

CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS DE LA INTERFASE ÓXIDO DE TITANIO/SOLUCIÓN ÁCIDA

Francisco Filippin¹, Fasoli Héctor^{1,2}, Silvina Fuentes¹, Raul Ortega¹, Narciso Díaz¹

¹Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FaCEN), Universidad Nacional de Catamarca (UNCA), Av. Belgrano 300, Catamarca, Argentina.

²Laboratorio de Hidrógeno, Facultad de Ingeniería del Ejército, UNDEF, Cabildo 15 (1416), Buenos Aires, Argentina.

Tel 03834420900. Cel 03834696355. E-mail ffilippin@exactas.unca.edu.ar

RESUMEN: Una alternativa para los dispositivos fotovoltaicos son las celdas fotoelectroquímicas. Estas celdas se elaboran poniendo en contacto un electrodo semiconductor con una solución. Entender cómo funcionan estos dispositivos requiere conocer las características de los materiales semiconductores y de cómo estos se comportan en contacto con una solución electrolítica. De los principales óxidos metálicos semiconductores, el óxido de titanio está entre los más estudiados debido a su alta estabilidad química, óptica y bajo costo. En el presente trabajo se investigaron las características electrónicas del crecimiento de películas de óxido sobre una superficie de titanio metálico, a diferentes potenciales de formación en una solución ácida, mediante la técnica de voltamperometría cíclica. Las películas formadas potenciodinámicamente muestran un comportamiento de un semiconductor tipo-n en el intervalo de potencial estudiado con una alta concentración de donores. Además, se evaluó la influencia de la densidad de carga consumida durante la formación de la película de óxido cuando tiene lugar la reacción de oxidación sobre el electrodo de titanio en contacto con la solución ácida.

Palabras clave: celdas fotoelectroquímicas, óxido de titanio, voltamperometría cíclica, semiconductor tipo-n.

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas la utilización de energía solar con sistemas químicos estables y económicos se ha convertido en el objeto de numerosos esfuerzos de investigación. Entre los más exitosos se encuentran aquellos que involucran la absorción de luz y la aparición de reacciones de transferencia del electrón en la interfase de un electrodo semiconductor con una solución (Grätzel, 2001).

El titanio (Ti) es un material termodinámicamente estable ante la corrosión y una perturbación potenciodinámica (anodización electroquímica) puede ser usada para formar películas de óxido sobre Ti. Durante la oxidación anódica diferentes tipos de óxidos de Ti (TiO, TiO₂, Ti₂O₃ y Ti₃O₅) se forman sobre la superficie del Ti, donde el TiO₂ es la película de óxido más estable, ligeramente deficiente en oxígeno y se encuentra con mayor frecuencia. Por otra parte, la determinación de las propiedades eléctricas semiconductoras (como el potencial de banda plana E_{bp} y la concentración de donores N_D) de películas de óxido formadas anódicamente, son interpretadas por una representación gráfica de Mott-Schottky (Schmickler y Santos, 2010).

Los datos en literatura muestran que las propiedades electrónicas son dependientes del potencial de formación de la película de óxido, del espesor de la misma, formada sobre el sustrato y del pretratamiento de la superficie sobre la cual crece el óxido anódico. Por ejemplo, (Schneider et al., 2009)

informaron que la concentración de N_D depende fuertemente del espesor de la película de óxido anódico sobre Ti. Por otro lado, (Schmidt et al., 2006) encontraron un comportamiento similar donde E_{bp} y N_D de las películas de óxido anódico formadas sobre superficie de Ti a diferentes potenciales de formación en soluciones reguladoras de pH, son dependientes del potencial de formación de la película, del espesor del óxido y del pH del electrolito.

En el presente trabajo, se utilizó el método potenciodinámico para crecer la película de óxido de Ti anódico a diferentes potenciales de formación. Con el fin de investigar las características eléctricas de la interfase óxido de Ti/solución ácida y estimar la concentración de donores, se adaptó el modelo de Mott-Scottky, donde N_D se correlaciona con la capacidad del semiconductor, como una función del potencial aplicado.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las mediciones electroquímicas fueron realizadas en una celda de tres electrodos (fig. 1a). Como electrodo de trabajo se utilizó un rectángulo de vidrio(10X30X1 mm) recubierto con una lámina delgada de Ti de 2 μm de espesor (electrodo vidrio/Ti) con una pureza de 99,8%, suministrado por la compañía Mateck (fig. 1b).

