



Cristalización y morfología superficial de películas delgadas de Ag/SiO₂ tratadas térmicamente

R. M. Calle*¹, L. De Los Santos², A. Bustamante¹, J. Angulo¹ y C. H. W. Barnes²

¹Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú

²Cavendish 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 películas delgadas de plata de 60 nm de espesor, depositadas sobre sustrato de SiO₂ 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/SiO₂ thin films

In this work, the structural and morphological properties of 60 nm thick silver thin films growth on SiO₂ 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 $\mu\Omega\text{-m}$, y térmica, 4.17 W/cm-K, [1]. No se oxida fácilmente y tiene bajo coeficiente de difusión en SiO₂, 4.5×10^{-13} cm²/s, en comparación con el Cu, 1.2×10^{-11} cm²/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 películas 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

*rodrih_64@hotmail.com

mejorar la cristalización de películas delgadas y mejorar sus propiedades físicas, tales como la adhesión, la conductividad eléctrica, incrementando de esta forma sus potenciales aplicaciones.

Además, el tamaño de los cristalitas, la rugosidad, la microestructura y la morfología superficial de las películas delgadas de Ag dependen de las técnicas de deposición y fabricación utilizadas [9, 11]. Así pues, el recocido térmico provee una buena forma de controlar la morfología y el tamaño de los cristalitas de estas películas [12]. En el presente trabajo se reporta la evolución cristalográfica y la morfología superficial de las películas delgadas de Ag crecidas sobre sustrato de SiO₂ en función del recocido térmico a diferentes temperaturas.

Experimento

Usando un evaporador en alto vacío, Edwards 306, a una presión de 10⁻⁷ mbar fue evaporado Ag sobre sustratos de Si/SiO₂. Previamente el sustrato fue lavado en acetona en un baño con agitación ultrasónica durante 15 minutos, luego se sumergió en alcohol isopropílico (IPA) para eliminar los residuos de acetona. Después se colocó nuevamente en el equipo de ultrasonido por 15 minutos a temperatura ambiente.

Pequeñas pastillas de Ag con 99.999 % de pureza fueron calentadas dentro del equipo de vacío. La plata fue transportada en forma de vapor para luego condensarse en el sustrato localizado a 10 cm de distancia de la fuente. La velocidad de evaporación se mantuvo a 0.1 nm/s y el grosor de la película fue medido por sensor de cristal de cuarzo localizado junto a la muestra, esta fue de 60 nm. El tratamiento térmico de las muestras fue llevado a cabo en un horno tubular, Lenton LTF-PTF modelo 16/610, en aire siguiendo el mismo procedimiento reportado en nuestros trabajos anteriores [6–8, 13, 16]. Las muestras fueron recocidas a las temperaturas de 250, 400, 800, 850, 900 y 1000°C con una rampa de subida de 2.5°C/min. Una vez alcanzada la temperatura deseada se mantuvo durante 3 horas para permitir la difusión de los átomos de Ag. Luego las muestras fueron enfriadas a razón de 2°C/min con el fin de disminuir la fuerza de tensión que podría desarrollarse en la película delgada durante el enfriamiento.

Las propiedades cristalinas fueron analizadas mediante difracción de rayos X, DRX, usando un difractor universal Bruker AXS D8 modelo FOCUS con radiación Cu-Kα de 1.54184 Å, que es la radiación promediada entre Kα₁, 1.5406 Å, y Kα₂, 1.5446 Å, considerando la relación de intensidades de 2 a 1. El tamaño de paso fue

0.02° por segundo, considerando 2θ. El tamaño promedio de los cristalitas fue estimado considerando el pico más intenso de las reflexiones del perfil de DRX usando la ecuación de Scherrer [17],

$$D = \frac{0.916\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (1)$$

donde D es el tamaño promedio del cristallito, λ es la longitud de onda del haz de rayos X, $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha_1} = 1.5406$ Å, θ_{hkl} es el ángulo de Bragg y β_{hkl} es el ensanchamiento del pico de difracción, en radianes, que puede ser determinado por la medición del ancho a media altura, FWHM, del máximo de reflexión principal del plano (hkl) para cada fase. La morfología superficial fue analizada por microscopia de fuerza atómica, AFM, y microscopia óptica. Se usó un equipo Nanoscope Dimension 3100 para AFM y las mediciones se realizaron en modo *tapping*.

