

PROPIEDADES SEMICONDUCTORAS DE PELÍCULAS ANÓDICAS DE Ti: INFLUENCIA DE LAS TRANSFORMACIONES ESTRUCTURALES

Próspero Acevedo-Peña^{1,2}, Gerardo Vázquez^{2,3}, Dionisio Laverde¹, Julio E. Pedraza-Rosas¹, Ignacio González^{2*}

1: Universidad Industrial de Santander (UIS), Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA), Apdo. Postal 678, Bucaramanga (Colombia).

2: Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa (UAM-I), Departamento de Química. Apdo. Postal 55-534, 09340 México, D. F. (México).

3: Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, Departamento de Química. Apdo. Postal 14-1740, 07360 México, D.F. (México).

E-mail: igm@xanum.uam.mx, prosperoacevedopena@yahoo.com

Recibido: Nov-2008; Revisado: 13-Ago-2009; Aceptado: 20-Nov-2009

Publicado On-Line el 30-Jul-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y se seleccionó para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

Resumen

El crecimiento de películas anódicas en la interfase Ti/0.1 M NaOH y su caracterización electroquímica, muestran la existencia de cambios estructurales del óxido formado desde TiO hasta el TiO₂. La ocurrencia de estas transformaciones con el potencial de formación de la película (E_f), no afectó la cinética de crecimiento de la película pasiva, pero sí el óxido formado en la interfase Ti/0.1 M NaOH. La variación de la densidad de donadores (N_d) y el potencial de banda plana (E_{fb}) con el E_f, se atribuyó a las transformaciones estructurales.

Palabras Claves: Ti, Crecimiento potencioestático, Transformaciones estructurales, Potencial de banda plana, Densidad de donadores.

Abstract

The electrochemical characterization of the anodic film growth on Ti / 0.1 M NaOH shows structural changes from TiO to TiO₂. The occurrence of these transformations as a function of the formation potential (E_f) does not affect the growth kinetics of the passive film, but the oxide formed at the Ti/0.1 M NaOH interface. The variation of the density of donors (N_d) and the flat band potential (E_{fb}) with E_f was attributed to structural transformations.

Keywords: Ti, Anodic films, Structural transformations, Flat band potential, Density of donors.

1. INTRODUCCIÓN

El Titanio ha sido empleado en diferentes campos, como las industrias: aeroespacial, electroquímica, biomédica y química, debido a que es un metal resistente a la corrosión en diferentes medios; esta propiedad está asociada a la formación de una película pasiva en su superficie. La estabilidad y la reactividad del óxido formado, que determinarán la utilidad de la película en las aplicaciones anteriormente citadas, son función de sus propiedades fisicoquímicas y semiconductoras; especialmente, esta última está relacionada con la reactividad electroquímica de la película de óxido, y con las reacciones que pueden ocurrir sobre su superficie [1].

Cuando las películas de óxido son formadas por anodización de un sustrato de Ti, éstas presentan características de un semiconductor *tipo n*, causado por una alta concentración de vacancias de oxígeno, las cuales son especies donadoras de electrones [1]. Además, también se ha propuesto la presencia de óxidos con valencia Ti²⁺ y Ti³⁺, atribuyéndose este fenómeno, a que las películas formadas anódicamente son mezclas de óxidos de Ti con diferentes estados de oxidación. Según las distintas caracterizaciones realizadas empleando la técnica de XPS, a películas crecidas en diferentes medios, se considera que el óxido formado es una mezcla de TiO, Ti₂O₃ y TiO₂ en mayor proporción [2-6]. Aunque otros autores consideran la formación de óxidos intermedios (Ti₃O₅, Ti₄O₇, Ti₅O₉, entre otros)

[7-8], sólo el Ti_3O_5 ha sido encontrado por medio de la técnica de DRX [9], en este tipo de películas. Esta controversia en el tipo de óxidos formados podría deberse a diferencias entre criterios cinéticos y termodinámicos.

1.1 Sistema Ti-H₂O

Los diagramas de Pourbaix brindan información termodinámica sobre los campos de estabilidad de diferentes especies generadas mediante reacciones electroquímicas y/o químicas, en sistemas acuosos. En la Figura 1 (a) se presenta el diagrama para el sistema Ti-H₂O [10], en éste aparece, en todo el campo de estabilidad del agua, una única especie predominante, el TiO_2 , y a potenciales más negativos, unas pequeñas zonas de estabilidad para el TiO y el Ti_2O_3 . Sin embargo, se debe tener presente que, el TiO_2 considerado en este diagrama es una especie anhidra, y para películas de óxido formadas anódicamente en medio acuoso, es de esperarse que por lo menos la capa más externa de la película de óxido, se encuentre hidratada. Además, aunque muchos autores están de acuerdo que la capa interna de óxido es anhidra, existe la posibilidad de que la fase anhidra sea un estado final, y que las etapas iniciales de la formación de la película pasiva involucren la formación de un óxido hidratado; esto también está relacionado a que la pasivación inicia por la nucleación y crecimiento de

islas de óxidos y/o hidróxidos, que posteriormente desarrollan una película cristalina de óxido bien definida [11].

