



Casa abierta al tiempo

**CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDOS  
CRECIDOS POTENCIOSTÁTICAMENTE SOBRE SUPERFICIES  
DE Nb, Ta y W EN MEDIO ÁCIDO Y ALCALINO.**

Tesis que presenta:  
**Gerardo Vázquez Huerta.**

Para obtener el grado de  
**Doctor en Ciencias.**  
(Química)

Asesor:

**Dr. Ignacio González Martínez.**

Departamento de Química, Área de Electroquímica.

Unidad Iztapalapa.

División de Ciencias Básicas e Ingenierías.

Secretaría Académica.

Av. San Rafael Atlixco N° 186, Col. Vicentina C.P. 09340, Iztapalapa, México D.F.

Este trabajo se realizó con el apoyo económico de :

**CONACyT.**

México D. F., Enero de 2008.

---

## AGRADECIMIENTOS

*A Dios, mis padres y mi familia, por todo lo que me han dado y por toda la ayuda que me han brindado.*

**Dr. Ignacio González Martínez**

Por toda la ayuda y motivación que me ha brindado, por su gran entusiasmo en la enseñanza de la electroquímica y su gran ejemplo de “ser humano antes que electroquímico”.

A los miembros del jurado

**Dr. Máximo A. Pech Canul**

**Dr. Manuel E. Palomar Pardavé**

**Dra. Marina E. Rincón González**

**Dr. René Antaño López**

**Dr. Enrique Barrera Calva**

Por todas sus valiosas contribuciones y aportaciones que enriquecieron este trabajo de tesis.

A mis amigos y compañeros de laboratorio:

**Ángel Manuel Meléndez, Margarita, Jorge Vázquez, Próspero Acevedo, Alejandro Recendiz, Carlos Gerónimo, David Alfonso, Fernando Felipe, Ángeles, Doralice, Francisco Heras, María Luisa, Alicia, Minerva, Yara del Carmen.**

A mis amigos, Doctores:

**Víctor Manuel Ugalde, Policarpo Galicia, Román Cabrera, Carlos Frontana, José Luis Nava.**

A mis amigos y compañeros del “W”.

**Edgar Joe, Arturo Cadena, Victor Escobar, Oscar, Dora Patricia, Bayardo, Edgar, Ricardo Huizache, Richard.**

Por brindarme su amistad y ayuda en todo momento.

A todos y cada uno de mis compañeros con los que conviví en el laboratorio de electroquímica, durante este trabajo.

---

*Índice.*

Lista de Tablas.....	5
Lista de Figuras.....	6
Abstract.....	11
Publicaciones.....	11
Resumen.....	12
Presentación de la tesis.....	13
Introducción.....	14

**Capítulo 1.**

1.1 Antecedentes. ....	16
1.2 Óxidos formados potencioestáticamente sobre el Nb, Ta y W.....	17
1.2.1 Influencia del pH sobre los óxidos de Nb, Ta y W formados potencioestáticamente.....	17
1.3 Reseña del desarrollo de los modelos que describen el mecanismo de crecimiento y conductividad de las películas pasivas.....	18
1.4 El modelo de defectos puntuales (PDM).....	22
1.4.1 Consideraciones del PDM.....	22
1.4.2 Descripción del mecanismo de formación de las películas pasivas de acuerdo con el PDM para el estado estacionario.....	23
1.4.3 Propiedades electrónicas de las vacancias aniónicas y catiónicas.....	24
1.4.4 La función de transferencia del PDM.....	25
1.4.5 La aproximación de M. Bojinov para la determinación de las propiedades eléctricas del WO <sub>3</sub> mediante el espacio de carga, el PDM y los circuitos eléctricos equivalentes (EEC).....	26
1.4.6 Extensión del PDM al modelo bicapa.....	30
1.4.7 Criterios de diagnostico del PDM en la determinación del tipo de control cinético y de portador de carga en las películas pasivas.....	30

---

1.4.8 El estado estacionario en el modelo bicapa del PDM.....	31
1.5 La EIS como técnica de caracterización.....	33
1.6 Planteamiento de la Hipótesis.....	33
1.6.1 Objetivos generales.....	34
1.6.2 Objetivos particulares.....	34
1.7 Metodología.....	36
1.8 Esquema de la metodología propuesta.....	37

## Capítulo 2.

2. Descripción de la metodología experimental.....	38
2.1 Pulido y limpieza de los electrodos de trabajo.....	38
2.2 Soluciones de trabajo y equipo utilizado.....	38
2.3 Descripción de la caracterización por Voltamperometría cíclica.....	39
2.3.1 Voltamperometría cíclica: un solo ciclo.....	39
2.3.2 Voltamperometría cíclica: varios ciclos.....	39
2.4 Descripción de la formación potencioestática de los óxidos de Nb , Ta y W, y su caracterización por EIS.....	39
2.5 Mediciones de Capacitancia diferencial. (Gráficas M-S).....	40

## Capítulo 3.

3. Resultados y discusión.....	42
3.1 Voltamperometría Cíclica del Nb, Ta y W (1 ciclo) en medio ácido y alcalino.....	42
3.2 Voltamperometría Cíclica del Nb, Ta y W (varios ciclos).....	44
3.2.1 Voltamperometría Cíclica del Nb, Ta y W (varios ciclos) en medio ácido...	44
3.2.2 Voltamperometría Cíclica del Nb, Ta y W (varios ciclos) medio alcalino....	47
3.3 Formación potencioestática de los óxidos: Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> y WO <sub>3</sub> .....	49
3.4 Comportamiento de la impedancia del Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> y el Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> con el envejecimiento potencioestático.....	51

---

3.5 Comportamiento de la impedancia del $\text{WO}_3$ con el envejecimiento potenciostático.....	53
3.6 Aplicación de las transformadas de Kramers-Kronig a los espectros de impedancia de las películas de: $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , $\text{Ta}_2\text{O}_5$ y $\text{WO}_3$ . .....	55
3.7 Análisis de los espectros de impedancia por EEC.....	56
3.8 Análisis de los espectros EIS del $\text{Nb}_2\text{O}_5$ y $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , por medio de circuitos eléctricos equivalentes (EEC).....	57
3.9 Análisis de los espectros EIS del $\text{WO}_3$ , por medio de circuitos eléctricos equivalentes (EEC).....	63
3.10 Densidad de donadores ( $N_D$ ) y potencial de banda plana ( $E_{FB}$ ) del $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , $\text{Ta}_2\text{O}_5$ y $\text{WO}_3$ .....	68
3.11 Comportamiento del $N_D$ y $E_{FB}$ con el envejecimiento potenciostático del $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , $\text{Ta}_2\text{O}_5$ y $\text{WO}_3$ , en medio ácido y alcalino.....	72
 <b>4. Capítulo.</b>	
4.1 Conclusiones.....	77
Perspectivas.....	80
Referencias.....	81
Apéndice A.....	86
Apéndice B.....	95
Apéndice C.....	100

---

## *Lista de Tablas.*

### **Capítulo 1.**

Tabla 1. Valores utilizados en el cálculo del coeficiente de difusión de las vacancias de oxígeno, usando dos diferentes métodos; el PDM (8) y la aproximación del espacio de carga (49).

### **Capítulo 2.**

Tabla 2. Potencial inicial ( $E_{ini}$ ) y final ( $E_{fin}$ ) vs SCE, en la caracterización por *M-S*.

### **Capítulo 3.**

Tabla 3. Valores de  $\varepsilon_r$  de los óxidos formados sobre Nb, Ta y W, en ácido perclórico y KOH.

Tabla 4. Intervalo de potencial para la evaluación del  $N_D$  y  $E_{FB}$ , en cada uno de los óxidos formados sobre Nb, Ta y W, en diferente medio.

Tabla 5. Valores de:  $\omega_l$ ,  $\omega_f$  y  $b$ , obtenidos del ajuste de los datos  $N_D$  vs  $E_f$  con la ecuación 7.

### **Capítulo 4.**

Tabla 6. Valores del  $t_{ss}$ , obtenidos de los diagramas de Nyquist de  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  y  $WO_3$ , cuando éstos son independientes del tiempo de aplicación del potencial.

### **Apéndice A.**

Tabla A.1 Impedancia de algunos de los elementos de circuito más comunes.

---

## Lista de Figuras.

### Capítulo 1.

Figura 1. Diagramas de Pourbaix de: a) Nb, b) Ta y c) W. Los diagramas muestran las diferentes especies formadas, que dependen de las condiciones de E y pH .

Figura 2. Esquema del mecanismo de intercambio de lugares, donde : M es un átomo de metal y O es un átomo de oxígeno.

Figura 3. Esquema de reacciones en la formación de las películas pasivas (Modelo de defectos puntuales ó PDM). Donde: m representa un átomo metálico en el metal;  $V_M^{\chi'}$  = Vacancia catiónica (ó vacancia metálica);  $M_M$  = catión metálico en un sitio catiónico del óxido,  $V_m$  = Vacancia de un átomo de metal en el metal;  $\chi$  representa el número de cargas negativas;  $\delta$  es el número de valencia del catión acuoso; e representa al electrón;  $V_O^{\bullet\bullet}$  = Vacancia aniónica (ó vacancia de oxígeno),  $M^{\delta+}$  = catión acuoso,  $O_O$  = ión de oxígeno en un sitio aniónico del óxido, e son los electrones; los superíndices “ $\bullet\bullet$ ” y “ $\cdot$ ” indican el signo y carga ( i.e. “ $\bullet\bullet$ ” indica 2 cargas positivas, “ $\cdot$ ” indica 1 carga negativa, ),  $\chi$  representa el número de cargas negativas. Las flechas indican la dirección en que difunden las vacancias  $V_M^{\chi'}$  y  $V_O^{\bullet\bullet}$ .

Figura 4. Circuito eléctrico equivalente (EEC), utilizado para modelar el comportamiento de impedancia de las películas de  $WO_3$ , en solución 0.1M  $H_3PO_4$ . La  $R_{el}$  representa la resistencia de la solución;  $C_s$  está asociado a una pseudocapacitancia faradaica;  $R_b$  es la resistencia de película de óxido;  $C_{oxw}$  está asociado a la capacitancia de la película de óxido;  $R_{sc}$  y  $L_{sc}$  son elementos asociados con la carga negativa, en la región del espacio de carga (49).

Figura 5. Esquema del modelo bicapa, con las reacciones que ocurren en la interfase película / solución.

Figura 6. Esquema del modelo bicapa en el estado estacionario.

Figura 7. Esquema de las técnicas empleadas en los óxidos de los metales: Nb, Ta y W. En cada uno de ellos se indican las variables propuestas para realizar los experimentos, las cuales son: E potencial aplicado, t tiempo y f frecuencia.

### Capítulo 3.

Figura 8. Programa de potencial utilizado en la voltamperometría de un solo ciclo. El barrido se inició en el potencial de circuito abierto.

---

Figura 9. Cuvas  $I$  vs  $E$  de los electrodos de Nb, Ta y W, en diferente solución electrolítica: *a*) Nb en 0.1M  $\text{HClO}_4$ ; *b*) Ta en 0.1M  $\text{HClO}_4$ ; *c*) Nb en 0.1M KOH, *d*) Ta en 0.1M KOH y *e*) W en 0.1M  $\text{HClO}_4$ .

Figura 10. Programa de potencial utilizado en la voltamperometría, con varios ciclos consecutivos. El barrido se inició en el potencial de circuito abierto.

Figura 11. Cuvas  $I$  vs  $E$  del electrodo de: *a*) Nb, *b*) Ta y *c*) W; en 0.1M  $\text{HClO}_4$ , con varios ciclos consecutivos, obtenidos con el programa de potencial de la figura 10. Las flechas indican la variación de la corriente durante el barrido de potencial en los ciclos *i* y *ii*. También se muestra el voltamperograma de un solo ciclo, en la ventana completa de potencial, como comparación. En todos los casos el barrido se inició en el potencial de circuito abierto.

Figura 12. Cuvas  $I$  vs  $E$  del electrodo de: *a*) Nb, *b*) Ta; en 0.1M KOH, con varios ciclos consecutivos, obtenidos con el programa de potencial de la figura 10. Las flechas indican la variación de la corriente durante el barrido de potencial en los ciclos *i* y *ii*. También se muestra el voltamperograma de un solo ciclo, en la ventana completa de potencial, como comparación. En todos los casos el barrido se inició en el potencial de circuito abierto.

Figura 13. Variación de la densidad de corriente, durante el crecimiento potencioestático ( $E_f = 3.0\text{V}$ ) de: *a*) Nb en 0.1M  $\text{HClO}_4$ ; *b*) Ta en 0.1M  $\text{HClO}_4$ ; *c*) Nb en 0.1M KOH, *d*) Ta en 0.1M KOH y *e*) W en 0.1M  $\text{HClO}_4$ .

Figura 14. Variación del Logaritmo de la densidad de corriente, durante el crecimiento potencioestático ( $E_f = 3.0\text{V}$ ) de: *a*) Nb en 0.1M  $\text{HClO}_4$ ; *b*) Ta en 0.1M  $\text{HClO}_4$ ; *c*) Nb en 0.1M KOH, *d*) Ta en 0.1M KOH y *e*) W en 0.1M  $\text{HClO}_4$ . Se ha trazado una línea punteada con pendiente de -1 como comparación.

Figura 15. Diagramas de Nyquist adquiridos a diferentes tiempos de aplicación de potencial, durante la formación de las películas de óxido ( $E_f = 3.0\text{V}$ ). *a*) Nb en 0.1M  $\text{HClO}_4$ ; *b*) Ta en 0.1M  $\text{HClO}_4$ ; *c*) Nb en 0.1M KOH, *d*) Ta en 0.1M KOH y *e*) W en 0.1M  $\text{HClO}_4$ .

Figura 16. Diagramas de Nyquist del  $\text{WO}_3$ , en 0.1M  $\text{HClO}_4$ , adquiridos a diferentes tiempos (indicados en la figura), durante la formación de las películas de óxido por la aplicación de un potencial de 3.0V. Cada espectro (a diferente tiempo), se ha trazado con diferente figura. Los puntos de un mismo espectro se ha unido mediante una línea punteada, con el fin de mostrar los espectros individuales con mayor claridad.

Figura 17. Comportamiento típico de las transformadas de Kramers-Kronig, obtenidos del espectro de impedancia del  $\text{WO}_3$ , formado en  $\text{HClO}_4$ , a 3.0V. Las componentes real e imaginaria de las transformadas se muestran en líneas; La  $Z_{re}$  y  $Z_{im}$  de los datos experimentales se indican en la figura.



---

Figura 18. Circuito empleado en el modelado de los espectros obtenidos de las películas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Donde el CPE es un elemento de fase constante, cuya impedancia esta definida como:  $Z_{CPE} = 1/[ (j\omega)^n C ]$ , la  $n$  toma en cuenta la no homogeneidad de la película,  $C$  es la capacitancia asociada a la capacitancia de la película de óxido correspondiente,  $j$  es el número imaginario y  $\omega$  es la frecuencia angular.

Figura 19. Comparación de los diagramas de Nyquist experimentales (en figuras), con los espectros simulados (en líneas continuas) mediante el circuito eléctrico equivalente de la figura 17, por claridad sólo se muestran algunos de ellos. Los espectros de impedancia experimentales de los óxidos, corresponden a diferentes tiempos de aplicación del potencial de formación ( $E_f = 3.0$  V), indicado en la figura, para los sistemas de: a) Nb en 0.1M HClO<sub>4</sub>; b) Ta en 0.1M HClO<sub>4</sub>; c) Nb en 0.1M KOH y d) Ta en 0.1M KOH.

Figura 20. Variación del valor de la resistencia de la película de óxido ( $R_{ox}$ ). Los valores de  $R_{ox}$  se obtuvieron mediante un proceso de ajuste de los correspondientes espectros de impedancia, con el programa Boukamp (56), a diferentes tiempos de aplicación de potencial. Los óxidos se formaron a un potencial de 3.0V, en diferentes medios electrolíticos: a) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M HClO<sub>4</sub>; b) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M HClO<sub>4</sub>; c) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M KOH y d) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M KOH.

Figura 21. Variación de la capacitancia de la película de óxido ( $C_{ox}$ ) evaluada con la ecuación 6, con los valores obtenidos del proceso de ajuste con el programa Boukamp, de los espectros con diferentes tiempos de aplicación de potencial. Los óxidos se formaron a un potencial de 3.0V, en diferentes medios: a) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M HClO<sub>4</sub>; b) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M HClO<sub>4</sub>; c) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M KOH y d) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M KOH.

Figura 22. Comparación de los diagramas de Nyquist experimentales del W en 0.1M HClO<sub>4</sub> (en figuras), con los espectros simulados (en líneas continuas) mediante el circuito eléctrico equivalente de la figura 4, por claridad sólo se muestran algunos de ellos. Los espectros de impedancia experimentales, corresponden a las películas de óxido, crecidas a diferentes tiempos (indicados en la figura) de aplicación del potencial de formación (3.0 V).

Figura 23. Variación de: a)  $C_{oxw}$ , b)  $R_b$ , c)  $C_s$ , d)  $R_{sc}$  y e)  $L_{sc}$ , de las películas de WO<sub>3</sub>, crecidas a diferentes potenciales de formación, en función del tiempo de aplicación de potencial. Los valores de:  $C_{oxw}$ : capacitancia de la película de óxido;  $R_{bw}$ : resistencia de película de óxido;  $C_s$ : asociada a la pseudocapacitancia faradaica;  $R_{sc}$  y  $L_{sc}$  elementos asociados con la carga negativa acumulada por el proceso de disolución, en la región del espacio de carga (49); se obtuvieron del ajuste con el programa Boukamp (EEC de la figura 6) y los datos de los espectros correspondientes.

---

Figura 24. Variación de la capacitancia del espacio de carga de las películas de óxido, formadas a diferentes potenciales de formación indicados en la figura, el tiempo de crecimiento de cada película de óxido es de 12h, en diferente medio: a) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M HClO<sub>4</sub>; b) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M HClO<sub>4</sub>; c) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M KOH , d) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M KOH y e) WO<sub>3</sub> en 0.1M HClO<sub>4</sub>.

Figura 25. Variación de la densidad de donadores ( $N_D$ ) en función del potencial de formación indicados en la figura, de las películas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y WO<sub>3</sub>, en diferente medio: a) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M HClO<sub>4</sub>; b) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M HClO<sub>4</sub>; c) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M KOH , d) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M KOH y e) WO<sub>3</sub> en 0.1M HClO<sub>4</sub>.

Figura 26. Variación del potencial de banda plana ( $E_{FB}$ ), en función del potencial de formación indicados en la figura, de las películas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y WO<sub>3</sub>, en diferente medio: a) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M HClO<sub>4</sub>; b) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M HClO<sub>4</sub>; c) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M KOH , d) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M KOH y e) WO<sub>3</sub> en 0.1M HClO<sub>4</sub>.

## Apéndice A.

Figura A.1. a) Perturbación senoidal en voltaje, b) respuesta de tipo senoidal; para un sistema con respuesta lineal ó pseudolineal.

Figura A.2. Diagrama de Nyquist. Donde:  $\omega$  es la frecuencia angular definida como:  $\omega=2\pi f$ ;  $f$  es la frecuencia de la perturbación senoidal;  $|Z| = Z_0$  es el módulo de impedancia;  $\phi$  es el ángulo de fase del vector de impedancia;  $Z_{im}$  es la componente imaginaria del vector de impedancia y  $Z_{re}$  es la componente real del vector de impedancia.

Figura A.3. Diagrama de Nyquist de una resistencia ideal.

Figura A.4. Diagrama de Nyquist de un capacitor ideal

Figura A.5. Diagrama de Nyquist de un inductor ideal.

Figura A.6. Circuito equivalente de la interfase M/S. La  $R_{el}$  es resistencia de la solución, la  $C_{dl}$  representa la capacitancia de la doble capa y la  $R_{tc}$  la resistencia de la transferencia de carga.

Figura A.7. Diagrama de Nyquist del circuito en la figura A.6. El diagrama se trazó con los siguientes valores:  $R_{el}$  100  $\Omega\text{cm}^2$ ,  $C_{dl} = 1 \times 10^{-6}$  F / $\text{cm}^2$ ,  $R = 1000$   $\Omega\text{cm}^2$ .

Figura A.8. Diagramas de Bode del circuito en la figura A.6. Los diagramas se trazaron con los siguientes valores:  $R_{el}$  100  $\Omega\text{cm}^2$ ,  $C_{dl} = 1 \times 10^{-6}$  F / $\text{cm}^2$ ,  $R = 1000$   $\Omega\text{cm}^2$ . a) Módulo de impedancia, b) ángulo de fase ( $\phi$ ).

---

## Apéndice B.

Figura B.2 Valores de los parámetros de la película de  $\text{WO}_3$  formada potenciales durante 1 hora, a un potencial de 3V, en 0.1 M  $\text{HClO}_4$ . *a*) Densidad de donadores ( $N_D$ ) y *b*) Variación del potencial de banda plana ( $E_{FB}$ ).

---

**CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDOS CRECIDOS  
POTENCIOSTÁTICAMENTE SOBRE SUPERFICIES DE Nb, Ta y W EN MEDIO  
ÁCIDO Y ALCALINO.**

*Abstract.*

The evolution of the electric properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and WO<sub>3</sub> films, at different formation potentials ( $E_f$ ), in 0.1M HClO<sub>4</sub> and 0.1M KOH, were followed with electrochemical impedance spectroscopy (EIS). During the potentiostatic growth, the EIS spectra were acquired every hour, maintaining the potentiostatic pulse during 20h. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and WO<sub>3</sub> Nyquist diagrams show variations vs the potentiostatic aging, until they reach an invariant behavior, after certain time for stabilization ( $t_{ss}$ ). The Mott-Schottky analysis of the oxide films, showed that the density of donors ( $N_D$ ) and the flat band potential ( $E_{FB}$ ), do not depend on the potentiostatic aging, except for the Ta case, at  $E_f=1.0V$ . The variations observed in the Nyquist spectra for  $t < t_{ss}$ , during the potentiostatic aging, may be associated with the formation of a very thin outer layer, caused by the re-precipitation of the dissolved metallic oxide and hydration of the oxide film, these processes need a certain time ( $t_{ss}$ ) to reach steady-state conditions. The thin outer layer behaves almost as an insulator, therefore the  $N_D$  is mainly due to the compact semiconductor layer. On the other hand, it was found that  $N_D$  follows the order: WO<sub>3</sub> > Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, while the resistances of the oxides follows the order: Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > WO<sub>3</sub>; this fact shows that there is not a simple correlation between the number of imperfections (oxygen vacancies considered as donors), with the corresponding resistance of the oxide, it is possible that the crystalline structure plays a mayor role.

*Keywords:* EIS; Nb, Ta and W; passive oxides; Mott-Schottky; potentiostatic aging.

*Publicaciones:*

“Diffusivity of anion vacancies in WO<sub>3</sub> passive films.”

G. Vázquez, I. González; *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6771.

“Influence of Potentiostatic Aging on Nb and W Oxides Formed in 0.1M HClO<sub>4</sub>.”

G. Vázquez, I. González; *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) C702.

---

## CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDOS CRECIDOS POTENCIOSTÁTICAMENTE SOBRE SUPERFICIES DE Nb, Ta y W EN MEDIO ÁCIDO Y ALCALINO.

### *Resumen.*

La evolución de las propiedades eléctricas de las películas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y WO<sub>3</sub>, crecidas a diferentes potenciales de formación ( $E_f$ ), en 0.1M HClO<sub>4</sub> y 0.1M KOH, se siguió por medio de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Los espectros EIS se adquirieron cada hora durante el crecimiento potenciostático, manteniendo el pulso potenciostático durante 20h. Los diagramas de Nyquist del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y WO<sub>3</sub>, muestran variaciones con el tiempo de aplicación del potencial de formación, hasta que alcanzan un comportamiento invariante después de un cierto tiempo de estabilización ( $t_{ss}$ ). El análisis de Mott-Schottky de las películas de óxido, muestra que la densidad de donadores ( $N_D$ ) y el potencial de banda plana ( $E_{FB}$ ) no dependen del tiempo de aplicación del potencial de formación, excepto en el caso del Ta, a  $E_f=1.0V$ . Las variaciones observadas en los espectros de Nyquist para  $t < t_{ss}$ , durante el tiempo de aplicación del potencial de formación, pueden ser asociadas con la formación de una delgada capa externa, causada por la reprecipitación del óxido metálico disuelto y la hidratación de la película de óxido, estos procesos necesitan un cierto tiempo ( $t_{ss}$ ) para alcanzar condiciones estacionarias. La delgada capa externa se comporta casi como un aislante, por lo que el valor de  $N_D$  se debe principalmente a la capa compacta de óxido semiconductor. Por otro lado, se encontró que el valor de  $N_D$  sigue el orden: WO<sub>3</sub> > Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, mientras que las resistencias de los óxidos sigue el orden: Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > WO<sub>3</sub>; este hecho muestra que no hay una correlación simple entre el número de imperfecciones (vacancias de oxígeno consideradas como donadores), con la resistencia del óxido correspondiente, es posible que la estructura cristalina también juegue un papel importante.

---

## *Presentación de la tesis.*

En el capítulo 1, se presenta una breve introducción sobre las películas pasivas, así como sus principales propiedades; se discuten particularmente las propiedades generales de los óxidos que se forman en los metales de Nb, Ta y W, por la aplicación de un potencial de oxidación. En la sección 1.3, se presenta una reseña sobre el desarrollo de los modelos que describen el mecanismo de crecimiento y conductividad de las películas pasivas, dando un especial énfasis a conceptos como: el modelo de defectos puntuales (PDM), el modelo bicapa del PDM, la función de transferencia de impedancia del PDM; así como, las consideraciones en que se basa el PDM, entre otras. También se describen las propiedades electrónicas de las vacancias aniónicas y catiónicas, las cuales se utilizan en el esquema de reacciones de este modelo. Se muestran métodos alternativos para analizar los espectros de impedancia, como por ejemplo: la aproximación de M. Bojinov, basada en consideraciones del espacio de carga, el PDM y los circuitos eléctricos equivalentes (EEC). En la sección 1.6 se plantean las hipótesis de trabajo, en base al efecto que tiene el tiempo de la aplicación de un potencial de oxidación, sobre las propiedades de las películas pasivas. Se muestran los objetivos generales y particulares, así como la metodología propuesta para cumplirlos.

En el capítulo 2, se encuentra la descripción de todas las metodologías empleadas, así como las condiciones experimentales. En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos donde se muestra que las variaciones observadas en los diagramas de Nyquist, están determinadas por las propiedades de la capa externa, porosa, formada por la reprecipitación e hidratación del óxido correspondiente, descrita por el modelo bicapa del PDM. En este capítulo también se muestran los valores obtenidos de la densidad de donadores ( $N_D$ ) y el potencial de banda plana ( $E_{FB}$ ), obtenidos de las gráficas de Mott-Schottky, para los diferentes óxidos, en presencia de medio electrolítico 0.1 M HClO<sub>4</sub> y 0.1 M KOH. Se discuten las posibles causas del comportamiento constante que presentan el  $N_D$  y el  $E_{FB}$ , con el envejecimiento potencioestático. Por último, en el capítulo 4, se presentan las conclusiones.

---

## *Introducción.*

Las películas pasivas formadas por la capa de óxido en ciertos metales, protegen a los átomos metálicos debajo de ella, impidiendo la corrosión del metal de manera significativa; algunos de estos óxidos, presentan un comportamiento semiconductor. Debido a la importancia que tienen los semiconductores en la tecnología, es de gran interés estudiar y conocer sus propiedades, así como el mecanismo de formación de estos óxidos. Sin embargo, los óxidos de metales válvula generados en una celda electroquímica, forman películas muy delgadas (del orden de nm), complicando la obtención de las propiedades electrónicas y estructurales de las películas formadas, por ejemplo, en la determinación de la estructura cristalina, por medio difracción de rayos X (DRX), de una película de óxido muy delgada; la señal emitida de rayos X, puede atravesar la película de óxido e interactuar con el electrodo metálico, debajo del óxido, produciendo una respuesta, que puede enmascarar la respuesta debida a la película de óxido. Una técnica electroquímica que ha tenido éxito en la caracterización de las propiedades de las películas de óxido, es la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) (1, [Apéndice A](#)). A través de ella, se pueden obtener las propiedades resistivas de las películas formadas en una celda electroquímica. El empleo de las gráficas de Mott-Schottky (2, [Apéndice B](#)), permite conocer el tipo de comportamiento semiconductor que presenten las películas de óxido. Por otro lado, en la literatura existen casos donde se comparan las propiedades eléctricas de películas de óxido, formadas potencioestáticamente en condiciones experimentales similares, pero con diferente tiempo de la aplicación de potencial. El tiempo de formación de una película de óxido, es importante ya que puede determinar las características finales del óxido final formado, lo cual puede llevar a comparar espectros de películas pasivas con propiedades diferentes.

En este trabajo, se investiga el efecto que tiene el tiempo de aplicación del potencial, en la formación de las películas de óxidos pasivos. El análisis se extiende desde la evaluación de

---

las propiedades resistivas de las películas formadas, que proporciona información relativa a las características de la película como: el grosor de película, resistencia del óxido, entre otras; así como, la evaluación de la densidad de donadores ( $N_D$ ) y el potencial de banda plana ( $E_{FB}$ ), con el tiempo de aplicación del potencial.



---

## Capítulo 1.

### 1.1 Antecedentes.

Algunos metales como en el caso del: Al, Nb, Ta, W, Ti, Zr, Bi entre otros, presentan una alta resistencia a la corrosión cuando se encuentran en contacto con un medio agresivo, ya sea ácido o alcalino. A estos metales también se les llama metales válvula, debido a su comportamiento análogo al diodo (3). La característica común que presentan los metales válvula, es la de formar óxidos altamente pasivos que protegen a los átomos metálicos debajo de ella, impidiendo la disolución del metal de manera significativa. Se ha encontrado que los óxidos de los metales válvula, cuando son formados en una celda electroquímica, por la aplicación de un pulso de potencial, tienen propiedades eléctricas que dependen del potencial de formación, así como del medio en el que son crecidos (4-6).

También se ha encontrado que los óxidos formados sobre los metales válvula, presentan un comportamiento electrónico característico de los materiales semiconductores. Este comportamiento se ha asociado con la gran concentración de vacancias ( $\sim 10^{19-21} \text{ cm}^{-3}$ ) en su interior. Ya sean vacancias metálicas (que actúan como aceptores) como en el caso del CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) y NiO (2,7) ó vacancias de oxígeno que actúan como donadores y hacen que el óxido se comporte como un semiconductor *tipo-n*, como en el caso del WO<sub>3</sub> (8-9), el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(10-11). y el Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (10, 12-13).

Algunos de los óxidos de metales válvula (con características semiconductoras) ya tienen uso en la industria electrónica, como es el caso del Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, usados en dispositivos ópticos, capacitores de almacenamiento, y en circuitos integrados a gran escala (14). El WO<sub>3</sub> se ha propuesto como sensor de gas (15), donde el WO<sub>3</sub> muestra una excelente selectividad para el H<sub>2</sub>S y otros gases, tales como: NO<sub>x</sub> y CO (16); también puede ser usado para la degradación fotoelectroquímica de colorantes tales como el naphthol blue black diazo (17). El WO<sub>3</sub>, se ha usado en la construcción de ventanas inteligentes (18) debido a sus propiedades electrocrómicas (11,19). El Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (20) también presenta propiedades electrocrómicas aunque no ha sido tan ampliamente utilizado.

## 1.2 Óxidos formados potenciales sobre el Nb, Ta y W.

En este trabajo se analizan únicamente los óxidos formados sobre los metales: Nb, Ta y W. En el caso del Nb, se ha informado que la aplicación de un potencial de oxidación forma principalmente el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (5,6,21), tanto en medio ácido como alcalino. El Ta forma principalmente el  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (6) como producto de oxidación, tanto en medio ácido como alcalino; y el W por su parte forma el  $\text{WO}_3$  (9,22-23) en medio ácido, presentando la formación de  $\text{WO}_4^{2-}$  en medio alcalino. La estabilidad de los óxidos formados sobre el Nb, Ta y W, se ve afectada también por el pH, de aquí que es necesario identificar, cual es el pH de trabajo apropiado.