Resultados y discusión

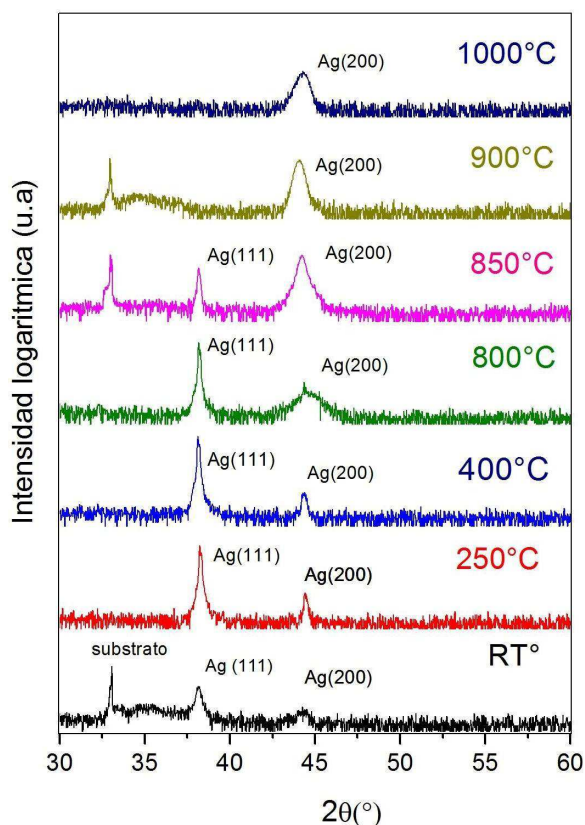


Figura 1: Difractograma de rayos X, en escala semilogarítmica, de películas delgadas de Ag/SiO₂ luego de ser recocidas a diferentes temperaturas.

La Fig. 1 muestra el perfil de difracción de rayos X de las muestras antes y después del recocido a distintas temperaturas hasta 1000°C. Nótese que mediante esta técnica, no se ha detectado la presencia de siliciuro de plata, Si_xAg_y , indicando que el tratamiento térmico empleado aquí previene la reacción entre el sustrato de SiO_2 y la película de Ag.

Inicialmente, antes del recocido se encontró que los cristalitas tienen una orientación preferencial en la dirección [111] con la presencia de algunos picos del sustrato. Se observa dos picos de difracción en $2\theta = 38.1^\circ$ y 44.3° correspondientes a cristalitas de Ag en las direcciones $\langle 100 \rangle$ y $\langle 200 \rangle$, respectivamente. Como la intensidad de los cristalitas con planos (100) es mayor a los de planos (200) nos indica que durante la deposición de los átomos de Ag, éstos llegan con suficiente energía para formar una capa cristalina de Ag con mayor cantidad de cristalitas orientados en $\langle 111 \rangle$. El difractograma de la muestra recocida a 250°C presenta picos de Ag más delgados, ver apéndices A.1 y A.2, indicando una mejor cristalización y desapareciendo los picos del SiO_2 . La cristalización de los cristalitas orientados en la dirección [111] sigue mejorando hasta llegar a 800°C. A 850°C se presenta un cambio en la dirección preferencial aumentando el pico correspondiente a los planos (200). A 900°C el perfil de DRX tiene solo el pico de Ag en (200), lo cual indica que ha ocurrido un cambio de orientación de los cristalitas en la película, de los planos (111) a (200). Este cambio se debe a que la energía elástica acumulada debido al estrés térmico se relaja a la temperatura de 850°C aproximadamente para cambiar la energía superficial de

la orientación de los planos cristalinos de los granos de (111) a (200) [18], ver apéndice A.3. También aparecen picos del sustrato debido a la difusión superficial de la película, tal como se discutirá luego. A 1000°C de recocido, por encima de la temperatura de fusión de la Ag, 962°C [19], se presenta un único pico en (200) de menor intensidad.

Cabe puntualizar que los cristalitas que conforman la película de plata están orientados en la dirección [111] debido a que ésta presenta la menor energía superficial en las direcciones cristalinas de una FCC [20]. Con el recocido térmico, la cristalización mejora en esta dirección habiendo cada vez más granos en esta dirección y creciendo en tamaño hasta sobrepasar el espesor de la película, 60 nm. El estrés térmico acumulado en las películas hace favorable que los cristalitas de la película de plata presenten orientación preferencial en la dirección correspondiente a los planos (100) a la temperatura de 850°C aproximadamente, ver apéndice A.3.

La tabla 1 lista los índices hkl de los planos, los ángulos de posición 2θ y los tamaños medios de los cristalitas para cada temperatura de recocido, ver los cálculos en el apéndice A.2. El tamaño de los cristalitas orientados en la dirección [111] se incrementa bruscamente desde 30.9 nm a la temperatura ambiente, *room temperature*, RT en la figura 1, hasta 132.46 nm cuando la película es recocida a 250°C. A mayores temperaturas de recocido el tamaño de este cristalito crece lentamente llegando a un máximo de 140 nm a 800°C. Esto quiere decir que el mejoramiento de la cristalización va acompañado con el crecimiento de estos cristalitas.

