

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos de $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, depositados mediante el sistema de Sputtering Magnetron

Ing. Manuel Jonathan Pinzón Cárdenas

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica
Bogotá, Colombia

2017

Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos de $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, depositados mediante el sistema de Sputtering Magnetron

Ing. Manuel Jonathan Pinzón Cárdenas

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería – Materiales y Procesos

Director:

Ph.D Jhon Jairo Olaya Florez

Codirector:

Ph.D José Edgar Alfonso Orjuela

Línea de Investigación:

Ingeniería de Superficies – Películas Delgadas

Grupo de Investigación:

Grupo de Ciencia de Materiales y Superficies (GCMS)

Grupo de Análisis de Fallas, Integridad y Superficies (AFIS)

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2017

*A Lilia, Manuel, Cristhian, David, Lady y Maria
Paula, por ellos son mis esfuerzos.*

*La preocupación por el hombre y su destino
siempre debe ser el interés primordial de todo
esfuerzo técnico. Nunca olvides esto entre tus
diagramas y ecuaciones.*

Albert Einstein

Agradecimientos

En primer lugar agradezco a mis padres y hermanos por su apoyo incondicional y su ayuda en todos los momentos de mi vida, y a mi esposa y mi hija por su espléndida compañía, infinita paciencia y por compartir conmigo sus metas y propósitos.

A los Profesores Jhon Jairo Olaya Flórez y José Edgar Alfonso Orjuela, por su invaluable guía, su amable comprensión y por ayudarme a expandir el horizonte de mis conocimientos.

A mi amigo Sergio Castro y mis compañeros Giovany, Fabio, Daniel y muchos otros, con los que sostuve discusiones académicas muy enriquecedoras.

Al Doctor Carlos Pineda, encargado del laboratorio de superficies de iThemba Labs ubicado en la Ciudad del Cabo, Sudáfrica, por su colaboración en el proceso de caracterización química.

A la división de investigación de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá (DIB), por su apoyo económico mediante el proyecto “Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos nanoestructurados de $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, depositados mediante el sistema de sputtering magnetrón” con código Hermes 14709 y perteneciente a la convocatoria titulada: “Proyectos de investigación, desarrollo, innovación y creación artística de la DIB” - TERCER CORTE, Modalidad 3; y el proyecto “Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos de $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, depositados mediante el sistema de Sputtering magnetrón” con código Hermes 15059 y perteneciente a la convocatoria titulada: “Apoyo de la DIB a tesis de investigación en posgrados” – QUINTO CORTE, Modalidad 1. Por ultimo a Colciencias por su apoyo económico mediante el proyecto “Caracterización estructural y química mediante haces de iones de recubrimientos nanoestructurados con aplicaciones tecnológicas” con numero de contrato RC 0472-2013, y perteneciente a la convocatoria N° 547 de Colciencias titulada: “Convocatoria para conformar un banco de proyectos para estimular la creación de vínculos colaborativos en el campo de la ciencia, la tecnología y la innovación entre la diáspora científica colombiana y los actores del sistema nacional de CT+I año 2011”.

Resumen

En el presente trabajo de maestría se depositaron películas delgadas de titanato de bismuto ($\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) sobre sustratos de acero inoxidable 316L y aleación de titanio $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$, mediante la técnica de Sputtering magnetrón RF; las películas fueron fabricadas con el objetivo de evaluar su resistencia a la corrosión al ser expuestas al ataque de una solución de NaCl al 3.5% P/V. Las películas delgadas fueron obtenidas a partir de un blanco con estequiometría $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ bajo condiciones variables de temperatura del sustrato, flujo de argón y potencia aplicada al blanco. Las películas fueron caracterizadas estructuralmente mediante difracción de rayos X (DRX), morfológicamente mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y perfilometría óptica. El análisis químico se hizo mediante espectroscopia de retrodispersión de Rutherford (ERR). La resistencia a la corrosión de las películas fue evaluada mediante polarización potenciodinámica (PP) y espectroscopia de impedancias electroquímicas (EIS). Se encontró que el mecanismo de corrosión que se da en los sistemas sustrato-película es del tipo picadura, debido a que se presenta corrosión localizada por la presencia de poros tanto en las películas producidas como en las capas pasivantes propias de cada sustrato.

Palabras clave: Sputtering, corrosión, picadura, temperatura, potencia, flujo.

Abstract

In this work were deposited bismuth titanate thin films ($\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) on substrates of stainless steel 316L and titanium alloy Ti6Al4V by RF magnetron Sputtering technique; The thin films were made with the aim of assess their corrosion resistance when they are attacked by a 3.5% P/V NaCl solution. Thin films were obtained from a target with $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ stoichiometry under varying temperature conditions of substrate, Argon flow and power applied to the target. Thin films were structurally characterized by X-Ray Diffraction (XRD), also they were morphologically characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and optical profilometry. The chemical analysis was made by Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS). The corrosion resistance of the films was assessed by potentiodynamic polarization (PP) y Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). It was found that the corrosion mechanism that occurs in substrate-film systems is the pitting type, for being presented localized corrosion due to the presence of pores both in the films produced and in the passive layers of each substrate.

Keywords: Sputtering, corrosion, pitting, temperature, power, flow.

Contenido

Contenido

1. Capítulo 1 Marco Teórico.....	5
1.1 Oxido de bismuto	5
1.2 Compuestos basados en bismuto	10
1.3 Titanato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$).....	12
1.4 Técnicas de producción de películas delgadas	13
1.5 Deposición por sputtering o pulverización catódica	15
1.5.1 Sputtering con radio frecuencia (<i>rf</i>).....	18
1.5.2 Sputtering con magnetrón.....	19
1.6 Crecimiento de películas delgadas.....	21
1.6.1 Modelo de crecimiento por zonas de estructura (SZM):	21
1.6.2 Llegada y acomodación de átomos sobre la superficie:	23
1.6.3 Nucleación y primeros estados del crecimiento de la película.....	25
1.6.4 Mecanismo de nucleación de Volmer-Weber.....	25
1.6.5 Mecanismo de Frank-van der Merwe (monocapa).....	26
1.6.6 Modelo de Stranski-Krastanov	27
1.7 Técnicas de caracterización de películas delgadas	27
1.7.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	27
1.7.2 Difracción de rayos X.....	29
1.7.3 Polarización potenciodinámica y Método de extrapolación Tafel	32
1.7.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica EIS.....	35
1.7.5 Espectrometría de iones retro-dispersados de Rutherford RBS.....	36
1.7.6 Perfilometría óptica.....	39
2. Capítulo 2 Desarrollo Experimental	41
2.1 Producción de las películas delgadas.....	41
2.2 Caracterización	43
2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	43
2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	44
2.2.3 Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford (ERR)	44
2.2.4 Perfilometría Óptica (PO).....	46
2.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión	46
2.3.1 Polarización Potenciodinámica (PP)	47
2.3.2 Espectroscopia de Impedancias Electroquímicas (EIE)	47
3. Capítulo 3 Resultados y Análisis	51
3.1 Caracterización	51
3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	51
3.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	61
3.1.3 Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford (ERR)	67

3.1.4	Perfilometría Óptica (PO)	76
3.2	Evaluación de la resistencia a la corrosión.....	86
3.2.1	Polarización Potenciodinámica (PP).....	86
3.2.2	Espectroscopia de Impedancias Electroquímicas (EIE).....	94
4.	Conclusiones y recomendaciones	107
4.1	Conclusiones	107
4.2	Recomendaciones	107
5.	Bibliografía	109

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Modelos de estructura para la fase δ - Bi_2O_3 [20]: (a) modelo de Sillen que muestra los defectos organizados en la dirección $\langle 111 \rangle$; (b) modelo de Gattow con una distribución promedio de 6 átomos de oxígeno sobre los sitios (Sc) del grupo Fm3m; (c) modelo de Willis con distribución promedio de 6 átomos de oxígeno sobre los sitios (32f) del grupo Fm3m.	6
Figura 1-2: Regiones de temperatura donde se encuentran las fases termodinámicamente estables y meta-estables más comunes del Bi_2O_3 [23].	8
Figura 1-3: Estructuras cristalinas de las fases α , β , δ y γ - Bi_2O_3	8
Figura 1-4: Conductividad eléctrica de las fases del Bi_2O_3 en función de la temperatura [29].	9
Figura 1-5: Estructura de la fase Aurivillius del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	13
Figura 1-6: Eventos que ocurren en la superficie y cerca de la superficie de un blanco al ser bombardeado con partículas energéticas [38]	17
Figura 1-7: Esquema del sistema de sputtering con magnetrón balanceado y la zona de mayor erosión o “race-track” [43].	20
Figura 1-8: Modelo de zonas de estructura en función de la temperatura del sustrato y la presión de argón [44].	22
Figura 1-9: Etapas iniciales de la llegada de átomos a la superficie del sustrato y los procesos de adsorción/desorción y difusión en la superficie.	24
Figura 1-10: Modelo de nucleación de Volmer-Weber.	26
Figura 1-11: Modelo de nucleación de Frank-van der Merwe.	26
Figura 1-12: Modelo de nucleación de Stranski-Krastanov.	27
Figura 1-13: Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.	29
Figura 1-14: Esquema básico de un experimento de difracción de rayos X.	30
Figura 1-15: Esquema de la celda de corrosión utilizada para las pruebas electroquímicas.	32
Figura 1-16: Gráfica de polarización potencio-dinámica característica con las zonas más relevantes.	33
Figura 1-17: Diagrama de Evans con las rectas extrapoladas del método de Tafel. ..	34
Figura 1-18: Diagrama de Nyquist (a) y diagrama de Bode (b) utilizados en la técnica EIS para simular el comportamiento de la impedancia del circuito mostrado.	36
Figura 1-19: Esquema básico de los componentes de la técnica RBS.	38
Figura 1-20: Esquema de cómo se obtiene la información de un espectro RBS.	38

Figura 1-21:	Principio de funcionamiento de un interferómetro de escaneo vertical [54]. 40	
Figura 2-1:	Equipo utilizado en la producción de películas delgadas mediante la técnica de sputtering magnetrón rf.	42
Figura 2-2:	Espectro de ERR para película de Bi_2TiO_7 depositada sobre sustrato de $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$. Se presentan los datos experimentales (negro) y la simulación realizada (rojo), así como los aportes hechos por cada elemento (otros colores).	45
Figura 2-3:	Circuito eléctrico equivalente propuesto para el conjunto sustrato- electrolito.	48
Figura 2-4:	Circuito eléctrico equivalente propuesto para el conjunto sustrato- película-electrolito.	48
Figura 3-1:	Patrones de difracción de rayos X de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	51
Figura 3-2:	Patrones de difracción de rayos X de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de 25 de argón sccm.	52
Figura 3-3:	Patrones de difracción de rayos X de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	52
Figura 3-4:	Patrones de difracción de rayos X de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.	53
Figura 3-5:	Grafica SSP para películas depositadas sobre acero 316L con presencia de señales cristalinas.	56
Figura 3-6:	Patrones de difracción de rayos X para películas depositadas sobre $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	57
Figura 3-7:	Patrones de difracción de rayos X para películas depositadas sobre $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm.	57
Figura 3-8:	Patrones de difracción de rayos X para películas depositadas sobre $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	58
Figura 3-9:	Patrones de difracción de rayos X para películas depositadas sobre $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.	58
Figura 3-10:	Grafica SSP para películas depositadas sobre aleación $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ con presencia de señales cristalinas.	60
Figura 3-11:	Micrografías de película depositada sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios, temperatura de 600°C y flujo de argón de 20 sccm. ...	61
Figura 3-12:	Micrografías de película depositada sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios, sin calentamiento y flujo de argón de 20 sccm.	62
Figura 3-13:	Micrografías de película depositada sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios, temperatura de 600°C y flujo de argón de 25 sccm. ...	62
Figura 3-14:	Micrografías de película depositada sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios, sin calentamiento y flujo de argón de 25 sccm.	62
Figura 3-15:	Micrografías de película depositada sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios, temperatura de 600°C y flujo de argón de 20 sccm. ...	63
Figura 3-16:	Micrografías de película depositada sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios, sin calentamiento y flujo de argón de 20 sccm.	63

Figura 3-17: Micrografías de película depositada sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios, temperatura de 600°C y flujo de argón de 25 sccm.	63
Figura 3-18: Micrografías de película depositada sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios, sin calentamiento y flujo de argón de 25 sccm.	64
Figura 3-19: Micrografías de película depositada sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios, temperatura de 600°C y flujo de argón de 20 sccm.	64
Figura 3-20: Micrografías de película depositada sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios, sin calentamiento y flujo de argón de 20 sccm.	65
Figura 3-21: Micrografías de película depositada sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios, temperatura de 600°C y flujo de argón de 25 sccm.	65
Figura 3-22: Micrografías de película depositada sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios, sin calentamiento y flujo de argón de 25 sccm.	65
Figura 3-23: Micrografías de película depositada sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios, temperatura de 600°C y flujo de argón de 20 sccm.	66
Figura 3-24: Micrografías de película depositada sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios, sin calentamiento y flujo de argón de 20 sccm.	66
Figura 3-25: Micrografías de película depositada sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios, temperatura de 600°C y flujo de argón de 25 sccm.	66
Figura 3-26: Micrografías de película depositada sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios, sin calentamiento y flujo de argón de 25 sccm.	67
Figura 3-27: Espectros de retrodispersión de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	67
Figura 3-28: Espectros de retrodispersión de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm.	68
Figura 3-29: Espectros de retrodispersión de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	68
Figura 3-30: Espectros de retrodispersión de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.	69
Figura 3-31: Perfiles de composición química de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	69
Figura 3-32: Perfiles de composición química de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm.	70
Figura 3-33: Perfiles de composición química de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	70
Figura 3-34: Perfiles de composición química de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.	71
Figura 3-35: Espectros de retrodispersión de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	72
Figura 3-36: Espectros de retrodispersión de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm.	72
Figura 3-37: Espectros de retrodispersión películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	73
Figura 3-38: Espectros de retrodispersión películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.	73

Figura 3-39:	Perfiles de composición química de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	74
Figura 3-40:	Perfiles de composición química de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm.	75
Figura 3-41:	Perfiles de composición química de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	75
Figura 3-42:	Perfiles de composición química de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.	76
Figura 3-43:	Detalle del perfil de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	77
Figura 3-44:	Detalle del perfil de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm.	78
Figura 3-45:	Detalle del perfil de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	79
Figura 3-46:	Detalle del perfil de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.	80
Figura 3-47:	Espesores de películas de titanato depositadas sobre Acero 316L.	81
Figura 3-48:	Detalle del perfil de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	82
Figura 3-49:	Detalle del perfil de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm.	83
Figura 3-50:	Detalle del perfil películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	84
Figura 3-51:	Detalle del perfil películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.	85
Figura 3-52:	Espesores de películas de titanato depositadas sobre aleación Ti6Al4V.	86
Figura 3-53:	Curvas de polarización de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	87
Figura 3-54:	Curvas de polarización de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm.	87
Figura 3-55:	Curvas de polarización de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	88
Figura 3-56:	Curvas de polarización de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.	88
Figura 3-57:	Potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión de películas depositadas sobre acero 316L.	90
Figura 3-58:	Resistencia a la polarización y Tasa de corrosión de películas depositadas sobre acero 316L.	90
Figura 3-59:	Curvas de polarización de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	91
Figura 3-60:	Curvas de polarización de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm.	91

Figura 3-61: Curvas de polarización películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	92
Figura 3-62: Curvas de polarización películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.	92
Figura 3-63: Potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V.....	93
Figura 3-64: Resistencia a la polarización y Tasa de corrosión de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V.....	94
Figura 3-65: Espectros de impedancia de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	95
Figura 3-66: Espectros de impedancia de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm.	96
Figura 3-67: Espectros de impedancia de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	97
Figura 3-68: Espectros de impedancia de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.	98
Figura 3-69: Resistencia a la transferencia de carga de películas depositadas sobre acero 316L.	99
Figura 3-70: Espectros de impedancia de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.	101
Figura 3-71: Espectros de impedancia de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm.	102
Figura 3-72: Espectros de impedancia películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.....	103
Figura 3-73: Espectros de impedancia películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.....	104
Figura 3-74: Resistencia de transferencia de carga de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V.	105

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Ejemplos de óxidos heterometálicos de bismuto [30].	10
Tabla 2-1: Parámetros de depósito para películas delgadas de Titanato de bismuto.	43
Tabla 3-1: Planos cristalinos presentes en las películas de Titanato de bismuto, depositadas sobre sustratos de acero inoxidable 316L.	54
Tabla 3-2: Tamaño de cristalito y micro-deformaciones en películas delgadas cristalinas depositadas sobre sustratos de acero 316L.	56
Tabla 3-3: Señales obtenidas en el patrón de difracción del sustrato de Ti6Al4V.	59
Tabla 3-4: Tamaño de cristalito y micro-deformaciones en películas delgadas cristalinas depositadas sobre sustratos de Ti6Al4V.	60

Introducción

Los compuestos de Titanato de bismuto ($\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) han sido objeto de muchos estudios debido a sus propiedades ferroeléctricas, piezoeléctricas y ópticas, las cuales los hacen materiales interesantes para la fabricación de dispositivos ópticos, memorias ferroeléctricas, sensores y actuadores piezoeléctricos libres de plomo [1,2]. Por ejemplo, el Titanato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) es un material con una estructura cristalina Aurivillius, que está compuesto por capas de tipo fluorita y capas de tipo perovskita. Aproximadamente a 948 K, este compuesto sufre a una transición de fase, ya que de presentar la fase ferroeléctrica pasa a la fase paraeléctrica. Dentro de la familia Aurivillius, este compuesto es objeto de mucha atención, debido a sus interesantes propiedades ferroeléctricas, que lo convierten en un candidato formidable para la fabricación de memorias no volátiles y memorias dinámicas para computadores [3]. La producción de la configuración de bismuto titanato cubre un gran número de técnicas, tales como la deposición física en fase de vapor (PVD) y la deposición química en fase de vapor (CVD), de la misma manera las presentaciones de este material abarcan desde las películas delgadas hasta formas cerámicas de espesores mayores como microesferas. Este material presenta un comportamiento anisotrópico, que abre aún más las posibilidades para su fabricación en nuevas configuraciones, por ejemplo, la cerámica $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ con granos alineados en ciertas direcciones a través de la técnica de colada en cinta o los fabricados mediante el empleo de parámetros externos como campos magnéticos o de presión [4–6]. Otra configuración de los compuestos del titanato de bismuto es la estructura pirocloro ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), la cual no existe en el diagrama de fases de equilibrio $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ [7]. Varias morfologías de la estructura pirocloro del titanato de bismuto tales como nanocables, nanoesferas, nanopartículas, nanotubos, etc, han sido reportados por muchos autores, y también un gran número de técnicas de fabricación se han documentado, tales como el método de co-precipitación y el proceso hidrotérmico libre de la plantilla, entre otros [8]. La investigación en aplicaciones de esta fase del titanato de bismuto se centra en la fotocatalisis, debido al hecho de que es capaz de descomponer una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos y

materiales tóxicos, lo que podría resolver problemas ambientales y energéticos en el futuro [9]. Sin embargo, la explotación del resto de las propiedades de este compuesto ha sido objeto de investigación por algunos grupos; por ejemplo, su alta permitividad y significativamente baja corriente de fuga lo convierten en una alternativa prometedora para las capas de puerta aislante en los transistores MOS avanzados [10]. Además de las dos fases de titanato de bismuto descritas anteriormente, existe otra fase de este material, la fase de $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{12}$. Esta fase pertenece a los compuestos de la familia sillenita. Esta fase, junto con la nombrada arriba $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, son las únicas fases en equilibrio termodinámico entre la gran variedad de compuestos del titanato de bismuto; Sin embargo, la fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, al igual que la fase $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, tienen interesantes propiedades fotocatalíticas [11,12]. Para este compuesto, además de sus propiedades fotocatalíticas, se han investigado posibles aplicaciones relacionadas con sus propiedades electro-ópticas, acústico-ópticas y piezoeléctricas, además es importante señalar que esta fase presenta una mayor sensibilidad para la luz roja y una baja actividad óptica Q , que es favorable para el desarrollo de muchos dispositivos [13]. Hasta la fecha no se encontraron investigaciones en las cuales se utilizarán películas de titanato de bismuto como capas protectora contra ambientes o agentes corrosivos, sobre los sustratos aquí utilizados o sobre algún otro material.

Objetivos

General

Evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ producidos mediante el sistema de Sputtering magnetrón como una alternativa para mejorar la resistencia a la corrosión de los sustratos de acero inoxidable (AISI 316L) y aleación de titanio (Ti6Al4V).

Específicos

- Producir recubrimientos de $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ sobre acero inoxidable 316L y aleación de titanio (Ti6Al4V) mediante el sistema de Sputtering magnetrón.
- Evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ mediante las técnicas Tafel (Polarización Potenciodinámica) y espectroscopia de impedancias electroquímicas.
- Caracterizar la microestructura de los recubrimientos depositados mediante DRX (difracción de rayos X), MEB (microscopia electrónica de barrido) y MLC (microscopia laser confocal).
- Correlacionar la microestructura y la resistencia a la corrosión obtenida en los recubrimientos producidos.

1. Capítulo 1

Marco Teórico

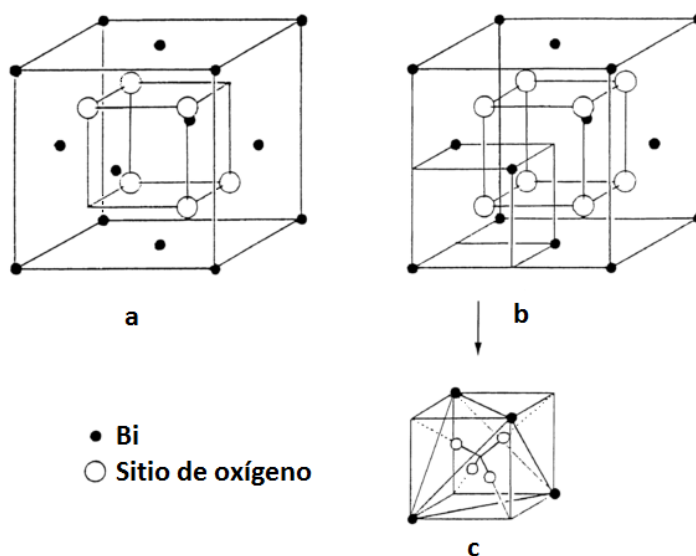
1.1 Oxido de bismuto

La química de los óxidos binarios de bismuto está dominada principalmente por el estado +3 de oxidación del bismuto, por esto compuestos como Bi_2O_5 , Bi_2O_4 , Bi_2O_7 , Bi_6O_8 , Bi_7O_8 entre otros han sido reportados por diferentes autores; sin embargo, la mayoría de investigaciones sobre óxidos de bismuto se concentran en la fabricación de Bi_2O_3 debido a que este compuesto presenta un atractivo polimorfismo. En condiciones ambientales normales la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es estable y se mantiene hasta 730°C , tiene una estructura monoclinica con parámetros de red $a=8,8496 \text{ \AA}$, $b=8,1648 \text{ \AA}$, $c=7,5101 \text{ \AA}$ y $\beta=112,977^\circ$, los cuales hacen parte del grupo espacial $P2_1/c$ [14]. La estructura del $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ está compuesta por capas de átomos de bismuto paralelos al plano (100) de la celda monoclinica, separadas por capas de iones de óxido [15].

A partir de 730°C y hasta la temperatura de fusión del Bi_2O_3 que es aproximadamente 825°C aparece la fase estable de alta temperatura $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, que tiene una estructura cúbica simple. Esta estructura está relacionada a la estructura tipo fluorita (CaF_2) según las investigaciones de Sillen, pero con defectos ordenados en cierta dirección en la sub-red de átomos de oxígeno [16]. Gattow y Schroder demostraron utilizando difracción de rayos X a alta temperatura que la fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ cristaliza en el grupo espacial $\text{Fm}3\text{m}$ [17]. Ellos también demostraron que esta fase tiene una estructura del tipo fluorita con una red de oxígeno deficiente sin embargo establecieron que no era una deficiencia ordenada y que más bien era una estructura en donde el 75% de los sitios de la sub-red estaban ocupados. La fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tiene una alta conductividad iónica y esa característica apoya la tesis de que existe una ocupación promedio de iones de óxido (O^{2-}) en los sitios de la sub-red de oxígeno que pueden moverse de lado a lado a través de la sub-red de bismuto.[15]. Usando estudios de difracción de neutrones Willis demostró que algunos sistemas no pueden ser descritos por la estructura fluorita ideal y su modelo que

desplaza un poco los átomos de flúor hacia los centros intersticiales se ajusta para describir la estructura de la fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ya que ésta tiene un alto grado de desorden [18,19]. La **Figura 1-1** muestra un diagrama de los modelos de estructura de la fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ relacionados con la estructura tipo fluorita.

Figura 1-1: Modelos de estructura para la fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [20]: (a) modelo de Sillen que muestra los defectos organizados en la dirección $\langle 111 \rangle$; (b) modelo de Gattow con una distribución promedio de 6 átomos de oxígeno sobre los sitios (Sc) del grupo $Fm\bar{3}m$; (c) modelo de Willis con distribución promedio de 6 átomos de oxígeno sobre los sitios (32f) del grupo $Fm\bar{3}m$.



Han sido varios autores más los que han evaluado otros modelos de estructuras para la fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y también han evaluado los propuestos por los anteriores autores, sin embargo Zav'yalova e Imamov [21] mediante difracción de electrones y más tarde Medernach y Snyder [22] mediante simulaciones y cálculos demostraron que las vacancias en la sub-red de oxígeno de la fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se ordenan en la dirección $\langle 111 \rangle$, aunque los patrones de difracción tengan poca intensidad. Incluso se ha demostrado que las vacancias ordenadas en esa dirección son más estables que si se ordenaran en la dirección $\langle 110 \rangle$ o $\langle 100 \rangle$.

Por otra parte, en lo que se refiere a las fases meta-estables del Bi_2O_3 que aparecen en enfriamiento desde la fase de alta temperatura hasta temperatura ambiente, a 650°C está la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ la cual según estudios de Harwing y Gerars tiene una estructura tetragonal con parámetros de red $a=7,738 \text{ \AA}$ y $c=5,731 \text{ \AA}$. Para esta fase se ha

encontrado que los huecos en la sub-red de oxígeno se alinean en la dirección $\langle 001 \rangle$ [23]. Sin embargo, posteriores estudios por Blower et.al. mediante difracción de rayos X y neutrones lograron determinar los parámetros de red y corrigieron los de Harwing y Gerars, encontraron que son $a=7,741 \text{ \AA}$ y $c=5,634 \text{ \AA}$ y que pertenece al grupo espacial $P\bar{4} 2_1c$ [24]. La fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ puede persistir hasta temperatura ambiente dependiendo estrictamente de la tasa de enfriamiento, si es alta, puede darse.

Otra fase meta-estable que se presenta en enfriamiento desde la fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ o incluso desde el punto de fusión es la $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$; se da a 639°C [23] y tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo, a su vez hace parte del grupo espacial I23. Harwing determinó que esta fase tiene un parámetro de red de $10,268 \text{ \AA}$ [20] a temperatura ambiente lo que coincidió con lo propuesto por Levin y Roth [25]. Esta fase puede persistir hasta temperatura ambiente. En la **Figura 1-2** se muestran las regiones estables y meta-estables encontradas en el Bi_2O_3 . En la **Figura 1-3** se muestra una representación gráfica de las fases α , β , δ y γ del Bi_2O_3 y su estructura cristalina. Recientemente se han clasificado dos fases más, por un lado, la fase $\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con estructura ortorrómbica obtenida por Cornei et.al. mediante tratamiento hidrotérmico y que guarda relación con las fases α y β ; esta fase irremediamente se transforma en la fase α a 400°C [26]. Y por otro lado se ha encontrado la fase meta-estable $\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtenida a 800°C únicamente sobre sustratos de BeO y tiene estructura triclinica [27], sin embargo a 900°C esta fase meta-estable se transforma en la fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. El grupo espacial propuesto para esta fase es $P1\bar{1}$ con los siguientes parámetros de red: $a=7.2688 \text{ \AA}$, $b=8.6390 \text{ \AA}$, $c=11.9698 \text{ \AA}$, $\alpha=87.713^\circ$, $\beta=93.227^\circ$, $\gamma=86.653^\circ$ y el investigador lo recomienda para aplicaciones en la industria electrónica.

Todos los polimorfos del óxido de bismuto difieren notablemente en sus propiedades ópticas y eléctricas. Estudios sobre la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ revelaron que presenta una conductividad del tipo- p a temperatura ambiente y que se transforma en conductividad tipo- n a 550°C aproximadamente y con presiones parciales de oxígeno por debajo de $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$.

Figura 1-2: Regiones de temperatura donde se encuentran las fases termodinámicamente estables y meta-estables más comunes del Bi_2O_3 [23].

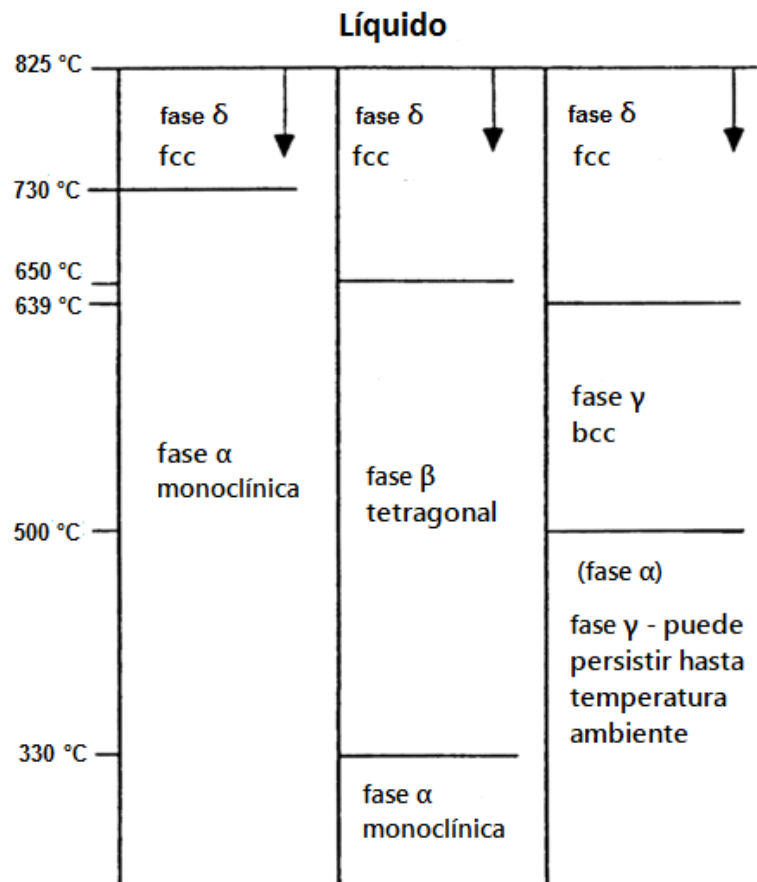
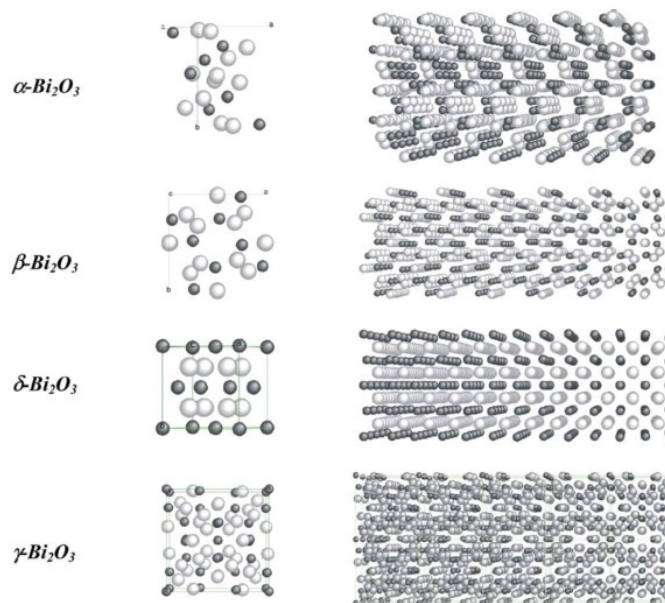
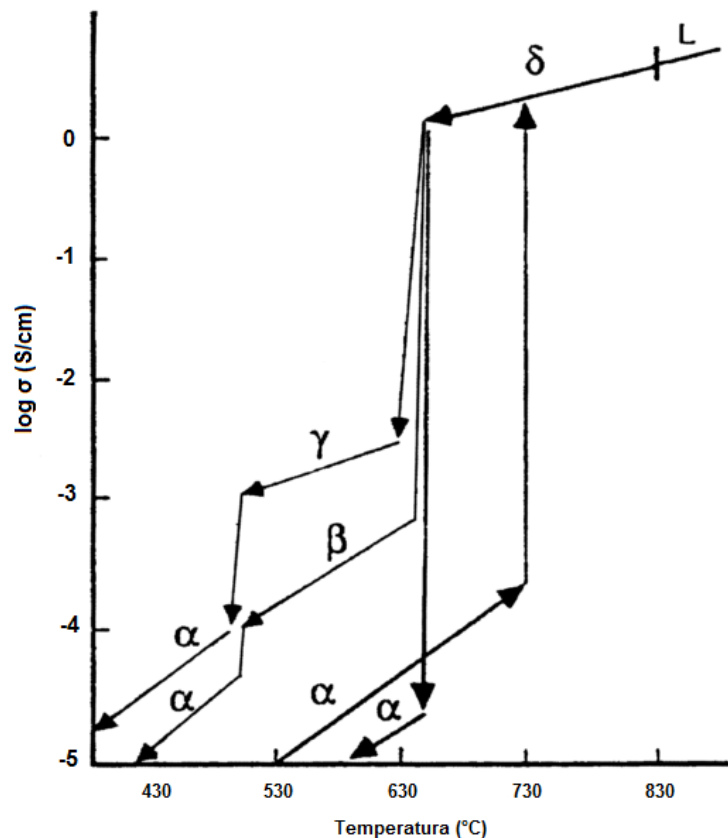


Figura 1-3: Estructuras cristalinas de las fases α , β , δ y γ - Bi_2O_3 .



La conductividad de las 4 fases principales del Bi_2O_3 (α , β , γ , δ) fue medida sistemáticamente en ciclos de enfriamiento y calentamiento por Harwing y Gerards y en la **Figura 1-4** se muestran las gráficas de conductividad en función de la temperatura [28]. El incremento en la conductividad de 3 órdenes de magnitud en la transición de las fases α a δ a 729°C se explica en parte por el hecho de ser un estado altamente desordenado. La conductividad en las fases γ , β y la fase δ es principalmente iónica con los iones de óxido siendo los portadores de carga principales y en el caso de la fase de alta temperatura no depende de la presión parcial de oxígeno. Por otro lado, la fase α varía con la presión parcial de oxígeno, de tal manera que los huecos son los mayores portadores de carga.

Figura 1-4: Conductividad eléctrica de las fases del Bi_2O_3 en función de la temperatura [29].



1.2 Compuestos basados en bismuto

Las aplicaciones del Bi_2O_3 parecen estar restringidas a sensores y electrolitos sólidos, sin embargo, hay un gran espectro de aplicaciones para los compuestos ternarios y cuaternarios basados en bismuto que contienen óxidos metálicos; se han encontrado usos en áreas como pigmentos, superconductores, sensores, centelladores, catálisis de oxidación, fotocátalisis, electrolitos de alta temperatura y materiales para almacenamiento de datos entre otros. En la tabla Tabla 1-1 se presentan algunas combinaciones de óxidos metálicos y multi-metálicos (compuestos ternarios y cuaternarios) basados en bismuto y óxidos de bismuto; también se presenta el método de preparación utilizado, las propiedades que presentan y las posibles aplicaciones [30].

Tabla 1-1: Ejemplos de óxidos heterometálicos de bismuto [30].

Compuesto	Síntesis	Propiedades	Aplicación
Bi-Ti-O Bi_2TiO_7 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	Sol-gel Sol-gel, CVD, ALD, reacción de estado sólido, pirolisis, sputtering, etc. Reacción de estado sólido	Dieléctrico Ferro-eléctrico Electro-ópticamente activo, piezoeléctrico, fotoeléctrico	Medios de almacenamiento de datos Medios de almacenamiento de datos Medios de almacenamiento de datos holográficos, modeladores electro-ópticos.
Bi-Mo-O $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$ ($n=1-3$)	Sol-gel, pirolisis, reacción de estado sólido, spray-pirolisis	Fotoeléctrico, conductor de iones de oxígeno	Catálisis de oxidación, sensor, SOFC
Bi-V-O BiVO_4 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ $\text{Bi}_4\text{M}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.5}$ (M=diversos metales)	Sol-gel, pirolisis, reacción de estado sólido. Reacción de estado sólido, sol-gel, MOCVD, termólisis de materiales híbridos, pirolisis	Fotoeléctrico, conductor de iones de oxígeno. Dieléctrico, piro-eléctrico, ferroeléctrico, conductor de iones de oxígeno (fase γ).	Fotocatálisis, pigmento Electrolito sólido, SOFC, membrana, baterías de iones de litio, catálisis, sensores

Bi-Fe-O BiFeO ₃ Bi ₂ Fe ₄ O ₉	Sol-gel, reacción de estado sólido, PLD Reacción de estado sólido	Ferroeléctrico, ferromagnético, ferroelástico, piezoeléctrico Anti-ferromagnético	Medios de almacenamiento de datos magnéticos, sensor de gas Sensor de gas, catálisis
Bi-Mn-O BiMnO ₃	Reacción de estado sólido, spray pirolisis	Ferroeléctrico, ferromagnético	Medios de almacenamiento de datos
Bi-M-O (M=Ge, Si) Bi ₄ M ₃ O ₁₂ Bi ₁₂ MO ₂₀	Síntesis de estado sólido e hidrotérmica, sol-gel, CVD Reacción de estado sólido, sol-gel, deposición por láser pulsado, sputtering por plasma	Electro-ópticamente activo, luminiscente Ópticamente activo, fotorefractivo, fotoeléctrico, electro-ópticamente activo	Centelleador, Medios de almacenamiento de datos Almacenamiento óptico de datos, óptica
Bi-Ba-O BaBiO ₃ Ba _{0,6} K _{0,4} BiO ₃	Reacción de estado sólido Reacción de estado sólido	Semiconductor Superconducción	- Suuperconductor
Bi-Y-O Bi ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃	Reacción de estado sólido	Conductor de iones de oxígeno	Electrolito sólido
Bi-M-O (M= Ta, Nb) BiMO ₄ BiTa _{1-x} Nb _x O ₄	Reacción de estado sólido, Pirolisis Reacción de estado sólido	Antiferroelectrico, ferroeléctrico Fotoeléctrico	Medios de almacenamiento de datos Fotocatálisis
Bi-Sr-Ca-Cu-O Bi ₂ Sr ₂ CaCu _n O _x (n=2, 3)	Sol-gel, reacción de estado sólido	Superconducción	Superconductor
Bi-Sr-M-O (M=Ta, Nb) Bi ₂ SrTa ₂ O ₉ BiSrNb ₂ O ₉	Sol-gel, CVD, PLD, ALD Sol-gel, CVD, co-precipitación, ablación laser pulsado Sol-gel, reacción de estado	Ferroeléctrico Ferroeléctrico	Medios de almacenamiento de datos (FRAM) Medios de almacenamiento de datos (FRAM) Medios de almacenamiento

$\text{Bi}_2\text{Sr}(\text{Ta}_{2-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$	sólido	Ferroeléctrico	de datos (FRAM)
Pb-Bi-Nb-O $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	Reacción de estado sólido	Fotoconductividad	Fotocatálisis

La mayoría de soluciones sólidas del tipo $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O}_3$ donde M es un óxido de una tierra rara, se producen con miras a obtener la fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ o las estructuras romboédricas y estabilizarla a temperaturas bajas. El tipo de estructura que se forme depende del tipo de dopante que se utilice, su radio atómico y la concentración.