### 1.2.1 Influencia del pH sobre los óxidos de Nb, Ta y W formados potenciales.

Los diagramas de Pourbaix (24) muestran las diferentes especies formadas, en diferentes condiciones de potencial (E) y pH. Este tipo de diagramas puede construirse utilizando el programa MEDUSA (25). En la figura 1 se muestran los diagramas de Pourbaix para el Nb, Ta y W, contruidos con este programa, con los datos de la referencia 24.

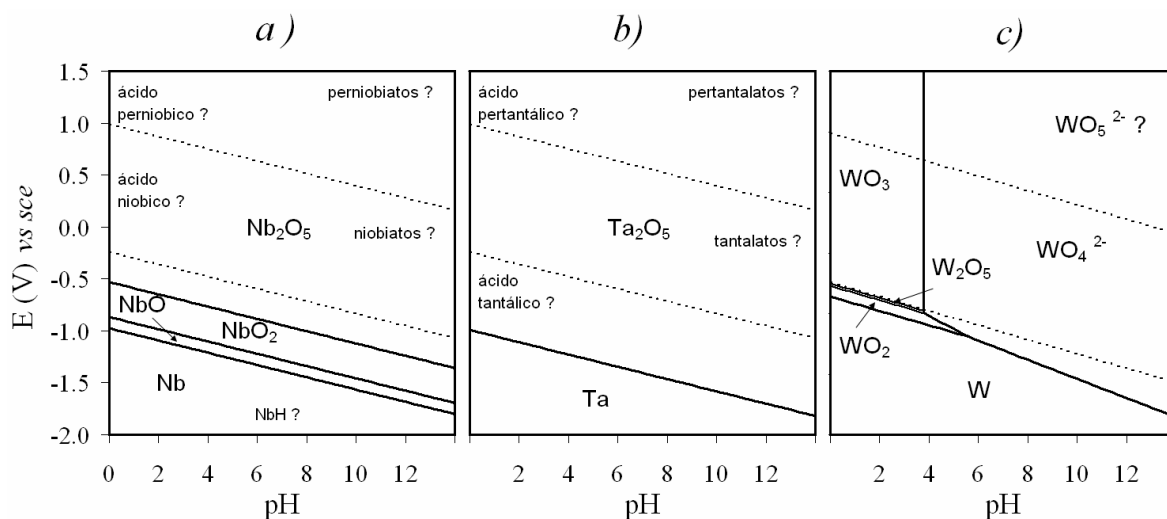


Figura 1. Diagramas de Pourbaix de: a) Nb, b) Ta y c) W. Los diagramas muestran las diferentes especies formadas, que dependen de las condiciones de E y pH.

---

En la figura 1b, se observa que el  $Ta_2O_5$  es estable tanto en medio ácido como alcalino, a potenciales mayores de  $\sim 0.6V$  vs sce, a cualquier pH. A diferencia del  $Ta_2O_5$ , el  $WO_3$ , se disuelve fuertemente en medio alcalino (figura 1c), y se ha reportado que se disuelve en menor medida en medio ácido (9) (figura 1c). El  $Nb_2O_5$  por su parte, es un óxido estable en medio ácido, se ha informado que el  $Nb_2O_5$  no se disuelve fácilmente cuando se realiza un voltamperograma (I vs E), en el sentido positivo, y no es reducido durante el barrido del potencial en el sentido inverso (9); sin embargo, sí se disuelve cuando se realiza la prueba, en medio alcalino, probablemente a niobatos y poliniobatos (21) (figura 1a). Esta última información al parecer, contradice el diagrama de Pourbaix del Nb, ya que a pH's cada vez más alcalinos, el  $Nb_2O_5$  es más fácil formar, requiriendo un menor potencial (E) para predominar (figura 1a). De aquí puede inferirse que hace falta una investigación más profunda, en la determinación de las constantes de reacción, así como la identificación de otras reacciones que pueden ocurrir, como las sugeridas en los diagramas 1a y 1 b (indicadas con signos de interrogación). Dichas reacciones no han sido consideradas en la construcción de los diagramas de Pourbaix, de la figura 1a y 1b.

Como ya se mencionó la caracterización de estos materiales se complica, debido a que en general las películas de óxido formadas, son muy delgadas, por este motivo, han surgido algunas controversias con respecto a la mejor manera de describirlas teóricamente. A continuación se presenta una revisión, sobre el desarrollo de los modelos de formación de estas películas, que han sido presentados a lo largo del tiempo.

### *1.3 Reseña del desarrollo de los modelos que describen el mecanismo de crecimiento y conductividad de las películas pasivas.*

El fenómeno de pasividad de acuerdo con D.D. Macdonald (26), se ha conocido por cerca de 170 años. Comenzó con el trabajo de Faraday y Schöbein en los 1830's. A partir de ese momento, el estudio del mecanismo de crecimiento de las películas de óxido ha sido estudiado y descrito por modelos incipientes, los cuales a su vez han dado paso a los modelos actuales. En el libro de W. Jost (27), Tammann aparece como el primero en derivar teóricamente la ley de crecimiento parabólico, en la década de los 1920's. En ese

---

modelo, se asumió que el paso determinante del proceso de crecimiento es la difusión de las especies neutras, debida únicamente al gradiente de concentración de la película. También se considera que el equilibrio prevalecía en cada una de las interfaces, fijando así la concentración de las especies que difunden. El resultado fue una velocidad de crecimiento, inversamente proporcional al grosor de la película en estado estacionario (*i.e.* el gradiente de concentración varía inversamente con el grosor de la película).

Hubo varios trabajos que tomaron una aproximación similar, hasta que Wagner, en una serie de trabajos, presentó un modelo de oxidación de metales (28-30), en donde se considera que las películas de óxido crecen por la difusión de especies cargadas a través del óxido, para reaccionar en las interfaces. En 1934, Güntherschultze y Betz (31), fueron los primeros en observar el comportamiento no óhmico de la corriente iónica. Se encontró que la corriente varía exponencialmente con el campo eléctrico de acuerdo con la siguiente relación empírica  $i=A\exp [BE]$  (donde:  $i$  es la densidad de corriente iónica,  $E$  es el campo eléctrico,  $A$  y  $B$  son constantes). Verwey introdujo luego un modelo teórico en 1935 (32), donde explica los descubrimientos de Güntherschultze y Betz; el modelo considera un mecanismo de saltos (hopping en inglés) de las especies cargadas, sobre barreras de energía discretas, el modelo también supone que los cationes intersticiales cumplen con la distribución de Boltzman. Se considera que el efecto del campo eléctrico disminuye la altura de la barrera de difusión, a lo largo de la dirección del campo, y eleva la altura, en dirección contraria. Para un campo alto, las corrientes de regreso son insignificantes en comparación con la corriente hacia adelante, así la corriente neta, se puede representar como la corriente hacia adelante, establecida empíricamente por Guntherschultze y Betz. Las ecuaciones en este modelo fueron derivadas para la oxidación de aluminio; sin embargo, los resultados pueden generalizarse a otros óxidos y son consideradas como los fundamentos del transporte de alto campo. Otro importante trabajo, en el cual se consideró la existencia de un alto campo en la película ( $\sim 10^6 - 10^7$  V/cm), fue el publicado por Mott y Cabrera, en una serie de publicaciones (33-35). En estos trabajos, se consideró que: *a)* los iones positivos de metal a la temperatura considerada, pueden dejar el metal y difundir a través del óxido para combinarse con el oxígeno, formando nuevas capas de óxido. La solubilidad de los iones metálicos en el óxido, a las temperaturas consideradas, es muy baja

---

para el paso de un átomo metálico por difusión; sin embargo, la presencia de un alto campo, debido a una diferencia de potencial del contacto, entre el metal y el oxígeno adsorbido, puede promover la migración de los iones metálicos, a través del óxido, sin mucha ayuda de la temperatura. La teoría resulta en una ley de crecimiento logarítmica del tipo  $1/X=A-B \ln t$ , (donde X es el grosor al tiempo t, A y B son constantes), la cual se conoce como la ley de crecimiento logarítmico inverso. Como en este modelo no se toma en cuenta la disolución de la película, el grosor de la película es proporcional a la corriente que pasa. De manera gráfica, un comportamiento lineal con pendiente de -1 de  $\log I$  vs  $\log t$ , se ajusta al mecanismo del inverso logarítmico de Mott-Cabrera. Por otro lado, contrariamente al modelo de Verwey, Mott-Cabrera consideraron que la migración de cationes metálicos, es el paso determinante para el transporte, desde el metal hasta la interfase película/solución (F/S), donde reaccionan para formar una nueva capa de óxido. Cabe mencionar que aunque el modelo de alto campo de Mott-Cabrera, fue en un principio desarrollado para interfases metal /aire, puede también aplicarse para las películas de óxido crecidas en solución.

En 1964, Sato y Cohen (36) propusieron el mecanismo de “intercambio de lugares”, para explicar el crecimiento de los óxidos de Fe. En el mecanismo se propone que el oxígeno es adsorbido sobre la superficie, posteriormente se produce un intercambio de lugar con los átomos metálicos internos, como se muestra en la figura 2 *a*. A continuación, una segunda película de oxígeno es entonces adsorbida (figura 2, *b*), nuevamente se produce un intercambio de lugares de los átomos de metal (M) y oxígeno (O) (figura 2, *c*), los cuales rotan simultáneamente, el proceso continúa mientras siga habiendo metal en las capas interiores (figura 2, *d,e,f...*).

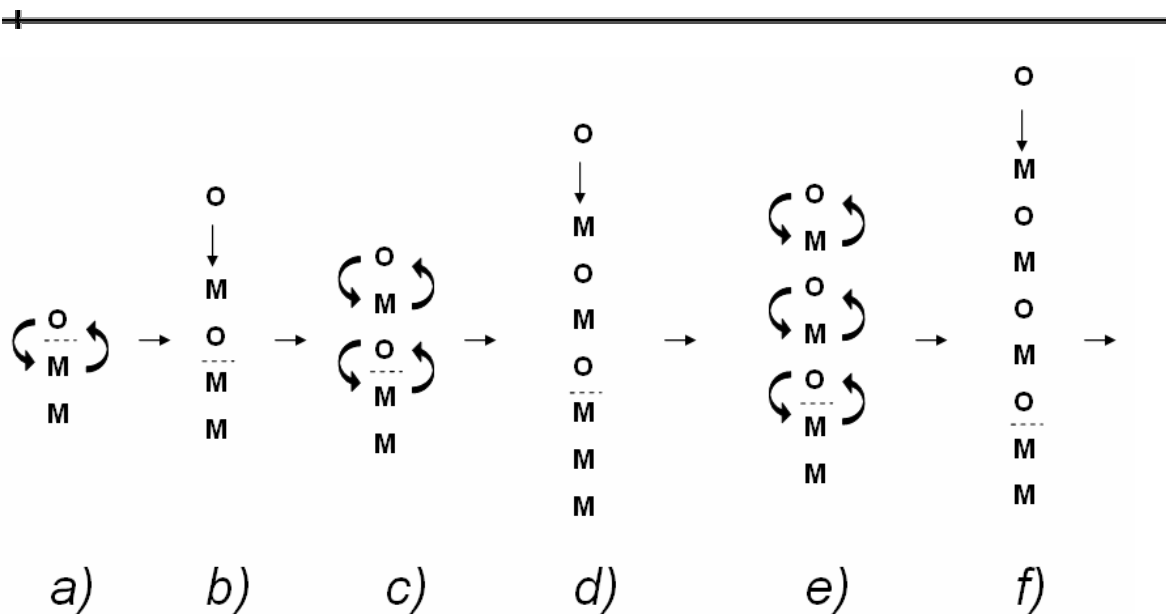


Figura 2. Esquema del mecanismo de intercambio de lugares, donde : M es un átomo de metal y O es un átomo de oxígeno.

Sin embargo, este modelo no cobró mucha aceptación, como el caso del modelo de alto campo de Cabrera y Mott, debido a que el mecanismo propuesto de intercambio de lugares, parece posible sólo para películas ultra delgadas, de unas cuantas capas solamente, además de que la energía de activación que se necesita para el intercambio de los iones vecinos es muy alta, contrario al valor muy bajo (3.5kcal/mol (37)) obtenido por los autores, haciendo altamente improbable el mecanismo propuesto.

En 1971 y 1973 Vetter (38-39) propuso que la cinética de la interfase F/S, es la que regula el crecimiento de los óxidos. Establece nuevas consideraciones, ignoradas aún en los modelos de Verwey y Mott-Cabrera, tales como: la disolución del óxido y la formación de la doble capa sobre el óxido; esta última, provoca una caída de potencial a través de esta interfase, lo que es muy importante para la cinética de los procesos que ocurren en esta interfase (F/S). El modelo de Vetter, mantiene la consideración de la existencia de un alto campo ( $\sim 10^6$  y  $10^7$  V/cm), en el interior de la película de óxido.

Los modelos que se han presentado anteriormente consideran que la corriente total, después de formar el óxido pasivo, está limitada por uno de los siguientes procesos: 1) movimiento

---

de los iones a través de la interfase metal/ película (*i.e.* crecimiento parabólico), 2) movimiento de los iones a través del óxido (*i.e.* Mott-Cabrera), ó 3) movimiento de los iones a través de la interfase película /solución (*i.e.* Vetter y otras variantes propuestas por Kirchheim (40) y Heusler, (41)). En cada uno de los mecanismos mencionados, el proceso de crecimiento de la película pasiva se describe ya sea por el movimiento de especies neutras (27), o de iones en el interior de la película pasiva (28-41); sin embargo, para 1981, se propuso una nueva aproximación, en la cual considera que existe una concentración significativa de defectos puntuales (*i.e.* Vacancias aniónicas y catiónicas) en el interior de la película de óxido, esta aproximación da origen al Modelo de defectos puntuales (PDM por sus siglas en inglés) [42- 45]. Este modelo toma en cuenta que tanto la densidad de corriente, como el grosor del óxido formado, alcanzan valores aproximadamente constantes en el estado estacionario. Esta propiedad de las películas pasivas, ha sido ignorada en los modelos de Verwey, Mott-Cabrera, Sato-Cohen y modelos anteriores a estos. Debido a esta razón, se hará una descripción más detallada del PDM.

#### *1.4 El modelo de defectos puntuales (PDM).*

El modelo de defectos puntuales (PDM), presenta una descripción microscópica donde se involucran las reacciones químicas y electroquímicas, que toman lugar en las interfases metal/película (M/F) y película/solución (F/S). Se propone que la difusión de vacancias metálicas y de oxígeno, es el proceso responsable de la formación y disolución de las películas pasivas. Las vacancias son lugares en el interior de la red del óxido, donde las posiciones ya sea del catión o del anión, no están ocupadas.

##### *1.4.1 Consideraciones del PDM.*

1. La película contiene una alta concentración de defectos puntuales (vacancias catiónicas y/o aniónicas).
2. Las interfases metal/película y película/solución están en equilibrio electroquímico.
3. La caída del potencial eléctrico, a través de la interfase película/solución es una función lineal del potencial aplicado y del pH de la solución.

4. La fuerza del campo eléctrico en el interior de la película, es constante y es independiente del grosor de la película.

*1.4.2 Descripción del mecanismo de formación de las películas pasivas de acuerdo con el PDM para el estado estacionario.*

En la figura 3, se muestra el esquema de las reacciones consideradas en el PDM.

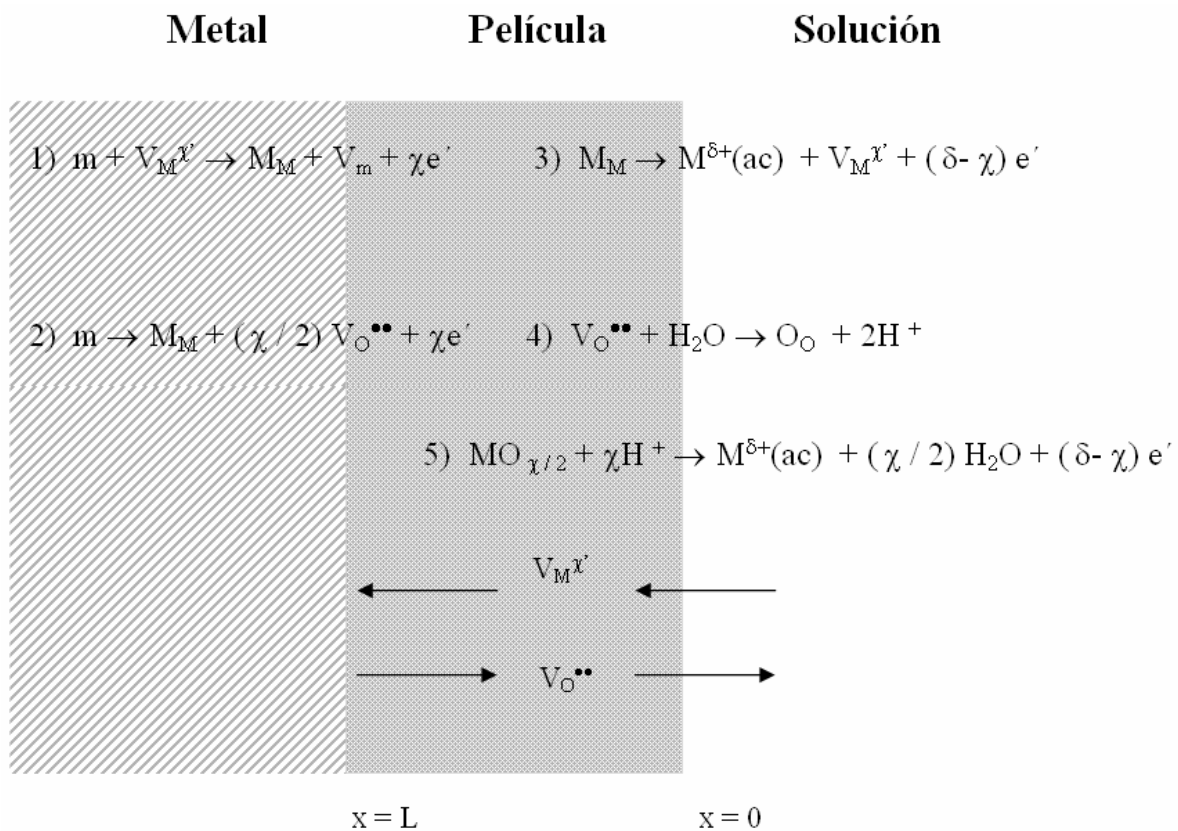


Figura 3. Esquema de reacciones en la formación de las películas pasivas (Modelo de defectos puntuales ó PDM). Donde: m representa un átomo metálico en el metal;  $V_M^{\chi'}$  = Vacancia catiónica (ó vacancia metálica);  $M_M$  = catión metálico en un sitio catiónico del óxido,  $V_m$  = Vacancia de un átomo de metal en el metal;  $\chi$  representa el número de cargas negativas;  $\delta$  es el número de valencia del catión acuoso;  $e$  representa al electrón;  $V_O^{\bullet\bullet}$  = Vacancia aniónica (ó vacancia de oxígeno),  $M^{\delta+}$  = catión acuoso,  $O_O$  = ión de oxígeno en un sitio aniónico del óxido, e son los electrones; los superíndices “ $\bullet\bullet$ ” y “ $\prime$ ” indican el signo y carga ( i.e.



---

“ $\bullet\bullet$ ” indica 2 cargas positivas, “ $\cdot$ ” indica 1 carga negativa,  $\chi$  representa el número de cargas negativas. Las flechas indican la dirección en que difunden las vacancias  $V_M^{\chi'}$  y  $V_O^{\bullet\bullet}$ .

En la figura 3, la reacción 2, indica que en la interfase metal/película, se produce la oxidación del metal (m) y se ocupa una posición M en la red del óxido, con la inmediata producción de vacancias de oxígeno ( $V_O^{\bullet\bullet}$ ). Las vacancias de oxígeno se transportan a través de la película y reaccionan con el agua adsorbida, en la interfase película /solución (reacción 4).

Las vacancias catiónicas ( $V_M^{\chi'}$ ), se producen en la interfase película/solución, de acuerdo con la reacción 3, cuando el catión metálico es expulsado de la red hacia la solución. Las vacancias  $V_M^{\chi'}$  se aniquilan en la interfase metal/película, por la incorporación del catión metálico (reacción 1).

La reacción 4 en la dirección hacia la derecha *describe la formación de la película*, la reacción 5 resulta en *la disolución de la película*. De esta manera se observa que la película se disuelve en  $x = 0$ , en la interfase F/S, y el óxido crece en  $x = L$ , interfase M/F.

#### 1.4.3 Propiedades electrónicas de las vacancias aniónicas y catiónicas.

Desde el punto de vista del intercambio de electrones, las vacancias catiónicas pueden ser consideradas como aceptores de electrones y las vacancias aniónicas como donadores (8), similarmente como se interpreta el dopaje, en los semiconductores. Para explicar esta relación, se considera que la ausencia de un átomo de metal, en la red del óxido, provoca una vacancia catiónica en la región de la imperfección. Los oxígenos (muy electronegativos) alrededor de la vacancia metálica, pueden servir de trampas de electrones (deslocalizados) de la red del óxido; de esta forma una vacancia catiónica actúa como un sitio aceptor. Por otro lado, una vacancia de oxígeno, tiene a su alrededor, cationes metálicos; sin embargo, los cationes metálicos (poco electronegativos), no conservan los electrones y pueden perderlos más fácilmente, por lo que las vacancias de oxígeno actúan como donadores (2). Con estas consideraciones sobre las vacancias metálicas y de oxígeno,

---

las películas de óxidos pasivos, pueden ser caracterizadas con las técnicas convencionales utilizadas en los semiconductores (fotocorrientes, curvas Mott-Schottky, entre otras), con el fin de determinar el tipo de comportamiento semiconductor de la película pasiva, ya sea *tipo n* ó *tipo p*.

#### *1.4.4 La función de transferencia del PDM.*

Con el fin de modelar la respuesta de impedancia de las películas pasivas, se han desarrollado funciones de transferencia para el estado estacionario, con las consideraciones del PDM descritas en el apartado 1.4.1 (46-47). La función de transferencia del PDM puede compararse con el espectro EIS (1, Apéndice A), obtenido directamente de mediciones de impedancia de la película, con lo cual mediante un proceso de ajuste, puede obtenerse los valores de los parámetros involucrados. La función de transferencia del PDM permite obtener información cinética del proceso. Sin embargo, han sido muy pocos los trabajos que han utilizado esta función de transferencia, esto podría deberse a que no siempre se obtiene una buena correlación entre el espectro calculado y el experimental. En la literatura existen algunos casos en donde la correlación lograda es aceptable. Macdonald y colaboradores (46) han reportado, en el caso del Zr, una buena correlación del espectro calculado con la función de transferencia, con los espectros experimentales. Sin embargo, estos autores señalan que la información obtenida de la simulación, relacionada con la cinética y particularmente los coeficientes de Tafel, no es la esperada de acuerdo al PDM.

En un intento de encontrar las causas sobre las discrepancias de los espectros de impedancia simulados y los experimentales, se presentó un nuevo trabajo (48), donde se agregaron nuevas reacciones al esquema del PDM de la figura 3. El esquema modificado del PDM, incluye reacciones que describen la generación y aniquilación de vacancias hidroxilo, con la cuales se describe la formación de hidrógeno atómico, su combinación origina el hidrógeno molecular en la interfase metal/película (M/F). Con esta nueva aproximación es posible explicar la formación de ampollas en los óxidos de Ti y Ni. Cuando la presión ejercida por el H<sub>2</sub> es lo suficientemente grande en la interfase M/F, se produce la ruptura de la película, con la formación subsecuente de picaduras en el óxido.

---

Aunque esta aproximación se ha escrito como un modelo general, se necesita aún más trabajo para lograr describir los espectros de impedancia, de sistemas que presentan comportamientos con bucles inductivos, como es el caso del W (5). (El comportamiento inductivo en impedancia, generalmente se asocia a procesos de adsorción o disolución de la película de óxido).

En esta dirección el trabajo de M. Bojinov puede ser usado como un método alternativo, ya que la aproximación del espacio de carga, puede servir de puente entre el PDM y el uso de los circuitos eléctricos equivalentes (EEC).

#### *1.4.5 La aproximación de M. Bojinov para la determinación de las propiedades eléctricas del $WO_3$ mediante el espacio de carga, el PDM y los circuitos eléctricos equivalentes (EEC).*

En la determinación de las propiedades eléctricas del  $WO_3$ , M. Bojinov (49) consideró que el proceso de disolución del  $WO_3$ , provoca una acumulación de carga en esta interfase (debida a la generación de vacancias catiónicas). La acumulación de carga, debida al proceso de disolución, se localiza en la región del espacio de carga (interfase F/S), a partir de la dependencia con el tiempo, de la carga acumulada en la región del espacio de carga, bajo la influencia de una pequeña perturbación (*ac*), y su valor en el estado estacionario, M. Bojinov (49) propuso ecuaciones que relacionan los elementos del EEC de la figura 4, con algunos parámetros del PDM, tales como:  $E_0$  la fuerza del campo eléctrico (V/cm);  $\alpha$  la polarizabilidad de la interfase F/S;  $a$  la mitad del valor de la constante de red (cm), entre otros. En la descripción del significado físico de los elementos del EEC de la figura 4, M. Bojinov propone que la acumulación de carga (en la región del espacio de carga), puede describirse mediante los elementos de circuito  $R_{sc}$ ,  $L_{sc}$  y  $C_s$  (figura 4), donde:  $R_{sc}$  y  $L_{sc}$  son elementos asociados con la carga negativa, en la región del espacio de carga;  $C_s$  es una pseudocapacitancia faradaica (localizada en la interfase F/S). Los elementos  $R_b$  y  $C_{oxw}$  representan la resistencia de la película de óxido y la capacitancia de la película de óxido, respectivamente; por último  $R_{el}$  representa la resistencia de la solución. M. Bojinov utilizó

el EEC de la figura 4, en películas de  $\text{WO}_3$ , formadas potenciostáticamente durante 1h, en soluciones ácidas, con concentraciones en el intervalo de 1M a 4M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

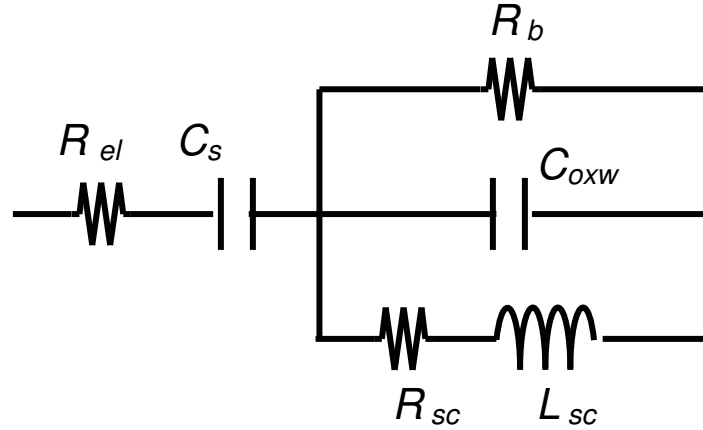


Figura 4. Circuito eléctrico equivalente (EEC), utilizado para modelar el comportamiento de impedancia de las películas de  $\text{WO}_3$ , en solución 0.1M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . La  $R_{el}$  representa la resistencia de la solución;  $C_s$  está asociado a una pseudocapacitancia faradaica;  $R_b$  es la resistencia de película de óxido;  $C_{oxw}$  está asociado a la capacitancia de la película de óxido;  $R_{sc}$  y  $L_{sc}$  son elementos asociados con la carga negativa, en la región del espacio de carga (49).

La aproximación de M. Bojinov (49), también permite el cálculo del coeficiente de difusión de las vacancias de oxígeno ( $D_o$ ), bajo la consideración de alto campo, mediante la ecuación 1. Usando esta ecuación, M. Bojinov obtuvo el valor del  $D_o$  igual a  $8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 / \text{s}$ .

$$D_o = \frac{2aJ_o}{\omega_2} \exp\left[\frac{zFaE_0}{RT}\right] \quad (1)$$

Donde:  $a$  es la mitad del valor del parámetro de red (cm);  $J_o$  es el flujo de corriente asociada a las vacancias de oxígeno, su valor se determina de la densidad corriente en estado estacionario ( $I_{ss}$ ), de la siguiente manera:  $J_o = -I_{ss}/2e$ , con  $e$  igual a la carga del electrón;  $z$  es la carga de la vacancia aniónica;  $F$  es la constante de Faraday;  $E_0$  es la fuerza del campo eléctrico (V/cm);  $R$  es la constante de los gases,  $T$  es la temperatura en K;  $w_2$  es una constante asociada con las propiedades semiconductoras del óxido.

En el mismo artículo, M. Bojinov comparó el valor del  $D_O$  obtenido en su trabajo, con los obtenidos por E. Sikora (8) en un artículo previo. En este artículo, E. Sikora describe un método para calcular la difusión de vacancias de oxígeno, basado completamente en el PDM. La relación que obtiene para el  $D_O$  es la ecuación 2. E. Sikora aplicó su método al sistema  $WO_3 / 1M H_3PO_4$ , las películas de  $WO_3$  en ese trabajo, fueron crecidas por 20h. Los símbolos en la ecuación 2, tienen el mismo significado que en la ecuación 1.

$$D_O = \frac{RTJ_O}{\omega_2 z F E_0} \quad (2)$$

La comparación de los  $D_O$ , muestra que el valor obtenido por Bojinov es  $\sim 3$  órdenes de magnitud menor que el obtenido por E. Sikora y colaboradores ( $\sim 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 / \text{s}$ ). Bojinov atribuye esta discrepancia al hecho de que la ecuación 5 (utilizada por E. Sikora), implica la existencia de un bajo campo en el interior de la película de óxido. Otro factor importante (no mencionado por M. Bojinov), en relación a la ecuación 2, es que ésta ecuación es independiente de la temperatura; lo que implica que a cualquier temperatura, el  $D_O$  de las películas de  $WO_3$ , es siempre el mismo, lo cual es altamente improbable.

La tabla 1 muestra, los valores obtenidos durante el cálculo del  $D_O$ , utilizados por E. Sikora (basado completamente en el PDM), así como algunos de los resultados obtenidos por M. Bojinov, como comparación.

Tabla 1. Valores utilizados en el cálculo del coeficiente de difusión de las vacancias de oxígeno, usando dos diferentes métodos; el PDM (8) y la aproximación del espacio de carga (49).

	Aproximación del espacio de carga.	PDM.
$E_0$	$2.4 - 2.8 \times 10^6 \text{ V/cm}$	$2.48 \times 10^6 \text{ V/cm}$
$\alpha$	0.42 - 0.46	0.5
$I_{ss}$	---	$16.5 \mu \text{ A} / \text{cm}^2$
$\omega_2$	$0.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$0.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
$a$	0.18 - 0.25 nm	----

---

Donde:  $E_0$  es la fuerza del campo eléctrico (V/cm);  $\alpha$  es la polarizabilidad de la interfase F/S, en el PDM se asume el valor exacto de 0.5;  $I_{ss}$  es la densidad de corriente en estado estacionario (A / cm<sup>2</sup>);  $w_2$  es una constante asociada a las propiedades semiconductoras del óxido;  $a$  es la mitad del valor del parámetro de red (nm).

En la tabla 1, los valores de cada parámetro, correspondientes a la aproximación del espacio de carga y el PDM, no parecen diferir considerablemente. Sin embargo, cabe mencionar que el  $D_O$  es altamente sensible a pequeñas diferencias en el valor de  $a$ , por lo que es muy importante contar con un valor preciso de este parámetro. A manera de ejemplo: variaciones como las observadas en la tabla 2 (  $\sim 0.07$  nm) en el valor de  $a$ , producen variaciones en el  $D_O$ , de hasta 2 órdenes de magnitud. Basados en esta observación y otras relativas al alto campo, en esta tesis se utiliza una propuesta adicional para evaluar la difusión de vacancias aniónicas ( $D_O$ ) en el WO<sub>3</sub> (50).