T(°C)	RMS (nm)	(hkl)	2θ	D (nm)	d _{islas} (nm)	h _{islas} (nm)
RT	20.04	(111)	38.16	30.90	-	-
		(200)	44.27	12.00		
250	100	(111)	38.22	132.46	-	-
		(200)	44.44	45.73		
400	128.5	(111)	38.12	139.50	-	de 150 a 350
		(200)	44.36	33.70		
800	102.4	(111)	38.17	140.60	de 558 a 872	de 50 a 350
		(200)	44.57	7.90		
850	51.5	(111)	38.16	73.10	171.7 y 456.5	de 120 a 200
		(200)	44.23	21.50		
900	-	(200)	44.07	19.00	-	-
1000	53.38	(200)	44.27	13.90	660	de 100 a 150

Tabla 1: Temperatura de recocido (T), índices de Miller (hkl), la posición angular (2θ), los tamaños medios de los cristalitas obtenidos del pico principal del perfil de DRX, D , ver los cálculos en el apéndice A2, la rugosidad cuadrática media, RMS, obtenido por AFM; los diámetros d_{islas} y las alturas h_{islas} de las islas formadas.

Sin embargo no sucede lo mismo con los cristalitas orientados en la dirección que corresponde a los planos (200). Inicialmente, antes de los recocidos, el tamaño de estos cristalitas es de 12 nm aproximadamente y, al igual que en el caso anterior, este tamaño aumenta bruscamente hasta 46 nm aproximadamente, cuando la muestra es recocida a 250°C. Luego estos cristalitas disminuyen en 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 mayores temperaturas de recocido que 800°C, estos cristalitas aumentan de tamaño de 8 nm a 21.5 nm a 850°C, manteniéndose en 19.5 a 900°C, sugiriendo nuevamente que el mejoramiento de la cristalización va acompañado con el crecimiento de cristalito. A los 1000°C de recocido el tamaño de los cristalitas se redujo a 13.9 nm, esto puede deberse posiblemente al derretimiento y/o evaporación de parte de la plata. El crecimiento de granos en la dirección [200] observados a las temperaturas de recocido de 850 y 900°C se produce a expensas de la disminución de los granos crecidos en la dirección [111]. Es decir a estas temperaturas de recocido, existe energía térmica suficiente para reordenar los cristalitas en esta nueva dirección y relajar la tensión debido a la diferencia entre los parámetros de celda del Ag y del sustrato, mejorando así la cristalización en la dirección [200].

Los cristalitas de Ag crecen en tamaño con la temperatura debido a la difusión superficial, formando así islas como se verá mediante el análisis por AFM más adelante. Eventualmente a mayores temperaturas de recocidos las islas se orientan en la dirección [200]. En la Fig. 2 se muestra la variación del tamaño de los cristalitas con respecto a las temperaturas de recocido, luego de ajustar las curvas con la ecuación de Arrhenius,

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) \quad (2)$$

donde D_0 es el factor pre-exponencial, E_m es la energía de activación, T es la temperatura (en K) y k_B es la constante de Boltzmann, 8.61733×10^{-5} eV/K. Se encuentra así que la energía de activación para los cristalitas con planos (111) es de 0.06 eV mientras que para los cristalitas con planos (200) es de 0.87 eV. Estos valores son muchos menores de los reportados para la energía de activación volumétrica, 1.91 eV [21]. Esto significa, en el caso de las películas delgadas, que la difusión en la superficie y en los bordes del grano es mucho más rápida que en el caso volumétrico [22]. La difusión es un factor que controla la evolución microestructural y se da con mayor facilidad en los límites de los granos, este proceso

mejora el grado de cristalinidad y cambia la morfología de la muestra.

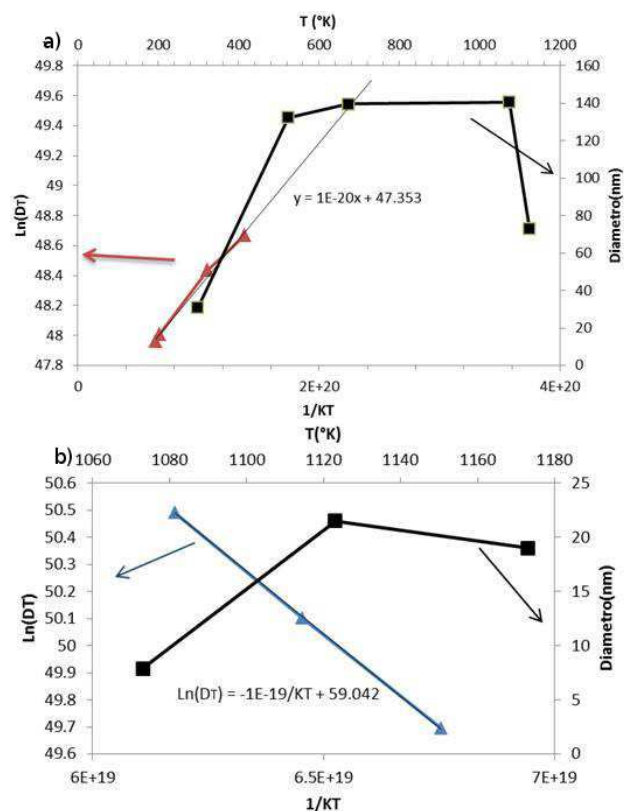


Figura 2: Se muestran el diámetro del cristalito vs la temperatura de recocido (línea negra) y el logaritmo natural (Ln) de la derivada del diámetro vs la inversa de la temperatura de recocido (líneas roja y azul), para los planos a) (111) y b) (200), respectivamente.