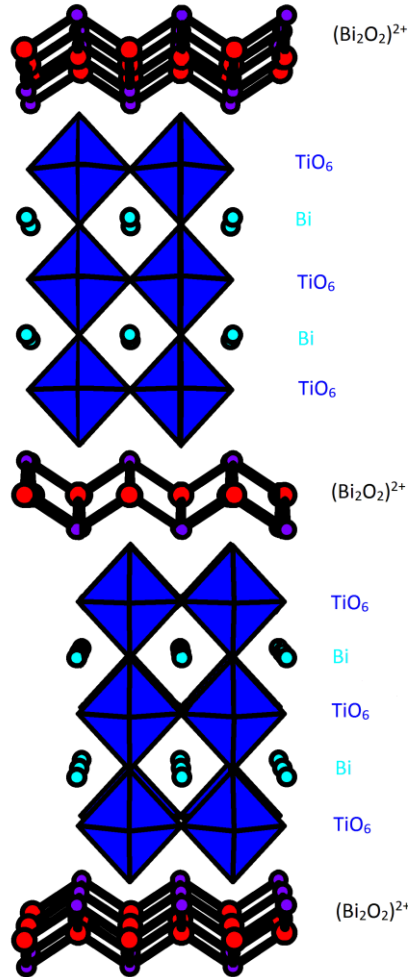
1.3 Titanato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)

El compuesto más estudiado que contiene bismuto, titanio y oxígeno es la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO) que es un material que pertenece a la familia de los ferroeléctricos con estructura en capas; consiste en tres unidades de estructura tipo perovskita ($\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}^{2-}$), ubicadas entre 2 capas de óxido de bismuto ($\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$). Posee una alta constante dieléctrica, alta temperatura de Curie ($T_C = 675 \text{ }^\circ\text{C}$) que lo hace útil para aplicaciones como dispositivos de memoria no-volátil; también tiene aplicaciones piezoeléctricas como convertidor de dispositivos piro-eléctricos en un amplio rango de temperaturas (20 a 600 $^\circ\text{C}$), dispositivos electro-ópticos [31,32] y, alta resistencia a la ruptura. Por encima de la temperatura de Curie, el BTO presenta una estructura $I4/mmm$ tetragonal para-eléctrica propuesta por Aurivillius [33] y bajo esta temperatura la estructura es ortorrómbica con simetría $Fmmm$ y sus propiedades ferro-eléctricas [34].

Los materiales basados en $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ consisten en una estructura en capas de perovskita; con capas de estructura tipo fluorita (Bi_2O_2)²⁺ que encierran en una estructura tipo sándwich a otras estructuras de tipo pseudo-perovskita de ($\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_{10}$)²⁻ apiladas en la dirección del eje c. Para el caso del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ la estructura perovskita es de la forma ($\text{Ti}_2\text{Bi}_3\text{O}_{10}$)²⁻ y está compuesta por tres capas de octaedros de TiO_6 con iones Bi^{3+} ubicados en los sitios A como se puede ver en la **Figura 1-5** en donde se observan las capas de octaedros y el (Bi_2O_2)²⁺ [33]. Por lo tanto, las investigaciones han utilizado algunos de los elementos trivalentes como La ó Nd para sustituir al Bi en el sitio A [35], y así mejorar la polarización remanente e incluso se han logrado valores de fatiga cercanos a cero, que es un parámetro que se busca eliminar [36]. Ma et.al sustituyeron al bismuto por ytrio en el $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y encontraron que el compuesto final presentaba mayores

valores de polarización remanente y un mejor comportamiento frente a la fatiga esto debido a la sustitución en los sitios A que indujo un cambio en la orientación de la película así como una distorsión de la red [37].

Figura 1-5: Estructura de la fase Aurivillius del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.



1.4 Técnicas de producción de películas delgadas

El avance de la tecnología en el área de la electrónica, la óptica, los microcomputadores y nuevas formas de generar energía limpia y ambientalmente sostenible, ha demandado el desarrollo de materiales y técnicas que satisfagan sus necesidades para la fabricación de dispositivos, esto ha llevado a la investigación y producción de materiales en formas y disposiciones especiales que revolucionarán la tecnología en los próximos años. Las películas delgadas son nanocompuestos en forma de recubrimiento o capa cuyo espesor

no supera 1 μm . Los procesos que se pueden emplear con el fin de producir materiales en forma de películas delgadas son diversos, todos estos procesos tienen en cuenta principalmente el comportamiento físico y químico de las superficies, las interfaces, los sustratos y toda su microestructura.

Todos estos procesos se pueden agrupar en la llamada ingeniería de superficies en la que se busca cambiar las propiedades de la región superficial y cercana a la superficie de un material, de tal forma que se alcancen propiedades específicas para aplicaciones tecnológicas deseadas. Se puede dividir en dos procesos, uno que es el de cubrir simplemente la superficie y en el cual el material cubierto (sustrato) no se detecta en la superficie, y otro en el cual se modifica la superficie que cambia sus propiedades y el sustrato está presente en la superficie también. Cada proceso de estos tiene sus ventajas y desventajas claramente establecidas, en algunos casos los procesos de modificación pueden utilizarse previamente al proceso de recubrimiento o depósito de una película, es decir, para preparar la superficie del sustrato. En otros casos por ejemplo los procesos de modificación de la superficie pueden ser utilizados para cambiar las propiedades de un recubrimiento ya producido.

Estas tecnologías de deposición de recubrimientos se pueden clasificar en dos categorías, las físicas como los métodos por evaporación, y las químicas como los procesos químicos en estado gaseoso y sólido como se explica en los textos especializados en estos procesos [38,39]; sin embargo, existen procesos físico-químicos.

Los procesos de deposición física de vapores (PVD por sus siglas en inglés) son a llamados procesos de películas delgadas. Son procesos de deposición atomizada en los cuales el material se pulveriza desde una fuente sólida o líquida en forma de átomos o moléculas, luego es transportado en forma de vapor a través de un ambiente al vacío o de gas de baja presión (plasma) hacia el sustrato donde finalmente se condensa. Estos procesos son utilizados para depositar recubrimientos delgados en diferentes tipos de sustratos con geometrías especiales o básicas; pueden depositarse películas de elementos o incluso compuestos utilizando lo que se denomina *deposición reactiva*. En un proceso de deposición reactiva los compuestos se forman por la reacción del material depositado con el gas del ambiente como por ejemplo nitrógeno, oxígeno, metano o con un proceso de co-deposición, donde se depositan dos o más materiales simultáneamente.

Las categorías principales de procesos PVD son la evaporación en vacío, la deposición por sputtering (pulverización catódica) y la implantación iónica. En el caso que corresponde al presente trabajo de tesis, se tomará en cuenta la deposición por sputtering o pulverización catódica. En especial se trabajó con el sistema de sputtering con fuente de radio-frecuencia o también conocido como sputtering RF.

1.5 Deposición por sputtering o pulverización catódica

La deposición por sputtering es la deposición de partículas o moléculas “vaporizadas” desde la superficie del material llamado *blanco* mediante el proceso físico de pulverización catódica. Este proceso físico de pulverización catódica es un proceso de vaporización donde los átomos superficiales del blanco son físicamente expulsados de una superficie sólida por transferencia de momento con una partícula energética que bombardea y que usualmente es un ion de un gas acelerado en un plasma en presencia de un campo eléctrico. La deposición pulverizada de películas fue reportada por primera vez por Wright en 1877 y 1878 en trabajos en los que presentó una máquina para hacer recubrimientos de metales sobre vidrios, principalmente para la fabricación de espejos [40,41]; sus resultados fueron reproducibles y factibles ya que el vacío que se necesita es relativamente bajo y fácilmente alcanzable en los procesos de deposición por pulverización catódica. Este proceso no fue ampliamente utilizado en la industria solo hasta que se desarrolló la necesidad de reproducibilidad y de tener fuentes de vaporización estables y de larga vida y la llegada del sputtering con magnetrón. Este proceso asistido con un magnetrón planar utiliza un campo magnético para confinar el movimiento y las trayectorias de electrones secundarios en las zonas cercanas al sustrato. El uso del nombre *deposición por pulverización catódica* solo indica típicamente que una superficie está siendo pulverizada y que aporta el material depositado en los sustratos. Sin embargo, en algunos casos la configuración también puede ser denotada, por ejemplo, pulverización catódica por un haz de iones, pulverización catódica con magnetrón, pulverización catódica con magnetrón desbalanceado, pulverización catódica con fuente de radio frecuencia *rf*, etc. La deposición por pulverización catódica puede ser utilizada para depositar películas de materiales compuestos ya sea por la pulverización de un blanco compuesto, o por la pulverización de un blanco elemental en un ambiente con presión parcial de un gas reactivo (deposición reactiva). El proceso físico de

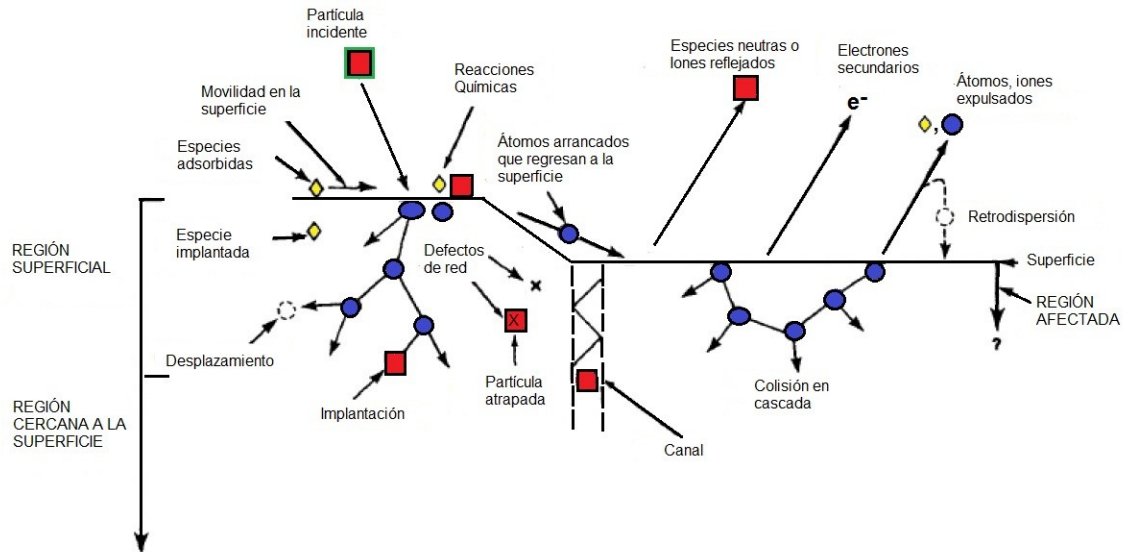
pulverización catódica se basa en la teoría de transferencia de momento; Guntherschulze entre los años 1920 y 1930, y los trabajos de Wehner y colaboradores entre los años 1950 y 1960, fueron los encargados de demostrar que un gran número de efectos solo podían ser explicados por un proceso de transferencia de momento, entre otros de estos efectos que fueron explicados, están:

- La eficiencia de sputtering (tasa de átomos “pulverizados” con el número de partículas de alta energía incidentes) depende de la masa de la partícula que bombardea tanto como de su energía.
- La eficiencia de sputtering es sensible al ángulo de incidencia de la partícula que bombardea.
- Existe un umbral de energía por debajo del cual el proceso de sputtering no ocurre sin importar que tan alto sea el flujo de partículas bombarderas.
- Muchos átomos pulverizados tienen energías cinéticas mucho más grandes que los átomos evaporados térmicamente
- En un material poli-cristalino algunos planos cristalográficos son “pulverizados” más rápido que otros.
- Los átomos “pulverizados” desde la superficie de una aleación son depositados en la taza de la composición en bloque y no según sus presiones relativas de vapor como es el caso del proceso de vaporización térmica.
- La eficiencia de sputtering es bastante insensible a la temperatura del blanco “pulverizado”.
- No hay sputtering por electrones incluso a temperaturas bastante altas.

Por otro lado, hay muchos eventos adicionales a la expulsión de átomos y especies de la superficie del blanco que pueden ocurrir en la región de la superficie y cerca de la superficie. Las partículas bombarderas pueden penetrar físicamente dentro de la región superficial mientras que los efectos de la colisión pueden ser sentidos en la región cercana a la superficie. La partícula que bombardea genera una cascada de colisiones y parte del momento es transferido a los átomos superficiales que finalmente son los expulsados o pulverizados. La mayoría de la energía (>95%) aparece después como calor en las regiones superficial y cercana a la superficie. Estos eventos pueden ser implantación y retro-dispersión de los iones acelerados, emisión de electrones secundarios, las especies arrancadas de la superficie pueden volver al material en bulto.

En la figura 1-7 se ilustran los eventos que toman lugar en la región de superficie y cercana a la superficie cuando se bombardea con partículas energéticas.

Figura 1-6: Eventos que ocurren en la superficie y cerca de la superficie de un blanco al ser bombardeado con partículas energéticas [38]



El rendimiento en los procesos de pulverización catódica no es 100% ya que la proporción de iones incidentes versus las especies arrancadas no es de 1 a 1; debido a esto la energía se transforma mayoritariamente en calor y se hace necesario que el blanco deba contar con un sistema de enfriamiento. Las superficies enfriadas minimizan la cantidad de calor irradiado en el sistema lo que constituye una ventaja respecto del proceso llamado evaporación térmica en vacío donde ese calor incluso es perceptible. También previene los procesos de difusión en el blanco lo que puede llevar a cambios en la composición elemental de la región superficial cuando por ejemplo el blanco es de una aleación [38]. El depósito de películas delgadas mediante el proceso de sputtering es un proceso donde todas las especies originadas por la erosión del blanco son expulsadas y van a condensarse sobre la superficie del sustrato para así formar la película delgada o recubrimiento sobre el mismo. La forma más común del proceso de sputtering es el que es asistido por plasma donde ese plasma tiene iones positivos que son acelerados hacia el blanco que está a un potencial negativo con respecto al plasma. El crecimiento de películas delgadas por sputtering debe ser realizado dentro de cámaras por lo general de acero inoxidable de vacío debido a que esto hace que aumente el camino libre medio de

las partículas que es la distancia recorrida por un átomo entre dos colisiones. Existen variantes en el proceso de sputtering según algunos aspectos del proceso mismo y que generan una serie de categorías. Según la corriente que sea aplicada en el proceso, se puede tener:

1.5.1 Sputtering con radio frecuencia (*rf*)

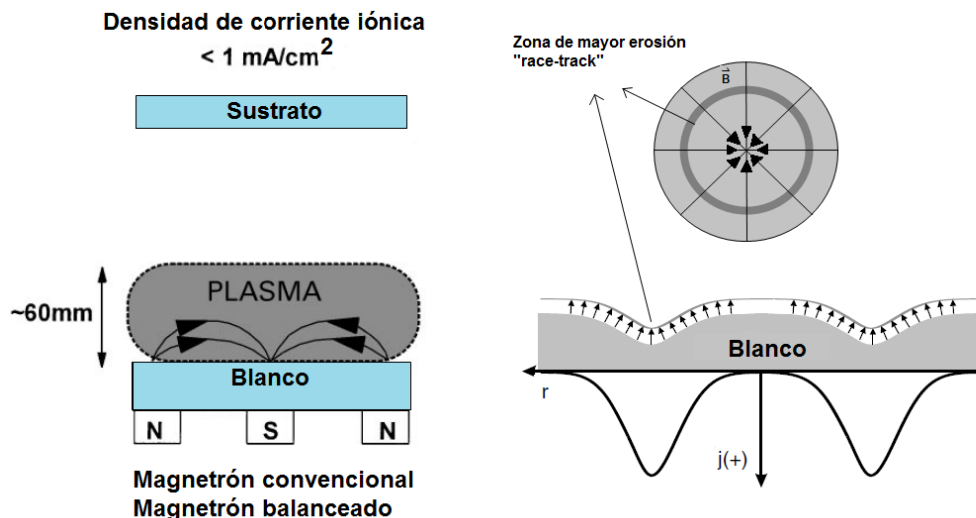
Cuando se trabaja con corriente alterna AC, el potencial en el blanco es revertido periódicamente. A frecuencias por debajo 13.6 MHz los iones tienen movilidad suficiente así que una descarga del tipo DC se puede formar alternativamente en cada electrodo y así se sostiene el plasma. Los sustratos, las paredes de la cámara u otro blanco pueden ser utilizados como contra-electrodo. Cuando se trabaja a frecuencias por encima de 50 kHz los iones ya no tienen la movilidad suficiente para establecer la descarga del tipo DC y el potencial aplicado se siente a través de todo el espacio entre electrodos. Los electrones adquieren suficiente energía para causar colisiones de ionización en este espacio y así la generación del plasma se da entre los electrodos. Cuando un potencial de radiofrecuencia, con un alto voltaje pico a pico es capacitivamente acoplado a un electrodo, un potencial alternado positivo/negativo aparece en la superficie. Durante una parte de cada medio ciclo, el potencial es tal que los iones son acelerados a la superficie con energía suficiente para causar el fenómeno de sputtering mientras que en los medios ciclos alternos los electrones alcanzan la superficie para prevenir cualquier sobrecarga. La frecuencia utilizada en este sistema está entre 0,5 a 30 MHz siendo 13,56 MHz la frecuencia más utilizada en los equipos comerciales; sputtering rf puede utilizarse a bajas presiones del gas <1 mTorr.

Debido a que el blanco está capacitivamente acoplado al plasma, no hay diferencia si la superficie del blanco es eléctricamente conductora o aislante; aunque si el blanco es aislante se presente una pérdida dieléctrica. La técnica de sputtering rf se puede utilizar para pulverizar y depositar materiales eléctricamente aislantes, aunque la tasa de depósito es baja. Dado que la mayoría de la energía del bombardeo produce calor, entonces se pueden generar altos gradientes térmicos que resultan en la fractura del blanco si se utilizan altas potencias.

1.5.2 Sputtering con magnetrón

En el sistema de sputtering con diodo DC o incluso en el sistema RF, los electrones que son expulsados del cátodo son acelerados lejos del mismo y no son eficientemente utilizados para el mantenimiento de la descarga. Mediante la aplicación adecuada de un campo magnético, estos electrones pueden ser sometidos a deflexión para que se queden cerca de la superficie del blanco y también, si los imanes del magnetrón se ubican de cierta manera, se puede lograr que los electrones circulen en un camino cerrado cerca de la superficie del blanco. Este efecto es debido a la fuerza de Lorentz la cual resulta de la interacción de una partícula cargada en movimiento con un campo magnético; la fuerza que experimenta la partícula desvía su trayectoria en una dirección perpendicular a la velocidad de la misma y el campo magnético. En el caso de los iones del plasma, que también son partículas cargadas, la masa hace que el radio de curvatura de la hélice que describen sea considerablemente mayor con respecto al de los electrones y por esa razón los iones no son confinados y van hacia los sustratos. Este alto flujo de electrones produce un plasma de alta densidad del cual los iones pueden ser extraídos para pulverizar el material del blanco y esto se llama configuración de sputtering con magnetrón [42]. El sistema magnetrón puede ser balanceado o desbalanceado; en el sistema con magnetrón balanceado se utilizan magnetrones localizados cerca del cátodo (blanco), esto magnetrones generan un campo magnético (\vec{B}) paralelo a la superficie del blanco. Cuando se habla de un sistema circular plano, los magnetrones son dispuestos de tal forma que un polo es posicionado en el eje central del blanco, y el otro polo es formado por un anillo de imanes alrededor del borde del blanco como se observa en la **Figura 1-7**. En esta configuración se pueden ver los elementos principales como sustratos, blanco, magnetrón con sus polos Norte y Sur; también se aprecia la zona de mayor erosión llamada “race-track” en una vista superior y lateral. En la vista lateral se puede ver que la zona de mayor erosión presenta surcos propios al desgaste de la zona, en la figura r representa el radio y $j(+)$ la intensidad del campo magnético en la zona.

Figura 1-7: Esquema del sistema de sputtering con magnetrón balanceado y la zona de mayor erosión o "race-track" [43].



En el sputtering con magnetrón se puede formar un plasma denso cerca al cátodo incluso a bajas presiones tal que los iones pueden ser acelerados desde el plasma hacia el cátodo sin pérdida de energía debida a las colisiones físicas y el intercambio de cargas, esto se considera una ventaja. Permite a su vez una alta tasa de sputtering con baja potencia aplicada al blanco en la configuración de diodo DC. Esta configuración permite que se produzca el proceso de sputtering a bajas presiones ($< 5 \text{ mTorr}$) donde no ocurre termalización de las partículas del cátodo, como también a altas presiones ($> 5 \text{ mTorr}$) donde si ocurre la termalización [38]. Otra ventaja de este sistema de sputtering con magnetrón es que como los electrones secundarios son atrapados por el campo magnético, estos no llegan a interactuar con los sustratos y por lo tanto no contribuyen al calentamiento de los mismos causando posiblemente daños por radiación de calor; por esto entonces se pueden utilizar sustratos sensibles a la temperatura [39].

Una desventaja de la configuración de magnetrón planar es que el plasma no es uniforme sobre toda la superficie del blanco. Por lo tanto, el patrón de deposición es dependiente de la posición del sustrato con respecto al blanco. Esto significa que varios tipos de accesorios deben ser utilizados para establecer equivalencias de posición para los sustratos. El plasma no uniforme también representa que la utilización del blanco no es uniforme, en ocasiones entre el 10 y el 30% es únicamente utilizado antes de desecharse el mismo. Esto se evidencia claramente en la **Figura 1-7** donde se ve la zona de mayor erosión, zona que se erosiona en mayor cantidad relacionada con el resto de la superficie del blanco, esta zona tiene forma de surco circular.

1.6 Crecimiento de películas delgadas

Las películas o recubrimientos crecen por la nucleación continua de átomos que están siendo depositados sobre material previamente depositado, por lo tanto, la superficie está siendo enterrada bajo nuevo material depositado continuamente. El crecimiento de la película y el modo de nucleación determinan fuertemente muchas de las propiedades de la película como la densidad, el área superficial, la morfología superficial y el tamaño de grano. Algunos aspectos importantes del crecimiento de películas son [38]:

- Rugosidad superficial del sustrato inicialmente y mientras crece la película.
- Temperatura de la superficie inicialmente y mientras crece la película.
- Movilidad superficial de los adatoms (adsorbed atom).
- Efecto de sombreado geométrico (efectos del ángulo de incidencia).
- Reacción y transporte de masa durante la deposición como efectos de segregación y aglomeración falsa.

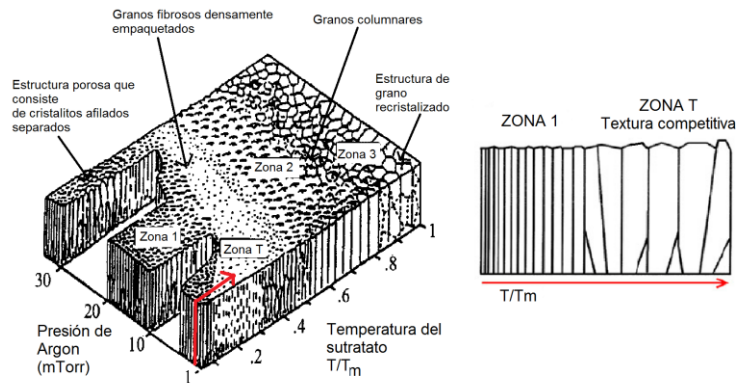
Las morfologías superficiales pueden variar desde lo más suave y plano como la superficie de un vidrio hasta lo más rugoso como en algunos materiales compuestos. En términos generales, a medida que crece una película su rugosidad aumenta debido a algunas características del material o incluso algunos planos cristalográficos crecen más rápido que otros. La rugosidad puede no ser uniforme sobre toda el área de la película esto debido por ejemplo a defectos de la misma como grietas, partículas embebidas, contaminación externa, etc. hecho que lleva a una variación en las propiedades de la película en esa zona específica [38]; sin embargo, cabe decir que los procesos de recubrimientos por técnicas PVD están entre los que menor rugosidad superficial final presentan.

1.6.1 Modelo de crecimiento por zonas de estructura (SZM):

La zona de interface entre el sustrato y la película y el sustrato mismo influyen el crecimiento en esta parte, sin embargo, después de que se ha creado la interface y se establece un modo de crecimiento, la morfología de la película puede ser descrita por el modelo por zonas de estructura (SZM). Thornton propuso un modelo en el que relacionó la microestructura de películas metálicas depositadas mediante la técnica de sputtering con magnetrón, con la temperatura del sustrato. Adicionó luego al modelo la dependencia con la presión de trabajo de los gases inyectados en la cámara durante el proceso [44]. A medida que se aumenta la presión, el camino libre medio de las partículas disminuye por

lo tanto se presentan más colisiones en el mismo período de tiempo y esto disminuye la energía de las especies que encuentran obstáculos para llegar a su destino traduciéndose esto en la disminución en la tasa de depósito y la movilidad de los átomos. En la **Figura 1-8** se muestra el modelo de zonas de estructura propuesto por Thornton en 1977, se ven las zonas 1, 2, 3 y T y como varía la estructura del material crecido. Thornton sugirió que, en películas con espesores entre 20 y 250 nm cuando la relación entre la temperatura del sustrato (T_s) y la temperatura de fusión del material depositado (T_s/T_{fm}) es muy baja, entonces los átomos no tienen suficiente movilidad y el proceso que predomina es el sombreado, es por eso que en la zona 1 se obtienen cristales con mucha porosidad y la película parece más amorfa que cristalina. Al disminuir la presión, las partículas que bombardean el sustrato tienen mayor energía y las películas crecen más densas. La zona T es una zona de transición que consiste de granos fibrosos densamente empaquetados, y ha sido identificada entre la zona 1 y 2. En la zona 2, donde (T_s/T_{fm}) es intermedia, el proceso que domina es la difusión superficial, los granos son columnares y sus topes presentan facetas. La zona 3 por otro lado, representa a los mayores valores de la relación (T_s/T_{fm}) y muestra granos equiaxiales, esto es debido al dominio del proceso de difusión dentro de la red y entre bordes de grano. La presión no tiene un efecto marcado cuando la relación (T_s/T_{fm}) es intermedia y alta [44].

Figura 1-8: Modelo de zonas de estructura en función de la temperatura del sustrato y la presión de argón [44].



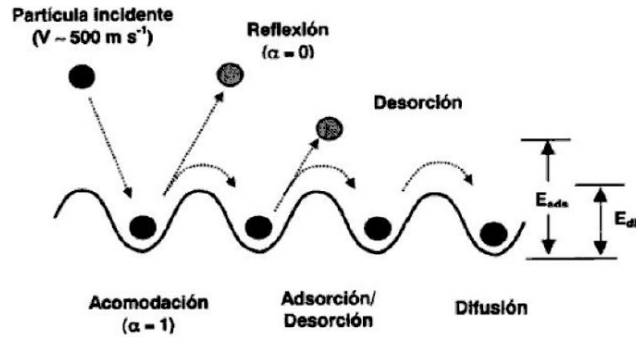
Los detalles de la microestructura y morfología de la película de un material, depende de la cinética de crecimiento. Durante el depósito de la película ocurren fenómenos termodinámicos muy complejos como los procesos de condensación de un gas sobre una superficie, que empieza con la llegada de los átomos del vapor a la superficie y termina con la formación de estructuras ordenadas o desordenadas de los átomos que determinan la morfología y la cristalinidad de la película en crecimiento. En el sistema complejo vapor–superficie en crecimiento coexisten numerosas variables tales como: la naturaleza del gas, la presión, la temperatura, el estado de la superficie, la frecuencia de llegada de los átomos, etc. Tomando importancia el estudio de las variables en los procesos de nucleación, en el proceso de crecimiento intervienen principalmente las siguientes etapas:

- Llegada y acomodación de átomos sobre la superficie
- Adsorción/desorción de los átomos sobre la superficie
- Difusión superficial de los átomos adsorbidos sobre la superficie
- Nucleación y formación de agregados atómicos
- Crecimiento de la película continua

1.6.2 Llegada y acomodación de átomos sobre la superficie:

Una serie de procesos pueden ocurrir según la energía y el tipo de interacción entre adsorbente/adsorbato cuando un átomo y/o molécula del vapor llega a la superficie sólida. Los procesos PVD son de alta energía, sin embargo, se supondrá que la energía de llegada a la superficie es lo suficientemente baja como para no alterar el estado del material. En este contexto, hay un aumento del estado de vibración de los átomos de la superficie como consecuencia de la parte de energía cinética que ceden las moléculas que llegan a la superficie. Ya estando en la superficie los átomos o moléculas oscilan inicialmente con una frecuencia de vibración propia hasta acomodarse en ella alcanzando un equilibrio térmico, aunque también, eventualmente pueden abandonar la superficie en un proceso conocido como desorción.

Figura 1-9: Etapas iniciales de la llegada de átomos a la superficie del sustrato y los procesos de adsorción/desorción y difusión en la superficie.



En la **Figura 1-9** se observan las etapas de llegada de los átomos a las superficies así como también los procesos de adsorción/desorción y difusión. Dentro de las etapas se encuentra la reflexión especular, la cual se presenta cuando el átomo de gas sale de la superficie con un intercambio de energía muy pequeño ya que el tiempo de interacción entre los átomos del gas y los de la superficie es del orden de 10^{-13}s (orden de un periodo de vibración), este fenómeno se da cuando la atracción entre los átomos del gas y los de la superficie es casi nula o muy pequeña [45]. En el caso contrario, los átomos interactúan entre ellos en orden de magnitud de varios periodos de vibración de la red. Estas interacciones permiten que los átomos que llegan sean adsorbidos sobre la superficie y vibran con la misma frecuencia, produciéndose así el proceso de difusión superficial. En uno de estos saltos las partículas pueden abandonar la superficie con una dirección de salida completamente independiente de la inicial de llegada, ocurriendo así el fenómeno de desorción [45].

Se puede describir la interacción (intercambio de energía) de la partícula incidente con la superficie introduciendo el coeficiente de acomodación térmica, α , que se define como:

$$\alpha = (E_{inc} - E_{refl}) / (E_{inc} - E_{ads}) \quad (1.1)$$

Donde E_{inc} es la energía cinética de los átomos incidentes sobre la superficie, E_{refl} es la energía de los átomos que se reflejan y E_{ads} es la energía de los átomos adsorbidos, luego de establecerse el equilibrio térmico en la superficie. Cuando este coeficiente toma un valor de cero (0) significa que no hay ninguna interacción y el átomo es reflejado, mientras que si toma un valor de uno (1) existe una interacción inelástica con pérdida de energía en la red y por lo tanto el átomo es adsorbido.

1.6.3 Nucleación y primeros estados del crecimiento de la película

Los núcleos de crecimiento pueden ser constituidos por átomos individuales o por conjuntos de átomos. Los factores importantes en cuanto a la cinética de formación de núcleos son: la naturaleza y el estado de la superficie y las energías de adsorción de los átomos a la superficie y de cohesión o enlace entre ellos. Dependiendo del flujo de llegada de los átomos a la superficie, V_{inc} , la relación de supersaturación definida en la siguiente ecuación (ver ecuación 1.2), juega un papel importante en el proceso de nucleación. En función de los parámetros de adsorción y difusión de los átomos sobre la superficie, se puede presentar diferentes casos:

$$\text{Supersaturacion} = V_{inc}/V_{des} \quad (1.2)$$

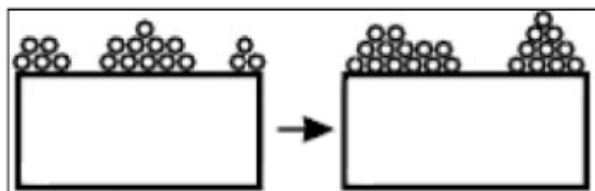
El caso más frecuente ocurre cuando la relación de supersaturación es superior a la unidad, y por lo tanto el número de partículas que llegan es mayor que el de las que se desorden, dando lugar a fenómenos de nucleación y posterior crecimiento continuo de capas. Para flujos de llegada de átomos aún mayores, tales que $V_{inc} > V_{dif} * N_{ads}$, los átomos quedan atrapados antes de que puedan difundirse o desorberse, dando lugar a estructuras metaestables en las cuales los átomos ocupan posiciones que no corresponden a la de mínima energía potencial. En el caso de materiales con enlace fuerte entre los átomos, la capa depositada es amorfa. Al contrario, materiales con enlace más débil dan lugar a películas policristalinas. Cuando el flujo de átomos llega a la superficie es bajo, $V_{inc} < V_{dif}$, no puede haber crecimiento de película. Sin embargo, puede formarse una monocapa si la energía de adsorción es alta, mayor que la energía de enlace entre los átomos E_{enl} .

1.6.4 Mecanismo de nucleación de Volmer-Weber

El mecanismo de nucleación de Volmer-Weber ocurre cuando la capa y el sustrato están formados por materiales que tienen una estructura cristalina diferente. Cuando los átomos que llegan a la superficie tienen una energía de adsorción baja, predomina la formación de núcleos aislados sobre la superficie del sustrato, difundiendo sobre la superficie e interaccionando más entre los mismos núcleos que con el sustrato.

En la **Figura 1-10** se muestra el modelo de nucleación de Volmer-Weber, donde los átomos que alcanzan la superficie se difunden, siendo adsorbidos en posiciones donde la energía de enlace con el sustrato es elevada. A medida que van llegando átomos se empiezan a formar islas o aglomerados. Posteriormente los aglomerados más grandes absorben los grupos más pequeños, de esta manera aumenta su tamaño. A medida que los aglomerados crecen dejan espacios vacíos entre ellos, los cuales serán ocupados a continuación debido a que presentan energía de enlace más elevada y los átomos pueden llegar a estas posiciones [45,46].

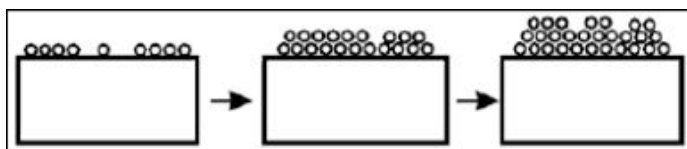
Figura 1-10: Modelo de nucleación de Volmer-Weber.



1.6.5 Mecanismo de Frank-van der Merwe (monocapa)

Este mecanismo de nucleación predomina cuando el material depositado y el sustrato presentan una misma estructura cristalina y el enlace entre los átomos es similar, la energía de enlace es menor que la energía de los átomos adsorbidos. En la **Figura 1-11** se propone que la formación de capas es favorecida cuando la energía de la interfaz es baja y al mismo tiempo, el desajuste de la red cristalina (al pasar del sustrato a la película) es pequeño. Los átomos quedan adsorbidos en las posiciones de llegada si la densidad de puntos de adsorción es uniforme, los núcleos se extienden sobre toda la superficie en forma homogénea, con la formación de monocapa y el crecimiento continúa de monocapa en monocapa [45,46].

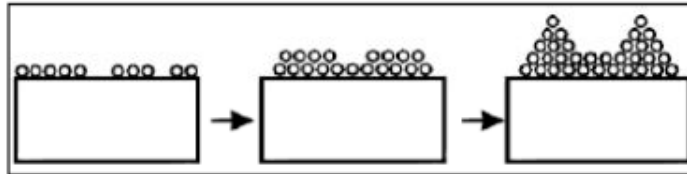
Figura 1-11: Modelo de nucleación de Frank-van der Merwe.



1.6.6 Modelo de Stranski-Krastanov

Este modelo es una fusión de los dos modelos descritos anteriormente, Volmer-Weber y Frank-Van. Primero se observa el crecimiento de monocapas para luego empezar a crearse islas sobre las primeras monocapas Figura 1-12) [45,46].

Figura 1-12: Modelo de nucleación de Stranski-Krastanov.



1.7 Técnicas de caracterización de películas delgadas

Existen gran variedad y cantidades de técnicas analíticas para la caracterización de materiales sólidos, con el mayor énfasis en las superficies, interfaces, películas delgadas entre otros.

1.7.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

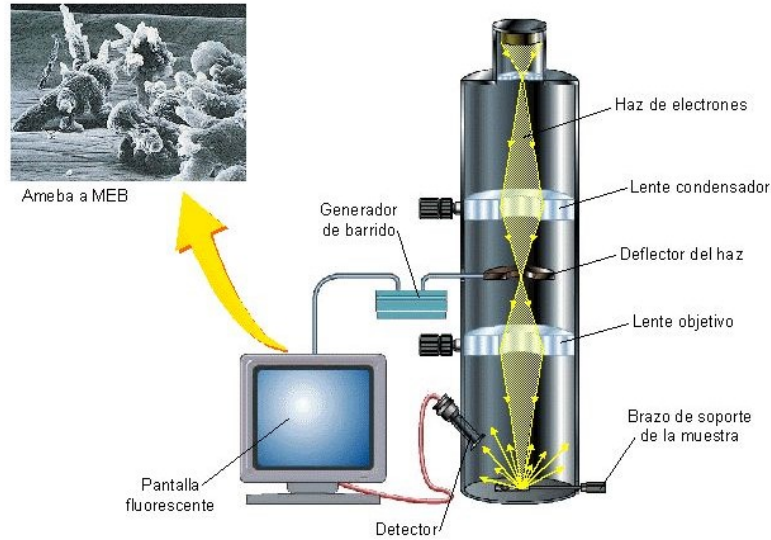
La microscopía electrónica de barrido es una técnica de caracterización que no solo se utiliza en materiales sino también en campos de la ciencia entre ellos la biología, la medicina, la química, entre otras, y su ventaja principal es la de obtener aumentos incluso mil veces mayores que los de un microscopio óptico, gracias a que la fuente es un haz de electrones que son obtenidos generalmente a partir de un filamento (cátodo) de tungsteno al cual se le aplica una diferencia de potencial con el ánodo desde 200 V hasta 30 kV, adicionalmente, se trabaja con valores de vacío desde los 0.009 Pa hasta 2000 Pa. Partiendo de los electrones secundarios por la incidencia del haz sobre la muestra en cuestión, se permite obtener imágenes superficiales de alta resolución (3-20 nm). De manera similar al microscopio óptico, el microscopio electrónico utiliza lentes para poder enfocar y direccionar el haz de electrones directamente hacia la muestra, estas lentes son magnéticas y por lo regular se componen de bobinas que generan campos magnéticos los cuales permiten cambiar la dirección del haz de electrones. El proceso para obtener las imágenes se basa en la recolección de los electrones retro-dispersados por los átomos de la muestra y por el barrido del haz sobre el área que se

observa de la muestra, toda esta información es manipulada digitalmente por una computadora y el resultado final es una imagen aproximada de la superficie de la muestra; un esquema básico de lo que sucede en un microscopio electrónico de barrido y sus partes principales se puede ver en la **Figura 1-13**. Las imágenes principales producidas mediante esta técnica son de tres tipos: imágenes de electrones secundarios, imágenes con electrones retro-dispersados y mapas elementales por rayos X. Los electrones secundarios son aquellos que pertenecen a los átomos más superficiales del espécimen y sus energías están por debajo de 50 eV; cuando la energía es mayor se les llama electrones primarios y son los que han sido dispersados sin pérdida de energía cinética por los electrones de niveles cercanos al núcleo de un átomo. Los electrones retro-dispersados tienen energías mayores a 50 eV y en ocasiones se compara con la energía de los electrones del haz incidente. La energía del haz incidente en los equipos más comunes está entre algunos cientos de eV hasta 30 keV.

Una interacción adicional del electrón del haz incidente con la muestra ocurre cuando este colisiona y expulsa un electrón del átomo que está en el sólido. El átomo excitado volverá entonces a su estado de menor energía emitiendo ya sea un fotón de rayos X característico o un electrón Auger; la señal de rayos X emitida puede ser ordenada según su energía en un detector de rayos X. Estas contribuciones son características de cada elemento con el que el haz interactuó y de esta manera se puede tener una información elemental del área estudiada con resolución de máximo 0,5 μm ; esta técnica es comúnmente conocida como EDX, EDS o EDAX [47].

Las partes de una imagen producida por un SEM en donde los electrones han sido muy desviados por la muestra se observan con poca intensidad dando una tonalidad clara en el negativo que al revelar será oscuro, por lo tanto, aquellas zonas de la muestra que tienen mayor índice de dispersión son más densas a los electrones y aparecerán oscuras en la imagen final; justo al contrario que aquellas áreas donde no existía prácticamente dispersión. Dentro de los inconvenientes cabe destacar el que la muestra en estudio debe ser metálica o si se trata de una muestra aislante, esta debe ser recubierta de oro para evitar la acumulación de carga y dirigir los electrones a tierra para permitir su análisis [48].

Figura 1-13: Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.



1.7.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es la técnica más ampliamente utilizada para la caracterización de materiales para analizar su microestructura. Esta técnica utiliza rayos X los cuales pueden penetrar algunas micras dependiendo del material de estudio, sin embargo, existen variantes de la técnica que permiten hacer un análisis superficial [49]. Es posible caracterizar casi cualquier material conocido debido a la gigantesca base de datos de patrones de difracción que incluye materiales orgánicos e inorgánicos y sus diferentes fases estructurales. Es la técnica por excelencia utilizada para la identificación de fases en materiales cristalinos, pero también es usada para la determinación del tamaño de partícula y de tensión en los cristales. Los análisis de difracción de rayos X en películas delgadas proporcionan información importante en muchas áreas tecnológicas tales como en materiales ópticos y semiconductores, películas delgadas magnéticas, aplicaciones metalúrgicas y de materiales que necesiten excelentes propiedades mecánicas.

Los materiales cristalinos poseen estructuras bien definidas y de repetición periódica que generan varias familias de planos de átomos separados una distancia d_{hkl} siendo h, k, l las letras que identifican los planos cristalográficos dentro de la estructura del material y son denominados índices de Miller. La distancia inter-planar se puede calcular a partir de

los índices de Miller y es diferente para cada sistema cristalino, por ejemplo, para el sistema cúbico se utiliza la siguiente ecuación (ver Ecuación 1.3).