Aunque en el trabajo de M. Bojinov (49), se demuestra que las ecuaciones del PDM, implican la existencia de un bajo campo en el interior de la película de óxido, esto ha sido modificado por E. B. Castro (47), en su trabajo sobre el establecimiento de la función de transferencia considerando el alto campo, que simula la respuesta de impedancia de los óxidos de Fe. Aún con esta consideración la función de transferencia del PDM de E. B. Castro, no simula adecuadamente los espectros de impedancia, de películas como el WO<sub>3</sub>. Por otro lado, vale la pena mencionar que en la comparación realizada por M. Bojinov de los  $D_O$  (Calculados de diferente manera por E. Sikora y M. Bojinov.), no se estipula ninguna importancia al hecho de que las películas de WO<sub>3</sub>, fueron formadas a diferentes tiempos de aplicación del pulso de potencial: 20h en el trabajo de E. Sikora y 1h en el de M. Bojinov.

---

#### 1.4.6 Extensión del PDM al modelo bicapa.

En 1992 Macdonald et al, extendieron los fundamentos del PDM, para tomar en cuenta el control cinético de la generación y aniquilación de las vacancias metálicas y de oxígeno, en las interfases; así como el control de la velocidad de disolución. (44). Con esta nueva consideración, se describe un modelo bicapa (figura 5), en donde la capa primaria ó compacta, es la detallada anteriormente en el PDM; la capa externa es una capa porosa, formada por la re-precipitación del óxido metálico acuoso y la hidratación del óxido.

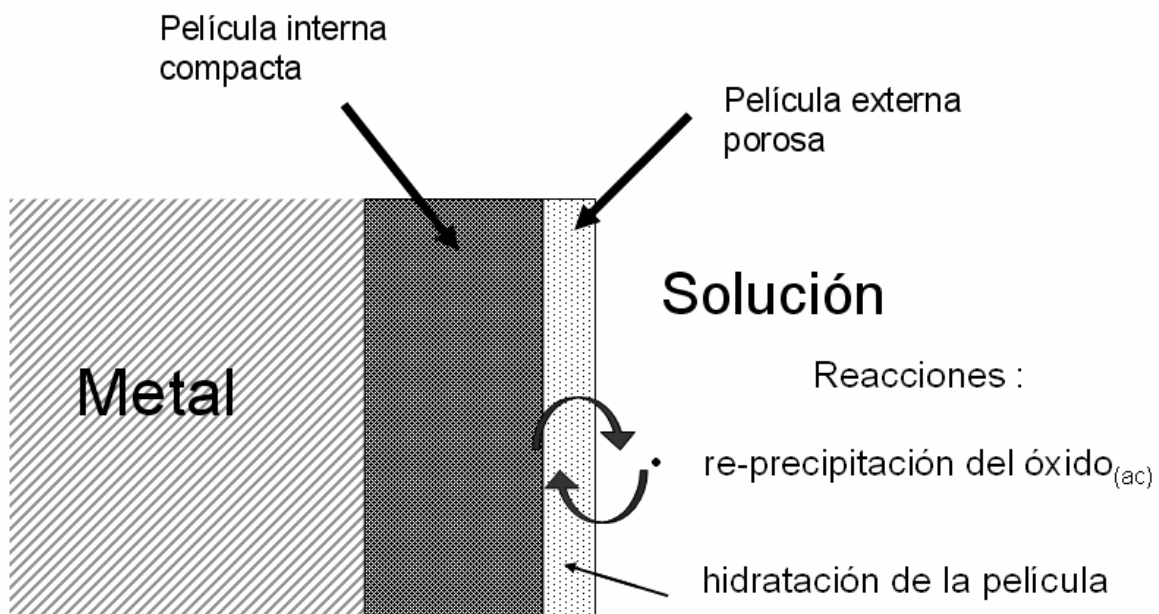


Figura 5. Esquema del modelo bicapa, con las reacciones que ocurren en la interfase película / solución.

#### 1.4.7 Criterios de diagnóstico del PDM en la determinación del tipo de control cinético y de portador de carga en las películas pasivas.

A partir de estas nuevas consideraciones y el esquema anterior del PDM, Macdonald desarrolló una amplia descripción matemática, con la cual se describe la corriente que debe tener el sistema en estado estacionario. El criterio se basa en la igualdad de velocidades de la película que se forma y la velocidad con la que se disuelve. Por esta razón, la densidad de corriente en el estado estacionario ( $I_{ss}$ ), está relacionada con los flujos de las vacancias

---

aniónicas y catiónicas a través de la película, y la velocidad de disolución de la película. Descrita en la ecuación 3 (44).

$$I_{ss} = [F\delta J_M - 2J_O + (\delta - \chi)k_s C_{H^+}^n] \quad (3)$$

Donde:  $\delta$  es la carga del catión expulsado del óxido a la solución;  $J_M$  es una cantidad positiva relacionada con el flujo de vacancias catiónicas de  $x=0$  a  $x=L$  (figura 3);  $J_O$  el flujo de vacancias de oxígeno;  $\chi$  es el número de cargas negativas;  $k_s$  es la constante de velocidad de disolución de la película (reacción 5, de la figura 3);  $C_{H^+}$  es la concentración de protones en la solución;  $n$  es el orden de la reacción con respecto a  $H^+$ ; y  $F$  es la constante de Faraday.

Basado en el mismo argumento de estado estacionario (i.e. la velocidad de formación es igual a la velocidad de disolución de la película), Macdonald y colaboradores, desarrollaron una fórmula para calcular el grosor de la película en el estado estacionario ( $L_{ss}$ ) (44), que depende del potencial aplicado, el pH y las constantes de velocidad descritas en el esquema de reacciones del PDM. Con estas dos propiedades ( $I_{ss}$  y  $L_{ss}$ ), Macdonald y colaboradores propusieron un criterio de diagnóstico (44), con el que es posible identificar el tipo de portador de carga en la película (vacancia aniónicas ó catiónicas), en condiciones estacionarias, así como para indicar la naturaleza de los procesos que generan y/o aniquilan las vacancias en las interfases.

#### 1.4.8 El estado estacionario en el modelo bicapa del PDM.

En la definición de estado estacionario del PDM, se establece que la película pasiva se encuentra en estado estacionario, cuando la velocidad de formación de la película es igual a la velocidad de disolución de la película. Esta definición involucra a todos los procesos que ocurren en la formación-disolución del óxido, tales como: la difusión de las vacancias aniónicas, difusión de vacancias catiónicas, la disolución irreversible de la película y los procesos que ocurren en la capa externa (re-precipitación e hidratación del óxido). Todos estos procesos determinados por la velocidad del paso más lento. Cuando se cumple que la



velocidad de formación de la película es igual a la velocidad de disolución de la película, el grosor de la película es constante. La interfase F/S se mueve hacia el interior del óxido con cierta velocidad, por el proceso de disolución la película (esta velocidad debe disminuir ligeramente por los procesos de re-precipitación que la vuelven a formar). De manera similar, la interfase M/F se mueve hacia el interior del metal, corroyéndolo. El estado estacionario se logra, cuando las interfases M/F y F/S se mueven en la misma dirección, a la misma velocidad de corrosión. Este proceso puede observarse en la figura 6.

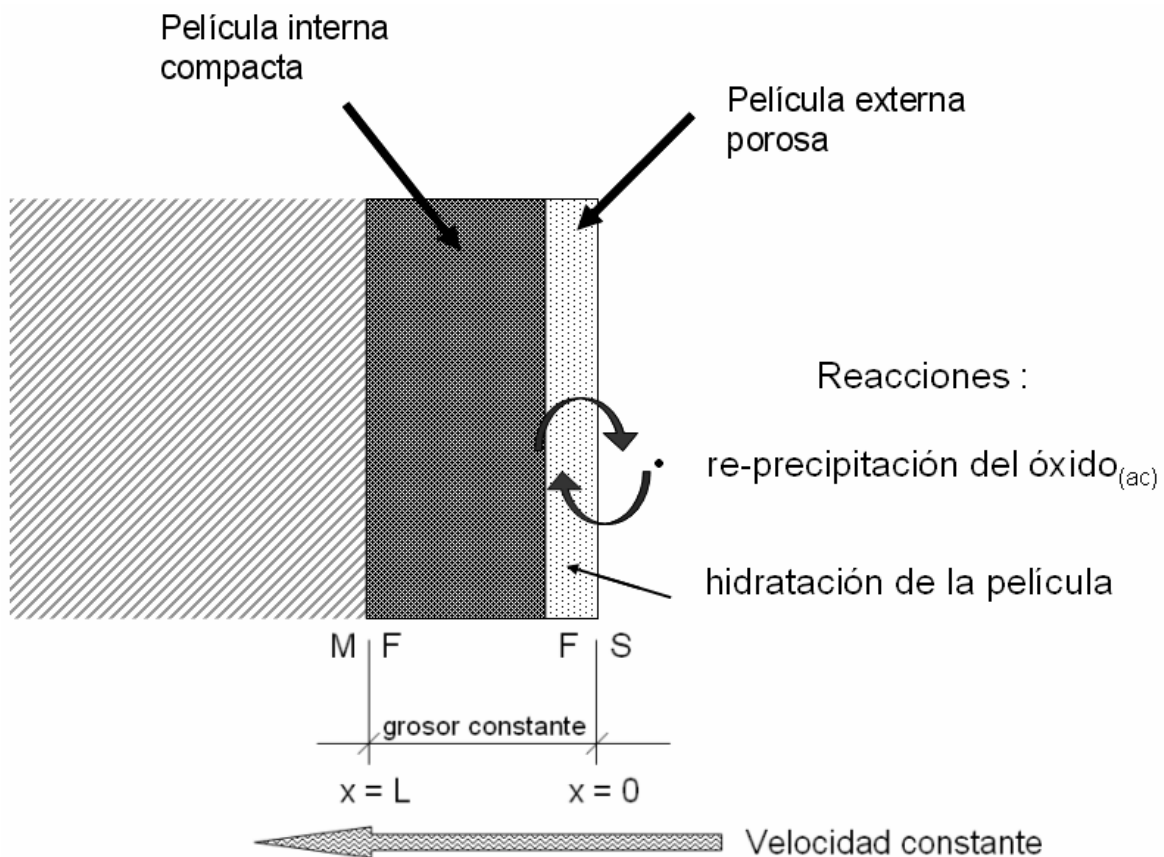


Figura 6. Esquema del modelo bicapa en el estado estacionario.

---

### 1.5 La EIS como técnica de caracterización.

Una de las condiciones que debe cumplirse, cuando se utiliza la EIS (Apéndice A) como técnica de caracterización, es que el sistema debe encontrarse en estado estacionario o cuasi-estacionario. En la literatura generalmente se asume que el estado estacionario, durante la formación potencioestática de los óxidos pasivos, se alcanza cuando la densidad de corriente ( $I_{ss}$ ) es aproximadamente constante. Esto ocurre después de un cierto tiempo de estabilización ( $t_{ss}$ ). Por lo que el  $t_{ss}$  puede en principio ser obtenido de una curva I vs t, cuando la densidad de corriente es aproximadamente constante. Como se señaló anteriormente, es frecuente subestimar el hecho de que las películas pasivas, sean formadas a diferentes tiempos de aplicación del pulso de potencial (ó envejecimiento potencioestático), y se den comparaciones de manera directa de los espectros de impedancia, como en el caso de M. Bojinov (49) y E. Sikora (8). Sin embargo, los diferentes tiempos en el envejecimiento potencioestático pueden ser un factor importante, en cuanto a las propiedades estructurales y semiconductoras del óxido final formado.

### 1.6 Planteamiento de la Hipótesis.

El tiempo de formación (envejecimiento potencioestático) de la película de óxido pasivo, determinará sus características finales, en cuanto a las propiedades eléctricas y estructurales del óxido final formado. De aquí que sea importante la determinación del tiempo de estabilización ( $t_{ss}$ ), asociado al estado estacionario del proceso de formación-disolución de la película de óxido. Esto ha sido subestimado frecuentemente en la literatura, lo cual puede llevar a comparar espectros de películas pasivas con propiedades diferentes.

Otra hipótesis que se plantea, es que la capa externa del modelo bicapa (Figura 5), desempeña un papel muy importante, en el mecanismo de formación y disolución de la película. *Esta capa externa determina en gran manera las propiedades resistivas finales de la película de óxido.* La capa externa en el modelo bicapa, es la que se encuentra en contacto directo con la solución electrolítica, por lo tanto el pH de la solución puede modificar sus características.

---

### 1.6.1 Objetivos generales.

- Analizar el efecto del envejecimiento potencioestático, sobre los óxidos pasivos de Nb, Ta y W, evaluando las propiedades eléctricas y resistivas de las películas formadas (mediante circuitos eléctricos equivalentes.), con el fin de detectar si los diferentes tiempos de envejecimiento potencioestático, producen modificaciones en el óxido final formado, haciendo uso del modelo bicapa del PDM.

### 1.6.2 Objetivos particulares.

- Realizar los experimentos correspondientes de voltamperometría cíclica, para conocer la zona de potencial donde el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y WO<sub>3</sub>, se comportan como película pasiva, en medio ácido y alcalino.
- Realizar pruebas de estabilidad de los óxidos, por medio de la voltamperometría cíclica, variando el potencial de inversión anódico, así como el número de ciclos, para el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y WO<sub>3</sub>, tanto en medio ácido, como alcalino.
- Formar los óxidos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y WO<sub>3</sub>, en la zona pasiva de potencial, con el fin de analizar tanto la influencia del potencial de formación  $E_f$ , como el tiempo de aplicación de este potencial, en medio ácido y alcalino.
- Analizar los espectros de impedancia mediante circuitos eléctricos equivalentes (Bojinov y otros), de los óxidos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y WO<sub>3</sub>, en medio ácido y alcalino, examinando la influencia del  $E_f$  y el tiempo de aplicación del  $E_f$ , en medio ácido y alcalino.
- Construir las gráficas de Mott-Schottky (M-S) y de ellas calcular los valores del potencial de banda plana ( $E_{FB}$ ) y la densidad de donadores ( $N_D$ ), de los óxidos de

---

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y WO<sub>3</sub>, en medio ácido y alcalino, analizando: la influencia del  $E_f$ , el tiempo de aplicación del  $E_f$  y la frecuencia de caracterización. En medio ácido y alcalino.

- Analizar cuál es el efecto del medio ácido y alcalino, sobre el crecimiento de los óxidos pasivos de Nb, Ta y W, considerando el modelo bicapa del PDM.

Para el análisis en medio ácido se eligió el HClO<sub>4</sub> (en donde se consideró que los iones perclorato no se adsorben y podría estudiarse más claramente las características de los óxidos formados, pH ~ 1). Para el medio alcalino el KOH (con pH ~ 13). En ambos medios, la concentración fue igual a 0.1M. En el caso del W, sólo se realizaron la pruebas en medio ácido, debido a que los óxidos de W, en medio alcalino, presentan una gran disolución.

---

### 1.7 Metodología.

El análisis de la influencia que tiene el envejecimiento potencioestático, se extiende desde la evaluación de las propiedades resistivas de las películas formadas, que proporciona información relativa a las características de la película como: el grosor de película, resistencia del óxido, entre otras; hasta la evaluación de la densidad de donadores ( $N_D$ ) y el potencial de banda plana ( $E_{FB}$ ), de los óxidos formados, y su comportamiento con el tiempo de aplicación del potencial.

El análisis de los óxidos formados sobre Nb, Ta y W, se realizará a través de técnicas electroquímicas, tales como: la voltamperometría cíclica, cronoamperometría, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en dos variantes: haciendo un barrido de frecuencias a potencial constante y haciendo un barrido de potencial a frecuencia constante (gráficas de Mott-Schottky). En la cronoamperometría, EIS y Mott-Schottky, se analizará el efecto del envejecimiento potencioestático, sobre los óxidos pasivos de Nb, Ta y W. El análisis de los óxidos de los metales Nb, Ta y W, se llevará a cabo, dos diferentes soluciones, 0.1M HClO<sub>4</sub> y 0.1KOH, con lo que se tiene un pH ácido (~ 1) y otro alcalino (~ 13), respectivamente.

---

1.8 Esquema de la metodología propuesta.

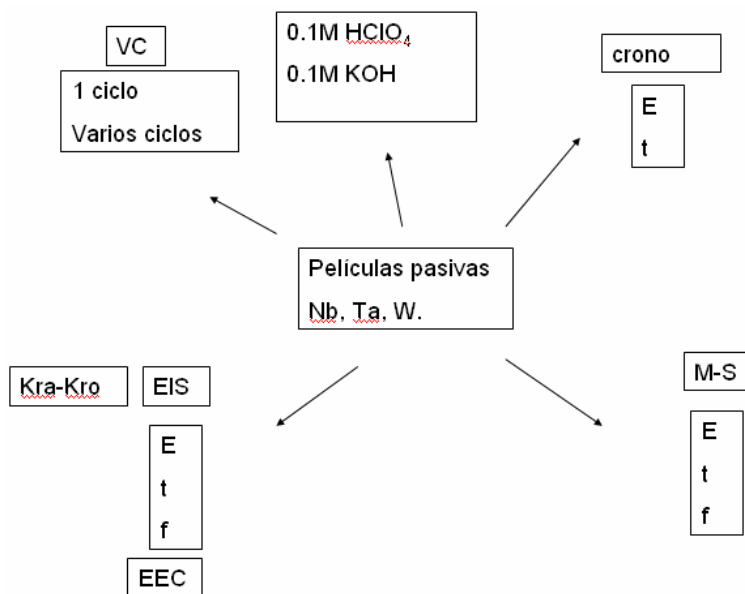


Figura 7. Esquema de las técnicas empleadas en los óxidos de los metales: Nb, Ta y W. En cada uno de ellos se indican las variables propuestas para realizar los experimentos, las cuales son:  $E$  potencial aplicado,  $t$  tiempo y  $f$  frecuencia.

---

## Capítulo 2.

### 2. Descripción de la metodología experimental.

#### 2.1 Pulido y limpieza de los electrodos de trabajo.

Los electrodos de Nb, Ta y W (Alfa&Aesar, 99.95% pureza) fueron embebidos en teflón, donde sólo la base de cilindro se encuentra expuesta, el área geométrica de los electrodos de Nb y W es de  $0.311\text{cm}^2$ , para el Ta es de  $0.177\text{cm}^2$ , estos valores se utilizaron en todos los casos para normalizar con respecto al área. Antes de cada experimento, el electrodo de trabajo correspondiente (Nb, Ta o W) se pulió con papel abrasivo SiC, grado 1200. Después se pulió con alúmina ( $0.05\ \mu\text{m}$ ), hasta lograr un acabado espejo, después se enjuagó con agua desionizada; por último, se colocó en un baño de agua desionizada con ultrasonido por 5 minutos y se enjuagó nuevamente con agua desionizada.

#### 2.2 Soluciones de trabajo y equipo utilizado.

Las soluciones  $0.1\text{M HClO}_4$  y  $0.1\text{M KOH}$  se prepararon con agua ultra pura ( $18.5\ \text{M}\Omega\ \text{cm}$ ) Millipore, los reactivos utilizados fueron J. T. Baker, grado analítico.

Las mediciones se llevaron a cabo en una celda convencional de tres electrodos. El electrodo auxiliar es una barra de grafito, el electrodo de referencia utilizado depende de la solución utilizada, en medio alcalino, se utilizó el  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{O}/0.1\ \text{M KOH}$  ( $-0.076\ \text{V vs sce}$ ) y en medio ácido el electrodo saturado de calomel (*sce*,  $0.241\ \text{V vs SHE}$ ). Cada electrodo de referencia, se encuentran dentro de un capilar de Luggin. Los equipos electrónicos utilizados fueron el Potentiostat /Galvanostat, E&GG, PAR, modelo 283, utilizado para la aplicación de potenciales y un analizador de frecuencias Solartron, modelo IF 1260, para las mediciones de impedancia. Todos los potenciales en este trabajo se encuentran reportados vs el electrodo de calomel saturado (*sce*).

---

## *2.3 Descripción de la caracterización por Voltamperometría cíclica.*

### *2.3.1 Voltamperometría cíclica: un solo ciclo.*

Con el electrodo de trabajo recién pulido (Nb, Ta ó W), se obtuvieron las curvas  $I$  vs  $E$ , en la solución ácida 0.1 M  $\text{HClO}_4$  y en la solución alcalina 0.1 M  $\text{KOH}$ . El barrido de los voltamperogramas se inició en el potencial de circuito abierto (OCP), hacia potenciales mayores (dirección positiva), hasta un valor máximo de 7.5 V., límite superior (y límite del aparato) y 20 mV más negativo que el OCP como límite inferior, con el fin de evitar que se reduzca la película de óxido formada. La velocidad del barrido en todos los casos fue de 20 mV/s.

### *2.3.2 Voltamperometría cíclica: varios ciclos.*

Nuevamente, con el electrodo de trabajo correspondiente recién pulido (Nb, Ta ó W), se obtuvieron las curvas  $I$  vs  $E$ , sólo que esta vez se realizaron varios ciclos. En cada ciclo, el límite superior del barrido de potencial se extendió progresivamente, conservando siempre el mismo límite inferior de potencial, en donde se reinvierte el barrido de potencial (0.02V más negativo que el OCP correspondiente). En el primer ciclo, el límite superior del barrido de potencial, fue de 1.0V, posteriormente en cada ciclo sucesivo este valor se incrementó en 0.5 V, hasta que en el último ciclo, el límite superior del barrido de potencial fue de 7.5 V. Los ciclos se realizaron consecutivamente, sin extraer el electrodo de la solución. Este procedimiento se aplicó en cada uno de los electrodos de trabajo, en solución 0.1M  $\text{HClO}_4$ , y en solución 0.1M de  $\text{KOH}$ .

## *2.4 Descripción de la formación potencioestática de los óxidos de Nb , Ta y W, y su caracterización por EIS.*

Las películas de óxido sobre el electrodo correspondiente: Nb , Ta ó W; se crecieron por la aplicación de diferentes potenciales de formación ( $E_f$ ), en el intervalo de 1.0V a 5.0V vs



---

sce, en las soluciones de 0.1M HClO<sub>4</sub> y 0.1M KOH. En todos los casos, la adquisición de los espectros de impedancia se realizó cada hora, excepto el primer espectro el cual se adquirió a un t = 0.5 h, la caracterización de las películas formadas se realizó al mismo potencial de crecimiento, la duración total de cada experimento fue de 20 h. la amplitud de la perturbación sobrepuesta al  $E_f$  fue de  $\pm 10$  mV, el intervalo de frecuencias fue 100 kHz a 15 mHz en medio ácido y de 100 kHz a 50 mHz, en medio alcalino. Con el fin de verificar la validez de las mediciones de impedancia, en todos los casos se emplearon las transformadas de Kramers-Kronig (K-K).

### *2.5 Mediciones de Capacitancia diferencial. (Gráficas M-S).*

Las mediciones de Capacitancia se llevaron a cabo, a una frecuencia constante de (1 kHz), después de que las películas de óxido fueron formadas. Esta frecuencia fue seleccionada de un estudio previo (apéndice B), en el cual la Capacitancia de las películas de óxido fue medida a diferentes frecuencias, en el intervalo de 10Hz a 20 kHz, de este análisis se seleccionó el intervalo de frecuencia donde la capacitancia presenta la mínima dispersión, la frecuencia seleccionada de este intervalo fue 1 kHz. Las mediciones de capacitancia a (1 kHz), se realizaron haciendo un barrido de potencial, comenzando en un potencial inicial ( $E_{ini}$ ) en el intervalo de 1V a 4V, hasta un potencial final ( $E_{fin}$ ), los valores de  $E_{ini}$  y  $E_{fin}$ , para cada caso en particular se encuentran en la tabla 2. La amplitud de la perturbación fue de  $\pm 10$  mV, la velocidad de barrido fue de 0.5V/s (8). Inicialmente esta velocidad de barrido se seleccionó de la literatura, donde por medio de mediciones de reflectividad, en películas de WO<sub>3</sub>, los autores concluyeron que el grosor de película no cambia cuando la velocidad de barrido es de 0.5V/s, sin embargo el grosor de película cambia cuando la velocidad es de 0.1V/s y 0.025 V/s. Por otro lado, el mismo equipo de medición podría interferir con las mediciones de capacitancia, en el caso de que el tiempo que tarda el equipo en imponer el potencial adecuado (en inglés: “rise time”), no fuera lo suficientemente rápido. El potenciostato empleado en este trabajo (PAR 283), tiene un rise time  $\sim 300$ ns, mientras que el analizador de frecuencias (FRA, Solartron 1260), tiene un “rise time” aún menor; dado que las mediciones son llevadas a cabo con los dos equipos acoplados, se consideró el rise time mayor. La constante de tiempo más pequeña (en las

frecuencias altas), asociada con el sistema metal/óxido/solución (M/F/S), donde M=Nb, Ta ó W, se encuentra en el intervalo de  $\sim 10\text{-}30 \mu\text{s}$  en las condiciones establecidas para los experimentos. Es por esta razón que el equipo electrónico utilizado para este estudio, es lo suficientemente rápido para imponer el  $E_f$  antes de cualquier medición, con lo cual es posible obtener mediciones de capacitancia confiables, a  $0.5\text{V/s}$ .

Tabla 2. Potencial inicial ( $E_{ini}$ ) y final ( $E_{fin}$ ) vs sce, en la caracterización por M-S.

	$E_{ini}$	$E_{fin}$
	(V)	(V)
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (0.1M HClO <sub>4</sub> )	$E_f$	-0.30
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (0.1M HClO <sub>4</sub> )	$E_f$	-0.90
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (0.1M KOH)	$E_f$	-1.10
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (0.1M KOH)	$E_f$	-1.90
WO <sub>3</sub> (0.1M HClO <sub>4</sub> )	$E_f$	0.30

El límite inferior de potencial  $E_{fin}$  (tabla 2) en la caracterización por M-S, se eligió ligeramente más positivo ( $\sim 20\text{mV}$ ) en todos los casos, que el valor de OCP del correspondiente electrodo metálico, en los diferentes medios. Es importante no rebasar de manera negativa el valor del límite inferior ( $E_{fin}$ ), debido a que un potencial demasiado negativo podría reducir el óxido formado, con el consecuente adelgazamiento de la película.

---

## Capítulo 3.

### 3. Resultados y discusión.

#### 3.1 Voltamperometría Cíclica del Nb, Ta y W (1 ciclo) en medio ácido y alcalino.

Para estos experimentos se aplicó el programa de potencial de la figura 8, al electrodo correspondiente (Nb, Ta ó W), en las soluciones correspondientes.

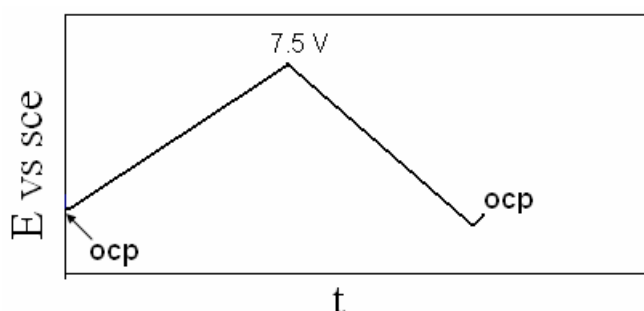


Figura 8. Programa de potencial utilizado en la voltamperometría de un solo ciclo. El barrido se inició en el potencial de circuito abierto.

La figura 9 muestra los voltamperogramas típicos del Nb, Ta y W, obtenidos en solución ácida y alcalina. En todos los casos, la densidad de corriente aumenta inmediatamente al comenzar el barrido de potencial en el sentido positivo, la corriente del pico  $p$ , en todas las figuras, se encuentra asociada con las etapas iniciales de la formación del correspondiente óxido:  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  y  $WO_3$  en medio ácido (figuras 9a, b y e, respectivamente) y  $Nb_2O_5$  (figura 9c),  $Ta_2O_5$  (figura 9d) en medio alcalino. La voltamperometría del W en medio alcalino no se realizó, ya que se ha reportado, que el  $WO_3$  se disuelve fuertemente (23-25,51) (lo cual podría interferir de manera considerable en las mediciones por EIS). En las figuras 9 a-e, en todos los casos, la densidad de corriente, después del primer pico permanece casi constante. Esta zona de potencial, se encuentra asociada con la zona pasiva del  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  y  $WO_3$ . En 7.5 V, la dirección del barrido se invirtió, figura 9 a-e, inmediatamente la densidad de corriente disminuye, esto debe a que probablemente, no existe ninguna otra reacción faradaica, adicional a la reacción de oxidación, por lo que al

invertir la dirección del barrido, el potencial aplicado no tiene la suficiente energía para seguir oxidando el metal, debido a esto la corriente disminuye. El OCP del Nb y Ta en 0.1M KOH (-0.557V y -0.618V, figuras 9c y 9d, respectivamente), presenta un desplazamiento hacia potenciales más negativos, que el correspondiente OCP en medio ácido (-0.338 V y -0.420V, figuras 9a y 9b, respectivamente). La variación del OCP en medio ácido y alcalino puede deberse a la adsorción de iones hidroxilo en la superficie del electrodo metálico.

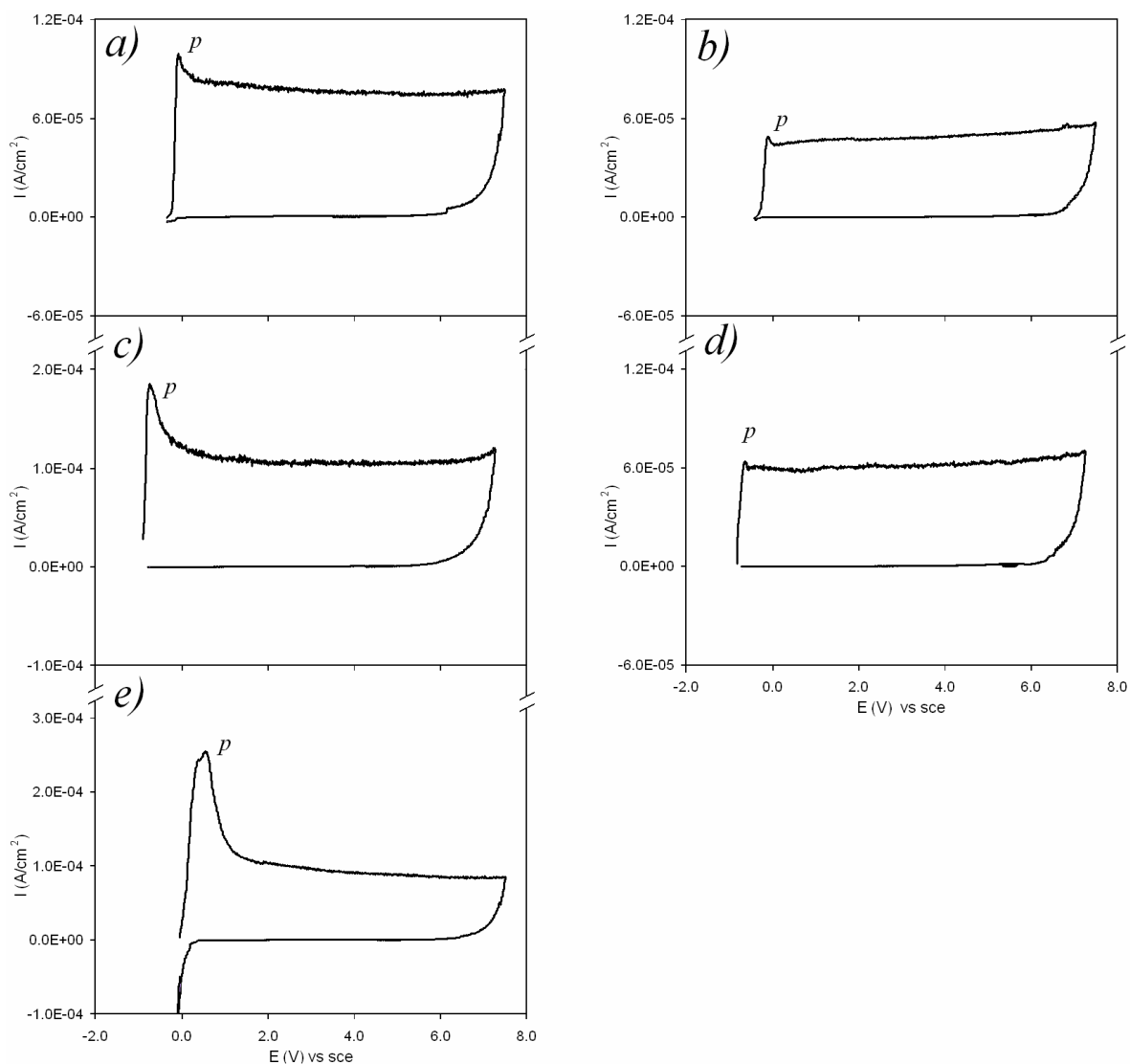


Figura 9. Cuvas  $I$  vs  $E$  de los electrodos de Nb, Ta y W, en diferente solución electrolítica: a) Nb en 0.1M  $\text{HClO}_4$ ; b) Ta en 0.1M  $\text{HClO}_4$ ; c) Nb en 0.1M KOH, d) Ta en 0.1M KOH y e) W en 0.1M  $\text{HClO}_4$ .

