópica (Thompson & Carel, 1996a) y es descrita en función de este módulo. Se ha reportado en trabajos de películas metálicas de estructura FCC como las de plata y cobre, de espesores de 1μm (Seita et al., 2010; Sonnweber-Ribic et al., 2012) a más, que cuando el estrés térmico es alto, la energía elástica favorece el crecimiento de los granos en (200) sobre los granos en (111) (Carel et al., 1996).

Por lo tanto, el cambio en la energía elástica al igual que la energía superficial es una fuerza conductora del crecimiento de los granos (Carel et al., 1996; Seita et al., 2010) y de su orientación. Adicionalmente, el desarrollo de los granos dependerá en gran medida de la reducción del área del borde de grano, lo que minimiza la energía superficial asociada a los bordes de grano (Thompson & Carel, 1996a).

1.7 Sustrato de óxido de silicio

El óxido de silicio térmicamente crecido sobre el Si es estable y la calidad de su crecimiento es buena; las películas delgadas de plata presentan buena adherencia al depositarse sobre SiO_2.

Esta interfase mantiene una firme adherencia y actúa como una barrera de difusión que evita que los átomos de Ag lleguen a la base del sustrato hecho de Si. Por ello, se emplea una interfase ancha de SiO_2 (2 μm), que no reacciona con la plata. Así, la capa de SiO_2 evita que se formen siliciuros, que son aleaciones de Si_xAg_y que se generarían debido a la difusión de los átomos de plata hacia el Si durante el tratamiento térmico a altas temperaturas.

1.8 Crecimiento epitaxial

El crecimiento epitaxial es aquel en el cual la película crece presentando un ordenamiento cristalográfico que es completamente dictado por la estructura del sustrato, como resultado del alineamiento entre ambas redes cristalinas en de la interfase. Este fenómeno es influenciado por factores como la temperatura de deposición, la energía superficial del sustrato, la presión del medio durante la deposición y de la velocidad de deposición.

El material de la capa tiende a alinearse cristalográficamente con la red cristalina del sustrato respetando su simetría y periodicidad, ya que le es energéticamente más favorable. Para que ocurra la epitaxia, es necesario que el desajuste entre los parámetros de red de ambos materiales en la interface sea mínimo.

Dependiendo del grado de desajuste entre la película y el sustrato, se pueden presentar dos escenarios distintos, si el desajuste es muy pequeño, la estructura de la película se deforma elásticamente y mantiene esa deformación a lo largo del espesor de la película; estas películas estarán tensionadas. Cuando el desajuste es considerable, la estructura de la película no soporta la energía acumulada de la deformación elástica, liberándola mediante la formación de defectos como dislocaciones y orientaciones diferentes. Se produce una situación intermedia en la cual la película permanece tensionada hasta que, al alcanzar un espesor crítico, comienza a formar defectos que relajan la tensión.

1.9 Modos de crecimiento

En la fabricación de películas, la forma de crecimiento de estas dependerá de las fuerzas de cohesión (la cual mantiene unido a los átomos dentro del material) como de adhesión (fuerza entre los átomos del material y el sustrato). La manera en cómo se da estas interacciones determinara la morfología de le película y su evolución durante el proceso de deposición. De esta manera, los modos de crecimiento influyen en las propiedades microestructurales y macroscópicas de la película. De acuerdo al equilibrio entre las fuerzas, se presentan tres casos de crecimiento (Venables, 2000).

Volmer-Werber: caso en el cual los átomos del material están más fuertemente atraídos entre ellos mismos que con el sustrato, dando lugar al crecimiento de islas. Durante el proceso de deposición de los átomos, estos se aglomeran formando estructuras separadas (arreglo de islas) en lugar de formar capas continuas. Esto ocurre porque la fuerza de cohesión es más intensa entre los átomos del material que la fuerza de adhesión entre estos y el sustrato.

Stranski-Krastanov (SK): modo de crecimiento intermedio. En este caso las capas se forman primero, luego el sistema crece formando islas. Esta estructura se presenta cuando la fuerza de cohesión entre los átomos del material depositado y el sustrato es más intensa que la fuerza de atracción entre los átomos del material, pero la diferencia no es lo suficiente como para evitar la atracción entre los átomos, lo que conduce a la formación de islas cuando la película supera un espesor crítico.

Frank-Van der Merwe: modo de crecimiento en el cual los átomos del material depositado están más fuertemente atraídos con el sustrato que entre ellos mismos. Esto favorece a la formación de capas continuas, es decir, los átomos se disponen de manera uniforma a través del sustrato sin formar islas, por causa de que la interacción entre el material y el sustrato resulta ser más fuerte que la atracción entre los propios átomos del material de la película.

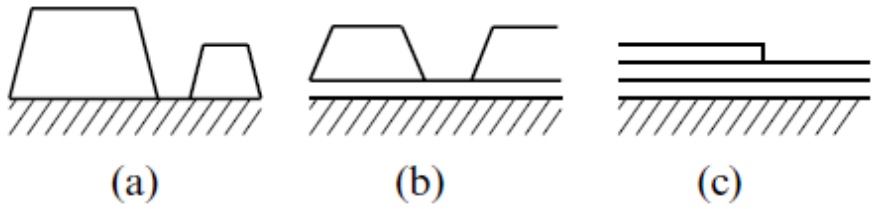


Figura 1.1 Representación esquemática de los tres tipos de crecimiento de una película delgada: a) Volmer-Werber, b) Stranski-Krastanov c) Frank-Van der Merwe.

Capítulo II: Técnicas experimentales

2.1 Preparación de las muestras.

2.1.1 Proceso de limpieza del sustrato

Se usó el sustrato de SiO_2/Si en piezas de dimensiones (1 x 2) cm^2. Los sustratos fueron bañados en acetona, removiendo todas las impurezas orgánicas. Luego se sumergieron en un baño de agitación ultrasónica durante 15 minutos. Después se sumergieron en alcohol isopropílico (IPA) para eliminar los residuos de acetona. Seguidamente se limpiaron nuevamente en el equipo de ultrasonido con IPA durante 15 minutos, ambos procesos se hicieron a temperatura ambiente. Luego se les sometió a un flujo de nitrógeno para secarlos y finalmente se deshidrataron a 100°C en un plato caliente.

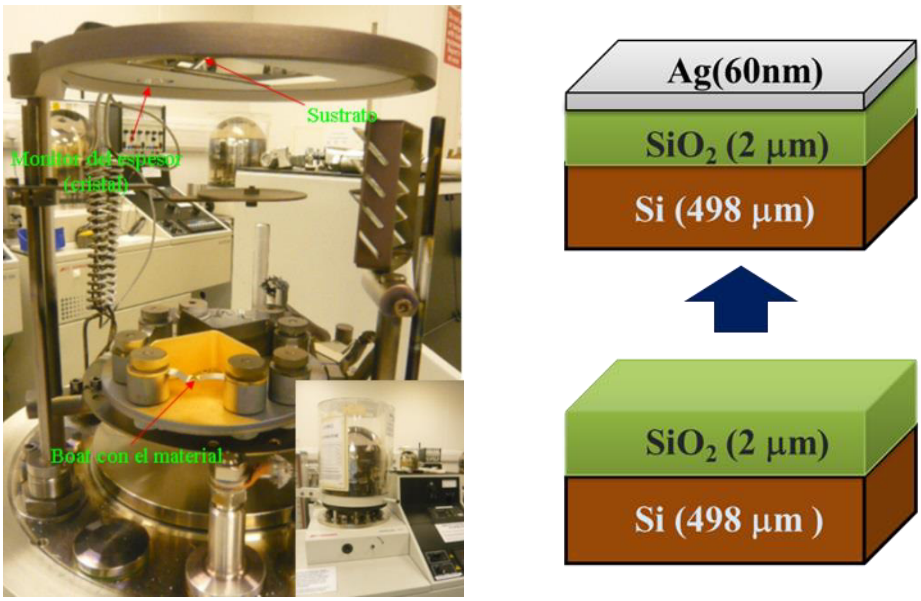
2.1.2 Deposición de la plata (Ag)

La Ag fue evaporada y depositada en el substrato de Si/SiO_2 usando un evaporador EDWARDS 306, a una presión de 10^{-7} mbar (alto vacío). La síntesis se basó en el método de evaporación térmica.

Se utilizaron pequeñas pastillas de Ag con 99.999% de pureza, las cuales fueron calentadas para su evaporización. La plata, en forma de vapor, fue transportada hacia el sustrato, localizado a 10 cm de distancia de la fuente, donde se condenso. La velocidad de evaporación se mantuvo en 0.1 nm/s, y el grosor de la película depositada fue medido por un sensor de cristal de cuarzo localizado a 10 cm arriba de la fuente junto al sustrato; este fue de 60 nm. El alto vacío es fundamental para obtener películas de alta pureza.

Tabla 2.1 Condiciones de deposición del Ag sobre SiO_2/Si.

Condiciones de deposición	
Presión parcial en el evaporador (mbar)	10^{-7}
Temperatura del sustrato °C	23
Tasa de deposición (nm/s)	0.1
Espesor obtenido (nm)	60
Distancia fuente – sustrato (cm)	10



(a) **(b)**

Figura 2.1 (a) Evaporador EDWARDS 306. Laboratorio Cavendish, Universidad de Cambridge. (b) Representación del sustrato antes y después de la deposición.

2.2 Tratamiento térmico

El tratamiento térmico de las muestras se llevó a cabo en un horno tubular (LENTON LTF-PTF modelo 16/610) en atmósfera de aire. Las películas de plata fueron recocidas a las temperaturas de 250, 400, 800, 850, 900 y 1000°C. Para elevar la temperatura, se usó una rampa de subida de 2,5°C/min. Una vez alcanzada la temperatura deseada, esta se mantuvo durante 3 horas para permitir la difusión de los átomos de plata. Posteriormente, el horno se enfrió a una tasa de 2 °C/min para minimizar las fuerzas de tensión interna que podrían desarrollarse en la película delgada durante el proceso de enfriamiento.

