

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE
SISTRATOS DE SILICIO MODIFICADOS SUPERFICIALMENTE CON IONES
DE TITANIO Y NITRURO DE TITANIO**

**JORGE ARMANDO CORONADO QUIJANO
JESÚS EDUARDO GONZÁLEZ ACEVEDO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2014**

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE
SISTRATOS DE SILICIO MODIFICADOS SUPERFICIALMENTE CON IONES
DE TITANIO Y NITRURO DE TITANIO**

**JORGE ARMANDO CORONADO QUIJANO
JESÚS EDUARDO GONZÁLEZ ACEVEDO**

**Trabajo de grado, presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

Director

Ph.D. DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

Codirector

M.Sc. ELY DANNIER V-NIÑO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2014

DEDICATORIA

A mi abuela por su amor, sabiduría e inspiración, gracias por nunca perder la fe en mí en los momentos más difíciles. A mi tío por su gran apoyo y consejos a lo largo de mi vida.

A mis demás familiares que me acompañaron y apoyaron en esta etapa de mi vida.

A mis grandes amigos Carlos Javier, Carlos Eduardo, Álvaro Iván, Gerson, Carolina, Laura, Asbleidy, Jahir, Marlon, Duvan, Daniel, Reinaldo, Albert, por compartir conmigo en los buenos y malos momentos.

A mis directores Darío y Dannier, por su gran colaboración y paciencia en la realización de esta investigación.

Jesús Eduardo

DEDICATORIA

Este gran paso se lo dedico a mis padres por su gran apoyo, dedicación, paciencia y amor que han tenido conmigo, al no perder la fe en que alcanzara esta meta.

A mis hermanos Carlos Andrés, Andrea Lucero y Oscar Fabián, a mi tío Juan Pablo y mi tía Catalina y a mi nona y a todos mis familiares por estar conmigo y por ayudarme cuando lo he necesitado.

A mis amigos Gerardo Parra, William Rincón, Fabián Gonzales, Libardo Camargo, Ludwing Delgado, Zamir Daza, Miguel Rey, Iván Cáceres, Juan Danny, Heider Quintero, a mis compañeros de Patio Constructor, a todos y cada uno de mis parceros, por estar a mi lado y ser mis amigos incondicionales, ser un apoyo y ser los hermanos que han estado batallando conmigo.

A Leidy Katherine Luna por ser la mujer que ha aguantado mi caídas, malgenios, es un apoyo incondicional y una amiga que ha estado en las buenas y las malas, a Andrea Becerra por ser una parcerera, y ser una mujer muy carismática y de buena energía.

Al profesor Darío y al Profesor Dannie por darnos la confianza de desarrollar el proyecto y también por ayudarnos a realizar el mismo.

Gracias a todos ustedes, como diría el gran Gustavo Cerati "gracias totales".

Jorge Armando

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo de investigación expresan sus más sinceros agradecimientos a:

El profesor Darío Yesid Peña Ballesteros, director del proyecto, por su apoyo y confianza para la realización y culminación de este trabajo. Al profesor Ely Dannier V-Niño, codirector de esta investigación por su valiosa orientación, paciencia y colaboración.

El grupo de Investigación en Física y Tecnología del Plasma (FITEK), por su asesoría, capacitación y servicios prestados, en especial a su integrante Dannier, por brindarnos su tiempo y capacitarnos en el manejo del reactor JUPITER (Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor).

El grupo de Investigaciones en Corrosión, por brindarnos la oportunidad de desarrollar este proyecto.

El profesor Custodio Vásquez Quintero, por su asesoría en el análisis de los ensayos electroquímicos.

El Laboratorio de Difracción de Rayos X y al Laboratorio de Microscopía en especial a los Físicos Carlos Alberto Chacón Ávila y Carolina Mendoza Luna. Al centro de Materiales y nanociencias.

A cada uno de los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, por su ayuda y enseñanzas a lo largo de nuestra carrera universitaria y a los técnicos de la Escuela Ambrosio Carrillo y Domingo Carreño, por su colaboración incondicional.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	18
1. OBJETIVOS.....	20
1.1. GENERAL.....	20
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
2. MARCO REFERENCIAL.....	21
2.1. SILICIO	21
2.2. IMPLANTACIÓN IÓNICA.....	22
2.3. IMPLANTACIÓN IÓNICA TRIDIMENSIONAL (3DII)	23
2.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	24
2.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	25
2.6. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.....	25
2.7. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	27
2.8. ENSAYO DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA	28
3. ANTECEDENTES.....	29
4. DISEÑO METODOLÓGICO.....	33
4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	34
4.2. MATERIAL DE ESTUDIO	34
4.3. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL	35
4.3.1. Limpieza por bombardeo iónico (Sputtering)	36
4.3.2. Modificación superficial	37
4.4. ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN	38
4.4.1. Ensayos electroquímicos	39
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	42
5.1. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	42
5.1.1. Potencial de circuito abierto (OCP).....	42
5.1.2. Resistencia a la polarización (Rp).....	42

5.1.3. Curvas de polarización potenciodinámicas	48
5.1.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	50
5.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	53
5.2.1. Espectroscopía de energía dispersa (EDS)	56
5.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS SUSTRATOS DE SILICIO MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	58
6. CONCLUSIONES	62
7. RECOMENDACIONES.....	64
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
BIBLIOGRAFÍA.....	69
ANEXOS	73

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología utilizada en la investigación.....	33
Figura 2. Ubicación de las muestras en el cátodo de la cámara de descargas del reactor MOSMET.	37
Figura 3. Medidas Rp sustratos de silicio inmersas en solución de NaCl al 5 %. (a) Limpieza superficial con HF. (b) Sin limpieza superficial.	44
Figura 4. Diagrama de Pareto estandarizado para Rp: (a) Con limpieza superficial de HF; (b) Sin limpieza superficial.	46
Figura 5. Curvas de polarización potenciodinámica.....	49
Figura 6. Diagramas Bode, sustratos de silicio comparados con el blanco. (a) Modificados superficialmente con iones de Ti, tiempo de exposición: 10 y 5 min; (b) Modificados superficialmente con iones de TiN, tiempo de exposición: 10 y 5 min.	51
Figura 7. Diagramas Ángulo de fase, sustratos de silicio comparados con el blanco. (a) Modificados superficialmente con iones de Ti, tiempo de exposición: 10 y 5 min; (b) Modificados superficialmente con iones de TiN, tiempo de exposición: 10 y 5 min.	52
Figura 8. Difractogramas sustratos de silicio modificados superficialmente: (a) Iones de Ti, tiempo de exposición: 10 min, Posición 1,5; (b) Blanco	59
Figura 9. Difractograma silicio a 1300 °C. Base de datos cristalográfica de minerales.	61

LISTA DE IMÁGENES

	Pág.
Imagen 1. Sustratos de silicio modificados con iones de: (a) Ti, (b) TiN.....	35
Imagen 2. Reactor JUPITER del grupo FITEK, Escuela de Física–UIS.	36
Imagen 3. Montaje experimental ensayos electroquímicos	40
Imagen 4. Montaje en el Microscopio Electrónico de Barrido de los sustratos de Silicio modificados superficialmente.	53
Imagen 5. Sustratos de silicio modificados superficialmente con iones de Ti (B1) a 5000x: (a) Posición 1,5; (b) Posición 7,5; (c) Posición 10,5.....	73
Imagen 6. Sustratos de silicio modificados superficialmente con iones de Ti (B2) a 5000x: (a) Posición 1,5; (b) Posición 7,5; (c) y Posición 10,5.	74
Imagen 7. Sustratos de silicio modificados superficialmente con iones de TiN (B3) a 5000x: (a) Posición 1,5; (b) Posición 7,5 y (c) Posición 10,5.	75
Imagen 8. Sustratos de silicio modificados superficialmente con iones de TiN (B4) a 5000x: (a) Posición 1,5; (b) Posición 7,5 y (c) Posición 10,5.	76
Imagen 9. Sustratos de silicio sin modificación superficial (Blanco) a diferentes aumentos: (a) 500x; (b) 1000x y (c) 10000x.	77
Imagen 10. Sustratos de silicio luego de realizar ensayos electroquímicos (Rp, EIS y extrapolación de Tafel): (a) B1 a 500x y 5000x; (b) B2 a 5000x y 10000x; (c) B3 a 1000x y 5000x y (d) B4 a 5000x y 10000x.	78
Imagen 11. Análisis EDS sustratos de silicio modificados superficialmente con iones de Ti (B1): (a) Posición 1,5; (b) Posición 7,5; (c) Posición 10,5.	79
Imagen 12. Análisis EDS sustratos de silicio modificados superficialmente con iones de Ti (B2): (a) Posición 1,5; (b) Posición 7,5; (c) Posición 10,5.	81
Imagen 13. Análisis EDS sustratos de silicio modificados superficialmente con iones de TiN (B3): (a) Posición 1,5; (b) Posición 7,5; (c) Posición 10,5.	83

Imagen 14. Análisis EDS sustratos de silicio modificados superficialmente con iones de TiN (B4): (a) Posición 1,5; (b) Posición 7,5; (c) Posición 10,5.....85

Imagen 15. Análisis EDS sustratos de silicio luego de realizar ensayos electroquímicos (Rp, EIS y extrapolación de Tafel): (a) P3Ti10m; (b) P3Ti5m; (c) P3TiN10m; (d) P3TiN5m; (e) Sin modificación superficial (Blanco).87

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Condiciones de limpieza por bombardeo iónico.....	37
Tabla 2. Condiciones de implantación iónica tridimensional.....	38
Tabla 3. Clasificación de las muestras.....	39
Tabla 4. Parámetros utilizados para ensayos de Resistencia a la Polarización (Rp)	41
Tabla 5. Parámetros utilizados en los ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	41
Tabla 6. Parámetros utilizados en los ensayos de polarización potenciodinámica	41
Tabla 7. Medidas Rp en sustratos implantados a descargas de 10 Kv y tiempo de exposición: (10mTi y 5mTi), (10mTiN y 5mTiN) con HF	44
Tabla 8. Medidas Rp en sustratos implantados a descargas de 10 Kv y tiempo de exposición: (10mTi y 5mTi), (10mTiN y 5mTiN) sin HF	44
Tabla 9. Variables y niveles seleccionados para las diferentes muestras.	45
Tabla 10. Análisis de Varianza para Rp: (a) Limpieza superficial con HF; (b) Sin limpieza superficial.....	47
Tabla 11. Potenciales de reducción estándar para el titanio y silicio.	49
Tabla 12. Medidas polarización potenciodinámica sustratos de silicio	50
Tabla 13. Diámetro promedio de las micro gotas de titanio formadas en la superficie de los sustratos de silicio modificados superficialmente a descargas de 10 Kv y tiempo de exposición: 5 min (B2 y B4), 10 min (B1 y B3).	54
Tabla 14. Condiciones Difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE	59

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Micrografías SEM sustratos de silicio modificados superficialmente. ..73	
ANEXO B. Análisis EDS sustratos de silicio modificados superficialmente.79	
ANEXO C. Análisis EDS silicio sin modificación superficial en otros puntos.89	

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE SUSTRATOS DE SILICIO MODIFICADOS SUPERFICIALMENTE CON IONES DE TITANIO Y NITRURO DE TITANIO.*

AUTORES: GONZÁLEZ ACEVEDO, Jesús E y CORONADO QUIJANO, Jorge A.**

PALABRAS CLAVES: Sustratos de Silicio, Modificación superficial, Productos de corrosión, Técnicas electroquímicas, Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido.

DESCRIPCIÓN

La razón de la creciente demanda que tiene el silicio hasta nuestros días, no solo es debida a sus propiedades electrónicas, sino también a sus excelentes propiedades mecánicas, térmicas y magnéticas. Se han realizado estudios de este material en aplicaciones tecnológicas, principalmente en la industria microelectrónica como material básico para la producción de chips que se pueden implantar en transistores y pilas solares. Por lo tanto, es de vital importancia investigar acerca del mecanismo de degradación, para así alargar la vida útil de la tecnología fabricada con este material.

Es por ello que el Grupo de Investigación en Física y Tecnología del Plasma (FITEK) junto con el Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander (UIS), se encuentran desarrollando una nueva tecnología de modificación superficial de sólidos mediante descargas pulsadas de alto voltaje y de arco eléctrico a bajas presiones, realizada en el reactor MOSMET (Modificación Superficial de Metales).

La presente investigación busca mediante ensayos electroquímicos: Rp (Resistencia la Polarización), EIS (Espectroscopía de Impedancia Electroquímica) y Tafel. Técnicas de caracterización: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Difracción de Rayos X (DRX), evaluar el desempeño de las superficies de sustratos de silicio no modificadas y modificadas con iones de especies metálicas (titanio) y no metálicas (nitrógeno).

Los resultados obtenidos, indican que las muestras de silicio implantadas a 10 minutos con titanio en la posición 12 (P12Ti10m), luego de estar en inmersión, presentan una menor velocidad de corrosión en comparación con las demás muestras implantadas. De acuerdo al análisis estadístico no es un resultado relevante, debido a que no se hicieron repeticiones.

En el análisis SEM y EDS se evidenció la presencia de especies iónicas de Ti y TiN, defectos superficiales e impurezas de otros elementos químicos que influyeron en la superficie de las muestras.

* Trabajo de grado.

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director. Ph. D. Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector. MSc. Ely Dannier V-Niño.

ABSTRACT

TITLE: EXPERIMENTAL STUDY OF THE CORROSION RESISTANCE OF SILICON SUBSTRATES SURFACE MODIFIED BY TITANIUM AND TITANIUM NITRIDE IONS.*

AUTHORS: GONZÁLEZ ACEVEDO, Jesús E. and CORONADO QUIJANO, Jorge A.**

KEY WORDS: Silicon substrates, surface modifier, corrosion products, Electrochemical Techniques, X Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy.

DESCRIPTION

The reason for the growing demand for silicon has until today, is not only due to their electronic properties but also excellent mechanical, thermal and magnetic properties. It has a special interest in the microelectronics industry as basic material for the creation of chips that can be implanted in transistors, solar cells. For this reason it is vital research the mechanism of degradation, thereby extend the useful life of the technology made with this material.

This is why the Research Group in Physics and Plasma Technology (FITEK) together with the Research Group on Corrosion (GIC) from the Industrial University of Santander (UIS), are developing a new technology for surface modification of solids by pulsed high voltage and low pressure electric arc downloads, made in the reactor MOSMET (Surface Modification of Metals).

This research look by electrochemical tests: Polarization Resistance (R_p), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Tafel. Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (DRX), evaluate the performance of the surfaces for silicon substrates unmodified and modified with metal ion species (Titanium) and not metallic (nitrogen).

The results indicate that the silicon samples implanted with titanium within 10 minutes at position 12 (P12Ti10m), after being submerged have a lower corrosion rate compared to other implanted samples. According to the statistical analysis is not an important result, because no repetitions are made.

By SEM and EDS analysis, the presence of Ti and TiN ionic species, surface defects and impurities of other chemical elements that influenced the surface of the samples was demonstrated.

* Researchk Work.

** Physicochemical Enginnering Faculty. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director Ph. D. Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector. MSc. Ely Dannier V-Niño.

INTRODUCCIÓN

La creciente demanda que tiene el silicio hasta nuestros días, es debida a sus excelentes propiedades electrónicas, mecánicas, químicas, térmicas, magnéticas, entre otras [1].

El silicio es de gran utilidad en el campo electrónico y tecnológico. Es la base de la mayor parte de circuitos integrados debido a sus buenas propiedades semiconductoras, el bajo costo en general y su abundancia en la tierra [2].

Desde los métodos tradicionales como la electrodeposición de metales, hasta las técnicas más recientes, como la implantación de iones y los tratamientos híbridos (Implantación-Deposición), son de interés mundial para mitigar los problemas de corrosión [3], [4].

Como una alternativa a los procesos de modificación superficial avanzada, se presenta la implantación iónica tridimensional (Three Dimensional Ion Implantation-3DII), la cual permite adecuar sistemas que logran aumentar significativamente la capacidad de funcionamiento de los equipos. Mediante esta técnica las muestras están inmersas en un plasma y toda la superficie es bombardeada simultáneamente por el flujo de iones sin necesidad de ser manipulada, lo que permite un tratamiento superficial de alta calidad para piezas con formas irregulares.

Es por ello que el Grupo de Investigación en Física y Tecnología del Plasma (FITEK) junto con el Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander (UIS), mediante la técnica 3DII, investigan como mejorar las propiedades superficiales del silicio como la resistencia a la corrosión [5].

De acuerdo a lo anterior, se analiza mediante técnicas electroquímicas de Resistencia a la Polarización (R_p), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y curvas de polarización potenciodinámica el comportamiento de la resistencia a la corrosión en sustratos de silicio expuestos a un tratamiento superficial mediante descargas pulsadas de alto voltaje y de arco eléctrico a bajas presiones con iones de nitrógeno y titanio, en el reactor de Modificación Superficial de Metales (MOSMET).

Así mismo, se analizan mediante técnicas de caracterización (Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos X) los paradigmas acerca del ión implantado cuando ingresa a la estructura del material formando o no formando compuestos, fases presentes, composición química y cantidad de especies.

1. OBJETIVOS

1.1. GENERAL

- ✓ Estudiar la resistencia a la corrosión de sustratos de Silicio modificados superficialmente con iones de titanio y nitruro de titanio.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Evaluar mediante las técnicas Rp y Tafel la velocidad de corrosión de sustratos de Silicio modificados y no modificados superficialmente expuestos en solución salina al 5%.
- ✓ Analizar la estabilidad de los óxidos formados en la superficie de los sustratos al ser implantados con iones de titanio y nitruro de titanio empleando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).
- ✓ Caracterizar la morfología y la cristalinidad de los sustratos de Silicio modificados superficialmente con iones de titanio y nitruro de titanio, mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

2. MARCO REFERENCIAL

A continuación se hace una breve descripción teórica sobre las técnicas aplicadas y el material estudiado en este trabajo de investigación.

2.1. SILICIO

El silicio (Si) es un elemento químico metaloide, número atómico 14, situado en el grupo 14 de la tabla periódica de los elementos químicos. Pertenece a la familia de los carbonoides. Es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre (27,7% en peso) después del oxígeno. Se disuelve en ácido fluorhídrico formando el gas tetrafluoruro de silicio, SiF_4 , y es atacado por los ácidos nítrico, clorhídrico y sulfúrico, aunque el dióxido de silicio formado inhibe la reacción. También se disuelve en hidróxido de sodio, formando silicato de sodio y gas hidrógeno. A temperaturas ordinarias el silicio no es atacado por el aire, pero a temperaturas elevadas reacciona con el oxígeno formando una capa de sílice que impide que continúe la reacción. A altas temperaturas reacciona también con nitrógeno y cloro formando nitruro de silicio y cloruro de silicio, respectivamente [6].

Se utiliza en aleaciones, en la preparación de las siliconas, en la industria de la cerámica técnica y, debido a que es un material semiconductor muy abundante, tiene un interés especial en la industria electrónica y microelectrónica como material básico para la creación de chips que se pueden implantar en transistores, pilas solares y una gran variedad de circuitos electrónicos. El silicio es un elemento vital en numerosas industrias [6].

En la industria del acero se utiliza como componente de las aleaciones de silicio-acero. Para fabricar el acero, se desoxida el acero fundido añadiéndole pequeñas cantidades de silicio; el acero común contiene menos de un 0,30% de silicio. El

acero al silicio, que contiene de 2,5 a 4% de silicio, se usa para fabricar los núcleos de los transformadores eléctricos. Existe una aleación de acero, el durirón, que contiene un 15% de silicio y es dura, frágil y resistente a la corrosión; el durirón se usa en los equipos industriales que están en contacto con productos químicos corrosivos [6].