---

### 3.2 Voltamperometría Cíclica del Nb, Ta y W (varios ciclos).

En estos experimentos, el electrodo correspondiente (Nb, Ta ó W), sólo se pulió antes del primer ciclo, todos los demás ciclos se realizaron consecutivamente, sin extraer el electrodo de la solución, con el programa de potencial de la figura 10. Las figuras 11 y 12, muestran el efecto de extender progresivamente el límite superior en el barrido de potencial, conforme se realiza un nuevo ciclo, en medio ácido y alcalino respectivamente.

#### 3.2.1 Voltamperometría Cíclica del Nb, Ta y W (varios ciclos) en medio ácido.

El voltamperograma, del Nb en  $\text{HClO}_4$ , en la figura 11a, se puede interpretar de la siguiente manera: la densidad de corriente, en el primer ciclo, muestra un pico (i) agudo, atribuido a la formación del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , seguido de una zona donde la densidad de corriente es constante (zona pasiva), al llegar a 1.0V, la dirección del barrido de potencial se invierte y se observa que la densidad de corriente disminuye hasta un valor cercano a cero. Al llegar a -0.6 V, la dirección del barrido de potencial se invierte nuevamente y ahora la densidad de corriente no aumenta (porque el electrodo ya ha sido oxidado). El aumento en la densidad de corriente, ocurre solamente cuando se ha superado el potencial de 1.0V (figura 11a, ii) la corriente en este caso vuelve a incrementarse debido que es entonces cuando continúa el proceso de oxidación, el valor de la densidad de corriente en este intervalo de potencial, es semejante al obtenido en el voltamperograma con un solo ciclo. La explicación de este fenómeno puede estar asociada con la estabilidad de las películas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , se ha reportado que este óxido no se disuelve fácilmente, aún en el barrido en dirección inversa (51). Es de esperar que en cada ciclo, al ir cada vez a potenciales más altos, la película de óxido aumente en grosor. Es por esta razón, que la densidad de corriente se incrementa, una vez que se ha superado el límite superior del barrido de potencial anterior. Este comportamiento se mantiene hasta un potencial de aproximadamente 4.0V. A potenciales mayores y conforme el número de ciclos se incrementa, la densidad de corriente máxima, del ciclo correspondiente, es menor, comparada con la densidad de corriente del voltamperograma de un solo ciclo (figura 11a), lo cual puede indicar que el óxido formado es más resistivo.

Un comportamiento similar se observa en el Ta en  $\text{HClO}_4$ , en la figura 11b, aunque las corrientes registradas en la zona pasiva de ésta figura, son menores que las correspondientes del Nb, debido a la mayor resistencia del  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

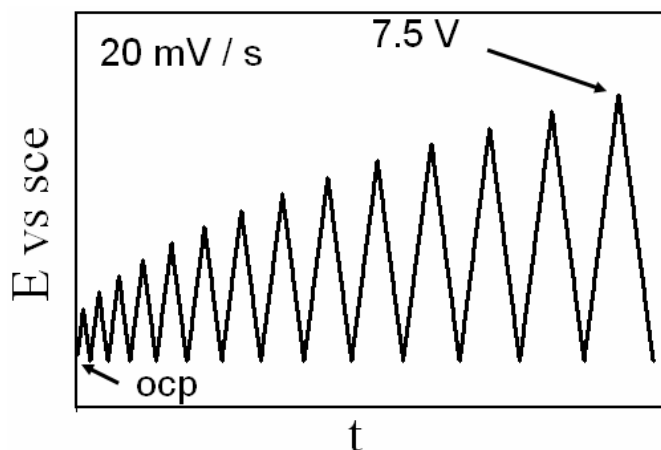
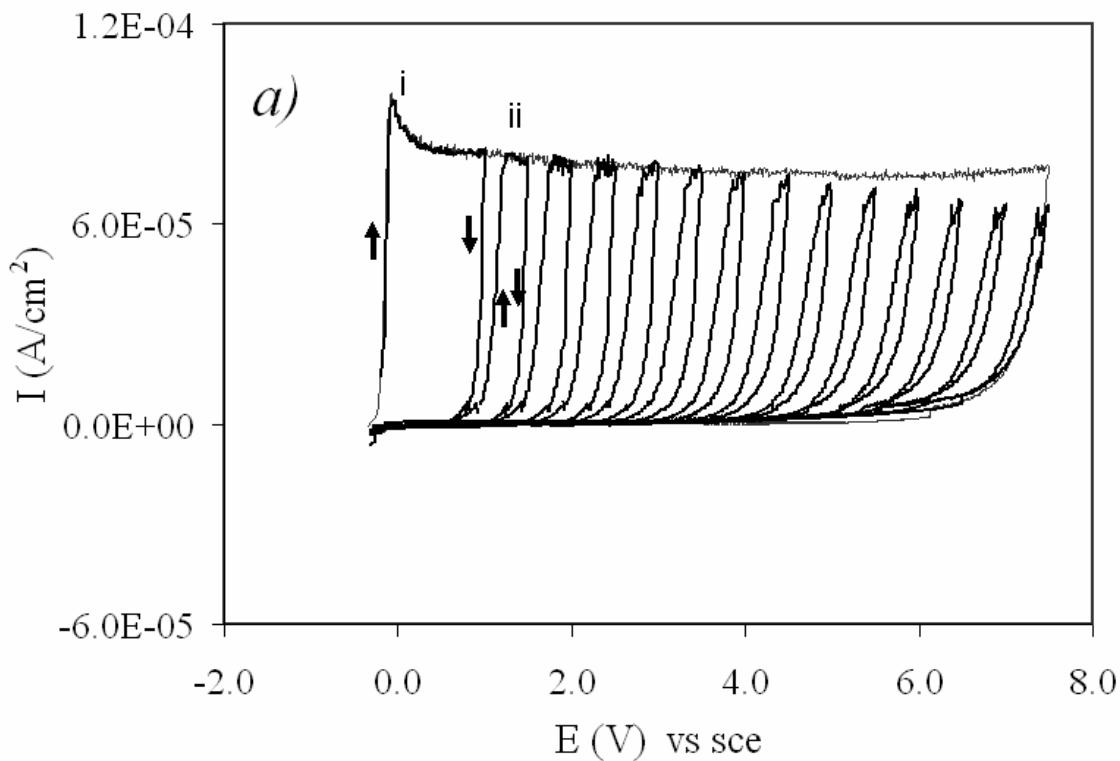


Figura 10. Programa de potencial utilizado en la voltamperometría, con varios ciclos consecutivos. El barrido se inició en el potencial de circuito abierto.



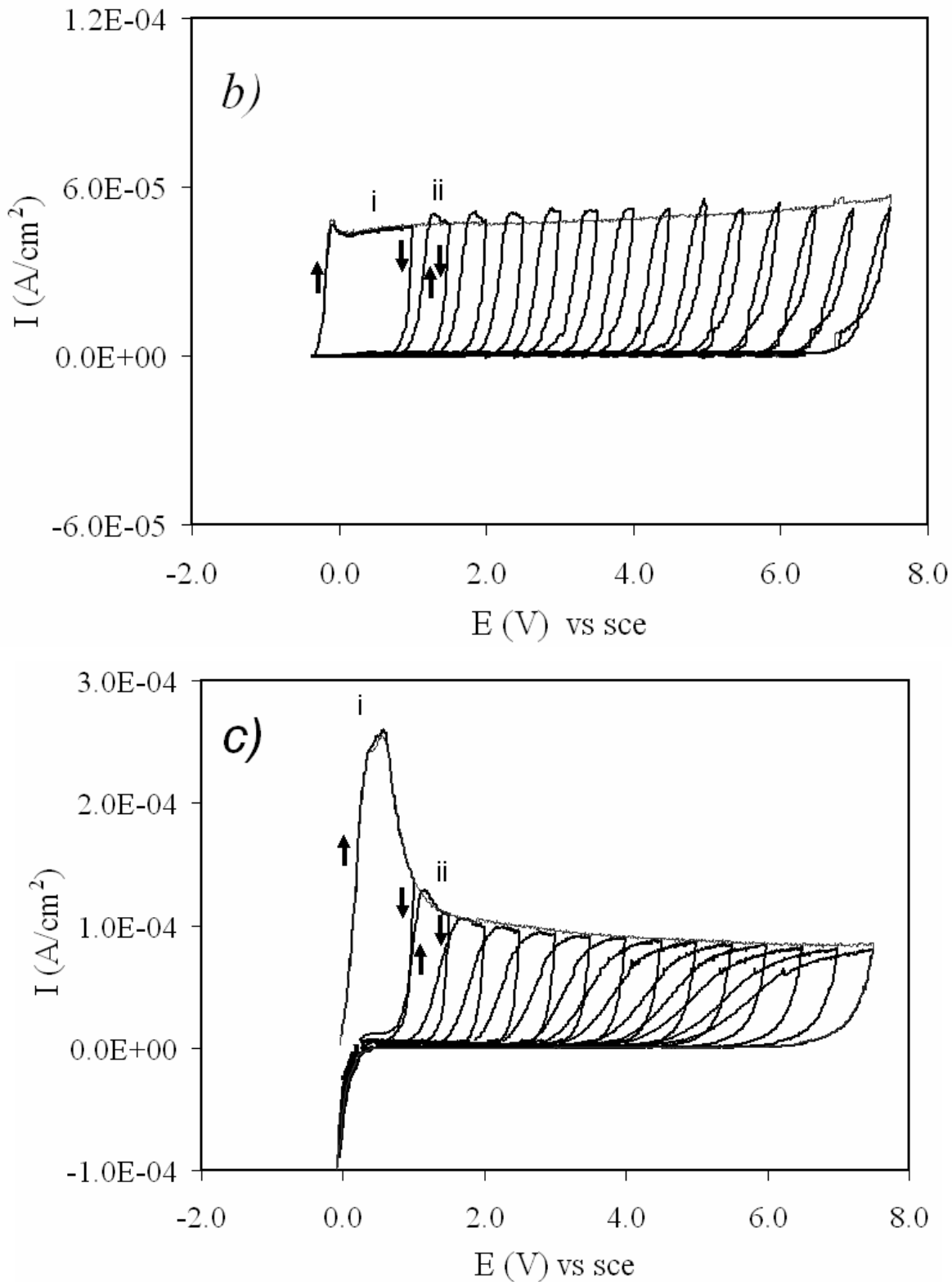


Figura 11. Cuvas  $I$  vs  $E$  del electrodo de: a) Nb, b) Ta y c) W; en 0.1M HClO<sub>4</sub>, con varios ciclos consecutivos, obtenidos con el programa de potencial de la figura 10. Las flechas indican la variación de la corriente durante el barrido de potencial en los ciclos i y ii. También se muestra el voltamperograma de un solo ciclo, en la

---

ventana completa de potencial, como comparación. En todos los casos el barrido se inició en el potencial de circuito abierto.

A diferencia del comportamiento de los óxidos de Nb y Ta en medio ácido, el  $\text{WO}_3$  manifiesta un crecimiento y disolución durante el barrido en el sentido directo, mientras que en el barrido en el sentido inverso sólo ocurre la disolución (51). Este proceso es el responsable del traslape en los voltamperogramas de la figura 11c. Donde puede observarse que el aumento en la densidad de corriente comienza antes de llegar al límite superior del barrido de potencial anterior. La razón del traslape en estos voltamperogramas, puede atribuirse a la disolución de la película durante el barrido inverso, entonces al iniciar un nuevo ciclo, la película de óxido comienza a formarse a un potencial menor al límite superior del barrido de potencial anterior, el proceso se vuelve más evidente conforme se va a potenciales cada vez más positivos; otra posible explicación, es que el traslape puede deberse a la acción conjunta de dos procesos: 1) la disolución del  $\text{WO}_3$  que se acaba de explicar y 2) la inserción de protones en el interior del  $\text{WO}_3$  (intercalación), lo cual puede cambiar la respuesta en corriente en cada ciclo consecutivo. Por otro lado, conforme el número de ciclos se incrementa, la densidad de corriente máxima, del ciclo correspondiente, es semejante a la densidad de corriente del voltamperograma de un solo ciclo (figura 11c). Este comportamiento puede estar asociado con la formación de capas de óxido, las cuales se pierden por disolución durante el barrido en dirección inversa.

### *3.2.2 Voltamperometría Cíclica del Nb, Ta y W (varios ciclos) medio alcalino*

El comportamiento de los electrodos de Nb (figura 12a) y Ta (figura 12b) en KOH, cuando se les aplica el programa de potencial de la figura 10, es similar al que presentan en medio ácido (figuras 11 a y b). Con la diferencia de que las densidades de corriente en los voltamperogramas correspondientes de Nb y Ta, en medio alcalino, son mayores.



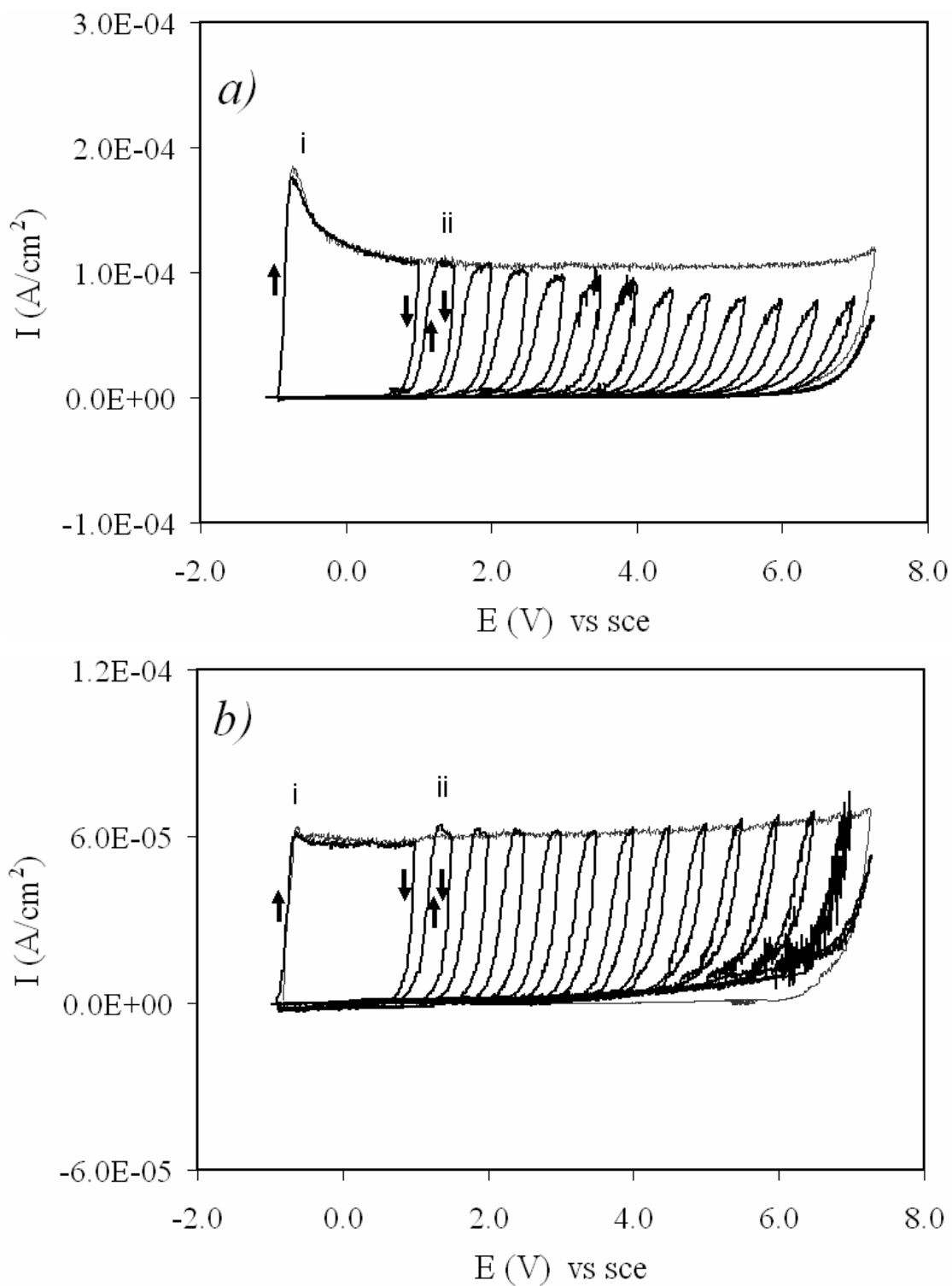


Figura 12. Cuvas  $I$  vs  $E$  del electrodo de: *a)* Nb, *b)* Ta; en 0.1M KOH, con varios ciclos consecutivos, obtenidos con el programa de potencial de la figura 10. Las flechas indican la variación de la corriente durante el barrido de potencial en los ciclos *i* y *ii*. También se muestra el voltamperograma de un solo ciclo, en la ventana completa de potencial, como comparación. En todos los casos el barrido se inició en el potencial de circuito abierto.

De los voltamperogramas de las figuras 11 y 12, se determinó el intervalo de potencial de la zona pasiva. De esta zona se eligieron los potenciales para formar películas de óxido correspondientes, sobre los electrodos metálicos de Nb, Ta y W.

### 3.3 Formación potencioestática de los óxidos: $Nb_2O_5$ , $Ta_2O_5$ y $WO_3$ .

La formación de las películas de los óxidos de Nb, Ta y W, se llevó a cabo imponiendo diferentes potenciales de formación ( $E_f$ ), en el intervalo de 1.0V a 4.0V *vs sce*, que pertenece a la zona pasiva (sección anterior). La formación de la película se llevó a cabo en todos los casos hasta completar un tiempo total de 20h, en cada una de las soluciones de trabajo.

Las lecturas de la densidad de corriente, obtenidas durante el crecimiento potencioestático, se muestran en la figura 13, para los tres metales considerados y en las dos soluciones electrolíticas. Aunque las lecturas de corriente en el equipo se realizaron cada segundo, sólo se muestran los valores de corriente cada hora.

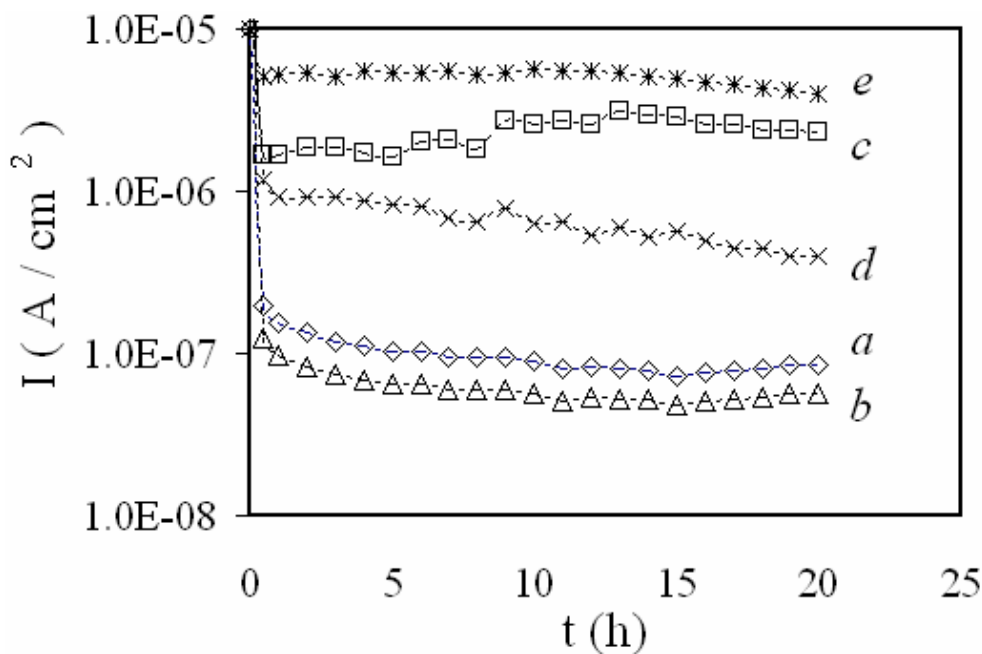


Figura 13. Variación de la densidad de corriente, durante el crecimiento potencioestático ( $E_f = 3.0V$ ) de : a) Nb en 0.1M  $HClO_4$ ; b) Ta en 0.1M  $HClO_4$ ; c) Nb en 0.1M  $KOH$  , d) Ta en 0.1M  $KOH$  y e) W en 0.1M  $HClO_4$ .

---

De acuerdo con la metodología típica en la literatura, el estado estacionario se detecta cuando la corriente, durante el pulso potencioestático, es aproximadamente constante con el tiempo de aplicación del  $E_f$ . En el caso del Nb y Ta, en ácido perclórico (figura 13 *a* y *b*, respectivamente), el transiente de corriente disminuye drásticamente al comienzo de la medición. En tiempos mayores de  $\sim 4$ h, la densidad de corriente comienza a mantener un valor aproximadamente constante, por lo que el tiempo de estabilización,  $t_{ss}$  es  $\sim 4$ h, en ambos casos. Por otro lado, el valor de  $t_{ss}$  para Nb y Ta en medio alcalino (figura 13 *c* y *d*, respectivamente), es más difícil de identificar. En la figura 13 *c* (Nb en KOH), la densidad de corriente presenta una mayor dispersión de los valores, en comparación con los valores obtenidos en las demás soluciones, la  $t_{ss}$  en este caso, puede ser tomada como  $t \sim 0.5$ h, dado que la densidad de corriente parece burdamente constante con el tiempo, lo mismo puede aplicarse al caso del W en ácido perclórico (figura 13 *e*). En la figura 13 *d* (Ta en KOH), la densidad de corriente presenta una disminución en todo el intervalo de tiempo considerado, por lo que la identificación del  $t_{ss}$  no es clara. Esto indica que probablemente la película de  $Ta_2O_5$ , necesita un tiempo mayor para estabilizarse, posiblemente por una cinética más lenta en comparación con los demás sistemas.

De acuerdo con Burstein y Davenport (52), el análisis del transitorio de corriente puede ser utilizado para diferenciar entre el modelo de Cabrera-Mott (sección 1.3) y el PDM el cual es clasificado como modelo logaritmo directo, el análisis se realiza de manera gráfica, un comportamiento lineal con pendiente de -1 del  $\log I$  vs  $\log t$ , se ajusta al mecanismo del inverso logarítmico de Mott-Cabrera. La figura 14 muestra el comportamiento del  $\log I$  vs  $\log t$ , para todos los casos considerados en este trabajo. En la figura se ha trazado una línea punteada con pendiente de -1, con el fin de comparar si algún sistema se comporta de acuerdo con el modelo del inverso logarítmico. De la figura 14 puede concluirse que ninguno de los sistemas considerados, sigue este comportamiento, por lo que este análisis permite validar el uso del PDM.

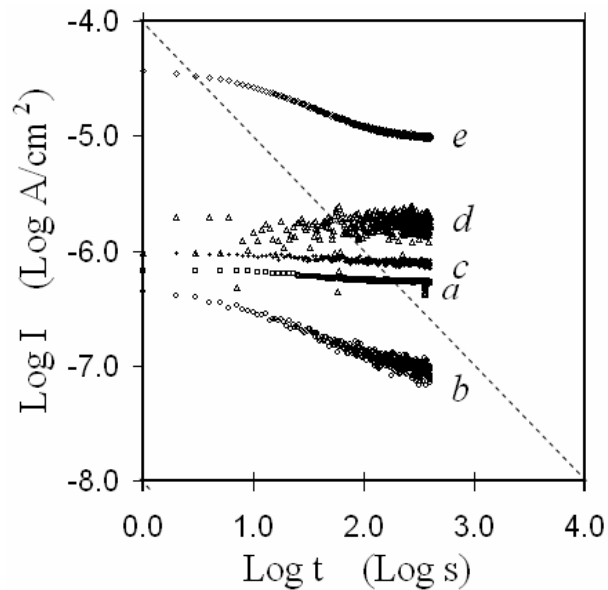


Figura 14. Variación del Logaritmo de la densidad de corriente, durante el crecimiento potencioestático ( $E_f = 3.0V$ ) de : a) Nb en 0.1M  $HClO_4$ ; b) Ta en 0.1M  $HClO_4$ ; c) Nb en 0.1M KOH , d) Ta en 0.1M KOH y e) W en 0.1M  $HClO_4$ . Se ha trazado una línea punteada con pendiente de -1 como comparación.

### 3.4 Comportamiento de la impedancia del $Nb_2O_5$ y el $Ta_2O_5$ con el envejecimiento potencioestático.

La figura 15 muestra los diagramas de Nyquist típicos de las películas de óxido formadas potencioestáticamente a  $E_f = 3.0V$ , sobre Nb, Ta, en medio ácido y alcalino; los diagramas EIS, fueron obtenidos a diferentes tiempos, durante el envejecimiento potencioestático. Debido a que la impedancia de las películas vs el envejecimiento potencioestático, es similar en todos los casos (1V, 2V, 3V y 4.0V); los diagramas correspondientes a los  $E_f = 1.0V$ , 2.0V y 4.0V no se muestran; sin embargo, el resultados del análisis de estos espectros se presenta y discute más adelante.

La impedancia de los espectros correspondiente a los casos de: Nb (figura 15a) y Ta (figura 15b), en  $HClO_4$  y Ta (figura 15d) en KOH, obtenidos a diferentes tiempos de envejecimiento potencioestático, muestran semicírculos incompletos. Los espectros de Nb en KOH (figura 15c) por su parte, presentan semicírculos completos. Este comportamiento de impedancia, para todos los casos, puede ser modelado con un circuito eléctrico

equivalente (EEC), con una constante de tiempo, que incluya un elemento de fase constante, que compense la no-homogeneidad del sistema, el circuito propuesto se presentará más adelante (en la figura 18).

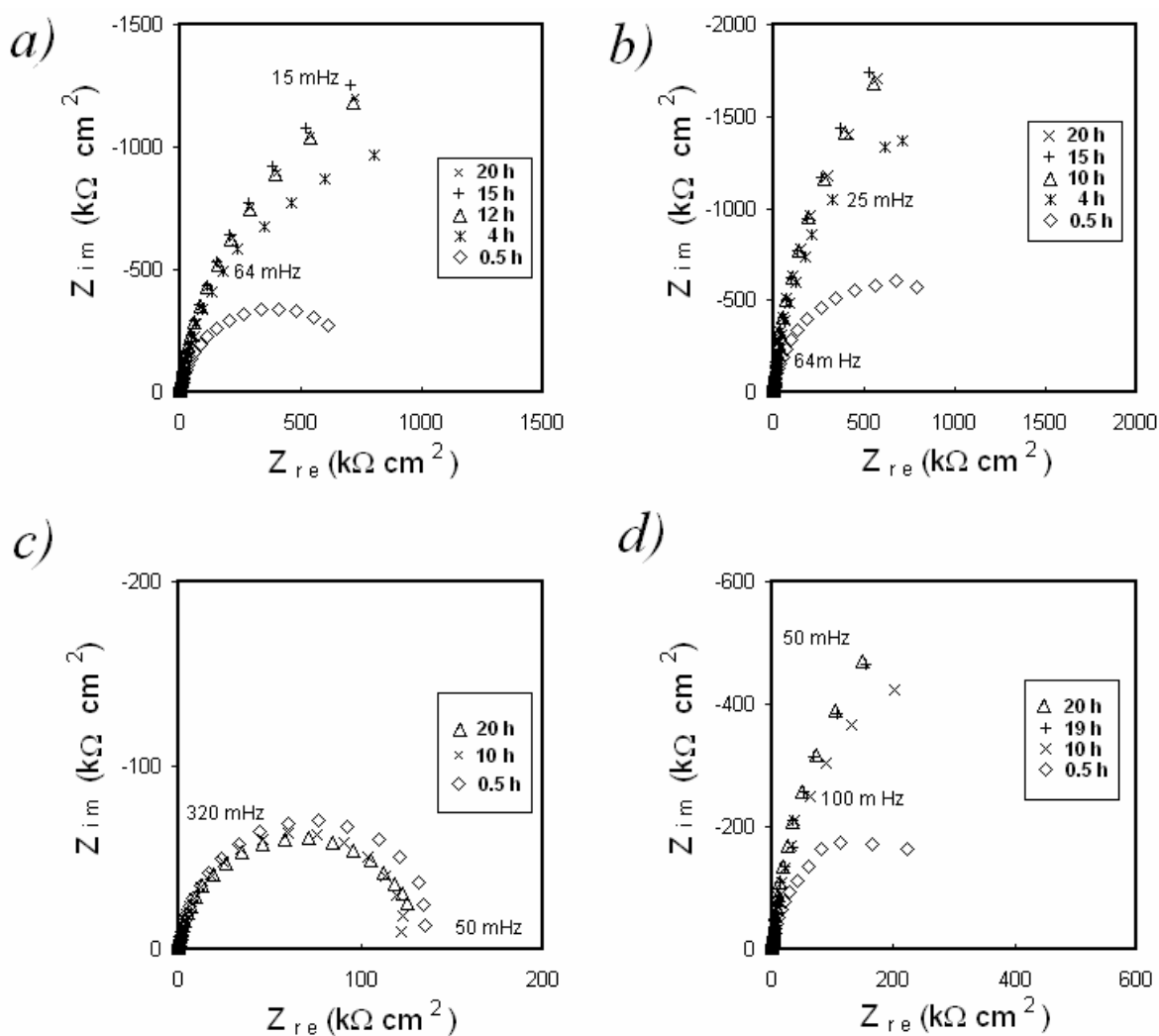


Figura 15. Diagramas de Nyquist adquiridos a diferentes tiempos de aplicación de potencial, durante la formación de las películas de óxido ( $E_f = 3.0V$ ). a) Nb en 0.1M  $HClO_4$ ; b) Ta en 0.1M  $HClO_4$ ; c) Nb en 0.1M KOH, d) Ta en 0.1M KOH y e) W en 0.1M  $HClO_4$ .

En las figuras 15 a, b y d, se puede apreciar que la magnitud de las componentes real e imaginaria de impedancia, se incrementan con el envejecimiento potencioestático; indicando que la correspondiente película de óxido se va haciendo más resistiva. La variación en los

---

espectros de Nyquist en estas figuras, se observa principalmente en la región de bajas frecuencias. El fenómeno ocurre hasta que, a cierto tiempo, la magnitud de las componentes real e imaginaria de la impedancia, dejan de aumentar. A partir de este momento, los espectros adquiridos para el correspondiente óxido formado son muy similares, e independientes del envejecimiento potencioestático. (figuras 15 *a*, *b* y *d*).