Kelsal *et al.* [8] investigaron la estabilidad de los óxidos de Ti en medio acuoso, empleando los diagramas de Pourbaix. La estabilidad del Ti_2O_3 , y óxidos intermedios como el Ti_3O_5 y el Ti_4O_7 , se puede incrementar considerablemente al suponer que el TiO_2 se encuentra hidratado; provocando que el campo de estabilidad de este óxido disminuya, y quede relegado a zonas de potencial más positivas. En la Figura 1 (b), se encuentran los diagramas de Pourbaix superpuestos para los diferentes óxidos (Ti_2O_3 (hidratado), Ti_3O_5 , Ti_4O_7), construidos en este trabajo con los datos termodinámicos recopilados por Kelsal *et al.* [8]. Entonces, según el diagrama de Pourbaix de la Figura 1 (b), es posible que durante el crecimiento de la película de óxido, se puedan formar óxidos de menor estado de oxidación dentro de la película anódica de Ti, los cuales serán función del potencial y del tiempo de formación de la película.

1.2 Evidencia electroquímica de transformaciones estructurales en películas anódicas de Ti

A pesar de que muchos autores plantean la formación de óxidos de Ti de menor valencia

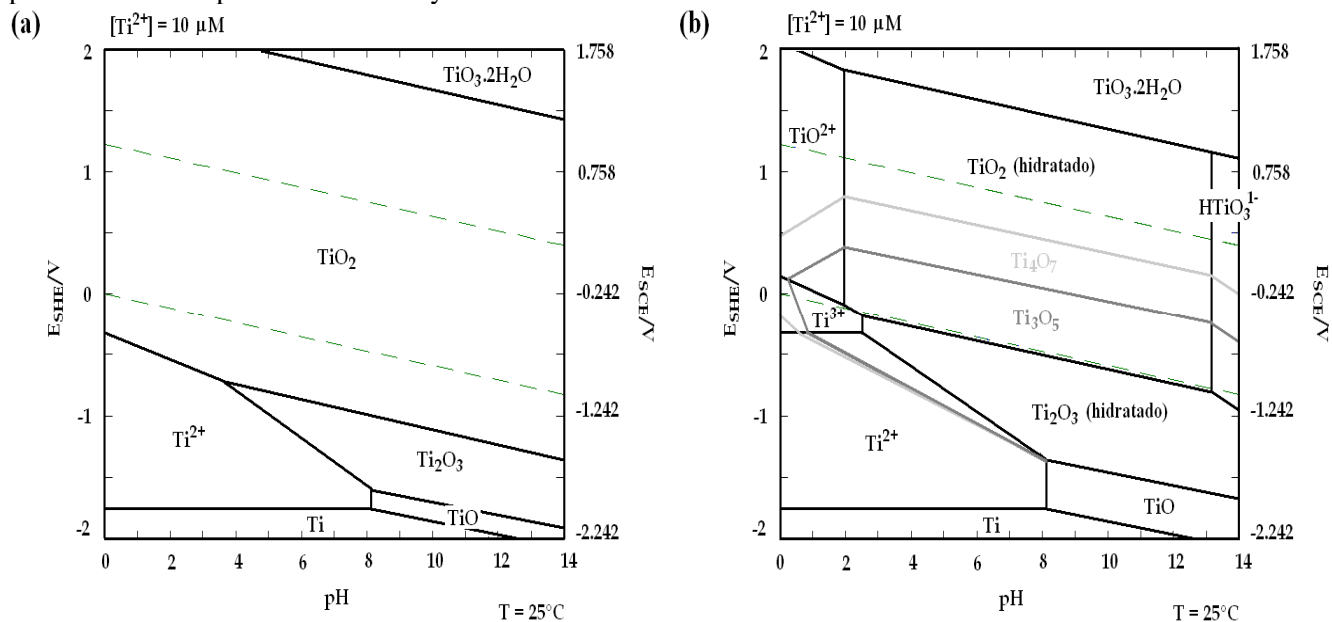
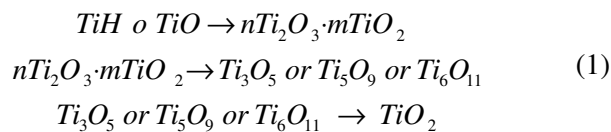


Figura 1. Diagramas de Pourbaix para el sistema Ti-H₂O, construido con los datos termodinámicos reportados en [8, 10], a una concentración de especies disueltas de 10 μM, y a 25°C: a) Sin considerar especies hidratadas y, b) considerando especies hidratadas (TiO_2 y Ti_2O_3), superponiendo los diagramas de Pourbaix para Ti_2O_3 , Ti_3O_5 y Ti_4O_7 .

[2-9, 12-13], en nuestro conocimiento, son pocos los registros donde se caracterizan, por medio de técnicas electroquímicas, la presencia de estos óxidos durante la formación de películas anódicas de Ti. La mayoría de estos trabajos atribuyen un pequeño pico anódico, que se presenta en la zona pasiva del Ti [5, 9, 12-13] y, de aleaciones de Ti [6, 13], a la oxidación de óxidos de menor valencia, que se forman dentro de la matriz de TiO_2 . Metikoš-Huković and Ceraj-Cerić [7] estudiaron la formación de películas de óxido sobre Ti en diferentes medios, y encontraron un cambio en el comportamiento electroquímico de la película conforme se incrementa el potencial, durante el barrido en el sentido anódico, valiéndose de la técnica de fotopolarización. Con los resultados obtenidos propusieron que la composición de la película de óxido varía con el potencial, de bajos a altos estados de oxidación conforme al siguiente esquema, ecuación (1):



Sin embargo, las propiedades semiconductoras de la película de óxido, sólo fueron evaluadas a un único potencial de formación (2 V vs. SCE) [7], dejando una interrogante de cómo estas transformaciones estructurales, pueden modificar las propiedades semiconductoras y por tanto la reactividad y estabilidad del óxido formado sobre el Ti.