2.2. IMPLANTACIÓN IÓNICA

La implantación iónica consiste en la aceleración de iones contra la superficie del sólido, que debido a la energía cinética del ion, éste penetra en la red cristalina generando una serie de procesos mutuamente ligados, principalmente los siguientes:

- ✓ Dispersión superficial y volumétrica de iones incidentes (incluso con cambios de carga eléctrica).
- ✓ Emisión desde el medio condensado de partículas cargadas y neutras y sus complejos (emisión ion-ion, emisión ion-electrón, sputtering, adsorción estimulada por iones de los átomos de la superficie del sólido).
- ✓ Emisión de radiación electromagnética con un rango amplio de frecuencias.
- ✓ Creación de defectos tanto en la superficie como en el volumen del sólido (vacancias, intersticios, dislocaciones).

Los anteriores procesos físicos producen una alteración superficial en el comportamiento mecánico y químico, así como también en las propiedades tribológicas del material [7].

La implantación iónica en las superficies normalmente produce deformaciones de estructura y cambios en la composición que son el origen de su aumento de resistencia al desgaste, fricción y corrosión. Los iones implantados se distribuyen en una profundidad que oscila entre 200 y 2000 capas atómicas (0.05 μm , 0.5 μm) dependiendo del tipo de ion, del material base y de la energía del bombardeo.

La energía de los iones, así como las especies iónicas y la composición del blanco (objetivo), determinan la profundidad con la que penetran los iones en el sólido: un haz de iones mono energéticos tienden a una alta profundidad [7]. Cada ion individualmente produce muchos defectos puntuales en el blanco cuando es impactado, como vacantes e intersticios. El ion colisiona ocasionando una transferencia significativa de energía para el átomo que se encuentra en el blanco, produciendo el desplazamiento del sitio cristalino que se encuentra.

La implantación iónica se utiliza en la fabricación de dispositivos semiconductores, así como en otras aplicaciones de los materiales. Los iones alteran la composición del blanco (metal) provocando un cambio en la estructura cristalina.

2.3. IMPLANTACIÓN IÓNICA TRIDIMENSIONAL (3DII)

La técnica 3DII [8], es una alternativa a las técnicas de implantación iónica vía plasma la cual se basa en una descarga pulsada de alto voltaje a bajas presiones. Los primeros investigadores que estudiaron este tipo de descarga fueron Klafeld, Pokrovskaya-Soboleva [9] y McClure [10].

Las características específicas de descarga son:

- ✓ El voltaje de mantenimiento de la descarga coincide con el voltaje de encendido.

- ✓ La descarga se enciende y se mantiene bajo la diferencia de potencial entre los electrodos en un rango que va desde 10 hasta 100 KeV aproximadamente.
- ✓ La descarga es auto sostenida, es decir, no necesita de un plasma de soporte.
- ✓ La descarga tiene estructura estacionaria durante todo el período después de su formación con una capa catódica de poco espesor donde se cae prácticamente todo el voltaje aplicado, esta capa adquiere forma de cátodo.

El plasma generado en este tipo de descarga se comporta como una fuente de iones que adquiere una alta energía (decenas de keV), proporcional al potencial suministrado en la zona de caída catódica hacia la superficie de la muestra. De esta forma se tiene una implantación perpendicular a la superficie, con un flujo de iones cuasimonoenergéticos. Esto resulta ser muy importante si se tiene en cuenta que la máxima dosis retenida por una muestra implantada está determinada por el ángulo de incidencia de los iones [11]. Además el rango de bajas presiones (menos de 4 Pa) disminuye significativamente la posibilidad de contaminación de las muestras.

Al utilizar las tecnologías de implantación iónica, los límites de las concentraciones de las sustancias que se van a insertar dentro del volumen de las muestras se determinan por la interacción cinética de iones de alta energía con la red cristalina y no a partir de las constantes de difusión de los procesos equilibrados de saturación de la superficie como se hace en los métodos tradicionales plasmotérmicos para el tratamiento superficial de materiales [12].

2.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Esta técnica utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a

la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría sólo requieren que estas sean conductoras [13].

2.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos en muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X.

En algunos casos, es interesante realizar el estudio de la evolución térmica de los difractogramas (termodifractometría) para conocer la evolución de la cristalinidad de la muestra, caracterizar los procesos de descomposición térmica, los cambios de fase que tienen lugar, etc [14].

2.6. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

En un sistema cualquiera que tenga lugar la corrosión, existe un balance entre las reacciones anódicas y catódicas en la superficie del metal, dando lugar a un potencial de equilibrio entre las reacciones. La polarización consiste en el desplazamiento del potencial de equilibrio y este se representa a través de los diagramas de Evans, en los cuales se relaciona la densidad de corriente con el potencial aplicado.

Conociendo que en principio toda la superficie electródica es equipotencial (mantiene el mismo potencial eléctrico sobre toda la superficie), el metal que se corroe asume un único potencial de electrodo, haciendo que todas las áreas anódicas y catódicas se polaricen para alcanzar un solo valor de potencial, y este se conoce como potencial de circuito abierto [15].

La resistencia a la polarización es una de las más usadas para medir velocidades de corrosión. Se basa en la medida de la resistencia aparente de un electrodo de trabajo que se polariza anódica o catódicamente a valores de sobrepotencial no mayores de 10-20 mV. Se determina midiendo la velocidad de corrosión, y debe realizarse en medios electrolíticamente conductores (incluye la caída IR).

En un artículo publicado en Journal of Electrochemical Society, Stern and Geary escribieron “se deriva una ecuación relacionando la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel, lo cual es una nueva aproximación experimental al estudio de la electroquímica de los metales en oxidación” [16].

La ecuación se presenta a continuación:

$$i_{corr} = \frac{B}{Rp} \quad (1)$$

$$B = \frac{(b_{abc})}{[2.303 b_{abc}]} \quad (2)$$

Donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente.

La ecuación (1) establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), en otras palabras, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la

polarización. Recuerda la conocida Ley de ohm, donde establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente que es limitado por una resistencia [17].

2.7. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La Espectroscopia de impedancias, también conocida como EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) es una técnica relativamente moderna, ya que se comenzó a aplicar en los años setenta. Debe su existencia a la aparición de circuitos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia y fase variable [18].

La técnica consiste en la aplicación de un potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y en la medición en el campo complejo de la intensidad resultante. El montaje experimental es prácticamente idéntico al utilizado para la medición de las curvas de polarización, pero, a diferencia de éste, se mide el desajuste de fase respecto a la frecuencia del potencial aplicado, lo que requiere el uso de un analizador de frecuencias.

A partir de las mediciones de desajuste y de amplitud de la corriente resultante, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado, en forma de número complejo, del cual pueden ser separadas las componentes real e imaginaria mediante un análisis matemático apropiado.

La interpretación de los resultados experimentales en términos de parámetros de corrosión requiere el uso de una analogía entre el sistema material-medio estudiado y un circuito eléctrico.

A partir de un esquema eléctrico dado, es posible representar de diversas formas los parámetros obtenidos en los experimentos de espectroscopia de impedancias.

Los circuitos son utilizados para modelar una interfaz metal-solución conductora, del cual el gráfico de Nyquist representa sus características conductoras [19].

El diagrama de Nyquist da la posibilidad de identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo EIS; como por ejemplo, se puede obtener R_p (la resistencia de transferencia de cargas del material estudiado), C (capacidad de la interfaz estudiada) y R_W (resistencia eléctrica del medio de trabajo).

Otra representación gráfica, el diagrama de Bode, que permite conocer la impedancia de transferencia tanto del material como del medio de trabajo [20].

2.8. ENSAYO DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA

Una curva de polarización es la representación gráfica de la función que relaciona los valores de corriente y potencial. Para determinar las curvas se realizan barridos de potencial, registrando la intensidad a través de un potenciostato. El equipo aplica un determinado potencial entre el material a ensayar (que se utilizará como electrodo de trabajo) y un electrodo de referencia (Ag/AgCl) y la intensidad se mide a través de un electrodo auxiliar (Pt, metal noble, inerte) que cierra el circuito.

La intensidad se representa en función del potencial entre un rango que empieza en el potencial de corrosión y avanza en el sentido requerido por el propio material, anódico o catódico. La velocidad de barrido de potenciales debe ser lo suficientemente lenta como para permitir el intercambio de cargas que se produce en la interfase del material (norma ASTM G5) [21]. Las curvas de polarización potenciodinámicas son particularmente efectivas cuando se analizan materiales cuyo comportamiento de polarización no varía con el tiempo.

3. ANTECEDENTES

Existen diversas técnicas de tratamiento superficial de materiales, que en su mayoría están dirigidas hacia los aceros con el fin de mejorar sus propiedades físicas frente a la corrosión y el desgaste concretamente; la técnica de tratamiento superficial por haces iónicos de partículas cargadas viene desarrollándose con gran éxito desde finales de los años 70 [22].

Algunas de las investigaciones presentadas a continuación fueron el punto de partida referente a éste trabajo en cuanto a la implementación de técnicas de modificación superficial en diferentes aleaciones:

DULCE, H. y Co. (2002): “Implantación iónica tridimensional mediante descargas de alto voltaje a bajas presiones del dispositivo Júpiter” [5]; se estudió las descargas eléctricas pulsadas de alto voltaje a bajas presiones en el dispositivo Júpiter utilizando implantación superficial mediante la técnica de 3DII. Se determinó mediante esta investigación que la modificación superficial en los aceros al carbono con iones de nitrógeno, presentaron una disminución del fenómeno de corrosión.

V-NIÑO, E. D. y Co. (2004): “Comportamiento del acero AISI SAE 4140 implantado con iones de nitrógeno en ambientes hidrogenados” [22]; se aplicó la técnica de 3DII con el objetivo de contrarrestar el problema de fragilidad de un acero industrial causada por la disolución de hidrogeno y los procesos de oxidación. Los resultados obtenidos reportaron el grado de fragilidad de las muestras implantadas en las descargas de 10 y 20 KeV con una dosis aproximada de 3×10^{17} iones/cm² disminuye significativamente este problema frente a las no tratadas.

MARTINEZ, I. y Co. (2005): “El efecto de la implantación iónica de nitrógeno en el comportamiento de la corrosión de aceros inoxidable en el medio de cloruros [23]”: en este trabajo se estudió el efecto de la implantación de nitrógeno en el comportamiento de la corrosión de un acero inoxidable austenítico AISI 304 y ferrítico AISI 430, empleando la técnica de implantación iónica tridimensional. Los resultados demostraron en términos generales, que la implantación de nitrógeno mejora la resistencia a la corrosión creciendo la resistencia a la polarización.

RUEDA, A. y Co. (2006): “Estudio del comportamiento de la corrosión nitrógeno”; trabajaron muestras de acero AISI SAE 1020 implantadas y no implantadas se les realizaron ensayos de corrosión, obteniendo velocidades de corrosión a partir de las pendientes de Tafel. Los resultados fueron un cambio significativo de los parámetros de corrosión ya que la velocidad de corrosión calculada para la muestra implantada resulta ser cuatro veces menor que la obtenida para la muestra no implantada.

MELLO, C. B. y Co. (2010): “Surface modification of SAE 1070 by chromium using plasma immersion implantation and deposition [24]” realizaron implantación de iones por medio de la técnica de (PIII), con el objetivo de evaluar la resistencia a la corrosión, propiedades tribológicas y morfológicas de la superficie de la muestra implantada. Las pruebas demostraron que la corrosión de la película de cromo formada debido a la implantación, aumenta el potencial de corrosión, convirtiendo el material más noble y disminuyendo la densidad de la corriente de corrosión, lo cual mejora la resistencia a corrosión del acero al carbono SAE 1070, indicando que las películas más gruesas mejoran significativamente la corrosión.

SALINAS Q., D. V., CHINCHILLA B., L. F. y Co. (2010): “Determinación de la resistencia de un acero AISI SAE 1045 implantado con iones de nitrógeno y titanio [25]”, por medio de la implantación iónica tridimensional (3DII), se modificó la superficie del acero AISI SAE 1045; dosis de implantación durante 60 a 90

minutos para el nitrógeno y para el titanio con dosis de 6-9 minutos, en conclusión mejoro el comportamiento electroquímico expuestos a una solución de cloruro de sodio de 3% por espacio de 28 día.

REYES C., M. S. y Co, (2011): “Estudio experimental de la resistencia a la corrosión de un acero al carbono AISI SAE 1020 implantado con iones de titanio vía plasma [26]” mediante pruebas electroquímicas se analizó el deterioro de las muestras con implantación y sin ella para evaluar el comportamiento frente a la corrosión, en donde los resultados muestran que los cupones implantados con 5 keV a un tiempo de 12 minutos mostraron mejores condiciones proporcionando mayor estabilidad del pulso de descarga.

V-NIÑO, E. D. y Co (2012): “Determinación de la velocidad de corrosión en aceros AISI SAE 1010, 1020 y 1045 implantados con iones de titanio [27]” realizaron pruebas gravimétricas las cuales se mide el peso de los cupones antes y después del tratamiento de la prueba. Los resultados obtenidos mostraron una pérdida de material, pero que con la aplicación de 3DII con iones de titanio mejoran significativamente la resistencia a la corrosión.

V-NIÑO, E. D. y Co (2012): “Aplicación de descargas simultáneas de alto voltaje y arco eléctrico para el tratamiento superficial avanzado en metales [28]” el objetivo principal es mejorar las propiedades tribológicas, en metales expuestos en medios agresivos; en ese trabajo de investigación se laboró con descargas híbridas (alto voltaje y de arco eléctrico en simultaneidad), reduciendo notablemente el ataque generado por bacterias sulfato reductoras en un acero AISI SAE 1020 implantado con iones de Ti.

JAIMES O., C. J. y Co (2013): “Estudio de las características voltio-ampéricas y peculiaridades de funcionamiento de un vaporizador de arco en vacío [29]” se estudió un vaporizador de arco con el cátodo de titanio, y se mostró que a pesar

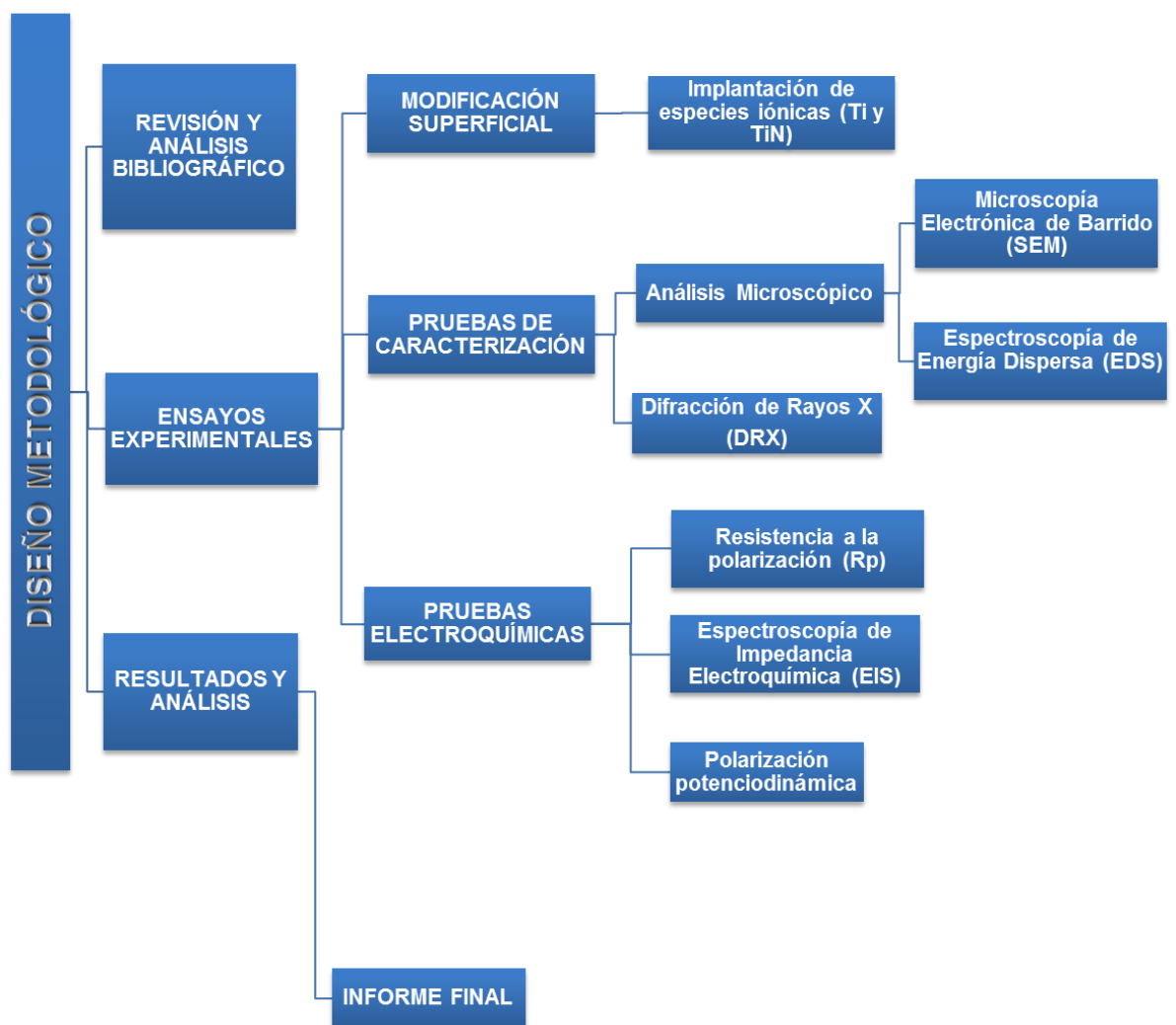
de que el vaporizador se alimenta por un voltaje constante la descarga de arco se enciende en un régimen de cortos pulsos de corriente que se relaciona con formación de grupos de manchas brillantes calentadas en la superficie catódica. La rapidez de deposición de titanio se encontró en un rango de 2-10 nm/s en dependencia de la corriente de arco.

A partir de esta revisión bibliográfica el alcance de este trabajo de investigación es realizar un estudio que determine mediante experimentos en laboratorio, la resistencia a la corrosión de sustratos de silicio modificados con iones de titanio, al realizar pruebas estandarizadas en corrosión según la norma ASTM-G5 "Reference Test Method for Making Potenciostatic and Anodic Polarization Measurement" [21], partiendo de un tratamiento superficial de iones de titanio mediante descargas combinadas de alto voltaje y de arco eléctrico, la cual posee ciertas ventajas con relación a los métodos convencionales de implantación debido a que produce una capa uniforme en la superficie y subsuperficie del material. Al utilizar dos variables independientes entre sí en el proceso de implantación, como son: la energía, medida en kilo-electronvoltios (keV); y tiempo de exposición a la dosis en minutos (min); los especímenes son expuestos a una solución salina al 5% en peso, simulando la misma concentración de NaCl que presenta el agua de mar, para así determinar el comportamiento de la superficie tratada.

4. DISEÑO METODOLÓGICO

El desarrollo de la investigación se llevó a cabo mediante el siguiente diagrama metodológico (Figura 1), que describe cada una de las etapas para la realización de este trabajo.

Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología utilizada en la investigación.



Fuente: Los Autores.

4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En el siguiente trabajo de investigación se compila información relacionada con: técnicas de modificación superficial y sus efectos en el mejoramiento de las propiedades químicas, físicas y eléctricas de los materiales. Técnicas electroquímicas para determinar velocidades de corrosión, velocidad de formación de las capas de óxido de titanio, entre otras. Es necesario acudir a diferentes fuentes de información como: revistas especializadas en el tema, trabajos de pregrado, normas ASTM, páginas web y libros que lleven al desarrollo satisfactorio de la tesis.