La morfología superficial de las muestras obtenidas mediante AFM son mostradas en Fig. 3. Se observa que inicialmente la muestra sin tratamiento es suave y plana con rugosidad de 20 nm, aproximadamente. El perfil de la zanja tiene altura de alrededor de 60 nm, confirmándose así el valor del grosor de la película de Ag obtenido por el sensor de cuarzo durante el crecimiento. A 250°C, debido a la difusión superficial, se forman montículos que cubren la superficie, volviéndola áspera con una RMS de 100 nm. A 400°C los granos se incrementan en tamaño y cubren toda la película, las alturas van de 150 a 350 nm. Esto es debido a que el incremento de temperatura de recocido promueve la difusión, esta difusión es mayor en los bordes de los granos. La muestra recocida a 800°C presenta islas con bordes redondeados y con alturas que van de 50 a 350 nm y la separación entre estas de 2 μm . A 850°C de recocido se incrementa el número de

islas con alturas que van de 120 a 180 nm y a 1000°C de recocido, la muestra presenta alturas de 100 a 150 nm con separaciones entre las islas que va desde 1 a 1.5 μm . La rugosidad, RMS, de la superficie de la Ag, los diámetros y las alturas de las islas obtenidas por AFM se listan en la Tabla 1. Notar que las rugosidades de las

películas aumentan con el incremento de la temperatura de recocido desde 25 a 800°C, luego del recocido a 850 y 1000°C el valor de la rugosidad baja y se mantiene a 50 nm. Esta disminución en la rugosidad se debe a que gran parte de la Ag forman islas revelando así mayores áreas de la superficie del sustrato.