Por la importancia que pueden implicar las transformaciones estructurales dentro de la película anódica sobre sus propiedades semiconductoras y, buscando además, un mejor entendimiento de cómo varía la estructura del óxido durante la formación y crecimiento de la película; en el presente trabajo se estudian, por medio de técnicas electroquímicas, la influencia de las transformaciones estructurales sobre el crecimiento y las propiedades semiconductoras de la película de óxido crecido sobre el Ti.

2. EXPERIMENTAL

Las pruebas electroquímicas se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, como electrodo de trabajo, se empleó una barra de Ti (Alfa&Aesar), con una pureza de 99.95 %, embebida en teflón, dejando una área expuesta de 0.32 cm^2 . El electrodo fue pulido a espejo, de igual forma como lo realizó Vázquez y González [14];

como electrodo de referencia se empleó un electrodo de calomel saturado (SCE), acoplado a un capilar Luggin (todos los potenciales reportados son medidos versus este electrodo) y como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito (99.999 % Alfa Aesar). La solución 0.1 M NaOH se preparó empleando agua milli-Q ($18.2 \text{ M}\Omega$) y NaOH en hojuelas (JT Baker) con una pureza de 97 %.

Las pruebas de voltamperometría cíclica fueron llevadas a cabo con un potenciostato/galvanostato marca AUTOLAB (modelo PGSTAT 30), a una velocidad de barrido de potencial, v , de 20 mV/s. Los estudios de cronoamperometría, para el crecimiento potenciostático de las películas, y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), para la medición de la capacitancia diferencial, se realizaron en un Potenciostato/Galvanostato, E&GG-PAR, modelo 283; acoplado con un analizador de frecuencias marca Solartron modelo SI 1260, para las medidas de impedancia.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización voltamperométrica de la interfase Ti/NaOH

En la Figura 2 se muestra el comportamiento voltamperométrico de la interfase Ti/0.1 M NaOH. En la Figura 2 (i), se observa que, al iniciar el barrido, la corriente se incrementa muy rápidamente (P_1), lo que es atribuido a la oxidación del electrodo de Ti, desde el TiO formado espontáneamente en aire y durante el proceso de pulido, hasta el TiO_2 e intermediarios descritos en la ecuación 1. Después se presenta una meseta de corriente, desde un potencial de aproximadamente -0.30 V hasta 0.92 V, debido a la formación de una película de óxido sobre la superficie del electrodo. En 0.92 V, se presenta un incremento de corriente (P_2), y a potenciales más positivos, la densidad de corriente es superior a la obtenida en la meseta anterior. Cuando se llega a un potencial cercano a 3.50 V, se presenta un incremento de corriente, hasta que el límite superior anódico impuesto es alcanzado, 3.92 V; en este potencial, la dirección del barrido se invierte. En el barrido inverso, la corriente disminuye con un comportamiento que es típico de los metales válvula, donde en una primera etapa hay una rápida disminución de la corriente, seguida de una disminución lenta hasta llegar a un valor cercano a cero.

Las Figuras 2 (i-v) muestran las curvas de

voltamperometría cíclica obtenidas con barridos de potencial consecutivos, en todo el intervalo anódico estudiado. Se observa que en el segundo barrido, Figura 2 (ii), la corriente de oxidación se mantiene casi nula, hasta que se supera un potencial de 0.92 V, justamente donde empieza P₂, mostrando un considerable incremento de la corriente. Con los posteriores barridos, este fenómeno se sigue presentando, Figura 2 (iii-V), pero las corrientes disminuyen, hasta que se hacen menores, Figura 2 (i), a las obtenidas durante el barrido inverso del primer ciclo, Figura 2 (i). Este comportamiento, puede ser un indicio de que se están presentando reacciones adicionales a la formación de la película de óxido.

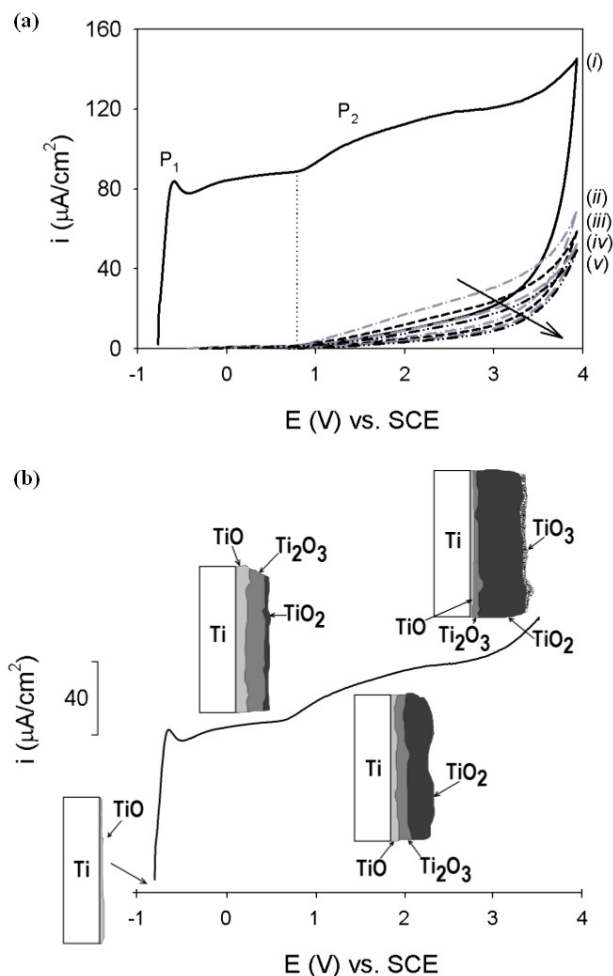


Figura 2. (a) Curvas de voltamperometría cíclica ($v = 20 \text{ mV/s}$) de la interfase $\text{Ti}/0.1 \text{ M NaOH}$, durante cinco ciclos consecutivos (i-v), respectivamente; y (b) Esquema de los cambios estructurales, que posiblemente están ocurriendo dentro de la película de óxido.