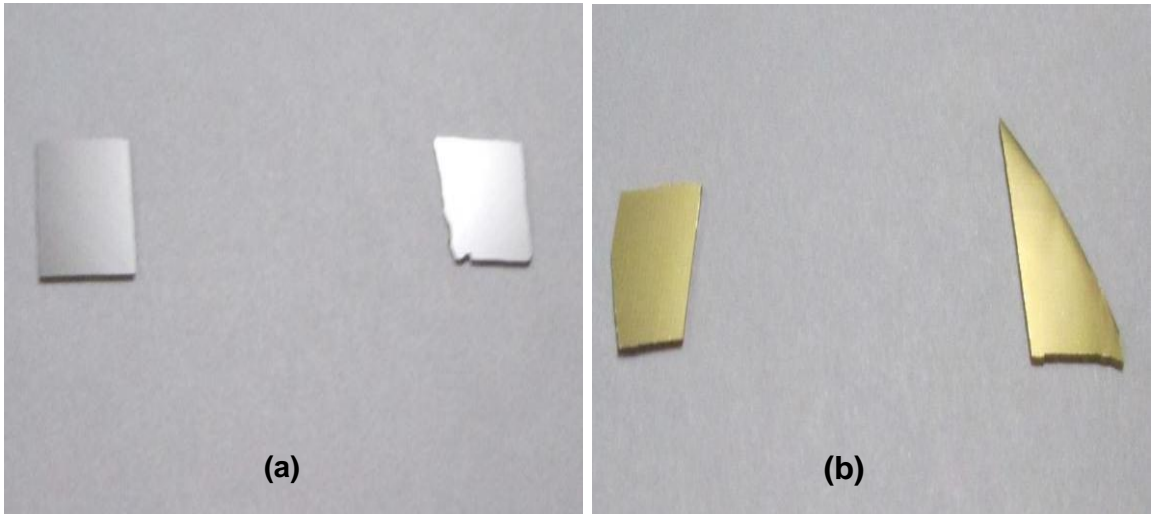
4.2. MATERIAL DE ESTUDIO

El material investigado son sustratos de silicio modificados superficialmente con iones de titanio y nitruro de titanio respectivamente.

Para la investigación se fabricaron 28 sustratos (muestras) de silicio, de diferentes formas irregulares con espesor despreciable. De los cuales 14 se implantaron con iones de Ti con un voltaje de 10 keV, y dos tiempos de exposición a la dosis implantada (5 y 10 minutos); los 14 sustratos restantes se implantaron con nitruro de titanio utilizando el mismo voltaje y tiempo de exposición.

En la Imagen 1, se muestran los sustratos de silicio: (a) Modificados con iones de Ti, y tiempos de exposición a la dosis implantada de 5 y 10 (min). (b) Modificados con iones de TiN, y tiempos de exposición a la dosis implantada de 5 y 10 (min)

Imagen 1. Sustratos de silicio modificados con iones de: (a) Ti, (b) TiN



Fuente: Los Autores.

4.3. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL

Los sustratos de silicio se modificaron superficialmente con iones de titanio en el reactor JUPITER del Grupo de investigación FITEK de la Escuela de Física de la UIS. El reactor está compuesto por cuatro módulos básicos:

1. Cámara de descargas.
2. Sistema de vacío, compuesto por una bomba Turbo molecular y una mecánica.
3. Generador de pulsos de alto voltaje.
4. Unidad de control y monitoreo.

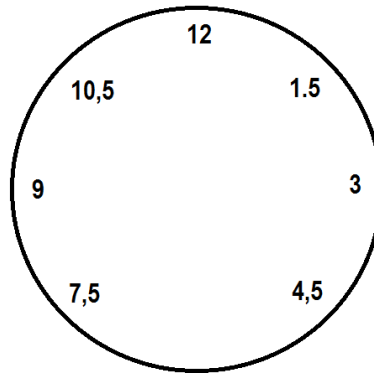
Imagen 2. Reactor JUPITER del grupo FITEK, Escuela de Física–UIS.



Fuente: Reyes Corzo, Martha Sofía; Tesis de Grado: “Estudio experimental de la resistencia a la corrosión de un acero al carbono AISI SAE 1020 implantado con iones de titanio vía plasma.” pág. 37 (2011)

4.3.1. Limpieza por bombardeo iónico (Sputtering). Los sustratos de silicio se ubicaron como cátodo en la cámara de descarga la cual actuó como ánodo; Posteriormente al alcanzar la condición de vacío, se introdujo gas de argón en la cámara y se generó una descarga eléctrica de 5 keV, que permitió a los iones de argón bombardear la superficie de los sustratos que se encontraban ubicados en diferentes posiciones estratégicas como se muestra en la Figura 2, provocando un efecto de decapado iónico que ayudó a eliminar las impurezas (óxidos) en la superficie. Para que el proceso se desarrollara en excelentes condiciones, la descarga eléctrica se controló por la presión del gas la cual permitió que se mantuviera la descarga mediante la visualización de los pulsos de corriente y de voltaje en la pantalla del osciloscopio. En la siguiente tabla se muestran los parámetros utilizados durante este proceso de limpieza:

Figura 2. Ubicación de las muestras en el cátodo de la cámara de descargas del reactor MOSMET.



Fuente: Los Autores.

Tabla 1. Condiciones de limpieza por bombardeo iónico.

PARÁMETROS DE LIMPIEZA				
Condiciones de limpieza	B1	B2	B3	B4
Tipo de Gas (Sputtering)	Argón	Argón	Argón	Argón
Voltaje (keV)	5	5	5	5
Presión de la Descarga (Pa)	1,55<Pa<1,65	1,6<Pa<1,7	1,75<Pa<1,95	1,78<Pa<1,95
Tiempo de Exposición (min)	15	15	15	15

Fuente: Los Autores.

4.3.2. Modificación superficial. Luego del procedimiento de limpieza por bombardeo iónico, se modificó la superficie de los sustratos mediante la técnica de implantación con iones de Ti.

Este método se realizó sobre una cara de la probeta, la cual se implantó con una energía de 10 keV.

Se realizó una implantación preliminar con iones de nitrógeno que acondicionan la superficie de las muestras, para posteriormente modificar la cara con iones de titanio.

Las superficies implantadas con titanio muestran una tonalidad gris opaca al reflejo de la luz, que las diferencia de las que se implantaron con TiN debido a que estas presentan una tonalidad amarilla brillante.

B1, B2, B3 y B4 respectivamente son los parámetros bajo los cuales se implantaron los sustratos de silicio. Los parámetros utilizados se describen en la siguiente tabla:

Tabla 2. Condiciones de implantación iónica tridimensional

PARÁMETROS IMPLANTACIÓN				
Condiciones de implantación	B1	B2	B3	B4
Implantación	Ti	Ti	TiN	TiN
Voltaje (Kv)	10	10	10	10
Duración del Pulso (ms)	0,25	0,25	0,25	0,25
Frecuencia del pulso (Hz)	30	30	30	30
Tiempo (min)	10	5	10	5
Presión (Pa)	0,265<Pa<0,290	0,198<Pa<0,215	0,885<Pa<0,995	0,750<Pa<0,890
Voltaje arco (V)	20,5≈21,5	20,8≈21,5	17,8≈18	16≈18
Corriente arco (A)	140	140	140	140

Fuente: Los Autores.

4.4. ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN

Mediante las técnicas electroquímicas, se busca analizar qué tan efectivo es el tratamiento superficial como un método de protección frente al deterioro por oxidación en sustratos de silicio inmersos en solución salina como medio agresivo.

Las superficies modificadas y sin modificar, luego de estar inmersas en solución salina fueron evaluadas por medio de Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos X, con el fin de identificar el tipo de deterioro que sufrió el material y la influencia al modificar la superficie con iones de Ti como mecanismo de protección contra a la corrosión. Así mismo se evaluaron mediante SEM y DRX las muestras ubicadas en las posiciones 1,5-7,5-10,5 modificadas con iones de Ti y TiN, sin inmersión en NaCl para analizar la morfología, composición y fases presentes de las mismas.

4.4.1. Ensayos electroquímicos. Para la realización de las pruebas electroquímicas, se diseñó un montaje convencional, debido a que las muestras de silicio eran frágiles y quebradizas, no se podía hacer el montaje en una celda de corrosión estándar plana.

En la Imagen 3, se muestra el montaje experimental, este consta tres electrodos: el electrodo de referencia de Ag/AgCl con KCl 3M; un contra electrodo de grafito y como electrodo de trabajo los sustratos de silicio; cuya área de exposición fue de 0.25 cm² aproximadamente. El electrolito utilizado fue solución de cloruro de sodio al 5 % simulando agua de mar. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente aproximadamente a 27 °C.

Dependiendo de la ubicación de las muestras (Ver Figura 2), se muestra en la Tabla 3 de forma abreviada las diferentes condiciones de implantación de los sustratos.

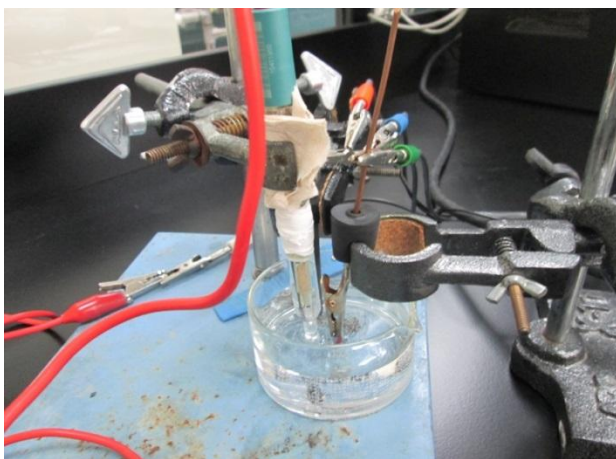
Tabla 3. Clasificación de las muestras

MUESTRA	MODIFICACIÓN SUPERFICIAL
P3Ti10m	Posición 3 , ion implantado Ti y tiempo de exposición 10 min
P12Ti10m	Posición 12 , ion implantado Ti y tiempo de exposición 10 min
P3Ti5m	Posición 3 , ion implantado Ti y tiempo de exposición 5 min

P12Ti5m	Posición 12, ion implantado Ti y tiempo de exposición 5 min
P3TiN10m	Posición 3, ion implantado TiN y tiempo de exposición 10 min
P12TiN10m	Posición 12, ion implantado TiN y tiempo de exposición 10 min
P3TiN5m	Posición 3, ion implantado TiN y tiempo de exposición 5 min
P12TiN5m	Posición 12, ion implantado TiN y tiempo de exposición 5 min

Fuente: Los Autores.

Imagen 3. Montaje experimental ensayos electroquímicos



Fuente: Los Autores.

Basados en un artículo científico, se le realizó una limpieza superficial con ácido fluorhídrico (HF) [30] a las muestras para evitar que se formaran capas pasivas de óxido de titanio y nitruro de titanio, con el fin de obtener mejores mediciones en los ensayos electroquímicos.

4.4.5.1. Parámetros utilizados en las pruebas electroquímicas. En las siguientes tablas se muestran los parámetros utilizados en cada una de las pruebas electroquímicas, para las muestras modificadas y no modificadas superficialmente.

Tabla 4. Parámetros utilizados para ensayos de Resistencia a la Polarización (Rp)

Parámetros	Valor
<i>Potencial inicial</i>	-0.01 V
<i>Potencial final</i>	0.01 V
<i>Velocidad de barrido</i>	0.5 mV/s

Fuente: Los Autores

Tabla 5. Parámetros utilizados en los ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Parámetros	Valor
<i>Frecuencia inicial</i>	10000 Hz
<i>Frecuencia final</i>	0.01 Hz
<i>Voltaje AC</i>	20 V

Fuente: Los Autores.

Tabla 6. Parámetros utilizados en los ensayos de polarización potenciodinámica

Parámetros	Valor
<i>Potencial inicial</i>	-1 V
<i>Potencial final</i>	2 V
<i>Velocidad de barrido</i>	10 mV/s
<i>Ciclos</i>	1

Fuente: Los Autores.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

A continuación se presentan los resultados de acuerdo a la metodología descrita anteriormente y el respectivo análisis experimental.

5.1. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Los ensayos electroquímicos que se utilizaron para la determinación de la velocidad de corrosión de los sustratos de silicio que se modificaron superficialmente con iones de titanio mediante la técnica 3DII fueron: OCP, R_p y polarización potenciodinámica utilizando el potenciostato GAMRY 750, bajo el software Gamry Instruments Framework TM Versión 5.61 © 2010, del GIC de la UIS.

5.1.1. Potencial de circuito abierto (OCP). Para garantizar la estabilización del sistema en estudio fue necesario realizar pruebas de potencial de circuito abierto OCP durante un tiempo determinado hasta lograr un estado estacionario del mismo. Se realizó de acuerdo con los criterios de evaluación de la norma ASTM C-876-91 [31].

5.1.2. Resistencia a la polarización (R_p). Antes de realizar el ensayo R_p , se registró el potencial de circuito abierto, E_{corr} hasta estabilizarse con una variación no mayor a ± 10 mV/min.

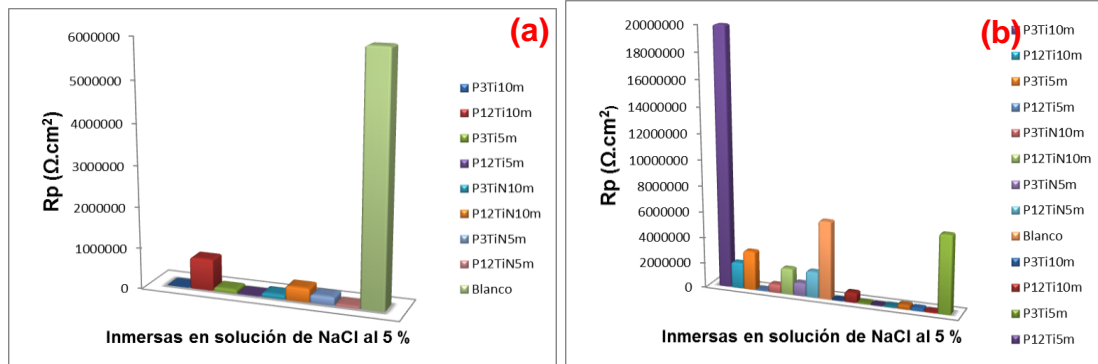
Posteriormente, se registraron los valores de potencial aplicado y corriente obtenida para graficar la curva de polarización como Potencial vs Corriente; luego se determinó gráficamente la resistencia a la polarización, R_p , como la tangente a la curva en el origen de la gráfica ($\Delta E = 0$). Esto se realizó teniendo en cuenta la norma ASTM G59 [32].

En la Tabla 7, se observó que las muestras ubicadas en la posición 12 y tiempo de exposición: 10 min, modificadas con iones de Ti y TiN (P12Ti10m y P12TiN10m), presentaron mayores valores de R_p , lo que indica que sus velocidades de corrosión (degradación) son bajas. Contrario a esto las muestras referentes a la posición 3 y tiempo de exposición: 10 min, modificadas con iones de Ti y TiN (P3Ti10m y P3TiN10m), presentaron menor resistencia a la polarización, indicando una alta velocidad de corrosión (degradación). En la Figura 3, se muestra una comparación gráfica de los resultados R_p para las muestras con limpieza superficial de HF y sin limpieza superficial respectivamente.

Al comparar las muestras sin limpieza superficial con el blanco (Ver Tabla 8), se observó que la ubicada en la posición 3 modificada con iones de Ti y tiempo de exposición 10 min (P3Ti10m), presenta mejor comportamiento frente a la corrosión con un valor de R_p muy alto. Esto ocurre porque se forma una capa pasiva de óxido de titanio que actúa como agente protector frente a la degradación del material.

Estos resultados permiten comprender que en un semiconductor que presenta valores de R_p muy bajos, hay mayor transferencia de electrones. En este caso la implantación iónica es útil para el uso de condensadores, microprocesadores y todo lo relacionado con la tecnología electrónica. Si se utiliza en construcción en ambientes que degradan mucho los materiales como las zonas costeras, no es necesario modificar el material, debido a que presenta alta resistencia a la corrosión comparado con las muestras implantadas.

Figura 3. Medidas Rp sustratos de silicio inmersas en solución de NaCl al 5 %. (a) Limpieza superficial con HF. (b) Sin limpieza superficial.



Fuente: Los Autores.

Tabla 7. Medidas Rp en sustratos implantados a descargas de 10 Kv y tiempo de exposición: (10mTi y 5mTi), (10mTiN y 5mTiN) con HF

Sustratos modificados superficialmente con iones de Ti (10m y 5m) y TiN ₂ (10m y 5m)	Resistencia a la polarización $\Omega.cm^2 (x10^6)$	
	P3	P12
Ti10m	0,0028	0,7645
Ti5m	0,0910	0,0057
TiN10m	0,1035	0,3392
TiN5m	0,2036	0,04891
Sin modificación (Blanco)	6	

Fuente: Los Autores

Tabla 8. Medidas Rp en sustratos implantados a descargas de 10 Kv y tiempo de exposición: (10mTi y 5mTi), (10mTiN y 5mTiN) sin HF

Sustratos modificados superficialmente con iones de Ti (10m y 5m) y TiN ₂ (10m y 5m)	Resistencia a la polarización $\Omega.cm^2 (x10^6)$	
	Posición 3	Posición 12
Ti10m	20	2
Ti5m	3	0,0632
TiN10m	0,6357	2
TiN5m	1	2
Sin modificación (Blanco)	6	

Fuente: Los Autores.

5.1.2.1. Diseño experimental. Con el fin de evaluar el efecto de la implantación iónica sobre las propiedades superficiales de los sustratos de silicio, se planteó un diseño experimental factorial, estableciendo dos niveles de afectación para cada variable (Tabla 9). La variable de respuesta estudiada es la Resistencia a la Polarización ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) con y sin limpieza superficial respectivamente.

Debido a que no se realizaron repeticiones, se utilizó la interacción para hallar el error experimental.

Tabla 9. Variables y niveles seleccionados para las diferentes muestras.

Variables		Niveles	
		Bajo	Alto
A	Tiempo (min)	5	10
B	Posición (Cátodo cámara de descargas)	3	12
C	Especies iónicas	-1 (Ti)	1 (TiN)

Fuente: Los Autores.

A continuación se muestran los atributos del diseño planteado:

Nombre del Diseño: Factorial 2^3

Diseño Base

Número de factores experimentales: 3

Número de bloques: 1

Número de respuestas: 2

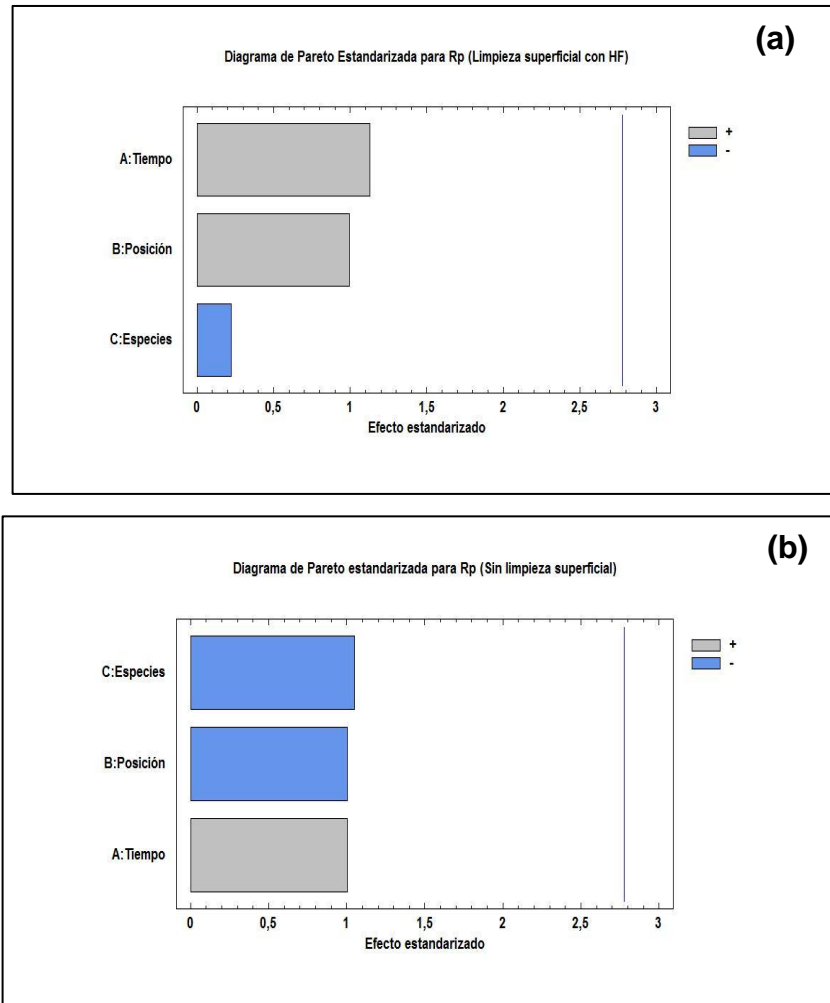
Número de corridas: 8

Grados de libertad para el error: 4

Aleatorizar: Sí

Los resultados arrojados por el programa estadístico muestran mediante el diagrama de Pareto (Ver Figura 4) la influencia de cada variable durante el experimento.