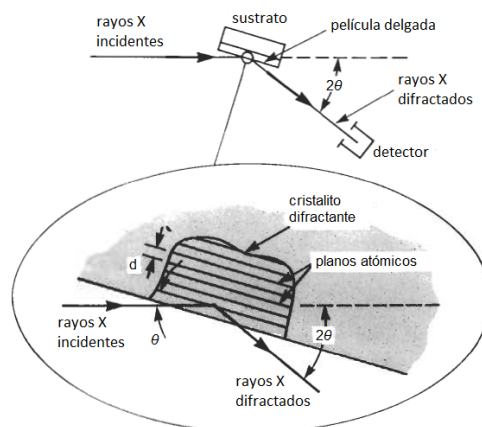
$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (1.3)$$

En la ecuación anterior a_0 es la constante de red del cristal. Cuando se produce interferencia constructiva de los rayos X al llegar a la muestra, se genera un pico de difracción. La condición para que exista esta interferencia constructiva de los planos es la Ley de Bragg (ver Ecuación 1.4):

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (1.4)$$

Donde θ_{hkl} es el ángulo formado entre los planos atómicos y el haz incidente y difractado de rayos X. Para que se puedan ver estos picos de difracción el detector debe estar ubicado de tal manera que el ángulo de difracción sea $2\theta_{hkl}$ como se ve en la **Figura 1-14**. En el esquema también se observan los planos del cristal que difracta los rayos X, sin embargo, existen diferentes formas en las que se presentan los materiales por ejemplo en mono-cristales donde solo existe una orientación cristalográfica para cada plano (hkl) que satisface la condición de difracción.

Figura 1-14: Esquema básico de un experimento de difracción de rayos X.



En películas delgadas existe un fenómeno común que se denomina orientación preferencial en el cual la mayoría de los cristalitas tienen los mismos planos atómicos orientados en la misma posición y esto supone un alto grado de orientación. El grado de orientación en las películas delgadas no solo influencia sus propiedades, sino que también tiene consecuencias importantes en el método de medida y dificulta la identificación de las fases presentes en películas que están compuestas por varias fases del material. Esta técnica de difracción de rayos X es sensible al número atómico de los elementos constituyentes del material, así para elementos con número atómico alto es más sensible que para elementos de número atómico bajo en donde se hacen más sensibles las técnicas de difracción de neutrones o electrones.

El equipo consta de una fuente de rayos X, un porta-muestras y un detector para los rayos X difractados. Estos elementos se ubican en el espacio siguiendo la llamada geometría Bragg-Brentano en donde se puede mover la muestra y el detector dejando la fuente de rayos X fija, de este modo el ángulo de incidencia θ y el detector siempre moviéndose a 2θ mientras que la muestra se mueve a la mitad de la velocidad angular del detector. Otra manera de cumplir con la geometría Bragg-Brentano es dejando la muestra fija y moviendo la fuente de rayos X y el detector a la vez. Existe también un arreglo geométrico llamado ángulo rasante o geometría Seeman-Bohling en la cual el ángulo θ se fija por debajo de 5° respecto de la superficie de la muestra y solo se mueve el detector; esta geometría es útil en películas delgadas cuando se quiere evitar tener señales del sustrato y la película es policristalina.

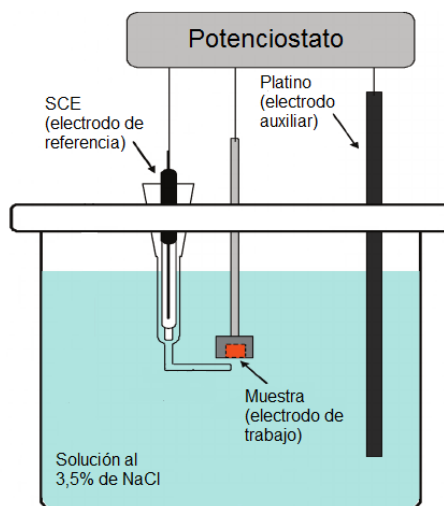
La técnica de rayos X produce patrones de difracción que son gráficas de ángulo 2θ contra intensidad (cuentas en unidades arbitrarias) que es la cuenta de los rayos X que llegan al detector cada que se produce interferencia constructiva. Cada material tiene un patrón de difracción de rayos X diferente. Los patrones de difracción pueden verse afectados por varios factores entre ellos los inherentes al equipo de difracción tales como corrimiento por altura, rejillas de difracción mal seleccionadas, equipo descalibrado entre otros y por supuesto vale aclarar que es una técnica altamente útil con materiales cristalinos sin embargo se puede apreciar señales de materiales amorfos e incluso estimar la proporción de material amorfo.

1.7.3 Polarización potenciodinámica y Método de extrapolación Tafel

Esta técnica electroquímica de polarización potencio-dinámica es aplicada a materiales a los que se les desea evaluar aspectos relacionados con los efectos de la corrosión tales como la velocidad de corrosión y el tipo de corrosión que se puede presentar en ellos. De manera experimental, la técnica proporciona información acerca de la capacidad de un material para, por ejemplo, pasivarse espontáneamente en un medio determinado, también se puede obtener la región de potencial donde permanece pasiva, la velocidad de corrosión del sistema en estudio entre otras. La técnica se basa en aplicar un barrido de potencial en el orden de los milivoltios y registrar las corrientes resultantes en el sistema, esto tanto de forma anódica como catódica, variando el barrido aproximadamente ± 250 mV con respecto al potencial de corrosión llamado E_{corr} .

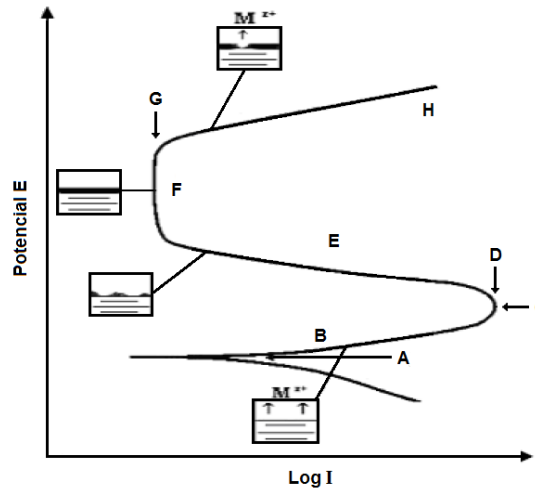
Los elementos necesarios para realizar la prueba de polarización potencio-dinámica se muestran en la **Figura 1-15** donde se puede ver los electrodos que van conectados al potenciostato, estos electrodos son: electrodo de referencia por lo regular saturado de calomelanos (SCE por sus siglas en inglés – cloruros de mercurio Hg_2Cl_2); electrodo auxiliar de platino y electrodo de trabajo, este último se conecta a la muestra a la cual se le quiere realizar la prueba. La prueba se realiza en una solución acusa de NaCl al 3,5% o de otros electrolitos.

Figura 1-15: Esquema de la celda de corrosión utilizada para las pruebas electroquímicas.



Una gráfica de polarización potencio-dinámica (también llamada diagrama de Evans) en la que se pueden distinguir las zonas más relevantes de estudio se muestra en la **Figura 1-16** y se enumeran las zonas más relevantes:

Figura 1-16: Gráfica de polarización potencio-dinámica característica con las zonas más relevantes.

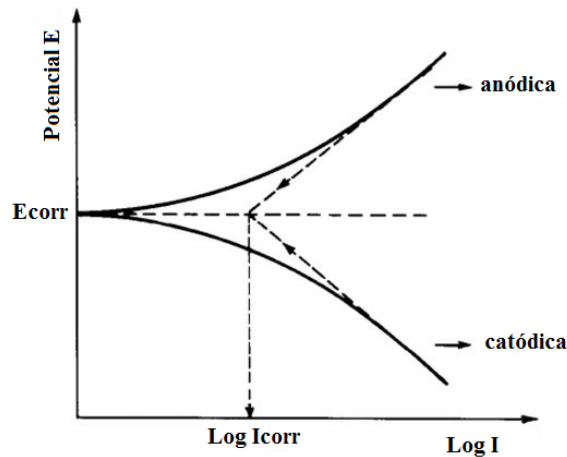


- A. Potencial de corrosión, comúnmente denominado E_{corr}
- B. Zona activa, en esta zona a la vez que aumenta el sobre-potencial, aumenta la velocidad de corrosión, por eso es un comportamiento activo.
- C. Potencial de pasivación.
- D. Corriente crítica, es la zona donde se inicia el proceso de pasivación.
- E. Zona activa-pasiva.
- F. Zona pasiva, en esta etapa se mantiene la misma velocidad de corrosión a pesar de un aumento en el sobre-potencial, la formación de capas pasivas de productos de corrosión protectores impide que el material se siga consumiendo.
- G. Corriente de pasivación.

En la técnica de polarización, a potenciales menores a E_{corr} se les denomina corrientes catódicas, por el contrario, si son potenciales mayores se llaman corrientes anódicas. Después de obtener la gráfica de potencial contra corriente, entra en juego el método de extrapolación Tafel. En este método se hallan las llamadas pendientes de Tafel tanto para la rama anódica β_a , como para la rama catódica β_c de la gráfica y gracias a estas pendientes se puede hallar el potencial de corrosión (E_{corr}) y la corriente de corrosión

(i_{corr}) además de poder estimar la velocidad de corrosión. Mediante la extrapolación de la porción lineal de la rama anódica y catódica se encuentran esas pendientes de Tafel, en el punto en donde ambas líneas se cruzan se puede hallar el potencial de corrosión en el eje Y y el logaritmo de la corriente de corrosión en el eje X. Esto se muestra en la **Figura 1-17**.

Figura 1-17: Diagrama de Evans con las rectas extrapoladas del método de Tafel.



Con las pendientes es posible calcular la resistencia a la polarización R_p a partir de la ecuación de Stern-Geary [50,51] considerando una pequeña diferencia entre el potencial de corrosión y el potencial aplicado, la ecuación es de la siguiente forma:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \left(\frac{1}{i_{corr}} \right) \quad (1.5)$$

En la ecuación (1.5) R_p es la resistencia a la polarización para la muestra analizada, β_a y β_c las pendientes de Tafel y por último i_{corr} es la corriente de corrosión que se calcula para la muestra. Adicionalmente, la tasa de corrosión puede ser calculada mediante la utilización de la ley de Faraday[52], cuya expresión es presentada a continuación:

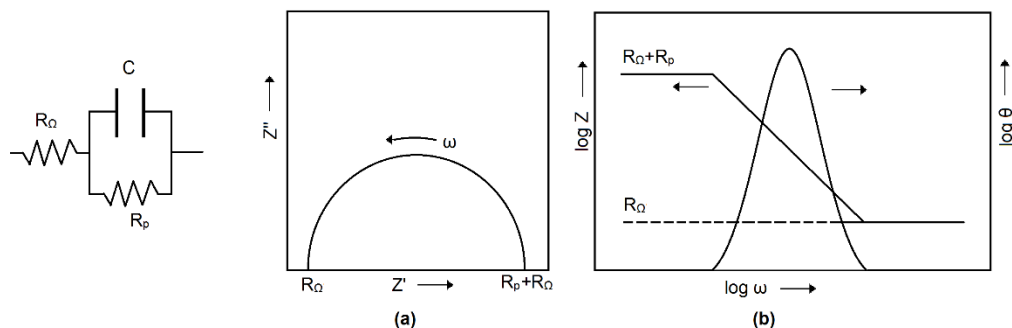
$$CR = K_1 \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad (1.6)$$

En donde K_1 es una constante que define las unidades de la tasa de corrosión, ρ es la densidad del material atacado en g/cm^3 , i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión en $\mu\text{A/cm}^2$, EW es el peso equivalente del material atacado siendo una cantidad adimensional para este cálculo en especial, y CR la tasa de corrosión en mm/año .

1.7.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica EIS

Es una técnica electroquímica que utiliza una señal de potencial alterna y de frecuencia variable de pequeña amplitud que es aplicada a un electrodo, ese electrodo es la muestra que está experimentando procesos de corrosión y la respuesta se mide en corriente; de esta manera se determina la respuesta del material a la corrosión. En algunas circunstancias a la vez es posible enviar una pequeña señal de corriente y medir la respuesta en potencial, de esta manera el equipo procesa las mediciones potencial-tiempo y corriente-tiempo y el resultado es una serie de valores de impedancia para cada frecuencia estudiada, esta relación entre frecuencia e impedancia se denomina espectro de impedancias. La respuesta en el tiempo de la corriente $I(t)$ de la superficie de un electrodo a un estímulo sinusoidal de potencial alterno $V(t)$ se expresa como una impedancia dependiente de la frecuencia angular $Z(\omega)$. De tal modo que podemos establecer que $Z(\omega) = V(t)/I(t)$. Dicha impedancia puede ser expresada también en términos de una impedancia real más una impedancia imaginaria ($Z(\omega) = Z'(\omega) + Z''(\omega)$). El comportamiento de la impedancia de un electrodo se expresa en dos tipos de gráficas, las gráficas Nyquist que relacionan la impedancia imaginaria $Z''(\omega)$ con la impedancia real $Z'(\omega)$, o con las gráficas llamadas de Bode que relacionan el logaritmo del valor absoluto de la impedancia con el logaritmo del ángulo de fase versus la frecuencia. Estas gráficas para un circuito simulado de una resistencia y un capacitor conectados en paralelo que simulan el comportamiento de un electrodo se pueden ver en la **Figura 1-18**, la figura (a) muestra el diagrama Nyquist y la figura (b) el diagrama Bode, ambos esquemáticos. La gráfica Nyquist muestra un semicírculo con la frecuencia aumentando en sentido contrario a las manecillas del reloj, a altas frecuencias la componente imaginaria de la impedancia Z'' desaparece dejando solo la resistencia de la solución R_{Ω} ; a bajas frecuencias esta componente vuelve a desaparecer dejando como resultado la suma de la resistencia de la solución R_{Ω} , más la resistencia a la polarización R_p . El diagrama de Bode nos muestra resultados similares. La resistencia a la polarización R_p es inversamente proporcional a la tasa de corrosión. La resistencia de la solución R_{Ω} medida a altas frecuencias puede ser extraída de la suma de $R_p + R_{\Omega}$ a bajas frecuencias para obtener un valor compensado de R_p libre de interferencias óhmicas.

Figura 1-18: Diagrama de Nyquist (a) y diagrama de Bode (b) utilizados en la técnica EIS para simular el comportamiento de la impedancia del circuito mostrado.



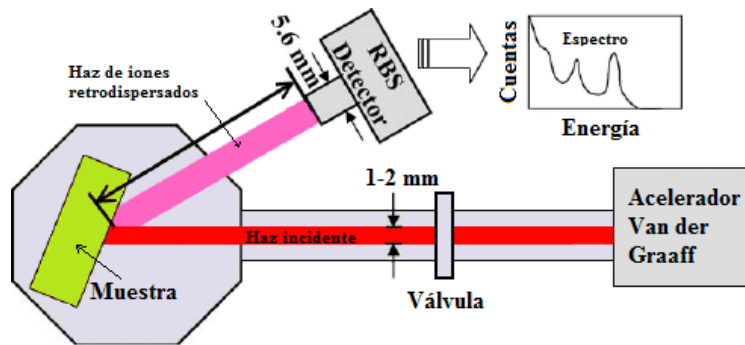
Los análisis se llevan a cabo mediante modelamiento de circuitos eléctricos en los cuales intervienen elementos como resistencias, capacitores, inductancias entre otros. La combinación de estos elementos en un simulador busca replicar el espectro medido experimentalmente, a estos circuitos se les llama circuitos equivalentes. La técnica EIS ha sido utilizada por su facilidad para monitorear los cambios que se presentan en una superficie metálica o recubrimiento, aplicado sobre un metal cuando son expuestos a una variedad de ambientes agresivos. De este modo cualquier propiedad intrínseca que afecte a la conductividad del sistema electrodo/electrolito y su correspondiente interacción con el medio que lo rodea o un estímulo externo puede ser detectada.

1.7.5 Espectrometría de iones retro-dispersados de Rutherford RBS

Técnica de caracterización de composición química de materiales con haces de iones acelerados; otorga información en profundidad del perfil de concentraciones cuantitativo y la precisión es muy alta porque detecta porcentajes bastante pequeños de elementos (no dice nada, debe anotar la resolución ppm). Es una técnica no destructiva ya que no expulsa los átomos del material, es la técnica por excelencia para determinar el perfil de profundidad de los mayores contribuyentes en películas delgadas. El rango límite de detección en esta técnica va desde unas pocas partes por millón (ppm) para elementos pesados hasta un pequeño porcentaje para elementos livianos. La resolución en profundidad depende claramente del material que se esté estudiando y el poder de frenado del ion con el cual se esté bombardeando. Los iones alcanzan a penetrar entre 20 y 40 μm de profundidad dentro del material, por lo tanto se puede tener información no solo de la superficie.

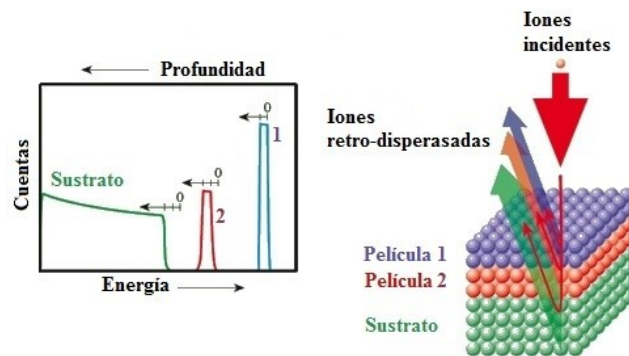
La técnica se basa en la interacción y las colisiones entre núcleos atómicos; cuando una muestra es bombardeada con un haz de partículas de alta energía la gran mayoría de esas partículas se implantan en el material y no escapan del mismo. Esto debido a que el radio de un núcleo está en el orden de 10^{-4} Å y la distancia entre núcleos está por el orden de 1 Å; por esto una pequeña fracción de las partículas incidentes colisiona con un núcleo atómico de los elementos que se encuentran en los primeros micrómetros de la muestra. Dicha interacción es debido a la fuerza de Coulomb presente entre ambas especies y genera que la partícula incidente se retro-disperse. La energía detectada de esta partícula depende de dos factores principales primero la pérdida de energía debida a la transferencia de momento con el núcleo en el proceso de retro-dispersión y segundo, la pérdida de energía debida al tránsito a través del material de vuelta hacia la superficie y hasta llegar al detector. En la **Figura 1-19** se muestra un esquema muy general de la técnica RBS, entre los componentes principales está un acelerador Van der Graaff que es el encargado de acelerar los iones (extraídos de una fuente de iones) con los cuales se va a bombardear la muestra, estos por lo general son iones de He^+ también llamados partículas alfa. También se encuentran válvulas que permiten el paso o no del haz hacia la cámara donde se encuentra la muestra que está en vacío (al igual que el acelerador), esta cámara varía mucho en su diseño y en las prestaciones que se quieren tener con el experimento, un ejemplo es que la mayoría tienen un goniómetro que permite mover la muestra sin necesidad de dañar el vacío. Existen algunos montajes que permiten realizar un experimento RBS, luego aumentar la temperatura en la superficie de la muestra y tomar de nuevo un nuevo espectro RBS, esta variante se denomina in-situ RBS y permite tener gráficas tridimensionales con respecto a la temperatura, útil cuando se quieren ver los cambios de fase en películas delgadas, por ejemplo. Luego encontramos el detector RBS que se encuentra posicionado a ciertos grados con respecto al haz incidente, detecta los iones retro-dispersados por la muestra y envía las señales para producir un espectro como el de la **Figura 1-20**. El tamaño de las muestras está determinado por el tamaño del haz que oscila comúnmente entre 1 y 2 mm, sin embargo, puede ser incluso más pequeño dependiendo de las necesidades.

Figura 1-19: Esquema básico de los componentes de la técnica RBS.



La energía usual de un haz de iones de He^+ es de 2 MeV y la pérdida de energía después de llegar al detector está entre 100 – 800 eV/nm y depende claramente de la composición del material bombardeado; por lo tanto, una partícula que venga retrodispersada de una profundidad cualquiera tendrá una energía menor y medible que una retro-dispersada desde la superficie del material, de esta manera la técnica permite calcular el espesor de películas delgadas y perfiles de profundidad. En la **Figura 1-20** se muestra cómo se forma el espectro RBS de una muestra en este caso con dos películas de dos materiales diferentes crecidas sobre un sustrato, la señal que se muestra a más alta energía en color azul corresponde a la dispersión de los iones debida a los elementos de la película 1, el ancho de esa señal está directamente relacionado con el espesor de la película 1 y el borde de menor energía de ese pico da cuenta de los átomos en la interface entre la película 1 y la película 2. Por su parte la señal en menor energía y de color rojo se debe a la dispersión de los iones de la película 2 y también el ancho de esa señal está estrechamente relacionado con el espesor de la película 2 así como el borde de menor energía con los átomos en la interface entre la película 2 y el sustrato. Por último, la señal en color verde se debe al sustrato.

Figura 1-20: Esquema de cómo se obtiene la información de un espectro RBS.



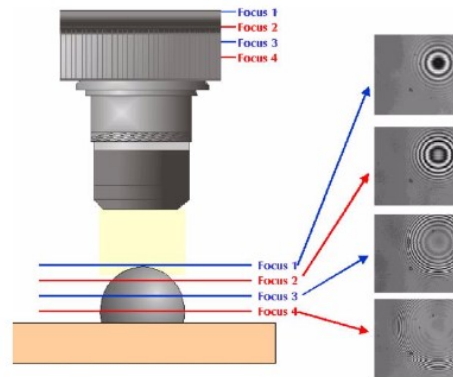
El cálculo de las concentraciones elementales y el espesor mediante la técnica de RBS depende principalmente de la sección transversal de dispersión del elemento de interés y la sección transversal de frenado de la matriz de la muestra. Esta sección transversal de frenado para cada elemento se calcula y sigue el modelo de dispersión de Rutherford, sin embargo, es difícil de calcular y en ocasiones se utilizan valores semi-empíricos. Finalmente, la unidad por defecto para la concentración atómica obtenida mediante RBS es en átomos/cm² y para poder convertir esto a un perfil de profundidad es necesario asumir un valor de densidad del material que está siendo bombardeado, a menos que se conozca con certeza la densidad del material estudiado.

1.7.6 Perfilometría óptica

La técnica de perfilometría óptica o también llamada interferometría de escaneo vertical, se basa en la utilización de un microscopio óptico tridimensional que se basa en el proceso de interferometría óptica y de esa manera actúa como un perfilómetro óptico de no-contacto y así se producen mapas de la superficie de la muestra analizada. Un haz de luz blanca de la fuente pasa a través de un filtro de densidad neutra preservando la corta longitud de coherencia de la luz blanca. Un divisor del haz luego separa el haz en dos partes, dirigiendo una parte hacia la muestra a través de un lente objetivo y un interferómetro; y la otra sobre un espejo de referencia. La recombinación de los dos haces reflejados, forma un patrón de alto contraste de franjas de interferencia cuando las ondas están en fase, es decir, cuando la superficie de la muestra está en foco. Las franjas aparecen como bandas de luz y oscuridad que conectan puntos de igual altura [53]. Su número y espaciado están determinados por la inclinación relativa entre la muestra y el espejo de superficie. Debido a la corta coherencia de la fuente de luz filtrada, solo las profundidades de campo poco profundas están enfocadas, por lo tanto, el cabezal del sensor debe escanear en un rango de altura vertical. Esto genera una serie de patrones de interferencia, que son capturados por una cámara (CCD) para producir interferogramas. Los interferogramas son luego analizados por un programa informático para determinar la altura de la superficie en cada píxel a través de la medición de la coherencia de las franjas. El software arroja como resultados varias representaciones gráficas de la superficie, entre ellas un modelo tridimensional topográfico. En la **Figura 1-21** se puede observar el principio de funcionamiento del interferómetro óptico de escaneo vertical y se observan cómo se enfocan las franjas de

interferencia cuando se mira la superficie del objeto y como éstas se van desenfocando a medida que cambia el foco del haz de luz. La resolución lateral del equipo es entre $0.26 \mu\text{m}$ y $0.38 \mu\text{m}$ [53,54].

Figura 1-21: Principio de funcionamiento de un interferómetro de escaneo vertical [54].



2. Capítulo 2

Desarrollo Experimental

Los procesos experimentales llevados a cabo para la fabricación y caracterización de los sistemas sustrato-película que son objeto de estudio en este trabajo se dividen en tres grupos: producción, caracterización y evaluación de la resistencia a la corrosión. Dichos procesos son explicados en este capítulo.

2.1 Producción de las películas delgadas

En este proceso se utilizó la técnica de Sputtering magnetrón con fuente de radiofrecuencia, variando durante el procedimiento parámetros de depósito tales como la temperatura del sustrato durante el crecimiento, la potencia aplicada al blanco y el flujo de gas de descarga. El equipo utilizado para este fin fue el CIT-Alcatel HS 2000 ubicado en el Centro Internacional de Física (CIF), instituto adjunto a la Universidad Nacional de Colombia (ver **Figura 2-1**). El equipo está compuesto por una cámara de acero inoxidable acoplada a una trampa fría, bombas mecánica y turbo-molecular con las cuales se genera vacío en la cámara (permiten alcanzar presiones hasta de 4×10^{-5} mbar), flujo-metros para controlar la entrada de los gases, fuente de radiofrecuencia de 13.56 MHz, magnetrón balanceado de 4" (101.6 mm), horno para el calentamiento de los sustratos con una temperatura máxima de 650°C, un termopar tipo K y un control integro-diferencial, sensores de presión pirani, pening y de cátodo frío.

Como material de aporte se utilizó un blanco circular (99.9%) de la fase Aurivillius de Titanato de Bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), con dimensiones de 4" (101.6 mm) de diámetro y 1/4" (6.35 mm) de espesor. Los materiales utilizados como sustratos fueron la aleación de Titanio Ti6Al4V y acero inoxidable 316L, los cuales fueron obtenidos a partir de barras redondas de 9/16" y 1/2" de diámetro, respectivamente, cortadas en forma de discos de 2 mm de espesor mediante electroerosión, desbastadas con papel lija de carburo de silicio de 360, 400 y 600 granos por pulgada, pulidas en pulidora metalográfica rotatoria con

superficie de paño de billar y como elemento abrasivo solución de alúmina de 3 μm de tamaño de partícula, y limpiados con acetona y alcohol isopropílico en lavadora ultrasónica durante 20 minutos.

Figura 2-1: Equipo utilizado en la producción de películas delgadas mediante la técnica de sputtering magnetrón rf.



Una vez limpios los sustratos se ubican en el porta-muestras dentro de la cámara, se enciende la bomba mecánica para generar condiciones de vacío medio ($5,4 \times 10^{-3}$ mbar) y luego la bomba turbo-molecular para lograr condiciones de alto vacío ($5,4 \times 10^{-5}$ mbar). Mientras el vacío dentro de la cámara llega al valor necesario para comenzar el depósito, se acciona el control del horno con el objetivo de alcanzar y mantener la temperatura deseada en la superficie de los sustratos hasta el momento en el que se produzca la descarga. Obtenidas las condiciones de temperatura y vacío necesarias, se acciona el suministro de Argón y se regula mediante flujo-metro con el objetivo de restringir su entrada en la cámara y a su vez controlar la presión dentro de la cámara hasta los $7,4 \times 10^{-3}$ mbar, siendo esta última la escogida como presión de trabajo. Conseguida la estabilidad de la presión dentro de la cámara se enciende la fuente de radiofrecuencia y se fija el valor de potencia deseado para la descarga. Al activar la fuente se produce el plasma en la superficie del blanco lo cual ocasiona la generación de potencia reflejada debido al desacople de impedancias entre fuente y carga, por lo que es preciso utilizar los capacitores disponibles en el equipo con el objetivo de minimizar el valor de dicha potencia reflejada.

El tiempo de depósito para todas las películas delgadas fue de una hora, la distancia blanco-sustrato se mantuvo fija para todos los depósitos y fue de 5 cm, y las condiciones bajo las cuales se dio este proceso se presentan en la **Tabla 2-1**.

Tabla 2-1: Parámetros de depósito para películas delgadas de Titanato de bismuto.

Potencia aplicada al blanco	150 vatios		200 vatios	
Flujo de argón	20 sccm		25 sccm	
temperatura del sustrato	SC	200°C	400°C	600°C

2.2 Caracterización

Las películas fabricadas bajo las distintas condiciones planteadas en la sección anterior (Ver Tabla 2.1), fueron sometidas a ensayos de caracterización por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectrometría de retrodispersión de Rutherford (ERR) y perfilometría óptica (PO); esto con el fin de describirlas estructural, química y morfológicamente, y relacionar estas características con el comportamiento frente a las condiciones de corrosión a las que el sistema sustrato-película fue expuesto. Se prescindió de la presentación de los resultados obtenidos mediante la técnica de microscopía laser confocal, debido a la poca información que esta reporta, en su lugar los valores de espesor de las películas fueron evaluados con la técnica de perfilometría óptica.

2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica se utilizó con el objetivo de identificar qué tipo de red cristalina se presentó tanto en los sustratos como en las películas. El equipo utilizado para tal fin fue un difractómetro Panalytical X'Pert PRO X Ray perteneciente al laboratorio de difracción de rayos X del departamento de física de la Universidad Nacional de Colombia. Este cuenta con un tubo de cobre que genera una línea monocromática $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda $\lambda = 1.540998\text{\AA}$. Las mediciones realizadas en este equipo fueron hechas en configuración Bragg-Brentano. Los patrones de difracción fueron obtenidos con una intensidad de corriente de 40 mA, una diferencia de potencial de 45 kV y un tamaño de paso de 0.02° . El rango 2θ en el que se obtuvieron los patrones de difracción estuvo entre 20° y 65° .

2.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Las características morfológicas de las películas fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido en un equipo TESCAN VEGA3 SBU EasyProbe que pertenece al laboratorio de microscopía del departamento de física de la Universidad Nacional de Colombia. Está compuesto de un cañón de electrones de cátodo de tungsteno y un analizador de Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX). Para la generación de las imágenes se utilizó un voltaje de aceleración 20kV, una corriente de 4 pA, una intensidad del haz de 5 y una distancia entre el objetivo y el lente de 15 mm. Se obtuvieron imágenes con electrones secundarios y electrones retrodispersados.

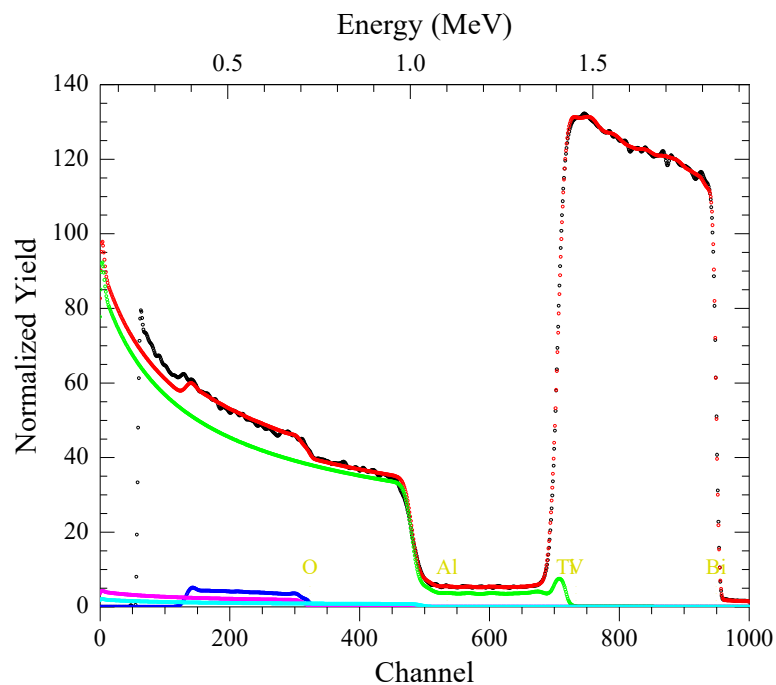
2.2.3 Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford (ERR)

La caracterización química de las películas fue llevada a cabo mediante espectrometría de retrodispersión de Rutherford utilizando un haz de iones mono-energético de helio ($^4\text{He}^+$) con una energía de 2.0 MeV, el cual fue producido por un de única salida con capacidad de 6 MeV perteneciente a los laboratorios de investigación iThemba, localizados en Ciudad del Cabo, Sudáfrica. Las películas fueron sometidas al ataque del haz de iones por 10 minutos, con una corriente de haz de 50 nA aproximadamente. Los iones retrodispersados producto de la incidencia del haz fueron detectados con un sensor de barrera superficial en una geometría tipo IBM ubicado a 165° con respecto al haz incidente. Dentro del conjunto de muestras analizadas, se incluyeron patrones de calibración de oro, cobalto y óxido de silicio. Los espectros obtenidos fueron ajustados con ayuda del software XRump de distribución libre. El procedimiento para el ajuste de los datos fue el siguiente:

1. Se analizan los patrones de calibración con el objetivo de obtener el valor de energía por cada canal y el valor de energía del primer canal.
2. Se ubica el programa en la carpeta en la cual se encuentran los archivos que contienen los espectros, mediante el comando `cd` (change directory).
3. Se carga el espectro obtenido mediante el comando `execute "x sample.mac"` y se indica el número de canales utilizado en la adquisición de la señal.
4. Se modifican los parámetros de corriente del haz (`current = 50`), energía por canal (`kev/ch = 1.768717`) y valor de energía del primer canal (`kev(0) = 168.9317`).
5. Como operación adicional si el ruido en la señal adquirida es alto, se puede realizar un suavizado de esta por medio del comando `smooth`.

6. Luego de cargar y corregir la posición del espectro, se procede a iniciar el proceso de simulación ingresando las características de composición de la muestra a estudiar mediante capas de composición química específica expresada en términos de fracción atómica y espesor definido expresado en términos de 10^{15} átomos/cm². En este caso el sustrato se simula con una sola porción de un gran espesor (entre 10^4 y 10^7 capas de 10^{15} átomos/cm²), mientras que la película delgada se simula mediante un conjunto de varias capas que tienen espesores variables (200 y 400 capas de 10^{15} átomos/cm²).
7. Acto seguido se realizan las correcciones necesarias para poder ajustar el espectro, este procedimiento se puede realizar de forma manual o mediante la ayuda del entorno automático de ajuste que ofrece el software Xrump. En dicho entorno, se ajustan ventanas de parametrización y lugares de referencia dentro del espectro, para luego fijar rangos de variación de la composición química y el espesor de cada capa. Este es un proceso iterativo que se realiza varias veces, hasta el momento en el que la diferencia de la simulación con respecto a los datos experimentales sea muy baja.

Figura 2-2: Espectro de ERR para película de BixTiyOz depositada sobre sustrato de Ti6Al4V. Se presentan los datos experimentales (negro) y la simulación realizada (rojo), así como los aportes hechos por cada elemento (otros colores).



Luego de realizar el ajuste de los datos mediante las simulaciones realizadas con Xrump, se puede verificar el aporte hecho por cada elemento (Figura 2-2), y de esta manera saber la composición química de las películas y su espesor en términos de capas de 10^{15} átomos/cm². No se reporta en este caso el espesor en nanómetros de las películas producto del análisis de los resultados de ERR, debido a que para tal fin es preciso conocer la densidad del material, lo cual en este caso no es posible debido a la naturaleza amorfa de la mayoría de las películas.

2.2.4 Perfilometría Óptica (PO)

Los valores de espesor de los recubrimientos fueron obtenidos mediante perfilometría óptica en un equipo Contour GT-K controlado por el software Vision64, el cual fue utilizado en el modo VSI (Vertical Scanning Interferometry) con fuente de luz blanca.

2.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión

En este proceso se utilizó un potencióstato/galvanostato GAMRY instrument 600, que mediante Gamry Framework adquiría las señales generadas por los 3 electrodos ubicados en la celda de evaluación. En todos los casos la muestra desempeñaba papel del electrodo de trabajo. Adicionalmente electrodos de grafito y calomel fueron utilizados como electrodos contador y referencia, respectivamente. Todos los ensayos fueron realizados en presencia de solución acuosa de 3,5% P/V de NaCl en agua destilada y des-ionizada. En el desarrollo de las 2 técnicas de evaluación de la resistencia a la corrosión se presentaron 3 etapas del proceso. La primera etapa conocida como periodo de estabilización, permitía al sistema (celda con solución y electrodos), estabilizarse de manera que no estuviese afectado por perturbaciones externas de ningún tipo, para tal fin el sistema era ubicado dentro de una jaula de Faraday por un tiempo aproximado de una hora, para luego dar paso a la segunda etapa, en la cual se procedía a realizar la identificación del potencial de estabilización o mejor conocido como potencial de circuito abierto (OCP). El OCP es identificado a partir de la medición del potencial de la celda por parte del potencióstato durante un tiempo determinado (5 minutos en este caso), después del cual se espera no haya una variación considerable de tal potencial. Por último y luego de identificar el OCP, se procede a realizar la perturbación necesaria por cada tipo de técnica para de esta forma identificar parámetros de interés como lo son la corriente y el potencial de corrosión en el caso de la polarización potenciodinámica o la

resistencia asociada a la transferencia de carga en el caso de la espectroscopia de impedancias.

2.3.1 Polarización Potenciodinámica (PP)

Las curvas de polarización para los conjuntos sustrato-película, fueron obtenidas con la aplicación de un potencial de 0.5 voltios negativos y 0.5 voltios positivos con respecto al potencial de circuito abierto previamente identificado. Luego de su adquisición las curvas fueron analizadas con la ayuda del software Echem Analyst distribuido por los fabricantes del potenciostato, en este, se aplicó a dichas curvas el método de extrapolación de tafel, mediante el cual se pudieron establecer los parámetros electroquímicos de potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y los valores de las pendientes de polarización anódica y catódica de tafel en un rango de 0.01 voltios negativos y 0.01 voltios positivos con respecto al potencial de corrosión. Conociendo los valores de los parámetros anteriormente dichos se procedió a calcular el valor de la resistencia de polarización mediante la aplicación de la ecuación de Stern-Geary (Ver ecuación 1.5) y el valor de la tasa de corrosión mediante la ley de Faraday para corrosión (Ver ecuación 1.6).

2.3.2 Espectroscopia de Impedancias Electroquímicas (EIE)

Las señales obtenidas debido a la variación de frecuencia entre 10^{-2} Hz y 10^5 Hz de un voltaje AC de $0.01 V_{rms}$, fueron adquiridas en forma de diagramas de bode, los cuales fueron posteriormente analizados con el software Echem Analyst de Gamry instruments, el cual permite la simulación y ajuste de los diagramas obtenidos mediante la aplicación de la misma señal de entrada a circuitos eléctricos pre-establecidos o a circuitos que el usuario puede crear según sea la interpretación física y de las reacciones químicas que este proponga. Para los casos que se presentan en esta estudio, se utilizaron dos tipos de circuitos equivalentes, el primero (**Figura 2-3**) destinado a simular y explicar la interacción del electrolito con los sustratos sin recubrimiento de titanato de bismuto, y el segundo (**Figura 2-4**) creado con el objetivo de representar el conjunto sustrato-película delgada de titanato de bismuto.

Figura 2-3: Circuito eléctrico equivalente propuesto para el conjunto sustrato-electrolito.

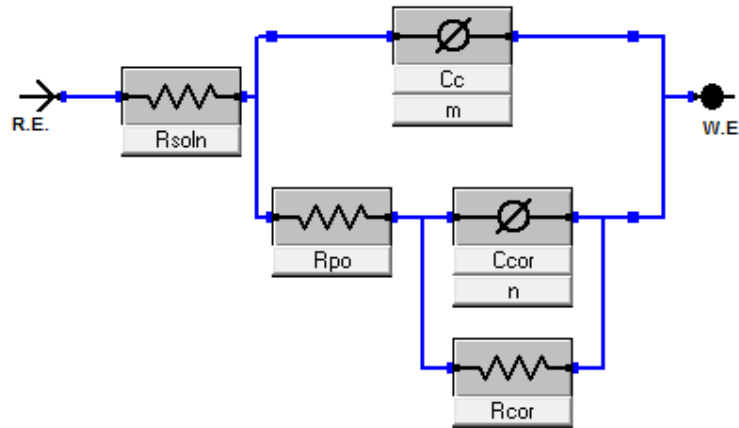
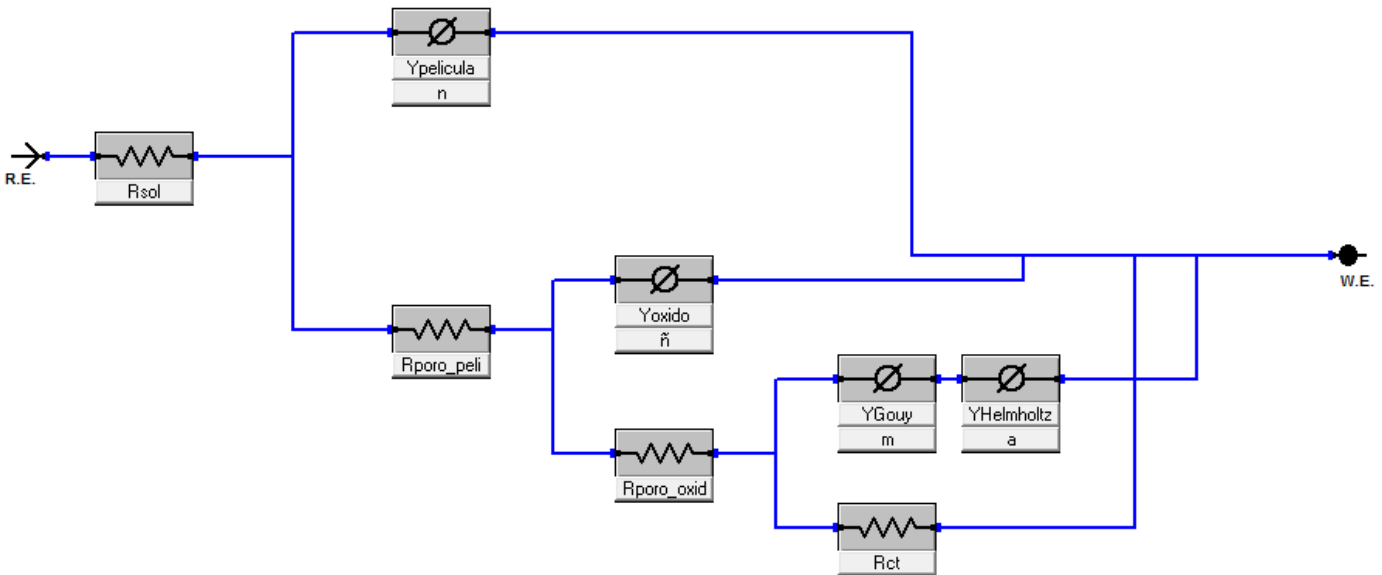


Figura 2-4: Circuito eléctrico equivalente propuesto para el conjunto sustrato-película-electrolito.