Un experimento similar ha sido informado por

Oliveira *et al.* [15], también para el Ti, encontrando que la película del óxido formado, presentaba propiedades electrocatalíticas para la evolución de O_2 , debido a que la corriente incrementaba con el número de barridos. Sin embargo, en el presente caso, la corriente disminuye con el incremento en el número de ciclos, lo que demuestra que está ocurriendo una reacción paralela al crecimiento de la película de óxido. Por otra parte, el incremento de corriente (P₂) observado a partir de 0.92 V, durante el barrido directo de potencial, ha sido informado para diferentes metales válvula. El P₂ ha sido atribuido a diferentes procesos: evolución de oxígeno [16], rompimiento y formación de la película [17], posibles transformaciones estructurales de la película de óxido, donde óxidos de menor estado de oxidación (TiO , Ti_2O_3), que se presentan en etapas iniciales de la formación de la película de óxido, se oxidan a TiO_2 [5-6, 9, 12-13]; esta transformación se esquematiza en la Figura 2 (b). Esta última propuesta, es quizá la más aceptada, y además, se encuentra soportada en la variación de la composición de la película de óxido con el potencial, detectada mediante la técnica de XPS [2-6]. En la Figura 2 (b) también se incluye la posible formación de TiO_3 , que ha sido informada cuando el óxido es crecido en zonas donde se presenta la reacción de evolución de oxígeno [1].

Es importante tener en cuenta que el estudio voltamperométrico siempre involucra una competencia entre la velocidad de formación de especies en la interfase, y la velocidad de polarización del electrodo; por esta razón, algunos procesos de oxidación no pueden ser claramente identificados. Mientras que, cuando los estudios se llevan a cabo de forma potencioestática, las condiciones energéticas son impuestas en el electrodo y la evolución de las especies químicas formadas sobre la superficie, es monitoreada con el tiempo. Por tal motivo, en la siguiente sección, se presenta la caracterización electroquímica del crecimiento potencioestático de la película de óxido, dentro del intervalo de potenciales (-0.17 hasta 2.2 V vs. SCE) en que ocurren las transformaciones estructurales.

3.2 Crecimiento potencioestático de las películas de óxido de Ti.

El crecimiento potencioestático de las películas anódicas, se llevó a cabo a nueve diferentes potenciales de formación $E_f = 0.17, 0.42, 0.67, 0.74, 0.80, 0.92, 1.17, 1.67$ y 2.17 V vs. SCE , los cuales

se encuentran dentro del intervalo de potencial en donde la meseta de corriente cambia e incrementa el valor de densidad de corriente, el cambio en la densidad de corriente puede estar asociado a la existencia de las transformaciones estructurales en la película de óxido (Pico P_2 , Figura 2). Los cronoamperogramas obtenidos durante la primera media hora de crecimiento, Figura 3 (a), a los diferentes E_f , presentan dos tendencias claras. Para E_f menos positivos de 0.80 V, las corrientes son bajas e incrementan con E_f , pero para E_f iguales o más positivos a 0.92 V, las corrientes crecen y, son independientes de E_f . El incremento paulatino en cerca de dos órdenes de magnitud, del valor de la densidad de corriente, a la media hora de formación de la película (Figura 3 (a), zona 1), muestra la evolución de sus propiedades resistivas con E_f , hasta que finalmente, se llega a la región donde la densidad de corriente alcanza un valor constante (Figura 3 (a), zona 2). Este comportamiento se mantiene a tiempos mayores de crecimiento de la película, incluso para tiempos mayores a 2 horas, tiempo donde la corriente alcanza un valor estacionario.

En la Figura 3 (a), donde se representa i vs. t , en doble escala logarítmica, se encuentra que durante los primeros 50 segundos, todas las curvas, para $E_f < 0.92$ V, presentan una pendiente negativa cercana a uno, indicando que el óxido crece mediante la ley de alto campo [18]. Los valores de las pendientes, obtenidos del ajuste a una línea recta, durante los 50 primeros segundos de crecimiento de las películas de óxido, son presentados en la Tabla 1. Este comportamiento muestra que a potenciales menores a 0.92 V, el óxido que se forma es altamente resistivo, lo que está de acuerdo con la ley de alto campo y con las bajas corrientes obtenidas. A $E_f \geq 0.92$ V se obtiene un óxido u óxidos que presentan una menor resistencia al paso de corriente los cuales no siguen la ley de alto campo y la pendiente difiere de -1.

La carga que ha pasado durante la primera media hora de formación de las películas anódicas, presentó una dependencia lineal con los E_f de la película, Figura 3 (b), con la relación descrita por ecuación: $Q(\text{mC}/\text{cm}^2) = 5.402E_f + 0.729$. Si se considera que toda la carga está destinada a la formación de la película de óxido sobre el Ti, esta relación lineal, presenta una tasa de crecimiento constante con el potencial, comportamiento que ha sido encontrado para diferentes metales válvula, y

que está de acuerdo con la dependencia lineal entre el espesor (determinado por elipsometría) y E_f , informado para la anodización potenciostática de Ti en soluciones 0.1 M NaOH [19]. Este resultado indica que el crecimiento de la película anódica de Ti no es afectado por las transformaciones estructurales (Figura 2), comportamiento que también ha sido informado por Marino *et al.* [9], para películas anódicas crecidas potenciostáticamente en ácido fosfórico. Haciendo las mismas consideraciones de Marino *et al.* [9], se estima, de la ecuación anterior, una razón de anodización con el E_f , de 1.8 nm/V, valor que se encuentra dentro del intervalo de datos, 1.4-2.5 nm/V, informados para la anodización de Ti [1,9].