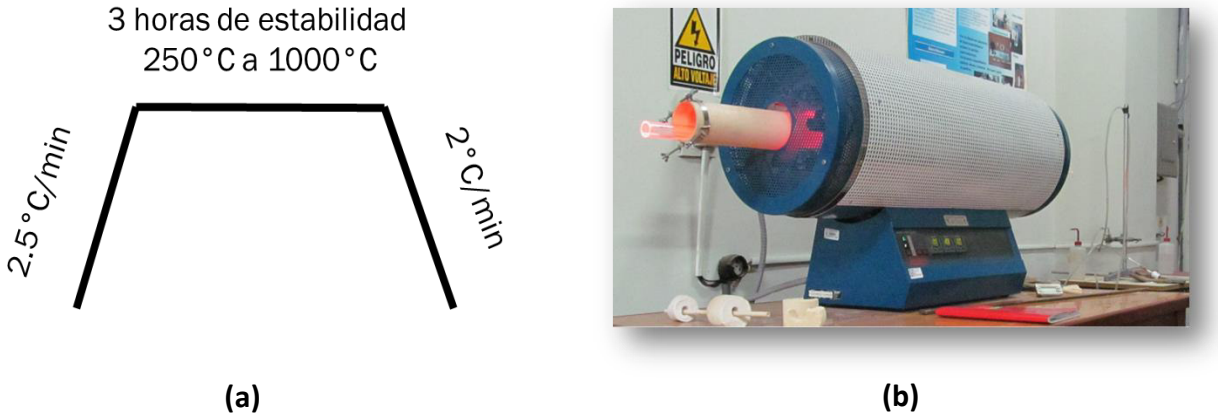


Figura 2.2 (a) Diagrama para el tratamiento térmico y (b) Horno tubular LENTON LTF-PTF (modelo 16/610) (FCF-UNMSM).

2.3 Técnicas de análisis estructural y morfológico

2.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

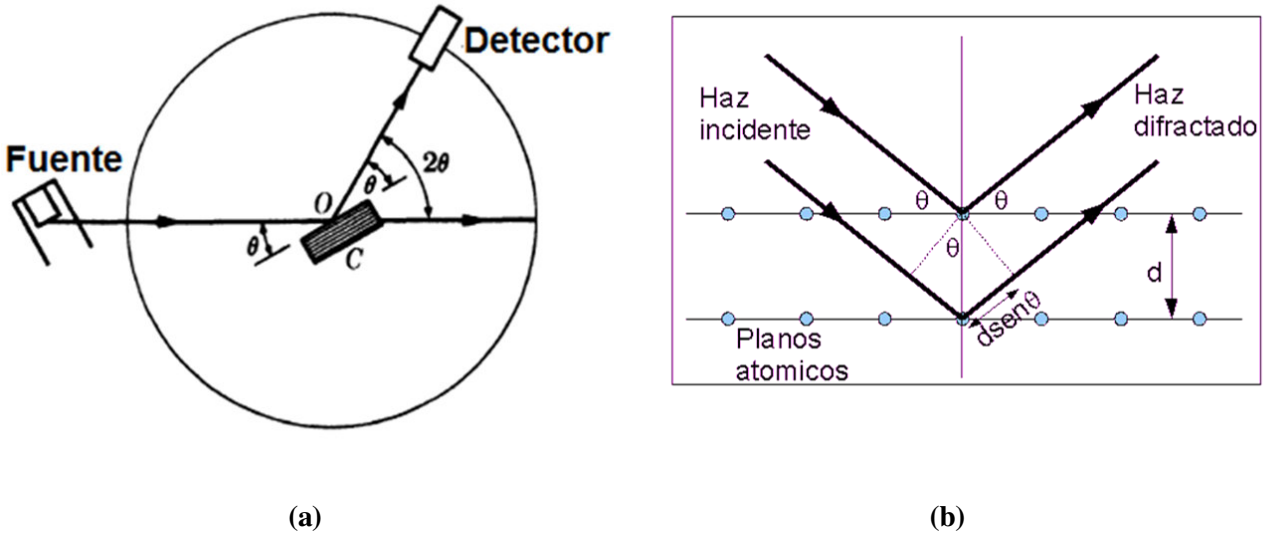
Los rayos X son empleados en el análisis estructural de los cuerpos cristalinos. Cuando un haz de rayos X incide sobre la muestra, este es dispersado por la nube electrónica de los átomos o iones; bajo ciertas condiciones parte del haz da lugar a la difracción de rayos X, de acuerdo a la ley de Bragg (Aschroft & Mermin, 1971). Este fenómeno es posible gracias a que la distancia de los átomos dentro de los cristales es del orden de los angstroms (Å), lo cual es comprable con la longitud de onda de los rayos X que interaccionan con el material, y además por el arreglo periódico de la estructura. El perfil de difracción proporciona información de la estructura cristalina.

La técnica de DRX se basa en el fenómeno físico en el cual un haz monocromático de rayos X que incide sobre la muestra formando un ángulo θ con una familia de planos cristalográficos (hkl), es difractado en un ángulo de 2θ con respecto a la dirección del haz incidente, solamente cuando θ cumpla con la ley de Bragg:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

Donde λ es la longitud de onda de radiación incidente (1.5406 Å para el Cu-$K\alpha_1$), d es la distancia interplanar y n es el orden de reflexión.

Las propiedades cristalinas fueron analizadas mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro universal Bruker AXS D8 modelo FOCUS (Cu-*K*α radiación) con radiación de tubo de cobre de 1.54184 Å, que corresponde a la radiación promediada entre $K\alpha_1$(1.5406 Å) y $K\alpha_2$ (1.5446 Å), considerando una relación de intensidades de 2:1. El tamaño de paso utilizado fue 0.02° por segundo en el ángulo 2θ.



(a) **(b)**

Figura 2.3 (a) Esquema de geometría Bragg-Brentano y (b) esquema del fenómeno de difracción de rayos X en los planos cristalinos.

El tamaño promedio de los cristalitos fue estimado a partir de los picos más intensos de las reflexiones en el perfil de DRX, utilizando la ecuación de Scherrer (Cullity, 2000).

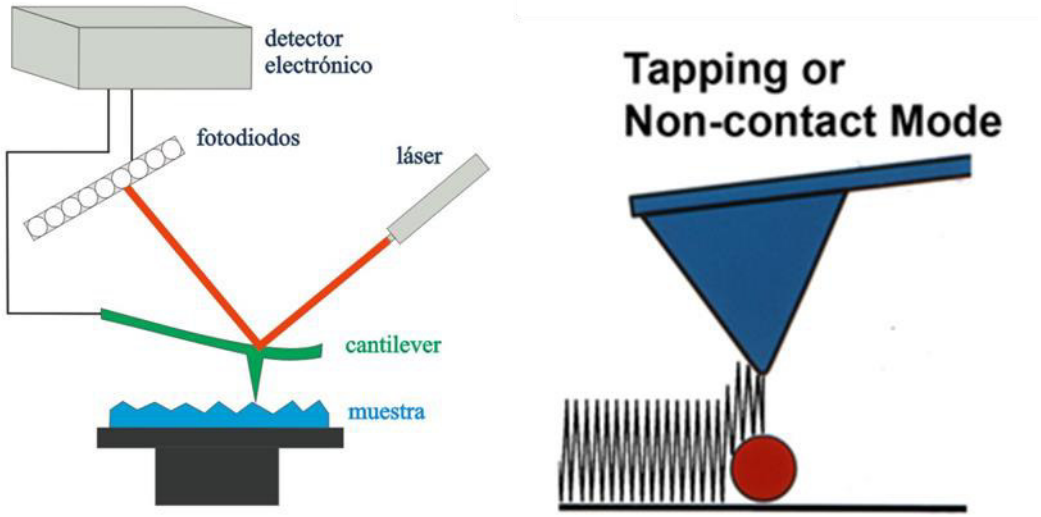
$$D = \frac{0.916\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}} \quad (2)$$

Donde D representa el tamaño promedio del cristalito, λ es la longitud de onda del haz de rayos X ($\lambda_{Cu\text{-}K\alpha 1}$= 1.5406 Å), θ_{hkl} es el ángulo de Bragg correspondiente a la reflexión (hkl) y β_{hkl} es el ensanchamiento del pico de difracción (en radianes). Este último puede determinarse mediante la medición del ancho a media altura (FWHM) del máximo de la reflexión (*hkl*) de cada pico, para cada fase presente en la muestra.

La estructura de la plata es de tipo FCC. Esta estructura permite un empaquetamiento compacto y una alta simetría. El perfil de difracción de Rayos X de las muestras de plata suele presentar 3 picos, las reflexiones (200), (111) y el (220), que corresponden a familias de planos cristalinos en esas direcciones. El pico (111) es uno de los picos más intensos ya que sus planos son más cercanos y densos, el (200) es también intenso y sus planos están más alejados que en los planos (111).

2.3.2 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

El análisis por AFM fue realizado usando un equipo Nanoscopio Dimensión 3100 (instrumento digital), operando en el modo tapping (contacto intermitente). El AFM consta de una punta montada al final de una lámina (cantiliver) flexible que realiza barridos sobre toda la superficie de estudio. La interacción entre la punta y la superficie genera deflexiones en el cantiléver, las cuales son detectada por un sistema óptico que utiliza un láser para medir la deflexión de manera precisa. La señal es luego traducida en señales eléctricas que, una vez procesadas, permiten construir una topografía de la superficie de la muestra con gran resolución, permitiendo visualizar las irregularidades de la superficie a nivel nanométrico.



(a) **(b)**

Figura 2.4 (a) Esquema del equipo de AFM, destacando sus componentes y (b) representación del modo tapping.

Capítulo III: Análisis y discusión de resultados

Los resultados de este trabajo fueron descritos en la *Revista de Investigación de Física 18, 151802102 (2015)* (Calle et al., 2015).