Figura 4. Diagrama de Pareto estandarizado para Rp: (a) Con limpieza superficial de HF; (b) Sin limpieza superficial.



Fuente: Programa estadístico STATGRAPHICS Centurion (Versión 16.2.04, Edición: Evaluación)

En la Figura 4 (a), en el diagrama de Pareto se muestra una influencia irrelevante de los factores experimentales, debido a que no superan la línea estándar de influencia en el experimento. Se observó que al realizar limpieza superficial, las

especies iónicas presentaron un efecto negativo despreciable, mientras que la posición y tiempo de exposición presentaron un efecto positivo pero insignificante.

En la Figura 4 (b), ocurre el mismo comportamiento, no influyen significativamente los factores experimentales. Sin embargo se observó que sin limpieza superficial, la posición y especies iónicas influyeron con un efecto positivo pero insignificante, mientras que el tiempo de exposición y la posición de las muestras influyeron de forma negativa

A continuación, se presenta en la Tabla 10, el análisis de Varianza para Rp.

Tabla 10. Análisis de Varianza para Rp: (a) Limpieza superficial con HF; (b) Sin limpieza superficial.

(a)					
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo	9,26199E10	1	9,26199E10	1,27	0,3220
B:Posición	7,17087E10	1	7,17087E10	0,99	0,3767
C:Especies	3,56126E9	1	3,56126E9	0,05	0,8356
Error total	2,90614E11	4	7,26534E10		
Total (corr.)	4,58504E11	7			

(b)					
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo	4,31172E13	1	4,31172E13	1,01	0,3723
B:Posición	4,31172E13	1	4,31172E13	1,01	0,3723
C:Especies	4,71785E13	1	4,71785E13	1,10	0,3530
Error total	1,71192E14	4	4,27981E13		
Total (corr.)	3,04605E14	7			

Fuente: Programa estadístico STATGRAPHICS Centurion (Versión 16.2.04, Edición: Evaluación)

La Tabla 10 (a), particiona la variabilidad de Rp (Limpieza superficial con HF) en piezas separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 0 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

La tabla 10 (b), particiona la variabilidad de Rp (Sin limpieza superficial) en piezas separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 0 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

5.1.3. Curvas de polarización potenciodinámicas. En la Figura 5, se muestran las curvas de polarización obtenidas para las muestras con limpieza superficial. Se pudo establecer que el sustrato de silicio sin modificación superficial presentó menor I_{corr} , indicando que las muestras implantadas afectaron las propiedades electroquímicas del material. Como también es característico encontrar que la muestra P12Ti10m, entre las diferentes muestras fue la que presentó menor variación en I_{corr} , dando un referente de ser la muestra con mejor resistencia a la corrosión. Esta técnica electroquímica permitió establecer que la muestra P3Ti10m presentó la mayor variación en I_{corr} , al desplazarse tres décadas a la derecha.

De acuerdo al análisis realizado mediante la técnica EDS (Anexo B, Imagen 15) se observa que el titanio implantado forma inicialmente una capa protectora de óxido de titanio casi inmediatamente después de iniciar los ensayos. El electrolito ataca primero el titanio y posteriormente ataca la superficie del material (silicio), lo que causa una resistencia a la corrosión alta y por consiguiente velocidades de

corrosión muy bajas. Este análisis se explica detalladamente en el apartado 5.2.1. (Espectroscopia de Energía Dispersa).

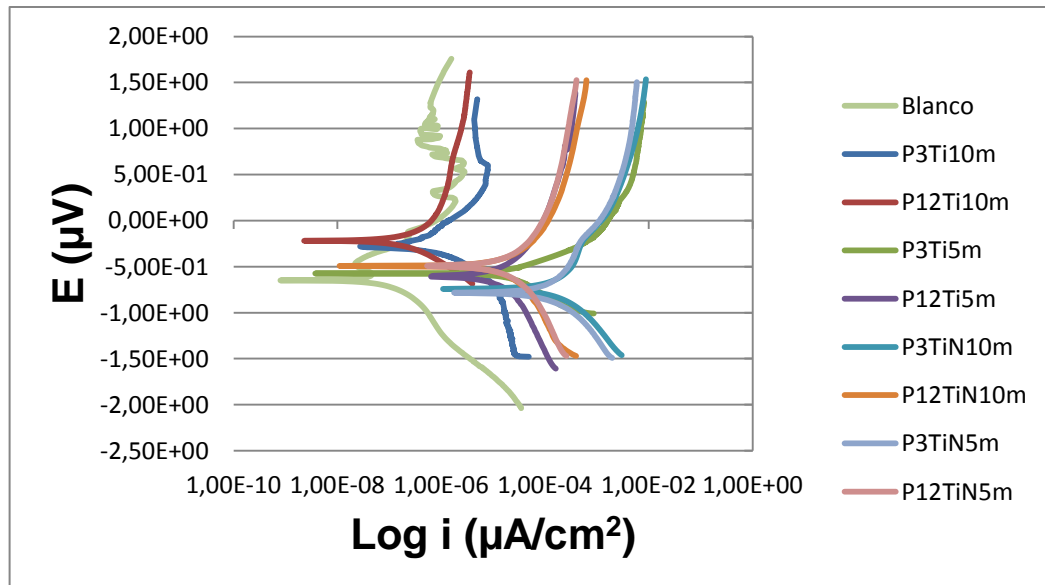
A continuación se muestra en la Tabla 11, los valores de potencial estándar de reducción para el silicio y titanio, lo cual confirma que la muestra con el potencial más negativo tiende a corroerse primero, siendo en este caso el titanio [33].

Tabla 11. Potenciales de reducción estándar para el titanio y silicio.

Media reacción	E^{θ} (V)
$TiO(s) + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow Ti(s) + H_2O$	-1.31
$SiO_2(s) + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow Si(s) + 2H_2O$	-0.91

Fuente: Milazzo, G., Caroli, S., and Sharma, V. K. (1978). Tables of Standard Electrode Potentials (Wiley, Chichester).

Figura 5. Curvas de polarización potenciodinámica



Fuente: Los Autores

Para el caso de la muestra P3Ti10m se observa en la zona de pasivación una inestabilidad propia de la permanente ruptura y repasivación de la película sobre la superficie del material.

En la Tabla 12, se presentan los valores obtenidos a partir de las mediciones de polarización potenciodinámica, en donde se corrobora lo encontrado por medio de la técnica Rp, estableciéndose que la muestra P12Ti10m presentó menor velocidad de corrosión, mientras que la muestra P3Ti10m presentó mayor velocidad de corrosión.

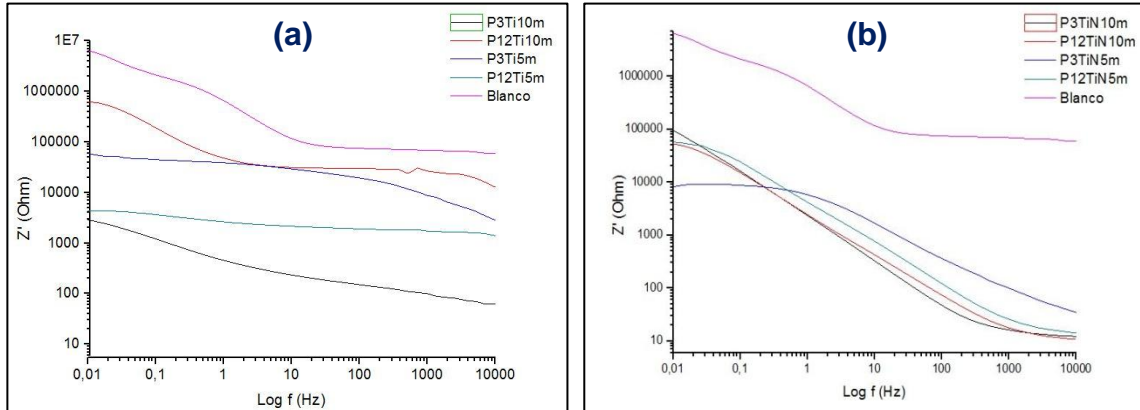
Tabla 12. Medidas polarización potenciodinámica sustratos de silicio

# Muestra	E_{corr} (V) ($\times 10^{-1}$)	i_{corr} (A/cm ²) ($\times 10^{-7}$)	Vcorr (mpy) ($\times 10^{-7}$)
P3Ti5m	-2,90	127,33	98,6
P12Ti5m	-2,2	30,4	23,563
P3Ti10m	-5,74	9330	7231
P12Ti10m	-5,99	16,53	12,812
P3TiN5m	-7,83	165	127,8
P12TiN5m	-4,92	231,3	179,28
P3TiN10m	-7,83	2542	1970,3
P12TiN10m	-5,02	226	175,1
Blanco	-6,50	4,0803	3,1626

Fuente: Los Autores.

5.1.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Para analizar el comportamiento de los sustratos, se expusieron a ensayos EIS, específicamente se analizaron los diagramas de Bode y ángulo de fase. No se realizaron circuitos equivalentes porque estadísticamente los factores experimentales no influyeron significativamente sobre los resultados. Por tal razón se planteó un análisis cualitativo.

Figura 6. Diagramas Bode, sustratos de silicio comparados con el blanco. (a) Modificados superficialmente con iones de Ti, tiempo de exposición: 10 y 5 min; (b) Modificados superficialmente con iones de TiN, tiempo de exposición: 10 y 5 min.



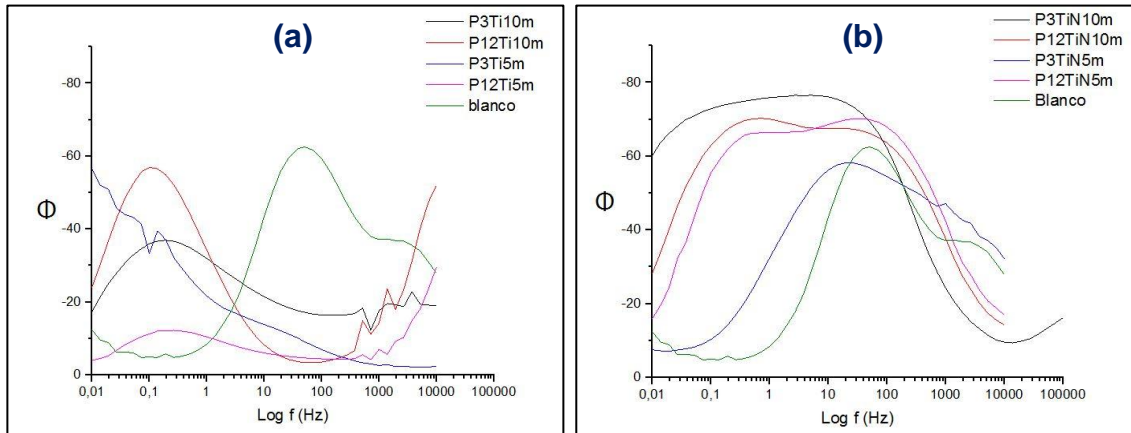
Fuente: Los Autores.

En la Figura 6, se presentan los gráficos de Bode: Módulo de impedancia Z' (Ohm) Vs $\text{Log } f$ (Hz), estas permiten corroborar lo encontrado por medio de las mediciones con corriente directa, esto quiere decir que los datos obtenidos de la muestras implantadas con mayor resistencia a la corrosión corresponden a la P12Ti10m y P3TiN10m respectivamente.

Una impedancia alta quiere decir que la resistencia a la transferencia de carga es alta, lo cual indica que presentan buen comportamiento frente a la degradación del material expuesto a NaCl. Las muestras implantadas P3Ti10m y P3TiN5m, presentaron impedancias bajas, lo cual indica baja resistencia a la transferencia de carga baja.

De acuerdo a las gráficas, el blanco presentó mayor resistencia a la corrosión comparado con las muestras implantadas.

Figura 7. Diagramas Ángulo de fase, sustratos de silicio comparados con el blanco. (a) Modificados superficialmente con iones de Ti, tiempo de exposición: 10 y 5 min; (b) Modificados superficialmente con iones de TiN, tiempo de exposición: 10 y 5 min.



Fuente: Los Autores.

En la Figura 7, se presentan los gráficos de ángulo de fase ($^{\circ}$) Vs $\text{Log } f$ (Hz). Se pudo observar que en las mediciones, la constante de tiempo para el blanco se desplazó hacia la derecha, en comparación a las muestras modificadas superficialmente.

La muestra P12Ti10m, presentó un comportamiento capacitivo, debido al valor mostrado para un ángulo aproximado de 60° .

Para las muestras restantes se encontró que presentaron un comportamiento resistivo. Las muestras modificadas con TiN no son porosas, presentan una superficie homogénea, de acuerdo a la literatura que explica cuando una muestra es porosa, el ángulo de fase es menor a 45° .

5.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

A continuación se presentan los resultados obtenidos para los sustratos de silicio modificados con iones de Ti y TiN respectivamente. Se estudiaron las muestras distribuidas en las posiciones 1,5-7,5-10,5; ubicadas en el cátodo de la cámara de descargas donde se realizó la implantación iónica. (Ver Anexo A).

Así mismo se analizaron cuatro muestras que pasaron anteriormente por ensayos electroquímicos, para observar si la estructura interna sufrió algún tipo de corrosión. (Ver Anexo A).

En la Imagen 4, se muestran los sustratos de silicio preparados anteriormente, para ser analizados mediante SEM en el Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650.

Imagen 4. Montaje en el Microscopio Electrónico de Barrido de los sustratos de Silicio modificados superficialmente.



Fuente: Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650.

Tabla 13. Diámetro promedio de las micro gotas de titanio formadas en la superficie de los sustratos de silicio modificados superficialmente a descargas de 10 Kv y tiempo de exposición: 5 min (B2 y B4), 10 min (B1 y B3).

Diámetro promedio micro gotas de titanio [μm]				
Condiciones de implantación	Posición	1,5	7,5	10,5
	B1	1635,92	-	1652,349091
	B2	2136,93333	4283,66667	3273,333333
	B3	2629,35	1807,71667	1877,283333
	B4	403,313333	379,516667	535,0166667

Fuente: Los Autores.

De acuerdo a los resultados de la Tabla 13, se puede observar que los sustratos cuyas microgotas de mayor diámetro promedio corresponden a los modificados con iones de titanio bajo las siguientes condiciones: descargas de 10 Kv y tiempo de exposición: 5 min. Mientras que los sustratos con menor diámetro promedio están modificados con nitruro de titanio (TiN) a descargas de 10 Kv y tiempo de exposición: 5 min. De acuerdo a lo anterior los sustratos modificados con iones de TiN presentan mayor homogeneidad sobre la superficie que los implantados con iones de Ti.

Las microgotas aparecen debido a que la descarga de arco realizada en el cátodo de la cámara de descargas no se enciende por toda la superficie catódica sino está localizada solo en algunos puntos llamados manchas brillantes (spot-catódico) y requiere el uso de un sistema de magnetos permanentes y alternos que obligan a las manchas de arco escanearse simultáneamente en las direcciones radial y acimutal para garantizar un desgaste uniforme del material del cátodo (titanio). Basados en revisión bibliográfica, para evitar la formación de microgotas y obtener una capa homogénea de iones Ti y TiN, se debe utilizar una corriente de descarga $I = 200 \text{ A}$, con la presión de nitrógeno de 0.6 Pa . Bajo estas condiciones del nitrógeno, un átomo de titanio hace algunas colisiones con átomos

de nitrógeno. En este sistema tiene lugar una redistribución del vapor de titanio en el volumen de la cámara de descargas, generando una capa homogénea sobre la superficie [29].

En la Imagen 5, se muestra el sustrato implantado a descargas de 10 Kv y tiempo de exposición: 10 min en la posición 7,5 de la cámara de descargas, no se observa titanio implantado, lo cual se confirma con el análisis EDS realizado posteriormente. Esto ocurre posiblemente porque las manchas de arco no se escanearon en esa ubicación, o que la zona del cátodo donde se ubicó la muestra esté desgastada. Es una excepción, ya que en las demás muestras implantadas en esta misma posición y diferentes parámetros de implantación se observó la presencia de las especies implantadas sobre la superficie.

En la Imagen 9 (Ver Anexo A), se puede observar la muestra correspondiente al blanco, de esta se puede visualizar una capa continua de silicio. Después de su inmersión en NaCl al 5 %, se pudo encontrar que hay deposición de cristales de sodio. De acuerdo a la naturaleza del material, esta capa continua es una buena protección en el sentido que no crea sitios activos de corrosión en el mismo.

En las micrografías presentadas en la Imagen 10 (Ver Anexo A), se muestran los sustratos expuestos a ensayos electroquímicos. En las zonas claras de la micrografía (a) se observan porosidades y una capa de material desconocido. En la micrografía (b) se observan grietas alrededor de la superficie. En la micrografía (c) se visualizan óxidos en toda la superficie y zonas contaminadas. En la micrografía (d) se muestra una capa de óxido asociada a la degradación de la superficie, posiblemente sean productos de corrosión.

5.2.1. Espectroscopía de energía dispersa (EDS). Mediante esta técnica se busca encontrar la composición química presente en la superficie de los sustratos de silicio modificados con iones de Ti y TiN respectivamente (Ver Anexo B). Así mismo se compara con una muestra sin modificación superficial (Blanco).

De acuerdo a las imágenes mostradas mediante EDS, se observa la presencia de titanio con un con un pico de alta intensidad en la Imagen 11. (a) y (c), respectivamente. (Ver Anexo B).

En la Imagen 11. (b) (Ver Anexo B), no se visualiza titanio implantado, esto sucede como se dijo anteriormente en el análisis SEM, posiblemente porque las manchas de arco no se escanearon en esa ubicación, o que la zona del cátodo de la cámara de descargas donde se ubicó la muestra esté desgastada. Cabe resaltar que es una excepción, ya que es la única muestra en la que ocurre esta anomalía. Sin embargo se muestran algunas impurezas en bajas cantidades atómicas de Na, O, Al, Si, Cl y Ca. La presencia de carbono con un 10,93 % probablemente se debe a un pequeño error al realizar el montaje de los sustratos en el Microscopio Electrónico de Barrido Quanta Feg 650, porque en el procedimiento para preparar las muestras se debe utilizar carbono, debido a que el material estudiado es semiconductor. Al analizar el resto de sustratos se observa que en la mayoría se encuentra la presencia de carbono, con lo cual se corrobora que es debido a la preparación y montaje.

En la Imagen 12 (Ver Anexo B), se observa satisfactoriamente la presencia de titanio en todas las posiciones a las que fueron implantadas las muestras de silicio. La cantidad atómica promedio del titanio es de aproximadamente 92,60 %. Hay impurezas de Al en muy bajas cantidades.

En la Imagen 13 (Ver Anexo B), se muestra la presencia de nitrógeno y titanio, lo cual confirma que la implantación con nitruro de titanio penetró la superficie metálica de los sustratos de silicio. El porcentaje atómico promedio es de 39,13 % para el Nitrógeno y 57,67 % para el Titanio. Existe aluminio en muy baja cantidad atómica, es posible que la aparición de este elemento sea por el contacto de las muestras con la cámara de descargas al realizar la implantación iónica.

En la Imagen 14 (Ver Anexo B), se observa igualmente nitrógeno y titanio. En estas muestras el tiempo de exposición fue menor a las anteriores en este caso de 5 minutos, mientras que en las otras fue de 10 minutos. El porcentaje atómico promedio es de 37,52 % para el Nitrógeno y 58,62 % para el Titanio.