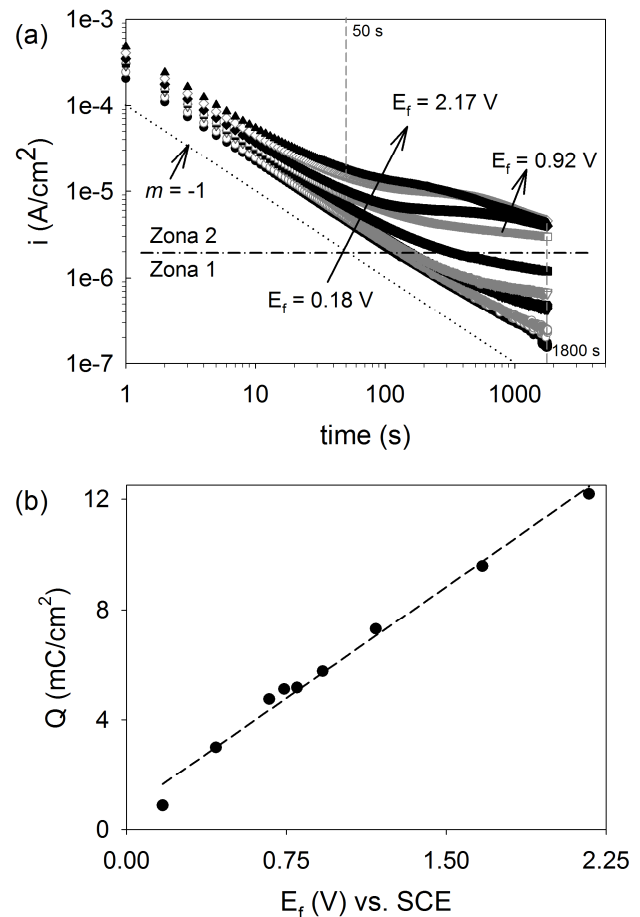


Figura 3. (a) Curvas de cronoamperometría de la interfase $\text{TiO}_2/0.1$ M NaOH, obtenida durante la primera media hora de crecimiento, a diferentes E_f , y (b) Carga durante la primera media hora de crecimiento de la película en función de E_f .

3.3 Evaluación de las propiedades semiconductoras de las películas de óxido de Ti.

El empleo de las gráficas de Mott-Schottky (M-S) ha sido ampliamente aceptado, en la determinación de las propiedades semiconductoras (Densidad de donadores N_d , y potencial de banda plana, E_{fb}) de películas de óxido formadas anódicamente sobre diferentes metales válvula [1-2, 14]. Sin embargo, su uso ha sido controversial debido a la dispersión de la capacitancia del espacio de carga con la frecuencia de medición, comportamiento que ha sido atribuido al carácter amorfo de estas películas. No obstante, aproximaciones sobre la microcristalinidad de las películas, así como de los mecanismos de conducción en las películas crecidas electroquímicamente, han mostrado la viabilidad de utilizar el análisis M-S, para caracterizar las películas de óxido de Ti. Por esta razón, en este trabajo se utilizan los diagramas M-S para evaluar la variación de las propiedades semiconductoras con el potencial de formación.

Tabla 1. Parámetros obtenidos del ajuste a una línea recta, durante los primeros 50 s, de las curvas presentadas en la Figura 3 (a).

E_f (V) vs. SCE	Parámetros		
	m	b	R^2
0.17	-0.991	-3.664	0.999
0.42	-1.006	-3.603	1
0.67	-1.007	-3.534	1
0.74	-1.024	-3.515	0.999
0.80	-0.976	-3.528	0.999
0.92	-0.898	-3.551	0.996
1.17	-0.884	-3.524	0.996
1.67	-0.814	-3.495	0.991
2.17	-0.802	-3.427	0.990

Las mediciones de capacitancia de las películas de óxido, a diferentes tiempos de crecimiento, se evaluaron después de formar la película, por la imposición de un potencial de formación E_f constante durante un periodo de 3 h, adquiriendo automáticamente los espectros de impedancia (M-S) cada media hora. El barrido del potencial, E_m , en las mediciones de capacitancia (en 1 kHz), se inició en el E_f hasta -0.77 V (E_{OCP}), invirtiendo posteriormente, la dirección del barrido hasta el E_f correspondiente, para continuar el proceso hasta 3 h. La velocidad del barrido del potencial (v) fue de

200 mV/s (con el fin de mantener el grosor de la película constante), la amplitud de la perturbación *ac* fue de ± 10 mV. La capacitancia del espacio carga se calculó mediante la ecuación (2), asumiendo: $C_m = -1/(\omega Z_{im})$, donde C_m es la capacitancia obtenida del experimento, compuesta por la capacitancia del espacio carga C_{SC} en serie con la capacitancia de la doble capa eléctrica C_H ; ω es la frecuencia angular y Z_{im} es la componente imaginaria de la medición de impedancia. C_H se considera constante, $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [20].

$$\frac{1}{C_m} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (2)$$

En la Figura 4 se presentan los diagramas de $(C_{SC})^{-2}$ vs. E_m , obtenidos para películas formadas a: (a) un E_f de 0.92 V, con diferentes tiempos de formación ($0.5 \leq t \leq 3.0$ h), y (b) películas formadas durante 3 h a los E_f (0.17, 0.67, 0.92, 1.67 y 2.17 V vs. SCE).