3.1 Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX)

La Fig. 3.1 muestra el perfil de difracción de rayos X (DRX) de las muestras antes y después del recocido a distintas temperaturas, hasta 1000 °C. Cabe señalar que, mediante esta técnica, no se ha detectado la presencia de siliciuro de plata (Si_xAg_y), lo que indica que el tratamiento térmico empleado previene la reacción entre el substrato de SiO_2 y la película Ag. Inicialmente, antes del recocido se observó en el perfil que los cristalitos de Ag presentan una orientación preferencial en la dirección [111]. Además, se detecta la presencia de algunos picos del sustrato. En cuanto a la plata se observan dos picos de difracción en 2θ =38.1° y 44.3°, correspondientes a los cristalitos de Ag orientados en las direcciones [111] y [200], respectivamente. Dado que la intensidad de los picos correspondientes a los cristalitos (111) es mayor que la de los (200), esto nos dice que, durante la deposición, los átomos de Ag llegan con suficiente energía para formar una capa cristalina de Ag con una mayor cantidad de cristalitos orientados en (111). El difractograma de la muestra recocida a 250°C presenta picos de Ag más delgados (ver apéndice A.1 y A.2), lo que indica una mejora en la cristalización y además la desaparición del pico correspondiente a SiO_2. La cristalización de los cristalitos orientados en la dirección [111] sigue siendo buena hasta alcanzar los 800°C. A 850°C se observa un cambio en la dirección preferencial, con un aumento de intensidad del pico (200). A 900 °C, el perfil de DRX del Ag presenta exclusivamente un pico en (200), lo cual indica que ha ocurrido un cambio de orientación de los cristalitos en la película, de (111) a (200). Este cambio se debe, en parte, a que la energía acumulada debido al estrés térmico se relaja a la temperatura de 850 °C aproximadamente, lo que favorece a cambiar la energía superficial de orientación de planos cristalinos de los granos de (111) a (200) (Seita et al., 2010; Thompson & Carel, 1996b) (ver apéndice A.3). También aparece el pico del sustrato debido a la difusión superficial de la película, como se verá luego. A 1000°C de recocido (por encima de la temperatura de fusión de Ag, 962 °C (Lide, 1988)) se observa un único pico en (200) de menor intensidad (Calle et al., 2015).

En síntesis, inicialmente, los cristalitos que conforman la película de plata están orientados en la dirección [111], debido a que esta dirección presenta la menor energía superficial entre las direcciones cristalinas de una estructura FCC (Fua et al., 2010). Con el recocido térmico, la cristalización mejora en esta dirección,

resultando en un aumento del número de granos orientados en [111], que crecen en tamaño hasta sobrepasar el espesor de la película (60 nm). El estrés térmico acumulado en la película favorece a que los cristalitos de la película de plata adopten una orientación preferencial en la dirección [100] a la temperatura de 850 °C aproximadamente (ver apéndice) (Calle et al., 2015).

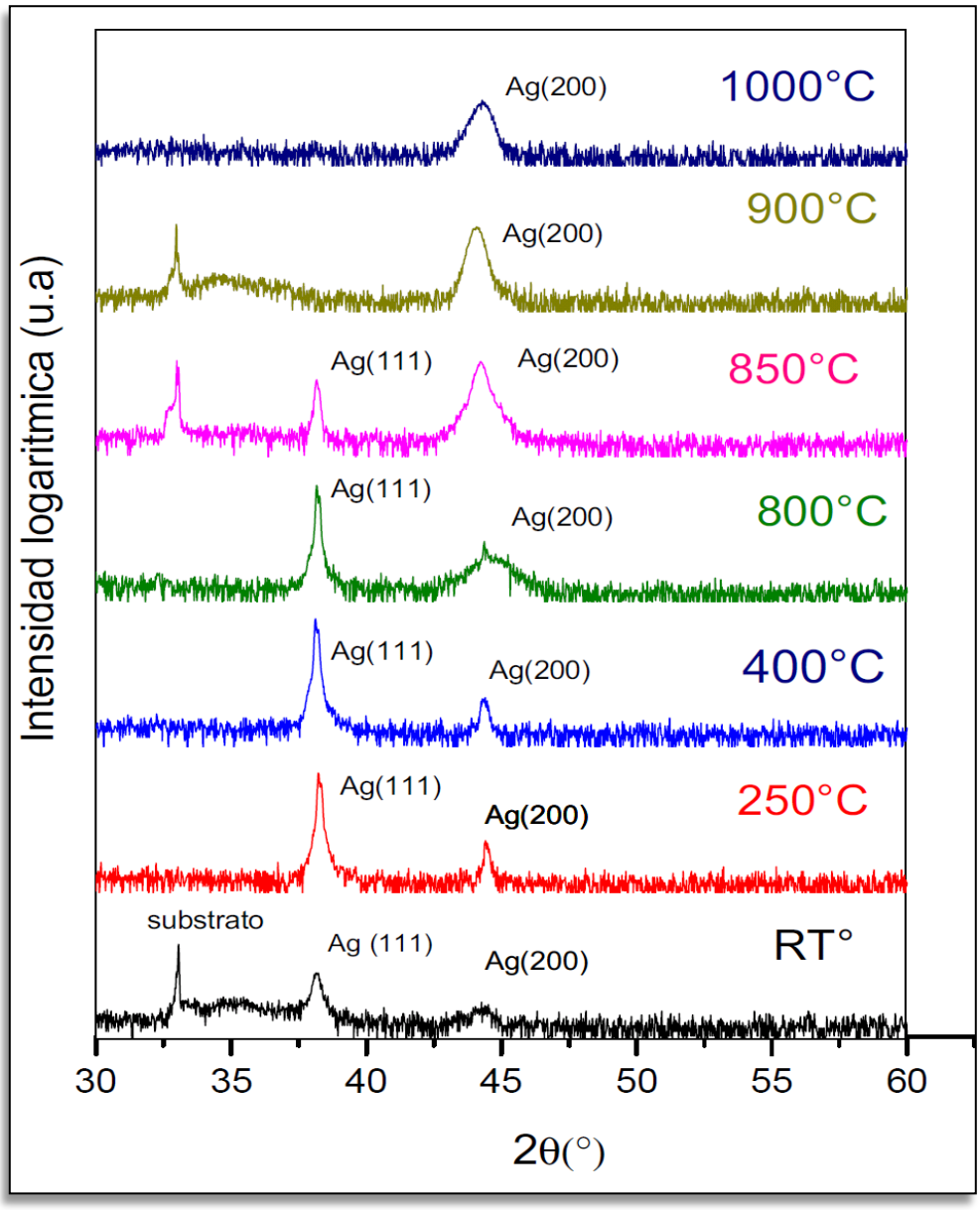


Figura 3.1 Difractograma de rayos X (en escala semi-logarítmica) de películas delgadas de Ag/SiO_2 luego de ser recocidas a diferentes temperaturas de recocido.

La tabla 3.1 lista los índices *hkl*, ángulos de posición 2θ y los tamaños medios de los cristalitos para cada temperatura de recocido (ver cálculos en el apéndice A.2). El tamaño de los cristalitos orientados en la dirección [111] aumenta significativamente, pasando de 30.9 nm a temperatura ambiente a 132.46 nm cuando la película es recocida a 250 °C. A temperaturas de recocido más altas, el tamaño de estos cristalitos crece lentamente, alcanzando un valor máximo de 140 nm a 800°C. Esto indica que el mejoramiento de la cristalización va acompañado con el crecimiento de estos cristalitos orientados en (111). Sin embargo, no sucede lo mismo con los cristalitos orientados en la dirección [200]. Inicialmente, antes de los recocidos, el tamaño de estos cristalitos es de aproximadamente 12 nm y, al igual que en el caso anterior, este tamaño aumenta bruscamente (hasta aproximadamente 46 nm) cuando la muestra es recocida a 250 °C. Luego, estos cristalitos disminuyen de tamaño con la temperatura de recocido hasta aproximadamente 8 nm a 800 °C (ver cálculo del tamaño de granos en el apéndice A.2). A temperaturas superiores de recocido a 800 °C, estos cristalitos aumentan de tamaño, pasando de 8 nm a 21.5nm a 850 ° C, manteniéndose en 19.5nm a 900°C, sugiriendo nuevamente que el mejoramiento de la cristalización va acompañado del crecimiento de los cristalitos. A los 1000°C de recocido, el tamaño de los cristalitos disminuye a 13.9 nm, lo que probablemente se deba al derretimiento y/o evaporación de parte de la plata. El crecimiento de granos en la dirección [200] observado a las temperaturas de recocido de 850 y 900 °C se da a expensas de la disminución de los granos orientados en la dirección [111]. Esto indica que, a estas temperaturas de recocido, existe energía térmica suficiente para reordenar los cristalitos en esta nueva dirección y relajar la tensión generada por la diferencia entre los parámetros de celda del Ag y del sustrato, mejorando así la cristalización en la dirección [200] (Calle et al., 2015).

Los cristalitos Ag crecen en tamaño con la temperatura de recocido debido a la difusión superficial, formando islas, como se observará mediante los análisis por AFM más adelante. Eventualmente, a altas temperaturas de recocido las islas se orientan en la dirección [200]. La Fig.3.2 muestra la variación en el tamaño de los cristalitos en función de las temperaturas de recocido (Calle et al., 2015).

La energía de activación volumétrica para la difusión de la plata es de 1.91 eV (Kittel, 2005). Sin embargo, en el caso de películas delgadas, la difusión superficial y de borde de grano son considerablemente más rápidas que en el caso volumétrico (Askeland, 1998). Este fenómeno de difusión es un factor clave que controla la evolución microestructural y se da con mayor facilidad en los límites de granos, ésta mejora el grado de cristalinidad y modifica la morfología de la superficie de la muestra.

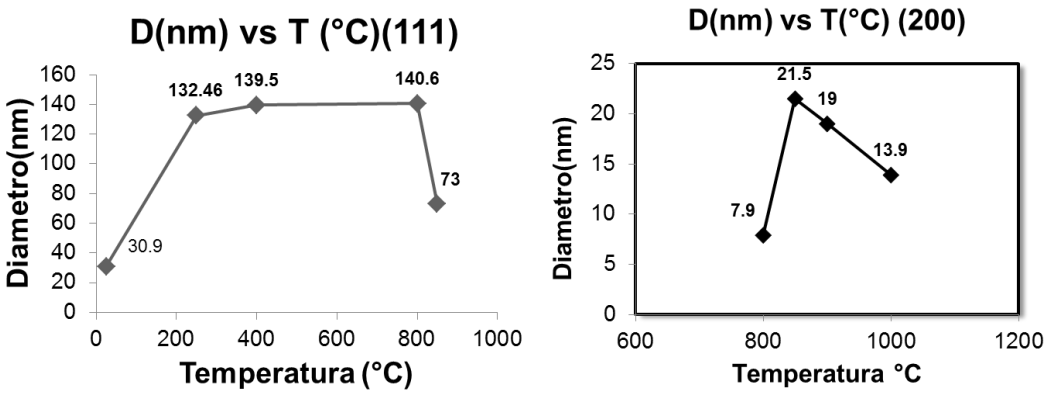


Figura 3.2 Tamaño del diámetro del cristalito (111) y (200) vs temperatura de recocido.