Es necesario aclarar que la cantidad atómica de silicio observada en la Imagen 14 mediante este análisis es despreciable, debido a que los iones de Ti y TiN se adhieren a la superficie de las muestras, sin embargo no se puede afirmar si protegen el material, ya que no se le realizó ensayos electroquímicos a las muestras ubicadas en estas posiciones.

En la Imagen 15 (Ver Anexo B), se muestra el análisis EDS de las muestras sometidas a ensayos electroquímicos. En la Imagen 15. (a), no se observa la presencia de titanio, esto se debe a que el electrolito destruyó la capa implantada, dejando descubierto el silicio con otros elementos como el oxígeno y nitrógeno. La cantidad atómica de O y N es muy baja, esto se debe a que los ensayos electroquímicos se realizan a temperatura ambiente y sin vacío. Se observa carbono con un porcentaje atómico muy alto de 55,39 %, esto ocurre porque el electrodo utilizado como contra electrodo al realizar los ensayos electroquímicos está hecho de grafito.

Los sustratos restantes correspondientes a las Imágenes 15. (b), (c) y (d) respectivamente (Ver Anexo B), presentan buena resistencia a la corrosión, gracias a que la capa de los iones de titanio se mantuvo protegiendo la superficie del silicio. El porcentaje atómico promedio del titanio es de 57,85 % aproximadamente. También hay nitrógeno cuyo porcentaje atómico promedio es de 38,06 %.

El análisis muestra impurezas con porcentajes atómicos muy bajos correspondientes a los siguientes elementos químicos: F, Ni, Mg. El flúor está presente porque los sustratos fueron sometidos a un proceso de decapado químico con ácido fluorhídrico (HF), la cantidad atómica de Ni y Mg es despreciable con un porcentaje de 1,48 % y 0,81 % respectivamente.

Al hacer la comparación con una muestra sin modificación superficial (Blanco), solo se evidencia la presencia de silicio en una zona, sin embargo se incorpora en el Anexo C, el análisis EDS en más puntos en los que se muestra la presencia de otros elementos químicos correspondientes a agentes contaminantes, al electrolito y a los electrodos utilizados (Electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia, electrodo de grafito como contra electrodo). La presencia de Ca, Sr, S, F y K, posiblemente se debe a que en el laboratorio los electrodos se utilizan para diversos trabajos de investigación donde se utilizan reactivos que tienen dichos elementos en su composición química. Por ejemplo al utilizar fluido corporal simulado (SBF) y ácido sulfúrico (H_2SO_4).

5.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS SUSTRATOS DE SILICIO MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Los resultados obtenidos por la técnica de DRX se muestran en la Figura 8. Los sustratos se montaron en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal.

Se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci.

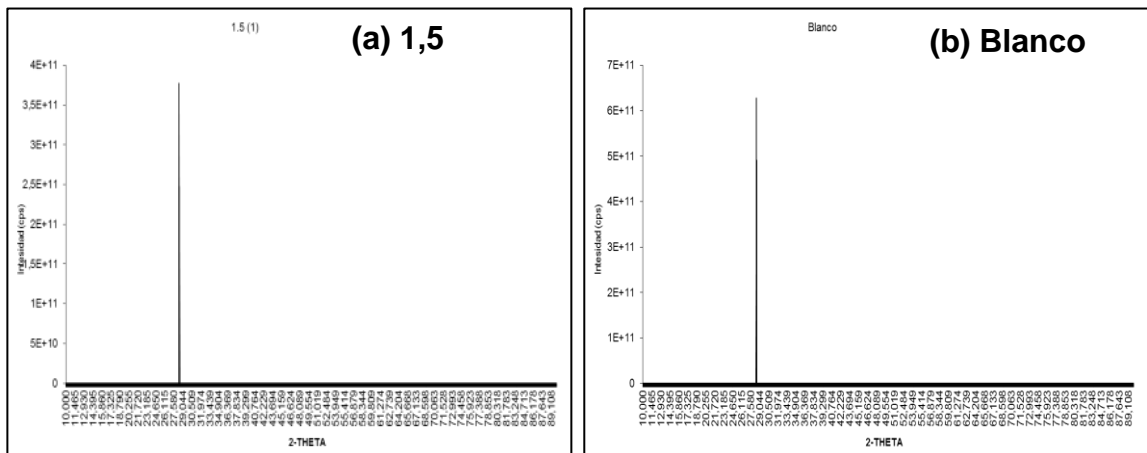
En la Tabla 14, se muestran las condiciones de operación del difractómetro BRUKER.

Tabla 14. Condiciones Difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE

PARÁMETROS	VALORES
Voltaje	40(kV)
Corriente	30(mA)
Rendija de Divergencia	0.6 mm
Rendijas Soller Primario	2.5°
Muestreo	0.01526° 2θ
Rango de Medición	10-90° 2θ
Radiación	CuKα1
Filtro	Níquel
Detector	Lineal LynxEye
Tipo de barrido	A pasos
Tiempo de muestreo	0.4 segundos

Fuente: Difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE

Figura 8. Difractogramas sustratos de silicio modificados superficialmente: (a) Iones de Ti, tiempo de exposición: 10 min, Posición 1,5; (b) Blanco



Fuente: Difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE

De acuerdo a los resultados obtenidos se hizo una comparación con un difractograma modelo (Ver Figura 9), extraído de la base de datos sobre cristalografía de minerales: MINCRYST [34].

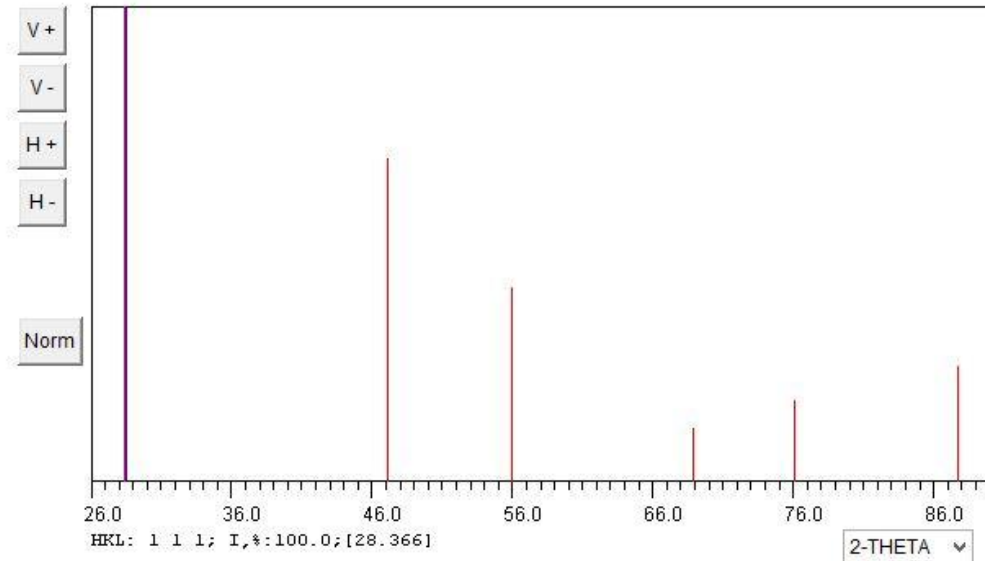
Se observó en las gráficas de la Figura 8, la existencia de un pico que coincide con el difractograma patrón. No se visualizan más picos en las gráficas, lo cual indica que solamente existe una fase cristalina. Con base en este análisis se puede establecer que no hay un arreglo periódico de los átomos, por consiguiente se encuentra que el material corresponde a silicio amorfo.

Pese a que se le hizo modificación superficial a las muestras, en las gráficas no se evidencian diferencias con respecto al sustrato sin modificación superficial. Probablemente no se observan más fases cristalinas debido a que la técnica empleada transforma las muestras en polvo y en el análisis se pierde el resto de posibles fases, debido a que los iones implantados están en una escala de magnitud muy baja.

No se pudo realizar la técnica de Difracción de Rayos X con ángulo de incidencia rasante debido a que los sustratos presentaban dimensiones muy pequeñas con formas irregulares y espesor despreciable. De acuerdo a los laboratoristas de Rayos X, se recomienda trabajar con muestras de forma cuadrada con dimensiones de 2 cm, y un espesor mínimo de 5 mm, para verificar mediante esta técnica si la modificación superficial evidencia la existencia de otras fases cristalinas.

Figura 9. Difractograma silicio a 1300 °C. Base de datos cristalográfica de minerales.

SILICON, [2], at 1300°C,
Si



Fuente: MINCRYST

6. CONCLUSIONES

La técnica 3DII modifica superficialmente las muestras de silicio, esto se pudo corroborar aplicando la técnica SEM y EDS. Sin embargo, los resultados no muestran diferencias estadísticamente significativas en las propiedades y el comportamiento electroquímico de la superficie.

Mediante los espectros de EDS se comprobó que las muestras se implantaron con iones de Ti y TiN. Se encontraron defectos superficiales e impurezas de otros elementos químicos que influyeron en la superficie de las muestras.

Las microgotas de Ti y TiN aparecen debido a que la descarga de arco realizada en el cátodo de la cámara de descargas no se enciende por toda la superficie catódica sino está localizada solo en algunos puntos llamados manchas brillantes (spot-catódico) y requiere el uso de un sistema de magnetos permanentes y alternos que obligan a las manchas de arco escanearse simultáneamente en las direcciones radial y acimutal para garantizar un desgaste uniforme del material del cátodo (titanio).

No se identificaron fases cristalinas referentes al Ti y TiN mediante el análisis DRX. Esto ocurre debido a que no hubo arreglo periódico de los átomos, ya que solo se observa la existencia de un pico que coincide con el difractograma patrón, lo cual indica que solamente existe una fase cristalina conduciendo esto a encontrar un material compuesto de silicio amorfo. Posiblemente no se observaron las fases adicionales debido a que no se aplicó la técnica con ángulo de incidencia rasante, porque las muestras presentaban dimensiones muy pequeñas con formas irregulares y espesor despreciable, de acuerdo a las normas exigidas en el Laboratorio de Rayos X.

Los resultados de las técnicas de EIS, Rp y Tafel, utilizadas para evaluar la resistencia a la corrosión de los sustratos (Blanco y con modificación superficial), indican que las muestras implantadas presentaron mayor velocidad de corrosión en comparación con las muestras no implantadas. Ocurre esto porque los factores de modificación superficial no influyeron significativamente de acuerdo al estudio estadístico realizado mediante el diseño experimental.

La muestra P12Ti10m presentó mejor comportamiento en los ensayos electroquímicos con respecto al resto de muestras implantadas. De acuerdo al análisis estadístico no es un resultado relevante, debido a que no se hicieron repeticiones, por lo cual no se puede asegurar que siempre se presente el mismo comportamiento.

La muestra sin modificación superficial (Blanco), tuvo mejor comportamiento en los ensayos de corrosión en solución de NaCl al 5 %, estableciendo que la modificación superficial en semiconductores como el silicio, no es un mecanismo efectivo para la protección de este material expuesto a ambientes agresivos, ya que los factores experimentales no influyen de manera significativa para mejorar la resistencia a la corrosión, de acuerdo al estudio estadístico realizado anteriormente.

Dependiendo del tipo de aplicación industrial, la modificación superficial en el silicio puede ser útil. Si la transferencia de electrones es alta (Rp baja), la implantación iónica es útil para el uso de condensadores, microprocesadores, transistores, pilas y todo lo relacionado con la tecnología electrónica que requiere el uso de este material. Sin embargo si el uso del silicio es para construcción en ambientes que degradan mucho los materiales como las zonas costeras, no es necesario modificar su superficie, debido a que presenta mejor resistencia a la corrosión comparado con las muestras implantadas.

7. RECOMENDACIONES

Se recomienda trabajar con muestras de forma cuadrada con dimensiones de 2 cm, y un espesor mínimo de 5 mm, para verificar mediante la técnica DRX con incidencia rasante si la modificación superficial evidencia la existencia de otras fases cristalinas.

Utilizar muestras que no sean frágiles, con las mismas dimensiones mencionadas anteriormente, para así tener facilidad en el momento de realizar los ensayos electroquímicos, ya que éstas se rompían con facilidad al montarlas en la celda electroquímica, lo que obligó a diseñar un montaje rústico, que pudo influir negativamente en los resultados experimentales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. Sandoval-Ibarra, "El silicio y sus propiedades como material sensor," REVISTA MEXICANA DE FÍSICA, vol. 2, no. 47, pp. 107-108, noviembre 2000.
- [2] Óscar Gil Viyuela, Simulación de imágenes de defectos intrínsecos en Silicio mediante microscopía electrónica. Valladolid, España: Universidad de Valladolid, ch. 3, p. 21.
- [3] HUTCHINGS. r, A review of recent developments in ion implantation for metallurgical application., 1994.
- [4] V MUTHUKUMARAN, "Experimental investigation on corrosion and hardness of ion implanted AISI 316L stainless steel," Materials & desing technology, 2010.
- [5] H. y Co. DULCE, "Implantación iónica tridimensional mediante descargas de alto voltaje a bajas presiones del dispositivo Júpiter," Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Tesis doctoral 2002.
- [6] Silicio. (2014, febrero) Wikipedia. [Online]. <http://es.wikipedia.org/wiki/Silicio>
- [7] S. N. Bunker and M. B. Spitzer A. J. Armini, "Non-mass-analyzed Ion Implantation Equipment for high Volume Solar Cell Production," in Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. San Diego, California, 27-30 Sep 1982, pp. 895-899.
- [8] P. A. Tsygankov V.I. Kheuyuk., Surface Coating Technology., 1997, pp. 68-74.
- [9] Pokrovskaya- Sobolesa A. S. and Klarfeld B. N., J. Appl. Phys. Rusia, 1957, vol. 32, pp. 993-1000.
- [10] Mc Clure G.W.,, 1961, pp. 969- 982.
- [11] J.R. Conrad, material Sci. Engin., 1987, pp. 1169, 197.
- [12] J. P. Biersack, and U. Littmark J. F. Ziegler, The stopping and range of ion solids. Nueva York: Pergamon Press Inc, 1985.

- [13] Susana Montesinos Mario Grágeda Zegarra, "Aplicaciones de microscopia electrónica de barrido (sem) y análisis de fractura de una aleación de Cu – 10 Al," Universidad de Chile, Facultad de ciencias físicas y matemáticas.
- [14] Difracción de rayos X en muestra policristalina. (2014, Marzo) Universidad del País Vasco. [Online].
<http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/DRXP.htm#masDRXP>
- [15] Jorge A CALDERÓN, Óscar ROSSA M, and Oswaldo ESTEVES B, "Análisis de la evolución del potencial de circuito abierto del cobalto en medio levemente alcalino," Universidad de Antioquia, Medellín, Grupo de Corrosión y Protección, 2006.
- [16] M. STERN AND A. L. GEARY, "Electrochemical Polarization," JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 104, no. 1, pp. 56-63, enero 1957.
- [17] Estefhany Ramírez Mora, OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE TIO₂ PARA EL CONTROL DE LA CORROSIÓN EN MEDIOS FISIOLÓGICOS CLORURADOS. Altamira, Tamaulipas, México, 2008, p. 12.
- [18] YAÑEZ C., SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DEL SISTEMA ZRO₂: 8%Y₂O₃ MEDIANTE LA TÉCNICA SOL-GEL. Altamira, 2008, p. 30.
- [19] Comportamiento electroquímico y determinación de las tensiones residuales de Ti c.p. granallado. (2014, Enero) Tesis Doctorales en Red. [Online].
<http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6044/08Cjab08de12.pdf?sequence=8>
- [20] WALTER, G., "A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals," Corrosion Science, pp. 681-703, 1986.
- [21] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS., "Standard Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.," USA, G5-94, 1999.
- [22] V-NIÑO, E.D., "Comportamiento del Acero SAE- 4140 Implantado con Iones de Nitrógeno en Ambientes Hidrogenados," Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Tesis de Pregrado en Física 2004.

- [23] MARTINEZ I, "El efecto de la implantación iónica de nitrógeno en el comportamiento de la corrosión de aceros inoxidable en el medio de cloruros," Universidad Industrial de Santander, 2005.
- [24] MELLO C.B, "Surface modification of SAE 1070 by chromium using plasma immersion implantation and deposition," 2010.
- [25] CHINCHILLA L.F., SALINAS D.V., "Determinación de la resistencia de un acero AISI SAE 1045 implantado con iones de nitrógeno y titanio," Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2010.
- [26] CORZO M.S., "ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE UN ACERO AL CARBONO AISI SAE 1020 IMPLANTADO CON IONES DE TITANIO VÍA PLASMA," Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, Tesis de pregrado 2011.
- [27] V-NIÑO, E.D., "Determinación de la velocidad de corrosión en aceros AISI SAE 1010, 1020 y 1045 implantados con iones de titanio," 2012.
- [28] V-NIÑO, E.D., "Aplicación de descargas simultáneas de alto voltaje y arco eléctrico para el tratamiento superficial avanzado en metales," 2012.
- [29] JAIMES, C.J., ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS VOLTIO-AMPÉRICAS Y PECULIARIDADES DE FUNCIONAMIENTO DE UN VAPORIZADOR DE ARCO EN VACÍO. Bucaramanga, Colombia, 2013, ch. 8, p. 38.
- [30] J.F. Dufrêche a, I. Darolles, F. Rouelle, D. Devilliers, S. Petitdidier, D. Lévy M. Chemlaa, "Bias voltage dependent electrochemical impedance spectroscopy of p- and n-type silicon substrates," *Electrochimica Acta*, pp. 667-669, Mayo 2005.
- [31] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, "Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete," USA, C 876-91, 1999.
- [32] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, "Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements," USA, G 59-78, 1998.

[33] Caroli S, Sharma V.K. Milazzo G, "Tables of Standard Electrode Potential," Wiley Chichester, 1978.

[34] Academia Rusa de Ciencias. Instituto de Mineralogía Experimental. (2014, Marzo) MINCRYST. [Online].

http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?SILICON+4222

BIBLIOGRAFÍA

Academia Rusa de Ciencias. Instituto de Mineralogía Experimental. (2014, Marzo) MINCRYST. [Online].
http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?SILICON+4222

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, "Standard Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements," USA, G5-94, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, "Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete," USA, C 876-91, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, "Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements," USA, G 59-78, 1998.

CALDERÓN, Jorge A.; ROSSA M, Óscar and ESTEVES B., Oswaldo. "Análisis de la evolución del potencial de circuito abierto del cobalto en medio levemente alcalino," Universidad de Antioquia, Medellín, Grupo de Corrosión y Protección, 2006.

CAROLI S, SHARMA V.K. MILAZZO G, "Tables of Standard Electrode Potential," Wiley Chichester, 1978.

CHINCHILLA L.F., SALINAS D.V., "Determinación de la resistencia de un acero AISI SAE 1045 implantado con iones de nitrógeno y titanio," Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2010.

Comportamiento electroquímico y determinación de las tensiones residuales de Ti c.p. granallado. (2014, Enero) Tesis Doctorales en Red. [Online]. <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6044/08Cjab08de12.pdf?sequence=8>

CORZO M.S., "Estudio experimental de la resistencia a la corrosión de un acero al carbono AISI SAE 1020 implantado con iones de titanio vía plasma," Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, Tesis de pregrado 2011.

Difracción de rayos X en muestra policristalina. (2014, Marzo) Universidad del País Vasco. [Online]. <http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/DRXP.htm#masDRXP>

F. Sandoval-Ibarra, "El silicio y sus propiedades como material sensor," REVISTA MEXICANA DE FÍSICA, vol. 2, no. 47, pp. 107-108, noviembre 2000.

G., WALTER. "A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals," Corrosion Science, pp. 681-703, 1986.

GIL VIYUELA, Óscar. Simulación de imágenes de defectos intrínsecos en Silicio mediante microscopía electrónica. Valladolid, España: Universidad de Valladolid, ch. 3, p. 21.