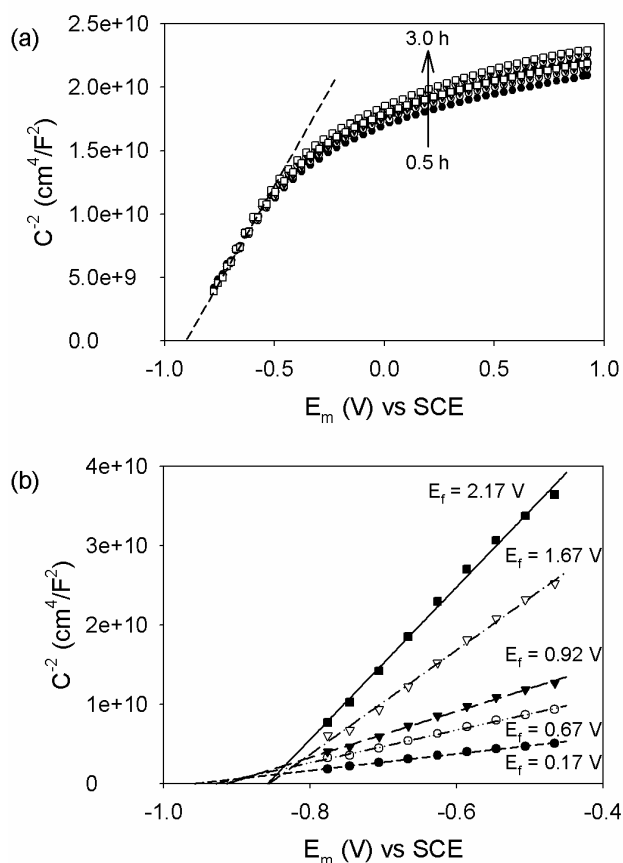


Figura 4. Curvas de M-S obtenidas con el electrodo de Ti en una solución 0.1 M de NaOH para (a) un E_f de 0.92 V durante 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 h; y (b) para E_f de 0.17, 0.67, 0.92, 1.67 y 2.17 V. a un tiempo de crecimiento de 3.0 h.

En la Figura 4 (a), se observa que el tiempo de crecimiento tiene un efecto muy pequeño sobre las curvas M-S. Además, la histéresis que se presenta en el barrido inverso de potencial, es muy pequeña, y prácticamente despreciable en la zona de potenciales (más negativos a -0.50 V), confirmando la estabilidad de las películas durante la medición de la capacitancia diferencial. En la Figura 4 (b), donde se presenta la influencia de E_f sobre la respuesta obtenida, se observa que a medida que se incrementa el E_f , las capacitancias se hacen más pequeñas, pero la región lineal se mantiene, en la misma zona de potenciales (más negativos a -0.50 V) que se observan en la figura 4 (a). La pendiente que se forma en la zona lineal es positiva, lo que confirma que las películas anódicas se comportan como un semiconductor *tipo n*, por lo que el N_d y el E_{fb} pueden ser calculados con la relación de M-S, que se muestra en la ecuación (3).

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2N_A}{N_d F \epsilon_r \epsilon_0} \cdot \left(E_m - E_{fb} - \frac{RT}{F} \right) \quad (3)$$

Donde: N_A es el número de Avogadro (6.02×10^{23} 1/mol), N_d es la densidad de donadores, F es la constante de Faraday ($\sim 9.65 \times 10^4$ C/mol), ϵ_r es la permitividad relativa (32, calculada en un trabajo previo [21]), ϵ_0 es la permitividad del vacío (8.8542×10^{-12} F/m), E_m es el potencial en el cual se realiza la medición, E_{fb} es el potencial de banda plana, R la constante de los gases (8.314 J/K·mol) y, T la temperatura absoluta en Kelvin (~ 298 K).

Para el cálculo de E_{fb} y N_d , se ha realizado un ajuste a una línea recta en el intervalo de potenciales entre -0.77 V y -0.50 V. De la pendiente de la línea se determina N_d y, E_{fb} es determinado por el corte en la ordenada, por medio de la ecuación (3), asumiendo que la contribución del tercer término dentro del paréntesis es despreciable a temperatura ambiente. En la Figura 5, se presenta la variación del N_d con el potencial de formación de la película, E_f , a diferentes tiempos, los cuales se encuentran dentro del mismo intervalo de magnitud a los informados para películas anódicas crecidas sobre Ti [1-2, 7]. Como se puede observar, N_d no depende del tiempo de formación de la película, y disminuye de forma exponencial con E_f , tal y como ha sido observado para otras películas anódicas de metales válvula [14, 22]. El mejor ajuste de los resultados a una curva exponencial de primer orden, para cada una de las curvas obtenidas a los diferentes tiempos, se representa por la ecuación (4). Las constantes

obtenidas en el ajuste son similares para las obtenidas con otros metales válvula por Vázquez y González [14, 22].

$$N_d \text{ (cm}^{-3}\text{)} = 3.25 \times 10^{19} + 6.69 \times 10^{20} \cdot e^{(-0.55 \times E_f)} \quad (4)$$

En la figura 5 se observa que el N_d disminuye con el E_f , este comportamiento está asociado con el nivel de vacancias de oxígeno y defectos Ti^{3+} [23] generados en los óxidos de titanio. Tanto las vacancias de oxígeno como los defectos Ti^{3+} generalmente se asumen como donadores.