El tiempo transcurrido para que ocurra este comportamiento, en las películas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, en HClO<sub>4</sub> (figura 15*a* y 15*b*), es ~ 12h y 10h respectivamente. El Ta en KOH, en la figura 15*d*, tiene un comportamiento similar, al Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, en medio ácido, con la diferencia, que los valores de los espectros de impedancia del Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en KOH, son ~3 veces menores en ambas componentes, lo que implica que el Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en KOH, es una película menos resistiva que en medio ácido. El tiempo que se necesita para obtener espectros EIS similares, independientes del envejecimiento potencioestático, en este caso es de ~19h.

Por otro lado, el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formado en medio alcalino (figura 15 *c*), presenta espectros EIS muy similares a cualquier tiempo durante el envejecimiento potencioestático, siendo prácticamente independientes de éste (El tiempo necesario en este caso es ~ 0.5h), la discusión sobre este hecho se hará más adelante.

### *3.5 Comportamiento de la impedancia del WO<sub>3</sub> con el envejecimiento potencioestático.*

La figura 16 muestra los diagramas de Nyquist típicos de las películas de óxido formadas potencioestáticamente a  $E_f = 3.0V$ , sobre W, en 0.1 M HClO<sub>4</sub>; los diagramas EIS, fueron obtenidos a diferentes tiempos, durante el envejecimiento potencioestático. En la figura 16, los espectros de Nyquist varían en la magnitud de las componentes real e imaginaria de la impedancia, dependiendo del tiempo de aplicación del potencial. En la figura 16, se observa que el espectro de impedancia a 3h, tiene sus componentes real e imaginaria, mayores que el espectro adquirido a 1h; a las 8 horas la magnitud del espectro disminuye y a 12h disminuye aún más, a 16h vuelve aumentar y a 20h el espectro se aproxima al inicial de 1h. El comportamiento oscilatorio de los espectros de Nyquist, no ha sido reportado en la literatura. La variación en los espectros de Nyquist, muestra que la película de óxido, tiene

propiedades resistivas, que dependen del tiempo de aplicación de potencial. Sin embargo, todos los espectros, a cualquier tiempo, son similares en cuanto a su forma. Cada uno de ellos involucra un semicírculo achatado, con un bucle inductivo en frecuencias intermedias a bajas. Los espectros de impedancia en las películas de  $\text{WO}_3$  crecidas a diferentes  $E_f$  ( $= 1.0\text{V}$   $2.0\text{V}$  y  $4.0\text{V}$ ), también siguen este comportamiento, por lo que no se muestran. Los detalles experimentales y de análisis, se encuentran resumidos en una de las publicaciones resultantes de este trabajo (53).

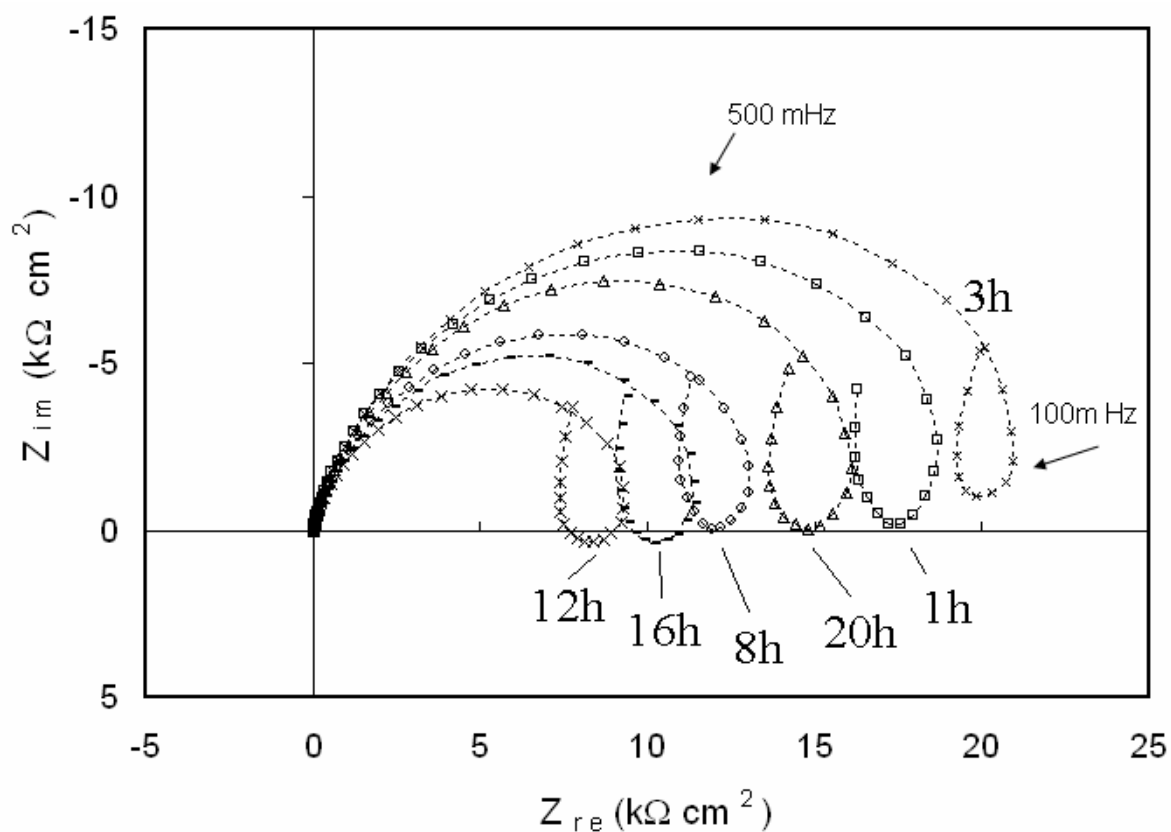


Figura 16. Diagramas de Nyquist del  $\text{WO}_3$ , en  $0.1\text{M HClO}_4$ , adquiridos a diferentes tiempos (indicados en la figura), durante la formación de las películas de óxido por la aplicación de un potencial de  $3.0\text{V}$ . Cada espectro (a diferente tiempo), se ha trazado con diferente figura. Los puntos de un mismo espectro se han unido mediante una línea punteada, con el fin de mostrar los espectros individuales con mayor claridad.

El análisis cuantitativo de los espectros de impedancia, usando los EEC, permitirá identificar el tipo de variación que presentan las películas. Sin embargo, antes de realizar el

---

análisis, es importante determinar la validez de las mediciones de impedancia. Uno de los métodos para verificar esto, es a través de las transformadas de Kramers-Kronig.

### *3.6 Aplicación de las transformadas de Kramers-Kronig a los espectros de impedancia de las películas de: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y WO<sub>3</sub>.*

Las transformadas de Kramers-Kronig (54-56) son ecuaciones matemáticas, con las que es posible obtener la componente imaginaria de la impedancia, a partir de la componente real, y viceversa. Las Kramers-Kronig (Kra-Kro) están condicionadas al cumplimiento de las siguientes condiciones generales: a) linealidad, b) causalidad, c) estabilidad y d) impedancia finita (Apéndice C). El cumplimiento de las transformadas de Kra-Kro, indica modificaciones despreciables de las películas formadas, durante la adquisición de los datos de impedancia.

Con el fin de validar los espectros de impedancia de las películas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y WO<sub>3</sub>, obtenidos en los medios ácido y alcalino, se aplicaron las transformadas de Kra-Kro, a cada uno de ellos. En la figura 17, se muestran las transformadas de Kra-Kro, para el caso del espectro de impedancia del WO<sub>3</sub>, en HClO<sub>4</sub>, a un potencial de formación de 3.0V. Para el resto de los espectros de: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y WO<sub>3</sub>, se presenta una situación similar, por esta razón no se muestran.



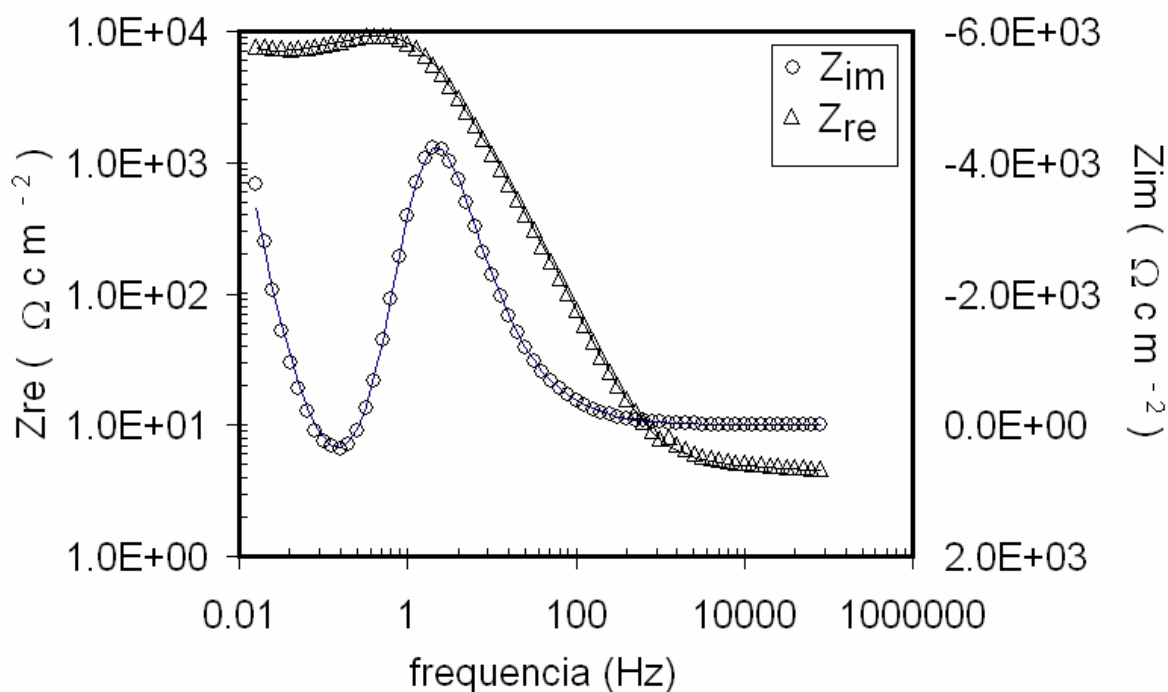


Figura 17. Comportamiento típico de las transformadas de Kramers-Kronig, obtenidas del espectro de impedancia del  $\text{WO}_3$  formado en  $0.1\text{M HClO}_4$ , a  $3.0\text{V}$ . Las componentes real e imaginaria de las transformadas se muestran en líneas; La  $Z_{re}$  y  $Z_{im}$  de los datos experimentales se indican en la figura.

La figura 17, muestra que las transformadas Kra-Kro se satisfacen, indicando modificaciones despreciables del  $\text{WO}_3$ , durante la adquisición de los datos de impedancia.

### 3.7 Análisis de los espectros de impedancia por EEC.

Una vez que se ha verificado el cumplimiento de las transformadas de Kra-Kro, se puede continuar con el análisis de los espectros de impedancia de:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  y  $\text{WO}_3$ , por medio de los circuitos eléctricos equivalentes (EEC). El análisis puede proveer información útil, acerca de las variaciones mostradas por los espectros de impedancia.

---

### 3.8 Análisis de los espectros EIS del $Nb_2O_5$ y $Ta_2O_5$ , por medio de circuitos eléctricos equivalentes (EEC).

Con el fin de obtener información cuantitativa mediante el uso de los EEC, de los espectros de  $Nb_2O_5$  y  $Ta_2O_5$ , de la figura 15, los espectros se modelaron con el EEC de la figura 18. El cual incluye un elemento de fase constante (CPE) que toma en cuenta la no homogeneidad de la película. El EEC de esta figura, ya se ha utilizado en la literatura para modelar el comportamiento de las películas de  $Nb_2O_5$  y  $Ta_2O_5$  (6); donde el CPE es un elemento de fase constante, cuya impedancia está definida como:  $Z_{CPE} = 1/[ (j\omega)^n C ]$ , la  $n$  toma en cuenta la no homogeneidad de las películas,  $C$  está asociada a la capacitancia de la película de óxido correspondiente,  $j$  es el número imaginario y  $\omega$  es la frecuencia angular; mientras que  $R_{ox}$  representa la resistencia del óxido.

El ajuste de los datos experimentales de los espectros de impedancia de las películas de  $Nb_2O_5$  y  $Ta_2O_5$ , se llevó a cabo por medio del programa Boukamp (57), utilizando el circuito de la figura 18.

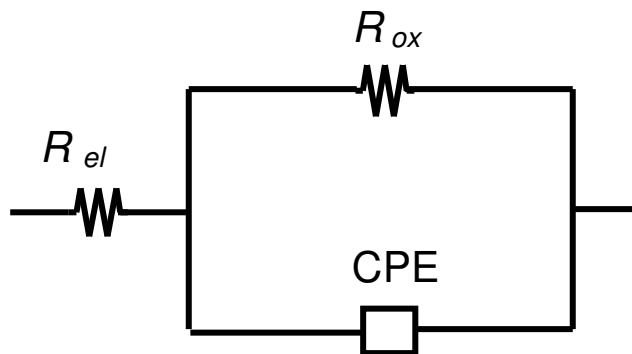


Figura 18. Circuito empleado en el modelado de los espectros obtenidos de las películas de  $Nb_2O_5$  y  $Ta_2O_5$ . Donde el CPE es un elemento de fase constante, cuya impedancia está definida como:  $Z_{CPE} = 1/[ (j\omega)^n C ]$ , la  $n$  toma en cuenta la no homogeneidad de la película,  $C$  es la capacitancia asociada a la capacitancia de la película de óxido correspondiente,  $j$  es el número imaginario y  $\omega$  es la frecuencia angular.

La figura 19 muestra la comparación de los diagramas de Nyquist experimentales (en figuras), con los espectros simulados (en líneas continuas) mediante el circuito eléctrico

equivalente de la figura 18. De la figura 19 puede observarse que la calidad del ajuste mediante el EEC propuesto es aceptable.

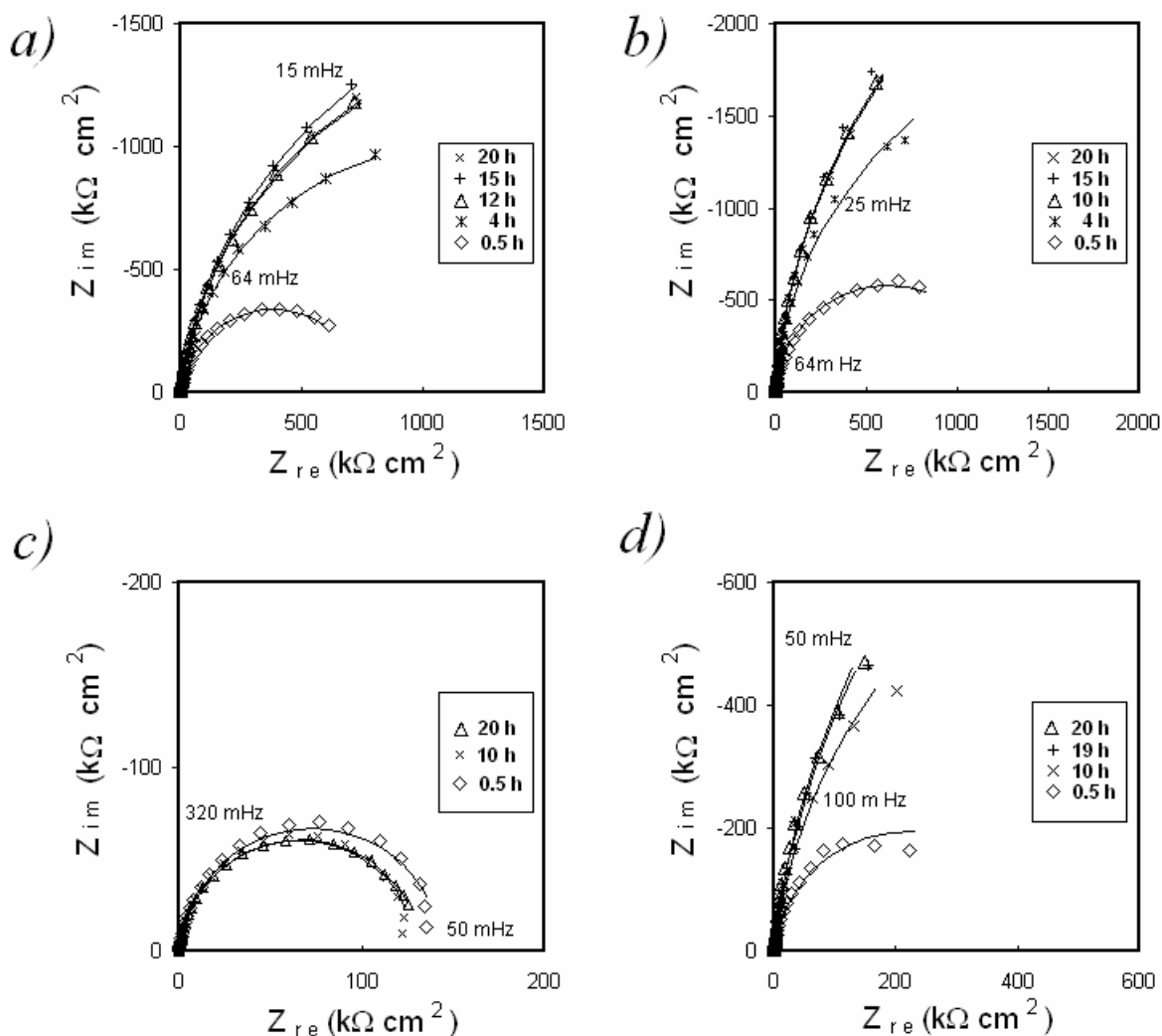


Figura 19. Comparación de los diagramas de Nyquist experimentales (en figuras), con los espectros simulados (en líneas continuas) mediante el circuito eléctrico equivalente de la figura 17, por claridad sólo se muestran algunos de ellos. Los espectros de impedancia experimentales de los óxidos, corresponden a diferentes tiempos de aplicación del potencial de formación ( $E_f = 30$  V), indicado en la figura, para los sistemas de: a) Nb en 0.1M HClO $_4$ ; b) Ta en 0.1M HClO $_4$ ; c) Nb en 0.1M KOH y d) Ta en 0.1M KOH.

Los valores de los elementos eléctricos obtenidos del proceso de ajuste de todos los espectros de impedancia del Nb $_2$ O $_5$  y Ta $_2$ O $_5$ , en función del tiempo de envejecimiento potencioestático, se muestra en las figuras 20 y 21. La figura 20 muestra la variación de la

resistencia del óxido ( $R_{ox}$ ), en función del envejecimiento potencioestático de las películas de óxido formadas sobre el Nb y el Ta, en medio ácido y alcalino. En el caso del  $Nb_2O_5$ , en ácido perclórico (figura 20a), la  $R_{ox}$  se incrementa en los primeros tiempos, hasta alcanzar un valor aproximadamente constante en  $t \geq 12$  h. Después de este tiempo, el valor de  $R_{ox}$  es constante. Este comportamiento es similar al presentado por las películas de  $Ta_2O_5$ , en ácido perclórico (figura 20b). Por otra parte, en el caso del  $Ta_2O_5$  en KOH, la constancia de  $R_{ox}$  se obtiene en  $t \geq 17$ h; sin embargo, los diagramas de Nyquist de la figura 15d, muestran que los espectros son similares en  $t=19$ h y 20h, de donde el  $t_{ss}$  puede ser tomado como 19h.

Por último, en el caso del  $Nb_2O_5$  en KOH; el  $R_{ox}$  se muestra independiente de  $t$  (figura 20c), este hecho indica que de acuerdo con la definición de estado estacionario del PDM, los procesos involucrados en el proceso dinámico de crecimiento-disolución de la película de óxido, en medio alcalino, alcanzan una condición de estado estacionario mucho más rápido, que en medio ácido, por lo que la  $t_{ss}$  del  $Nb_2O_5$  en KOH, es  $\sim 0.5$  h.

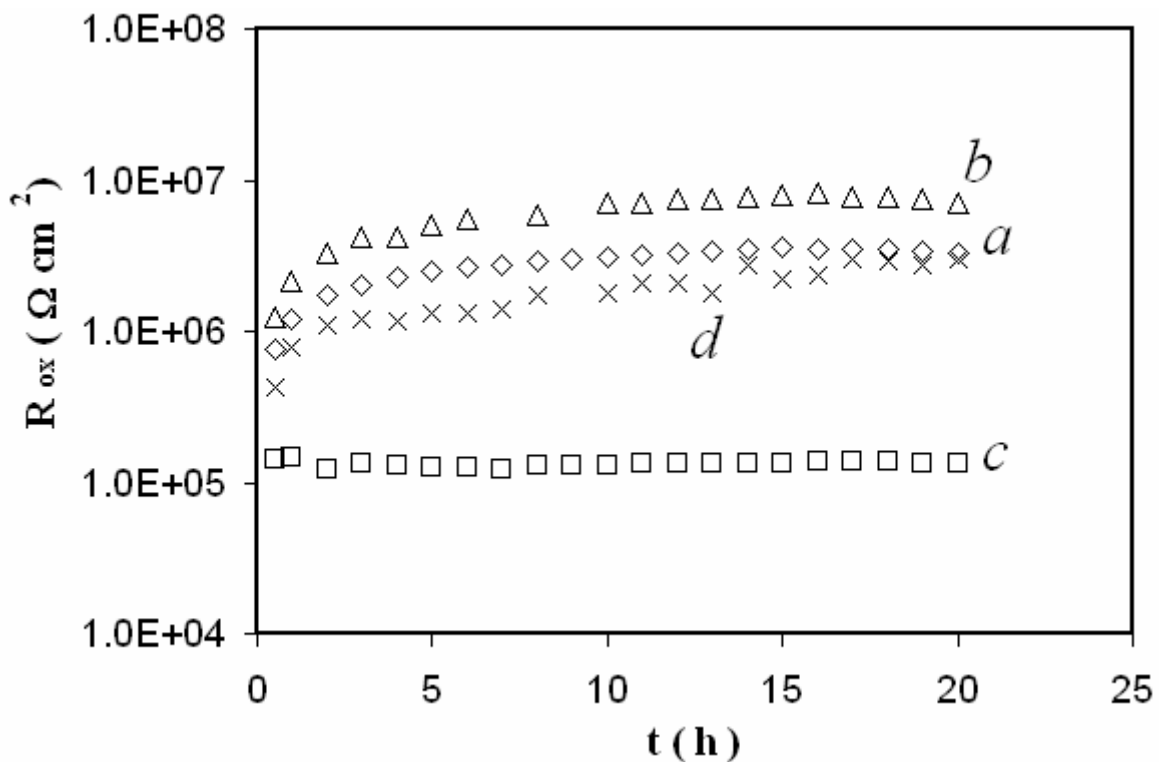


Figura 20. Variación del valor de la resistencia de la película de óxido ( $R_{ox}$ ). Los valores de  $R_{ox}$  se obtuvieron mediante un proceso de ajuste de los correspondientes espectros de impedancia, con el programa Boukamp (56), a diferentes tiempos de aplicación de potencial. Los óxidos se formaron a un potencial de 3.0V, en

---

diferentes medios electrolíticos: *a)* Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M HClO<sub>4</sub>; *b)* Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M HClO<sub>4</sub>; *c)* Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M KOH y *d)* Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 0.1M KOH.

El valor de  $n$ , asociado con el CPE de la figura 18, obtenido del ajuste de los datos de impedancia, para los espectros a diferentes tiempos de envejecimiento potencioestático, mantiene un valor casi constante ( $\sim 0.94$ ) en todos los casos, indicando que el comportamiento del CPE es muy cercano al comportamiento de un capacitor ideal.

Los valores de la capacitancia de la película de óxido ( $C_{ox}$ ), se obtuvieron a través de la ecuación 4. Considerando que  $C_{ox}$  se encuentra en serie con la capacitancia de la doble capa ( $C_H$ ). Los valores de la capacitancia ( $C$ ), fueron obtenidos del proceso de ajuste de los espectros experimentales y el circuito de la figura 18.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_H} \quad (4)$$

Donde:  $C$  es la capacitancia del empalme M/F/S, su valor se obtuvo del proceso de ajuste con el programa Boukamp, con el EEC de la figura 18 y los datos de impedancia de las películas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;  $C_{ox}$  es la capacitancia de la película de óxido correspondiente; y  $C_H$  es la capacitancia de Helmholtz (debida a la doble capa), la cual se asume tiene un valor constante de  $20 \mu\text{F cm}^{-2}$  (58).

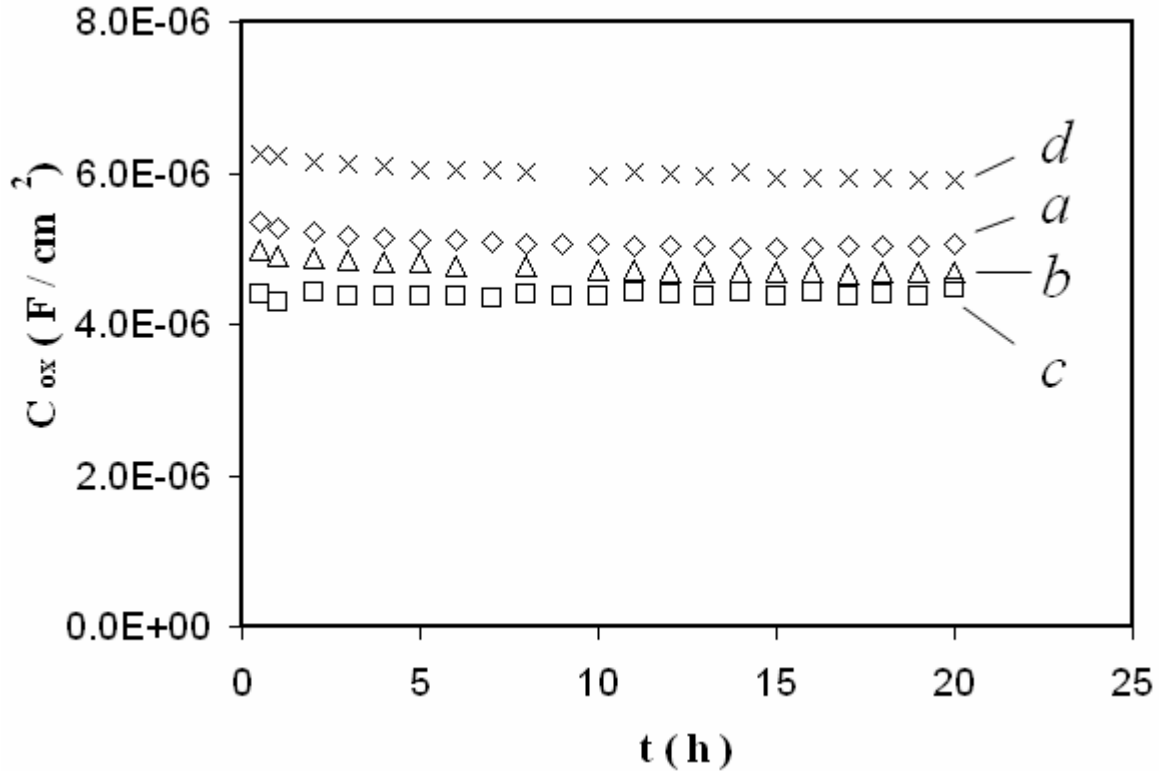


Figura 21. Variación de la capacitancia de la película de óxido ( $C_{ox}$ ) evaluada con la ecuación 6, con los valores obtenidos del proceso de ajuste con el programa Boukamp, de los espectros con diferentes tiempos de aplicación de potencial. Los óxidos se formaron a un potencial de 3.0V, en diferentes medios: *a*)  $Nb_2O_5$  en 0.1M  $HClO_4$ ; *b*)  $Ta_2O_5$  en 0.1M  $HClO_4$ ; *c*)  $Nb_2O_5$  en 0.1M  $KOH$  y *d*)  $Ta_2O_5$  en 0.1M  $KOH$ .

En todos los casos, la capacitancia de la película de óxido ( $C_{ox}$ ) como función del tiempo de envejecimiento potencioestático, presenta un comportamiento constante, los valores de  $C_{ox}$  en la figura 21, son del mismo orden de magnitud, que los encontrados por G. E. Cavigliasso (6), para el correspondiente óxido. Dado que la  $C_{ox}$  puede correlacionarse con el grosor de la película de óxido, mediante la relación  $C_{ox} = \epsilon_0 \epsilon_r / L$ , donde:  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío ( $8.8542 \times 10^{-12}$  F/m);  $\epsilon_r$  es la permitividad relativa (los valores de  $\epsilon_r$  para estos óxidos, utilizados en este trabajo, se encuentran resumidos en la tabla 3) y  $L$  es el espesor de la película del óxido correspondiente. Con esta relación ( $C_{ox} = \epsilon_0 \epsilon_r / L$ ); un valor constante de  $C_{ox}$ , implica que  $\epsilon_r / L$  es constante, independiente del tiempo de envejecimiento potencioestático, asumiendo que  $\epsilon_r$  es ~constante durante el envejecimiento potencioestático, entonces  $L$  es constante. Esto indica que mientras que la  $R_{ox}$  se incrementa

en los primeros tiempos (hasta un valor máximo, aproximadamente constante), el grosor de la película permanece constante casi desde el inicio.

Tabla 3. Valores de  $\epsilon_r$  de los óxidos formados sobre Nb, Ta y W, en ácido perclórico y KOH.

Óxido / Solution.	$\epsilon_r$
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / 0.1M HClO <sub>4</sub>	41 <sup>61</sup>
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / 0.1M HClO <sub>4</sub>	26 <sup>6</sup>
WO <sub>3</sub> / 0.1M HClO <sub>4</sub>	43 <sup>5</sup>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / 0.1M KOH	49 <sup>6</sup>
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / 0.1M KOH	29 <sup>6</sup>
WO <sub>3</sub> / 0.1M KOH	---

Lo anterior puede explicarse tomando en cuenta que, tanto la re-precipitación del óxido disuelto, como la hidratación de la película, ocurren en la interfase F/S, formando una capa externa más porosa, descrita por el modelo bicapa de PDM en la figura 5. Tanto la re-precipitación del óxido disuelto, como la hidratación de la película, no provocan acumulación de carga en esta interfase, por lo que no modifican el valor de  $C_{ox}$ ; sin embargo, estos procesos dinámicos afectan el valor de  $R_{ox}$ . Si tanto la re-precipitación, como la hidratación de la película, son procesos lentos, el sistema entero tarda un cierto tiempo en alcanzar las condiciones estacionarias, como indican los espectros de impedancia de estas películas. Por otro lado, la capa externa formada en la interfase F/S, tiene una gran influencia en las propiedades pasivas de los óxidos formados, ya que principalmente es la que determina las propiedades resistivas de la película correspondiente. Es posible que la disolución del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en KOH, cause una mayor disolución de la capa externa, por lo cual, las condiciones estacionarias para este sistema, se alcanzan más rápidamente (~ 0.5h).

---

### 3.9 Análisis de los espectros EIS del $WO_3$ , por medio de circuitos eléctricos equivalentes (EEC).

El ajuste de los datos experimentales de los espectros de impedancia de las películas de  $WO_3$ , se llevó cabo por medio del programa Boukamp (57), con el EEC utilizado por Bojinov (figura 4), para simular el comportamiento de la impedancia en estos óxidos. La  $R_{el}$  representa la resistencia de la solución;  $C_s$  está asociado a una pseudocapacitancia faradaica;  $R_b$  es la resistencia de película de óxido;  $C_{oxw}$  está asociado a la capacitancia de la película de óxido;  $R_{sc}$  y  $L_{sc}$  son elementos relacionados con la carga acumulada en la interfase película/solución (región del espacio de carga) (49). El EEC de la figura 4, usado para modelar el comportamiento de impedancia del  $WO_3$ , presenta cierta evidencia acerca del tipo de modificación observada en los espectros de impedancia de estas películas, a los diferentes tiempos, debido a que los elementos  $C_s$ ,  $R_{sc}$  y  $L_{sc}$ , se encuentran asociados con las propiedades superficiales del  $WO_3$ .