En el circuito mostrado en la **Figura 2-3**, se propone un modelo en que la solución se representa mediante un resistor ya que permite el transporte de carga, en la etapa subsecuente se presentan un elemento de fase constante y un resistor los cuales representan, la barrera generada por la formación de una capa de óxido superficial en los sustratos y el flujo de carga a través de esta capa de óxido debido a los poros y grietas que se forman en esta ya que el tipo de óxidos que se forman por contacto del sustrato

con su entorno, son altamente frágiles. La última etapa de este modelo corresponde a la doble capa eléctrica generada en la interfaz sustrato-electrolito representada por elementos de fase constante, y la resistencia de transferencia de carga.

Con respecto al modelo propuesto en el circuito presentado en la **Figura 2-4**, las dos etapas internas representan los mismos conceptos que los presentados en el circuito de la **Figura 2-3**. La etapa intermedia adicional representa las características de la película delgada de titanato de bismuto, en este caso un elemento de fase constante representa el carácter dieléctrico del recubrimiento y la resistencia de poro representa la transferencia de carga a través de las discontinuidades y defectos de la película delgada.

3. Capítulo 3

Resultados y Análisis

Los resultados de los métodos de caracterización aplicados a las películas y su respectivo análisis serán expuestos en este capítulo, adicionalmente se mostraran los resultados y la evaluación de la resistencia a la corrosión.

3.1 Caracterización

3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La **Figura 3-1** a la **Figura 3-4** muestran los patrones de difracción obtenidos para las películas delgadas de titanato de bismuto depositadas sobre sustratos de acero inoxidable 316L. En las figuras se presentan los patrones en función de la temperatura.

Figura 3-1: Patrones de difracción de rayos X de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

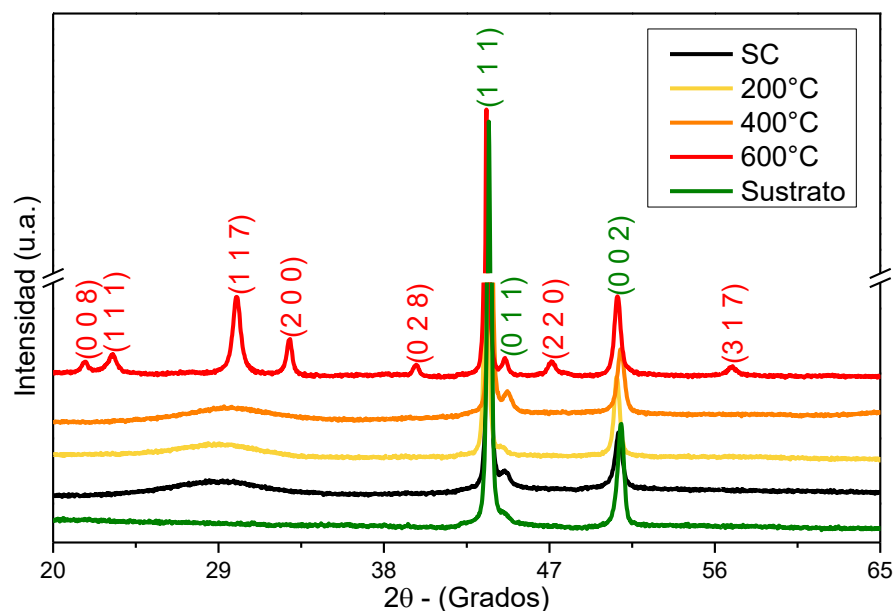


Figura 3-2: Patrones de difracción de rayos X de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de 25 de argón sccm.

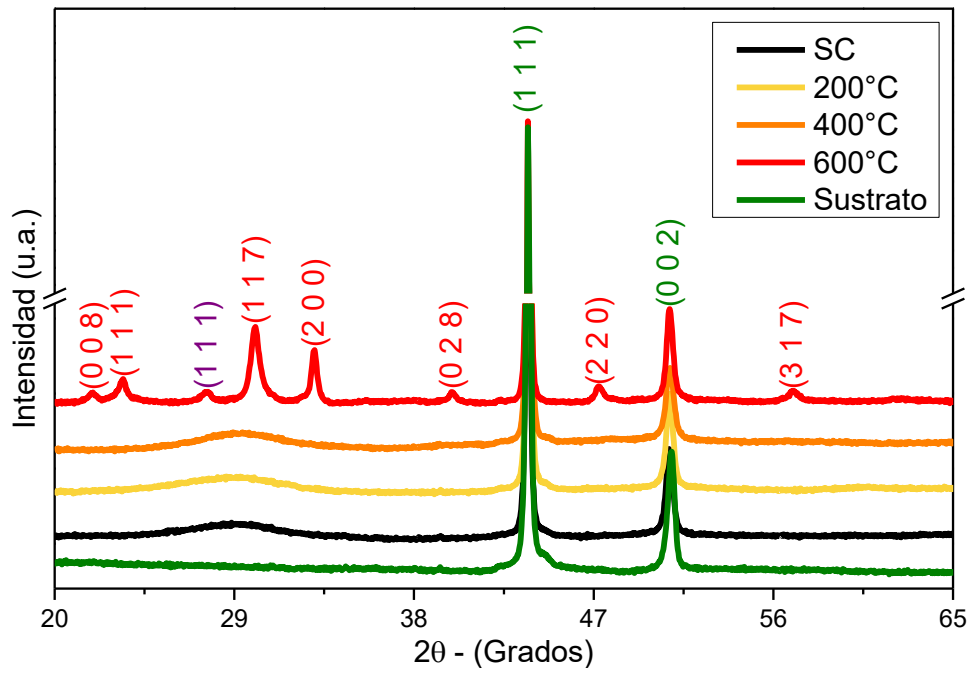


Figura 3-3: Patrones de difracción de rayos X de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

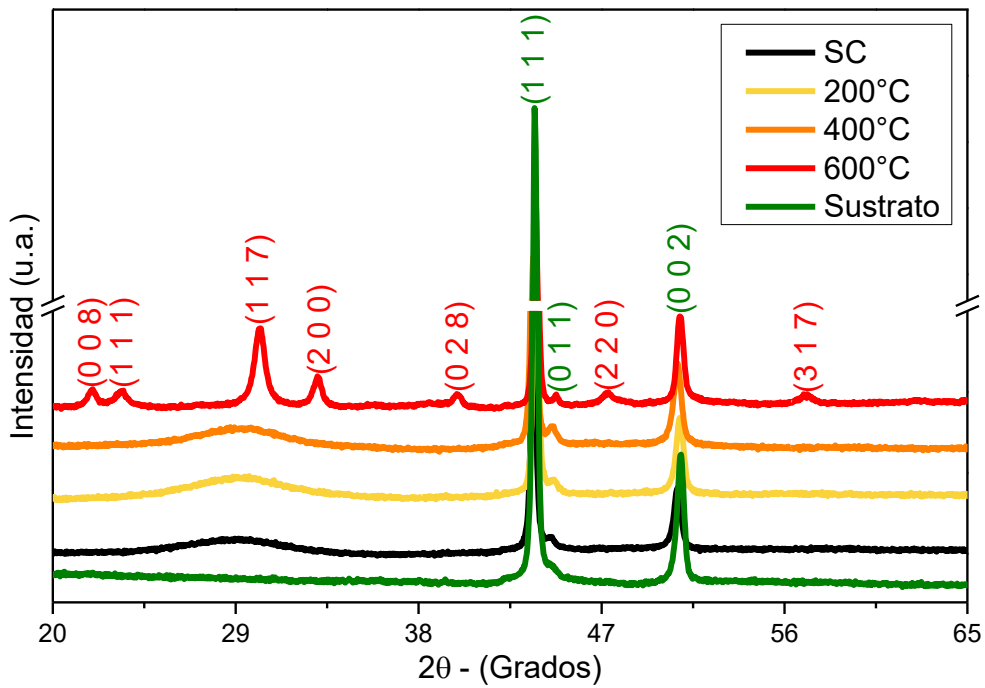
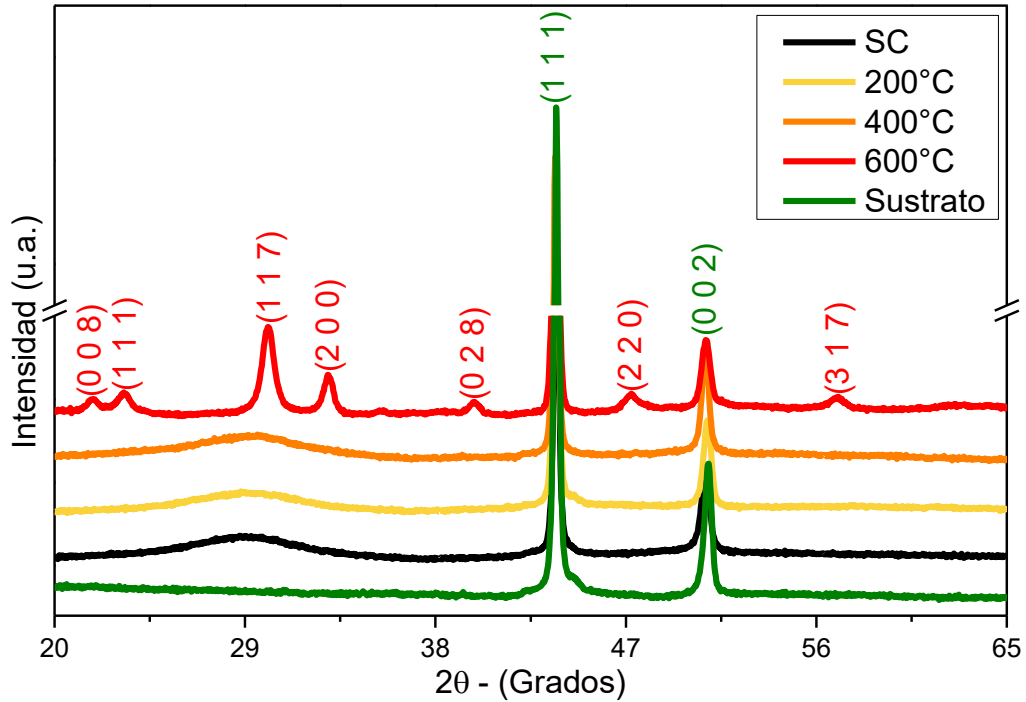


Figura 3-4: Patrones de difracción de rayos X de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.



El patrón de difracción del sustrato de acero 316L mostró 2 señales ubicadas en $43,698^\circ$ y $50,88^\circ$ 2θ , correspondientes a los planos (1 1 1) y (0 0 2) del hierro- γ (austenita), respectivamente, según lo reportado en el patrón de referencia COD 96-900-8470, el cual indica para este material un sistema cristalino cubico centrado en las caras (grupo espacial Fm-3m). Adicionalmente para algunas de las muestras se presenta una señal ubicada en $44,45^\circ$ 2θ , correspondiente a hierro α (ferrita), la cual corresponde con la señal de mayor intensidad del patrón de referencia COD 96-901-3475, que indica que dicho material posee un sistema cristalino cubico centrado en el cuerpo (grupo espacial Im-3m). Mediante el análisis de la ancho a media altura de las señales correspondientes a la fase austenita, se calculó el valor del tamaño de cristalito haciendo uso de la ecuación de Scherrer [55]:

$$\beta_{hkl} = \left(\frac{k * \lambda}{D * \cos(\theta)} \right) \quad (3.1)$$

En donde β_{hkl} es el ancho de la señal a media altura medida en radianes, k es una constante relacionada con la forma y simetría de los cristalitas cuyo valor puede oscilar entre 0,89 y 0,94, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, θ es el ángulo en el cual se encuentra la señal y D el tamaño de cristalito. Para el plano (111) se obtuvo un valor de tamaño de cristalito de 461,99 Å, y para el plano (0 0 2) un valor de 262,52 Å. Adicionalmente, mediante el ajuste por mínimos cuadrados de las señales exhibidas por el sustrato se obtuvo información acerca de su parámetro de red, el cual reporto un valor de 3.58Å.

La identificación de fases de las películas depositadas sobre sustratos de acero 316L mostró que aquellas depositadas a temperaturas inferiores a 600°C son amorfas. Para las películas cristalinas, es decir, aquellas depositadas a temperaturas de sustrato de 600°C, se encontró mediante comparación con base de datos, que las señales obtenidas concordaban con el patrón de referencia ICDD 00-012-0213 correspondiente a titanato de bismuto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ perteneciente al sistema cristalino Ortorrómico (grupo espacial Fmmm). En la **Tabla 3-1** se listan los planos cristalinos observados en las películas de titanato de bismuto depositadas a temperaturas de sustrato de 600°C.

Tabla 3-1: Planos cristalinos presentes en las películas de Titanato de bismuto, depositadas sobre sustratos de acero inoxidable 316L.

Plano (h k l)	Posición. ($^{\circ}2\theta$)
(0 0 8)	21,71
(1 1 1)	23,19
(1 1 7)	29,96
(2 0 0)	32,83
(0 2 8)	39,71
(2 2 0)	47,09
(3 1 7)	56,89

Particularmente en la película cristalina depositada con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm, se presenta una señal correspondiente a óxido de bismuto Bi_2O_3 la cual fue compatible con la señal de mayor intensidad del patrón de referencia ICDD 01-078-0736, el cual reporta que tal compuesto pertenece a un sistema cristalino cúbico centrado en las caras (grupo espacial Fm-3m).

Los valores de los parámetros de red reportados para las películas delgadas de titanato de bismuto fueron $a=5.41 \text{ \AA}$, $b=5.45 \text{ \AA}$ y $c=32.84 \text{ \AA}$, los cuales concuerdan con los reportados por Sekeshin et.al. para el mismo material [56]. Del análisis del ensanchamiento de las señales producidas por las fases cristalinas presentes en las películas delgadas depositadas con temperatura de sustrato de 600°C , se estudiaron el tamaño de cristalito y las micro-deformaciones mediante el método SSP (Size-Strain Plot, por sus siglas en ingles) el cual se basa en la expresión utilizada por el método de Williamson-Hall [57]:

$$\beta_{hkl} = \beta_{\text{cristalito}} + \beta_{\text{deformación}} \quad (3.2)$$

$$\beta_{hkl} = \left(\frac{k * \lambda}{D * \cos(\theta)} \right) + (4 * \varepsilon * \tan(\theta)) \quad (3.3)$$

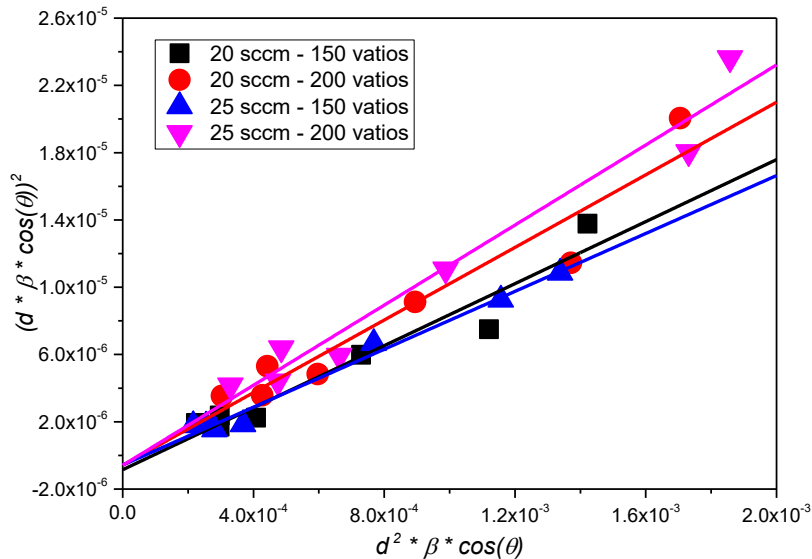
En donde β_{hkl} es el ancho de la señal a media altura medida en radianes, k es una constante relacionada con la forma y simetría de los cristalitos cuyo valor puede oscilar entre 0,89 y 0,94, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, θ es el ángulo en el cual se encuentra la señal, ε la micro-deformación de los cristalitos y D el tamaño de cristalito. Adicionalmente a los datos utilizados en el método de Williamson-Hall, el método SSP tiene en cuenta el aporte de la distancia interplanar de una de las señales de difracción obtenidas, y la definición de la constante de forma y simetría de los cristalitos. La expresión para el método SSP es:

$$(d_{hkl}\beta_{hkl} \cos \theta)^2 = \frac{K}{D} (d_{hkl}^2 \beta_{hkl} \cos \theta) + \left(\frac{\varepsilon}{2} \right)^2 \quad (3.4)$$

En este caso β_{hkl} , θ , ε y D , representan los mismos conceptos que en la expresión de Williamson-Hall, mientras que d_{hkl} representa el espaciamiento interplanar y K una constante relacionada en este caso a la forma de los cristalitos y cuyo valor es $4/3$. Con el objetivo de obtener los valores de tamaño de cristalito y micro-deformaciones, se presentan gráficas en las cuales el eje x toma valores de $d_{hkl}^2 \beta_{hkl} \cos \theta$, mientras que el eje y toma valores de $(d_{hkl}\beta_{hkl} \cos \theta)^2$ lo cual es el resultado de linealizar la expresión anteriormente mostrada (ecuación 3.4). El valor de tamaño de cristalito se obtiene gracias al valor de la pendiente de la línea obtenida mediante el ajuste lineal de los datos en la gráfica de SSP, mientras que el valor de las micro-deformaciones se obtiene

gracias al intercepto de tal línea con el eje y. En la **Figura 3-5**, se presentan las gráficas SSP para las películas cristalinas depositadas sobre acero 316L.

Figura 3-5: Grafica SSP para películas depositadas sobre acero 316L con presencia de señales cristalinas.



Se observa que los cristalitas producidos a potencias de 150 vatios son ligeramente más grandes que los producidos a potencias de 200 vatios, lo que nos permitiría inferir que este parámetro rige la formación de los dominios carentes de defectos, y más específicamente que a mayores potencias se tienden a generar una mayor cantidad de dislocaciones u otro tipo defectos en los granos formados, deteriorando de esta manera el crecimiento de los cristalitas [58]. Las diferencias de valores de parámetros de red y tamaños de cristalito, entre sustrato y película, permiten inferir que se pueden haber generado esfuerzos entre sustrato y película, lo cual probablemente puede producir deformaciones en los granos tanto del sustrato como de la película [59].

Tabla 3-2: Tamaño de cristalito y micro-deformaciones en películas delgadas cristalinas depositadas sobre sustratos de acero 316L.

Flujo (sccm)	Potencia (vatios)	D (nm)	Error D (nm)	ϵ
20	150	81,3	8,5	0,0018
	200	69,5	6	0,0015
25	150	87,1	4	0,0015
	200	63,0	7	0,0015

Desde la **Figura 3-6** hasta la **Figura 3-9** se presentan los patrones obtenidos para el conjunto película de titanato de bismuto – sustrato de aleación de titanio Ti6Al4V.

Figura 3-6: Patrones de difracción de rayos X para películas depositadas sobre Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

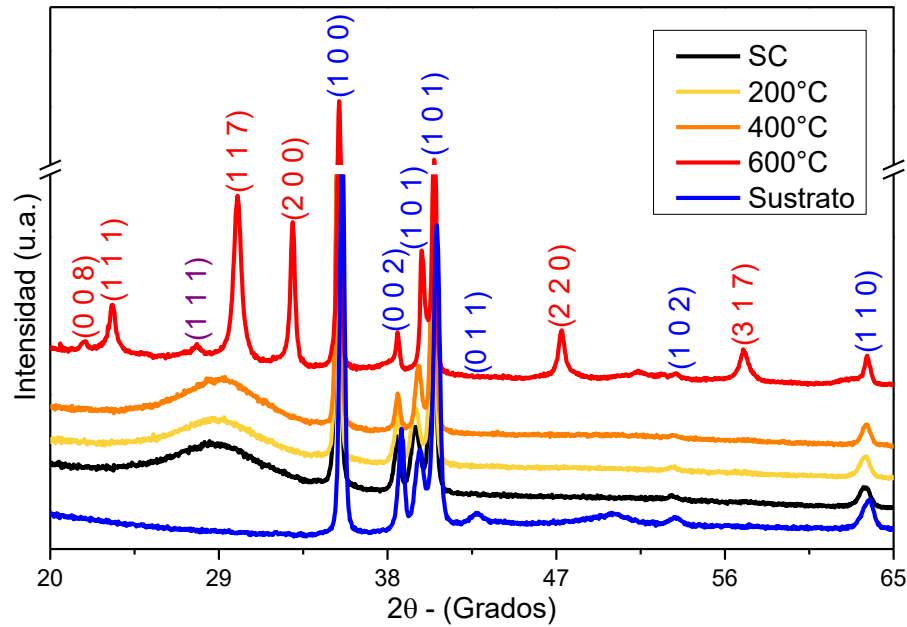


Figura 3-7: Patrones de difracción de rayos X para películas depositadas sobre Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm.

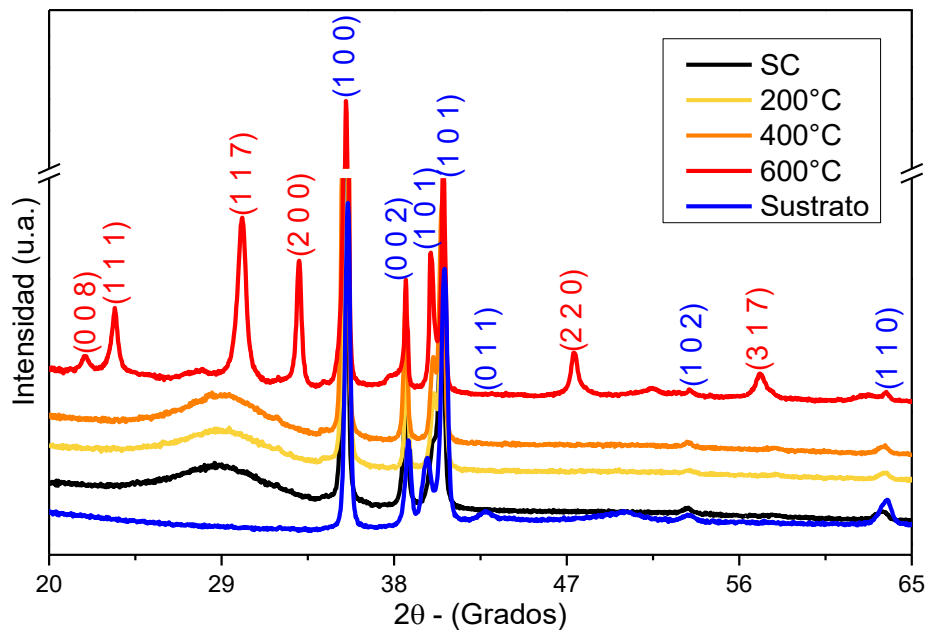


Figura 3-8: Patrones de difracción de rayos X para películas depositadas sobre Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

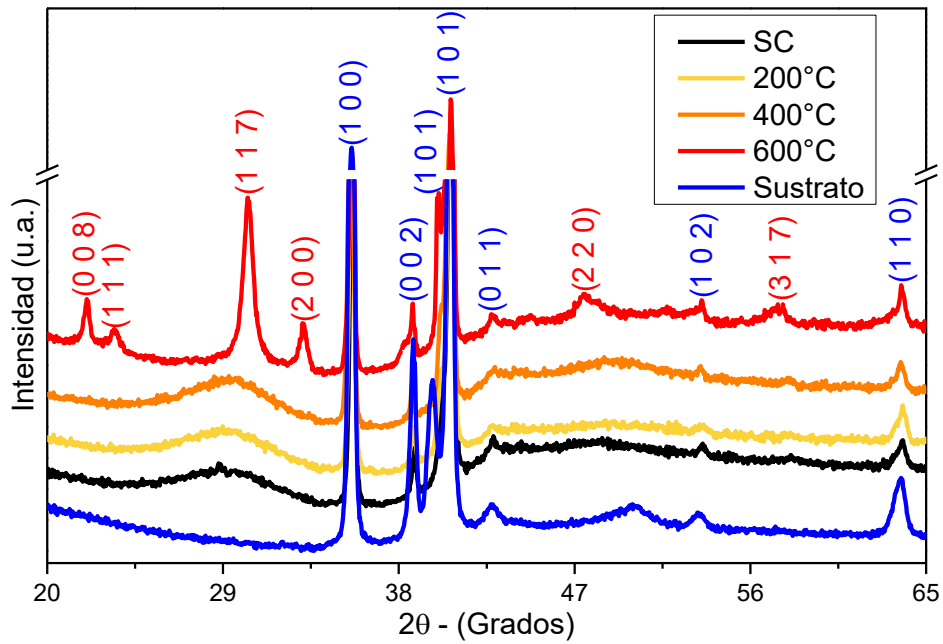
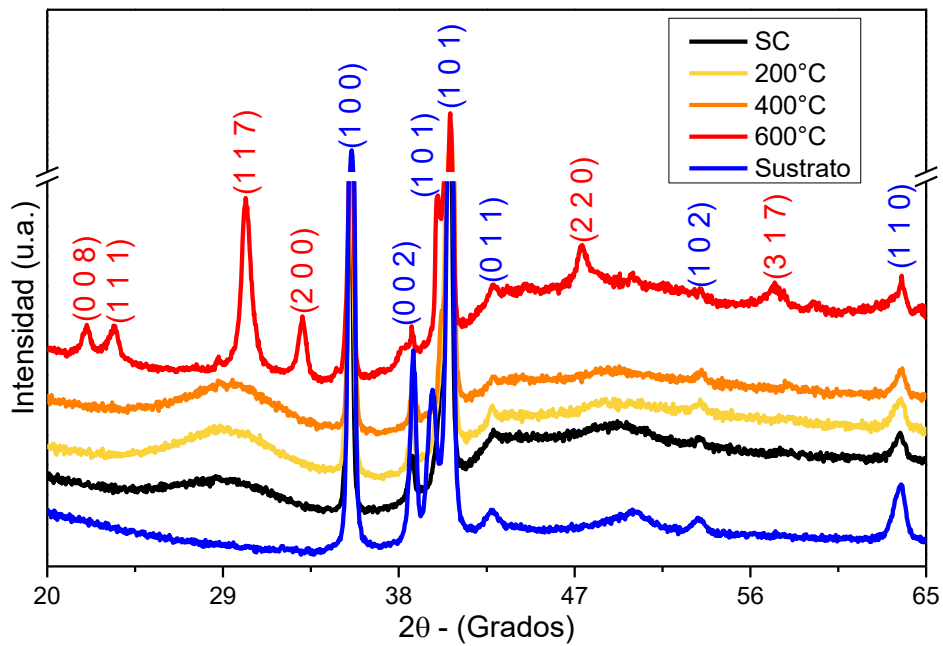


Figura 3-9: Patrones de difracción de rayos X para películas depositadas sobre Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.



Con respecto a las señales obtenidas en el patrón de difracción del sustrato de aleación de titanio Ti6Al4V, se evidenciaron concordancias con patrones de referencia de titanio α (COD 96-151-2548) y (ICDD 00-051-0636), y titanio β (COD 96-154-0339), las cuales son las fases que componen dicha aleación. Utilizando la ecuación 3.1, se hallaron los valores de tamaño de cristalito que junto con el resto de la información de las señales se presentan en la **Tabla 3-3**. Los valores de los parámetros de red encontrados para el titanio fueron $a = 2,94 \text{ \AA}$ y $c = 4,65 \text{ \AA}$.

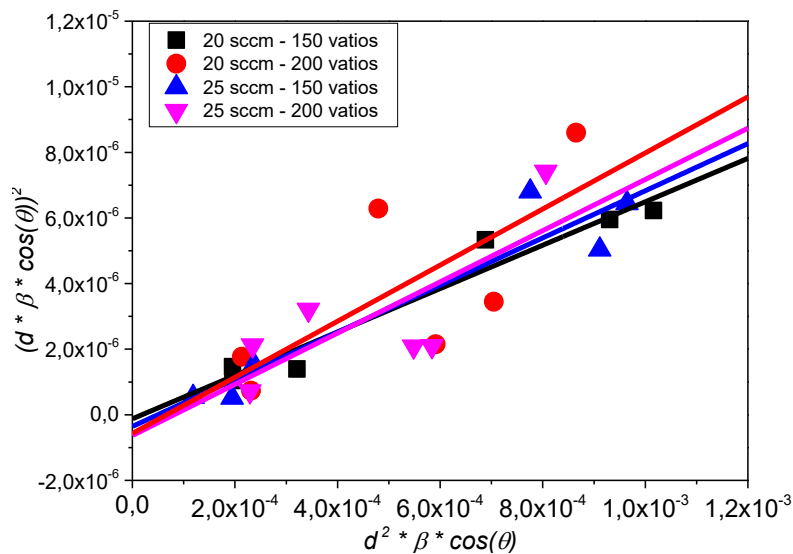
Tabla 3-3: Señales obtenidas en el patrón de difracción del sustrato de Ti6Al4V.

	Pos. [$^{\circ}2\theta$]	(h k l)	D(\AA)	Sistema cristalino	Grupo espacial
Titanio α	35,5455	1 0 0	298,60	Hexagonal	P 63/mmc
	38,7039	0 0 2	256,17		
	40,5827	1 0 1	243,90		
	53,3105	1 0 2	341,95		
	63,5775	1 1 0	143,34		
Titanio α	39,7059	1 0 1	144,48	Hexagonal	P 6/mmm
Titanio β	42,7663	0 1 1	269,21	BCC	Im 3m

En el caso de las películas depositadas sobre sustratos de aleación Ti6Al4V, se evidencio que al igual que en las películas depositadas sobre acero 316L, a temperaturas inferiores a 600°C no se desarrollaron fases cristalinas de titanato de bismuto, salvo por una señal amplia igualmente centrada en $29^{\circ} 2\theta$. Para las películas cristalinas se encontró mediante comparación con base de datos, que las señales concordaban con el patrón de referencia ICDD 00-012-0213 correspondiente a titanato de bismuto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ perteneciente al sistema cristalino Ortorrómbico (grupo espacial Fmmm). Para la película cristalina depositada con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm, se presentó la misma señal correspondiente a oxido de bismuto Bi_2O_3 , que se obtuvo para la película depositada sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm, la cual como se mencionó anteriormente, fue compatible con la señal de mayor intensidad del patrón de referencia ICDD 01-078-0736, el cual reporta que tal compuesto pertenece a un sistema cristalino cubico (grupo espacial Fm-3m). Los parámetros reportados para las películas delgadas de titanato de bismuto fueron $a=5.41 \text{ \AA}$, $b=5.45 \text{ \AA}$ y $c=32.84 \text{ \AA}$, igual que los encontrados en las películas depositadas sobre acero 316L.

Aplicando el método SSP a las señales presentes en las películas cristalinas depositadas sobre aleación de titanio se obtuvieron los valores que se exhiben en la **Figura 3-10**. Se observa que al igual que en las películas depositadas sobre sustratos de acero 316L, los tamaños de cristalito son mayores para aquellas depositadas con potencias de 150 vatios.

Figura 3-10: Grafica SSP para películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con presencia de señales cristalinas.



En la **Tabla 3-4** se listan los valores de tamaño de cristalito y micro-deformaciones encontrados para las películas depositadas sobre Ti6Al4V. De igual manera que en el caso de las películas depositadas sobre acero 316L, los cristalitos formados con potencia de 150 vatios son más grandes que aquellos formados a 200 vatios, confirmando lo expuesto por Saad et.al [58]. Se debe tener en cuenta que el ajuste utilizado para el tamaño del cristalito presentan un alto valor de error.

Tabla 3-4: Tamaño de cristalito y micro-deformaciones en películas delgadas cristalinas depositadas sobre sustratos de Ti6Al4V.

Flujo (sccm)	Potencia (vatios)	D (nm)	Error D (nm)	ϵ
20	150	113,2	12	0,0007
	200	87,7	23	0,0015
25	150	104,3	15	0,0012
	200	96,0	19	0,0016

Comparando los valores de tamaño de cristalito para películas depositadas en cada uno de los sustratos, se observa que para todas las condiciones los cristalitos obtenidos en películas depositadas sobre aleación de titanio son más grandes, lo que permite inferir que la formación de defectos para este sustrato es menor, lo que más adelante se podrá relacionar con el comportamiento frente a la corrosión de dichas películas, ya que recubrimientos con menor cantidad de defectos tendrán en teoría una mayor resistencia a la corrosión pues habrán menos caminos por donde el electrolito genere relación directa con el sustrato.

3.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Desde **Figura 3-11** hasta la **Figura 3-18** se muestran las micrográficas obtenidas para las películas depositadas sobre acero 316L. En estas figuras se presentan las imágenes obtenidas con el detector de electrones secundarios (izquierda) y las obtenidas con el detector de electrones retro-dispersados (derecha).

Los defectos presentes en las películas se atribuyen en ambos casos a la diferencia entre los valores de los coeficientes de expansión térmica de cada sustrato con respecto al del material de la película, puesto que para el acero inoxidable y la aleación de titanio los valores de esta propiedad son $18 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ y $8,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente; mientras que para el titanato de bismuto este valor varía drásticamente con la temperatura siendo $5 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ a 200°C y $3,2 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ a 600°C .

Figura 3-11: Micrográficas de película depositada sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios, temperatura de 600°C y flujo de argón de 20 sccm.

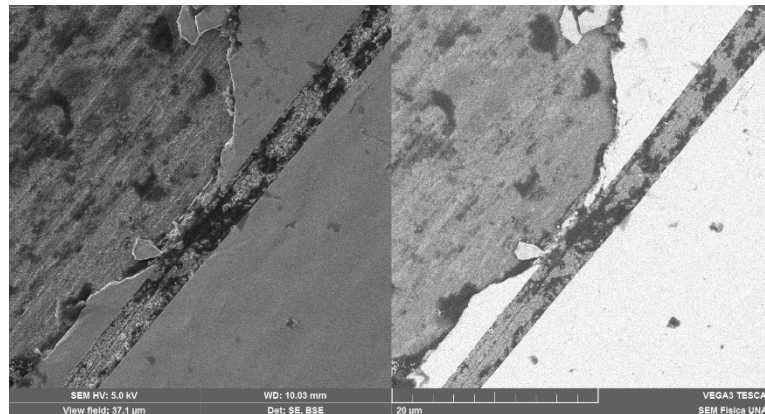


Figura 3-12: Micrografías de película depositada sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios, sin calentamiento y flujo de argón de 20 sccm.

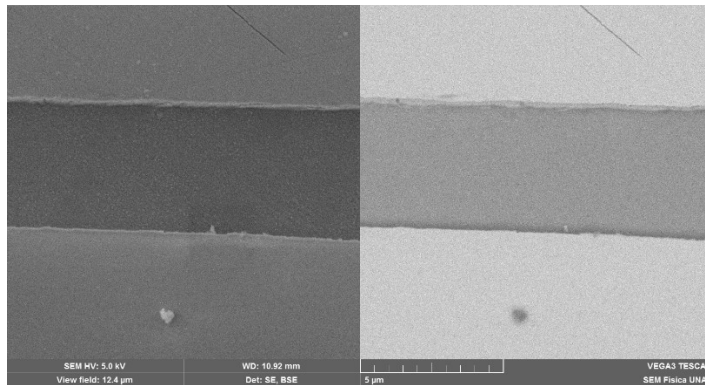


Figura 3-13: Micrografías de película depositada sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios, temperatura de 600°C y flujo de argón de 25 sccm.

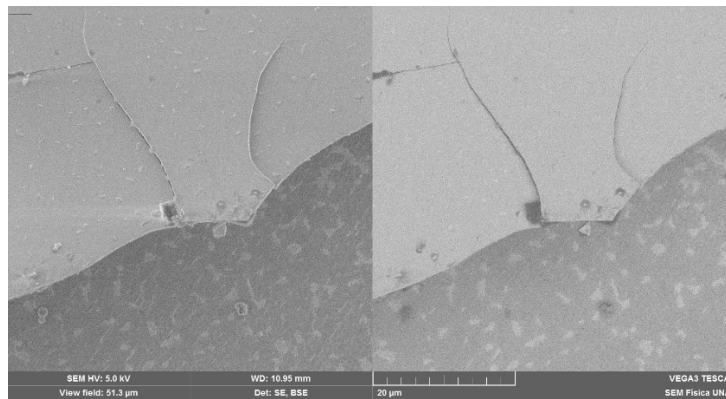


Figura 3-14: Micrografías de película depositada sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios, sin calentamiento y flujo de argón de 25 sccm.

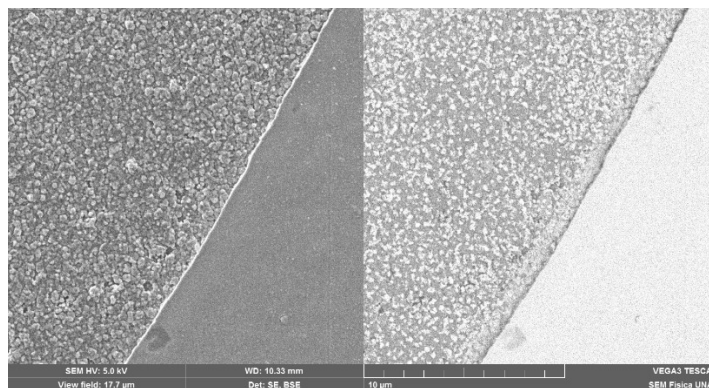


Figura 3-15: Micrografías de película depositada sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios, temperatura de 600°C y flujo de argón de 20 sccm.

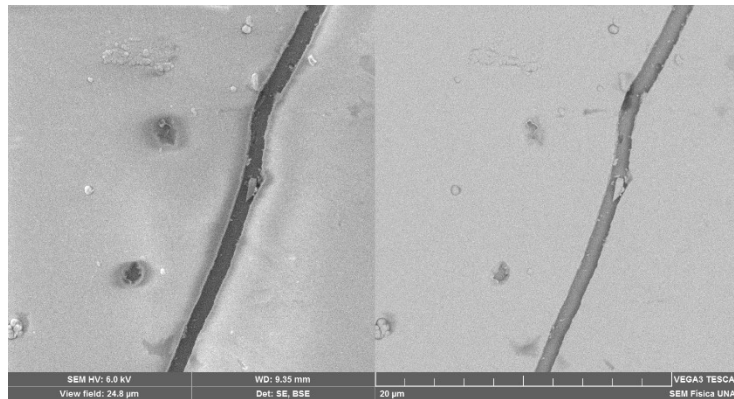


Figura 3-16: Micrografías de película depositada sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios, sin calentamiento y flujo de argón de 20 sccm.

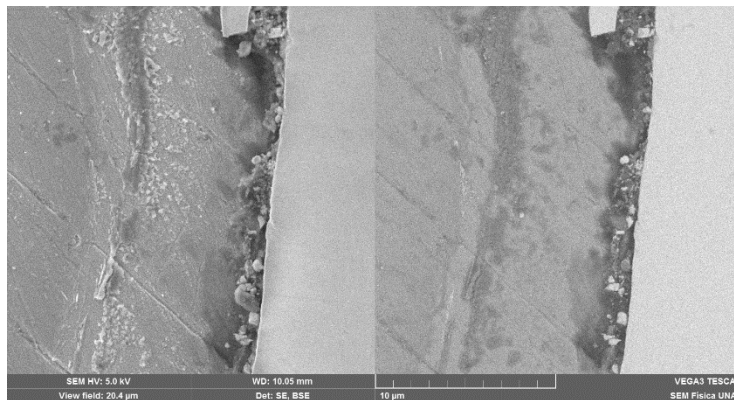


Figura 3-17: Micrografías de película depositada sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios, temperatura de 600°C y flujo de argón de 25 sccm.