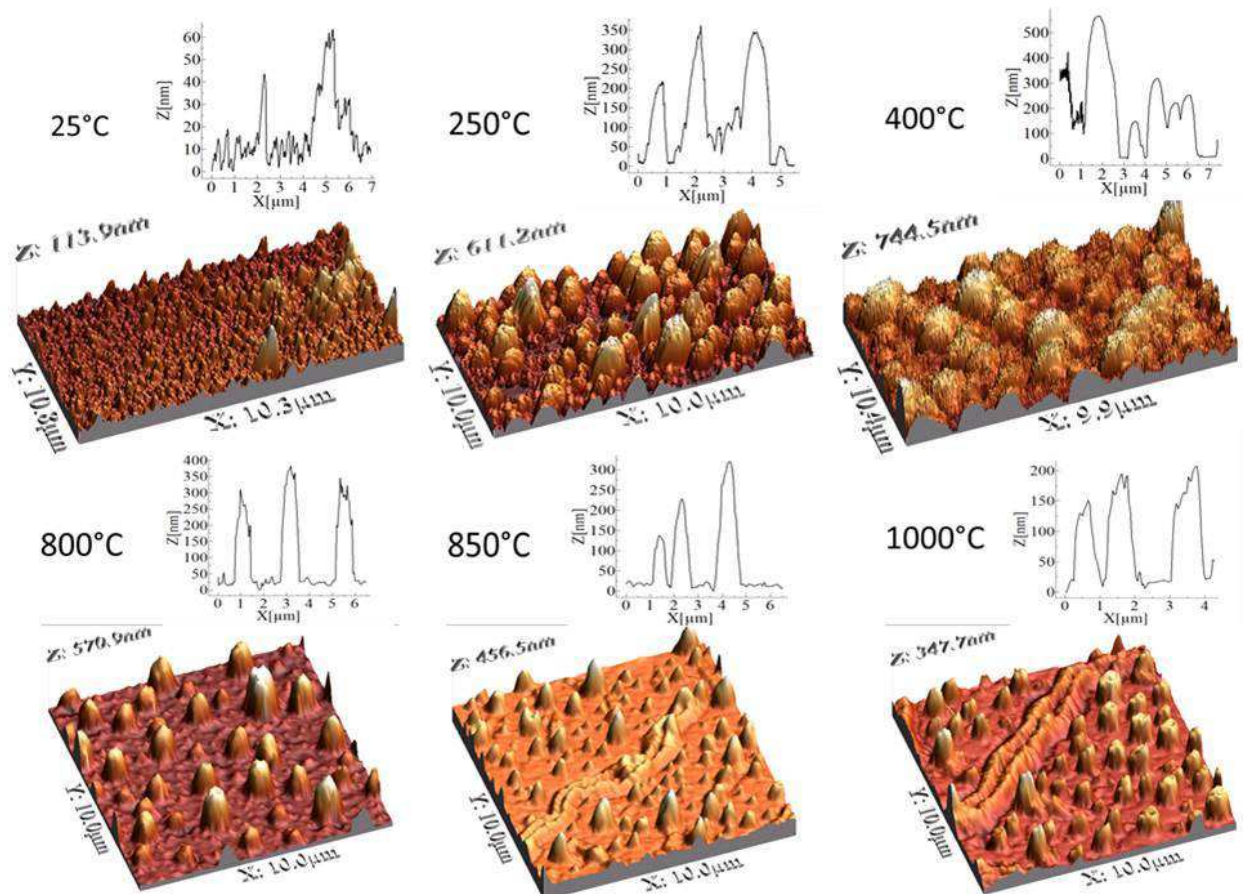


Figura 3: Análisis de AFM de una película de Ag de 60 nm de espesor sobre un sustrato de SiO_2 después del recocido térmico a diferentes temperaturas.

De las imágenes por AFM se midió los diámetros de las islas para las temperaturas de 800, 850 y 1000°C y con el programa ImageJ [23] se obtuvo las distribución normal de éstas. No se pudo medir con exactitud los tamaños de las islas formados a menores temperaturas de recocido debido a que éstas se encuentran sobre la superficie de plata aún no difundida. Se hizo el respectivo ajuste Log-normal mediante la ecuación,

$$y = y_0 + \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln(x) - \mu^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3)$$

con

$$d = \langle x \rangle = \mu \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right) \quad (4)$$

donde μ es la media, σ la desviación estándar 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. 4. De este modo para el caso de la muestra recocida a 800°C se obtuvo dos distribuciones con valores medios de 558 y 872 nm. Es probable que cada distribución corresponda a dos tipos

de islas diferentes constituídos por los cristalitas (200) y (111) descritos arriba. Para la muestra recocida a 850°C se hizo el ajuste con dos distribuciones dando valores de 171.7 nm y 456.5 nm. Esta disminución del 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, mientras que las alturas disminuyen hasta 150 ó 100 nm. Notar que el ajuste se hizo con una sola distribución de la muestra. Esto concuerda con los análisis de rayos X descritos más arriba, los cuales indican que a esta temperatura de recocido los cristalitas están orientados en la dirección [200], por tanto, las islas a esta temperatura están conformadas mayormente por estos cristalitas.

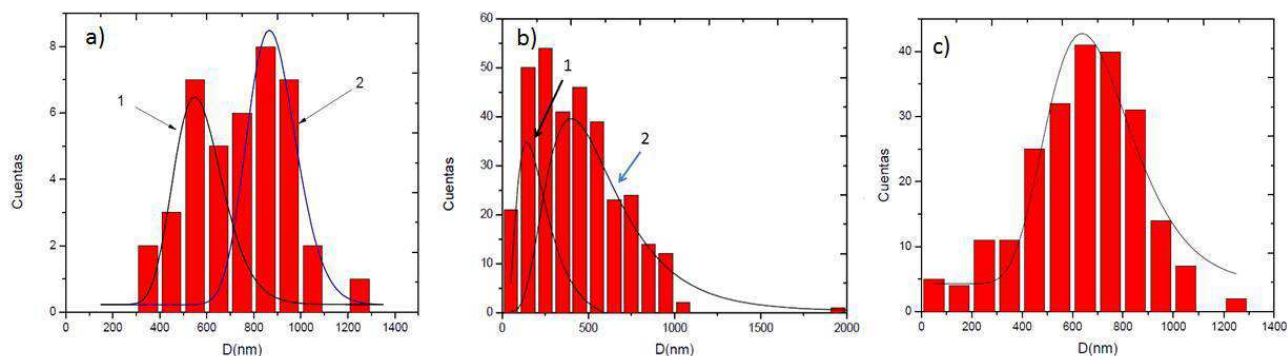


Figura 4: Distribución del diámetro de las islas para las películas de Ag de 60nm de espesor depositadas sobre un sustrato de SiO₂ recocidas a a) 800°C, b) 850°C y c) 1000°C usando un ajuste del tipo log-normal.

Conclusiones

Los cambios en la cristalización y la morfología superficial de las películas delgadas de Ag en sustratos SiO₂ debido al tratamiento térmico a distintas temperaturas ha sido estudiado. A medida que la temperatura de recocido aumenta, los resultados de DRX revelan una orientación preferencial de crecimiento de los cristalitas de plata en la dirección [111]. Entre la temperatura de recocido de 800 a 850°C se observa un notorio cambio a la dirección [200]. La cristalización en esta dirección mejora a 900°C. El cálculo por la fórmula de Scherrer muestra un crecimiento de cristalito con planos (111) hasta un valor máximo de 140 nm a la temperatura de 800°C, por medio del proceso de difusión. El tamaño de cristalito es 22 nm a la temperatura de recocido de 850°C y a 14 nm en 1000°C. El análisis por AFM muestra que la rugosidad superficial de la muestra aumenta con la temperatura de recocido hasta 800°C. Las películas se vuelven granulares y llegan a formar islas con el aumento de la temperatura. 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 Ministerio de la Producción de Perú a través del *Programa Nacional de Innovación para la Competitividad y Productividad* (Innovate Perú, proyecto Nro. ECIP-1-P-069-14). R. M. C. agradece al Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por financiar el desarrollo de su trabajo de tesis (RR: N° 014-EAPF-FCF-14). El trabajo en Cambridge ha sido financiado por el Engineering and Physical Science Research Council (EPSRC, proyecto Nro. EP/J003638/1).