Tabla 3.1 Temperatura de recocido (T), índices de Miller (hkl), posición angular de las reflexiones y tamaño medio de los cristalitos obtenidos del pico principal del perfil de DRX (ver cálculos en el apéndice A2). RMS: rugosidad cuadrática media obtenida por AFM.

T (°C)	RMS (nm)	(*hkl*)	2θ (°)	Tamaño del cristalito (nm)	diámetros de las islas por AFM(nm)	Altura de las islas por AFM(nm)
RT	20.04	(111)	38.16	30.9	__	__
		(200)	44.27	12		
250	100	(111)	38.22	132.46	__	__
		(200)	44.44	45.73		
400	128.5	(111)	38.12	139.5	__	150 a 350
		(200)	44.36	33.7		
800	102.4	(111)	38.17	140.6	558 y 872	50 a 350
		(200)	44.57	7.9		
850	51.5	(111)	38.16	73.1	171.7 y 456.5	120 a 200
		(200)	44.23	21.5		
900	__	(200)	44.07	19.0	__	__
1000	53.38	(200)	44.27	13.9	660	100 a 150

El crecimiento con orientación preferencial se refleja en la relación entre las alturas de los picos de (111) y (200). Según los datos en las tablas de cristalografía, esta relación es de 100:48 (Tabla cristalográfica ICDD Nro 04-0783 (File, 2001)). La muestra sin recocido presenta una relación de 110:23, lo que indica una mejora en la cristalización en la

dirección [111]. El recocido a 400°C muestra un aumento de la relación a 3100:45, evidenciando una mejora de la cristalización en (111), esto señala que una óptima cristalización de la muestra en esta orientación preferencial (111) se logra a temperaturas de recocido en torno a 400°C. Para el recocido a 850°C, la cristalización mejora en la dirección [200], como se observa en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Intensidades relativas de los picos de DRX correspondientes a las reflexiones (111) y (200) de la película de plata para diferentes temperaturas de recocido.

T(°C)	I(111):I(200)	I(200)/I(111)
25	110:23	0.2091
250	2000:55	0.0275
400	3100:45	0.0145
800	1800:40	0.0222
850	220:550	2.5
900	---	---
1000	---	---

3.2 Caracterización por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

El estudio de la morfología superficial se realizó con el equipo de AFM Nanoscope Dimension 3100 de la compañía Digital Instruments, operado en modo tapping (contacto intermitente). Se empleó el software WSxM 3.1 (Hocas et al., 2007) para procesar y analizar los datos (imagenes) obtenidos por AFM.

Las Figuras 3.3 y 3.4 muestran la morfología de las películas de plata a diferentes temperaturas de recocido. Los resultados de la cuantificación de las características morfológicas obtenidas por AFM, tales como la rugosidad y otras propiedades se muestran en la Tabla 3.1.

Para caracterizar la rugosidad superficial, se usó la rugosidad cuadrática media (RMS), definida como:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(Z_i - \bar{Z})^2} \qquad (3)$$

Donde Z_i es la altura en cada punto de la imagen y $\bar{Z}$ es la altura media de la superficie y N es el número total de puntos muestreados en la imagen.

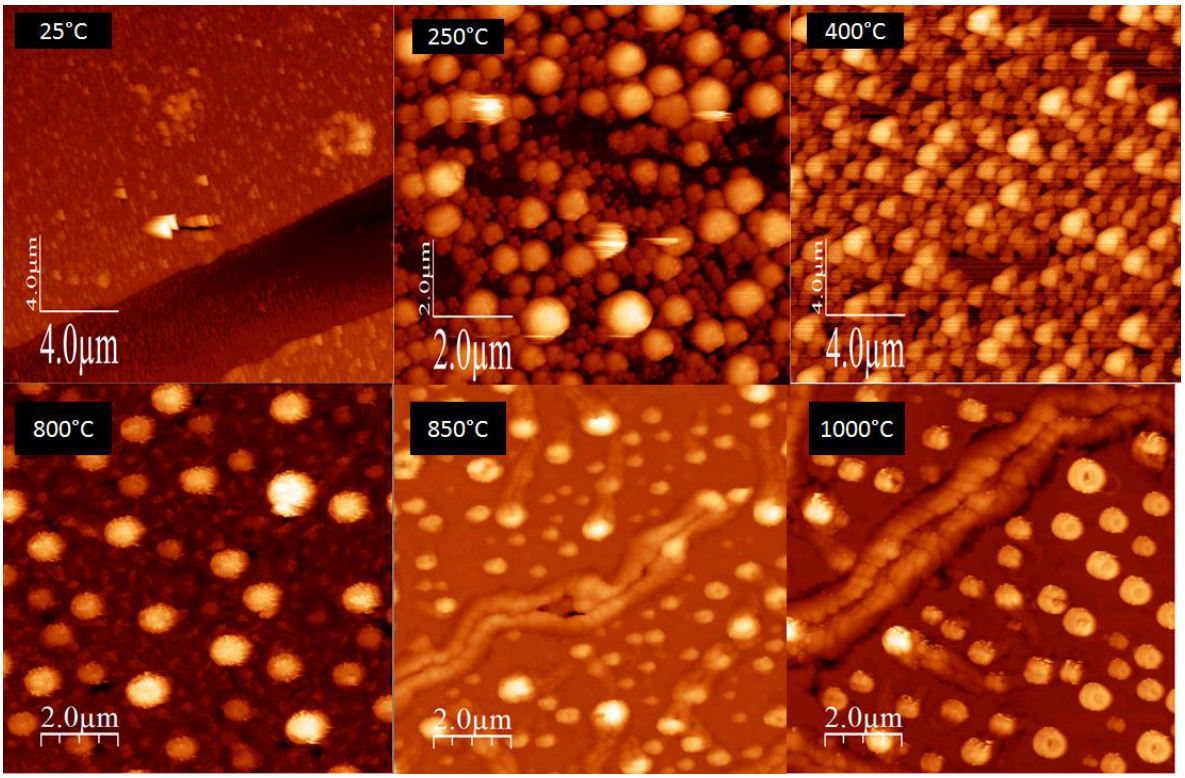


Figura 3.3 Análisis de AFM de Ag (60nm)/SiO_2 después del recocido por horno a diferentes temperaturas. Las imágenes revelan la evolución de la textura y la rugosidad a medida que aumenta la temperatura de recocido.

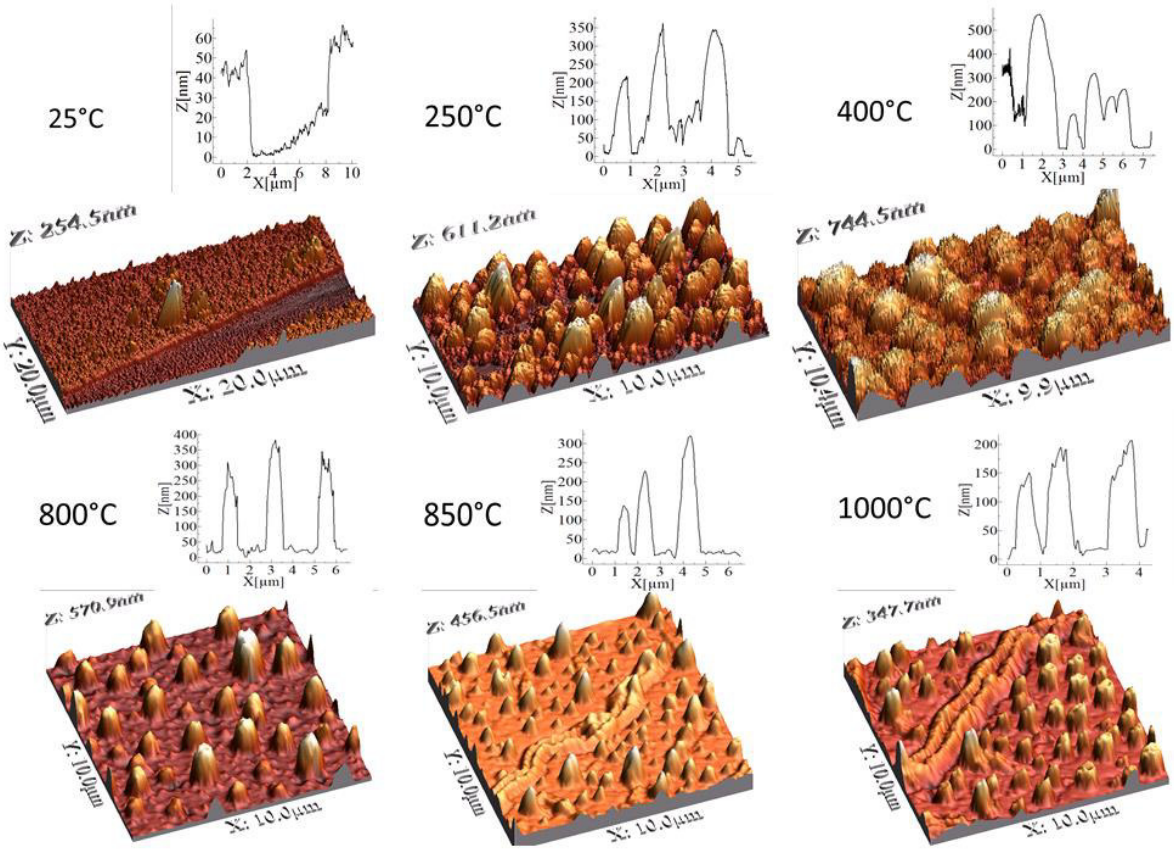


Figura 3.4 Análisis de AFM de Ag (60nm)/SiO_2 después del recocido térmico a diferentes temperaturas que van de 25 a 1000 °C. Se muestra la topografía junto con los perfiles de altura para cada temperatura.