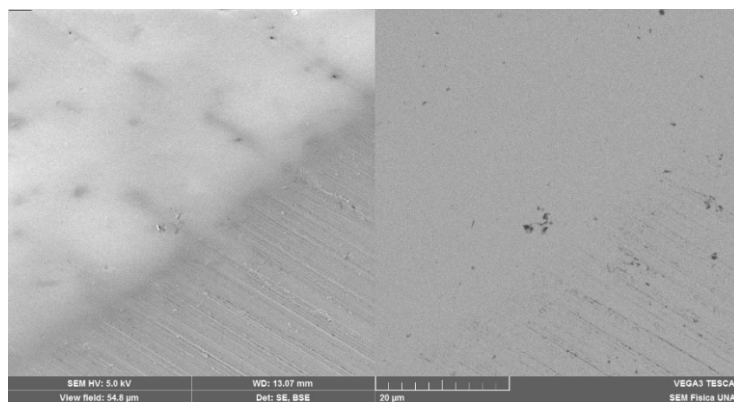
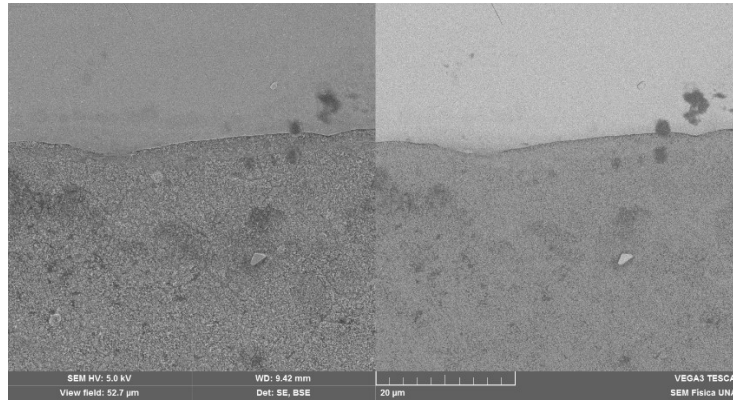


Figura 3-18: Micrografías de película depositada sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios, sin calentamiento y flujo de argón de 25 sccm.



En las micrografías correspondientes a las películas depositadas sin calentamiento del sustrato se puede evidenciar que las películas son homogéneas, mientras que las películas depositadas con calentamiento de 600°C presentan algunas discontinuidades tales como poros. La presencia de poros y grietas en las películas cristalinas permite prever que el comportamiento frente al ataque generado por el electrolito en el momento de la evaluación de la resistencia a la corrosión será menos resistente que el resto de películas. Las micrografías mostradas desde la **Figura 3-19** hasta la **Figura 3-26**, fueron obtenidas para las películas depositadas sobre aleación de titanio Ti6Al4V. En estas figuras se presentan las imágenes obtenidas con el detector de electrones secundarios (izquierda) y las obtenidas con el detector de electrones retro-dispersados (derecha).

Figura 3-19: Micrografías de película depositada sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios, temperatura de 600°C y flujo de argón de 20 sccm.

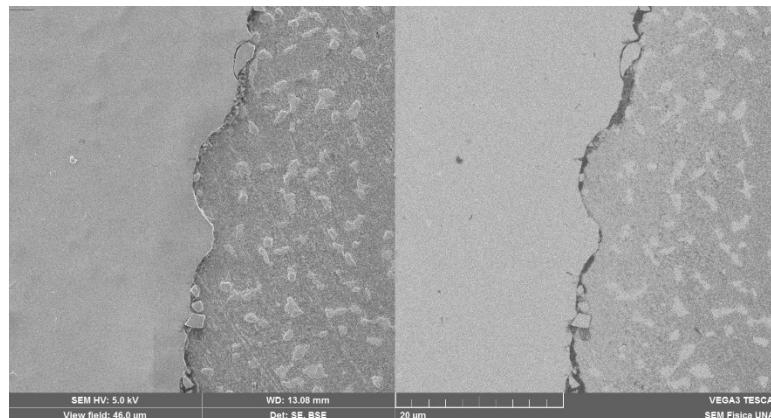


Figura 3-20: Micrografías de película depositada sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios, sin calentamiento y flujo de argón de 20 sccm.

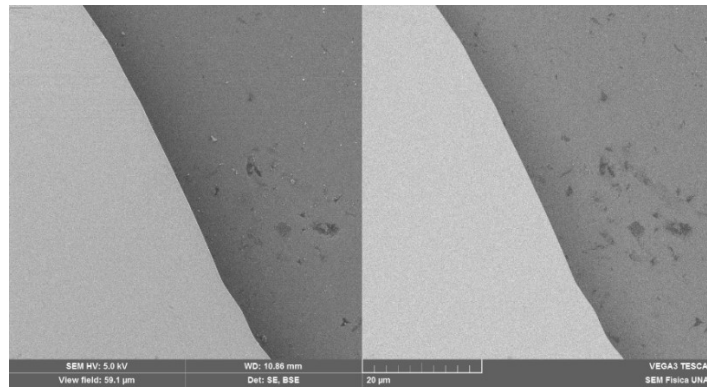


Figura 3-21: Micrografías de película depositada sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios, temperatura de 600°C y flujo de argón de 25 sccm.

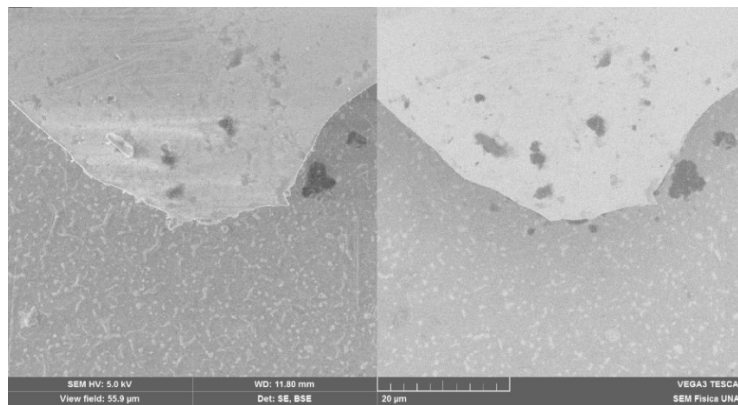


Figura 3-22: Micrografías de película depositada sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios, sin calentamiento y flujo de argón de 25 sccm.

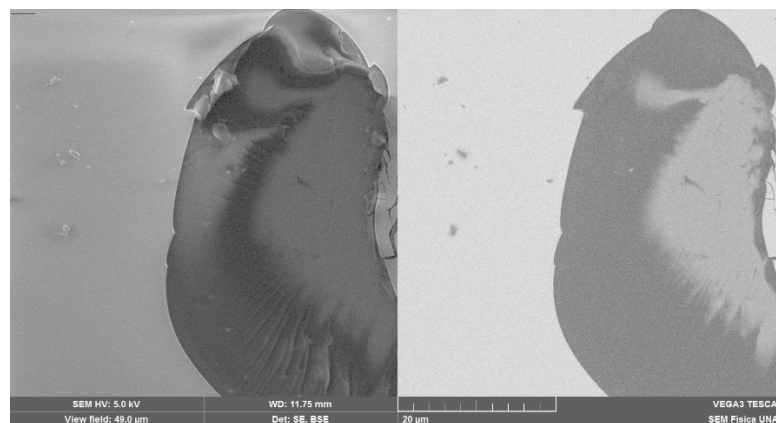


Figura 3-23: Micrografías de película depositada sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios, temperatura de 600°C y flujo de argón de 20 sccm.

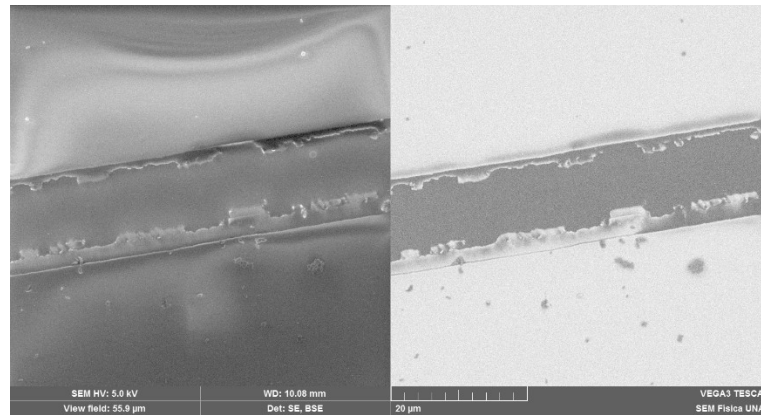


Figura 3-24: Micrografías de película depositada sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios, sin calentamiento y flujo de argón de 20 sccm.

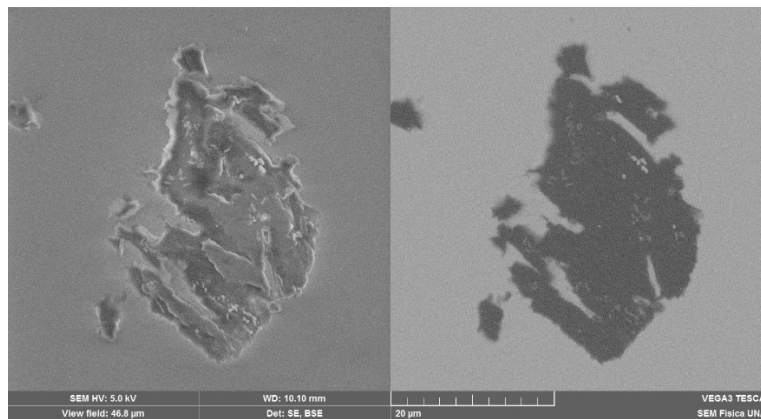


Figura 3-25: Micrografías de película depositada sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios, temperatura de 600°C y flujo de argón de 25 sccm.

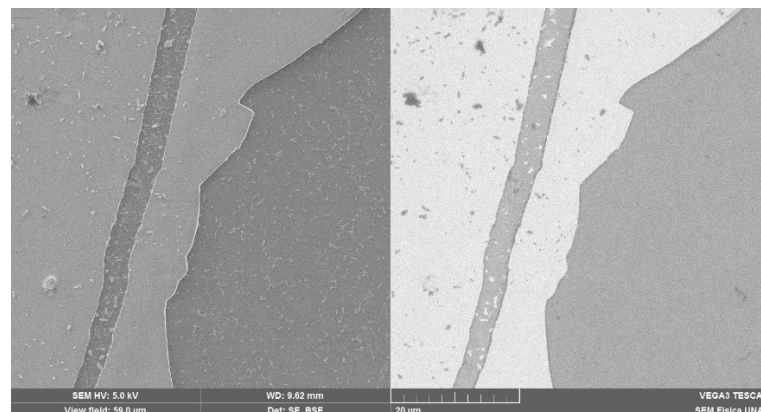
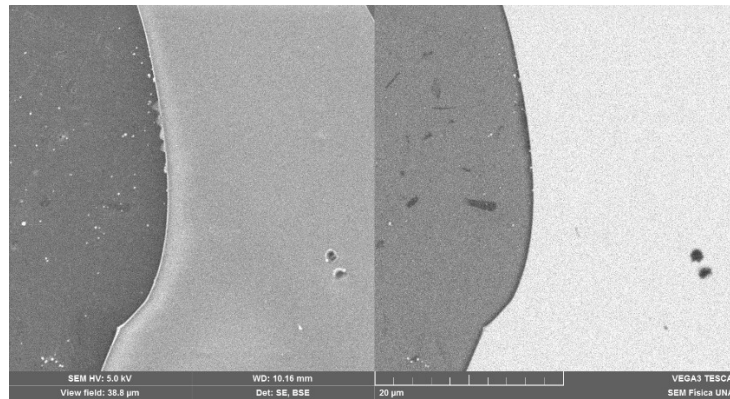


Figura 3-26: Micrografías de película depositada sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios, sin calentamiento y flujo de argón de 25 sccm.



Se evidencia homogeneidad en las micrografías de las películas amorfas, a diferencia de las películas cristalinas, ya que al igual que las películas depositadas bajo las mismas condiciones pero sobre sustratos de acero también se presentaban poros.

3.1.3 Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford (ERR)

Las figuras 3.25 a la 3.28 presentan los espectros de retrodispersión obtenidas para las películas depositadas sobre sustratos de aleación de titanio Ti6Al4V.

Figura 3-27: Espectros de retrodispersión de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

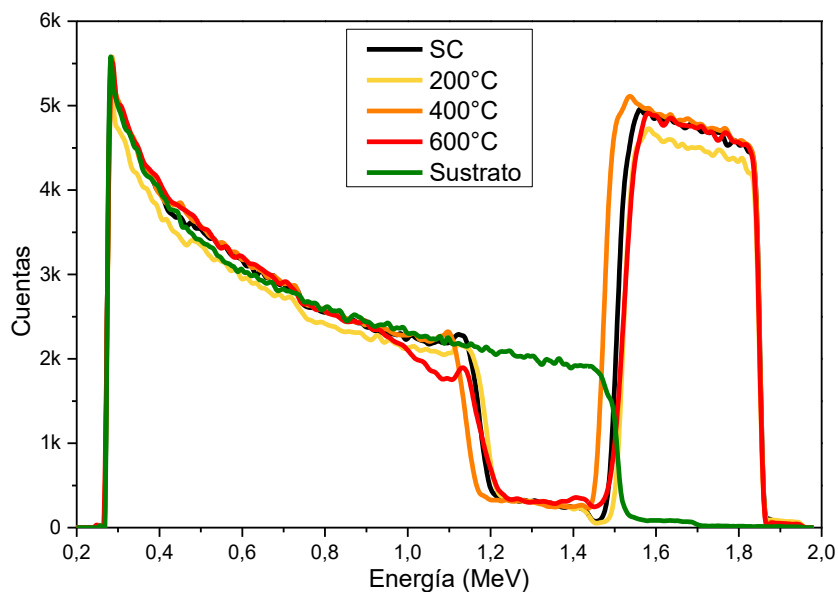


Figura 3-28: Espectros de retrodispersión de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm.

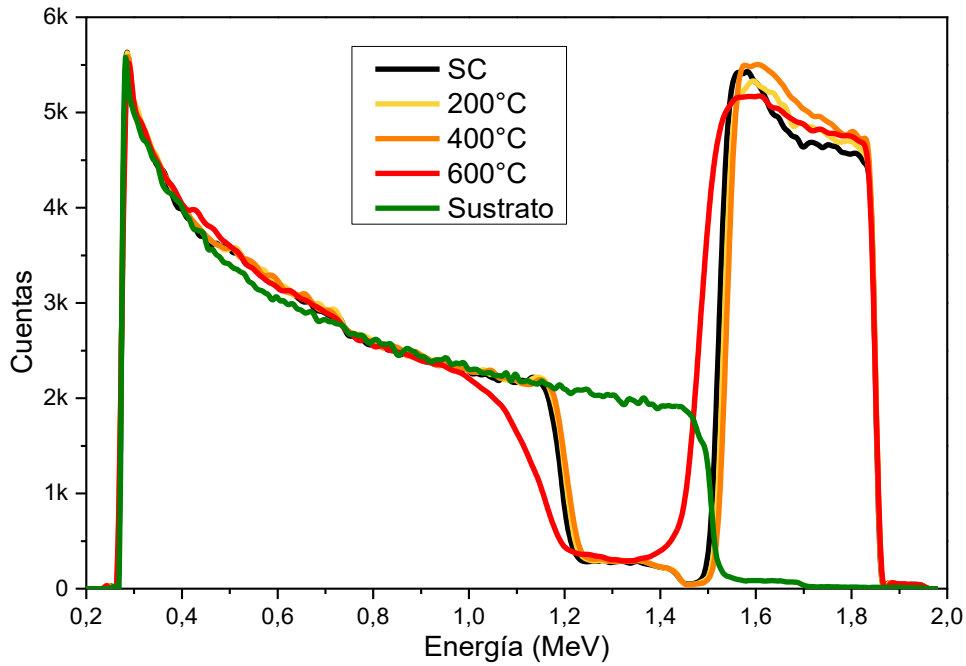


Figura 3-29: Espectros de retrodispersión de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

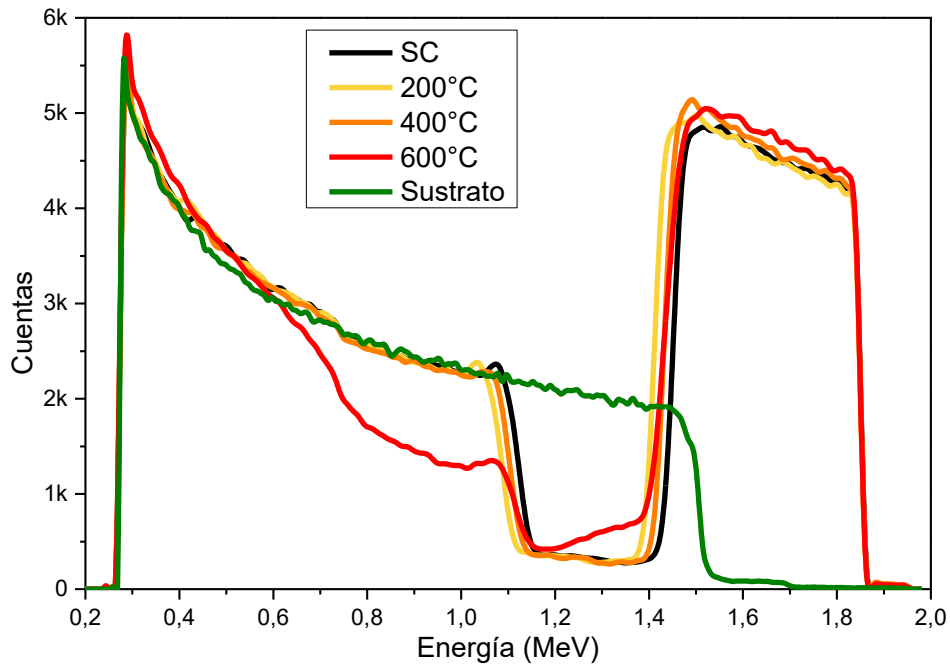
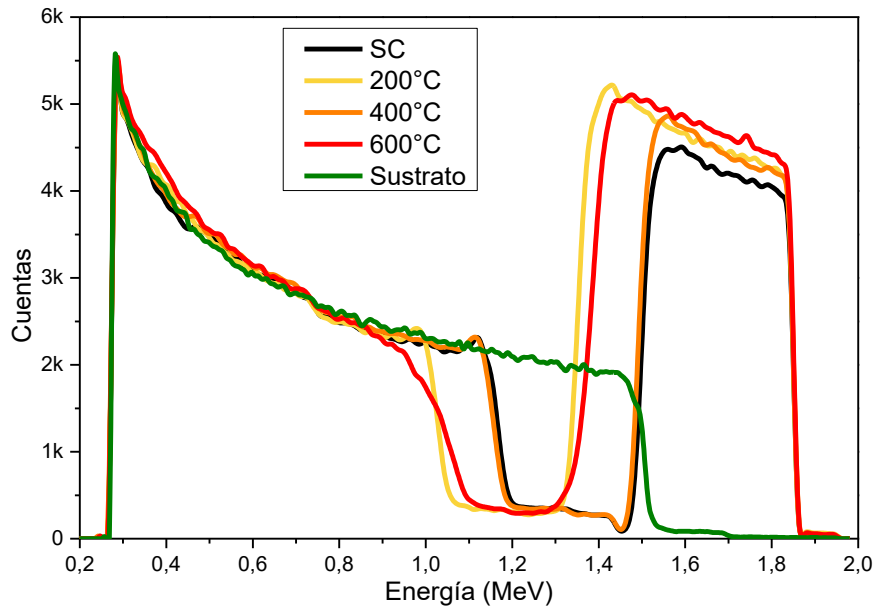


Figura 3-30: Espectros de retrodispersión de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.



Con el objetivo de conocer el perfil de composición química de las películas, se realizaron simulaciones en el software Xrump, de las cuales se obtuvieron los diagramas de composición presentados desde la **Figura 3-31** hasta la **Figura 3-34**.

Figura 3-31: Perfiles de composición química de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

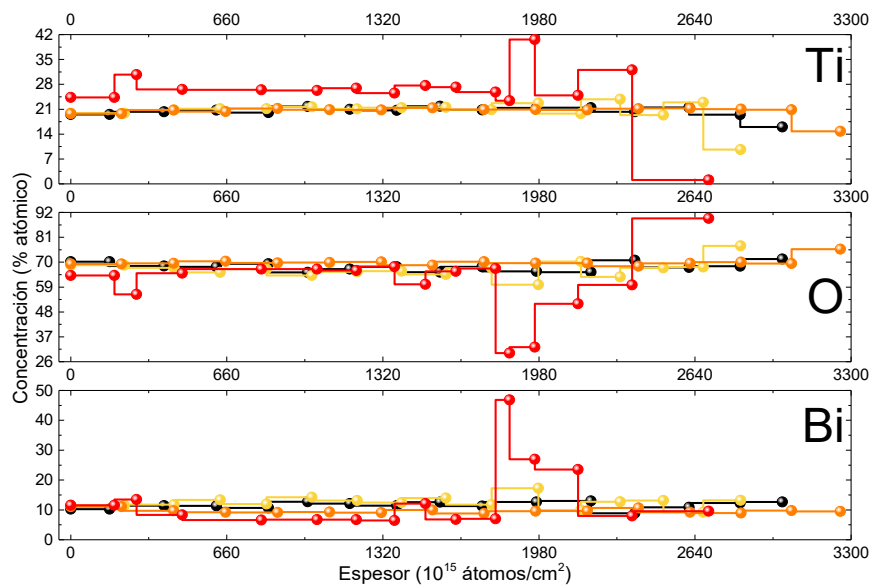


Figura 3-32: Perfiles de composición química de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm.

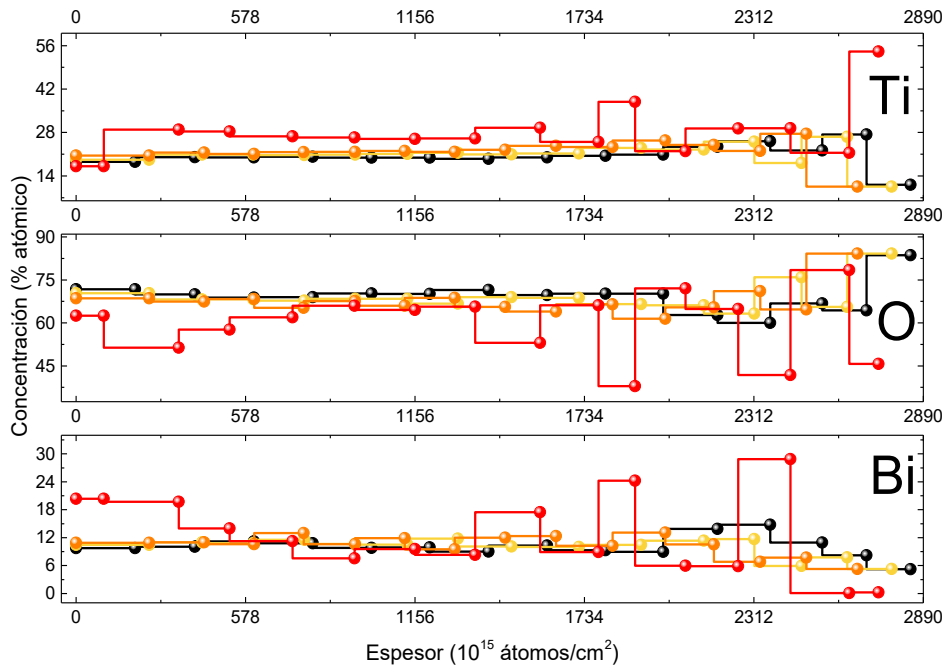


Figura 3-33: Perfiles de composición química de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

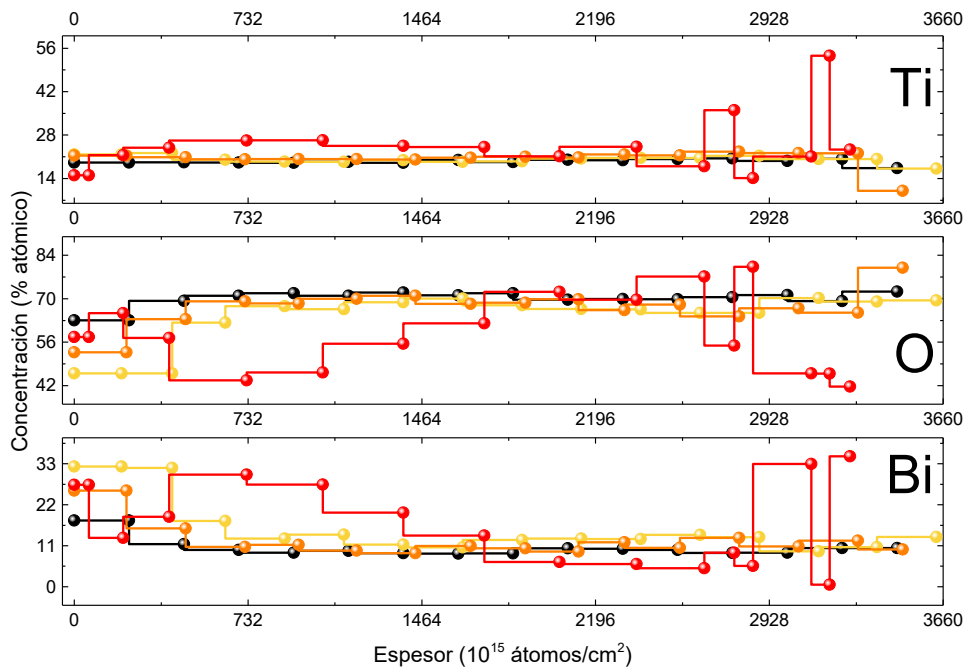
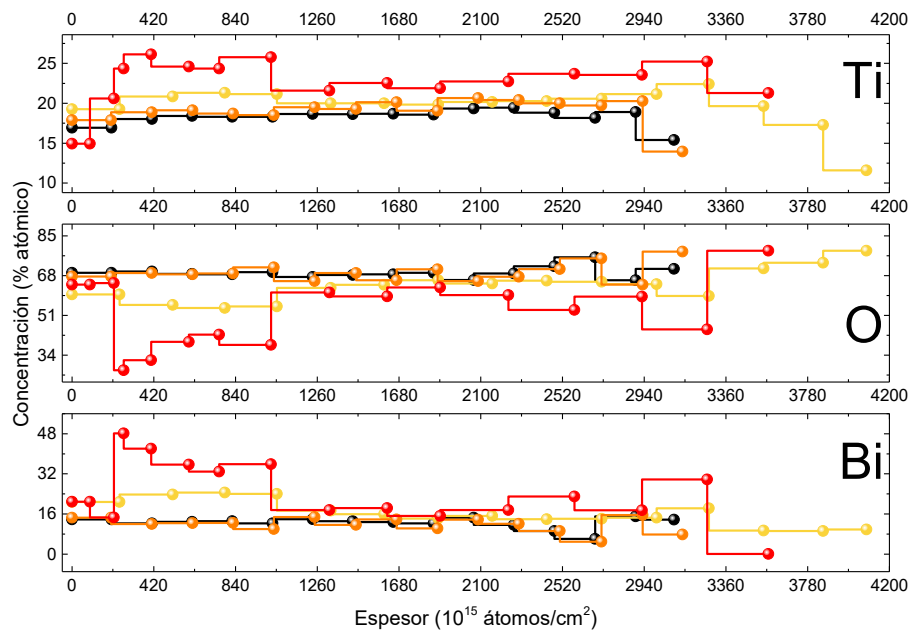


Figura 3-34: Perfiles de composición química de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.



Los contenidos de titanio, oxígeno y bismuto para cada una de las películas muestran una gran presencia de oxígeno para las depositadas a temperaturas de sustrato por debajo de los 600°C. Dicho contenido no es propio de fases cristalinas reconocidas titanato de bismuto. Para las películas cristalinas se evidencian valores distintos de concentración de oxígeno, en todos los casos. Por otra parte tanto en los espectros como en las simulaciones hechas en Xrump, se presentan cambios en las capas cercanas al sustrato, las cuales a la hora de realizar la simulación permitieron evidenciar el crecimiento de capas de óxido de hierro y un cambio significativo en la concentración de níquel y de cromo en la capa de simulación del sustrato, sugiriendo que la capa pasivante y el sustrato como tal, sufrieron cambios significativos en sus espesores y concentraciones. Las altas concentraciones de níquel y cromo apoyan la idea de la formación de carburos de estos dos elementos y acumulación de estos carburos en los límites de grano. El crecimiento de la capa pasivante por otra parte se atribuye a la interacción del hierro del sustrato con el oxígeno de la película presente en alta concentración en la interfaz. Esta capa de óxido que al parecer es amorfa pues no se evidencia en los patrones de difracción de rayos X, no se presenta con alta homogeneidad lo cual puede ser indicativo de faltas en la integridad de dicha película.

De la **Figura 3-35** a la **Figura 3-38** presentan los espectros de retrodispersión obtenidas para las películas depositadas sobre sustratos de aleación de titanio Ti6Al4V.

Figura 3-35: Espectros de retrodispersión de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

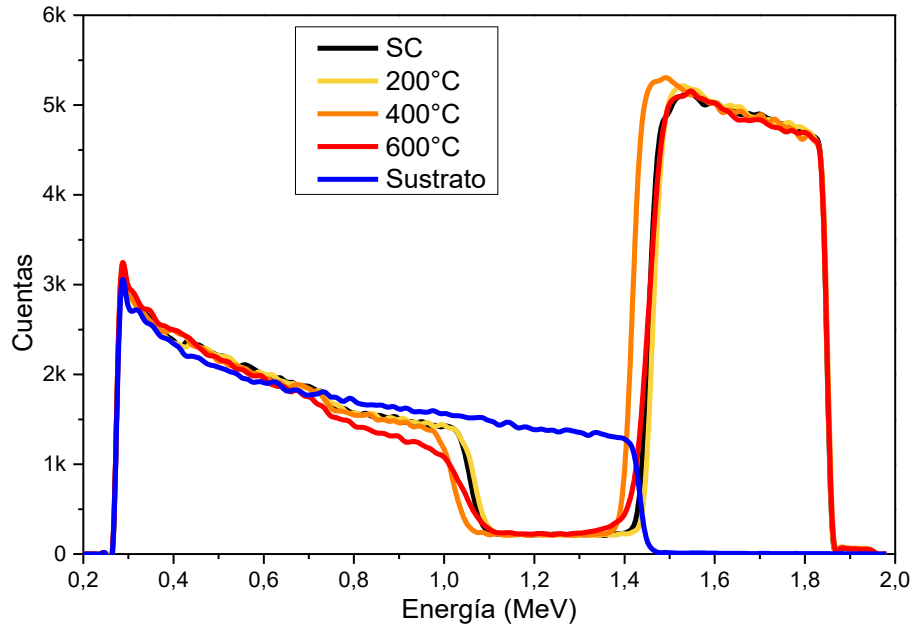


Figura 3-36: Espectros de retrodispersión de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm.

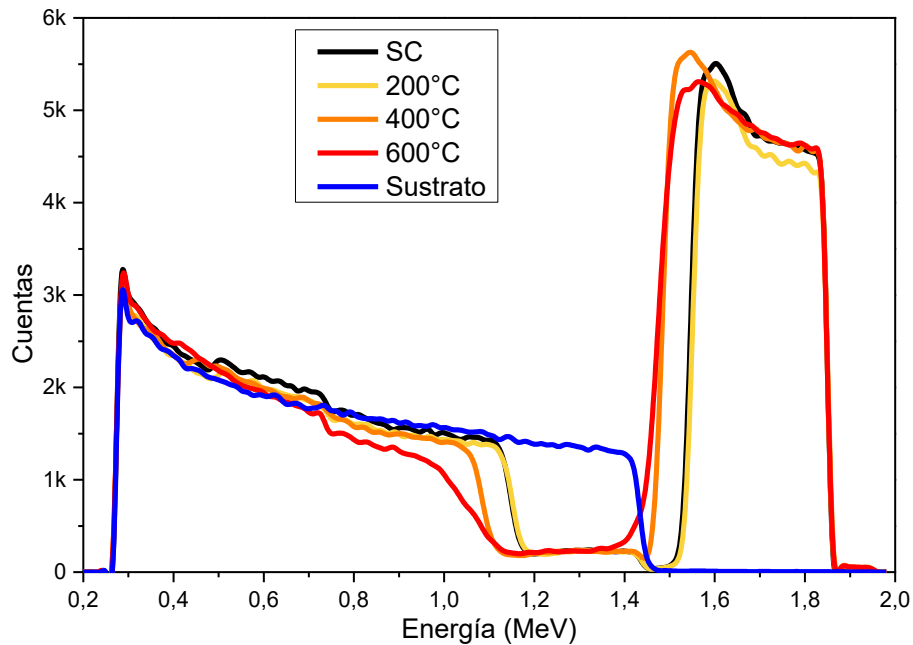


Figura 3-37: Espectros de retrodispersión películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

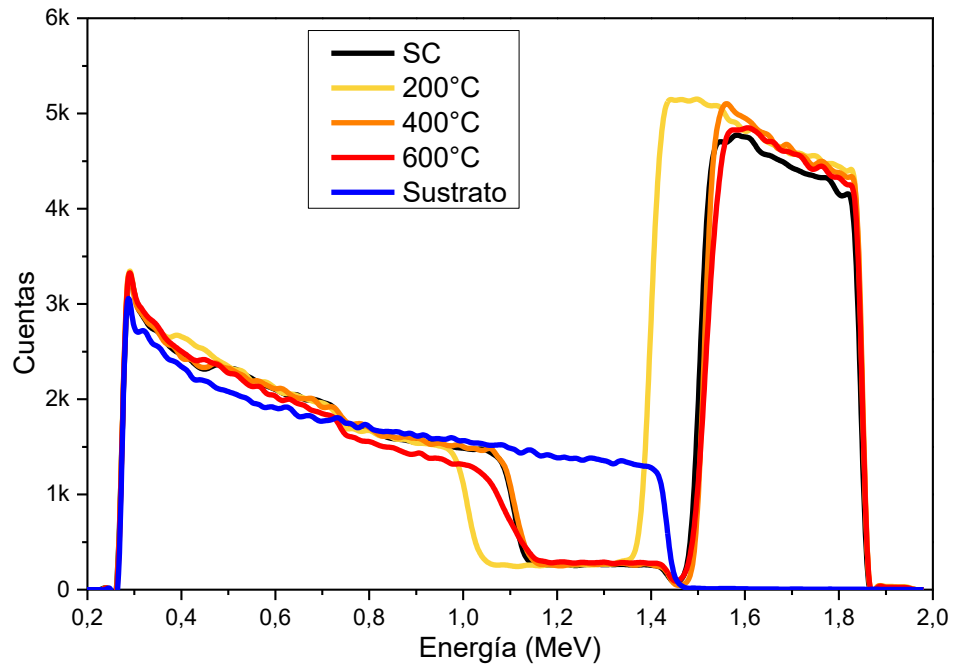
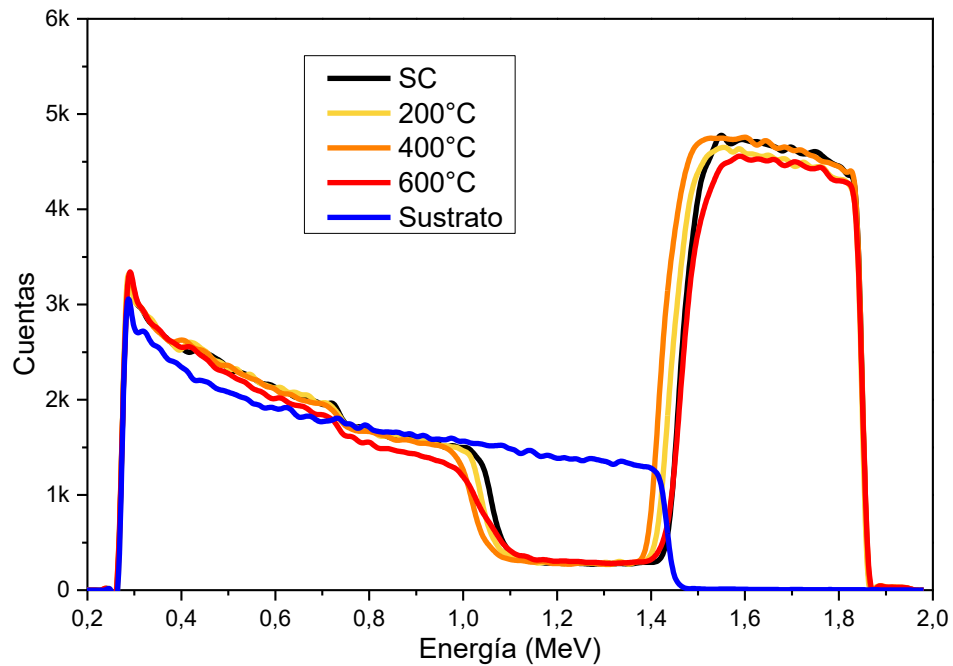


Figura 3-38: Espectros de retrodispersión películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.



Con el objetivo de conocer el perfil de composición química de las películas, se realizaron simulaciones en el software Xrump, de las cuales se obtuvieron los diagramas de composición presentados en las figuras 3-37 a la 3-40. A diferencia de los valores de concentración hallados para las películas depositadas sobre acero 316L, la composición para las películas crecidas con temperaturas por debajo de 600°C es más homogénea para todas las condiciones de flujo y potencia. En el caso de las películas con temperaturas de 600°C se presentan cambios considerables para las capas cercanas a la interfaz, en donde se observa en los resultados obtenidos en las simulaciones que existe una capa de óxido de titanio (la cual explica el cambio en el perfil del espectro para tales tipos de películas) que se explica mediante el crecimiento de la capa pasivante formada espontáneamente en este tipo de sustratos. Dicha capa está presente en todas las muestras pero en estos perfiles de composición únicamente se evidencia para las muestras de 600°C, ya que para el resto dicha capa es de alrededor de 4 a 5 nm, lo cual comparado con el espesor de las películas de titanato de bismuto, permite entender el porqué de la no aparición de dichas capas en las simulaciones de los espectros RBS. Adicionalmente, debido a que la composición de la película pasivante es similar a la película depositada, estas no se diferencian con facilidad.

Figura 3-39: Perfiles de composición química de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

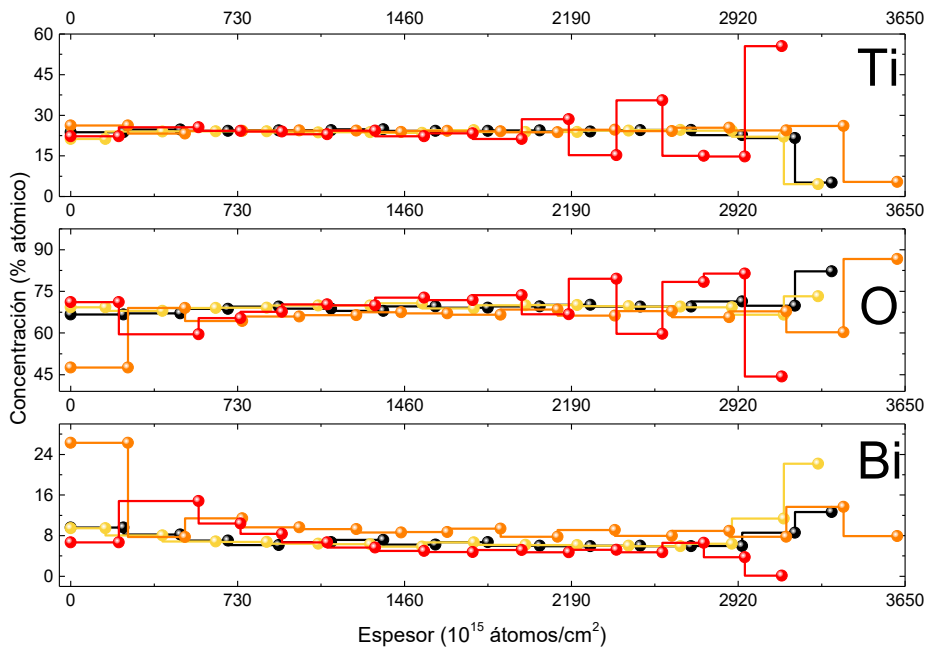


Figura 3-40: Perfiles de composición química de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm.