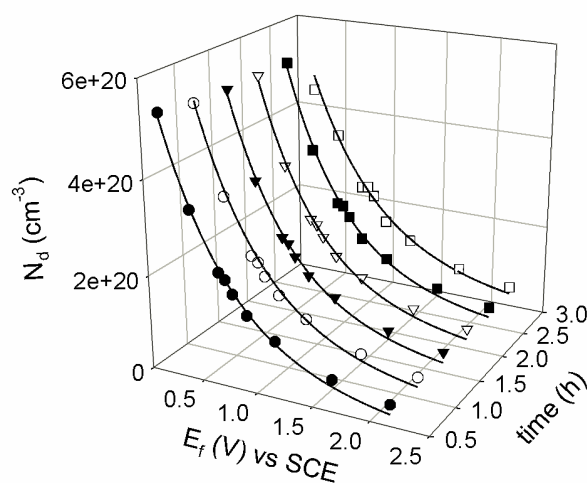


Figura 5. Variación de N_d en función de E_f , para tiempos de crecimiento de película de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 h, formadas en la interfase Ti/0.1 M NaOH.

La distribución de N_d en función de E_f , puede interpretarse tomando en cuenta que conforme el E_f se incrementa pueden generarse diferentes óxidos de Ti. En la interfase Ti/Óxido se encuentran los óxidos de menor valencia (TiO), y conforme se desplaza hacia la interfase óxido/electrolito, se incrementa el estado de oxidación del Ti, llevando a la generación de Ti_2O_3 y finalmente TiO_2 . Esta hipótesis está de acuerdo con lo observado por J. Pouilleau *et al.* [3], para la distribución de las especies Ti^{+2} , Ti^{+3} y Ti^{+4} dentro de películas anódicas de Ti, empleando la técnica de XPS. Además, Fonseca y Cunha Belo [2], quienes también encontraron una dependencia exponencial entre N_d y E_{fb} , informaron la existencia de una dependencia lineal entre $[Ti^{3+}]$ en la película y N_d , atribuyendo la variación de N_d a la cantidad de especies Ti^{3+} en la película de óxido.

En la Figura 6 se presentan los valores del potencial

de banda plana, E_{fb} , versus el potencial de formación de la película de óxido, E_f . El valor de E_{fb} es dependiente de E_f , mostrando la presencia de dos tendencias claras; la primera a potenciales menores a 0.92 V, donde hay sólo una pequeña variación de E_{fb} con E_f , y una segunda tendencia, a potenciales mayores o iguales a 0.92 V, donde el E_{fb} incrementa de forma diferente con E_f . Además, al incrementar el tiempo de crecimiento de la película, el E_{fb} se hace menos negativo, especialmente para E_f mayores a 0.92 V, que es el potencial donde se observa las transformaciones estructurales en la Figura 12.

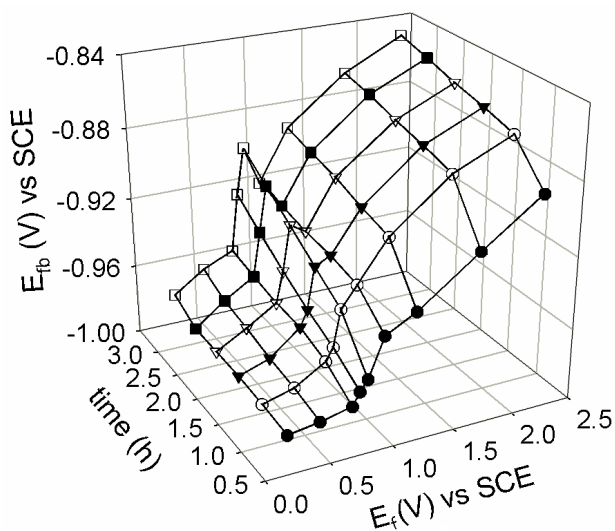


Figura 6. Variación de E_{fb} en función de E_f , para tiempos de crecimiento de película de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 h, formadas sobre electrodo de Ti en una solución 0.1 M NaOH.

Se ha informado que para metales válvula, el E_{fb} es prácticamente independiente de E_f [14, 22]; pero en esta ocasión se está presentando una variación del E_{fb} con E_f , debido a que la estructura del óxido, que es una mezcla de por lo menos tres óxidos (TiO, Ti_2O_3 y TiO_2 , según caracterización de XPS informada en la literatura [2-6]), está evolucionando, causando la variación del E_{fb} con E_f y el tiempo de formación de la película. Esto es debido a que E_{fb} es muy sensible a cambios en la estructura de los semiconductores, mostrando grandes variaciones cuando el material es dopado [24] o, es una mezcla de diferentes compuestos [25]. Este comportamiento es debido a que conforme se incrementa E_f , también se incrementa la cantidad de TiO_2 en la mezcla de óxidos [2-9, 12-13]. Entonces, a bajos E_f predominan mezclas de óxidos de Ti_2O_3 y TiO_2 [2,4-6], y a medida que E_f se incrementa, la

proporción de TiO_2 también lo hace [4-6]; dando cabida a la formación de los diferentes óxidos intermedios reportados en la literatura, ($Ti_2O_3 \cdot mTiO_2$, $1 \leq m \leq 4$), y finalmente cuando E_f es suficientemente alto, con el incremento del tiempo de formación de la película, predomina el TiO_2 en la estructura del óxido.