La morfología superficial de las muestras obtenidas mediante AFM se muestran en la Fig. 3.4. Se observa que, inicialmente la muestra sin tratamiento es suave y plana (rugosidad de 20 nm). El perfil de la zanja tiene una altura de alrededor de 60 nm, lo que confirma el valor del grosor de la película Ag obtenido por el sensor de cuarzo durante el proceso de crecimiento. A 250°C, debido a la difusión superficial, se forman montículos que cubren la superficie, volviéndola más áspera con una rugosidad RMS de 100 nm. A 400°C, los granos incrementan en tamaño y cubren toda la superficie de la película, con alturas que varían entre 150 a 350 nm. Este comportamiento se debe a que el incremento de temperatura de recocido promueve la difusión, siendo esta mayor en los bordes de los granos. La muestra recocida a 800°C presenta islas con bordes redondeados, con alturas que varían de 50 a 350 nm y separación de estas de aproximadamente 2 µm. A 850°C de recocido se observa un incrementa en el número de islas con alturas que van de 120 a 180 nm y a 1000 °C de recocido, la muestra presenta alturas entre 100 y 150 nm, con separaciones

entre islas que van desde 1 hasta 1.5 µm. La rugosidad (RMS) de la superficie de la plata, junto con los diámetros y alturas de las islas obtenidas por AFM, se detallan en la Tabla 3.1. Notar que las rugosidades de las películas aumentan con el incremento de la temperatura de recocido desde 25°C a 800°C. Sin embargo, luego del recocido a 850°C y 1000°C, el valor de la rugosidad (RMS) baja y se mantiene en 50 nm. Esta disminución en la rugosidad se debe a que gran parte de la plata forma islas, revelando así mayores áreas de la superficie del sustrato (Calle et al., 2015).

En las muestras recocidas a los 1000°C, se puede apreciar que la cima de las islas tiene forma irregular, no es suave como en las muestras anteriores. Estas islas tienen depresiones en el centro de su cima, posiblemente porque parte de la muestra se ha evaporado.

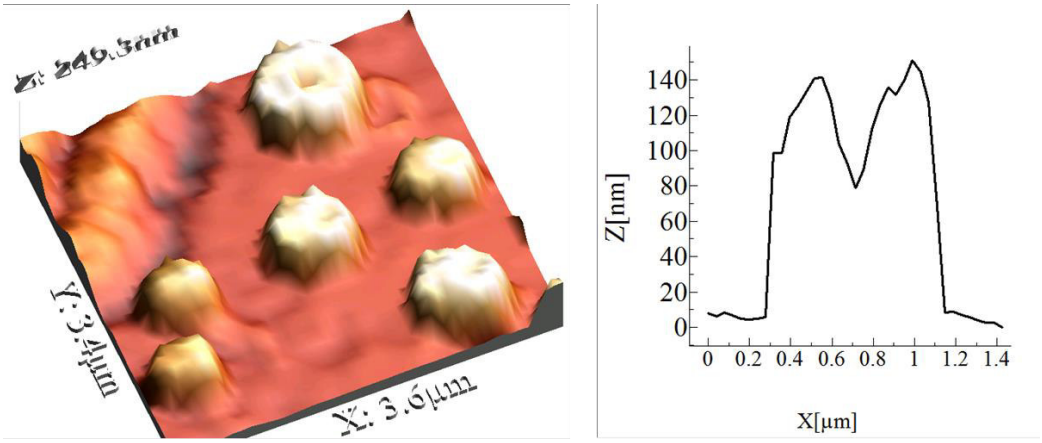


Figura 3.5 Muestra recocida a 1000°C y su perfil de altura. En el perfil de altura se puede apreciar la depresión la cima de la isla.

A partir de las imágenes por AFM, se midieron los diámetros de las islas para las temperaturas de 800, 850 y 1000°C con el programa ImageJ (ImageJ, n.d.), y se obtuvo la distribución normal de éstas. No se pueden medir con exactitud los tamaños de las islas formadas a menores temperaturas de recocido debido a que estas se encuentran sobre la superficie de plata aún no tan difundida. Se realizó el respectivo ajuste Log-normal mediante la fórmula:

$$y = y_0 + \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(x) - \ln(\mu))^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4)$$

$$d = < x > = \mu \exp(\sigma^2/2) \quad (5)$$

donde μ es el centro, σ es la desviación estándar logarítmica y d es el valor esperado del diámetro de las islas. Las distribuciones obtenidas para las muestras recocidas a 800, 850 y 1000 °C se muestran en la Fig. 3.6. De este modo, para el caso de la muestra recocida a 800°C, se obtuvieron dos distribuciones con valores medios del diámetro de las islas de 558 y 872 nm (con σ=0.187 y 0.12 respectivamente). Es posible que cada distribución corresponda a dos tipos de islas diferentes constituidas por los cristalitos (200) y (111) descrito anteriormente. Para la muestra recocida a 850 °C, el ajuste se realizó con dos distribuciones, obteniendo valores medios de los diámetros de 171.7 nm y 456.5 nm (con σ=0.6 y 0.5, respectivamente). Esta disminución en el diámetro de las islas sugiere una mayor nucleación y compactación de la película de plata debido a la alta difusión superficial a esta temperatura de recocido. Sin embargo, el tamaño calculado de las islas en la muestra recocida a 1000 °C es de 660 nm (σ=0.28), mientras que las alturas disminuyen hasta 150 ó 100 nm (Tabla 3.1). Cabe destacar que el ajuste se realizó con una sola distribución para esta muestra. Esto concuerda con los análisis de rayos X descritos anteriormente, los cuales indican que a esta temperatura de recocido de 1000°C los cristalitos están orientados en la dirección [200]. Por lo tanto, esto sugiere que las islas están conformadas mayormente por estos cristalitos (Calle et al., 2015).

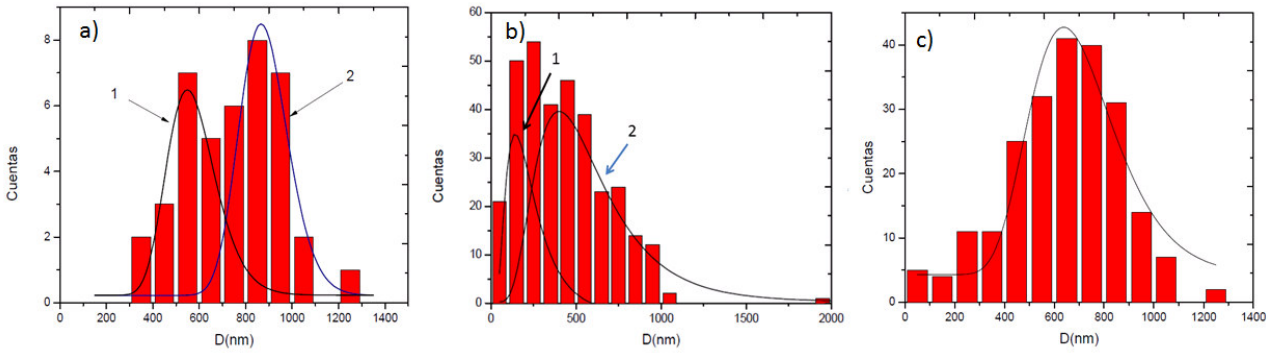


Figura 3.6 Distribución del diámetro de las islas para las películas recocidas a: a) 800°C, b) 850°C) y c) 1000°C, y sus respectivos ajustes de tipo log-normal. Para 800 y 850°C se utilizó un ajuste con dos distribuciones y para 1000°C un ajuste de una sola distribución.

3.3 Aplicaciones

Las películas delgadas de Ag tienen usos en el campo de la microelectrónica, especialmente en las interconexiones metalizadas, debido a que sus propiedades presentan ventajas sobre el Cu (material convencional), tales como baja resistencia eléctrica, alta resistencia a la electromigración (Zielinski et al., 1995; Cho & Thompson, 1989), además de una baja difusión en SiO_2.

Las películas con buena cristalización en (111) obtenidas por el tratamiento térmico pueden ser usadas para la monocapas de moléculas autoensambladas (SAM), las cuales son ampliamente estudiadas. Estas monocapas consisten en arreglos moleculares ordenados que se forman espontáneamente mediante la adsorción de una sustancia con una afinidad específica de su grupo "cabeza" a un sustrato. El sistema está conformado por un sustrato metálico Ag(111) y una monocapa autoensamblada que puede incluir alcanotioles, dodecanotioles, alcanosilanos y alcanofosfonatos. Las SAMs pueden formarse mediante inmersión del sustrato en una solución que contenga los absorbatos, los cuales poseen grupos funcionales tanto en sus 'cabezas' como en sus colas. Este método de inmersión es un proceso sencillo y accesible, permitiendo la obtención de SAMs altamente ordenadas.

En cuanto al proceso de crecimiento de las SAM, este es complejo y de múltiples etapas, dependiendo de varios parámetros tales como: la longitud de la cadena hidrocarbonada, la naturaleza del solvente, la temperatura y las características de la superficie.

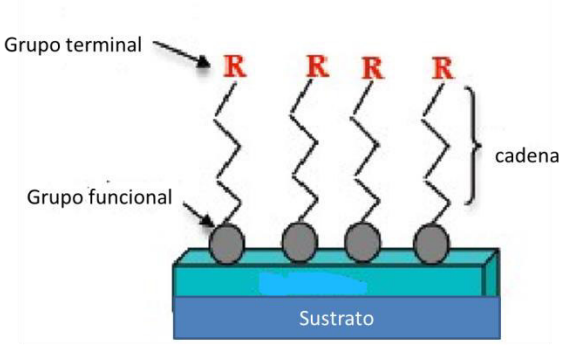


Figura 3.7 Esquema de una monocapa de moléculas autoensambladas. Las moléculas se adhieren a la superficie de la película de plata.