Apéndices

A1. Desdoblamiento de los picos (111)

Varios de los DRX de las muestras recocidas muestran picos (111) con aparente "desdoblamiento", ver Fig. 5. Dicho efecto se debe a que la radiación del tubo de cobre son dos: radiación $K\alpha_1$ (1.5406 Å) y $K\alpha_2$ (1.5446 Å). Ahora bien, si analizamos los picos (111) de la Fig. A1, encontramos que el desdoblamiento es de 0.1°. Por ejemplo, para el caso de la muestra obtenida a 400°C el pico (111) está compuesto de dos picos 38.12° y 38.22° los cuales hacen una diferencia de 0.1°. Por lo tanto el

desdoblamiento de este pico se debe a las difracciones obtenidas por $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$. La película de plata se vuelve tan cristalina luego de los tratamientos térmicos que los anchos de los picos disminuyen notoriamente y revelando así las contribuciones de $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$.

Para el caso de los desdoblamientos de los picos (111) de las muestras recocidas a 250, 400, 800 y 850 °C, los picos posicionados en menor ángulo son más agudos y más altos, con anchos a media altura muy angostos que

los picos posicionados a mayor ángulo. Notar que la diferencia entre las intensidades de los picos en el desdoblamiento están en proporción con las intensidades de las radiaciones, esto es $I(K\alpha_2)/I(K\alpha_1) \approx 0.518$ [24], generando así que el segundo pico tenga aproximadamente la mitad de intensidad que el primero. Por otro lado, no se observó desdoblamiento en los picos (200) quizá debido a que estos picos sean mucho más anchos y mas planos que los de (111).

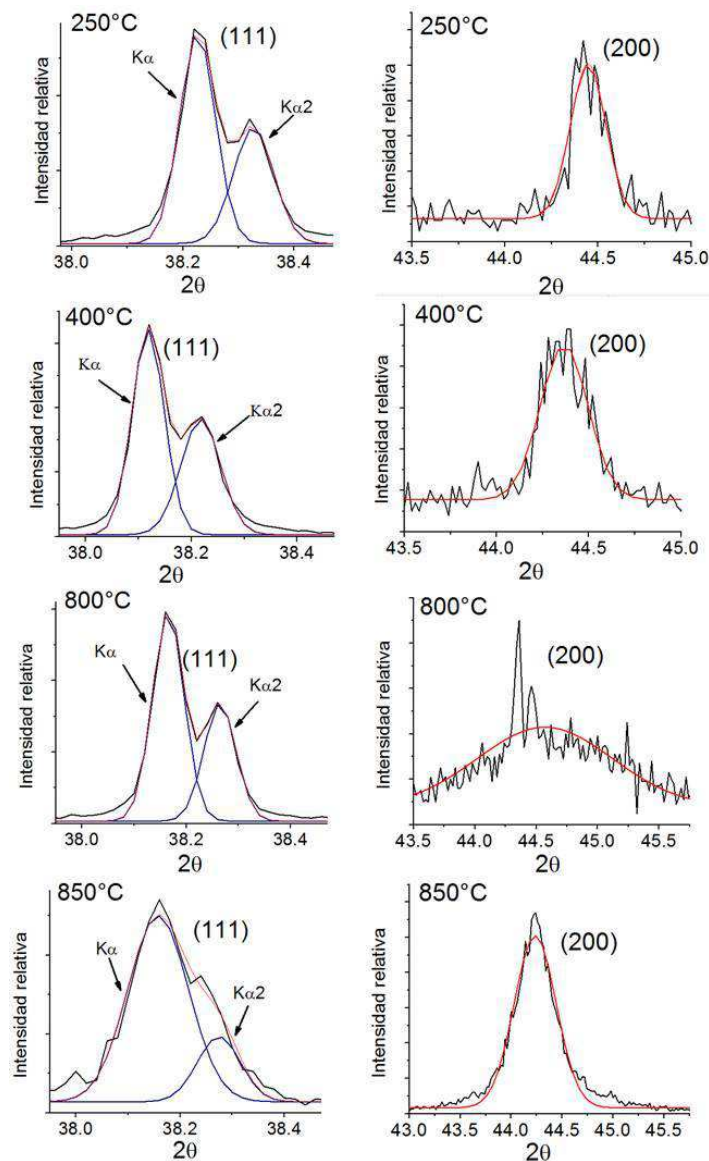


Figura 5: Desdoblamiento de los picos (111) y (200) en el espectro de DRX de las películas de Ag luego de ser recocidas a 250, 400, 800 y 850°C.