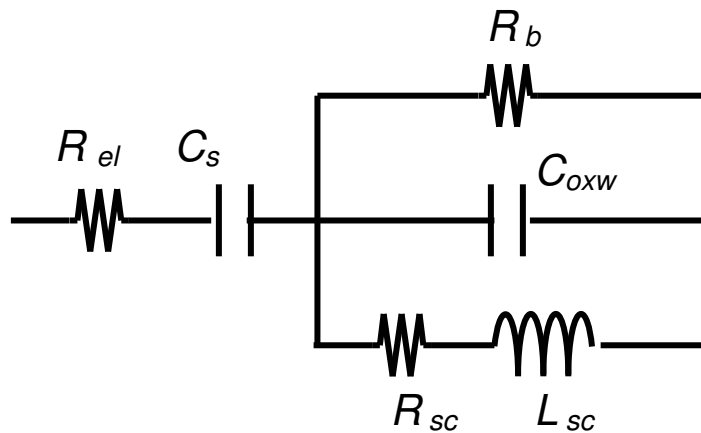


Figura 4. Circuito eléctrico equivalente (EEC), utilizado para modelar el comportamiento de impedancia de las películas de  $WO_3$ , en solución 0.1M  $H_3PO_4$ . La  $R_{el}$  representa la resistencia de la solución;  $C_s$  está asociado a una pseudocapacitancia faradaica;  $R_b$  es la resistencia de película de óxido;  $C_{oxw}$  está asociado a la capacitancia de la película de óxido;  $R_{sc}$  y  $L_{sc}$  son elementos asociados con la carga negativa, en la región del espacio de carga (49).

La figura 22 muestra la comparación de los diagramas de Nyquist experimentales (en figuras) del  $WO_3$ , con los espectros simulados (en líneas continuas) mediante el circuito



eléctrico equivalente de la figura 4. De la figura 22 puede observarse que la calidad del ajuste mediante el EEC propuesto es aceptable.

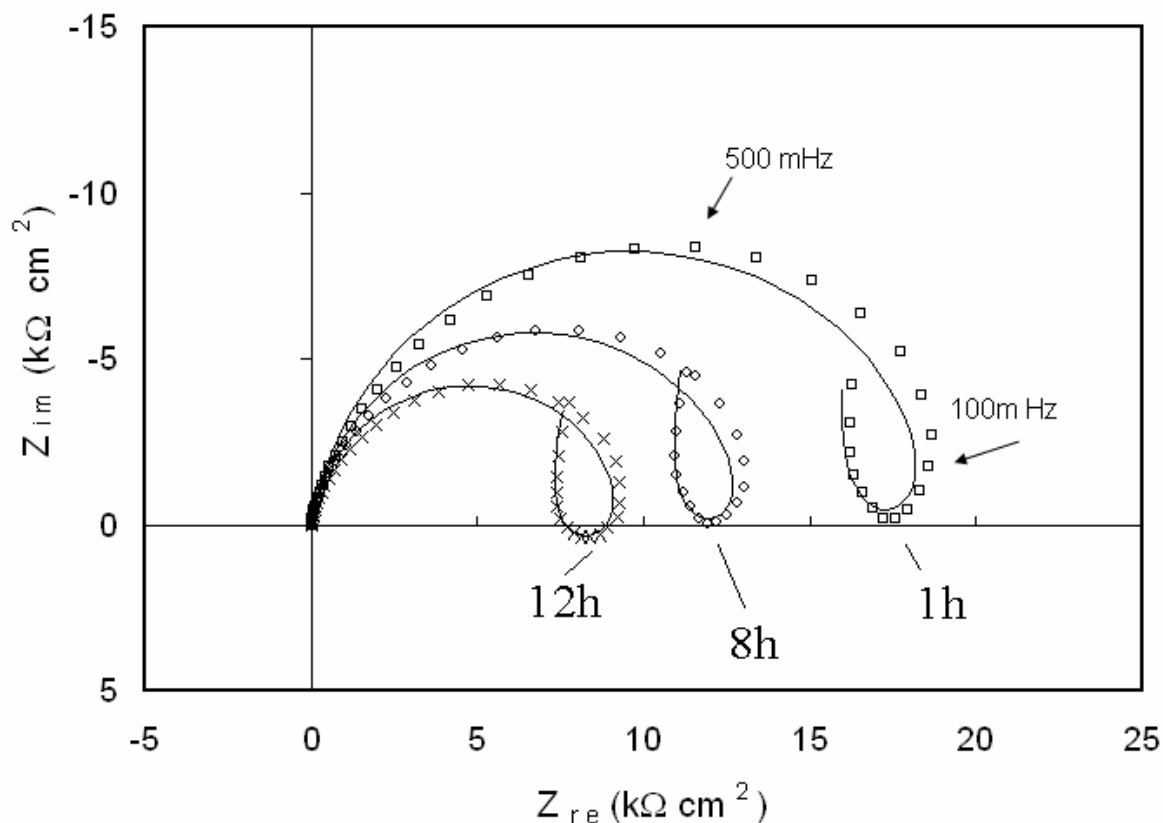
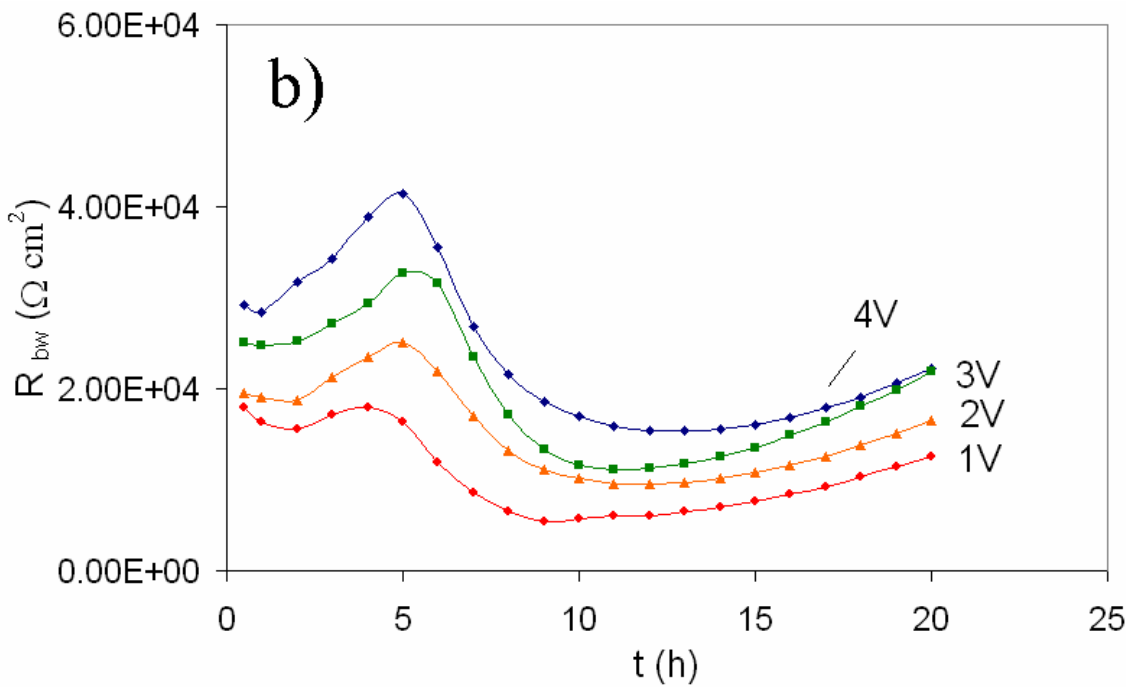
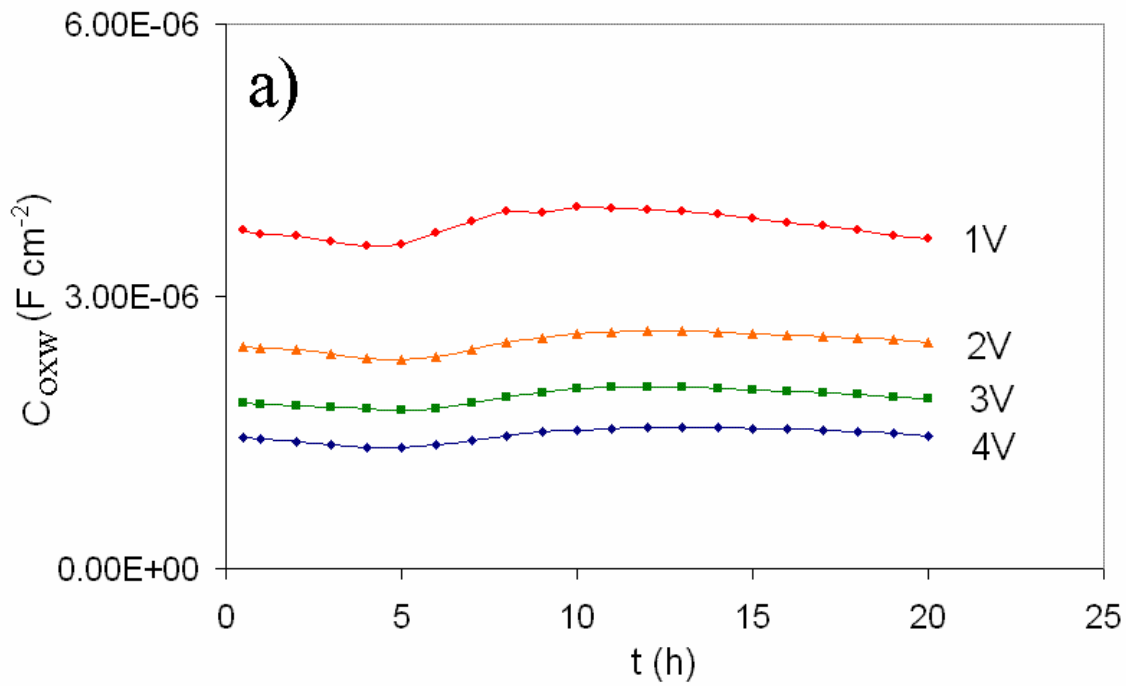
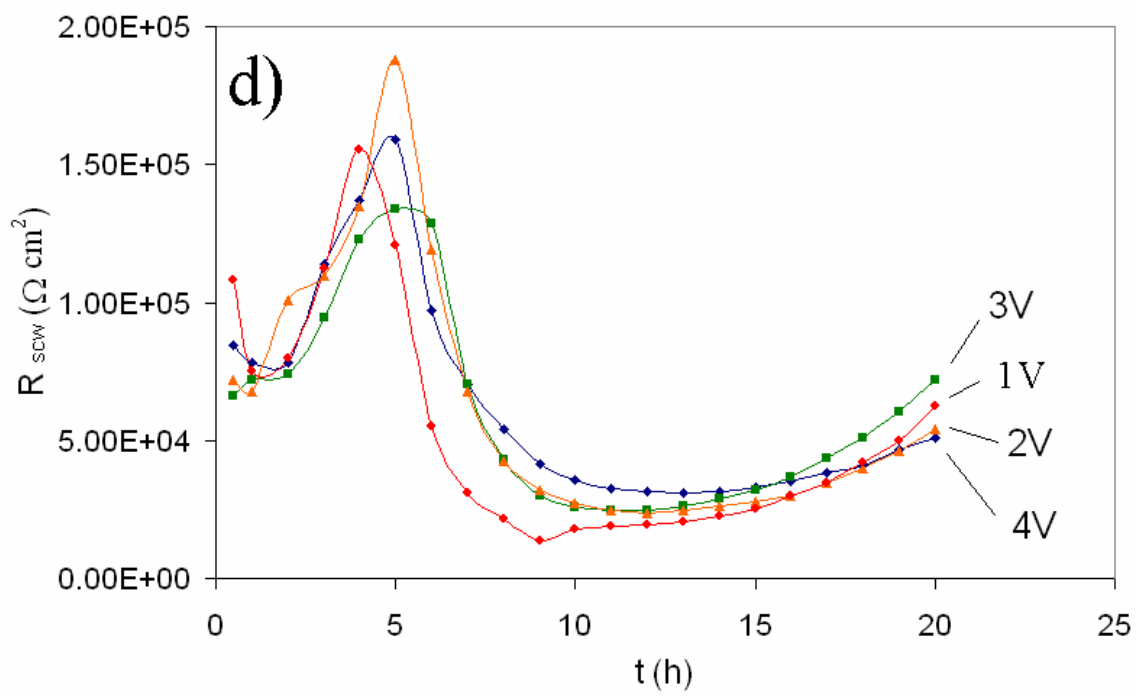
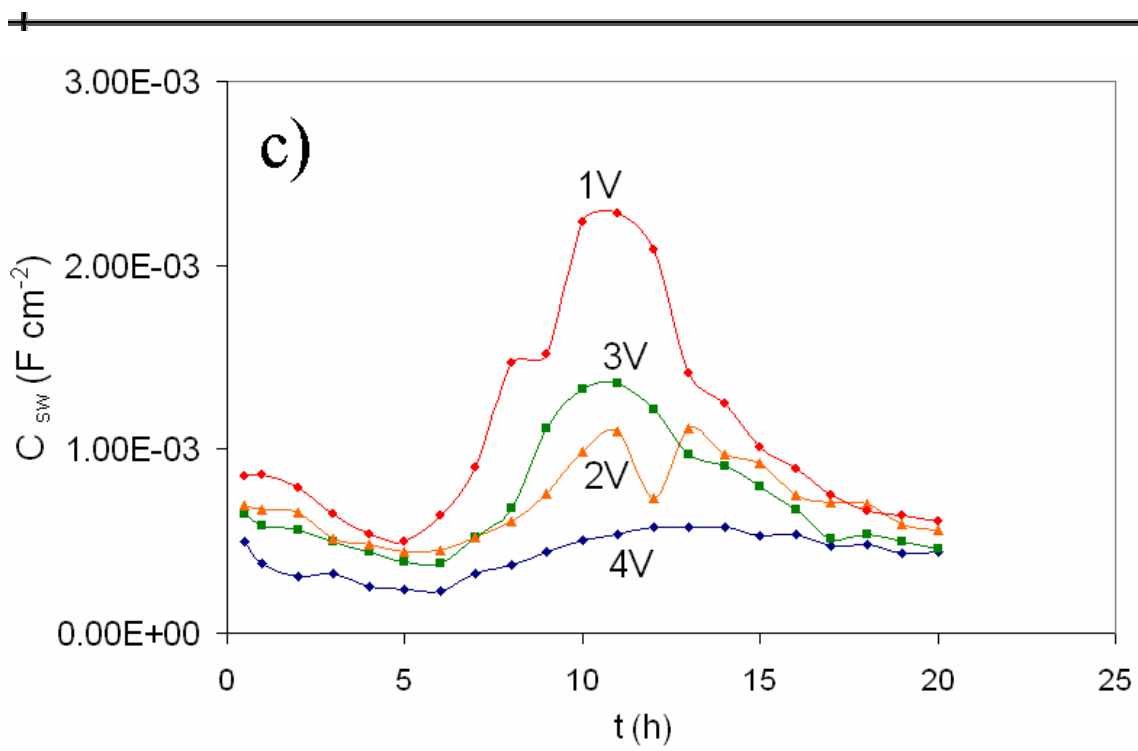


Figura 22. Comparación de los diagramas de Nyquist experimentales del W en 0.1M HClO<sub>4</sub> (en figuras), con los espectros simulados (en líneas continuas) mediante el circuito eléctrico equivalente de la figura 4, por claridad sólo se muestran algunos de ellos. Los espectros de impedancia experimentales, corresponden a las películas de óxido, crecidas a diferentes tiempos (indicados en la figura) de aplicación del potencial de formación (3.0 V).

La figura 23a muestra los valores de la capacitancia de la película de WO<sub>3</sub> ( $C_{oxw}$ ), en función del tiempo de aplicación de potencial (ó envejecimiento potencioestático). La  $C_{oxw}$  se calculó a partir del valor obtenido del ajuste con el programa Boukamp y la ecuación 4. La  $C_{oxw}$  presenta ligeras variaciones en función del envejecimiento potencioestático, que pueden correlacionarse con cambios muy ligeros en el grosor de la película.





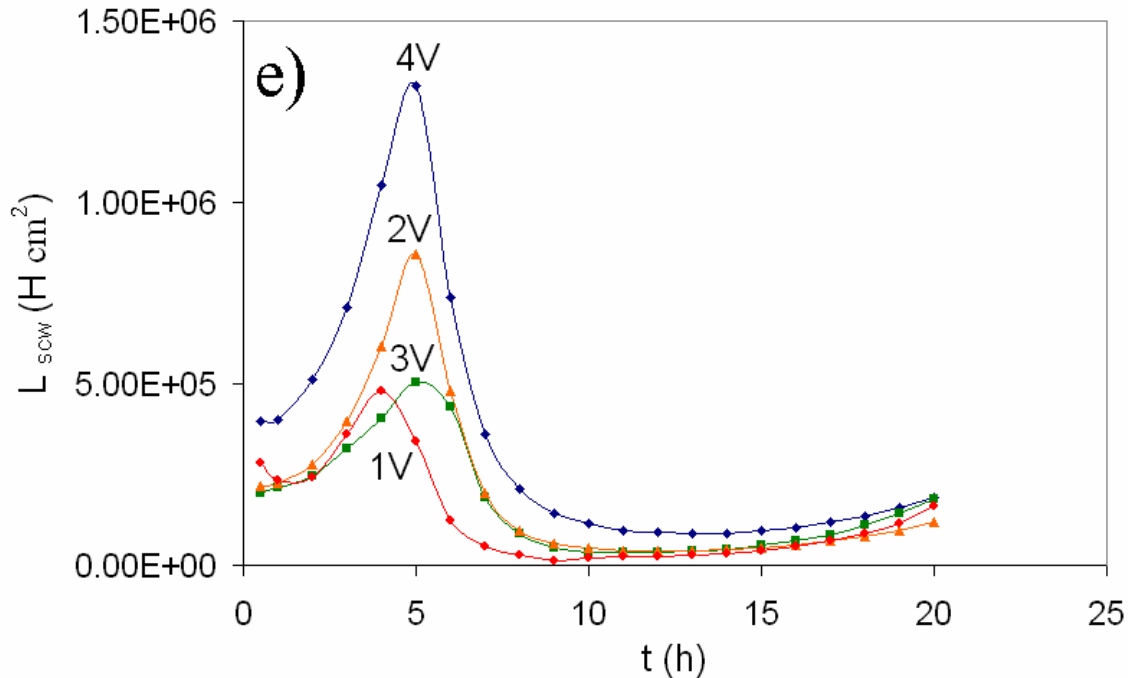


Figura 23. Variación de: a)  $C_{oxw}$ , b)  $R_b$ , c)  $C_s$ , d)  $R_{sc}$  y e)  $L_{sc}$ , de las películas de  $WO_3$ , crecidas a diferentes potenciales de formación, en función del tiempo de aplicación de potencial. Los valores de:  $C_{oxw}$ : capacitancia de la película de óxido;  $R_{bw}$ : resistencia de película de óxido;  $C_s$ : asociada a la pseudocapacitancia faradaica;  $R_{sc}$  y  $L_{sc}$  elementos asociados con la carga negativa acumulada por el proceso de disolución, en la región del espacio de carga (49); se obtuvieron del ajuste con el programa Boukamp (EEC de la figura 6) y los datos de los espectros correspondientes.

Los valores de  $R_b$ ,  $C_s$ ,  $R_{sc}$  y  $L_{sc}$  (figura 23 b-e, respectivamente), varían significativamente en función del envejecimiento potencioestático. Estos elementos parecen estar correlacionados y complementarios entre sí (el valor máximo de un elemento puede ser correlacionado con el máximo o mínimo de otro), a excepción de  $C_{oxw}$ . Los elementos eléctricos  $C_s$ ,  $R_{sc}$  y  $L_{sc}$ , afectan la respuesta de impedancia mayormente en el intervalo de frecuencias intermedias a bajas. En estas frecuencias, los procesos que se llevan a cabo en la interfase F/S pueden ser detectados. El comportamiento oscilante de las películas de  $WO_3$ , observado en los espectros de Nyquist de la figura 16, en función del envejecimiento potencioestático, puede ser explicado por la formación de una capa externa de  $WO_3 \cdot (H_2O)_x$ , (59-60), la cual es más resistiva que el  $WO_3$ . Por otro lado, la capa externa formada por el  $WO_3 \cdot (H_2O)$  se encuentra muy débilmente enlazada y se disuelve muy fácilmente (59).

---

Una vez que una delgada capa de  $\text{WO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$  se desprende (sin un cambio apreciable en el grosor de la película), la superficie comienza a hidratarse de nuevo (en el intervalo de horas), hasta que se desprende una vez más; provocando un comportamiento oscilante de la impedancia de la película de óxido (figura 16). Este comportamiento puede estar asociado con los máximos y mínimos, observados en la figura 23, y probablemente sea el responsable del pico en  $\sim 5\text{h}$ , mostrado por  $R_b$ ,  $R_{sc}$  y  $L_{sc}$  cuando se presentan en función del envejecimiento potencioestático (figura 23 b,d y e) y el pico en 10h en los valores de  $C_s$  (figura 23 c), también cuando se representa en función del envejecimiento potencioestático.

La variación de las propiedades superficiales de la película de óxido, afecta los valores de  $C_s$ ,  $R_{sc}$  y  $L_{sc}$ , pero no de  $C_{oxw}$ , (la cual es  $\sim$  constante), esto se debe a que el fenómeno de reprecipitación e hidratación de la película, no involucra acumulamiento de carga.

Por otro lado, con el fin de investigar si el tiempo de envejecimiento potencioestático, tiene algún efecto sobre la densidad de donadores ( $N_D$ ) y/o en el potencial de banda plana ( $E_{FB}$ ), se calcularon los valores de  $N_D$  y  $E_{FB}$ , por medio de las gráficas de Mott-Schottky ( $M-S$ ), de las películas de:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  y  $\text{WO}_3$ . Las gráficas M-S se construyeron asumiendo que las  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  (vacancias de oxígeno) actúan como donadores (sección 1.4.3), en el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  y  $\text{WO}_3$ .

### 3.10 Densidad de donadores ( $N_D$ ) y potencial de banda plana ( $E_{FB}$ ), del $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , $\text{Ta}_2\text{O}_5$ y $\text{WO}_3$ .

Las mediciones de capacitancia de las películas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  y  $\text{WO}_3$ , se obtuvieron a cada hora, durante el envejecimiento potencioestático, hasta completar 20h. El barrido de potencial (a 1kHz) en la prueba de  $M-S$ , se comenzó siempre en el  $E_f$  como límite superior, en dirección negativa, el límite inferior en la prueba de  $M-S$ , para cada óxido se reporta en la tabla 2. Una vez alcanzado el límite inferior, se invirtió la dirección del barrido regresando nuevamente al  $E_f$ , manteniendo este valor hasta la siguiente prueba  $M-S$ , este procedimiento se realizó hasta completar 20h. La velocidad de barrido fue de 0.5V/s, la amplitud de la perturbación  $ac$  fue de  $\pm 10$  mV. La capacitancia del espacio de carga ( $C_{sc}$ ),

para cada óxido, se calculó por medio de la ecuación 5. Esta ecuación es similar a la ecuación 4, sin embargo, los valores de  $C_{sc}$  se obtienen de mediciones a una frecuencia determinada (1kHz, Apéndice B), a diferencia de la  $C_{ox}$  en la ecuación 4, la cual se obtiene a través del procedimiento de ajuste de los datos experimentales de impedancia, obtenidos de las mediciones en un amplio intervalo de frecuencias, por esta razón la  $C_{sc}$  y  $C_{ox}$  son diferentes.

$$\frac{1}{C_m} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_H} \quad (5)$$

Donde:  $C_m = -1/(\omega Z_{im})$  es la capacitancia medida en la prueba *M-S*;  $Z_{im}$  es la componente imaginaria de la impedancia;  $\omega$  es la frecuencia angular;  $C_H$  es la capacitancia de Helmholtz, la cual se considera que tiene un valor constante = 20  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . (58).

Una vez obtenidos los valores de  $C_{sc}$ , los valores de  $N_D$  y  $E_{FB}$  se pueden calcular a través de la ecuación 6.

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2N_A}{N_D F \epsilon_r \epsilon_0} \cdot \left( E - E_{FB} - \frac{RT}{F} \right) \quad (6)$$

Donde:  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.02 \times 10^{23}$  1/mol),  $N_D$  es la densidad de donadores ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $F$  es la constante de Faraday ( $\sim 9.65 \times 10^4$  C/mol),  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío ( $8.8542 \times 10^{-12}$  F/ m),  $E$  es el potencial aplicado (V),  $E_{FB}$  es el potencial de banda plana (V),  $R$  es la constante de los gases ( $8.314$  J / K mol),  $T$  es la temperatura en Kelvin ( $\sim 298$  K);  $\epsilon_r$  es la permitividad relativa; los valores de  $\epsilon_r$  obtenidos de la literatura para los óxidos de Nb, Ta y W, en medio ácido y alcalino, se encuentran resumidos en la tabla 3, en el caso del  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en ácido perclórico se usó un valor de  $\epsilon_r = 26$  (Tabla 3), el cuál se obtuvo como el promedio de los valores de  $\epsilon_r$  para  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en diferentes medios ácidos (6). La variación del  $\epsilon_r$  usando este procedimiento fue de  $\pm 1$ .

La figura 24 muestra la variación de la capacitancia del espacio de carga con el potencial, de las películas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  y  $\text{WO}_3$ , crecidas a diferente  $E_f$  con  $t = 12$  h. En esta figura el comportamiento de semiconductor *tipo-n*, se puede observar claramente por la pendiente positiva.

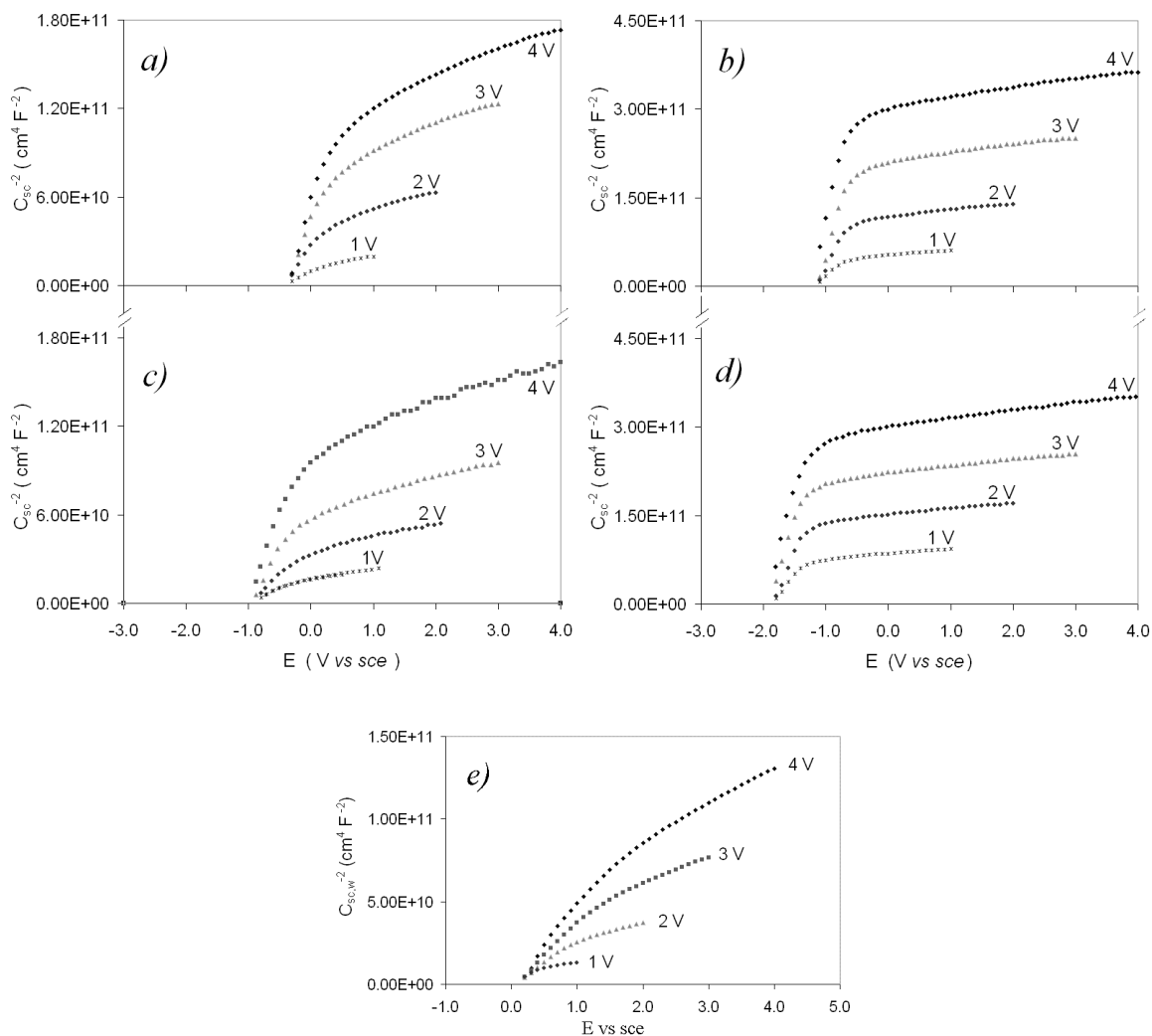


Figura 24. Variación de la capacitancia del espacio de carga de las películas de óxido, formadas a diferentes potenciales de formación indicados en la figura, el tiempo de crecimiento de cada película de óxido es de 12h, en diferente medio: a)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en 0.1M  $\text{HClO}_4$ ; b)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en 0.1M  $\text{HClO}_4$ ; c)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en 0.1M  $\text{KOH}$ , d)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en 0.1M  $\text{KOH}$  y e)  $\text{WO}_3$  en 0.1M  $\text{HClO}_4$ .

Las gráficas *M-S* de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , en ácido perclórico, crecidas a diferentes  $E_f$  (Figura 24a); muestran dos regiones aproximadamente lineales: una en la región con  $0.5\text{V} < E$  y la

segunda con  $E < 0.0V$ . Este comportamiento ha sido observado en diferentes medios y óxido metálicos (5,8,62-64). En la figura 24a, la capacitancia entre  $0.5V < E < E_f$  puede tener otras contribuciones diferentes a las de la capacitancia del espacio de carga, incluyendo reacciones faradaicas en  $E$  cerca del  $E_f$ . Mientras que a potenciales  $E < 0.0 V$ , las reacciones faradaicas disminuyen y la respuesta en impedancia es puramente capacitiva, atribuida a la capacitancia del espacio de carga, en serie con  $C_H$ , de acuerdo con la ecuación 5. El límite inferior del barrido de  $M-S$ , se eligió ligeramente más positivo ( $\sim 20mV$ ) en todos los casos, que el valor de OCP del correspondiente electrodo metálico, en los diferentes medios. Es importante no rebasar de manera negativa el valor del límite inferior (Tabla 2), debido a que un potencial demasiado negativo podría reducir el óxido formado, con la consecuente disolución de la película.

Tabla 4. Intervalo de potencial para la evaluación del  $N_D$  y  $E_{FB}$ , en cada uno de los óxidos formados sobre Nb, Ta y W, en diferente medio.