H. y Co. DULCE, "Implantación iónica tridimensional mediante descargas de alto voltaje a bajas presiones del dispositivo Júpiter," Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Tesis doctoral 2002.

HUTCHINGS. R, A review of recent developments in ion implantation for metallurgical application, 1994.

J. P. Biersack, and U. Littmark J. F. Ziegler, The stopping and range of ion solids. Nueva York: Pergamon Press Inc, 1985.

J.F. Dufrêche a, I. Darolles, F. Rouelle, D. Devilliers, S. Petitdidier, D. Lévy M. Chemlaa, "Bias voltage dependent electrochemical impedance spectroscopy of p- and n-type silicon substrates," *Electrochimica Acta*, pp. 667-669, Mayo 2005.

J.R. Conrad, *material Sci. Engin.*, 1987, pp. 1169, 197.

JAIMES, C.J., Estudio de las características voltio-ampéricas y peculiaridades de funcionamiento de un vaporizador de arco en vacío. Bucaramanga, Colombia, 2013, ch. 8, p. 38.

M. STERN AND A. L. GEARY, "Electrochemical Polarization," *JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY*, vol. 104, no. 1, pp. 56-63, enero 1957.

MARTINEZ I, "El efecto de la implantación iónica de nitrógeno en el comportamiento de la corrosión de aceros inoxidable en el medio de cloruros," Universidad Industrial de Santander, 2005.

Mc Clure G.W.,, 1961, pp. 969- 982.

MELLO C.B, "Surface modification of SAE 1070 by chromium using plasma immersion implantation and deposition," 2010.

MONTESINOS, Susana; GRÁGEDA ZEGARRA, Mario. "Aplicaciones de microscopia electrónica de barrido (sem) y análisis de fractura de una aleación de Cu – 10 Al," Universidad de Chile, Facultad de ciencias físicas y matemáticas.

P. A. Tsygankov V.I. Kheuyuk., *Surface Coating Technology.*, 1997, pp. 68-74.

Pokrovskaya- Sobolesa A. S. and Klarfeld B. N., *J. Appl. Phys. Rusia*, 1957, vol. 32, pp. 993-1000.

RAMÍREZ MORA, Estefhany. Obtención, caracterización y evaluación de películas delgadas de TiO_2 para el control de la corrosión en medios fisiológicos clorurados. Altamira, Tamaulipas, México, 2008, p. 12.

S. N. Bunker and M. B. Spitzer A. J. Armini, "Non-mass-analyzed Ion Implantation Equipment for high Volume Solar Cell Production," in Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. San Diego, California, 27-30 Sep 1982, pp. 895-899.

Silicio. (2014, febrero) Wikipedia. [Online]. <http://es.wikipedia.org/wiki/Silicio>

V MUTHUKUMARAN, "Experimental investigation on corrosion and hardness of ion implanted AISI 316L stainless steel," Materials & desing technology, 2010.

V-NIÑO, E.D., "Aplicación de descargas simultáneas de alto voltaje y arco eléctrico para el tratamiento superficial avanzado en metales," 2012.

V-NIÑO, E.D., "Comportamiento del Acero SAE- 4140 Implantado con Iones de Nitrógeno en Ambientes Hidrogenados," Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Tesis de Pregrado en Física 2004.

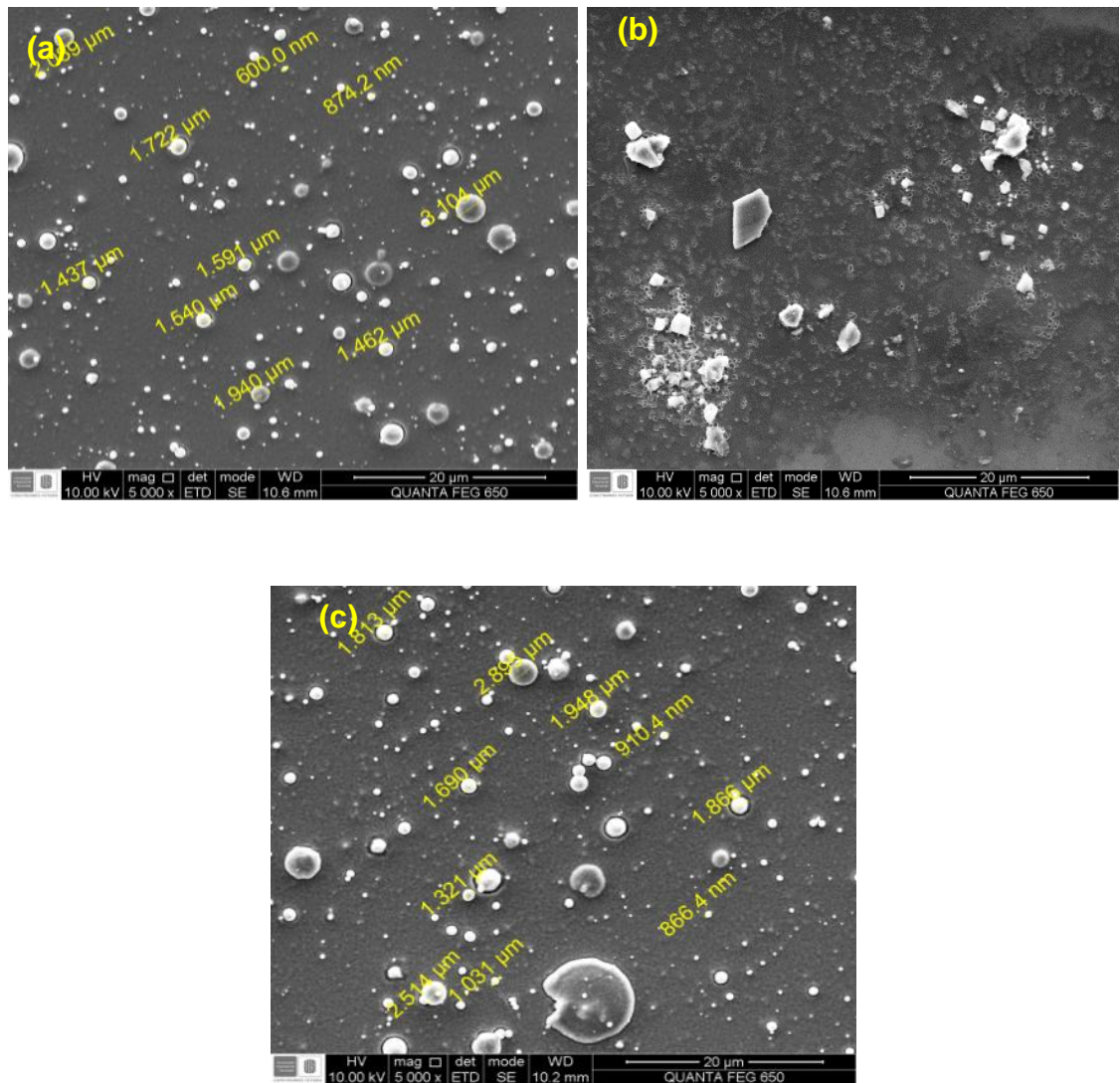
V-NIÑO, E.D., "Determinación de la velocidad de corrosión en aceros AISI SAE 1010, 1020 y 1045 implantados con iones de titanio," 2012.

YAÑEZ C., Síntesis y caracterización de películas delgadas del sistema ZrO_2 : $8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ mediante la técnica SOL-GEL. Altamira, 2008, p. 30.

ANEXOS

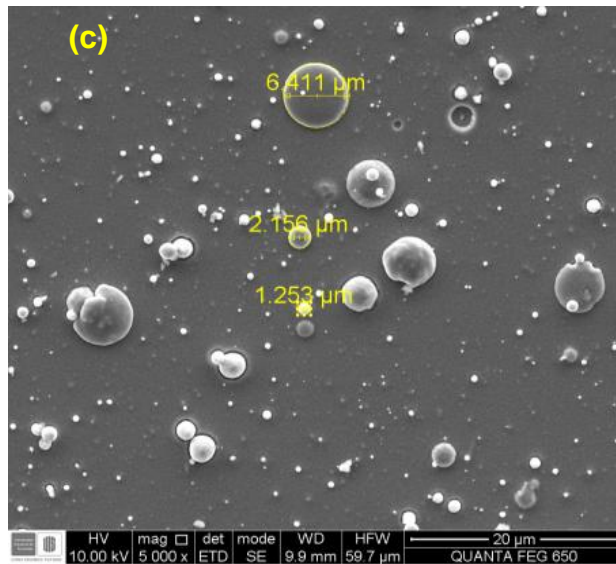
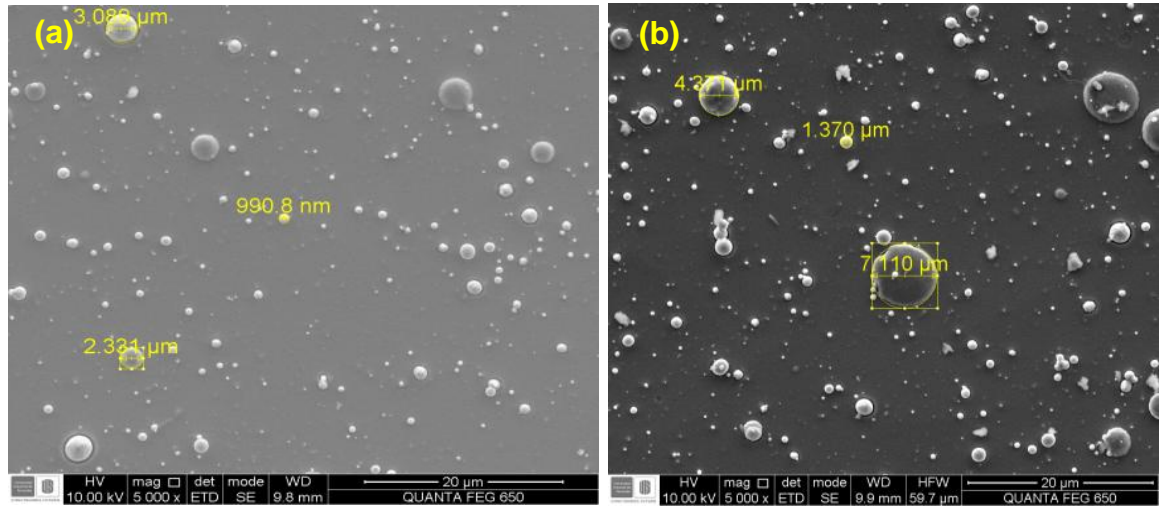
ANEXO A. Micrografías SEM sustratos de silicio modificados superficialmente.

Imagen 5. Sustratos de silicio modificados superficialmente con iones de Ti (B1) a 5000x: (a) Posición 1,5; (b) Posición 7,5; (c) Posición 10,5.



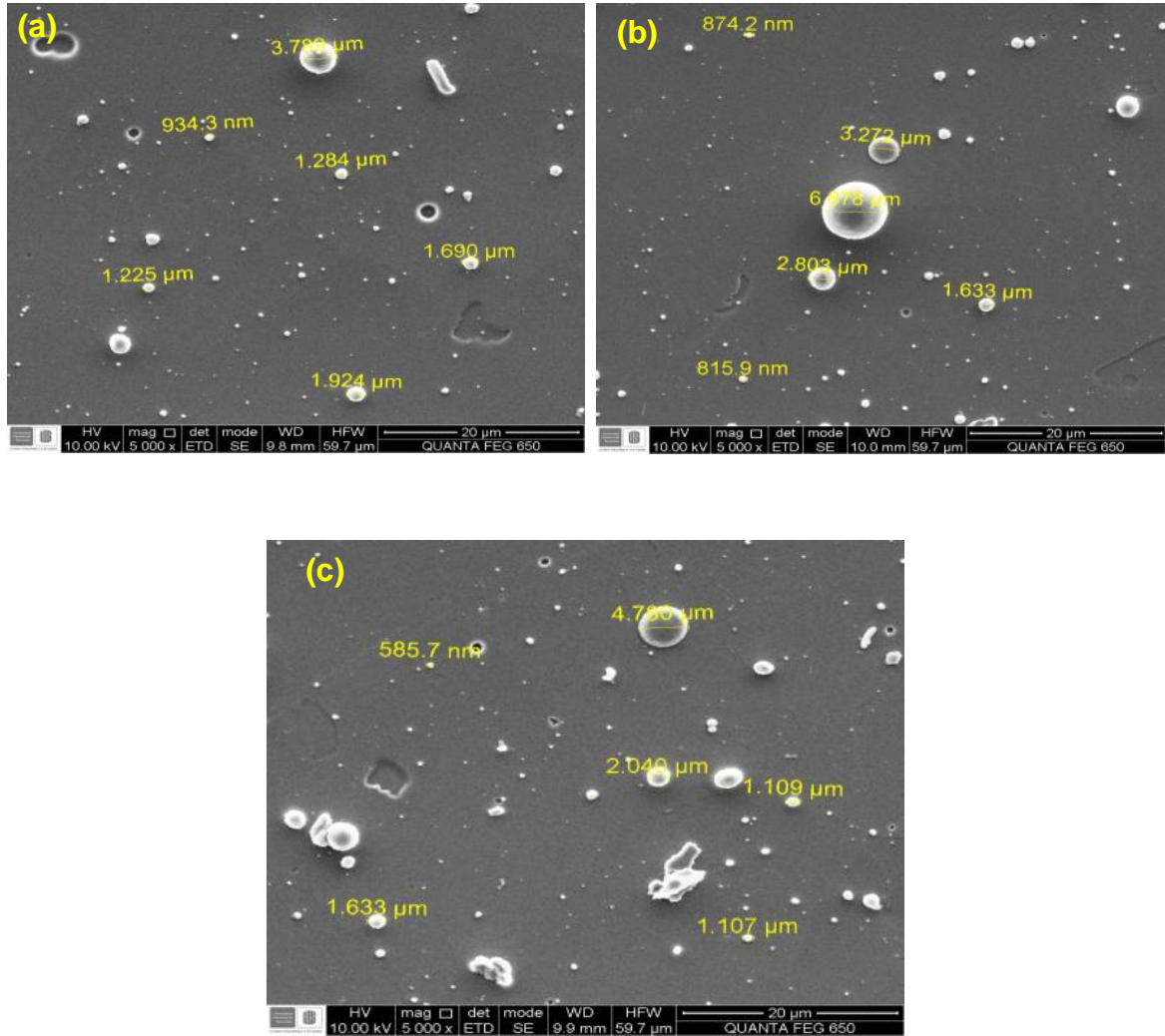
Fuente: Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650.

Imagen 6. Sustratos de silicio modificados superficialmente con iones de Ti (B2) a 5000x: (a) Posición 1,5; (b) Posición 7,5; (c) y Posición 10,5.



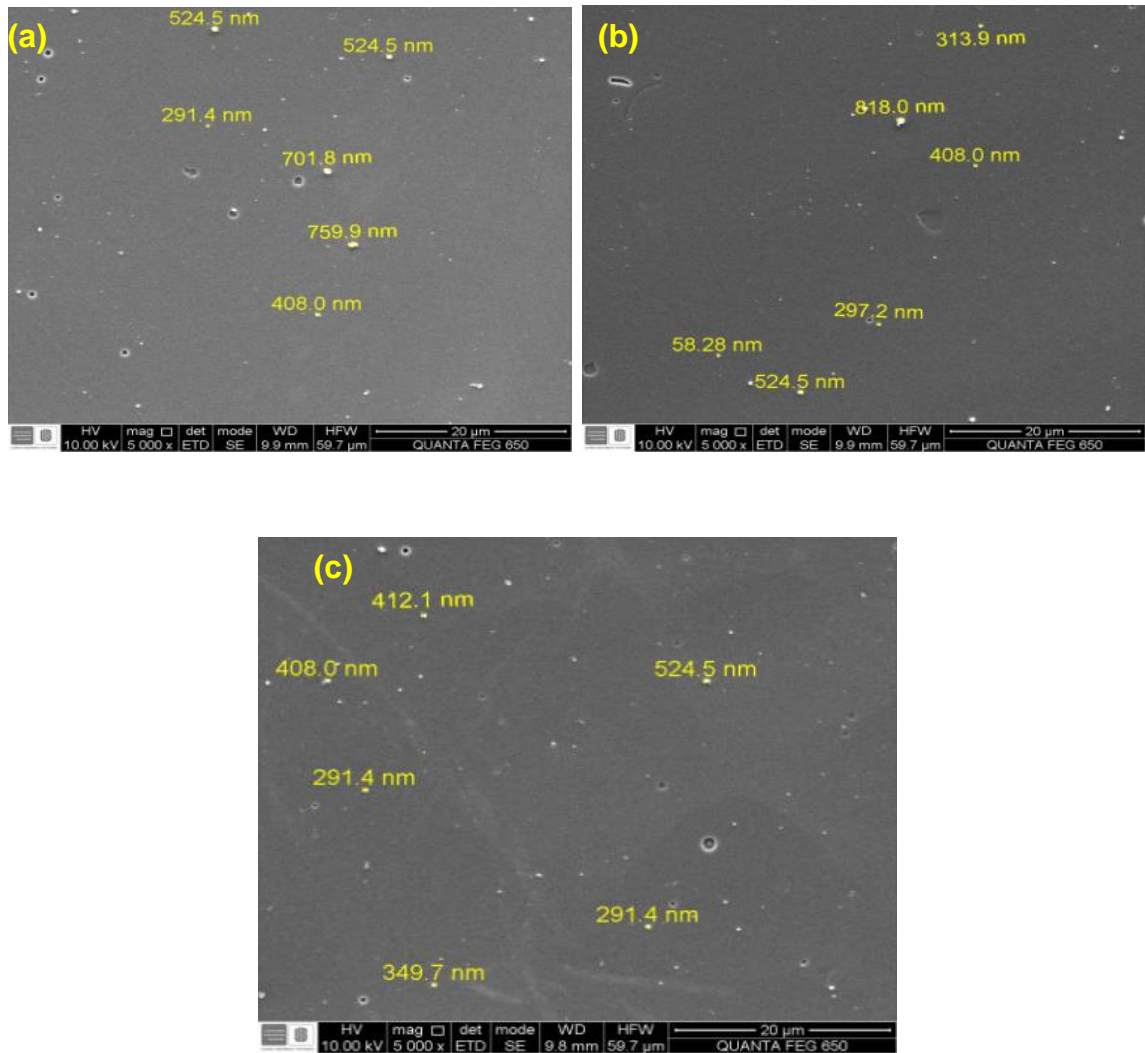
Fuente: Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650.

Imagen 7. Sustratos de silicio modificados superficialmente con iones de TiN (B3) a 5000x: (a) Posición 1,5; (b) Posición 7,5 y (c) Posición 10,5.