A2. Cálculo de tamaños de los cristalitas de plata

Considerando las longitudes de onda que corresponden a las líneas $K\alpha_1$, 1.5406 Å y $K\alpha_2$, 1.5446 Å, y usando

la fórmula de Scherrer, Ec. 1, en los picos mostrados en la Fig. 5, se calculan los tamaños de los cristalitas cuyos resultados, así como los parámetros necesarios para el cálculo se muestran listados en la Tabla 2.

T(°C)	(hkl)	$2\theta_{K\alpha_1}$ (°)	$2\theta_{K\alpha_2}$ (°)	$\beta_{K\alpha_1}$ (rad)	$\beta_{K\alpha_2}$ (rad)	$D_{K\alpha_1}$ (nm)	$D_{K\alpha_2}$ (nm)
RT	(111)	38.33	-	0.00488	-	30.9	-
	(200)	44.27	-	0.01272	-	12	-
250	(111)	38.22	38.32	0.00112	0.00127	133.7	117.55
	(200)	44.44	-	0.00333	-	45.73	-
400	(111)	38.12	38.22	0.00106	0.00131	140.2	114.38
	(200)	44.36	-	0.00454	-	33.7	-
800	(111)	38.17	38.26	0.00106	0.00108	141.1	139
	(200)	44.57	-	0.01925	-	7.9	-
850	(111)	38.16	38.27	0.00204	0.00145	73.1	103.1
	(200)	44.23	-	0.00721	-	21.5	-
900	(200)	44.07	-	0.01099	-	19.0	-
1000	(200)	44.27	-	0.01190	-	13.9	-

Tabla 2: Las temperaturas de recocido T, las posiciones en 2θ , los anchos de línea β y los tamaños de los cristalitas encontrados mediante los difractogramas de rayos X para $K\alpha_1$ (1.5406 Å) y $K\alpha_2$ (1.5446 Å).

A3. Cambios en la dirección de cristalización

Se ha reportado cambios de textura en las películas delgadas de Ag con espesores de 0.5 a 100 μm [25] en los cuales los cambios de energía elástica y de energía superficial son comparables e igualan a la energía elástica necesaria para ocasionar el cambio de dirección de los granos.

El cambio de densidad de energía asociada a la superficie de los cristalitas se calcula mediante [26]:

$$\Delta w_S = \frac{\Delta\gamma}{h} = \frac{\nu_{100} - \nu_{111}}{h}, \quad (5)$$

donde Δw_S es el cambio de energía por unidad de volumen, h es el espesor de la película de Ag y ν_{hkl} es la energía superficial del plano (hkl).

Por otro lado, el cambio de densidad de energía elástica en el cristal es anisotrópico [26] y está descrita por el módulo biaxial para el caso de las deformaciones elásticas bidimensionales como

$$\Delta w_\epsilon = \Delta M \epsilon^2 = (M_{111} - M_{100}) \Delta\alpha^2 \Delta T^2, \quad (6)$$

donde M_{hkl} es el módulo biaxial de la dirección cristalográfica [hkl], ϵ es la deformación biaxial elástica, $\Delta\alpha$ es la diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica de la película de Ag y del sustrato de SiO_2 y ΔT

es la diferencia de temperatura. Igualando las ecuaciones anteriores se obtiene

$$\Delta T = \frac{1}{\Delta\alpha} \sqrt{\frac{\Delta\gamma}{h\Delta M}} \quad (7)$$

Reemplazando $\Delta\alpha = \alpha_{\text{Ag}} - \alpha_{\text{SiO}_2} = 1.86 \times 10^{-5} \text{C}^{-1}$ [27], $\Delta\gamma = 0.3 \text{ J/m}^2$ [18, 26], $h=60 \text{ nm}$ y $\Delta M=98 \text{ GPa}$ [28] se obtiene $\Delta T=384^\circ\text{C}$. Este resultado muestra que la diferencia de temperatura a la cual ocurre el cambio de dirección es 384°C lo cual podría confirmarse mediante la DRX si se hicieran mediciones adicionales entre 400 y 800°C . Actualmente nuestro grupo de investigación se encuentra preparando nuevas muestras con menores intervalos en la temperatura de recocido. Esto verificará la exactitud de la ecuación (7). Sin embargo, es importante mencionar que este modelo se ha reportado para casos en que el espesor de la película se encuentra entre 500 nm a $1\mu\text{m}$. Para películas de espesores pequeños como los presentados aquí, 60 nm, la energía de las dislocaciones [29] es comparable a la energía elástica. Para espesores más pequeños de 60 nm se tiene que tomar en cuenta otros parámetros como las deformaciones plásticas y la energía necesaria para aniquilar las dislocaciones durante el crecimiento de los granos, la cinética de crecimiento de los granos, etc.