Capítulo IV: Conclusiones

Se ha estudiado los cambios en la cristalización y morfología superficial de películas delgadas Ag sobre sustratos de SiO_2 debido al tratamiento térmico a distintas temperaturas. A medida que aumenta la temperatura de recocido, los resultados obtenidos por DRX revelan una orientación preferencial de crecimiento de los cristalitos de plata en la dirección [111]. Una óptima cristalización de la muestra en esta dirección se alcanza a temperaturas de recocido en torno a 400°C. Entre las temperaturas de recocido de 800 a 850°C se presenta un cambio notable en la orientación preferencial hacia la dirección [200], y la cristalización en esta dirección mejora a 900°C. El tamaño de cristalito estimado por la fórmula de Scherrer mostró un crecimiento de cristalito (111) hasta un valor máximo de 140 nm a la temperatura de 800 °C, promovido por el proceso de difusión. Sin embargo, el tamaño de cristalito (111) disminuye a 22 nm a la temperatura de recocido de 850°C y a 14 nm a 1000°C. El análisis por AFM reveló que la rugosidad superficial de la muestra aumenta con la temperatura de recocido hasta los 800 °C. Luego, tras el recocido a 850°C y 1000°C el valor de la rugosidad (RMS) disminuye y se mantiene a 50 nm. Además, las películas adoptan una morfología granular y llegan a formar islas con el aumento de la temperatura. El tamaño de las islas formadas varía de acuerdo con la temperatura de recocido: es de aproximadamente 558 y 872 nm para la muestra recocida a 800°C, 171.7 nm y 456.5 nm para la muestra recocida a 850°C, y 660 nm para la muestra recocida a 1000°C (Calle et al., 2015).

Apéndice

Apéndice 1: Desdoblamientos de los picos (111) de la película de plata

En varios de los perfiles de DRX de las muestras recocidas, se observan picos (111) con aparente "desdoblamiento" (ver Fig A.1). Este fenómeno se atribuye a la presencia de dos componentes en la radiación proveniente del tubo de cobre: las radiaciones Kα1 (1.5406 Å) y Kα2 (1.5446 Å). Ahora bien, al analizar los picos (111) de la Fig. A1, encontramos que el desdoblamiento es de 0.1º. Por ejemplo, en el caso de la muestra recocida a 400 ºC, el pico (111) se descompone en dos picos a 38.12º y 38.22º, con una diferencia de 0.1º. Por lo tanto, este desdoblamiento se debe a las difracciones provocada por las radiaciones de $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$, que tienen ligera diferencia entre sus longitudes de onda. La película de plata, tras los tratamientos térmicos, alcanza tal grado de cristalinidad que los anchos de los picos se reducen considerablemente, lo que resalta las contribuciones de $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$.

En el caso de los desdoblamientos de los picos (111) de las muestras recocidas a 250, 400, 800 y 850°C, se observa que los picos correspondientes a los ángulos menores (picos de $K\alpha_1$) presenta mayor agudeza, mayor altura y anchos a media altura más estrechos en comparación a los picos ubicados a ángulos mayores (picos de $K\alpha_2$). Cabe destacar que la relación entre las intensidades de los picos en el desdoblamiento sigue la proporción de las intensidades de las radiaciones, es decir, $I(K\alpha_2)/I(K\alpha_1) \approx 0.518$ (Illig et al., 2013), lo que genera que el segundo pico tenga aproximadamente la mitad de la intensidad del primero.

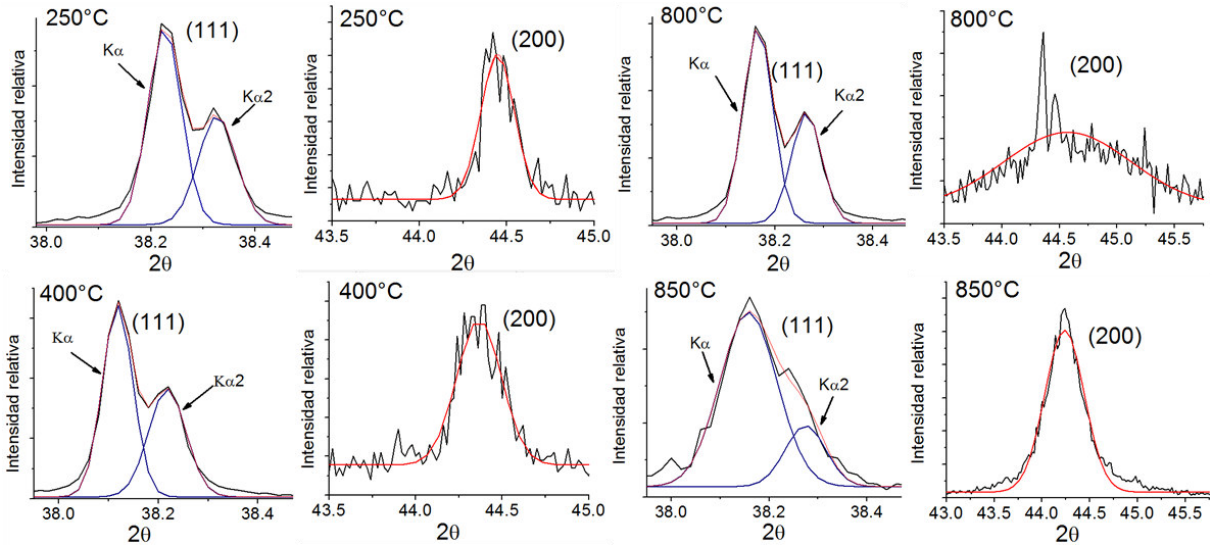


Figura A.1 Desdoblamiento de los picos (111) y los picos (200) de la película delgada de Ag a las temperaturas de recocido de 250°C, 400°C, 800°C y 850 °C.

Apéndice 2: Cálculo de tamaños de los cristalitos

Tomando las longitudes de onda utilizadas ($K\alpha_1$ (1.5406 Å)) y ($K\alpha_2$ (1.5446 Å)), y usando la fórmula de Scherrer (ver ecuación 2), se calcularon los tamaños de cristalitos, los cuales se encuentran listados en la Tabla A1, además de sus respectivas temperaturas de recocido, posiciones en 2θ y anchos de línea (FWHM). En el caso del recocido a 850 el ajuste no resulto se buena para el pico correspondiente a $K\alpha_2$, dado un valor muy distanciado al caso de $K\alpha_1$.

Tabla A.1 Temperaturas de recocido, posiciones de los picos en 2Θ, anchos de línea (FWHM) y tamaños de cristalitos determinados a partir de los difractogramas de rayos X (para $K\alpha_1$ (1.5406 Å) y $K\alpha_2$(1.5446 Å)).

T(°C)	(*hkl*)	2θ (°) para $K\alpha_1$	2θ (°) para $K\alpha_2$	FWHM para $K\alpha_1$(radianes)	FWHM para $K\alpha_2$(radianes)	Tamaño para $K\alpha_1$(nm)	Tamaño para $K\alpha_2$ (nm)
RT	(111)	38.33	---	0.00488	---	30.9	--
	(200)	44.27	---	0.01272	--	12	-
250	(111)	38.22	38.32	0.001117	0.00127	133.7	117.55
	(200)	44.44	---	0.00333	--	45.73	-
400	(111)	38.12	38.22	0.001065	0.001309	140.2	114.38
	(200)	44.36	---	0.004538	--	33.7	-
800	(111)	38.17	38.26	0.001058	0.001077	141.1	139
	(200)	44.57	---	0.01925	--	7.9	-
850	(111)	38.16	38.27	0.002042	0.00144863	73.1	103.1
	(200)	44.23	---	0.00721	--	21.5	-
900	(200)	44.07	---	0.01099	--	19.0	-
1000	(200)	44.27	---	0.0119	--	13.9	-

Nota. Adaptado de (Calle et al., 2015).

En comparación, no se detectó desdoblamiento en los picos de las reflexiones (200), esto sucede porque los picos son muy anchos, lo que dificulta la resolución de componentes adicionales, en contraste a los de (111), los cuales son más agudos y altos.

Apéndice 3: Cambio en la dirección de cristalización

Los granos en las películas de plata tratadas térmicamente hasta 800°C tienden a orientarse en la dirección (111), debido a que esta dirección presenta la menor energía superficial dentro las direcciones cristalinas de una estructura FCC (Fua et al., 2010). Con el recocido térmico la cristalización mejora en esta dirección, aumentando progresivamente el número de granos en tal dirección (visto esto en la agudeza del pico (111)), incluso con tamaños comparables y mayores que el espesor de la película (60 nm). El estrés térmico acumulado en las películas favorece a la orientación preferencial de los granos cristalinos de la película de plata en la dirección (100) a la temperatura de 850°C aproximadamente, dándose así una transición en la dirección preferencial de crecimiento y orientación de los granos.

Se han reportado cambios de textura en películas delgadas con espesores que van de 0.5 a 100μm (Thompson & Carel, 1996a), en los cuales los cambios en la energía elástica y de la energía superficial son comparables, siendo la energía elástica la necesaria para inducir el cambio de dirección cristalina de los granos. Usando ese modelo para las películas de Ag/SiO_2 de 60 nm se encontró lo siguiente:

El cambio de energía superficial (Greiser et al., 2001) es dado por:

$$\Delta W_s = \Delta\gamma/h \qquad \text{(A1)}$$

Donde ΔW_s es el cambio de energía superficial por unidad de volumen, h es el espesor de la película de Ag y $\Delta\gamma=\gamma_{100}-\gamma_{111}$ es la diferencia entre las energías superficiales de las orientaciones cristalinas de (100) y (111).