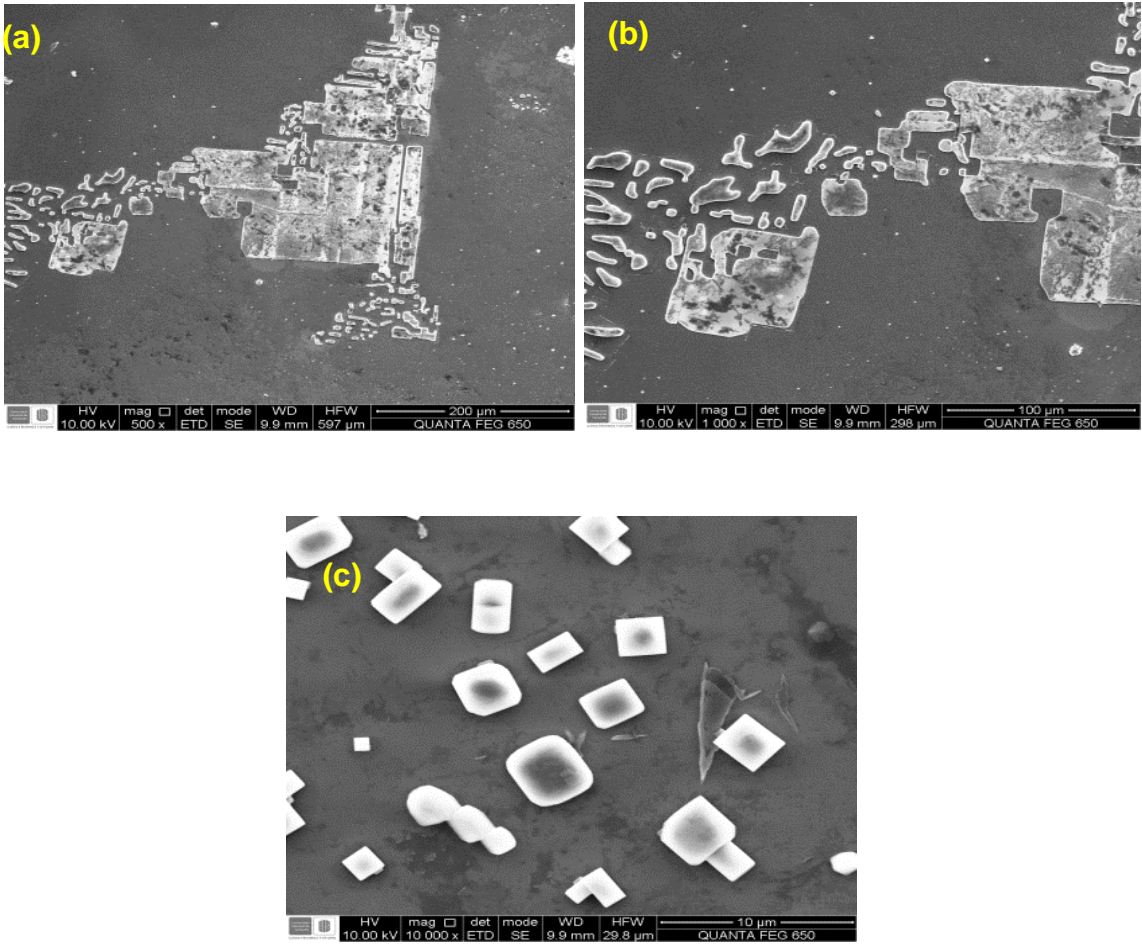
Fuente: Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650.

Imagen 8. Sustratos de silicio modificados superficialmente con iones de TiN (B4) a 5000x: (a) Posición 1,5; (b) Posición 7,5 y (c) Posición 10,5.



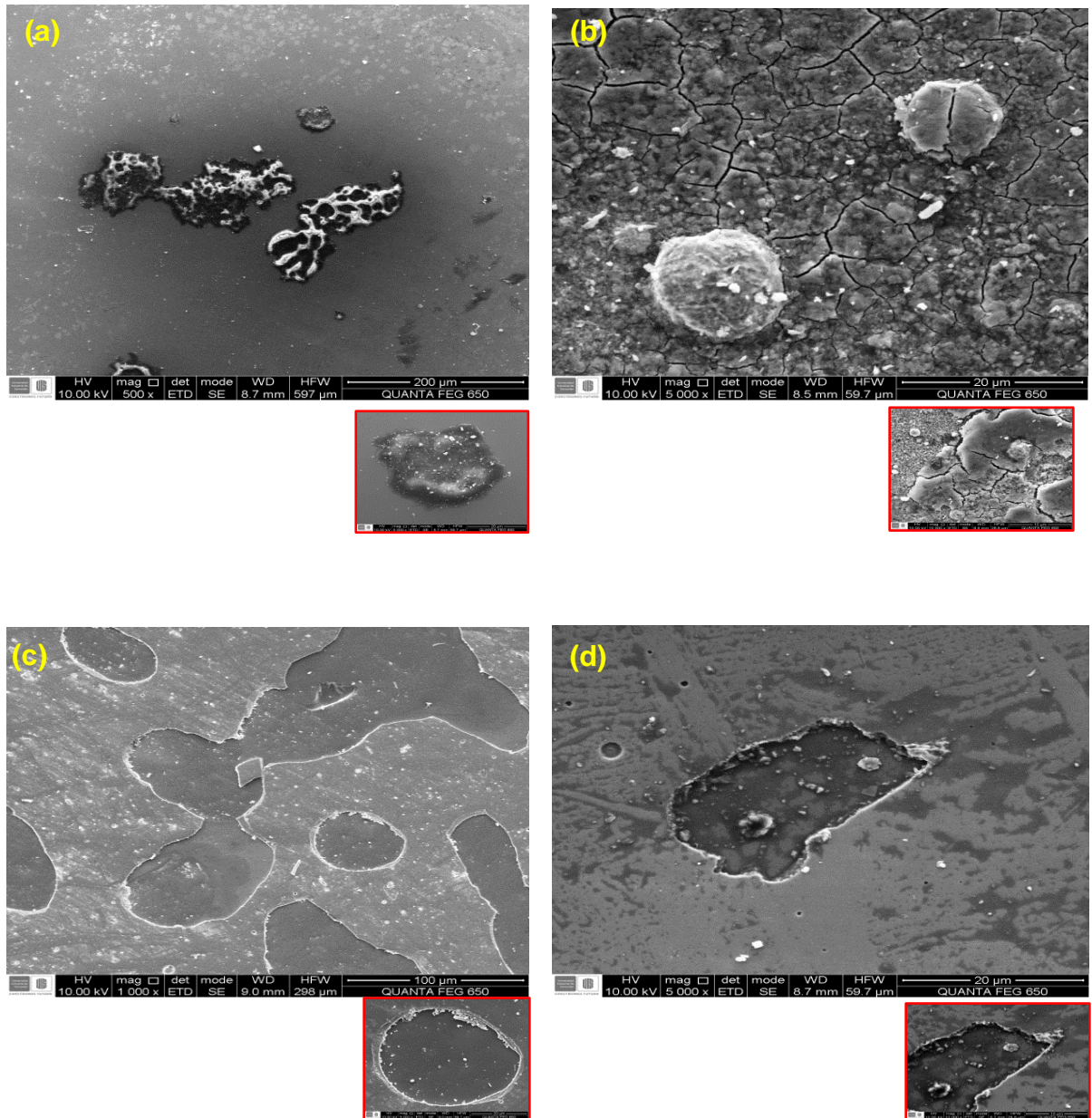
Fuente: Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650.

Imagen 9. Sustratos de silicio sin modificación superficial (Blanco) a diferentes aumentos: (a) 500x; (b) 1000x y (c) 10000x.



Fuente: Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650.

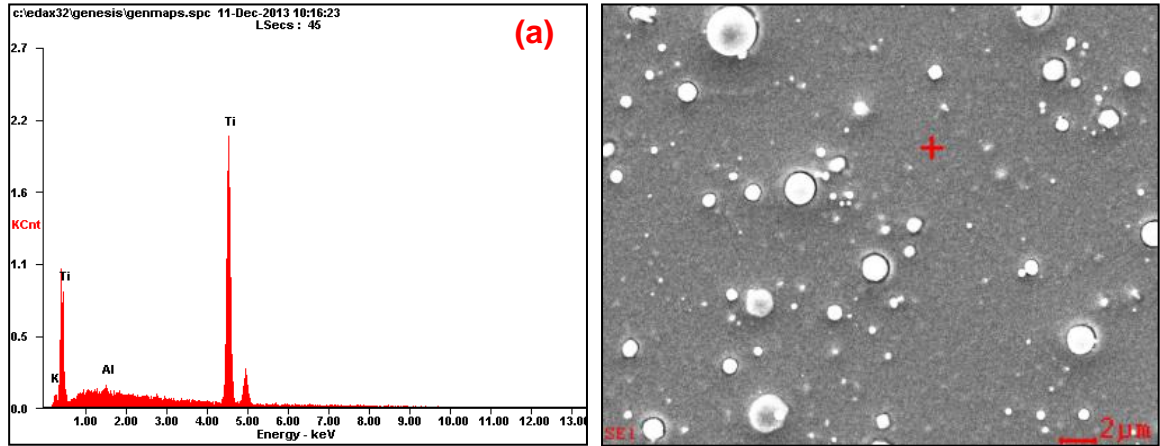
Imagen 10. Sustratos de silicio luego de realizar ensayos electroquímicos (Rp, EIS y extrapolación de Tafel): (a) B1 a 500x y 5000x; (b) B2 a 5000x y 10000x; (c) B3 a 1000x y 5000x y (d) B4 a 5000x y 10000x.



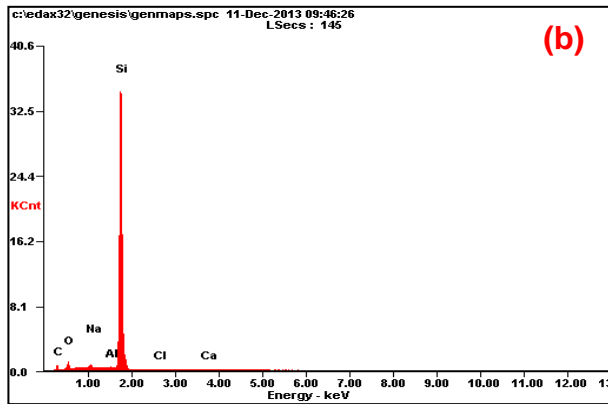
Fuente: Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650.

ANEXO B. Análisis EDS sustratos de silicio modificados superficialmente.

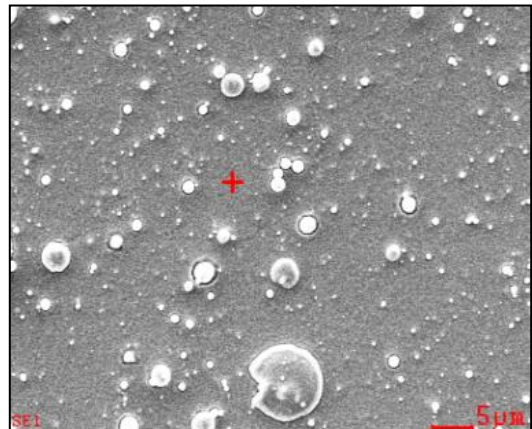
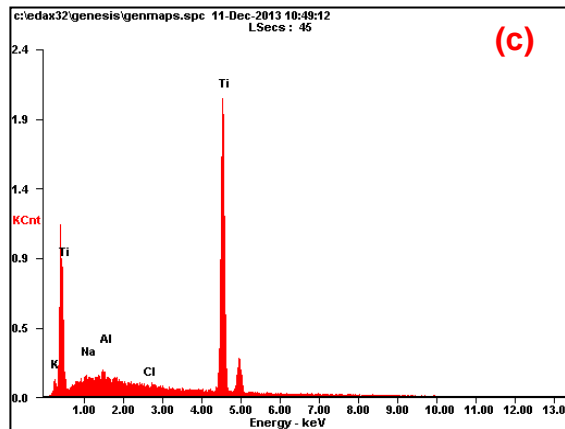
Imagen 11. Análisis EDS sustratos de silicio modificados superficialmente con iones de Ti (B1): (a) Posición 1,5; (b) Posición 7,5; (c) Posición 10,5.



Element	Wt%	At%
AlK	00.58	01.03
TiK	99.42	98.97
Matrix	Correction	ZAF



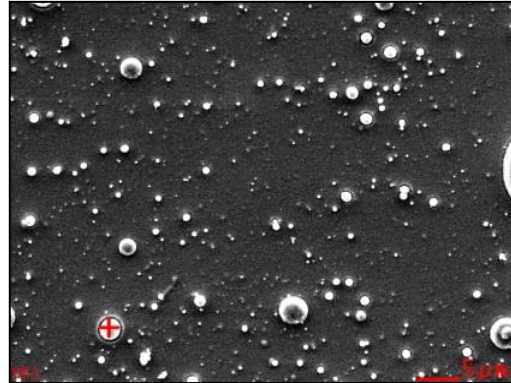
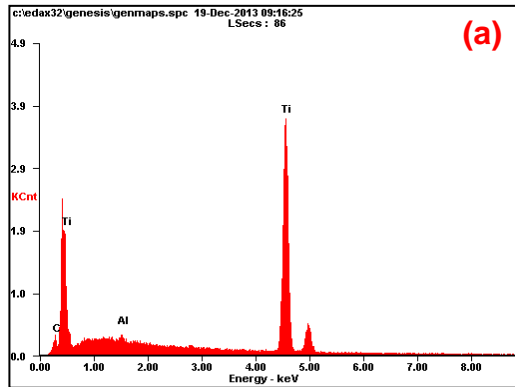
Element	Wt%	At%
CK	05.07	10.93
OK	02.24	03.63
NaK	00.54	00.61
AlK	00.34	00.33
SiK	91.04	83.98
ClK	00.34	00.25
CaK	00.43	00.28
Matrix	Correction	ZAF



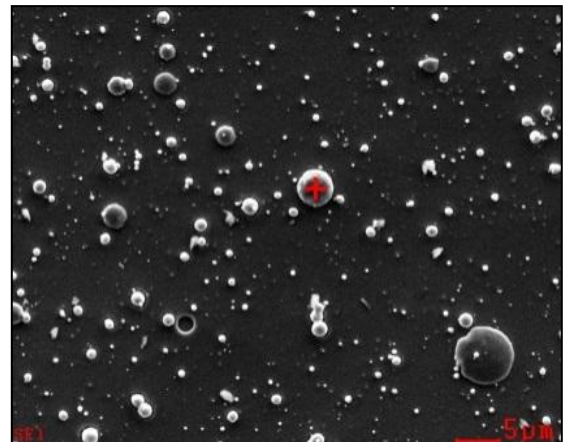
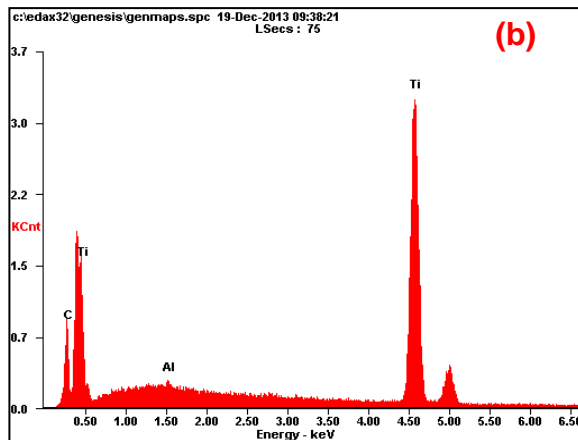
Element	Wt%	At%
NaK	00.09	00.18
AlK	00.57	01.01
ClK	00.09	00.12
TiK	99.25	98.69
Matrix	Correction	ZAF

Fuente: Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 65

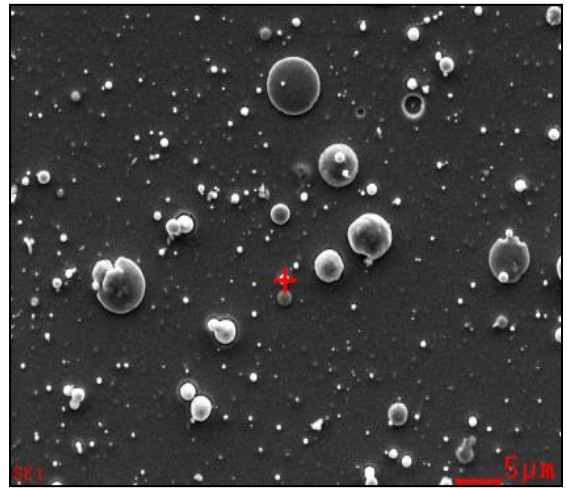
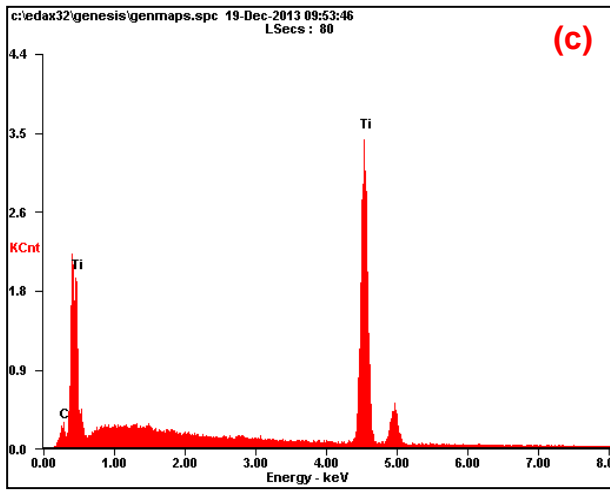
Imagen 12. Análisis EDS sustratos de silicio modificados superficialmente con iones de Ti (B2): (a) Posición 1,5; (b) Posición 7,5; (c) Posición 10,5.



Element	Wt%	At%
CK	00.92	03.56
AlK	00.46	00.80
TiK	98.62	95.65
Matrix	Correction	ZAF



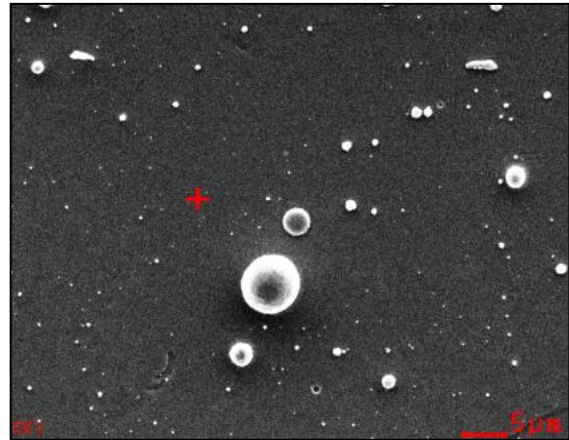
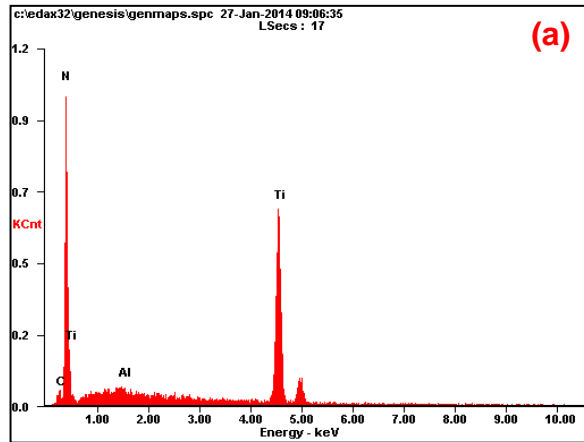
Element	Wt%	At%
CK	03.85	13.73
AlK	00.26	00.41
TiK	95.90	85.86
Matrix	Correction	ZAF



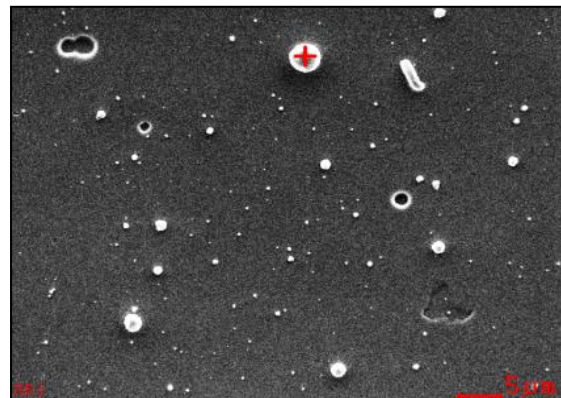
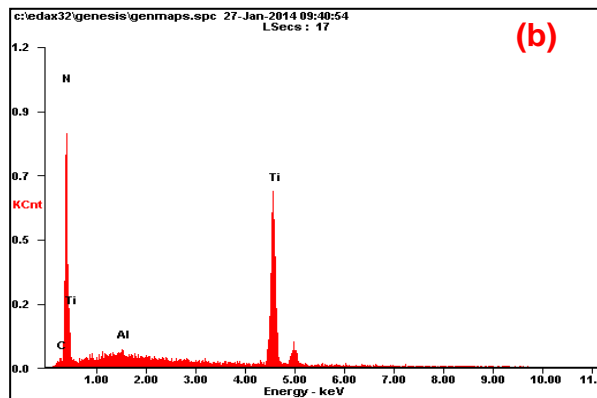
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	00.95	03.70
<i>TiK</i>	99.05	96.30
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Fuente: Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650.