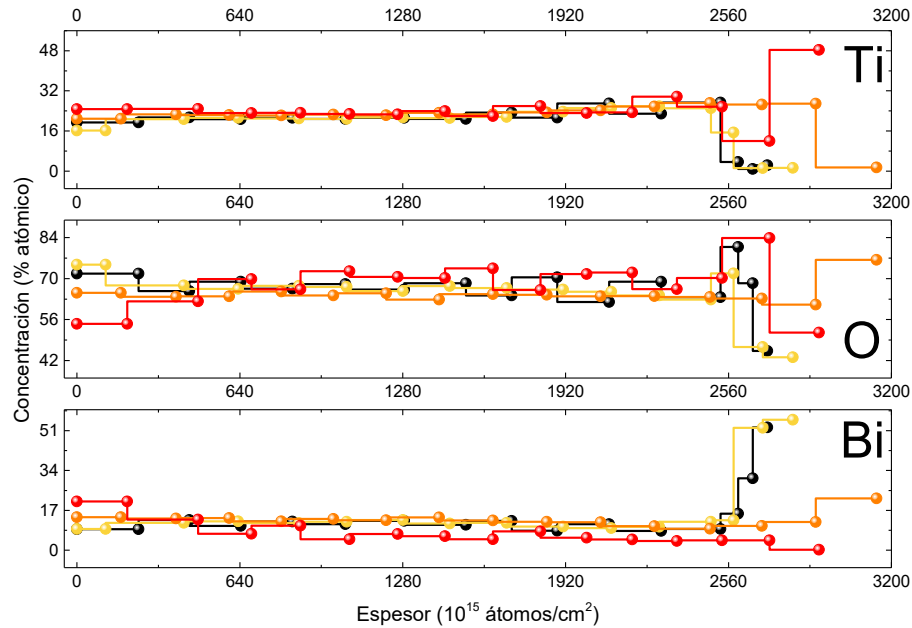


Figura 3-41: Perfiles de composición química de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

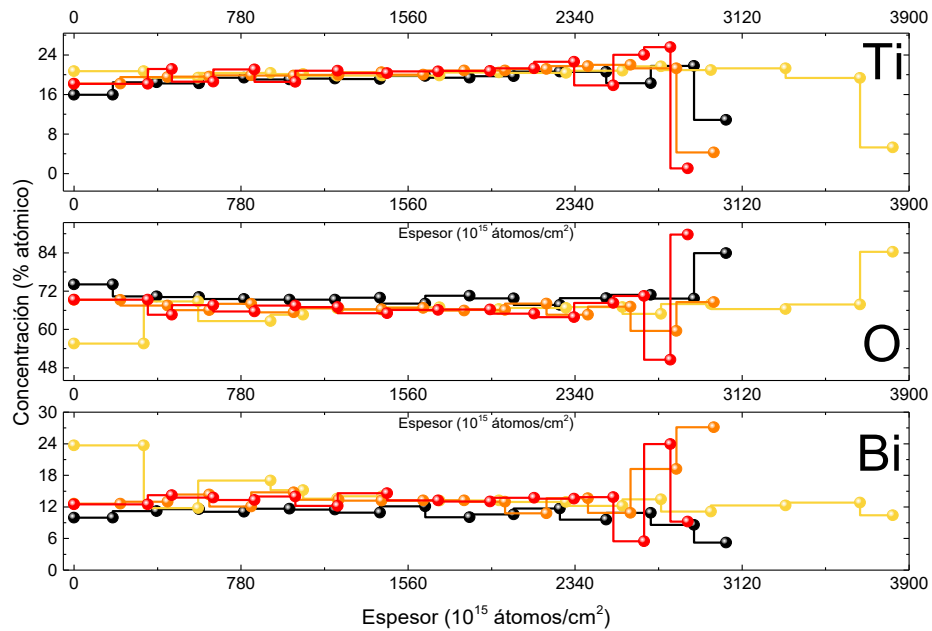
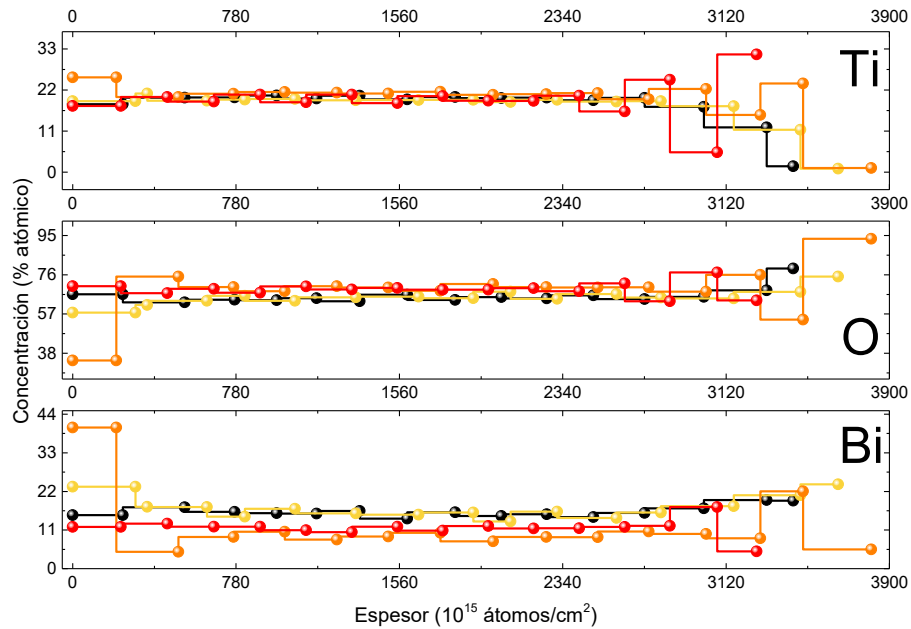


Figura 3-42: Perfiles de composición química de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.



3.1.4 Perfilometría Óptica (PO)

Los detalles del perfil para las películas depositadas sobre sustratos de Acero 316L, se muestran desde la **Figura 3-43** hasta la **Figura 3-46**. Se presentan las perfilometrías de todas las películas depositadas bajo todas las condiciones en orden de mayor a menor espesor, e identificando la temperatura a la cual se depositó.

No se evidencia relación alguna entre la temperatura del sustrato y el espesor de las películas delgadas. Los espesores encontrados con esta técnica son similares en términos de orden a los espesores hallados mediante RBS. El espesor promedio de las películas depositadas sobre sustratos de acero 316L es de 507 nm con una desviación estándar de 52.35 nm; para el caso de las películas depositadas sobre aleación de titanio Ti6Al4V el espesor promedio es de 524 nm y su desviación estándar es de 53,34 nm.

Figura 3-43: Detalle del perfil de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

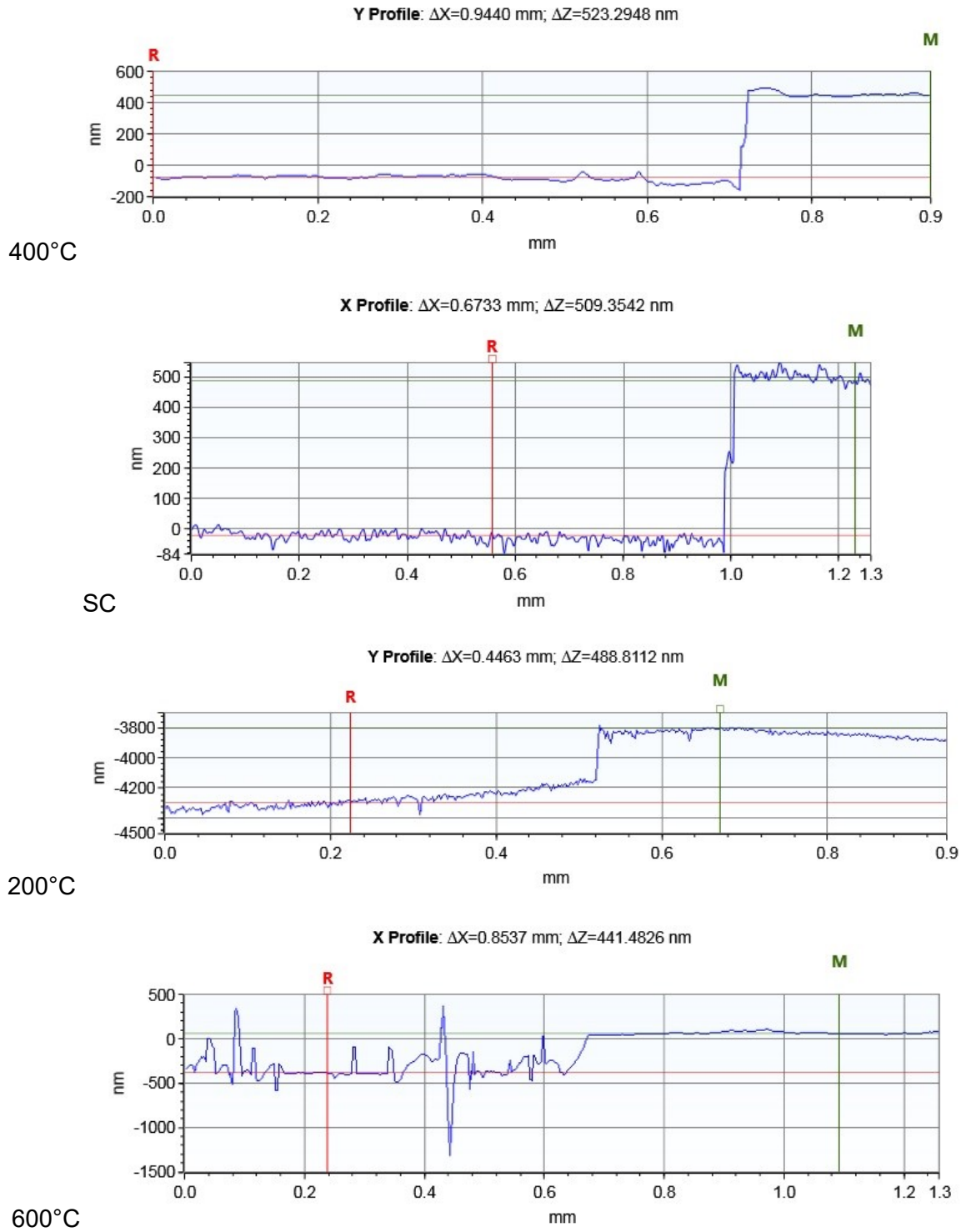


Figura 3-44: Detalle del perfil de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm.

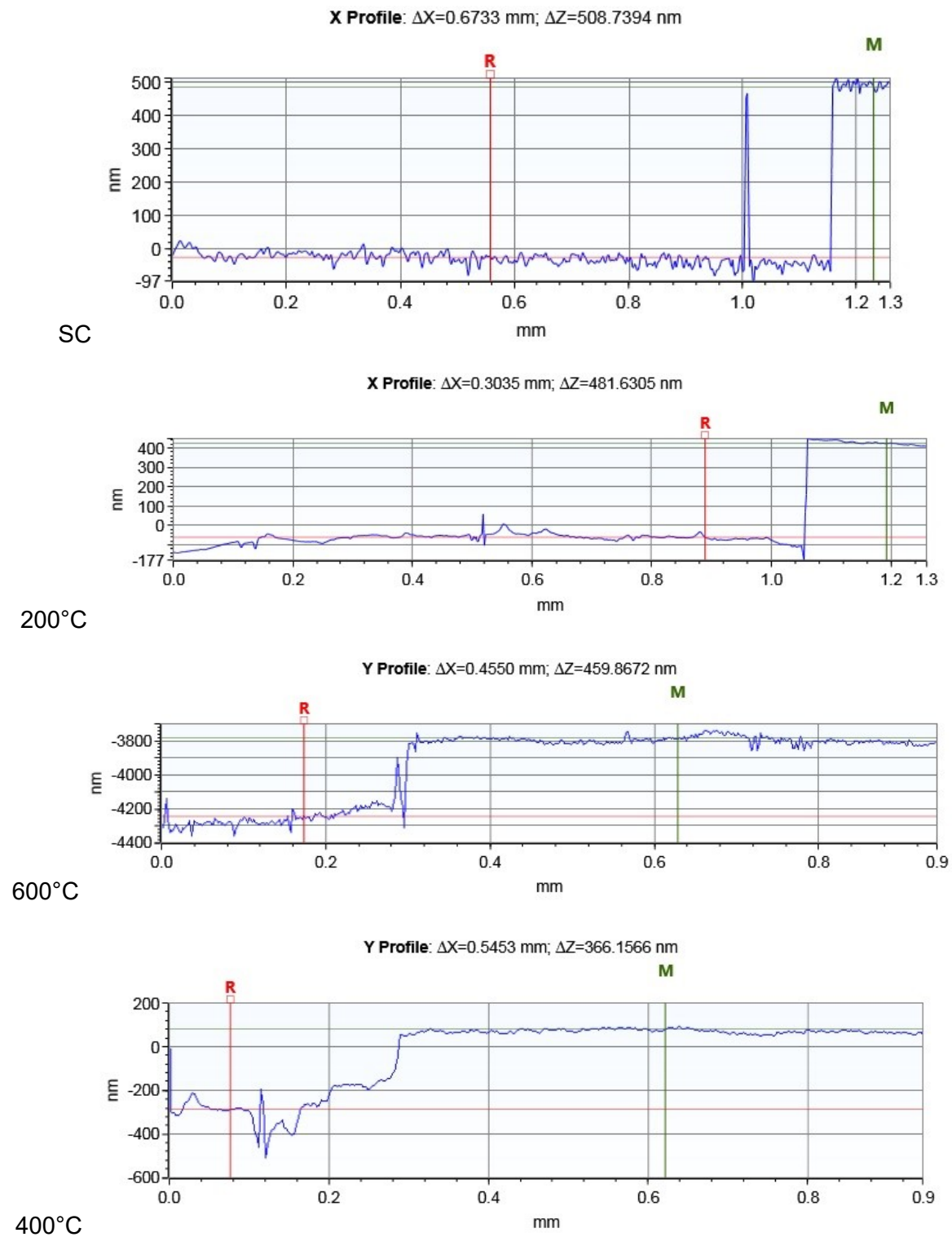


Figura 3-45: Detalle del perfil de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

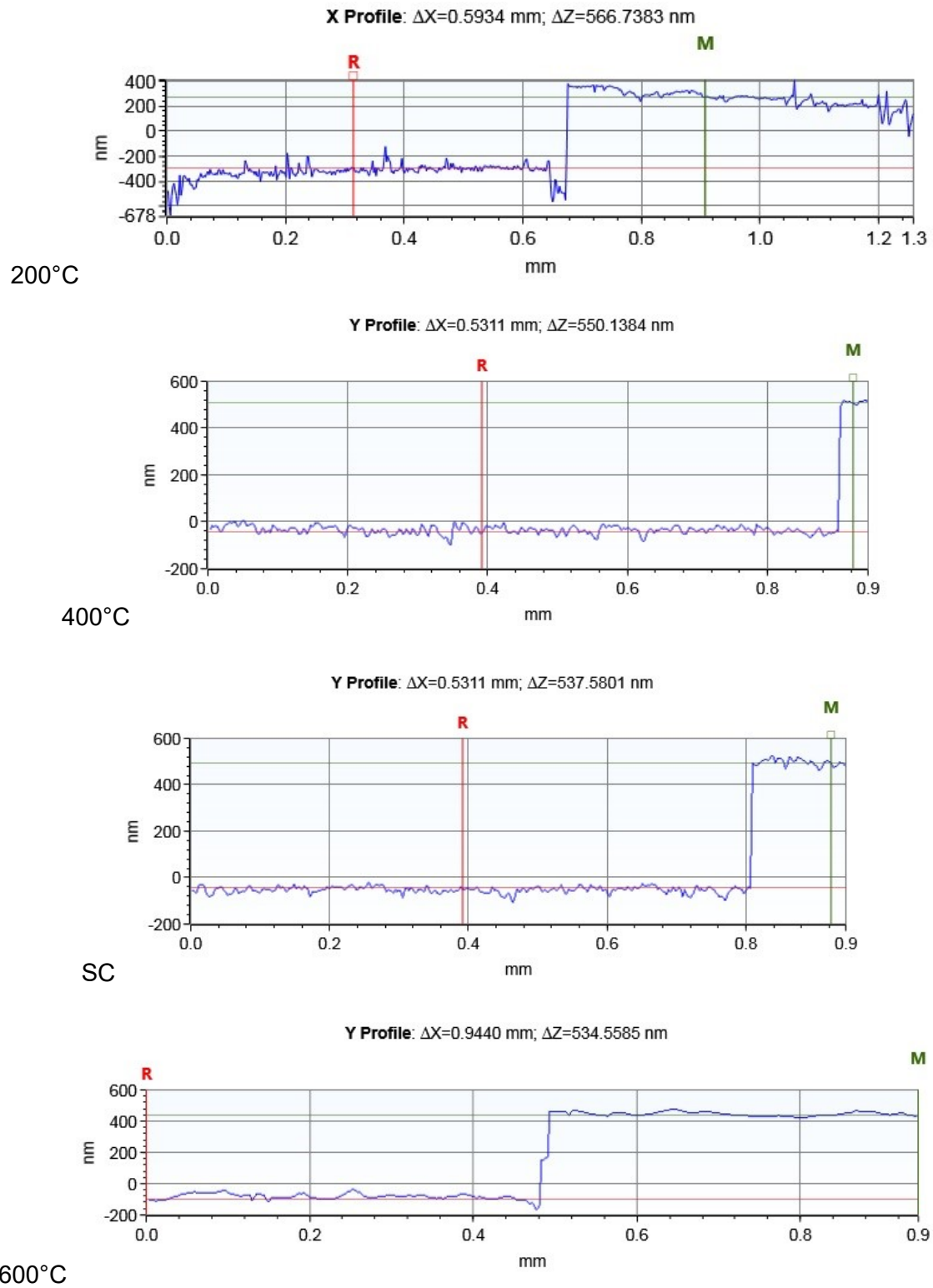
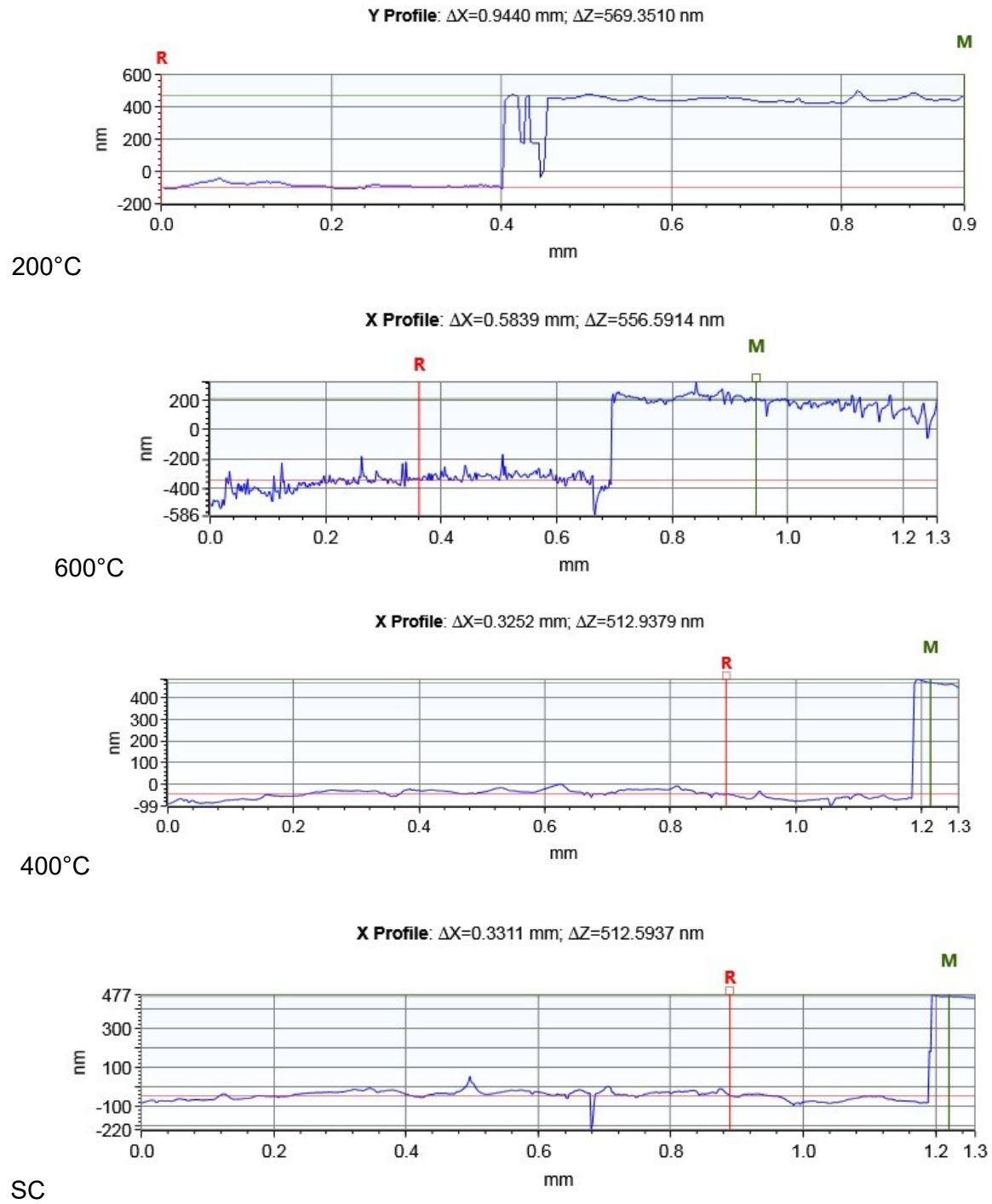
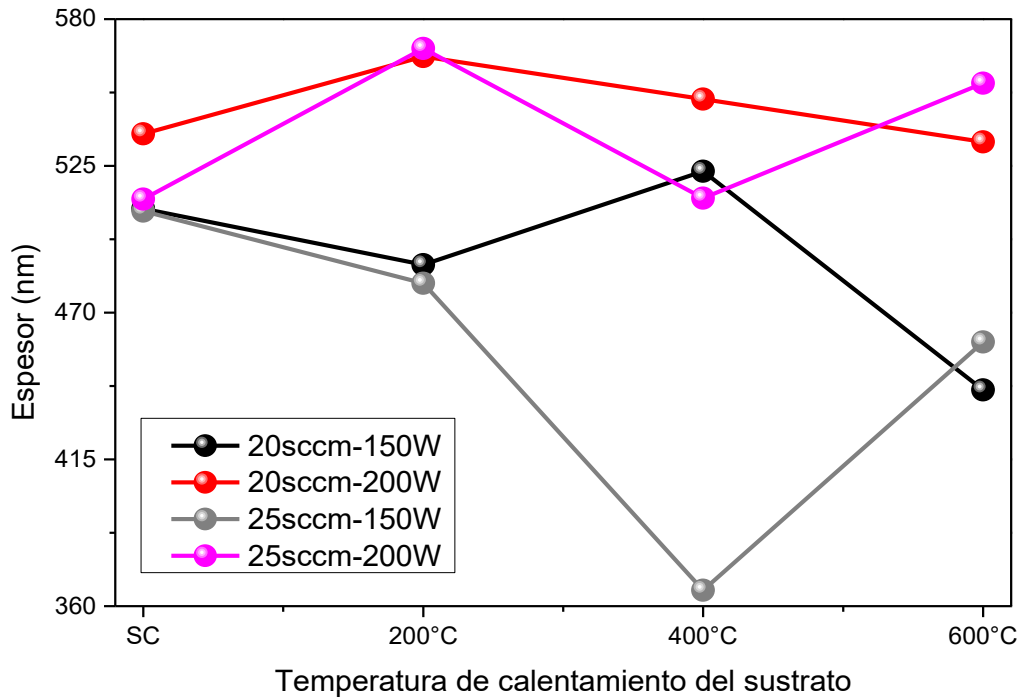


Figura 3-46: Detalle del perfil de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.



En la **Figura 3-47** se presentan los valores de espesor de las películas depositadas sobre acero 316L. Se evidencia que las películas con mayores espesores son las depositadas con potencia de 200 vatios. Este resultado nos permite inferir que la tasa de deposición depende de la potencia aplicada al blanco.

Figura 3-47: Espesores de películas de titanato depositadas sobre Acero 316L.



Desde la **Figura 3-48** hasta la **Figura 3-51** presentan los detalles del perfil para las películas depositadas sobre sustratos de aleación de titanio Ti6Al4V.

Figura 3-48: Detalle del perfil de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

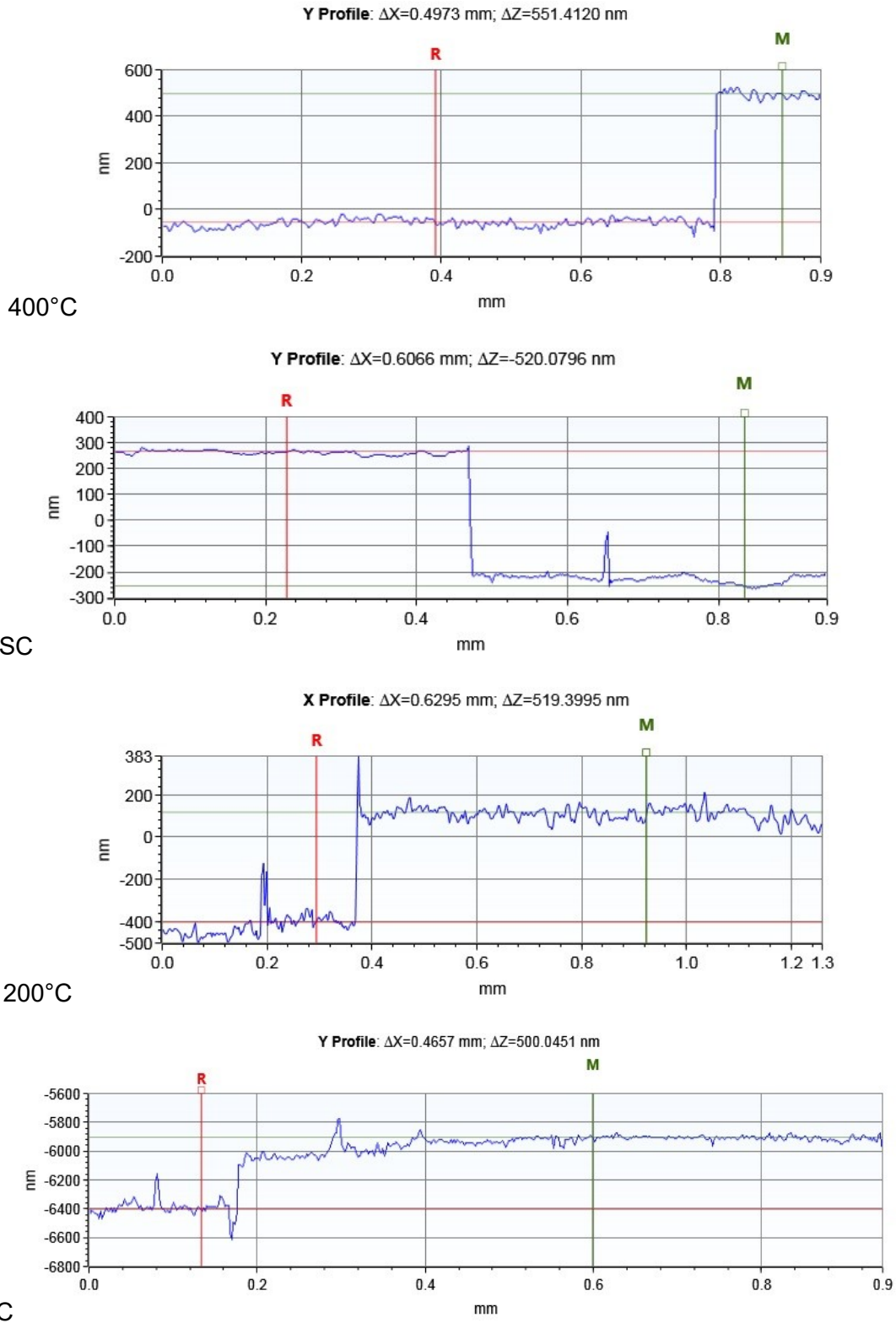


Figura 3-49: Detalle del perfil de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm.

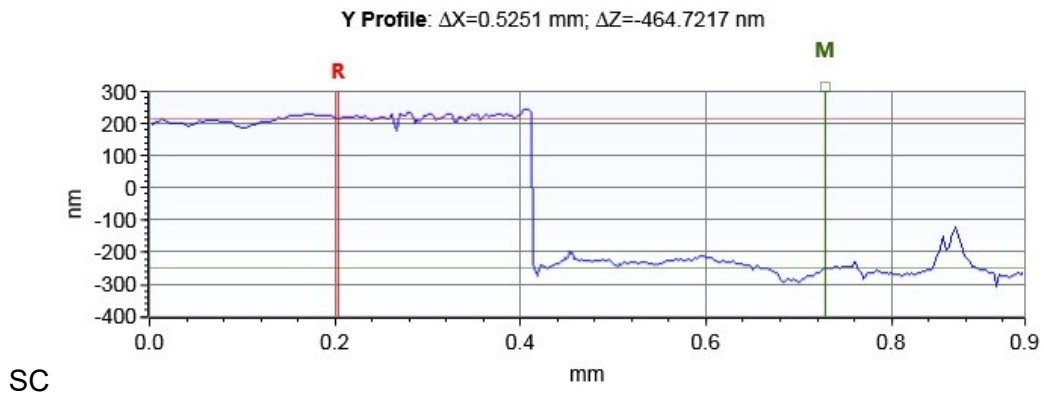
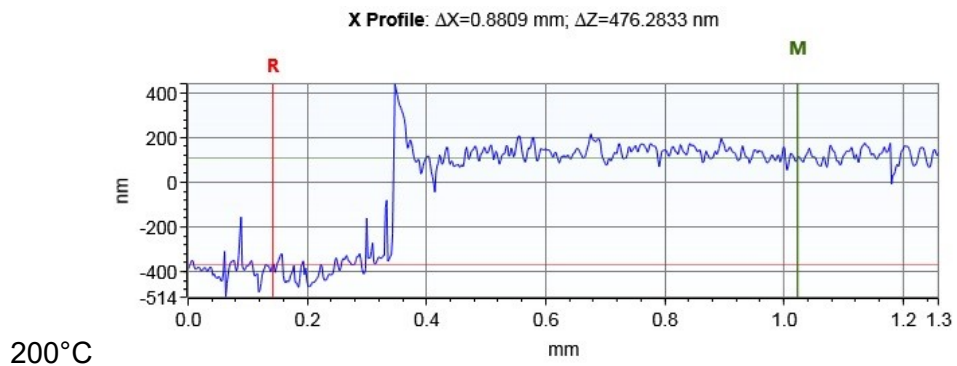
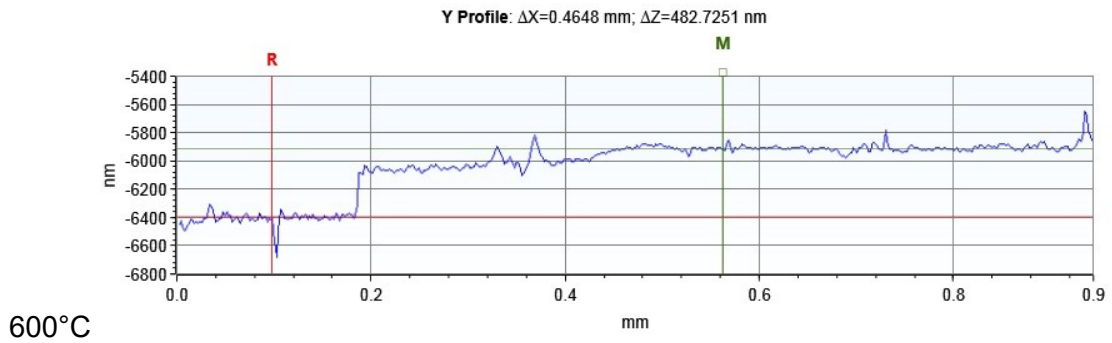
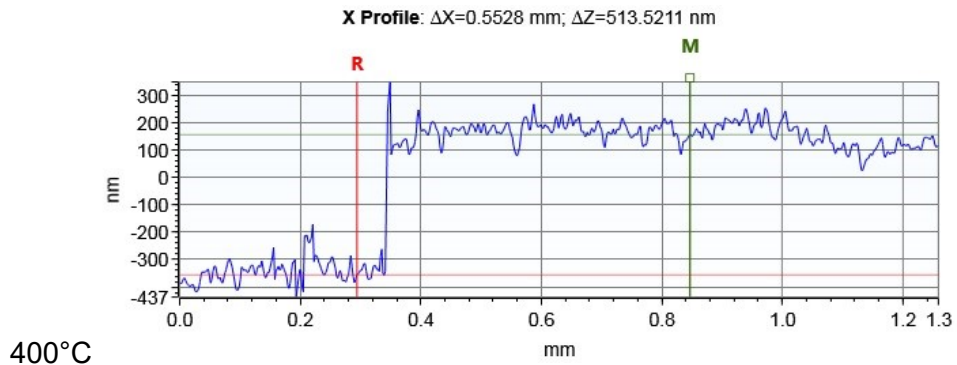


Figura 3-50: Detalle del perfil películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

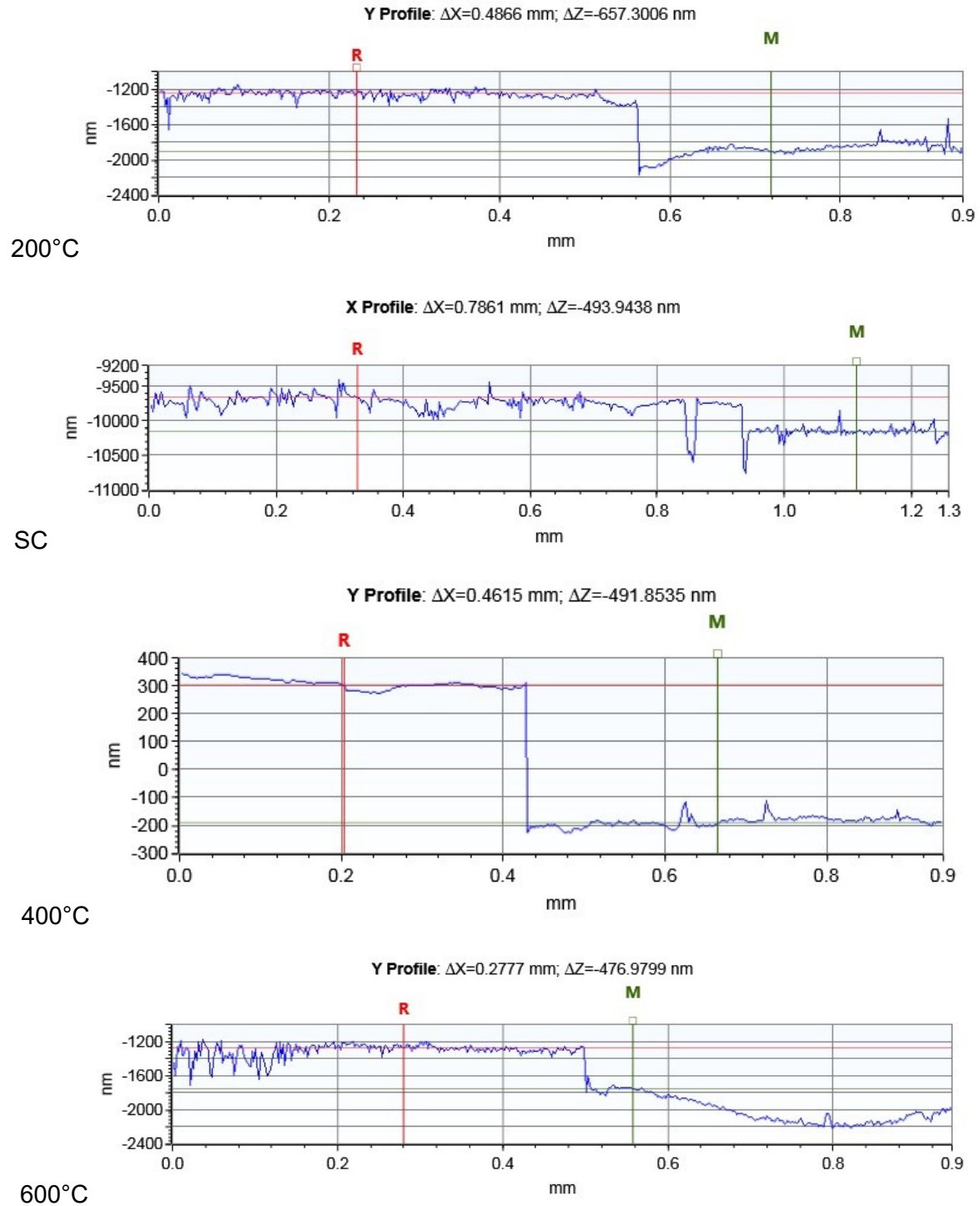
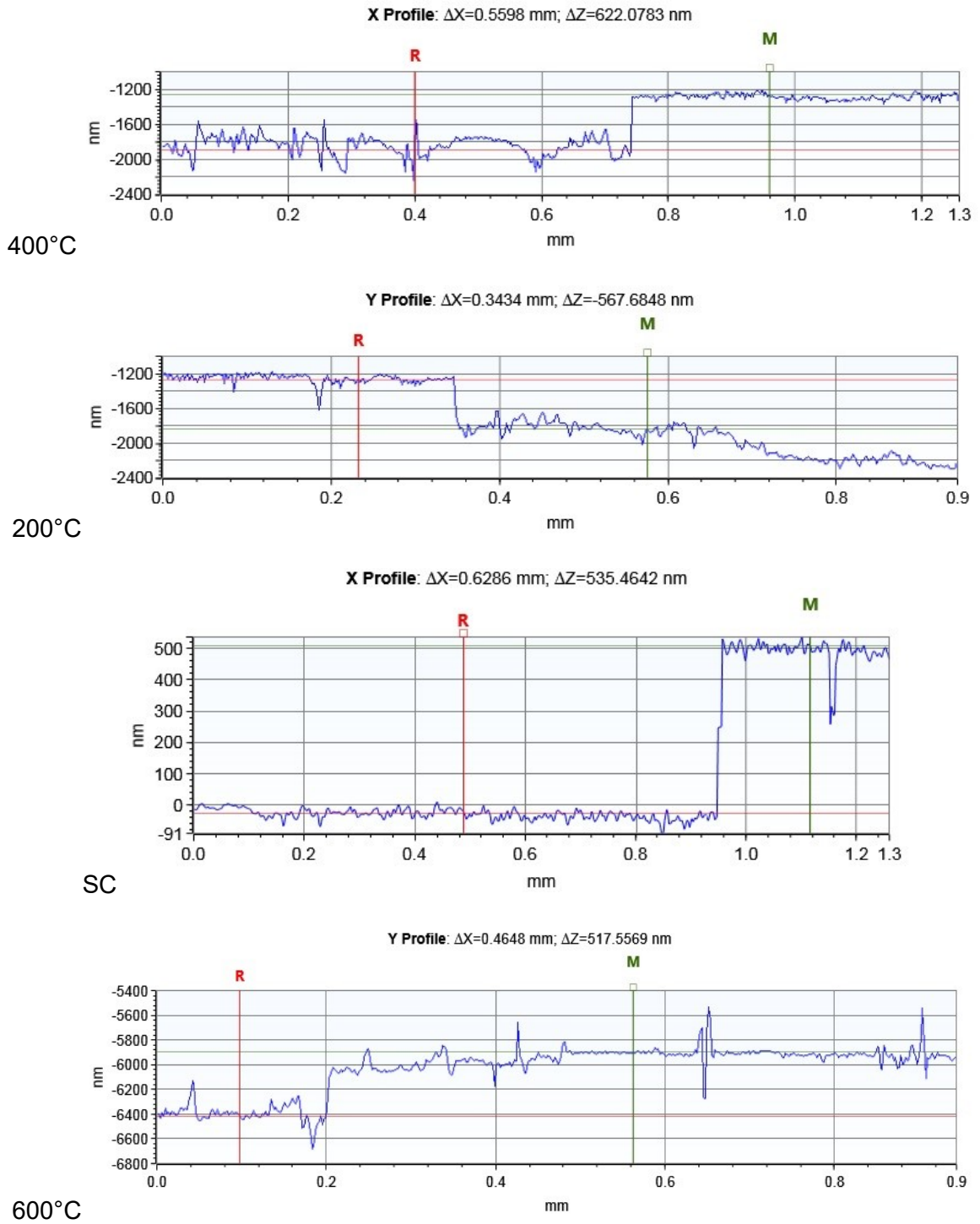
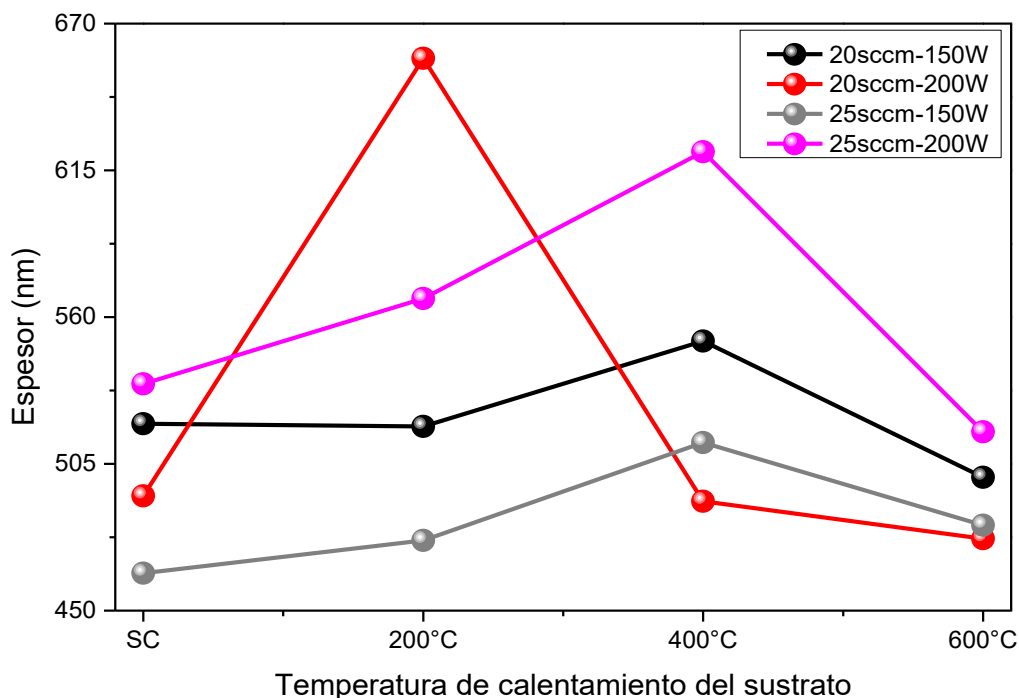


Figura 3-51: Detalle del perfil películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.