En cuanto a la energía elástica en el cristal, esta es anisotrópica y depende del módulo biaxial, el cual describe el comportamiento del material para el caso de deformaciones elásticas (Seita et al., 2010). La variación de la energía elástica se expresa como:

$$\Delta W_\varepsilon = \Delta M \varepsilon^2 \qquad \text{(A2)}$$

Donde $\Delta M=M_{111}-M_{100}$ es la diferencia entre los módulos biaxiales de las direcciones cristalográficas (111) y (100), ε es la deformación biaxial elástica, dado por $\varepsilon=\Delta\alpha\Delta T$, donde Δα es la diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica de la película y el sustrato, y ΔT es la diferencia de temperatura. Igualando las ecuaciones (A1) y (A2) se obtiene la relación:

$$\Delta T = (1/\Delta\alpha)\sqrt{(\Delta\gamma/h\,\Delta M)} = 384\ °C \qquad \text{(A3)}$$

Para los parámetros $\Delta\alpha=\alpha_{Ag}-\alpha_{SiO2}=1.86\ 10^{-5}\ °C^{-1}$ (Callister W. D., 1996, pp.671), $\Delta\gamma=0.3\ Jm^{-2}$ (Seita et al., 2010; Thompson & Carel, 1996b), h=60 nm y ΔM=98 GPa (Carel et al., 1996), el resultado del cálculo muestra que la diferencia de temperatura (es decir, la temperatura de recocido) a la cual debería ocurrir el cambio de dirección es menor de lo que revela la DRX (850°C aproximadamente). Esta discrepancia se debe a que el modelo no es apropiado para películas de espesores muy pequeños como es el caso de la película de 60 nm. Para estos casos, se tienen que tomar en cuenta otros factores adicionales, tales como las deformaciones plásticas y la energía

liberada al aniquilar las dislocaciones durante el crecimiento de los granos (cinética de crecimiento de los granos). Esto se debe a que, para este espesor, la energía asociada a las dislocaciones (Sonnweber-Ribic et al., 2012) es comparable a la energía superficial.

La densidad de energía elástica es relativamente baja y no resulta suficiente para inducir una orientación preferencial de los granos en (200). Por ejemplo, dado que la deformación elástica máxima alcanzable es ε =0.2%, la energía elástica máxima posible será de $\Delta W_\varepsilon = 3.9 * 10^5\ joule.m^{-3}$. Este valor es casi la décima parte de la energía de la superficie, que es $\Delta W_s = 5.0 * 10^6\ joule.m^{-3}$. Por otro lado, al considerar deformaciones por encima del valor de ε =0.2% se hacen presentes deformaciones plásticas, acompañadas por la formación y el desplazamiento de las dislocaciones (Sonnweber-Ribic et al., 2012), las cuales deben considerarse.

En este contexto, la energía liberada por la aniquilación de las dislocaciones es un factor importante en el desarrollo de los granos. Esta energía depende de la densidad volumétrica de las dislocaciones, del módulo de cizalladura y del vector de Burgués (vector que caracteriza las dislocaciones). En general, la alta densidad de dislocaciones también está vinculada al rápido crecimiento de los granos como reportado en el estudio de películas delgadas de Cu de 3 µm (Sonnweber-Ribic et al., 2012), Según la referencia (Sonnweber-Ribic et al., 2012), la alta densidad de dislocaciones es responsable de la recristalización de la película. Aunque no se explica completamente porque los granos eligen la orientación de (200), el estudio muestra que esta energía aporta la cantidad necesaria para igualar la energía superficial, además prueba la relación que existe entre la fuerza conductora (asociada a la liberación de la energía al aniquilar la alta densidad de dislocación) y el crecimiento lineal de los granos en la recristalización.

En la recristalización, se requiere que exista previamente pequeños granos. El crecimiento de los granos, inducidos por el tratamiento térmico, comienza en lugares no homogéneos que almacenen la energía necesaria, estos pequeños granos en (200), menores en comparación a (111), crecen rápidamente en un inicio hasta alcanzar un tamaño adecuado para un posterior crecimiento en la recristalización. La alta densidad de dislocaciones en estos granos es el impulsor que conduce a una reorganización y crecimiento rápido de los granos, aliviando las tensiones internas, independientemente del estado inicial en la película. Además, el cambio de orientación parece ser independiente de la relación entre la cantidad de dislocaciones y el espesor de la película, siendo suficiente que las energías de las dislocaciones y de la superficie sean comparables.

Considerando lo anterior, para la evolución de los granos de Ag se tiene lo siguiente. Los granos crecidos en la dirección (200) son escasos y pequeños para las temperaturas menores a 800°C de recocido. Para las muestras recocidas a 850°C los granos en (200) crecen notablemente, es posible que gran parte de la contribución a este crecimiento y orientación de los granos provenga de la energía acumulada en las dislocaciones que son liberadas durante el recocido a 850°C, dándose una recristalización y crecimiento a expensas de los granos orientados en (111).

Apéndice 4: Poster

Este trabajo se presentó en forma de póster en el XXIV simposio peruano de física realizado en Lima.

Cristalización y morfología superficial de películas delgadas Ag/SiO_2 tratadas térmicamente

R.M. Calle [a], L .De Los Santos Valladares [b], A. Bustamante Domínguez [a], C.H.W. Barnes [b]

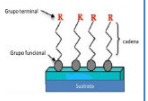
[a] Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Ap. Postal 14-0149, Lima 14, Perú.

[b] Cavendish Laboratory, Department of Physics, University of Cambridge, JJ Thomson Ave., Cambridge CB3 0HE, United Kingdom

INTRODUCCION

La plata es un buen conductor eléctrico y tiene baja resistencia eléctrica (1,51 μΩ.m) y térmica (4.17 watt.cm^{-1}.K^{-1}). No se oxida fácilmente, bajo coeficiente de difusión en SiO_2 (4,5.10^{-13}cm^2/s). Estas propiedades le dan un lugar en la industria, de sensores electronicos; en la interconexión de metales en los circuitos integrados (donde la electromigración juega un rol importante y la microestructura es de particular interés]); en la medicina (donde se aprovecha su poder bactericida), como monocapa autoensamblada(sensor biológico),etc.

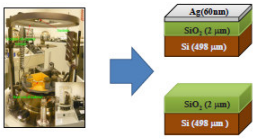
Con el tratamiento térmico se puede conseguir mejorar la cristalización de películas delgadas y mejorar sus propiedades físicas, tales como adhesión, conductividad eléctrica, etc, incrementando así su potencial aplicación.
el recocido térmico provee una buena forma de controlar la morfología y el tamaño de los cristalitos de estas películas.



Esquema de una Monocapa de moléculas autoensamblada

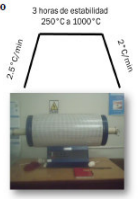
SINTESIS

Primera etapa: Preparación de la película delgada Ag/SiO2



Evaporador EDWARDS 306
Bajo presión 10^{-7} mBar

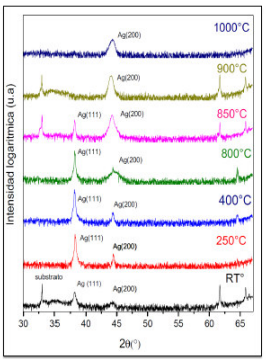
Segunda etapa: Tratamiento térmico por horno



Horno Tubular LENTON
LTF-PTF(modelo 16/610)

RESULTADOS

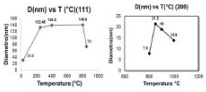
Difracción de Rayos X



Perfil de difracción de rayos X de las películas Ag/SiO_2 sin recocido y tratadas térmicamente a 250, 400, 800, 850, 900, y 1000 °C . Mostrando un cambio en la orientación preferencial de [100] a [200] a la temperatura de 850°C.

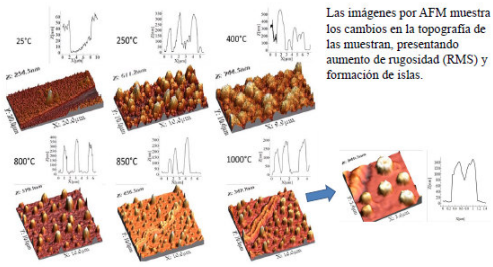
Ecuación de Debye - Scherrer

$$D = \frac{0.916\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}}$$

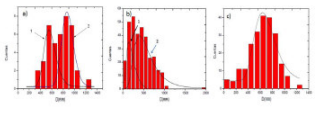


Tamaño del diámetro del cristalito vs temperatura de recocido.

Análisis por AFM de Ag (60nm)/SiO_2



Las imágenes por AFM muestra los cambios en la topografía de las muestran, presentando aumento de rugosidad (RMS) y formación de islas.



Distribución del diámetro de las islas para las películas recocidas a a) 800°C, b) 850°C y c) 1000°C usando un ajuste del tipo log-normal

Temperatura de recocido (T), índices de Miller, posición angular y tamaños medio de los cristalitos obtenidos del pico principal del perfil de DRX ,RMS: rugosidad cuadrática media obtenido por AFM.

T(° C)	RMS (nm)	(hkl)	2θ(°)	Tamaño del cristalito (nm)	diámetros de las islas por AFM(nm)	Altura de las islas por AFM(nm)
RT	20.04	(111)	38.16	30.9	—	—
		(200)	44.27	12		
250	100	(111)	38.22	132.46	—	—
		(200)	44.44	45.73		
400	128.5	(111)	38.12	139.5	—	150 a 350
		(200)	44.36	33.7		
800	102.4	(111)	38.17	140.6	558 y 872	50 a 350
		(200)	44.57	7.9		
850	51.5	(111)	38.16	73.1	171.7 y 456.5	120 a 200
		(200)	44.23	21.5		
900	—	(200)	44.07	19.0	—	—
1000	53.38	(200)	44.27	13.9	660	100 a 150

Cambio en la dirección de cristalización

Los granos en la película de plata tratadas térmicamente tienen orientación en la dirección (111) debido a que esta presenta la menor energía superficial de las direcciones cristalinas de una FCC . El estrés térmico acumulado en las películas hace favorable que los granos cristalinos de la película de plata presenten orientación preferencial en la dirección (100).

energía de la superficie

$$\Delta W_s = \frac{\Delta\gamma}{h} \qquad \Delta W_s = 5.0 * 10^6\, joule.m^{-3}$$

la energía elastica máxima posible es de:

$$\Delta W_s = \Delta M \varepsilon^2. \qquad \Delta W_s = 3.9 * 10^5\, joule.m^{-3}$$

Los granos crecidos en la dirección (200) son escasos y pequeña para las temperaturas menores a 800°C de recocido. Para las muestras recocidas a 850°C los granos en (200) empiezan a crecer, es posible que gran parte de la contribución a este crecimiento y orientación de los granos provenga de la energía acumulada en las dislocaciones que son liberadas durante el recocido a 850°C, dándose una recristalización y crecimiento a expensas de los granos orientados en (111).