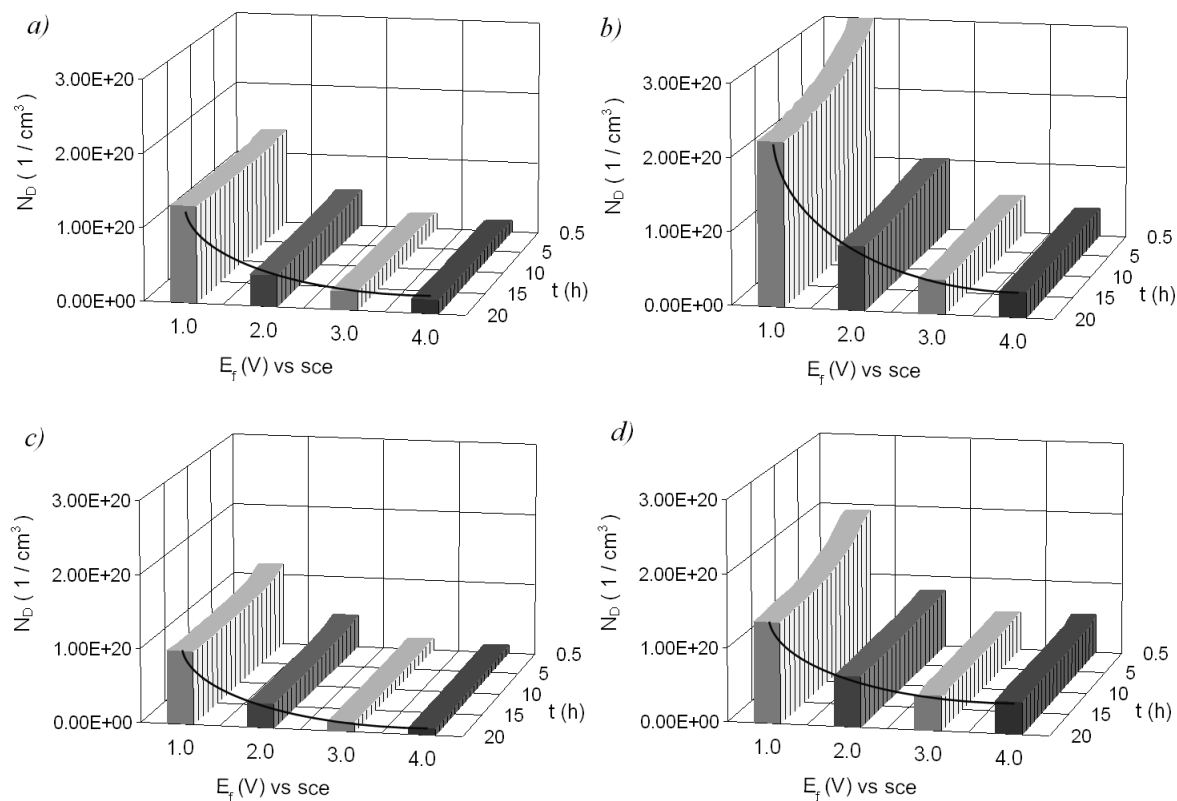
Óxido / Solución.	Intervalo de potencial. vs SCE
$Nb_2O_5$ / 0.1M $HClO_4$	$-0.3V < E < 0.0 V$
$Ta_2O_5$ / 0.1M $HClO_4$	$-1.1V < E < -0.8 V$
$WO_3$ / 0.1M $HClO_4$	$0.3V < E < 0.7 V$
$Nb_2O_5$ / 0.1M $KOH$	$-0.9V < E < -0.5 V$
$Ta_2O_5$ / 0.1M $KOH$	$-1.8V < E < -1.4V$

De esta manera, el  $N_D$  y  $E_{FB}$  pueden ser estimados en la región de potencial reportada en la tabla 4, para cada uno de los medios electrolíticos.



3.11 Comportamiento del  $N_D$  y  $E_{FB}$  con el envejecimiento potencioestático del  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  y  $WO_3$ , en medio ácido y alcalino.

Las figuras 25 y 26 muestran la variación de la densidad de donadores ( $N_D$ ) y el potencial de banda plana ( $E_{FB}$ ) respectivamente, con el envejecimiento potencioestático, a diferentes  $E_f$ . En estas figuras se observa que tanto el  $N_D$ , como el  $E_{FB}$ , son prácticamente independientes con el envejecimiento potencioestático en todos los casos. Excepto el  $Ta_2O_5$  formado a  $E_f = 1V$ , en medio ácido y alcalino (figuras 25 b y d), en estos casos el  $N_D$  varía en los primeros tiempos, hasta alcanzar un valor aproximadamente constante en aproximadamente 10h. Este comportamiento puede deberse al bajo potencial de formación aplicado (1V), para generar el  $Ta_2O_5$ .



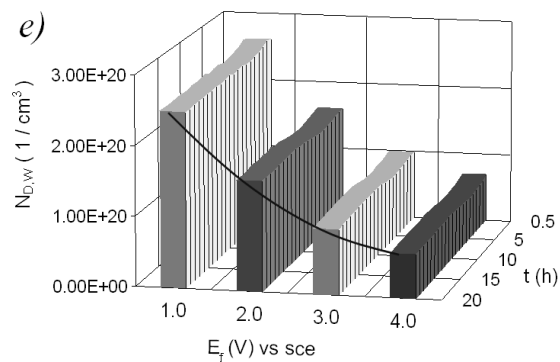


Figura 25. Variación de la densidad de donadores ( $N_D$ ) en función del potencial de formación indicados en la figura, de las películas de  $Nb_2O_5$ , y  $WO_3$ , en diferente medio: a)  $Nb_2O_5$  en 0.1M  $HClO_4$ ; b)  $Ta_2O_5$  en 0.1M  $HClO_4$ ; c)  $Nb_2O_5$  en 0.1M  $KOH$ , d)  $Ta_2O_5$  en 0.1M  $KOH$  y e)  $WO_3$  en 0.1M  $HClO_4$ .

El  $N_D$  de las películas de óxido, en todos los casos mostrados en la figura 25, depende de manera exponencial con el  $E_f$ . La función exponencial utilizada para modelar este comportamiento se muestra en la ecuación 7. Esta ecuación fue derivada por primera vez por E. Sikora, a partir de la solución de la ecuación Nernst-Planck y considerando un perfil de concentración exponencial para las vacancias de oxígeno en el interior del óxido, en estado estacionario (8).

$$N_D = \omega_1 \exp(-bE_f) + \omega_2 \quad (7)$$

Donde:  $N_D$  ( $cm^{-3}$ ) es la densidad de donadores del óxido;  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  y  $b$  son constantes desconocidas, que pueden ser determinadas de los datos experimentales;  $E_f$  (V) es el potencial de formación.

Los resultados del ajuste de los datos experimentales de  $N_D$  vs  $E_f$  (Figura 25), con la ecuación 7, se encuentran reportados en la tabla 5. La figura 25 muestra que los valores de  $N_D$  para las películas de óxido, formadas en el mismo medio, sigue el orden:  $WO_3 > Ta_2O_5 > Nb_2O_5$ . De manera similar, los valores de  $N_D$  del óxido correspondiente, en medio ácido, son mayores que los correspondientes valores de  $N_D$  en medio alcalino.

Tabla 5. Valores de:  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  y  $b$ , obtenidos del ajuste de los datos  $N_D$  vs  $E_f$  con la ecuación 7.

Óxido / Solución.	$\omega_1$ (cm <sup>-3</sup> )	$b$ (V <sup>-1</sup> )	$\omega_2$ (cm <sup>-3</sup> )
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / 0.1M HClO <sub>4</sub>	5.08X10 <sup>20</sup>	1.53	3.17X10 <sup>19</sup>
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / 0.1M HClO <sub>4</sub>	7.06X10 <sup>20</sup>	1.23	3.01X10 <sup>19</sup>
WO <sub>3</sub> / 0.1M HClO <sub>4</sub>	4.01X10 <sup>20</sup>	0.50	0.86X10 <sup>19</sup>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / 0.1M KOH	2.90X10 <sup>20</sup>	1.17	0.63X10 <sup>19</sup>
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / 0.1M KOH	4.09X10 <sup>20</sup>	1.36	4.16X10 <sup>19</sup>
WO <sub>3</sub> / 0.1M KOH	---	---	---

En el caso de las películas de WO<sub>3</sub>, en 1M de fosfórico (8), se ha reportado que el:

$$N_D = 2.6X10^{20} e[-0.28 * E_f] + 0.6X10^{20} \text{ cm}^{-3}. \quad (8)$$

Por otro lado, los valores de  $E_{FB}$  en función del envejecimiento potencioestático, obtenidos para los óxidos de Nb, Ta y W en diferentes medios (figura 26), a diferentes  $E_f$ , son independientes del tiempo de envejecimiento potencioestático. En todos los casos de la figura 26, hay una pequeña diferencia en los valores del  $E_{FB}$ , para los óxidos formados a diferentes  $E_f$ . Sin embargo, no existe una relación clara de la influencia del  $E_f$  sobre  $E_{FB}$ . Es importante mencionar que los valores de  $N_D$  y  $E_{FB}$  obtenidos, se encuentran en el mismo orden de magnitud en los óxidos formados de : Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> , Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y WO<sub>3</sub>.

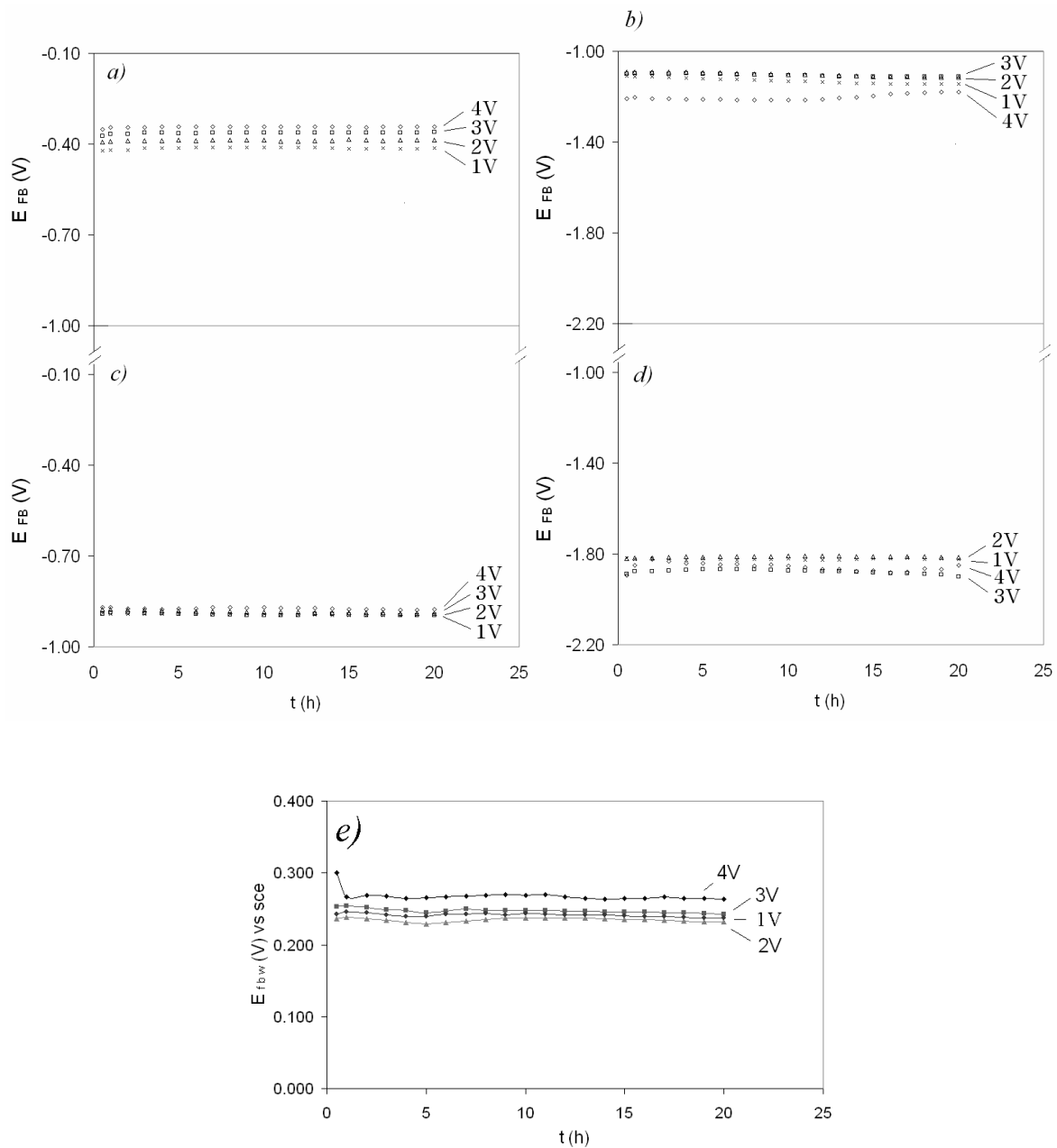


Figura 26. Variación del potencial de banda plana ( $E_{FB}$ ), en función del potencial de formación indicados en la figura, de las películas de  $Nb_2O_5$ , y  $WO_3$ , en diferente medio: a)  $Nb_2O_5$  en 0.1M  $HClO_4$ ; b)  $Ta_2O_5$  en 0.1M  $HClO_4$ ; c)  $Nb_2O_5$  en 0.1M  $KOH$ , d)  $Ta_2O_5$  en 0.1M  $KOH$  y e)  $WO_3$  en 0.1M  $HClO_4$ .

En la figura 25 se ha mostrado que el  $N_D$ , presenta un comportamiento constante con el envejecimiento potencioestático, lo que indica que el número de vacancias de oxígeno (consideradas como donadores), en el interior de la red del óxido, es constante con el

---

tiempo de aplicación del potencial, lo que sugiere que la estructura del óxido en la capa compacta, no se modifica substancialmente con el envejecimiento potencioestático. Las variaciones observadas en los espectros de Nyquist, sobre todo en las frecuencias bajas, al parecer están determinadas completamente por la capa externa, la cual es más resistiva que la capa compacta, debido a la formación de óxidos hidratados, en la interfase F/S.

---

## Capítulo 4.

### 4.1 Conclusiones.

Las variaciones observadas en los diagramas de Nyquist, en el caso de las películas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , y  $\text{WO}_3$ , durante el envejecimiento potencioestático, muestran que las propiedades resistivas de los óxidos formados, varían con el tiempo de aplicación del pulso de potencial (ó envejecimiento potencioestático). Sin embargo, en todos los casos, la capacitancia de la película del óxido ( $C_{ox}$ ) correspondiente, como función del tiempo de envejecimiento potencioestático, presenta un comportamiento  $\sim$  constante; asumiendo que  $\epsilon_r$  es constante durante el envejecimiento potencioestático, entonces  $L$  es constante ( $C_{ox} = \epsilon_0 \epsilon_r / L$ ). Esto indica que mientras que la  $R_{ox}$  se incrementa en los primeros tiempos (hasta un valor máximo, aproximadamente constante), el grosor de la película permanece constante casi desde el inicio. Las variaciones observadas en los diagramas de Nyquist, de las películas de óxido, durante el envejecimiento potencioestático, pueden estar asociadas con la formación de una delgada capa externa (descrita por el modelo bicapa del PDM), debida a: la re-precipitación del óxido disuelto, así como la hidratación de la película de óxido. Los dos últimos procesos no provocan acumulación de carga en esta interfase, por lo que no modifican el valor de  $C_{ox}$ ; sin embargo, estos procesos afectan el valor de  $R_{ox}$ .

La existencia de la capa externa muy delgada y sin carga, se corrobora con experimentos independientes; a través del análisis de las gráficas de Mott-Schottky. En todos los casos, se obtiene que la densidad de donadores ( $N_D$ ) es constante a cualquier tiempo. Lo que indica que el número de vacancias de oxígeno (consideradas como donadores), en el interior de la red del óxido, es constante con el tiempo de aplicación del potencial. Esto sugiere que la estructura del óxido en la capa compacta, no se modifica substancialmente con el envejecimiento potencioestático, por esta razón, la capa compacta de la película de óxido semiconductor correspondiente, debe de formarse muy rápidamente, en tiempos cortos; con lo cual el grosor de la película y el  $N_D$  son constantes, independientes del envejecimiento potencioestático.

En el caso del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , a través de la EIS es posible seguir la evolución de las propiedades resistivas de las películas de óxido, durante su formación potencioestática, hasta

llegar a una situación en donde los espectros de Nyquist, son independientes con el tiempo de envejecimiento. Esto indica, de acuerdo con la definición de estado estacionario del PDM, que todos los procesos involucrados en la formación-disolución del óxido, tales como: la difusión de las vacancias aniónicas, difusión de vacancias catiónicas, la disolución irreversible de la película y los procesos que ocurren en la capa externa (re-precipitación e hidratación del óxido), ocurren a una cierta velocidad, que está determinada por la velocidad del paso más lento. Esta situación se logra después de un cierto tiempo de estabilización ( $t_{ss}$ ), diferente para cada óxido formado, en diferente solución. El  $t_{ss}$  estimado para los óxidos considerados en este trabajo, se informa en la tabla 6.

Tabla 6. Valores del  $t_{ss}$ , obtenidos de los diagramas de Nyquist de  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  y  $WO_3$ , cuando éstos son independientes del tiempo de aplicación del potencial.

Óxido / Solución.	$t_{ss}$ (h)
$Nb_2O_5$ / 0.1M $HClO_4$	12
$Ta_2O_5$ / 0.1M $HClO_4$	10
$WO_3$ / 0.1M $HClO_4$	---
$Nb_2O_5$ / 0.1M KOH	~ 0.5
$Ta_2O_5$ / 0.1M KOH	19

La excepción se presenta en el caso del  $WO_3$ . La capa externa en este caso, puede estar compuesta probablemente por el  $WO_3 \cdot (H_2O)_x$ , el cual es muy soluble (59-60) y se desprende fácilmente (59-60). La formación y desprendimiento del  $WO_3 \cdot (H_2O)_x$ , puede ser el responsable del efecto oscilatorio, observado en los espectros de Nyquist. Las transformadas de Kramers-Kronig, para todos los casos indican que al menos durante la adquisición de los datos de impedancia, se cumplen las condiciones necesarias de estabilidad, que validan los espectros obtenidos para este tipo de películas.

Por otro lado, los valores más altos de resistencia de los óxidos formados, corresponden al  $Ta_2O_5$ . El orden que siguen los valores de resistencia de los óxidos considerados, es el

---

siguiente:  $Ta_2O_5 > Nb_2O_5 > WO_3$ , (figuras 20 y 23). Sin embargo, los resultados de  $N_D$  vs  $E_f$  (Figura 25), muestran que los valores de  $N_D$  para las películas de óxido, formadas en el mismo medio, sigue el orden:  $WO_3 > Ta_2O_5 > Nb_2O_5$ . De manera similar, los valores de  $N_D$  del óxido correspondiente, en medio ácido, son mayores que los correspondientes valores de  $N_D$  en medio alcalino. Los resultados anteriores muestran que el  $WO_3$  contiene más vacancias de oxígeno en su interior, por unidad de volumen que el  $Ta_2O_5$  y el  $Nb_2O_5$  (ya que se asume que:  $N_D \propto$  densidad de vacancias de oxígeno). La cantidad de defectos en los óxidos formados, siguen el orden:  $WO_3 > Ta_2O_5 > Nb_2O_5$ . Sin embargo, la resistencia de los óxidos considerados sigue el orden:  $Ta_2O_5 > Nb_2O_5 > WO_3$ . Este hecho muestra que no hay una relación simple, entre el número de donadores en el óxido formado, con la resistencia del mismo, posiblemente la estructura cristalina de los óxidos formados tenga un papel importante.

En todos los casos el pH, tiene una influencia importante en las propiedades eléctricas de los óxidos formados en Nb, Ta y W. En el caso de las películas de  $Nb_2O_5$ , es posible que la capa externa de la película se disuelva fuertemente en medio alcalino, con lo cual se obtiene que las propiedades resistivas no varían con el envejecimiento potencioestático, a diferencia de su comportamiento en medio ácido. El  $Ta_2O_5$  por su parte, manifiesta variaciones en sus propiedades resistivas con el envejecimiento potencioestático, tanto en medio ácido como alcalino, en donde al parecer tiene una cinética más lenta. En el caso del W, el pH es un factor determinante para la formación del  $WO_3$ , aún en medio ácido, los espectros de Nyquist muestran un efecto oscilatorio con el envejecimiento potencioestático, debido probablemente el desprendimiento de la capa externa de  $WO_3 \cdot (H_2O)_x$ , la cual vuelve a formarse nuevamente en el transcurso de horas.

Por último, el tiempo de envejecimiento potencioestático en la formación de los óxidos pasivos, es una variable que se tiene que considerar en la caracterización de este tipo de películas, ya que la comparación directa de las propiedades de óxidos pasivos, crecidos en condiciones similares de:  $E_f$ , medio electrolítico, pero con diferentes tiempos de aplicación del  $E_f$ , puede en algunos casos llevar a comparar películas formadas, con propiedades diferentes.



---

*Perspectivas.*

Una de las diferencias más sobresalientes entre los semiconductores y los metales, es la cinética de reacción. Dado que en general las reacciones en la interfase semiconductor-electrolito, dependen de la disponibilidad de los electrones (y/o huecos en la superficie del semiconductor), cualquier factor que modifique la concentración de éstos en la superficie, debe influenciar la velocidad de reacción en la interfase. Esto último se investigará mediante la implementación de técnicas electroquímicas, tales como la EIS, la microscopía de barrido electroquímico (SECM), técnicas de fotocorriente, técnicas de caracterización de la superficie, tales como: STM, AFM, Impedancia localizada, entre otras.

Por otro lado, se investigará la relación entre la estructura de la red del óxido y la densidad de imperfecciones (vacancias en general) en el óxido formado, con el fin de obtener un modelo que permita relacionar estas propiedades con la resistencia del mismo.

---

Referencias.

1. J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy", Wiley, New York, 1987.
2. S. R. Morrison; "Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes", Plenum Press, New York, 1980.
3. J. W. Diggle; "Oxides and oxide films", vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1972.
4. M. Metikos-Hukovic, Z. Grubac, "The growth kinetics of thin anodic  $WO_3$  films investigated by electrochemical impedance spectroscopy", *J. Electroanal. Chem.*, 556 (2003) 167.
5. S. R. Biaggio, R. C. Rocha-Filho, J. R. Vilche, F. E. Varela and L. M. Gassa "A study of thin anodic  $WO_3$  films by electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 1751.
6. G. E. Cavigliasso, M. J. Esplandiu, V. A. Macagno, "Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of tantalum and niobium oxide films: an EIS comparative study", *J. Appl. Electrochem.*, 28 (1998) 1213.
7. K. Nakaoka, J. Ueyama and K. Ogura; "Semiconductor and electrochromic properties of electrochemically deposited nickel oxide films", *J. Electroanal. Chem.*, 571 (2004) 93.
8. E. Sikora, J. Sikora, and D. D. Macdonald, "A new method for estimating the diffusivities of vacancies in passive films", *Electrochim. Acta*, 41, (1996) 783.
9. S. R. Biaggio, R. C. Rocha-Filho, J. R. Vilche, F. E. Varela, and L. M. Gassa, "Semiconducting Properties of Thin Anodic  $WO_3$  Films Grown in Different Electrolytes", *J. Braz. Chem. Soc.*, 5, (1994) 123.
10. S. R. Biaggio, N. Bocchi, R. C. Rocha-Filho, and F. E. Varela, "Electrochemical Characterization of Thin Passive Films on Nb Electrodes in  $H_3PO_4$  Solutions", *J. Braz. Chem. Soc.*, 8, (1997) 615.
11. T. Ohtsuka, N. Goto, N. Sato, "Change of the anodic oxide films of tungsten during the electrochromic reaction", *J. Electroanal. Chem.*, 287 (1990) 249.
12. V. A. Laléko, V. P. Malinenko, G. B. Stefanovich and T. V. Shmidt, "Degradation and breakdown in anodic tantalum oxide", *Russ. Phys. J.*, 27 (1984) 365.
13. F. Di Quarto, C. Gentile, S. Piazza, C. Sunseri, "A photoelectrochemical study on anodic tantalum oxide films", *Corros. Sci.*, 25 (1993) 801.

- 
14. I. V. Sieber and P. Schmuky, "Porous Tantalum Oxide Prepared by Electrochemical Anodic Oxidation", *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) C639.
  15. H. Anders, "Electrical properties of nanocrystalline  $WO_3$  for gas sensing applications", Acta Universitatis Upsaliensis, Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 948, Uppsala ISBN 91-554-5894-7.
  16. N. Mukherjee, M. Paulose; *J. Mater. Res.*, "Fabrication of nanoporous tungsten oxide by galvanostatic anodization", 18 (2003) 2296.
  17. J. Luo, M. Hepel; *Electrochim. Acta*, "Photoelectrochemical degradation of naphthol blue black diazo dye on  $WO_3$  film electrode", 46 (2001) 2913.
  18. F. Pichot, S. Ferrere, R. J. Pitts, B. A. Gregg; "Flexible Solid-State Photoelectrochromic Windows", *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 4324.
  19. S.I. Córdoba de Torresi, A. Gorenstein, R.M. Torresi, M.V. Vázquez; "Electrochromism of  $WO_3$  in acid solutions : An electrochemical, optical and electrogravimetric study", *J. Electroanal. Chem.*, 318 (1991) 131.
  20. G. Agarwal, G. B. Reddy; "Study of  $Mg^{2+}$ -Intercalated  $Nb_2O_5$  Thin Films for Electrochromic Applications", *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) A417.
  21. C. Baruffaldi, U. Casellato, S. Cattarin, M. Musiani, B. Tribollet, B. Vercelli, "Characterisation of the surface films formed on Nb during electrodisolution in aqueous alkali", *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 2889.
  22. N.T.C. Oliveira, S. R. Biaggio, S. Piazza, C. Sunseri, F. Di Quarto, "Photoelectrochemical and impedance investigation of passive layers grown anodically on titanium alloys", *Electrochim Acta*, 49 (2004) 4563.
  23. M. Anik, K. Osseo-Asare, "Effect of pH on the Anodic Behavior of Tungsten", *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) B224.
  24. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", 2nd ed., NACE, Houston, USA (1974).
  25. I. Puigdomenech, "Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA)". Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden. (2004).

- 
26. D.D. Macdonald, “*On the Existence of Our Metals-Based Civilization* “, *J. Electrochemical Soc.*, 153 (2006) B213.
  27. W. Jost; “*Difusion in Solids, Liquids, Gases*”, 3<sup>rd</sup> ed, Academic Press, New York , 1960.
  28. C.Wagner, “*On the Theory of Scaling Reactions*”, *Z. Physik. Chem . B*, 21 (1933) 42.
  29. C. Wagner, “*Beitrag zur Theories des Anlaufvorganges*”, *Z. Physik. Chem. B*, 32, (1936) 447.
  30. C. Wagner , K. Grunewald, *Z. Physik. Chem.* B40 (1938) 455.
  31. A. Güntherschultze, H. Betz , *Z. Phys.*, 92 (1934) 367.
  32. E.J.W. Verwey, “*Electrolytic conduction of a solid insulator at high fields*”, *Physica* 2, (1935) 1059.
  33. N.F. Mott, “*A theory of the formation of protective oxide films on metals*”, *Trans. Faraday Soc.*, 35 (1939) 1175.
  34. N.F. Mott, “*The theory of the formation of protective oxide films on metals, II*”, *Trans. Faraday Soc.*, 39 (1940) 472,
  35. N. Cabrera, N.F. Mott, “*Theory of the Oxidation of Metals*“, *Reports in Progress of Physics*, 12 (1949) 163.
  36. N. Sato and M. Cohen. “*The Kinetics of Anodic Oxidation of Iron in Neutral Solution I. Steady Growth Region*”, *J. Electrochemical Soc.* 111 (1964) 512.
  37. V. Brusic; “*Oxides and Oxide Films*”, Vol. 1, Edited by J. W. Diggle, New York , 1972.
  38. K.J. Vetter, “*General kinetics of passive layers on metals*”, *Electrochim. Acta*, 16 (1971) 1923.
  39. K. J. Vetter and F. Gorn, “*Kinetics of layer formation and corrosion processes of passive iron in acid solutions*”, *Electrochim. Acta*, 18 (1973) 321.
  40. R. Kirchheim, “*Growth kinetics of passive films*”, *Electrochim. Acta*, 32 (1987) 1619.
  41. K. E. Heusler, “*Growth and dissolution of passivating films*”, *Corros. Sci.*, 31 (1990) 597.
  42. C.Y. Chao, L.F. Lin, D.D. Macdonald, “*A Point Defect Model for Anodic Passive Films I. Film Growth Kinetics*”, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 1187.

- 
43. D.D. Macdonald, M. Uriquidi- Macdonald, “*Theory of Steady-State Passive Films*”, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 2395.
44. D.D. Macdonald, S.R. Biaggio, H. Song, “*Steady-State Passive Films*”, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 170.
45. D.D. Macdonald, “*The Point Defect Model for the Passive State*”, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 3434.
46. DD MacDonald, S.I. Smedley; “*An electrochemical impedance analysis of passive films on nickel(111) in phosphate buffer solutions*”, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1949.
47. E. B. Castro; “*Analysis of the impedance response of passive iron*”, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 2117.
48. R. Cabrera-Sierra, M.A. Pech-Canul, I. González; “*The Role of Hydroxide in the Electrochemical Impedance Response of Passive Films in Corrosion Environments*”, *J. Electrochemical Soc.*, 153 (2006) B101.
49. M. Bojinov; “*The ability of a surface charge approach to describe barrier film growth on tungsten in acidic solutions*”, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 3489.
50. G. Vázquez, I. González; “*Diffusivity of anion vacancies in WO<sub>3</sub> passive films*”, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6771.
51. C. O. A. Olsson, M. G. Verge´, D. Landolt; “*EQCM Study of Anodic Film Growth on Valve Metals*”, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) B652.
52. G.T. Burstein and A.J. Davenport, “*The Current-Time Relationship during Anodic Oxide Film Growth under High Electric Field*”, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 936.
53. G. Vázquez, I. González; “*Influence of Potentiostatic Aging on Nb and W Oxides Formed in 0.1 M HClO<sub>4</sub>*”, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) C702.
54. D.D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald; “*Application of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Systems I. Polarization Resistance.*”, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 2316.
55. M. Urquidi-Macdonald, S. Real, D.D. Macdonald; “*Application of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Impedance Data II. Transformations in the Complex Plane*”, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 2018.

- 
56. M. Urquidi-Macdonald, S. Real, D.D. Macdonald; “Applications of Kramers—Kronig transforms in the analysis of electrochemical impedance data—III. Stability and linearity”, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1559.
57. B. Boukamp, “Equivalent Circuit”, University of Twente, The Netherlands, 1989.
58. F. Di Quarto, A. Di Paola, C. Sunseri, “Kinetics of Growth of Amorphous  $WO_3$  Anodic Films on Tungsten”, *J. Electrochem. Soc.*, 127, (1980) 1016.
59. F. Di Quarto, G. Russo, C. Sunseri, A. Di Paola, “Photoelectrochemical study of the amorphous- $WO_3$ -semiconductor–electrolyte junction”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 78 (1982) 3433.
60. J.M. Berak, M.J. Sienko, “Effect of oxygen-deficiency on electrical transport properties of tungsten trioxide crystals”, *J. Solid State Chem.*, 2 (1970) 109.
61. L- Young, “Anodic Oxide Films”, Academic Press, New York (1961).
62. F. Di Quarto, F. La Mantia, M. Santamaria; “Physicochemical characterization of passive films on niobium by admittance and electrochemical impedance spectroscopy studies”, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 5090.
63. M. E. Rincón, M. W. Martínez, M. Miranda, I. González, “The Effect of Si Doping in  $(CdS)_{1-x-y}(ZnS)_xSi_y$  Photocatalyst Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy and Band Bending Theory”, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) E317.
64. P. Bourdet, F. Vacandio, L. Argème, S. Rossi, Y. Massiani. “Anodisation of sputtered titanium films: an electrochemical and electrochemical quartz crystal microbalance study.”, *Thin Solids Films*, 483 (2005) 205.

---

## Apéndice A.

### *Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).*

La impedancia de un circuito o sistema, se encuentra definida en la ecuación A.1. Ésta ecuación es análoga a la ley de Ohm.

$$Z(t) = \frac{E(t)}{I(t)} \quad (\text{A.1})$$

Donde :  $Z$  es la impedancia,  $E$  es el potencial e  $I$  es la corriente; expresadas como funciones dependientes del tiempo ( $t$ ).