En la **Figura 3-52** se presentan los valores de espesor de las películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V. Se evidencia que las películas con mayores espesores son las depositadas con potencia de 200 vatios y flujo de 25 sccm.

Figura 3-52: Espesores de películas de titanato depositadas sobre aleación Ti6Al4V.



3.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión

Con el objetivo de obtener información acerca del comportamiento del sistema sustrato-película en presencia de ambientes corrosivos, se utilizaron técnicas de tres electrodos en solución acuosa de 3,5% P/V de NaCl en agua destilada y des-ionizada.

3.2.1 Polarización Potenciodinámica (PP)

Desde la **Figura 3-53** hasta la **Figura 3-56** se presentan las curvas de polarización obtenidas para las películas depositadas sobre sustratos de acero 316L.

Figura 3-53: Curvas de polarización de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

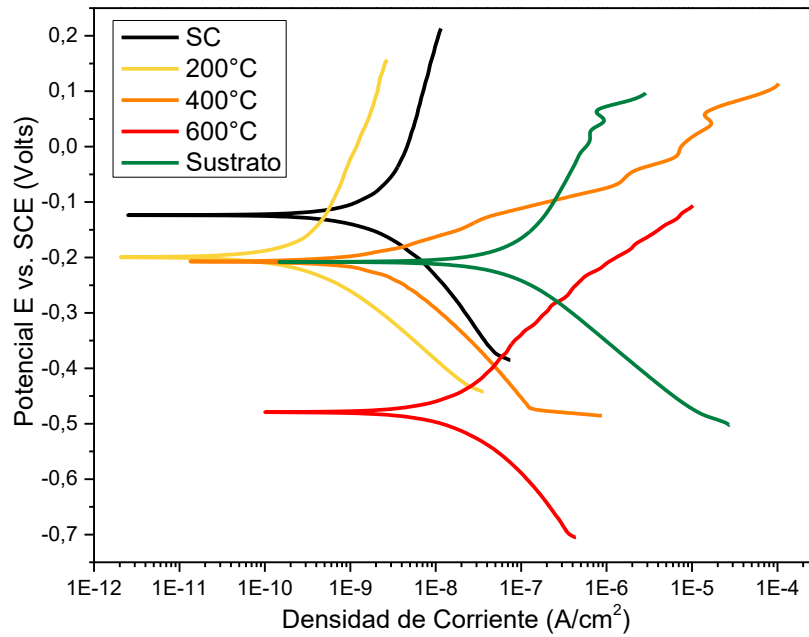


Figura 3-54: Curvas de polarización de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm.

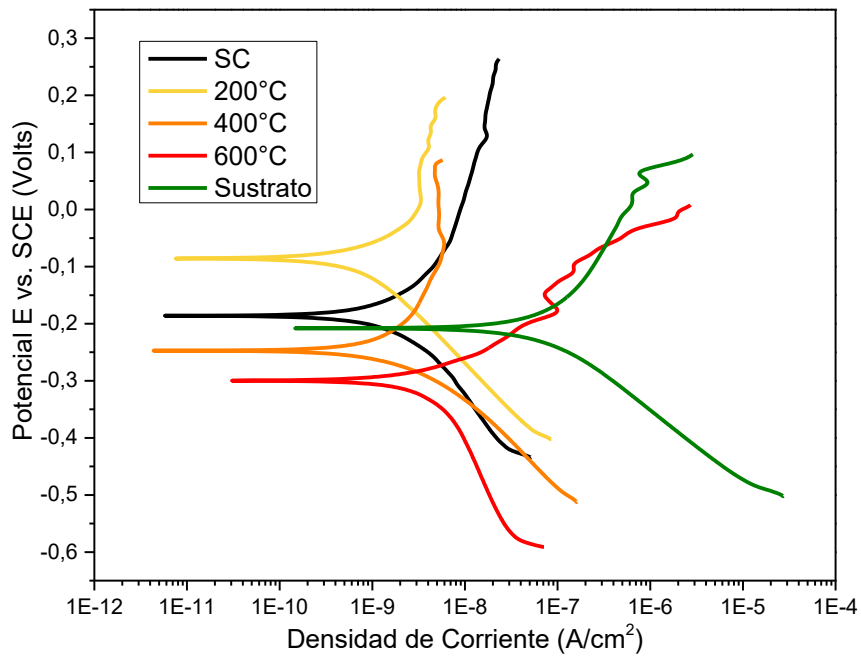


Figura 3-55: Curvas de polarización de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

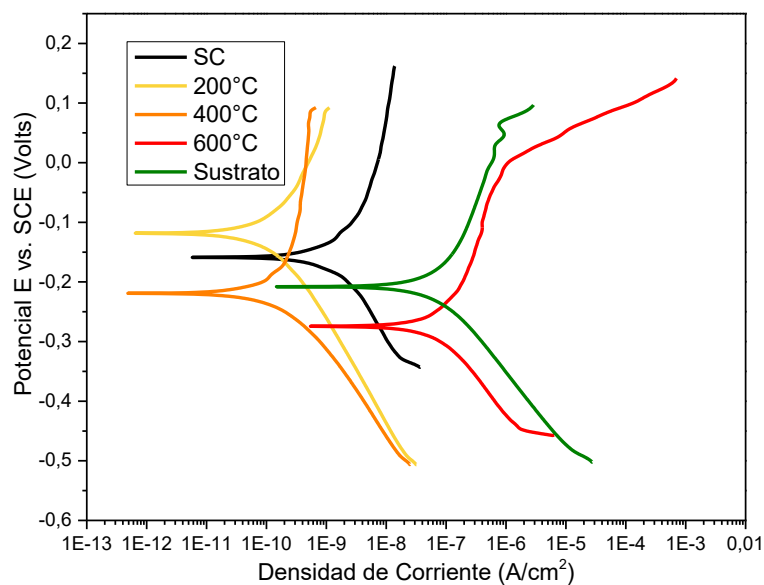
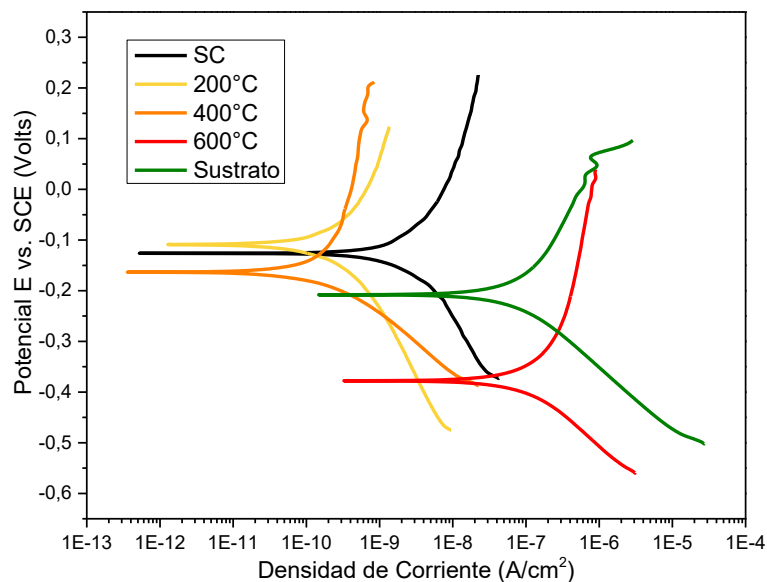


Figura 3-56: Curvas de polarización de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.



Aplicando el método de extrapolación de tafel a las curvas de polarización obtenidas, se obtuvieron los valores de potencial de corrosión (E_{corr}) y densidad de corriente corrosión (i_{corr}). Todos los valores de potencial son reportados con referencia al potencial de circuito a abierto (OCP). Por otra parte, se puede apreciar en la **Figura 3-57** y en la **Figura 3-58**,

como los valores de densidad de corriente de corrosión de las películas delgadas depositadas sobre sustratos de acero 316L sin calentar, en comparación con el valor obtenido para el sustrato sin recubrir, difieren en 1 y hasta 2 órdenes de magnitud en favor de las películas. Este comportamiento es similar para todas las películas depositadas en condiciones de 25 sccm de flujo de argón y 150 vatios de potencia aplicada al blanco. Para las muestras depositadas bajo los otros flujos y potencias, las películas depositadas a temperaturas de sustrato de 200°C y 400°C presentan las menores corrientes de corrosión teniendo hasta 3 órdenes de magnitud menos que las encontradas para el acero 316L. Adicionalmente para las películas depositadas a 600°C de temperatura de sustrato, las diferencias son mucho más pequeñas, y en el caso de la película de 20 sccm y 200 vatios, se observó una corriente de corrosión mayor a la del sustrato, lo cual indica que la película en lugar de proteger al metal, promueve su ataque. Esto último se atribuye a dos factores, el primero es la formación de carburos de cromo y níquel en la superficie del metal debido a que el calentamiento de este acero entre los 550°C y los 850°C promueve dicha formación, generando zonas con deficiencias de estos metales en los granos, y debido a que estos son los que generan estabilidad y protección contra el fenómeno corrosivo, el metal queda activo para el desarrollo de reacciones anódicas múltiples en las regiones cercanas a los límites de grano. El segundo factor es atribuido a la ruptura de la capa pasivante generada en la superficie del sustrato, lo cual refuerza el efecto de agotamiento de cromo y níquel, ya que dichas discontinuidades permiten el paso del electrolito hasta el metal. El error experimental generado para cada uno de los valores de corriente de corrosión obtenidos se encuentra entre el 5% y el 6%, para las películas depositadas sobre ambos tipos de sustratos.

Figura 3-57: Potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión de películas depositadas sobre acero 316L.

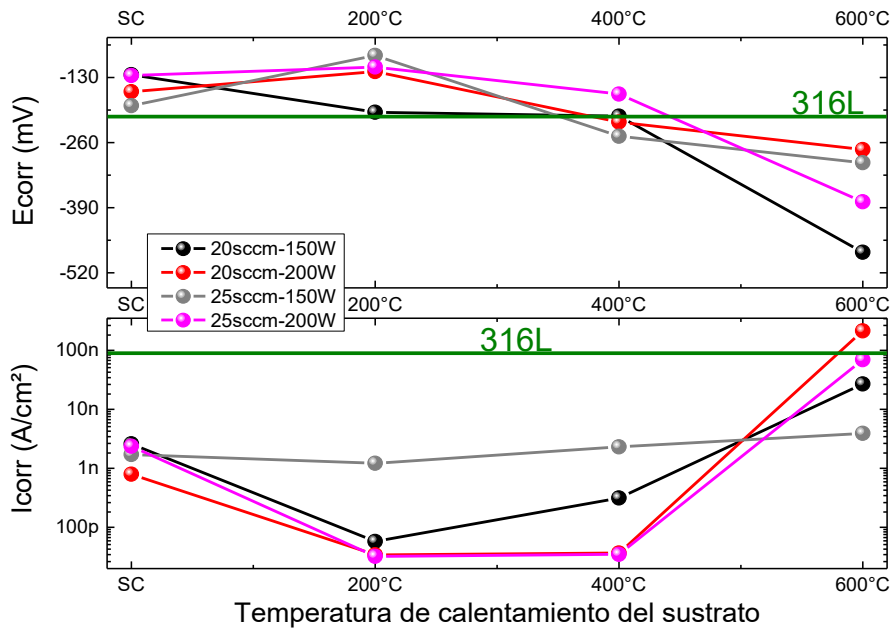
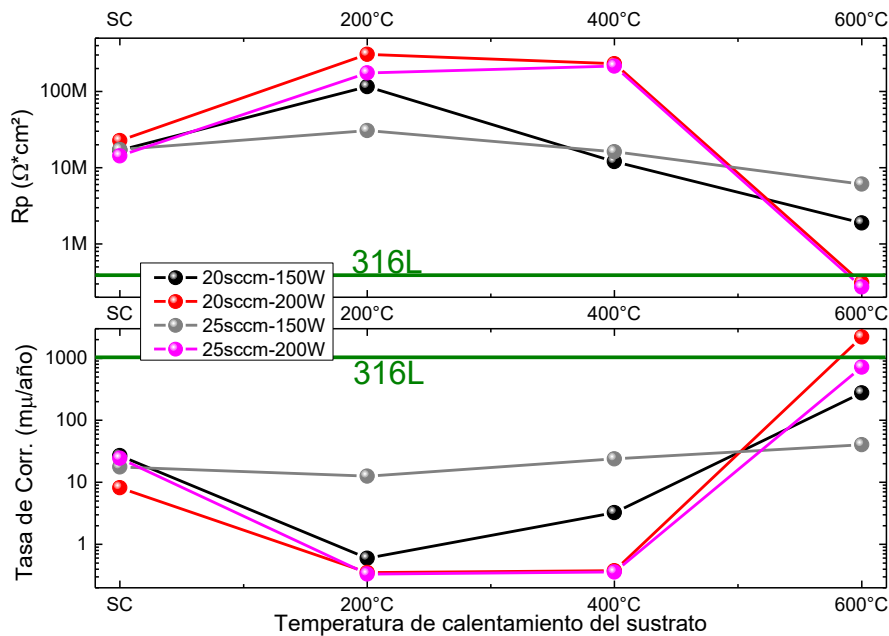


Figura 3-58: Resistencia a la polarización y Tasa de corrosión de películas depositadas sobre acero 316L.



Desde la **Figura 3-59** hasta la **Figura 3-62** se presentan las curvas de polarización obtenidas para las películas depositadas sobre sustratos de aleación de titanio Ti6Al4V.

Figura 3-59: Curvas de polarización de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

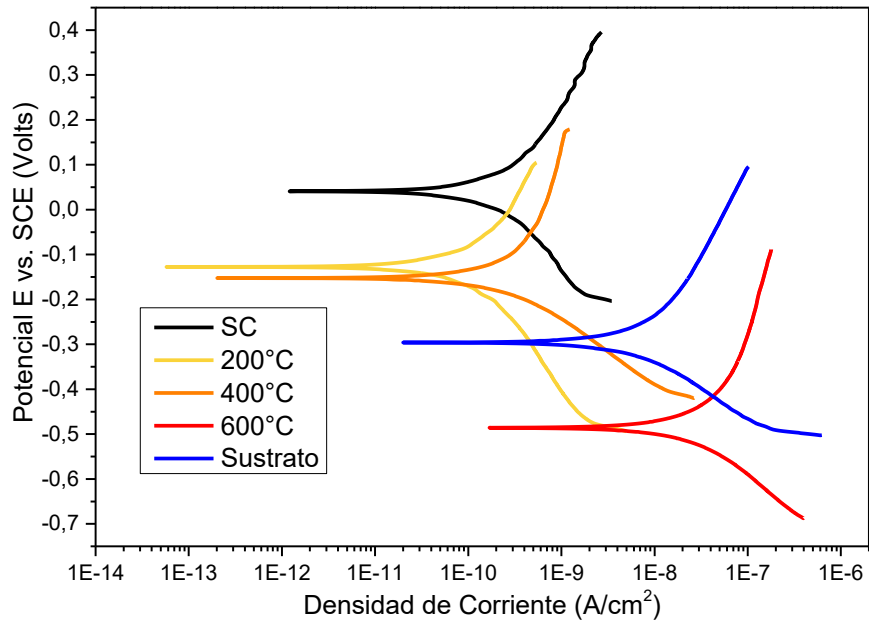


Figura 3-60: Curvas de polarización de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm.

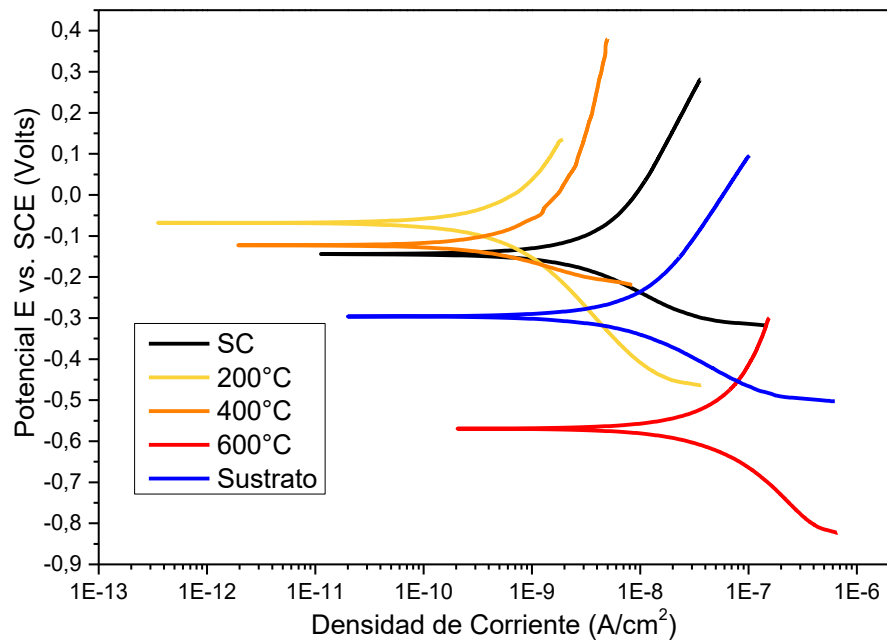


Figura 3-61: Curvas de polarización películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

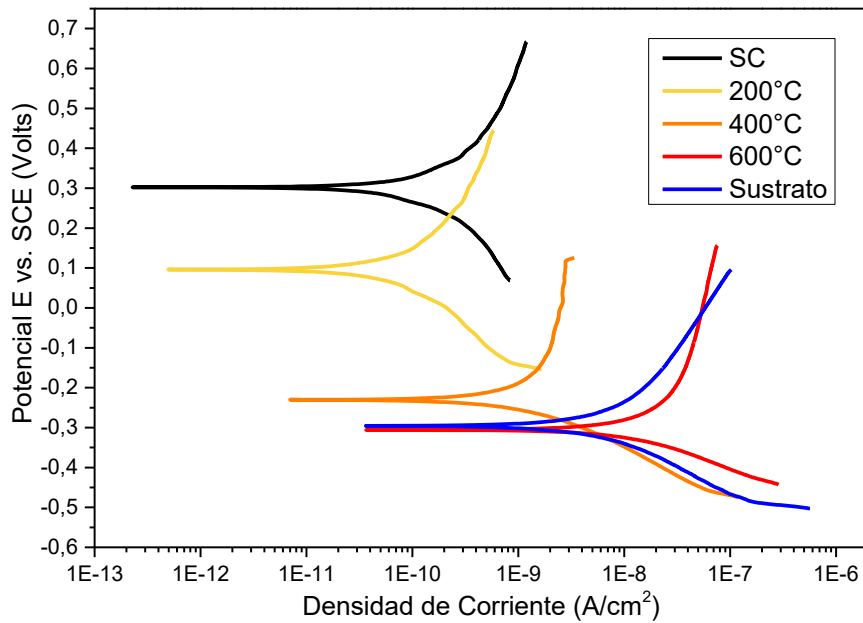
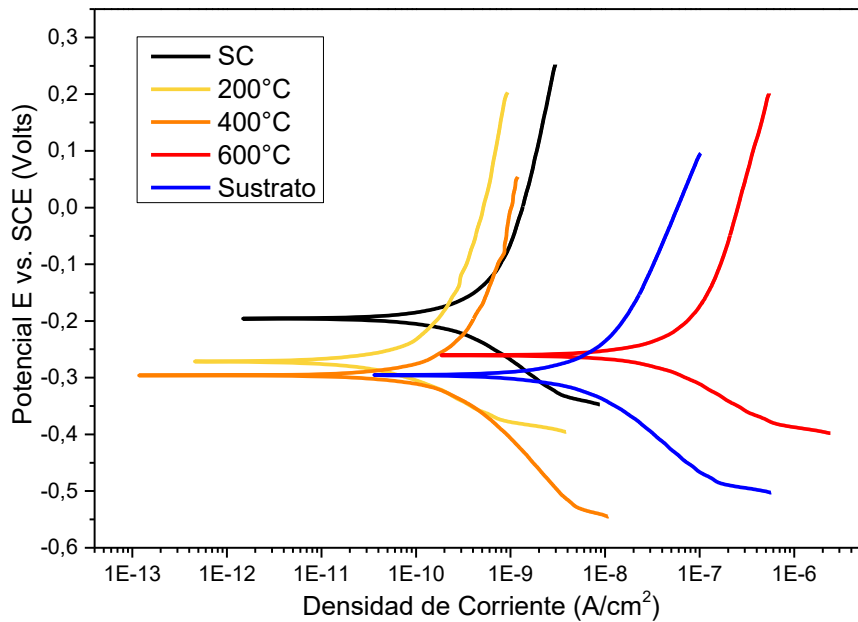


Figura 3-62: Curvas de polarización películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.



Aplicando el método de extrapolación de tafel a las curvas de polarización obtenidas, se obtuvieron hallaron los valores de potencial de corrosión (E_{corr}) y densidad de corriente

corrosión (i_{corr}). Todos los valores de potencial son reportados con referencia al potencial de circuito a abierto (OCP). Como se observa en la **Figura 3-63** y la **Figura 3-64**, se presenta un caso similar al reportado para las películas depositadas sobre acero 316L, ya que las películas depositadas a 600°C presentan los valores más altos de corriente de corrosión y por consiguiente más bajos de resistencia a la polarización. Estos resultados se pueden explicar teniendo en cuenta el crecimiento y pérdida de integridad de las capa pasivante de óxido de titanio formada en la superficie del sustrato. Aunque no es un cambio tan pronunciado como el que se presenta para las depositadas sobre sustratos de acero 316L, cabe resaltar que afecta el comportamiento de la aleación ante el ambiente ácido, ya que en este caso para todas las condiciones de flujo y potencia, las películas depositadas a esta temperatura (600°C) tiene valores de resistencia a la polarización por debajo del reportado para el sustrato de aleación Ti6Al4V sin recubrir.

Figura 3-63: Potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V.

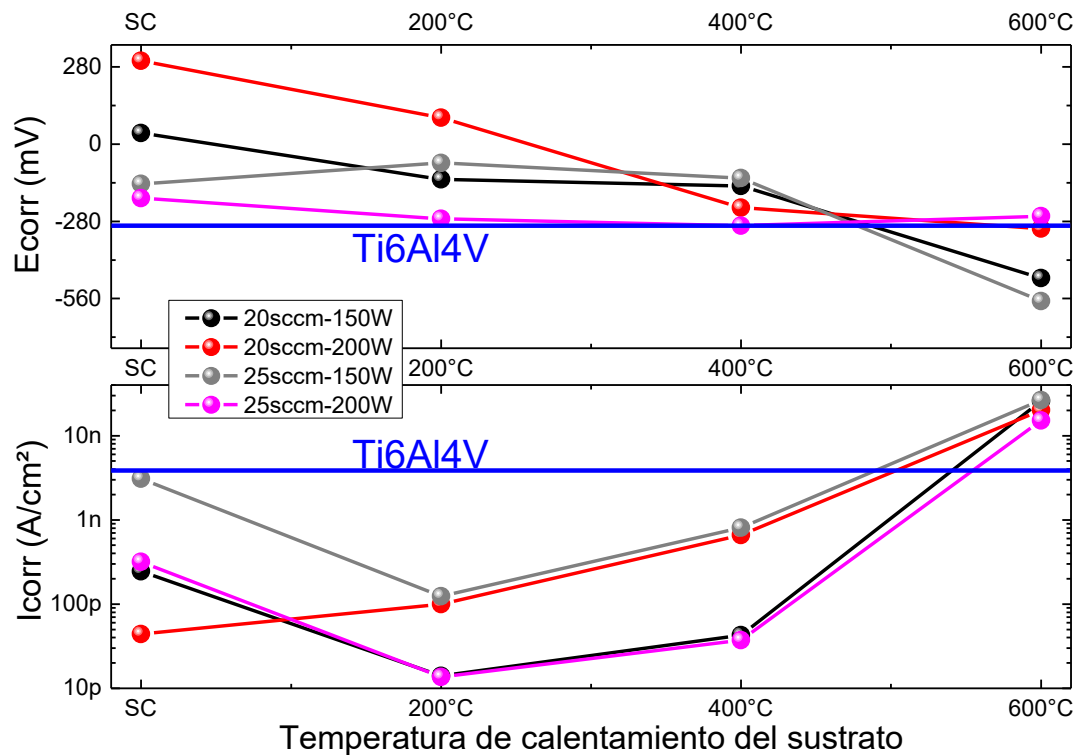
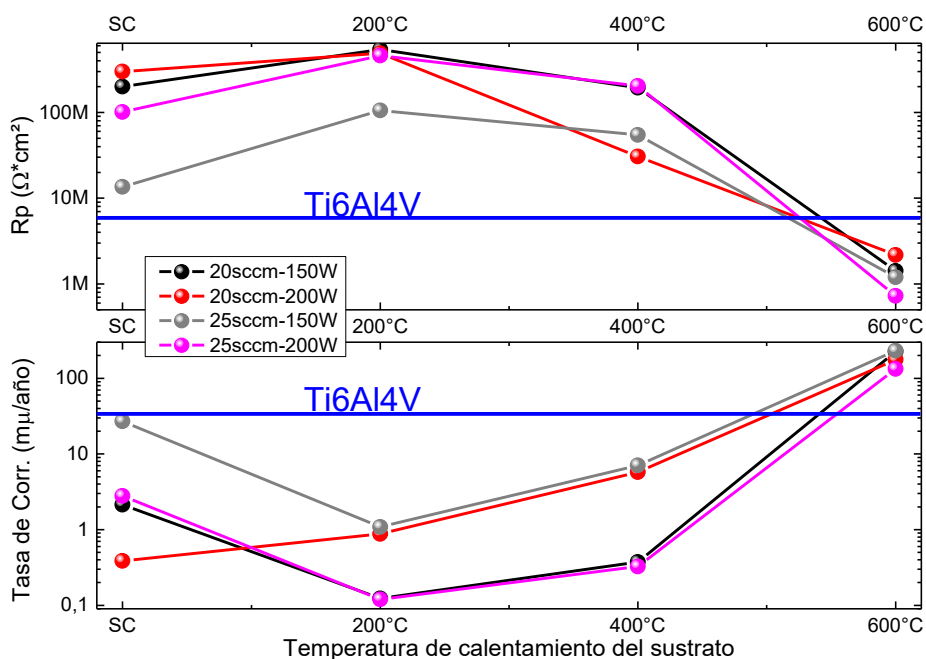


Figura 3-64: Resistencia a la polarización y Tasa de corrosión de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V.



3.2.2 Espectroscopia de Impedancias Electroquímicas (EIE)

Desde la **Figura 3-65** hasta la **Figura 3-68** presentan los espectros de impedancia obtenidos para las películas depositadas sobre sustratos de acero 316L.

Con el objetivo de evaluar la respuesta del sistema sustrato recubrimiento a la aplicación de voltaje AC, se aplicó una señal de 10 mV en el rango de frecuencias comprendido entre 10^{-2} y 10^5 Hz, en una celda de 3 electrodos en presencia de un electrolito de NaCl al 3.5% P/V diluido en agua destilada y des-ionizada, donde el electrodo de referencia fue uno tipo Calomel, el contra-electrodo uno de grafito y el de trabajo la muestra a evaluar. Como producto de esta experimentación se obtuvieron los diagramas de bode anteriormente mostrados, los cuales fueron ajustados al modelo representado por un circuito equivalente de dos etapas para el sustrato sin película y de tres etapas para las muestras recubiertas.

Figura 3-65: Espectros de impedancia de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

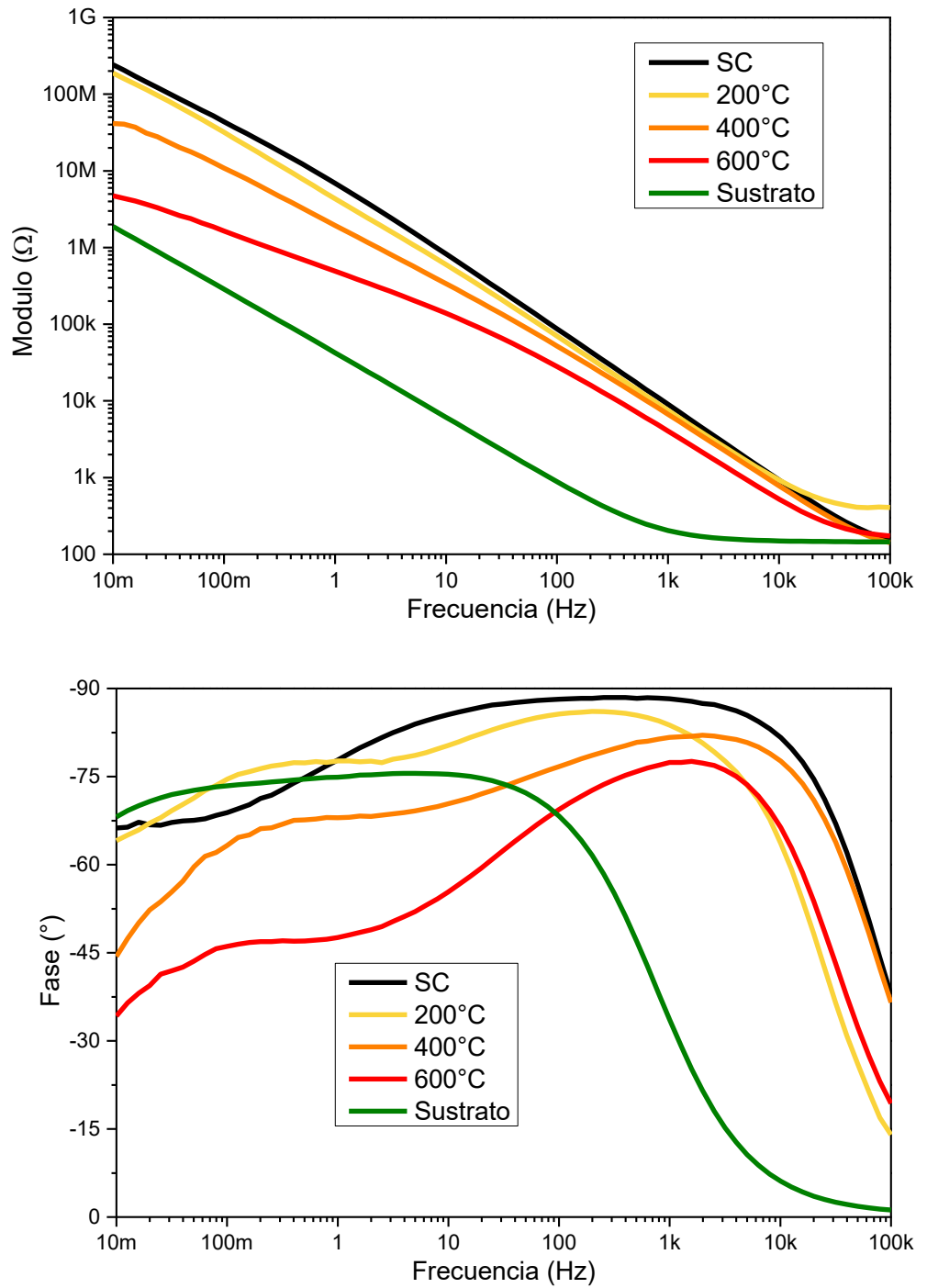


Figura 3-66: Espectros de impedancia de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm.

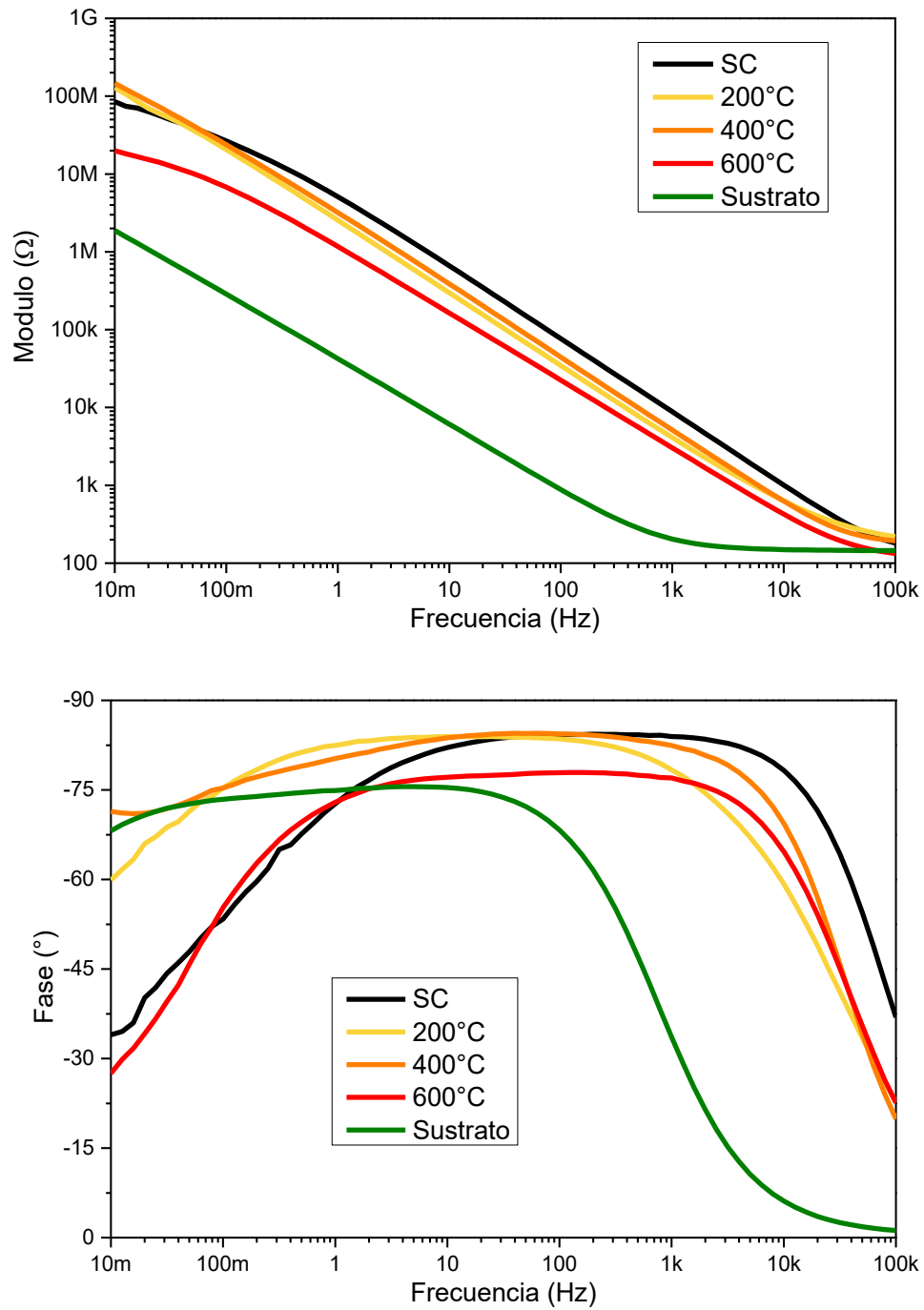


Figura 3-67: Espectros de impedancia de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

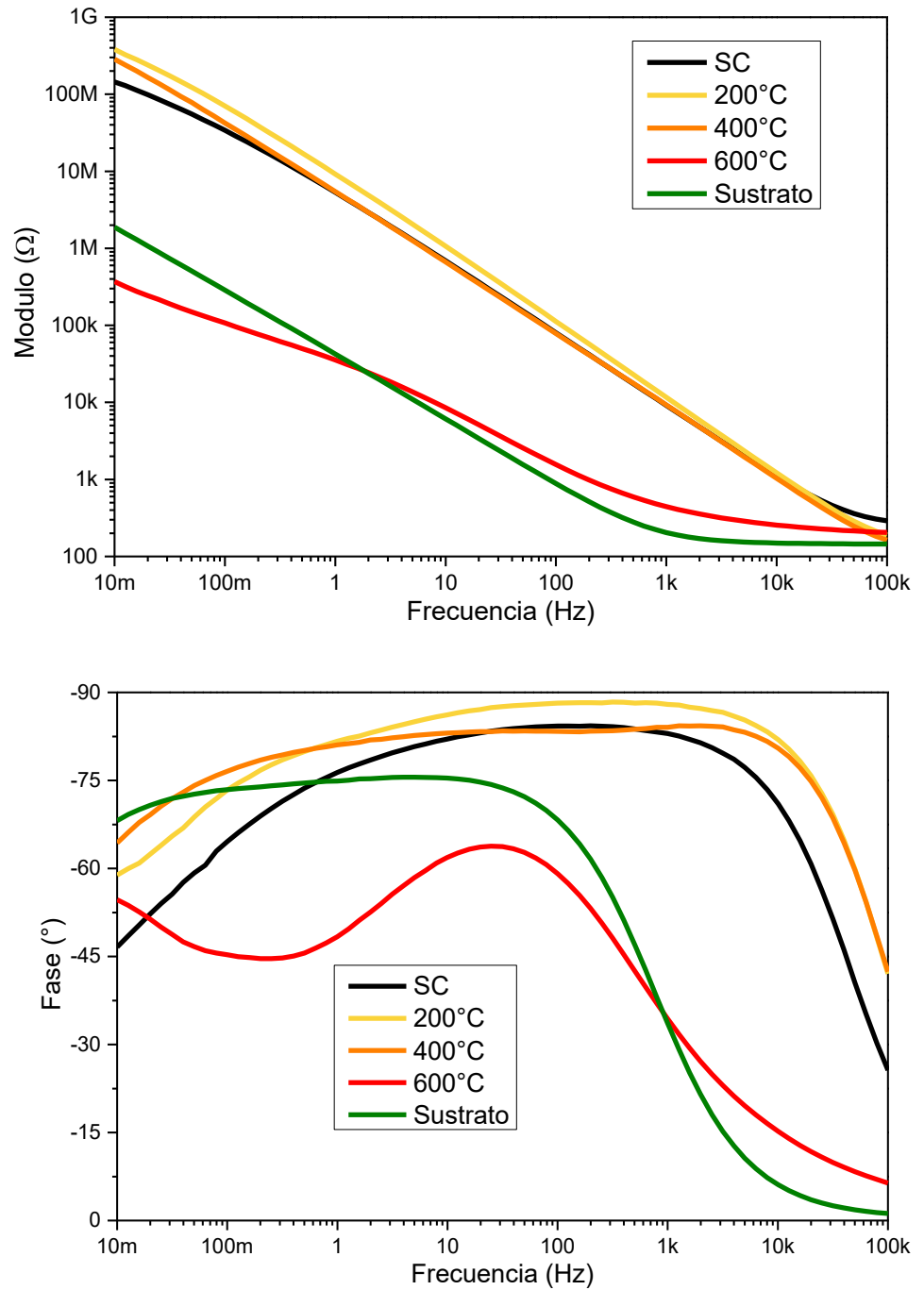
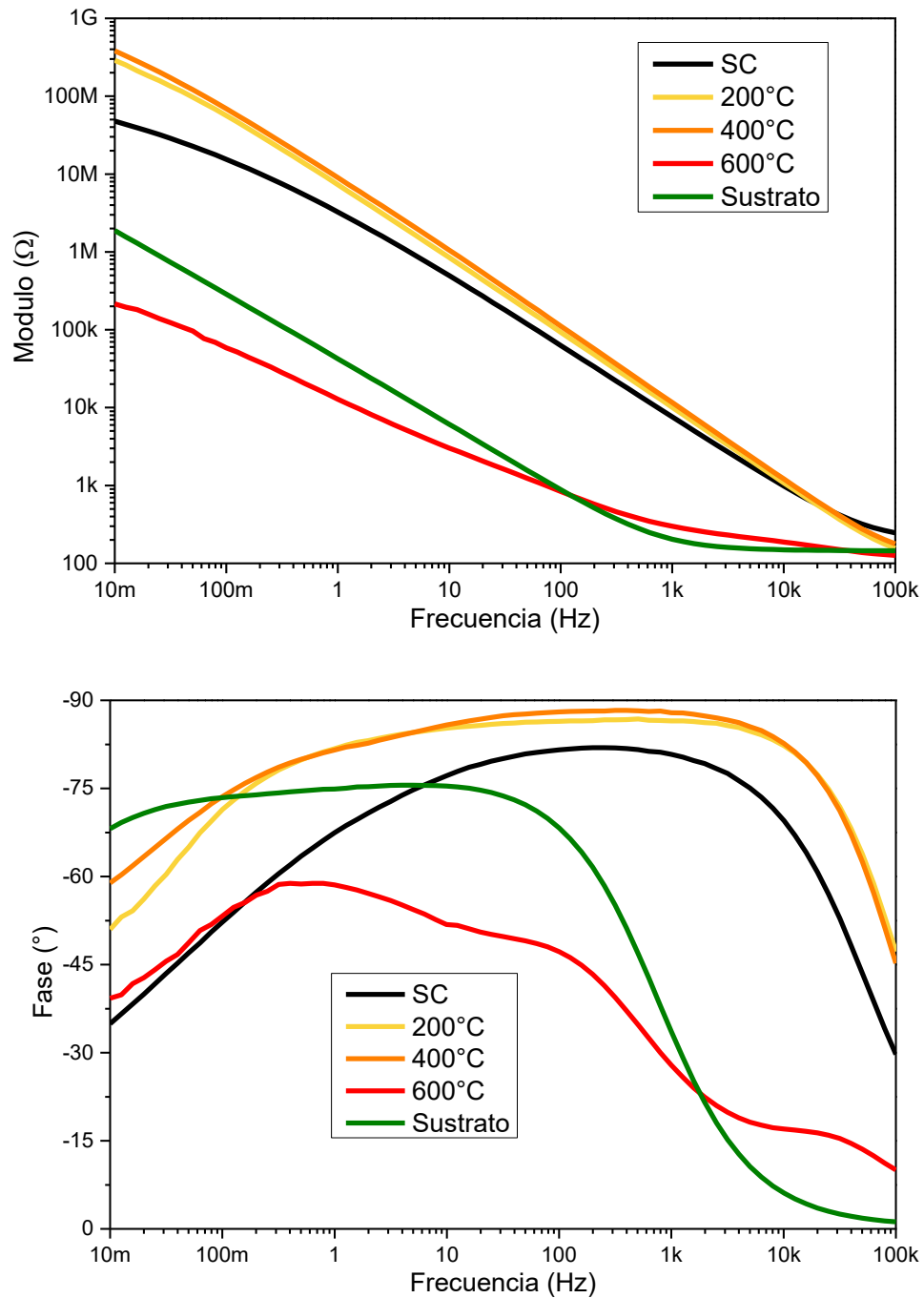


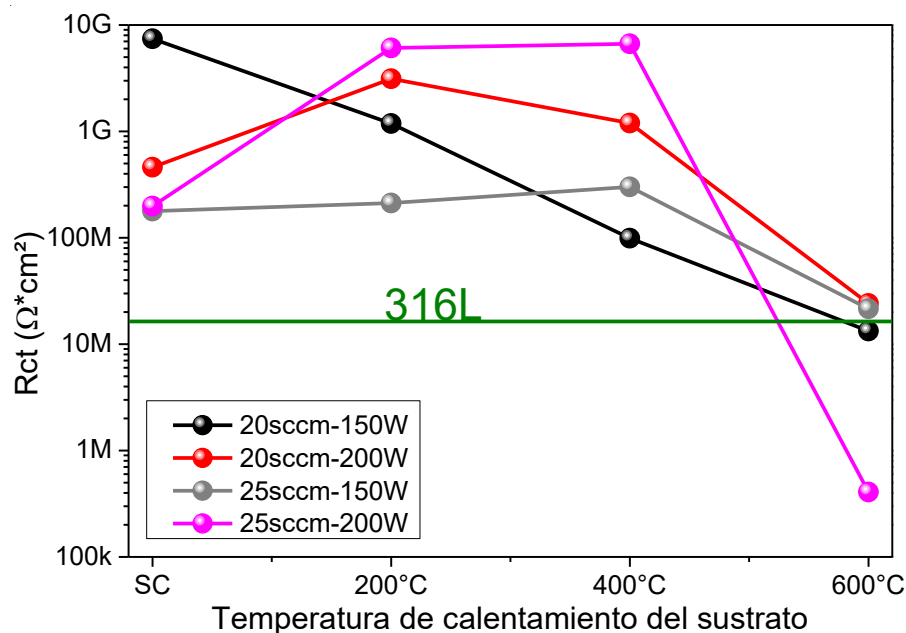
Figura 3-68: Espectros de impedancia de películas depositadas sobre acero 316L con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.