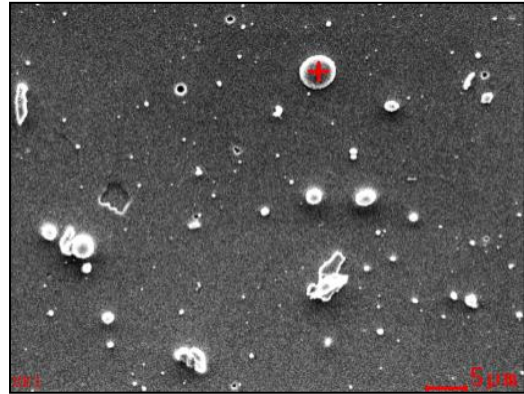
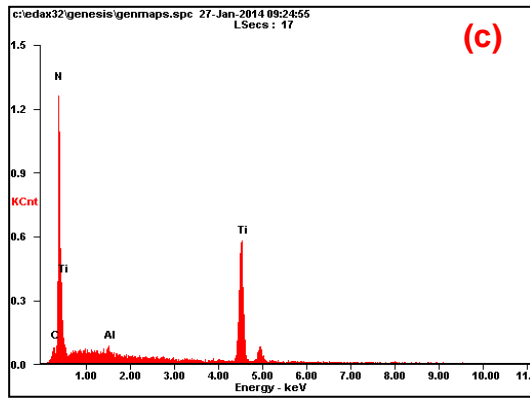
Imagen 13. Análisis EDS sustratos de silicio modificados superficialmente con iones de TiN (B3): (a) Posición 1,5; (b) Posición 7,5; (c) Posición 10,5.



Element	Wt%	At%
CK	00.71	02.03
NK	15.50	37.83
AlK	00.60	00.76
TiK	83.19	59.37
Matrix	Correction	ZAF



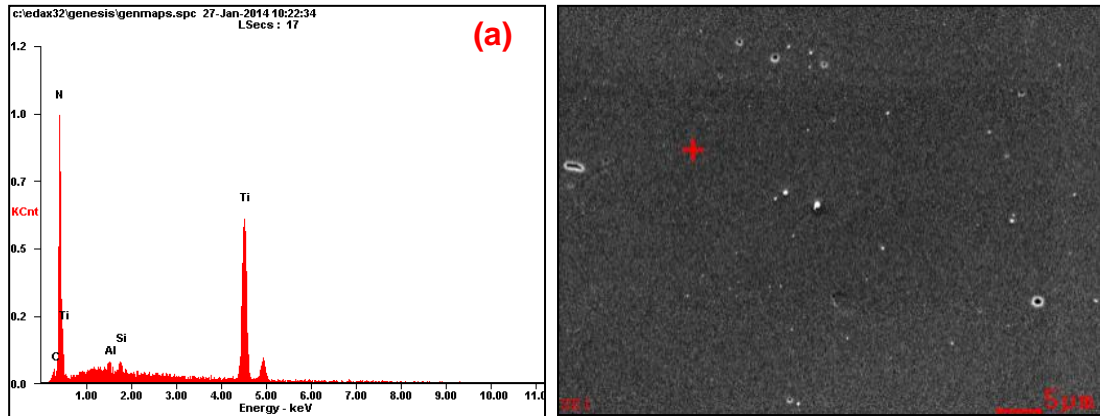
Element	Wt%	At%
CK	01.26	03.43
NK	17.68	41.12
AlK	00.60	00.72
TiK	80.46	54.73
Matrix	Correction	ZAF



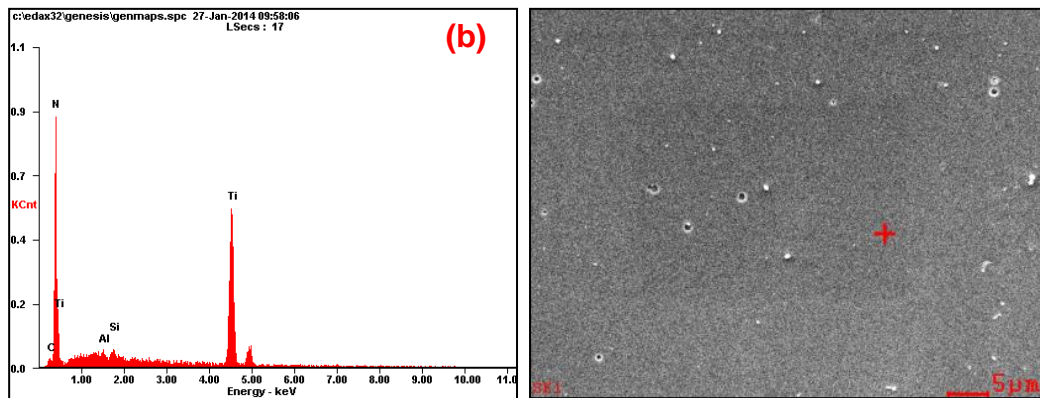
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	00.61	01.73
<i>NK</i>	15.81	38.43
<i>AlK</i>	00.74	00.93
<i>TiK</i>	82.84	58.90
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Fuente: Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650.

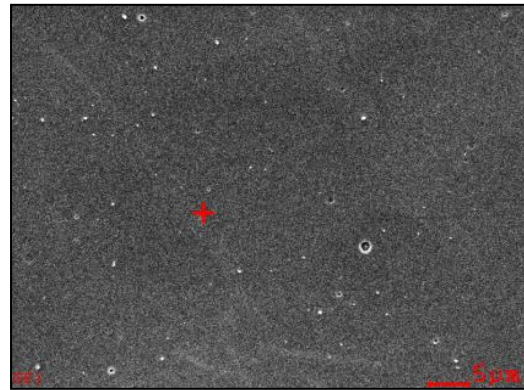
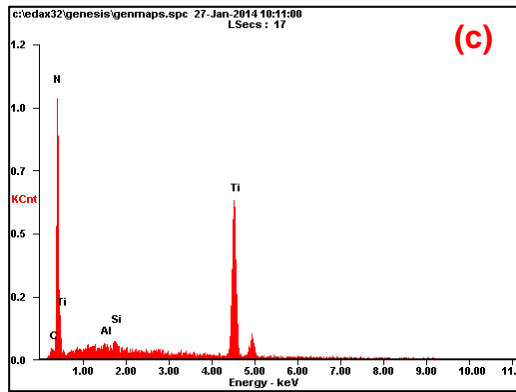
Imagen 14. Análisis EDS sustratos de silicio modificados superficialmente con iones de TiN (B4): (a) Posición 1,5; (b) Posición 7,5; (c) Posición 10,5.



Element	Wt%	At%
CK	00.69	01.97
NK	15.26	37.28
AlK	00.62	00.79
SiK	00.70	00.85
TiK	82.74	59.12
Matrix	Correction	ZAF



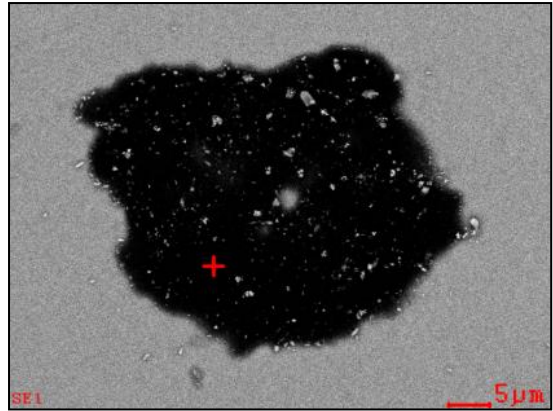
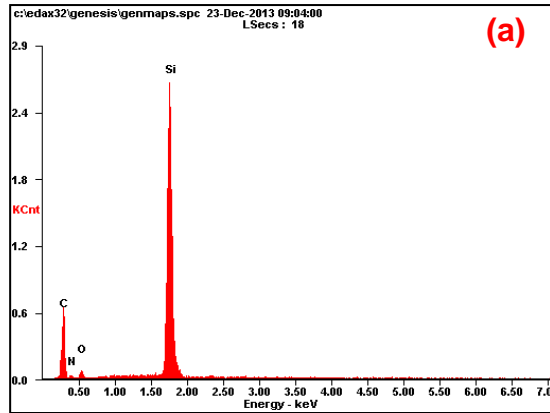
Element	Wt%	At%
CK	00.69	01.94
NK	16.11	38.77
AlK	00.38	00.48
SiK	01.09	01.31
TiK	81.72	57.50
Matrix	Correction	ZAF



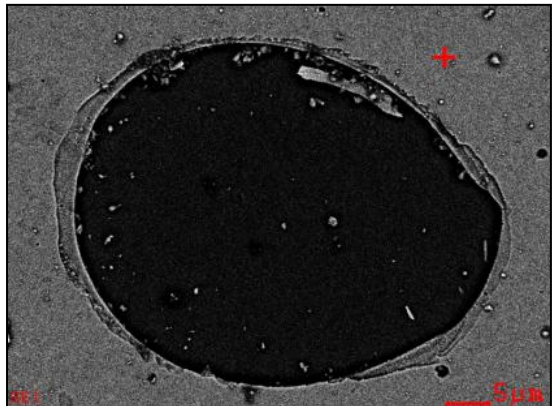
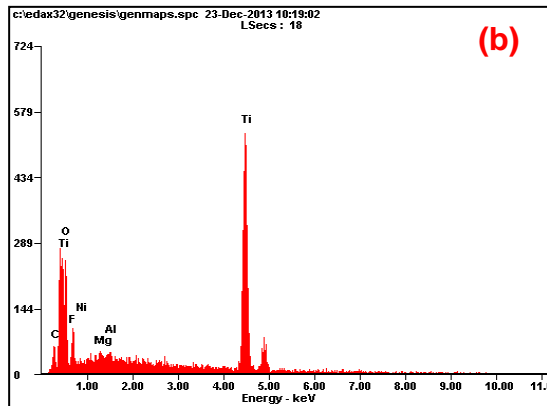
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	00.66	01.90
<i>NK</i>	14.88	36.51
<i>AlK</i>	00.70	00.90
<i>SiK</i>	01.14	01.40
<i>TiK</i>	82.62	59.30
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Fuente: Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650.

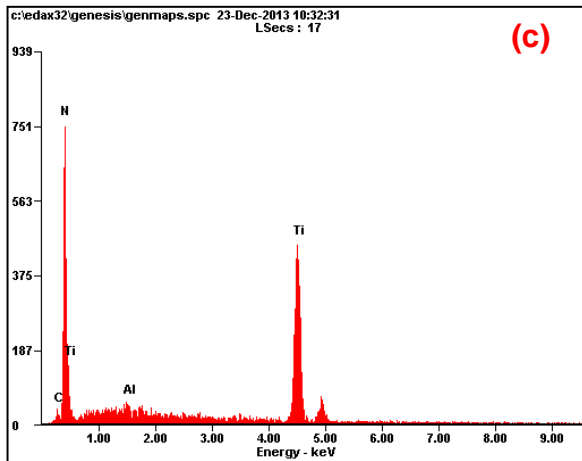
Imagen 15. Análisis EDS sustratos de silicio luego de realizar ensayos electroquímicos (Rp, EIS y extrapolación de Tafel): (a) P3Ti10m; (b) P3Ti5m; (c) P3TiN10m; (d) P3TiN5m; (e) Sin modificación superficial (Blanco).



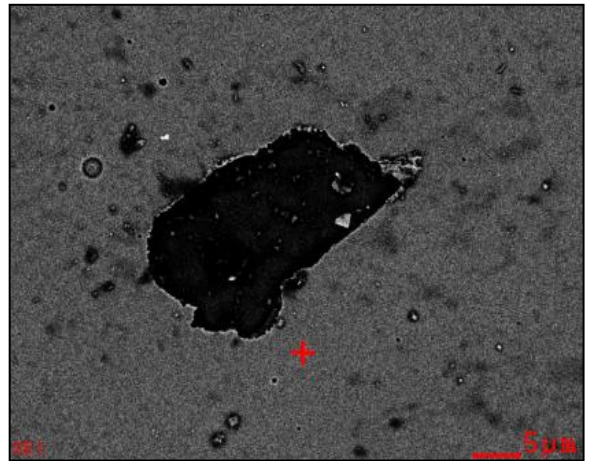
Element	Wt%	At%
CK	35.79	55.39
NK	01.82	02.41
OK	01.79	02.09
SiK	60.60	40.11
Matrix	Correction	ZAF



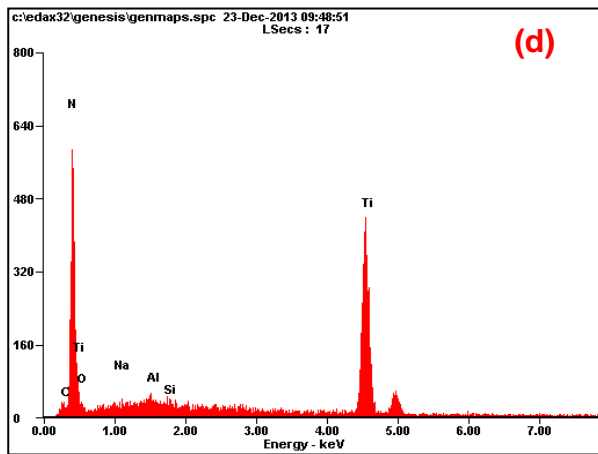
Element	Wt%	At%
CK	01.65	04.77
OK	12.59	27.38
FK	04.64	08.49
NiL	02.50	01.48
MgK	00.57	00.81
AlK	00.70	00.90
TiK	77.36	56.18
Matrix	Correction	ZAF



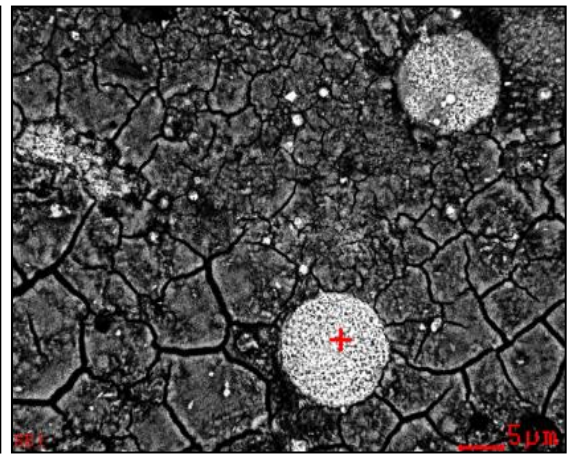
(c)



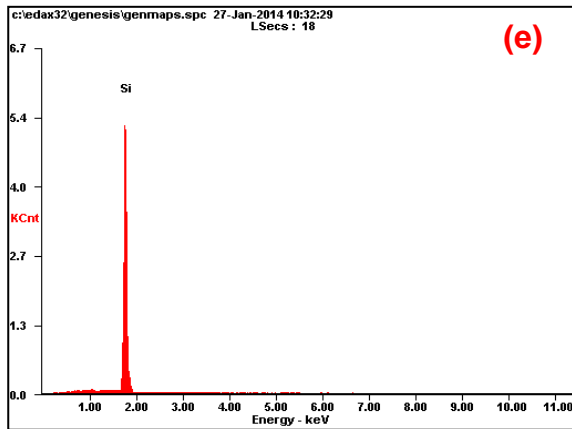
Element	Wt%	At%
CK	00.67	01.88
NK	16.55	39.74
AlK	00.53	00.65
TiK	82.25	57.73
Matrix	Correction	ZAF



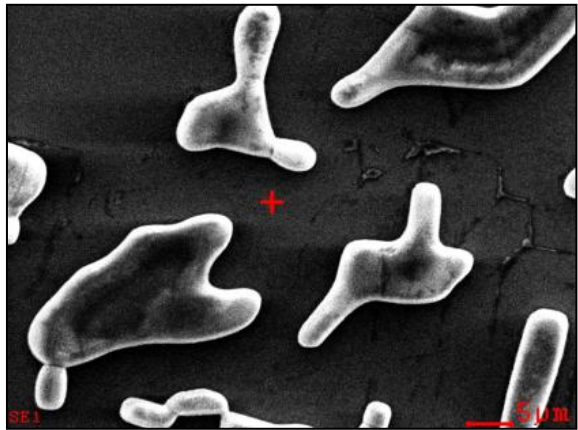
(d)



Element	Wt%	At%
CK	00.58	01.67
NK	14.80	36.38
OK	00.28	00.60
NaK	00.00	00.00
AlK	00.64	00.82
SiK	00.73	00.89
TiK	82.97	59.63
Matrix	Correction	ZAF



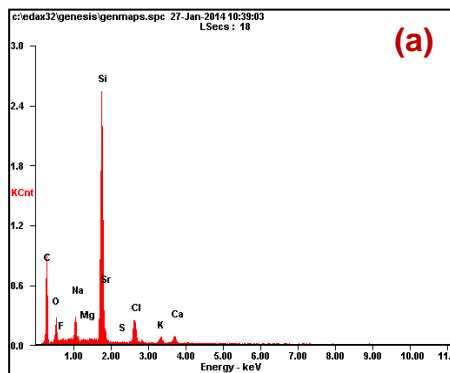
(e)



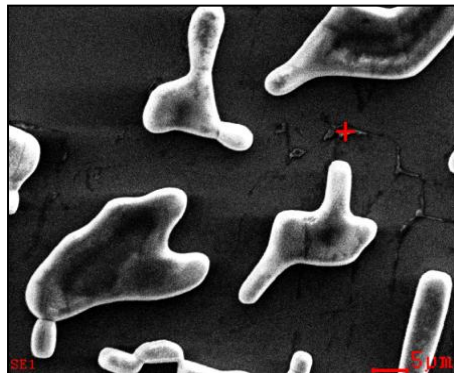
Element	Wt%	At%
SiK	100.00	100.00
Matrix	Correction	ZAF

Fuente: Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650.

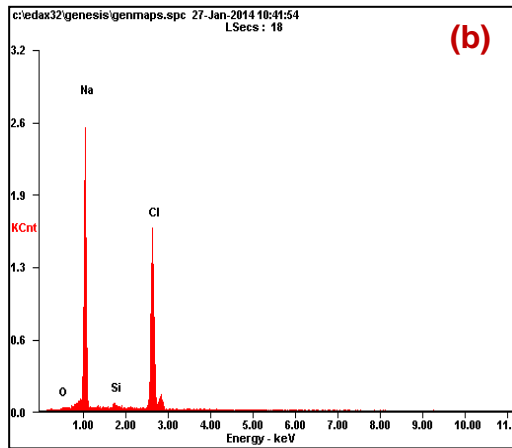
ANEXO C. Análisis EDS silicio sin modificación superficial en otros puntos.



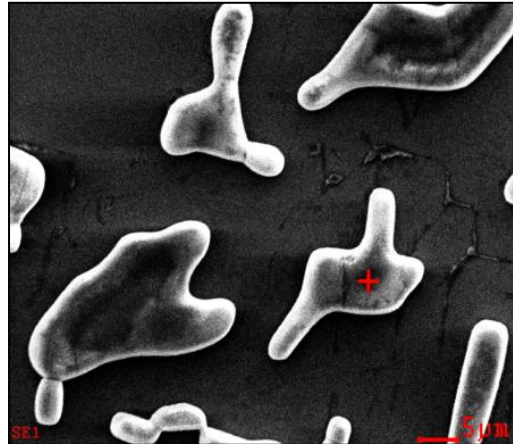
(a)



Element	Wt%	At%
CK	32.77	53.37
OK	05.65	06.91
FK	00.56	00.58
NaK	02.69	02.29
MgK	00.12	00.09
SiK	40.40	28.14
SrL	02.53	00.57
SK	00.32	00.19
ClK	08.21	04.53
KK	02.69	01.35
CaK	04.04	01.97
Matrix	Correction	ZAF



(b)



Element	Wt%	At%
OK	00.39	00.71
NaK	37.58	47.83
SiK	01.18	01.23
ClK	60.84	50.22
Matrix	Correction	ZAF

Fuente: Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650.