Referencias

- [1] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin; *Solid State Physics*, pp.8,21; Holt, Rinehart and Winston, New York (1976).
- [2] J. D. Mcbrayer, R. M. Swanson y T. W. Sigmon; *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1242 (1986).
- [3] E. M. Zielinski, R. P. Vinci y J. C. Bravman; *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1078 (1995).
- [4] J. Cho y C. V. Thompson; *Appl. Phys. Lett.* **54**, 2577 (1989).
- [5] H. J. Jeon y S. C. Yi; *Biomaterials* **24**, 4921 (2003).
- [6] L. De Los Santos Valladares, A. Ionescu, S. Holmes, C. H. W. Barnes, A. Bustamante Domínguez, O. Avalos Quispe, J. C. González, S. Milana, M. Barbone, A. C. Ferrari, H. Ramos e Y. Majima; *J. Vacuum Sci. Technol. B* **32**, 051808 (2014).
- [7] L. De Los Santos Valladares, D. Lee, Jiwon Seo, L. León Félix, A. Bustamante Domínguez, S. Suzuki, Y. Majima, T. Mitrelias, A. Ionescu y C. H. W. Barnes, *Surf. Sci.* **603**, 2978 (2009).
- [8] L. De Los Santos Valladares, D. Hurtado Salinas, A. Bustamante Dominguez, D. Acosta Najarro, S. I. Khondaker, T. Mitrelias, C. H. W. Barnes, J. Albino Aguiar y Y. Majima; *Thin Solid Films* **520**, 6368 (2012).
- [9] Y. Zoo, H. Han y T. L. Alford; *J. Appl. Phys.* **102**, 083548 (2007).
- [10] S. Mardani, D. Primetzhofer y L. Liljeholm; *Microelectron. Eng.* **120**, 257 (2013).
- [11] M. Sendova, M. Sendova-Vassileva, J. C. Pivin, H. Hofmeister, K. Coffey y A. Warren; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 748 (2006).
- [12] L. León Félix, *Caracterización de películas delgadas de oro en sustrato de óxido de silicio (SiO₂) y silicio (Si) tratadas térmicamente*, Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima (2010).
- [13] L. De Los Santos Valladares, A. Bustamante Domínguez, J. Llandro, S. Holmes, O. Avalos Quispe, R. Langford, J. Albino Aguiar y C. H. W. Barnes; *Appl. Surf. Sci.* **316**, 15 (2014).
- [14] L. De Los Santos Valladares, D. Hurtado Salinas, A. Bustamante Dominguez, D. Acosta Najarro, S. I. Khondaker, T. Mitrelias, C. H. W. Barnes, J. Albino Aguiar y Y. Majima; *Thin Solid Films* **520**, 6368 (2012).
- [15] L. De Los Santos Valladares, A. Bustamante Domínguez, L. León Félix, T. Mitrelias, A. Ionescu, J. Quispe Marcatoma y C.H.W Barnes; *J. Mater. Sci. Engine.* **4**, 1 (serial 26) 1 (2010).
- [16] D. Hurtado Salinas, A. Bustamante Domínguez, L. León Félix, L. De Los Santos Valladares y Y. Majima; *Rev. Invest. Fis.* **13** 101301101 (2010).
- [17] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Prentice-Hall International, London, (2000).
- [18] M. Seita, C.M. Pecnik, S. Frank y R. Spolenak; *Acta Materialia* **58**, 6513 (2010).
- [19] W. M Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 93rd edition, CRC Press, Taylor and Francis Group, Florida (2012).
- [20] B. Fua, W. Liub y Z. Li; *Applied Surface Science* **256**, 6899 (2010).
- [21] C. Kittel, *Introducción to Solid State Physics*, pp. 589, John Wiley and Sons Inc., New York (2000).
- [22] D. R. Askeland, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, pp. 117, International Thomson Editores, 3ra Ed., Mexico (1998).
- [23] ImageJ, Image Processing and Analysis in Java <http://imagej.nih.gov/ij/>
- [24] A. J. Illig, C. T. Chantler y A. T. Payne; *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **46**, 235001 (2013).
- [25] C.V. Thompson y R. Carel; *J. Mech. Phys. Solids* **44**, 657 (1996).
- [26] J. Greiser, P. Mullner y E. Arzt; *Acta Mater.* **49**, 1041 (2001).
- [27] W. D. Callister, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, pp. 671, Vol. 2, Editorial Reverte S.A, Madrid (1996).
- [28] R. Carel, C. V. Thompson y H.J. Frost; *Acta Mater.* **44**, 2479 (1996).
- [29] P. Sonnweber-Ribic, P. A. Gruber, G. Dehm, H. P. Strunk y E. Arzt; *Acta Mater.* **60**, 2397 (2012).