CONCLUSIONES

El difractograma de DRX revela cristalización con orientación preferencial de los cristalitos de plata en la dirección [111], una óptima cristalización de la muestra en esta dirección se logra a temperaturas de recocido en torno a 400°C.
Entre la temperatura de recocido de 800 a 850°C se presenta un notorio cambio a la dirección de cristalización [200]. La cristalización en esta dirección mejora a 900°C.
El cálculo por la fórmula de Scherrer muestra un crecimiento de cristalito (111) hasta un valor máximo de 140 nm a la temperatura de 800 °C, por medio del proceso de difusión.
El análisis por AFM muestra que la RMS de la muestra aumenta con la temperatura de recocido hasta 800 °C, luego del recocido a 850°C y 1000°C el valor de la rugosidad (RMS) baja y se mantiene a 50 nm con formación de islas.
El tamaño de las islas formadas son aproximadamente 558 y 872 nm para la muestra recocida a 800°C, 171.7 nm y 456.5 nm para la muestra recocida a 850°C y 660 nm para la muestra recocida a 1000°C.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Fondo para la Innovación, la Ciencia y la Tecnología del Ministerio de la Producción de Perú (Innovate Peru, Proyecto 298 PNICP- ECIP-2015)

rodrich_64@hotmail.com

Apéndice 5: Publicación

Este trabajo fue publicado en la Revista de Investigación de Física de la FCF-UNMSM (Calle et al., 2015).

Revista de Investigación de Física **18**, 151802102 (2015)

Cristalización y morfología superficial de películas delgadas de Ag/SiO_2 tratadas térmicamente

R. M. Calle*[1], L. De Los Santos[2], A. Bustamante[1], J. Angulo[1] y C. H. W. Barnes[2]

[1] *Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú*
[2] *Cavendish Laboratory, Department of Physics, University of Cambridge, J.J. Thomson Av., Cambridge CB3 0HE, United Kingdom*

Recibido 22 noviembre 2015 – Aceptado 19 diciembre 2015

En este trabajo se estudia las propiedades estructurales y morfológicas de las peliculas delgadas de plata de 60 nm de espesor, depositadas sobre sustrato de SiO_2 y tratadas térmicamente a distintas temperaturas desde 250 hasta 1000°C. Se ha encontrado que al incrementar la temperatura de recocido, la película de plata se cristaliza en la dirección [111] aumentando la rugosidad superficial y formando islas. Sin embargo, entre la temperatura de recocido de 800 a 900°C se observa un cambio en la orientación preferencial a la dirección [200]. Se discute este cambio de orientación mediante los procesos de difusión.
Palabras claves: Películas delgadas de Ag, cristalización térmica, recocido térmico.

Crystallization and surface morphology of thermally treated Ag/SiO_2 thin films

In this work, the structural and morphological properties of 60 nm thick silver thin films growth on SiO_2 substrates and thermally treated at different temperatures from 250 to 1000°C are studied. We found that the silver thin film is crystallized in the [111] direction when the annealing temperature is increased and the surface roughness evolves forming islands. However, between the annealing temperatures from 800 to 900°C a change in the preferred orientation to the [200] direction is observed. This change is discussed in terms of the diffusion processes.
Keywords: Ag thin films, thermal crystallization, thermal treatment.

La plata es un buen conductor eléctrico debido a que es un metal monovalente y tiene baja resistencia eléctrica, 1.51 $\mu\Omega$-m, y térmica, 4.17 W/cm-K, [1]. No se oxida fácilmente y tiene bajo coeficiente de difusión en SiO_2, 4.5×10^{-13} cm^2/s, en comparación con el Cu, 1.2×10^{-11} cm^2/s [2]. Estas propiedades le dan un lugar preponderante en la industria de sensores, en la interconexión de contactos en los circuitos integrados, puesto que la electromigración juega un rol importante en estos dispositivos y su microestructura es de particular interés en la conductancia [3,4]. Asimismo, en la medicina cumple un rol donde se aprovecha sus propiedades químicas como bactericida [5].

Se ha reportado que el tratamiento térmico mejora la cristalización de las peliculas metálicas de Ni, Au y Cu cambiando la morfología superficial de estas [6–8]. Además se han reportado cambios en la morfología superficial de las películas delgadas de Ag con la adición de impurezas de Cu [9] y después de un recocido térmico [10]. Con el tratamiento térmico se puede conseguir

Referencias

Aschroft, N. W., & Mermin, N. (1971). Solid State Physics. New York.

Askeland, D. R. (1998). Ciencia e ingeniería de los materiales, 3ra ed. International Thomson.

Calle, R. M., De Los Santos, L., Bustamante, A., Angulo, J., & Barnes, C. H. (2015). Cristalización y morfología superficial de películas delgadas de Ag/SiO. *Revista de investigación de física, 18*(151802102).

Callister, W. D. (1996). Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Volume 2. editorial reverte, S.A.

Callister, W. D. (1996). Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Volumen 2. editorial reverte, S.A.

Carel, R., Thompson, C., & Frost, H. (1996). Computer simulation of strain energy effects vs surface and interface energy effects on grain growth in thin films. *Acta materialia, 44*(6), 2479-2494.

Cho, J., & Thompson, C. V. (1989). Grain size dependence of electromigration-induced failures in narrow interconnects. *Applied Physics Letters, 54*(25), 2577-2579.

Cullity, B. D. (2000). *Elements of X-ray Diffraction.* Prentice-Hall International.

Dannenberg, R., Stach, E., Grozac, J. R., & Dresser, B. J. (2000). TEM annealing study of normal grain growth in silver thin films. *Thin Solid Films, 379*(1-2), 133-138.

De Los Santos Valladares, L., Ionescu, A., Holmes, S., Barnes, C., Bustamante Domínguez, A., Avalos Quispe, O., . . . Majima, Y. (2014). Characterization of Ni thin films following thermal oxidation in air. *Journal of Vacuum Science & Technology B, 32*, 5.

De Los Santos, V. L., Lee, D., Seo, J., Leon, F. L., Bustamante, D. A., Suzuki, S., . . . Barnes, C. H. (2009). Crystallization and surface morphology of Au/SiO2 thin Films following furnace and flame annealing. *Surface Science, 603*(2978-2985), 19.

Félix, L. L. (2010). *Caracterización de películas delgadas de oro en sustrato de óxido de silicio (SiO2) y silicio (Si) tratadas térmicamente. Tesis de Licenciatura – UNMSM.*

File, P. D. (2001). Powder Difraction File PDF-2 of The International Center for Difraction Data ® (ICDD®).

Fua, B., Liu, W., & Li, Z. (2010). Calculation of the surface energy of fcc-metals with the empirical electron surface model. *Applied Surface Science, 256*(22), 6899-6907.

Greiser, J., Müllner, P., & Arzt, E. (2001). Abnormal growth of "giant" grains in silver thin films. *Acta materialia, 49*(6), 1041-1050.

Hocas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J. M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., & Baro, A. M. (2007). WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of scientific instruments, 78*(1).

Illig, A. J., Chantler, C., & Payne, A. (2013). Voigt profile characterization of copper Kα. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 46*(23), 235001.

ImageJ. (n.d.). *ImageJ. Image Processing and Analysis in Java*. Retrieved 2015, from https://imagej.net/ij/

Jeon, H.-J., Yi, S.-C., & Oh, S.-G. (2003). Preparation and antibacterial effects of Ag–SiO2 thin films by sol–gel method. *Biomaterials, 24*(27), 4921-4928.

Kittel, C. (2005). Introduction to Solid State Physics John Wiley & Sons Inc. 8th ed. New York: John Wiley & Sons.

Lide, D. R. (1988). CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data. Boca Raton: CRC Press.

Mardani, S., Primetzhofer, D., Liljeholm, L., Vallin, O., Norström, H., & Olsson, J. (2014). Electrical properties of Ag/Ta and Ag/TaN thin-films. *Microelectronic engineering, 120*, 257-261.

Martín, J. M. (2003). Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones. Editorial CSIC - CSIC Press.

Martín, J. M. (2003). *Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones.* Editorial CSIC - CSIC Press.

Mcbrayer, J. D., Swanson, R. M., & Sigmon, T. W. (1986). Diffusion of metals in silicon dioxide. *J. Electrochem. Soc., 133*(6), 1242-1246.

Seita, M., Pecnik, C. M., Frank, S., & Spolenak, R. (2010). Direct evidence for stress-induced texture evolution and grain growth of silver thin films upon thermal treatment and self-ion bombardment. *Acta materialia, 58*(19), 6513-6525.

Sendova, M., Sendova-Vassileva, M., Pivin, J. C., Hofmeister, H., Coffey, K., & Warren, A. (2006). Experimental study of interaction of laser radiation with silver nanoparticles in SiO2 matrix. *Journal of nanoscience and nanotechnology, 6*(3), 748-755.

Sonnweber-Ribic, P., Gruber, P. A., Dehm, G., Strunk, H. P., & Arzt, E. (2012). Kinetics and driving forces of abnormal grain growth in thin Cu films. *Acta Materialia, 60*(5), 2397-2406.

Thompson, C. V., & Carel, R. (1996a). Stress and grain growth in thin films. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 44*(5), 657-673.

Thompson, C. V., & Carel, R. (1996b). Grain growth and texture evolution in thin films. *Materials Science Forum, 204*, 83-98.

Valladares, L. D., Salinas, D. H., Dominguez, A. B., Najarro, D. A., Khondaker, S., Mitrelias, T., . . . Majima, Y. (2012). Crystallization and electrical resistivity of Cu2O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO2/Si substrates. *Thin solid films, 520*(20), 6368-6374.

Venables, J. A. (2000). *Introduction to Surface and Thin Film Processes.* Cambridge university press.

Wasa, K., Kitabatake, M., & Adachi, H. (2004). Thin Film Materials Technology: sputtering of Compound Materials. William Andrew.

Zielinski, E. M., Vinci, R. P., & Bravman, J. C. (1995). The influence of strain energy on abnormal grain growth in copper thin films. *Applied physics letters, 67*(8), 1078-1080.

Zoo, Y., Han, H., & Alford, T. L. (2007). Copper enhanced (111) texture in silver thin films on amorphous SiO2. *Journal of Applied Physics, 102*(8).