De los valores obtenidos en el ajuste, los asociados al parámetro “Resistencia a la transferencia de carga” indican la intensidad de los procesos faradaicos en la interface metal-electrolito, y más específicamente nos permite identificar que tan fácilmente se

generan las reacciones RedOx. En la **Figura 3-69** se presentan los valores de resistencia a la polarización encontrados para películas delgadas de titanato de bismuto depositadas sobre acero 316L y se comparan con la reportada por el sustrato sin recubrir. Se observa que las películas depositadas a temperaturas de sustrato inferiores a 600°C presentan los mayores valores para este parámetro.

Figura 3-69: Resistencia a la transferencia de carga de películas depositadas sobre acero 316L.



En el caso de las películas producidas a 600°C se presentaron para todos los casos los menores valores de resistencia a la transferencia de carga, lo cual se debe de manera primordial a que a esta temperatura se produce un proceso de sensibilización del acero, pues el cromo y el níquel en conjunto con el carbono presente en sus granos forman carburos que se alojan en los límites de grano, generando zonas deficientes en dichos elementos, promoviendo la proliferación de sitios anódicos en los cuales se aumenta la degradación del material. Adicionalmente, se propone que además del mecanismo de corrosión inter-granular debido a la sensibilización del acero, se presenta un caso de corrosión por picadura causado por la formación de poros y/o pequeñas grietas tanto en la película delgada de titanato de bismuto como en película pasivante propia de la interacción de la superficie del acero con el ambiente. Las discontinuidades que se presentan en las películas de titanato de bismuto, se dan debido a los esfuerzos

generados entre el sustrato y la película y/o la película y la capa pasivante, siendo esta última opción la más probable, ya que dichos esfuerzos generadores de discontinuidades afectan a ambas capas, permitiendo un camino directo entre el electrolito y el metal. Esta explicación se da debido en mayor medida a que el valor de la resistencia a la transferencia de carga para una de las películas (25 sccm y 200 vatios) es menor que la del sustrato, lo cual se presentaría solo en caso de ataques localizados del electrolito.

Desde la **Figura 3-70** hasta la **Figura 3-73** se presentan los espectros de impedancia para las películas depositadas sobre sustratos de aleación de titanio Ti6Al4V.

Figura 3-70: Espectros de impedancia de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

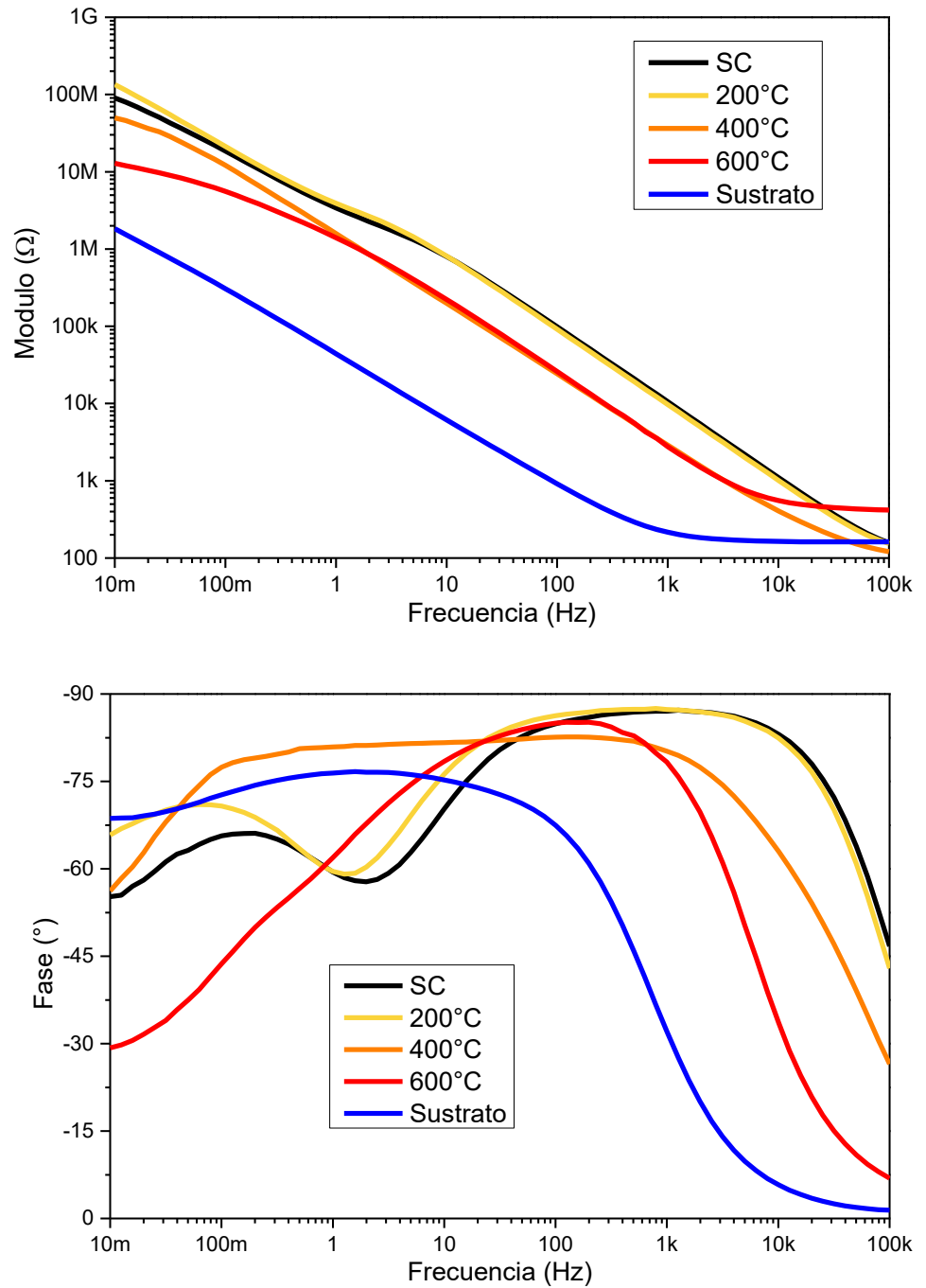


Figura 3-71: Espectros de impedancia de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 150 vatios y flujo de argón de 25 sccm.

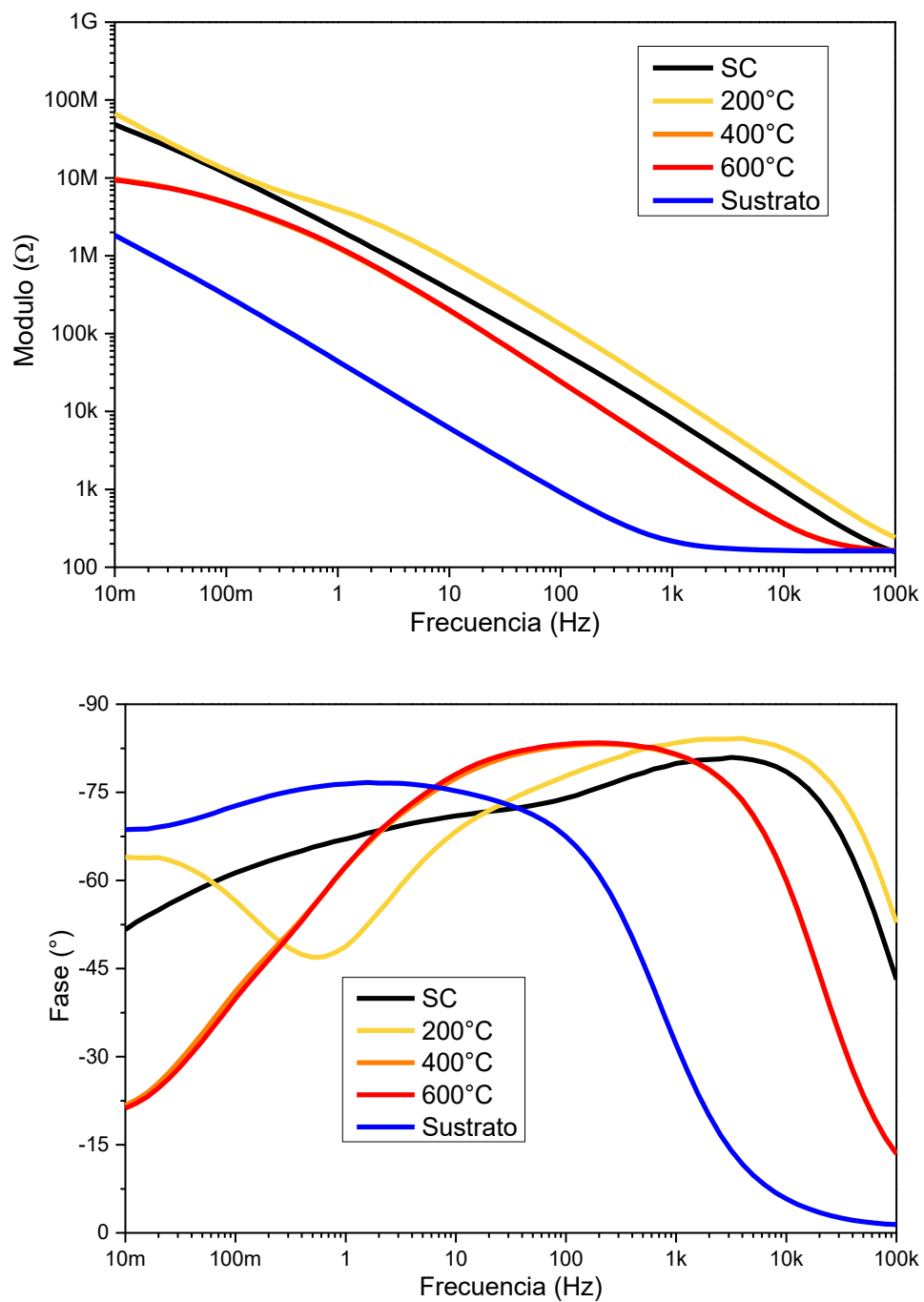


Figura 3-72: Espectros de impedancia películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 20 sccm.

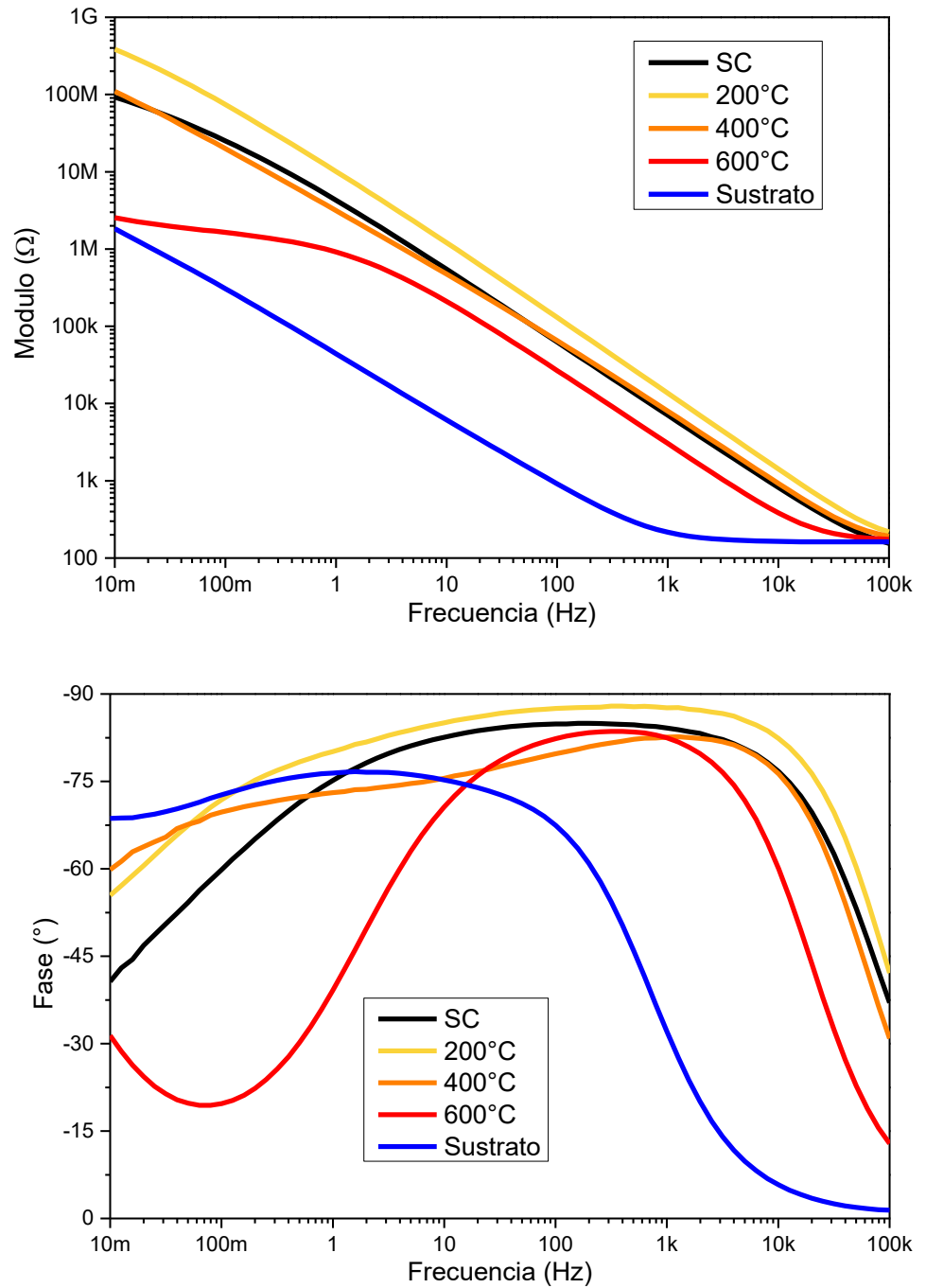
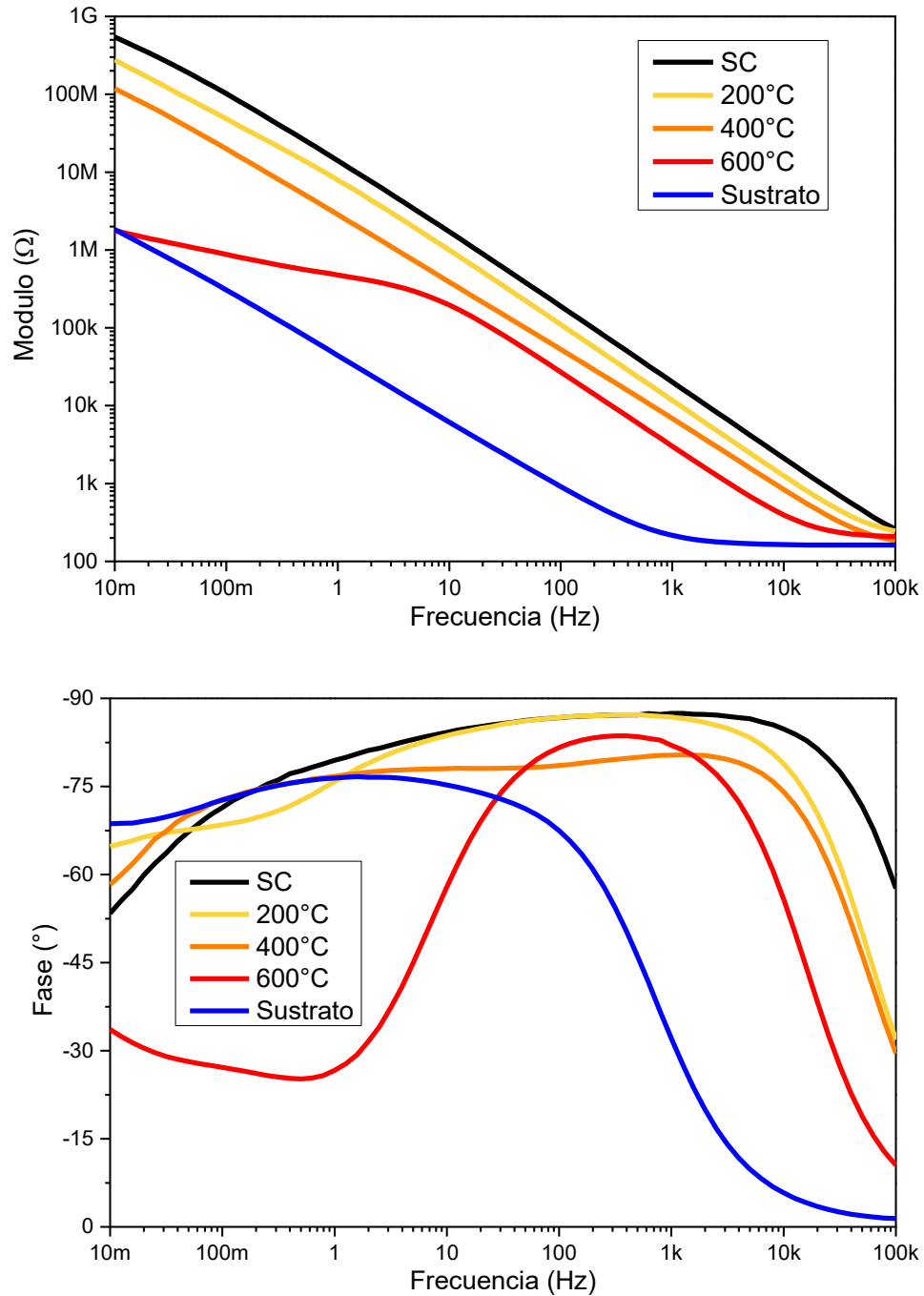


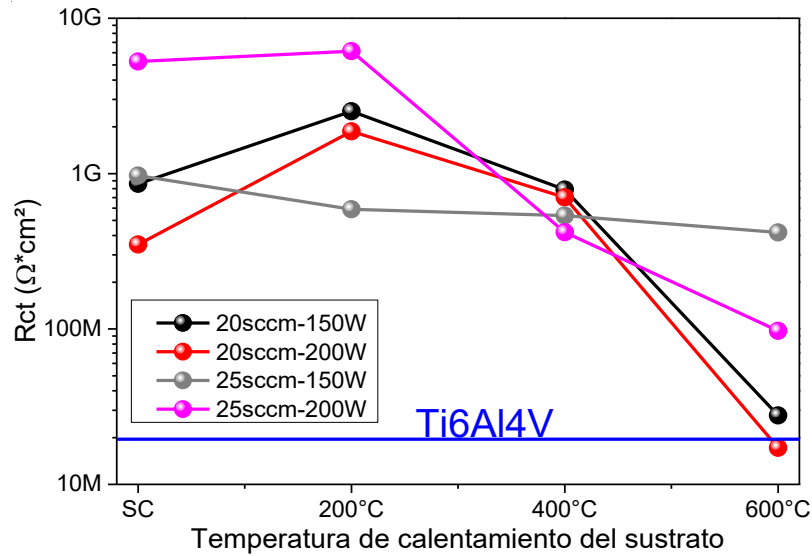
Figura 3-73: Espectros de impedancia películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V con potencia aplicada al blanco de 200 vatios y flujo de argón de 25 sccm.



En la **Figura 3-74** se presentan los valores de resistencia a la polarización encontrados para películas delgadas de titanato de bismuto depositadas sobre aleación Ti6Al4V y se comparan con la reportada por el sustrato sin recubrir. Se observa que las películas depositadas a temperaturas de sustrato inferiores a 600°C presentan los mayores valores

para este parámetro, excepto en el caso de las depositadas con 25 sccm de argón y 150 vatios de potencia, las cuales tienen valores similares para todas la temperaturas.

Figura 3-74: Resistencia de transferencia de carga de películas depositadas sobre aleación Ti6Al4V.



En el caso de las películas cristalinas se observa una disminución considerable de los valores de resistencia a la transferencia de carga, lo cual se debe a la presencia de un mecanismo de corrosión localizada, pues aunque se evidencio el crecimiento de dicha capa pasivante, su integridad se ve afectada pues se presencia un crecimiento en el número de poros y/o grietas presentes en esta, lo cual lleva a la exposición de la aleación base a un contacto directo con el electrolito, el cual genera sitios activos de reacciones anódicas, que llevan rápidamente a la degradación del material. El error producido al ajustar los datos del modelo de circuito equivalente a los datos experimentales se mantuvo en el rango comprendido entre $8,7 \times 10^{-6}$ y 1.5×10^{-3} para el caso de la aleación de titanio, y $8,1 \times 10^{-6}$ y 2×10^{-3} para el acero inoxidable.

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

- El objetivo general de la tesis fue logrado en su totalidad pues se logró evaluar la resistencia a la corrosión de los conjuntos sustrato-película, encontrando que para películas depositadas a temperaturas de sustrato de 200°C y 400°C, disminuye la densidad de corriente de corrosión con respecto al sustrato, lo cual demuestra el carácter protector de las películas de titanato de bismuto preparadas a estas temperaturas.
- Se obtuvieron películas amorfas para depósitos realizados en películas depositadas sin calentamiento de sustrato, y con calentamientos de 200°C y 400°C.
- Se obtuvieron películas cristalinas con calentamiento de sustrato de 600°C, pero este calentamiento generó que en el caso del acero 316L, se generará un proceso de sensibilización que conllevo un drástico aumento en la densidad de corriente de corrosión.
- Se evidencio que en ambos tipos de sustratos se generaron capas pasivas compuestas por óxidos formados en la superficie, y que estas crecían a medida que aumentaba la temperatura de sustrato.
- Se identificó que el mecanismo de corrosión presente en estos sistemas es del tipo picadura.

4.2 Recomendaciones

Como trabajo futuro se recomienda evaluar la resistencia a la corrosión de las películas delgadas de titanato de bismuto, en función de la temperatura de la solución. Además se recomienda utilizar soluciones distintas como H₂SO₄ o HCl.

5. Bibliografía

- [1] G.B. Kumar, S. Buddhudu, Optical, thermal and dielectric properties of $\text{Bi}_4(\text{TiO}_4)_3$ ceramic powders, *Ceram. Int.* 36 (2010) 1857–1861. doi:10.1016/j.ceramint.2010.03.023.
- [2] A. Hardy, D. Mondelaers, The formation of ferroelectric bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) from an aqueous metal-chelate gel, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26 (2003) 1103–1107. doi:10.1023/A:1020762824990.
- [3] K.R. Chakraborty, S.N. Achary, S.J. Patwe, P.S.R. Krishna, A.B. Shinde, A.K. Tyagi, Low temperature neutron diffraction studies on $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, *Ceram. Int.* 33 (2007) 601–604. doi:10.1016/j.ceramint.2005.11.010.
- [4] a. Watcharapasorn, P. Siriprapa, S. Jiansirisomboon, Grain growth behavior in bismuth titanate-based ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 87–93. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.07.031.
- [5] M. Sedlar, M. Sayer, Structural and electrical properties of ferroelectric bismuth titanate thin films prepared by the sol gel method, *Ceram. Int.* 22 (1996) 241–247. doi:10.1016/0272-8842(95)00098-4.
- [6] M. Yamaguchi, T. Nagatomo, Preparation and properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films grown at low substrate temperatures, *Thin Solid Films.* 348 (1999) 294–298. doi:10.1016/S0040-6090(99)00025-5.
- [7] I. Radosavljevic, J.S.O. Evans, a. W. Sleight, Synthesis and Structure of Pyrochlore-Type Bismuth Titanate, *J. Solid State Chem.* 136 (1998) 63–66. doi:10.1006/jssc.1997.7655.
- [8] J. Hou, S. Jiao, H. Zhu, R.V. Kumar, Bismuth titanate pyrochlore microspheres: Directed synthesis and their visible light photocatalytic activity, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 154–158. doi:10.1016/j.jssc.2010.11.017.
- [9] W. Yao, Photocatalytic property of bismuth titanate $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, *Appl. Catal. A Gen.* 259 (2004) 29–33. doi:10.1016/j.apcata.2003.09.004.
- [10] shao wei Wang, W. Lu, N. Li, zhi feng Li, H. Wang, M. Wang, et al., Insulating properties of rapid thermally processed $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films by a chemical solution decomposition technique, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 1691–1697. doi:https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)00874-7.
- [11] S. Xu, W. Shangguan, J. Yuan, J. Shi, M. Chen, Photocatalytic properties of

- bismuth titanate Bi₂TiO₅ prepared by co-precipitation processing, *Mater. Sci. Eng. B.* 137 (2007) 108–111. doi:10.1016/j.mseb.2006.10.019.
- [12] X. Zhu, J. Zhang, F. Chen, Study on visible light photocatalytic activity and mechanism of spherical Bi₂TiO₅ nanoparticles prepared by low-power hydrothermal method, *Appl. Catal. B Environ.* 102 (2011) 316–322. doi:10.1016/j.apcatb.2010.12.019.
- [13] Y. Feng, W. Hong, S. Xia, X. Hong, Preparation and characterization of bismuth titanate Bi₂TiO₅ nanocrystals, *J. Mater. Sci.* 21 (2002) 1803–1805. <http://www.springerlink.com/index/R4664750571T163V.pdf>.
- [14] F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, The molecular structure of bismuth oxide by Raman spectroscopy, *J. Solid State Chem.* 97 (1992) 319–331. doi:10.1016/0022-4596(92)90040-3.
- [15] N.M. Sammes, G.A. Tompsett, H. Näfe, F. Aldinger, Bismuth based oxide electrolytes— structure and ionic conductivity, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1801–1826. doi:10.1016/S0955-2219(99)00009-6.
- [16] L.G. Sillen, X-ray studies of bismuth trioxide, *Ark. För Kemi, Mineral. Och Geol.* 12A (1937) 1–15.
- [17] G. Gattow, H. Schroder, Die Kristallstruktur der hochtemperaturmodifikation von Wismut (III)-oxid (δ -Bi₂O₃), *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie.* 318 (1962) 176–189.
- [18] B.T.M. Willis, The anomalous behaviour of the neutron reflexion of fluorite, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 75–76. doi:10.1107/S0365110X65000130.
- [19] B.T.M. Willis, Neutron Diffraction Studies of the Actinide Oxides. I. Uranium Dioxide and Thorium Dioxide at Room Temperature, *Proc. Roy. Soc. Ser. A.* 274 (1963) 122–133. doi:10.1098/rspa.1963.0117.
- [20] H.A. Harwing, On structure of bismuth sesquioxide: the α , β , γ and δ -phase, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie.* 444 (1978) 151–166.
- [21] A.A. Zav'yalova, R.M. Imamov, Cubic structure of δ -bismuth sesquioxide, *Kristallografiya.* 14 (1969) 331–333.
- [22] J.W. Medernach, R.L. Snyder, Powder diffraction patterns and structure of the bismuth oxides, *J. Am. Ceram. Soc.* 61 (1978) 494–497.
- [23] H.A. Harwig, A.G. Gerards, The polymorphism of bismuth sesquioxide, *Thermochim. Acta.* 28 (1979) 121–131. doi:10.1016/0040-6031(79)87011-2.
- [24] S.K. Blower, C. Greaves, The structure of β -Bi₂O₃ from powder neutron diffraction data, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 44 (1988) 587–589. doi:10.1107/S0108270187011661.
- [25] E.M. Levin, R.S. Roth, Polymorphism of bismuth sesquioxide. II. Effect of oxide additions on the polymorphism of Bi₂O₃, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys.*

- Chem. 68A (1964) 197. doi:10.6028/jres.068A.020.
- [26] N. Cornei, N. Tancret, F. Abraham, O. Mentre, New E-Bi₂O₃ Metastable Polymorph, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 4886–4888. doi:10.1021/ic0605221.
- [27] A.F. Gualtieri, S. Immovilli, M. Prudenziati, Powder X-ray diffraction data for the new polymorphic compound ω -Bi₂O₃, *Powder Diffr.* 12 (1997) 90–92.
- [28] H.A. Harwig, A.G. Gerards, Electrical properties of the alpha, beta, gamma and delta phases of bismuth sesquioxide, *J. Solid State Chem.* 26 (1978) 265–274. doi:10.1016/0022-4596(78)90161-5.
- [29] P. Shuk, Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi₂O₃, *Solid State Ionics.* 89 (1996) 179–196. doi:10.1016/0167-2738(96)00348-7.
- [30] M. Mehring, From molecules to bismuth oxide-based materials: Potential homo- and heterometallic precursors and model compounds, *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007) 974–1006. doi:10.1016/j.ccr.2006.06.005.
- [31] L.G. Van Uitert, L. Egerton, Bismuth titanate. a ferroelectric, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 959. doi:10.1063/1.1736142.
- [32] H. Nagata, M. Yoshida, Y. Makiuchi, T. Takenaka, Large Piezoelectric Constant and High Curie Temperature of Lead-Free Piezoelectric Ceramic Ternary System Based on Bismuth Sodium Titanate-Bismuth Potassium Titanate-Barium Titanate near the Morphotropic Phase Boundary, *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* 42 (2003) 7401–7403. doi:10.1143/JJAP.42.7401.
- [33] B. Aurivillius, Mixed bismuth oxides with layer lattices. II. Structure of Bi₄Ti₃O₁₂, *Ark. Kemi.* 1 (1949) 463–480.
- [34] J.F. Dorrian, R.E. Newnham, D.K. Smith, M.I. Kay, Crystal structure of Bismuth Titanate, *Ferroelectr.* 3. (1971) 17–27.
- [35] T. Kojima, T. Sakai, T. Watanabe, H. Funakubo, K. Saito, M. Osada, Large remanent polarization of (Bi,Nd)₄Ti₃O₁₂(Bi,Nd)₄Ti₃O₁₂ epitaxial thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2746.
- [36] U. Chon, K.-B. Kim, H.M. Jang, G.-C. Yi, Fatigue-free samarium-modified bismuth titanate „ Bi 4Å x Sm x Ti 3 O 12 ... film capacitors having large spontaneous polarizations, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3137–3139. doi:10.1063/1.1415353.
- [37] J. Ma, J. Gu, D. Su, X.M. Wu, C.H. Song, W. Li, et al., Structural and ferroelectric properties of yttrium substituted bismuth titanium thin films, *Thin Solid Films.* 492 (2005) 264–268. doi:10.1016/j.tsf.2005.07.117.
- [38] D.M. Mattox, HANDBOOK OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITION (PVD): Film Formation , Adhesion , Surface preparation and contamination control, Noyes Publications, New Jersey, 1998. doi:10.1080/10426919908907566.
- [39] K.K. Schuegraf, K. Seshan, Handbook of Thin Film Deposition Processes and

- Techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications, *Angew. Chemie.* 101 (2002) 646. doi:10.1002/ange.19891010662.
- [40] A.W. Wright, On the production of transparent metallic film by the electrical discharge in exhausted tubes, *Am. J. Sci.* 73 (1877) 49–55. doi:10.2475/ajs.s3-13.73.49.
- [41] A.W. Wright, On a new process for the electrical deposition of metals, and for constructing metal-covered glass specula, *J. Franklin Inst.* 104 (1877) 242–251. doi:10.1016/0016-0032(77)90348-9.
- [42] S. Swann, Magnetron sputtering, *Phys. Technol.* 19 (1988) 67–75. doi:10.1088/0305-4624/19/2/304.
- [43] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications, *Vacuum.* 56 (2000) 159–172. doi:10.1016/S0042-207X(99)00189-X.
- [44] J.A. Thornton, High Rate Thick Film Growth, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 239–260. doi:10.1146/annurev.ms.07.080177.001323.
- [45] G.D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony, High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 5243–5275. doi:10.1063/1.1361065.
- [46] K.S. Sree Harsha, Dry Etching, in: *Princ. Vap. Depos. Thin Film.*, 2006: pp. 1073–1134. doi:10.1016/B978-008044699-8/50013-9.
- [47] A. Wassilkowska, A. Czaplicka-Kotas, A. Bielski, M. Zielina, AN ANALYSIS OF THE ELEMENTAL COMPOSITION OF MICRO-SAMPLES USING EDS TECHNIQUE, <http://www.ejournals.eu/Czasopismo-Techniczne/>. 2014 (2015) 133–148. doi:10.4467/2353737XCT.14.283.3371.
- [48] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C.E. Lyman, E. Lifshin, et al., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3rd ed., Springer US, 2003. doi:10.1007/978-1-4615-0215-9.
- [49] B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*, 1st ed., Dover Publications Inc., 1969.
- [50] U. Angst, M. Büchler, On the applicability of the Stern-Geary relationship to determine instantaneous corrosion rates in macro-cell corrosion, *Mater. Corros.* 66 (2015) 1017–1028. doi:10.1002/maco.201407997.
- [51] F. Mansfeld, K.B. Oldham, A modification of the Stern-Geary linear polarization equation, *Corros. Sci.* 11 (1971) 787–796. doi:10.1016/S0010-938X(71)80012-4.
- [52] S. Caines, F. Khan, Y. Zhang, J. Shirokoff, Simplified electrochemical potential noise method to predict corrosion and corrosion rate, *J. Loss Prev. Process Ind.* 47 (2017) 72–84. doi:10.1016/j.jlp.2017.02.023.
- [53] S. Legutko, *Quality Evaluation of Surface Layer in Highly Accurate Manufacturing*, (2014).

- [54] J.C. Wyant, *Optical testing and testing instrumentation*. College of Optical Sciences, University of Arizona, 2009.
- [55] D. Gusain, V. Srivastava, V.K. Singh, Y.C. Sharma, Crystallite size and phase transition demeanor of ceramic steel, *Mater. Chem. Phys.* 145 (2014) 320–326. doi:10.1016/j.matchemphys.2014.02.015.
- [56] N.A. Sekushin, M.S. Koroleva, I. V. Piir, Electrochemical properties of iron-containing bismuth titanates with the layered perovskite structure, *Russ. J. Electrochem.* 51 (2015) 820–826. doi:10.1134/S1023193515090116.
- [57] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi, X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods, *Solid State Sci.* 13 (2011) 251–256. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024.
- [58] M. Saad, A. Kassis, Effect of rf power on the properties of rf magnetron sputtered ZnO:Al thin films, *Mater. Chem. Phys.* 136 (2012) 205–209. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.06.053.
- [59] A.M. Engwall, Z. Rao, E. Chason, Origins of residual stress in thin films: Interaction between microstructure and growth kinetics, *Mater. Des.* 110 (2016) 616–623. doi:10.1016/j.matdes.2016.07.089.

A. Anexo: Publicaciones y ponencias en congresos

Durante el desarrollo de este trabajo de maestría se publicaron 5 artículos y se participó como ponente en 4 ocasiones, como se muestra a continuación:

Publicaciones

1. M.J. Pinzón, J.E. Alfonso, J.J. Olaya, and C.A. Pineda-Vargas; Annealing effect on corrosion resistance of $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ coatings; *Revista Mexicana de Física*, Vol. 62, pp. 450–455 (2016); <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57046491007>
2. M.J. Pinzón, J.E. Alfonso & J.J. Olaya; Influence of the parameters of fabrication on the optical properties of $\text{Bi}_{1.7}\text{Ti}_{2.0}\text{O}_{6.624}$ thin films; *Thin Solid Films*, Vol. 549 (2013); <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.074>
3. J.E. Alfonso, J.J. Olaya, M.J. Pinzón & J.F. Marco; Potentiodynamic polarization studies and surface chemical composition of bismuth titanate ($\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) films produced through radiofrequency magnetron sputtering; *Materials*, Vol. 6, Issue 10 (2013); doi:10.3390/ma6104441
4. M.J. Pinzón, J.E. Alfonso & J.J. Olaya; Electrochemical studies of the corrosion resistance of bismuth titanate thin films deposited by Rf sputtering; *Rev. Aca. Colombiana de ciencias exactas, físicas y naturales*, Vol. 37 (2013); ISSN: 0370-3908
5. C.M. Bedoya-Hincapié, M.J. Pinzón, J.E. Alfonso, E. Restrepo-Parra & J.J. Olaya; Physical-Chemical properties of bismuth and bismuth oxides: synthesis, characterization and applications; *DYNA*, Vol. 79, No. 176 (2012); ISSN: 0012-7353 (printed); ISSN: 2346-2183 (online)

Ponencias en congresos

1. 41st International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films; Congreso Internacional; San Diego, CA, USA, Abril - Mayo (2014);

- Presentación Oral

Influence of the annealing in the corrosion resistance of $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ coatings deposited on $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$

2. 40th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films; Congreso Internacional; San Diego, CA, USA, Abril - Mayo (2013);

- Presentación de Poster

Study of the surface chemical composition and evaluation of corrosion resistance of $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ thin films deposited by RF magnetron sputtering

3. XXI International Materials Research Congress; Materials Research Society; Congreso Internacional; Cancún, México, Agosto (2012)

- Presentación Oral

Influence of fabrication parameters on crystallization and microstructure of $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$ thin films deposited by RF sputtering

- Presentación de Poster

Evaluation of corrosion resistance of $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ thin films deposited through RF sputtering