4. CONCLUSIONES

En la caracterización voltamperométrica de la interfase Ti/0.1 M NaOH se encontró la presencia de un pico anódico, P_2 , en la zona pasiva del metal. Este pico P_2 ha sido interpretado como la oxidación de óxidos de menor valencia formados durante el crecimiento de la película.

La formación de la película pasiva presenta un crecimiento lineal con el E_f , a pesar de la ocurrencia de transformaciones estructurales dentro de la película de óxido. El tipo de óxido formado en la interfase Ti/0.1 M NaOH, a bajos E_f , es muy resistivo. La gráfica de $\text{Log } i$ vs. $\text{Log } t$ para E_f menores de 0.92 V presenta una pendiente negativa de uno, y corrientes muy bajas, lo cual indica que para $E_f < 0.92$ V el óxido formado crece siguiendo la ley de alto campo. Para $E_f > 0.92$ V las pendientes de $\text{Log } i$ vs. $\text{Log } t$ son cada vez menos negativas por lo que para estos óxido existe una desviación de la ley de alto campo.

Aunque N_d mostró ser independiente del tiempo de formación de la película, éste presentó una dependencia exponencial con E_f , que puede estar relacionada con la cantidad de óxidos de menor valencia presentes en la película. Por otra parte, el E_{fb} mostró ser más sensible a las transformaciones estructurales, reflejando la variación en la estructura del óxido, tanto con E_f , como con el tiempo de formación de la película.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha contado con el apoyo financiero de COLCIENCIAS (Proyecto 1102 332 18533), UIS (DIEF Ingenierías Físicoquímicas, Proyecto 5430), y CONACyT (Proyecto SEP 2004 C01 47162). Próspero Acevedo-Peña agradece la beca de maestría brindada por la UIS, a través de "programa de movilidad de investigadores 2007-VIE". G. Vázquez agradece a CONACyT por la Beca de posdoctorado.

5. REFERENCIAS

- [1]. A.M. Schmidt, D.S. Azambuja, E.M.A.

- Martini, *Corr. Sci.*, 2006; **48** (10): 2901-2912.
- [2]. C. da Fonseca, M. da Cunha Belo, *Mater. Sci. Forum*, 1995; **192-194**: 177-184.
- [3]. J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-Vidal, E. Mahé, *Mater. Sci. Eng. B*, 1997; **47** (3): 235-243.
- [4]. M.A.M. Ibrahim, D. Pongkao, M. Yoshimura, *J. Solid State Electrochem.*, 2002; **6** (5): 341-350.
- [5]. Z. Xia, H. Nanjo, T. Aizawa, M. Kanakubo, M. Fujimura and J. Onagawa, *Surf. Sci.*, 2007; **601** (22): 5133-5141
- [6]. I. Milošev, T. Kosec, H.-H. Strehblow, *Electrochim. Acta*, 2008; **53** (9): 3547-3558.
- [7]. M. Metikoš-Huković, M. Ceraj-Cerić, *Surf. Technol.*, 1985; **24** (3): 273-283.
- [8]. G.H. Kelsall, D.J. Robbins, *J. Electroanal. Chem.*, 1990; **283** (1-2): 135-157.
- [9]. C.E.B. Marino, E.M. de Oliveira, S. Biaggio, *Corr. Sci.*, 2001; **43** (8): 1465-1476.
- [10]. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nda Ed. Houston (USA): NACE, 1974, p. 213.
- [11]. R. Cabrera, M.A. Pech, I. González, *J. Electrochem. Soc.*, 2006; **153** (3): B101-B107.
- [12]. O.R. Camara, C.P. Pauli, M.C. Giordano, *Electrochim. Acta*, 1984; **29** (8): 1111-1117.
- [13]. N.T.C. Oliveira, A.C. Guastaldi, *Corr. Sci.*, 2008; **50** (4): 938-945.
- [14]. G. Vázquez, I. González, *J. Electrochem. Soc.*, 2007; **154** (11): C702-C710.
- [15]. E.M. Oliveira, C.E.B. Marino, S.R. Biaggio and R.C. Rocha-Filho, *Electrochem. Commun.*, 2000; **2** (4): 254-258.
- [16]. F. Di Quarto, S. Piazza, C. sunrei, *Electrochim. Acta*, 1990; **35** (1): 99-107.
- [17]. D.D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, 1992; **139** (12): 3434-3449.
- [18]. G.T. Burstein, A.J. Davenport, *J. Electrochem. Soc.*, 1989; **136** (4): 936-941.
- [19]. A. Prusi, Lj. Arsov, B. N. Popov, *J. Electrochem. Soc.*, 2002; **149** (11): B491-B498.
- [20]. F. Di quarto, A. di Paola and C. Sunseri, *J. Electrochem. Soc.*, 1980; **127** (5): 1016-1021.
- [21]. P. Acevedo-Peña, G. Vázquez, D. Laverde, J.E. Pedraza-Rosas, I. González, *J. Solid State Electrochem.*, 2010, **14** (5): 757-767.
- [22]. G. Vázquez, I. González, *Electrochim. Acta*, 2007; **52** (24): 6771-6777.
- [23]. J. Manriquez and L.A. Godínez, *Thin Solid Films* 2007; **515** (): 3402.
- [24]. S. Kumari, S.A. Agnihotry, C. Tripathi, A. Verma, D. Chauhan, R. Shrivastav, S. Dass and S.R. Satsangui, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007; **32** (2): 1299-1302.
- [25]. M. Radecka, M. Rekas, A. Tenczek-Zajac, *J. Power Sources*, 2008; **181** (1): 46-55.