En la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) (1), se aplica una pequeña señal de excitación (perturbación), con lo cual se busca que la respuesta obtenida sea pseudolineal. La perturbación varía de forma senoidal (con el tiempo) y puede ser aplicada en el potencial o en la corriente. Si por ejemplo, la perturbación de forma senoidal es aplicada en el potencial, como se indica en la ecuación A.2, el sistema producirá una respuesta en corriente (ecuación A.3), con forma senoidal, con un desfaseamiento  $\phi$  entre la perturbación aplicada y la respuesta obtenida, a la misma frecuencia.

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (\text{A.2})$$

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad (\text{A.3})$$

Donde:  $E_0$  e  $I_0$  es la amplitud en potencial y corriente respectivamente,  $\omega$  es la frecuencia angular,  $t$  es el tiempo y  $\phi$  es el ángulo de desfaseamiento.

Sustituyendo A.2 y A.3 en la ecuación A.1, se tiene que impedancia es:

$$Z(t) = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} = |Z| \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad (\text{A.4})$$

El desfase  $\phi$  de la perturbación aplicada y la respuesta obtenida, se muestra gráficamente en la figura 1.

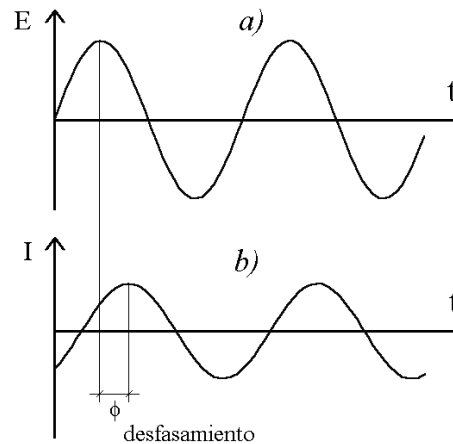


Figura A.1. a) Perturbación senoidal en voltaje, b) respuesta de tipo senoidal; para un sistema con respuesta lineal ó pseudolineal.

La relación perturbación-respuesta en la ecuación A.4, puede representarse de manera vectorial (figura A.2). La cual está determinada por dos parámetros: La razón de amplitudes de las señales de perturbación - respuesta (que define a la magnitud de la impedancia  $|Z|$ ), y la diferencia de fase entre las mismas ( $\phi$ ), que fija la dirección o ángulo de fase del vector de impedancia.

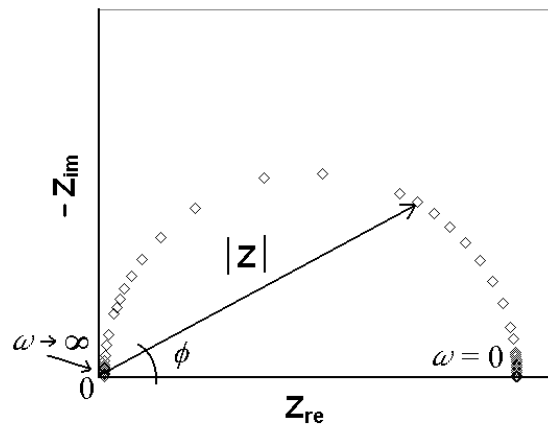


Figura A.2. Diagrama de Nyquist. Donde:  $\omega$  es la frecuencia angular definida como:  $\omega=2\pi f$ ;  $f$  es la frecuencia de la perturbación senoidal;  $|Z| = Z_0$  es el módulo de impedancia;  $\phi$  es el ángulo de fase del vector de



---

impedancia;  $Z_{im}$  es la componente imaginaria del vector de impedancia y  $Z_{re}$  es la componente real del vector de impedancia.

En la figura A.2, se puede observar que el vector de impedancia, tiene asociadas una componente imaginaria  $Z_{im}$  y una componente real  $Z_{re}$ . Por lo que la impedancia también puede expresarse como una función compleja (ecuación A.5). A este tipo de representación de un espectro de impedancia, se le denomina diagrama de Nyquist.

$$Z = Z_{re} + Z_{im} = |Z|(\cos \phi + j \operatorname{sen} \phi) \quad (\text{A.5})$$

El diagrama de Nyquist carece de la información directa, de la frecuencia utilizada en la medición de cada punto, por lo que es recomendable indicar la frecuencia en algunos puntos sobre el espectro.

Los datos de impedancia pueden representarse de otra manera. Las representaciones del módulo de impedancia vs la frecuencia ( $|Z|$  vs  $f$ ) y el ángulo de fase vs la frecuencia ( $\phi$  vs  $f$ ), se conocen como diagramas de Bode, estos diagramas, se presentarán más adelante. Antes se presentaran las relaciones matemáticas de impedancia más comunes, para representar un sistema electroquímico, con elementos de un circuito eléctrico.

*Representación matemática de los principales elementos eléctricos asociados a un sistema electroquímico.*

Una celda electroquímica se puede simular mediante el uso de resistencias, capacitores y/o inductores, entre otros elementos eléctricos. La combinación de éstos, en una red que tiene el mismo comportamiento eléctrico que la celda electroquímica, se designa como un circuito equivalente. La impedancia de los elementos eléctricos más comunes, usados en los circuitos equivalentes, se muestran en la tabla A.1

Tabla A.1 Impedancia de algunos de los elementos de circuito más comunes.

<i>Elemento</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Impedancia</i>
Resistencia	R	R
Capacitor	C	$\frac{1}{j\omega C}$
Inductor	L	$j\omega L$
Elemento de fase constante	Q	$\frac{1}{C(j\omega)^n}$

Donde: R es la resistencia ( $\Omega$ ); C es la capacitancia (F), L es la inductancia (H); la  $n$  toma en cuenta la no homogeneidad del sistema;  $j$  es el número imaginario y  $\omega$  es la frecuencia angular.

En la tabla A.1, el elemento de fase constante, se comporta como un capacitor ideal, cuando  $n \sim 1$ . Valores de  $n < 1$ , muestran cuantitativamente la no idealidad del capacitor.

*Diagramas de impedancia de los principales elementos eléctricos asociados a un sistema electroquímico.*

La impedancia de una resistencia (Tabla A.1) es independiente de la frecuencia, la  $Z_{re}$  es igual al valor de la resistencia  $R$  y la  $Z_{im}$  es igual a cero. Por lo que sólo se observa un punto en el diagrama de Nyquist.

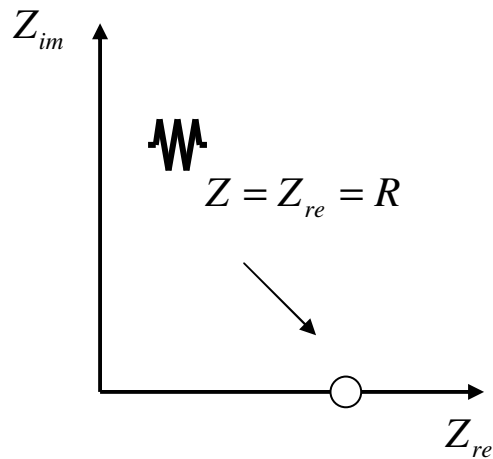


Figura A.3. Diagrama de Nyquist de una resistencia ideal.

El diagrama de Nyquist para un capacitor, tiene la  $Z_{re}$  igual cero, por lo que de acuerdo con la ecuación de la impedancia para un capacitor, la  $Z_{im}$  es una recta paralela al eje de la componente imaginaria. La componente imaginaria de la impedancia (negativa para un capacitor); se grafica de manera que la representación en el plano cartesiano, se localice en el primer cuadrante.

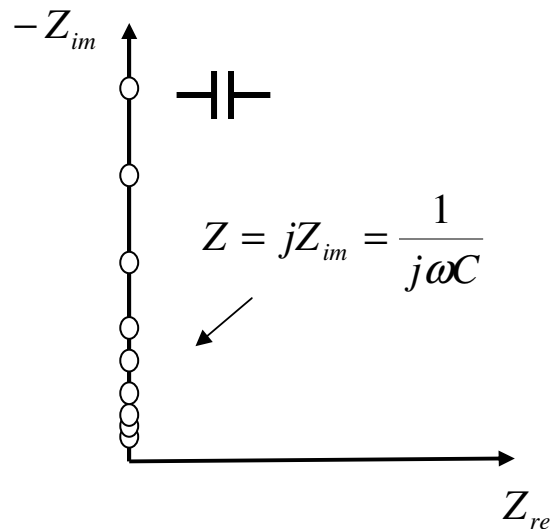


Figura A.4. Diagrama de Nyquist de un capacitor ideal

La inductancia (que tiene valores positivos en la componente imaginaria), es una recta paralela al eje de la componente imaginaria y tiene su representación gráfica en el cuarto cuadrante del plano cartesiano.

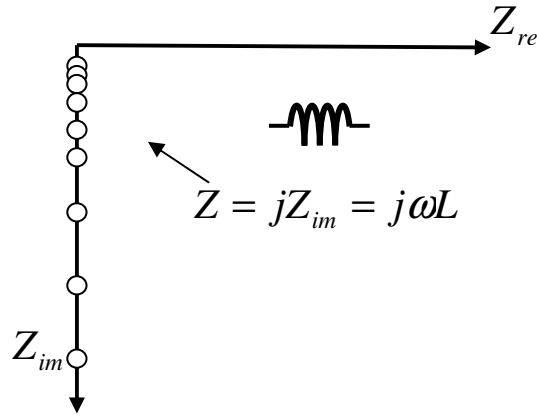


Figura A.5. Diagrama de Nyquist de un inductor ideal.

*Circuito equivalente de una interfase M/S.*

El circuito de la figura A.6, es el modelo más simple, con el cual es posible simular la impedancia de una interfase M/S, en una celda electroquímica. Incluye la resistencia de la solución ( $R_{el}$ ), la capacitancia de la doble capa ( $C_{dl}$ ) y la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ). Este circuito, además de ser útil para modelar de manera sencilla la impedancia de la celda, puede ser utilizado como punto de partida para modelos más complejos, como en el caso de las películas de óxido de metales válvula.

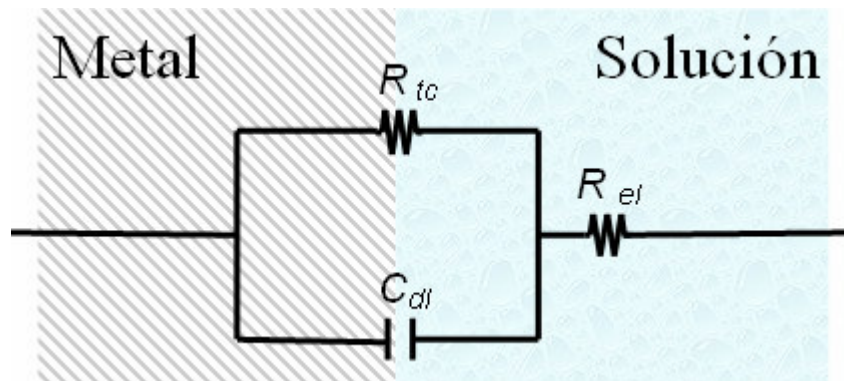


Figura A.6. Circuito equivalente de la interfase M/S. La  $R_{el}$  es resistencia de la solución, la  $C_{dl}$  representa la capacitancia de la doble capa y la  $R_{tc}$  la resistencia de la transferencia de carga.

---

*Representación gráfica del circuito equivalente de una interfase M/S.*

*i) Diagrama de Nyquist.*

El diagrama de Nyquist correspondiente a una interfase M/S, se muestra en la figura A.7. En esta figura se le han dado valores a los elementos del circuito, con el fin de ilustrar sus características.

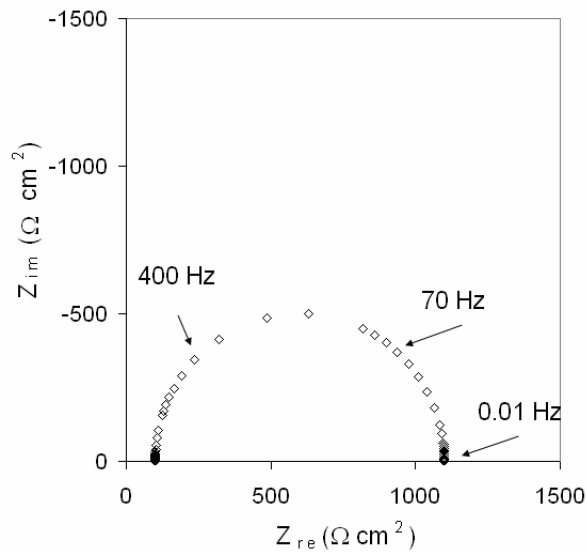


Figura A.7. Diagrama de Nyquist del circuito en la figura A.6. El diagrama se trazó con los siguientes valores:  $R_{el} = 100 \Omega \text{cm}^2$ ,  $C_{dl} = 1 \times 10^{-6} \text{ F/cm}^2$ ,  $R_{tc} = 1000 \Omega \text{cm}^2$ .

La figura A.7, muestra un semicírculo simétrico, asociado a la constante de tiempo ( $RC$ ). Los valores de la componente imaginaria, cuando se va a frecuencias cada vez más bajas, tienden a cero, intersecando la componente real en  $1100 \Omega$ , el cual es el valor de  $R_{tc} + R_{el}$ . De manera similar, cuando en altas frecuencias, la  $Z_{im}$  es  $\sim 0$  y la  $Z_{re}$  es  $100 \Omega$ , la cual es el valor de  $R_{el}$ .

---

ii) Diagramas de Bode.

En las figuras A.8a) y b), se muestran los diagramas de Bode: Módulo de impedancia vs frecuencia y Ángulo de fase vs frecuencia, respectivamente; de la interfase M/S. Los diagramas de Bode se trazaron con los mismos valores que en la figura A.7.

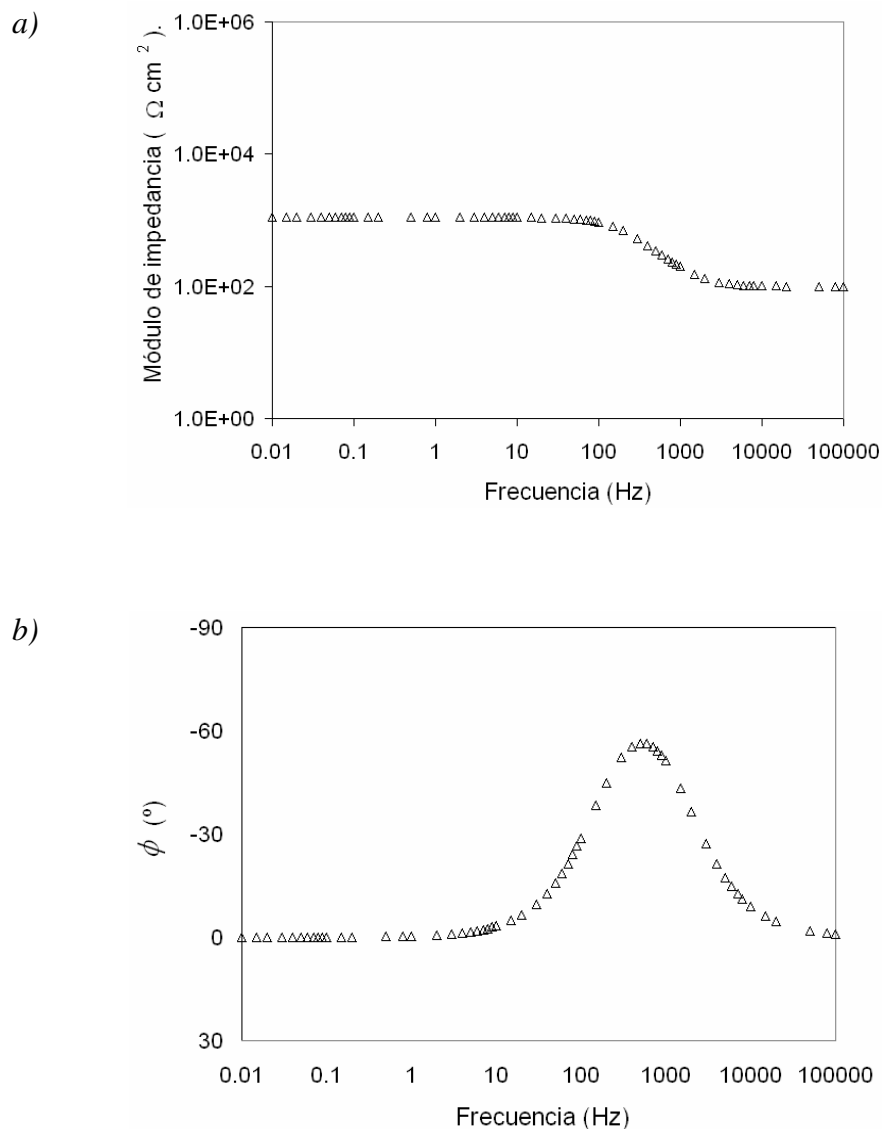


Figura A.8. Diagramas de Bode del circuito en la figura A.6. Los diagramas se trazaron con los siguientes valores:  $R_{el} 100 \Omega \text{ cm}^2$ ,  $C_{dl} = 1 \times 10^{-6} \text{ F / cm}^2$ ,  $R_{ic} = 1000 \Omega \text{ cm}^2$ . a) Módulo de impedancia, b) ángulo de fase ( $\phi$ ).

---

En el diagrama de Bode Ángulo de fase ( $\phi$ ), de la figura A.8b, existen dos zonas en las que  $\phi$  es aproximadamente 0. La primera zona se encuentra en altas frecuencias entre aproximadamente 10kHz a 100 kHz y otra en bajas frecuencias en  $\sim 0.01$  Hz a 10 Hz. Un  $\phi$  con valores muy cercanos a 0, indica un comportamiento resistivo del sistema. En estos intervalos de frecuencias, los valores del módulo de impedancia, de la figura A.8a, corresponden a los valores de los elementos  $R_{el}$  y  $R_{tc}$ , respectivamente.

El ejemplo anterior, muestra que los diagramas de Nyquist y de Bode, contienen diferente información, que puede ser utilizada de forma complementaria. Esto es útil en la interpretación cualitativa, de sistemas más complejos.

---

## Apéndice B.

### *Gráficas de Mott-Schottky.*

De acuerdo con Morrison (2), la medición de la capacitancia en función del potencial, es la medición más sencilla de interpretar en un material semiconductor. Para esto, es necesario identificar las regiones del sistema, en las cuales puede haber acumulación de carga. En una celda electroquímica, existen varias contribuciones a la capacitancia total del sistema M/F/S, correspondientes a las zonas donde la carga puede ser almacenada, mencionadas a continuación:

*i)* La doble capa: formada por la carga de iones en el OHP y la capa difusa, del lado de la solución (figura B.1).

*ii)* La denominada región del espacio de carga (figura B.1): producida por la distribución de carga en el interior del semiconductor, que compensa parte la carga acumulada en la doble capa.

*iii)* Los estados superficiales: Los estados superficiales se producen debido a las imperfecciones estructurales superficiales del semiconductor. En ellos se puede acumular carga, que no se trasfiere a la solución. Los estados superficiales dependen del potencial aplicado y cuando la perturbación de potencial es retirada, regresan a su estado inicial.

*iv)* Contribución a la capacitancia total, por la naturaleza de la película semiconductor: cuando se trata de un material dieléctrico.

La capacitancia del sistema M/F/S, tiene en consecuencia, la contribución de: la capacitancia de Helmholtz ( $C_H$ ), la capacitancia de los estados superficiales ( $C_{ss}$ ), la capacitancia del espacio de carga ( $C_{sc}$ ) y la contribución del material dieléctrico. La aplicación de un cambio de potencial  $dE$ , produce una acumulación de iones en la doble capa de Helmholtz, y una contra carga en la película semiconductor. Por la condición de



---

neutralidad, la carga en la doble capa por un lado, debe compensar la carga de los estados superficiales y la del espacio de carga por el otro.

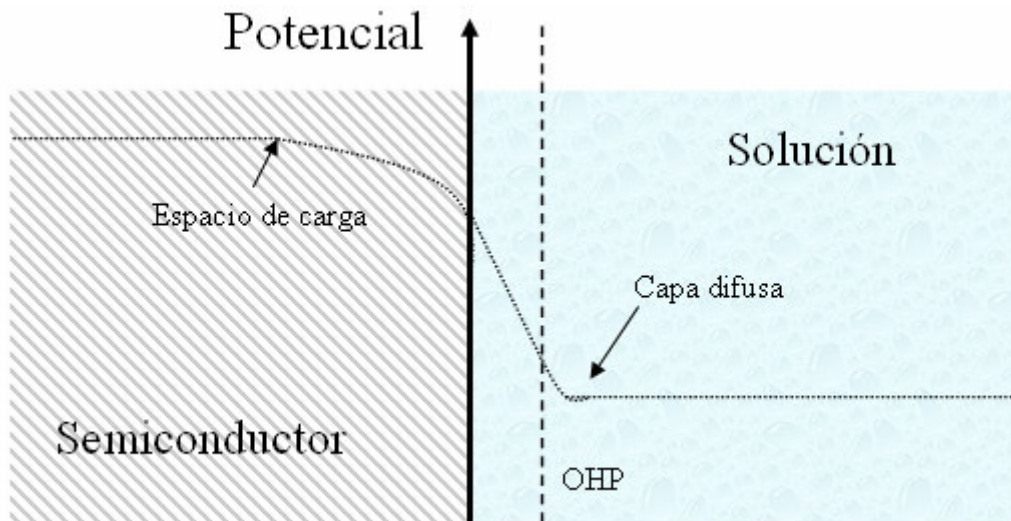


Figura B.1 Distribución de potencial de la interfase semiconductor/solución. Se muestra la distribución del potencial en la región del espacio de carga, en ausencia de estados superficiales.

#### *Consideraciones de la celda electroquímica.*

En la celda electroquímica, el área del contraelectrodo debe ser muy grande comparada con el área del semiconductor, por lo que la capacitancia de Helmholtz formada en el contraelectrodo es muy grande, lo que provoca que su impedancia sea muy pequeña, de acuerdo a la relación de impedancia de un capacitor (Tabla A.1), y por lo tanto despreciable.

Por otro lado, la impedancia del contacto electrodo de metal / película (semiconductora) ó M/F, se considera usualmente despreciable; es decir, que es de baja impedancia, comparada con la impedancia de la interfase película / solución (F/S) y la impedancia de la película misma. Un mal contacto en la interfase M/F, puede ser un gran problema, debido a que la medición de impedancia podría deberse a la gran resistencia del contacto M/F. Por otro lado, la impedancia de la solución en electrolitos diluidos, no necesariamente es tan

---

pequeña, para algunos de ellos es  $\sim 1000\Omega$ . Por lo que es necesario considerar esta contribución en los sistemas donde el electrolito no es muy conductor.

Por otro lado, si la frecuencia de la perturbación del potencial, es lo suficientemente alta, de tal forma que no haya intercambio de carga en los estados superficiales, en el periodo de un ciclo; entonces su contribución puede ser despreciable. Por último, la región entre las placas del capacitor, no necesariamente debe ser un aislante; si la resistencia es razonablemente alta, la región puede ser descrita como una resistencia en paralelo con un capacitor. La capacitancia de Helmholtz se comporta de esta forma.

*Medición de la capacitancia del espacio de carga con el modelo de M-S.*

Por medio de esta técnica, es posible medir la capacitancia del sistema M/F/S, en un intervalo de potencial. En cada punto de potencial, se utiliza una señal de perturbación de tipo senoidal en el potencial, de frecuencia constante. Asumiendo que todas las impedancias diferentes al sistema M/F/S, son despreciables como se desea; cualquier cambio en el potencial, aparecerá en la interfase F/S y cambiará la capacitancia de la doble capa. Midiendo las variaciones de la capacitancia de la doble capa, en función del potencial, se pueden determinar muchas características del comportamiento de la película semiconductor.

El valor de  $C_{sc}$ , despreciando la contribución de los estados superficiales, se obtiene de la componente imaginaria de la impedancia, de la prueba de M-S, haciendo la corrección por la contribución de la  $C_H$ , de acuerdo con la ecuación B.1:

$$\frac{1}{C_m} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_H} \tag{B.1}$$

Donde:  $C_m = -1/(\omega Z_{im})$  es la capacitancia medida en la prueba M-S;  $Z_{im}$  es la componente imaginaria de la impedancia;  $C_{sc}$  es la capacitancia del espacio de carga.

La densidad donadores ( $N_D$ ) y el potencial de plana ( $E_{FB}$ ), se obtiene de la ecuación de M-S, (ecuación B.2).

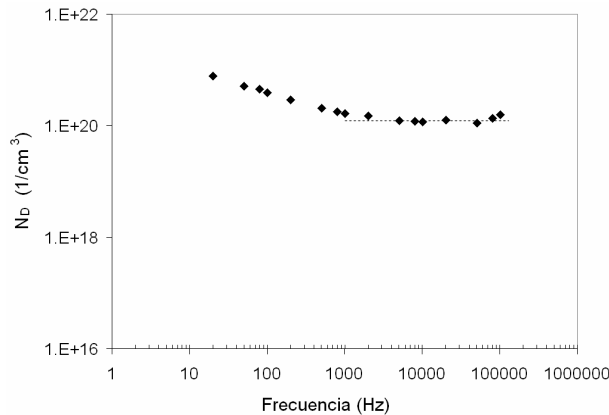
$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2N_A}{N_D F \epsilon_r \epsilon_0} \cdot \left( E - E_{FB} - \frac{RT}{F} \right) \quad \text{B.2}$$

Donde:  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.02 \times 10^{23}$  1/mol),  $N_D$  es la densidad de donadores ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $F$  es la constante de Faraday ( $\sim 9.65 \times 10^4$  C/mol),  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío ( $8.8542 \times 10^{-12}$  F/m),  $\epsilon_r$  es la permitividad relativa,  $E$  es el potencial aplicado (V),  $E_{FB}$  es el potencial de banda plana (V),  $R$  es la constante de los gases ( $8.314$  J / K mol),  $T$  es la temperatura en Kelvin.

*Análisis de la  $C_{sc}$  a diferentes frecuencias para el  $\text{WO}_3$ .*

Con el fin de establecer la frecuencia de caracterización en la prueba M-S; se realizaron experimentos en la película de  $\text{WO}_3$ , crecida a un potencial de 3V, durante 1h, en una solución 0.1M  $\text{HClO}_4$ . Las mediciones de la  $C_{sc}$  del  $\text{WO}_3$ , se realizaron a diferentes frecuencias, en el intervalo de 10 Hz a 200 kHz. Los valores de la densidad de donadores ( $N_D$ ) y el potencial de banda plana ( $E_{FB}$ ), se obtuvieron de los datos correspondientes de la película de  $\text{WO}_3$ , utilizando la ecuación B.2. Los resultados de  $N_D$  y  $E_{FB}$ , se muestran en la figura B.2 a) y b), respectivamente.

a)



b)

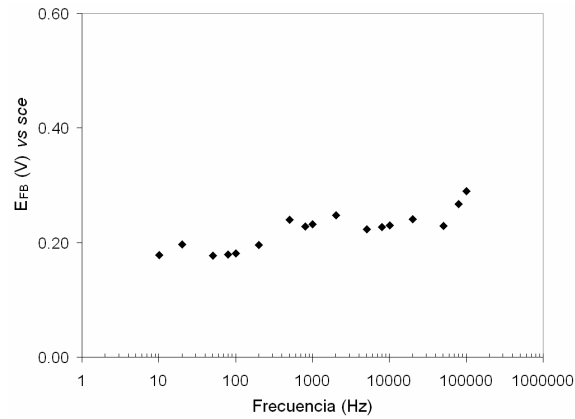


Figura B.2 Valores de los parámetros de la película de  $\text{WO}_3$  formada potencioestáticamente durante 1 hora, a un potencial de 3V, en 0.1 M  $\text{HClO}_4$ . a) Densidad de donadores ( $N_D$ ) y b) Variación del potencial de banda plana ( $E_{FB}$ ).

La figura B.2a) muestra que en el intervalo de  $\sim 1\text{kHz}$  a  $50\text{kHz}$ , la densidad de donadores es aproximadamente constante. De manera similar, el potencial de banda plana, se mantiene aproximadamente constante en este intervalo de frecuencias. De este análisis se seleccionó  $1\text{kHz}$  como frecuencia de caracterización, para las películas de  $\text{WO}_3$ . Para los óxidos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , se obtuvieron resultados semejantes, por lo que no se muestran.

---

## Apéndice C.

### *Las transformadas de Kramers-Kronig (Kra-Kro).*

Las transformadas de Kra-Kro (ecuaciones C.1-C.5), han sido utilizadas en la electroquímica con dos propósitos: para obtener la resistencia a la polarización, con la cual es posible estimar la velocidad de corrosión; y segundo, como herramienta de validación de los datos de impedancia. Utilizando de las Kra-Kro, es posible obtener la componente imaginaria de la impedancia, a partir de la componente real, y viceversa.

$$Z_{re}(\omega) = Z_{re}(\infty) + \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ_{im}(x) - \omega Z_{im}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (C.1)$$

$$Z_{re}(\omega) = Z_{re}(0) + \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \left[ \frac{\omega}{x} Z_{im}(x) - Z_{im}(\omega) \right] \frac{1}{x^2 - \omega^2} dx \quad (C.2)$$

$$Z_{im}(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z_{re}(x) - Z_{re}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (C.3)$$

$$\phi(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln|Z(x)|}{x^2 - \omega^2} dx \quad (C.4)$$

$$R_p = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z_{im}(x)}{x} dx \quad (C.5)$$

Donde:  $x$  y  $\omega$  son frecuencias angulares,  $Z_{re}$  y  $Z_{im}$  son las componentes real e imaginaria de la impedancia;  $\phi$  es el ángulo de fase;  $R_p$  es la resistencia a la polarización. La relación C.5, puede ser usada para estimar las velocidades de corrosión instantáneas.

El cumplimiento de las transformadas de Kra-Kro, indica modificaciones despreciables del sistema, durante la adquisición de los datos de impedancia. Para que esto sea cierto, se deben de cumplir las siguientes condiciones generales:

---

a) Linealidad: la perturbación-respuesta del sistema puede ser descrito por un conjunto de ecuaciones lineales; prácticamente esta condición requiere que la impedancia sea independiente de la magnitud de la perturbación.

b) Causalidad: la respuesta del sistema se debe únicamente a la perturbación aplicada y no contiene contribuciones significativas de otro origen.

c) Estabilidad: el sistema debe ser estable, en el sentido de que regresa a su estado original después de que la perturbación ha sido retirada.

d) Impedancia finita: la impedancia debe tener un valor finito cuando se evalúa en  $\omega \rightarrow 0$  y  $\omega \rightarrow \infty$ ; también debe ser continua y finita cuando se evalúa en todas las frecuencias intermedias.

La comparación de:  $Z_{re}$  y  $Z_{im}$  de los datos experimentalmente; con  $Z_{re}$  y  $Z_{im}$  calculadas a través de las Kra-Kro; indican la validez de la medición. El cumplimiento de las transformadas de Kra-Kro, indica modificaciones despreciables de la película, durante la adquisición de los datos de impedancia.



Casa abierta al tiempo

**CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDOS  
CRECIDOS POTENCIOSTÁTICAMENTE SOBRE SUPERFICIES  
DE Nb, Ta y W EN MEDIO ÁCIDO Y ALCALINO.**

Tesis que presenta:  
**Gerardo Vázquez Huerta.**

Para obtener el grado de  
**Doctor en Ciencias.**  
(Química)

Asesor:

**Dr. Ignacio González Martínez.**

Departamento de Química, Área de Electroquímica.

Unidad Iztapalapa.

División de Ciencias Básicas e Ingenierías.

Secretaría Académica.

Av. San Rafael Atlixco N° 186, Col. Vicentina C.P. 09340, Iztapalapa, México D.F.

Este trabajo se realizó con el apoyo económico de :

**CONACyT.**

México D. F., Enero de 2008.