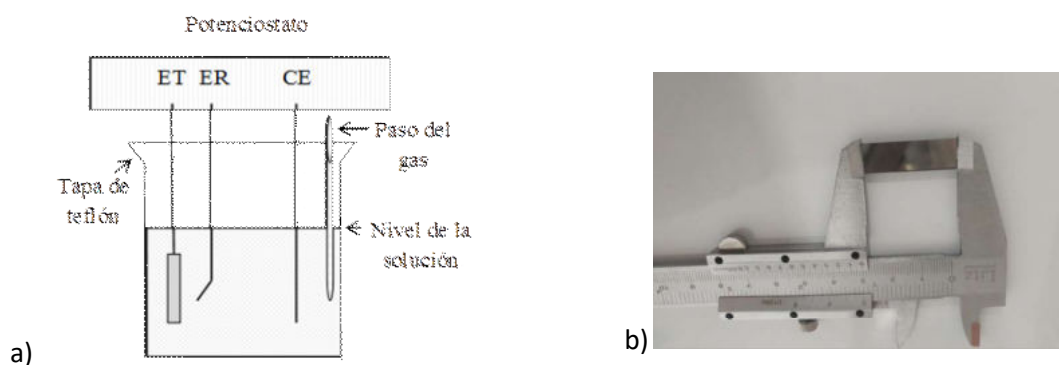


Figura 1: a) Celda electroquímica de tres electrodos. ET: electrodo de trabajo; ER: electrodo de referencia; CE: contra electrodo. b) ET: lámina delgada de Ti 2 μm de espesor, electrodo vidrio/Ti.
Autor

El electrodo de referencia usado fue el Ag/AgCl saturado en KCl ($E_{\text{Ag/AgCl}} = +0,229\text{V}$ vs ENH), conectado a la celda a través de un capilar de Luggin llenado con la misma solución del compartimento de la celda principal. El contraelectrodo utilizado para medir las pruebas electroquímicas fue un espiral de Pt policristalino de 0,5 cm de diámetro con un área superficial superior al electrodo de trabajo. Todos los potenciales de los electrodos hacen referencia a la escala de ENH (Electrodo Normal de Hidrógeno).

La técnica para las mediciones electroquímicas empleadas en este trabajo fue la voltamperometría cíclica (Bard y Faulkner, 2001; Villullas et al., 1999) y los experimentos se realizaron con un Potenciostato - Galvanostato Metrohm- Autolab, modelo PGSTAT302/302N controlado por computadora y equipado con el módulo Staircase y SCAN-GEN (fig. 2).

La película de óxido anódico fue formada potenciodinámicamente en una solución de 0,01M HClO_4 (pH = 2) en un intervalo de potencial entre E_i (límite de potencial inferior = 0,02 V) y diferentes E_f (límite de potencial superior = 1,15 V; 1,35 V; 1,55 V; 1,75 V y 1,95 V) vs ENH, con una velocidad de barrido de $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ en sentido negativo.

Después del crecimiento del óxido (electrodo vidrio/Ti/ TiO_2), el electrodo se mantuvo al mismo valor E_f durante 15 min para estabilizar la película de óxido.

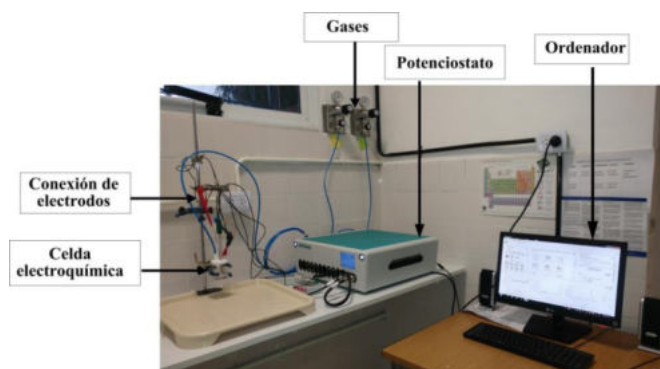


Figura 2: Potenciostato – Galvanostato Metrohm-Autolab PGSTAT302/302N. Autor

Para estimar la concentración de donores de la interfase óxido de Ti/solución ácida, se utilizó el comando *Mott-Schottky* del programa NOVA-AUTOLOAB (Software NOVA), con un circuito equivalente R_S-C_{CS} , donde R_S es la resistencia de la solución y C_{CS} la capacidad de la capa del óxido que describe el comportamiento de la película de óxido crecida electroquímicamente, utilizando una conexión en serie de los análogos eléctricos. Durante el ensayo, la solución fue desoxigenada mediante burbujeo continuo de nitrógeno gaseoso de alta pureza (99,999%, AGA) y a temperatura ambiente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Formación del óxido anódico de Ti

El sustrato de vidrio/Ti fue oxidado anódicamente en 0,01M HClO₄ bajo condiciones potenciodinámicas y a temperatura ambiente. El potencial de formación de la película de óxido E_f fue variado, como ya se describió, entre 1,15 V; 1,35 V; 1,55 V; 1,75 V y 1,95 V vs ENH, con una velocidad de barrido de $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ (electrodos vidrio/Ti/TiO₂) en sentido negativo. La fig. 3 muestra el voltamograma cíclico (VC) de densidad de corriente versus potencial aplicado (J-E) obtenido para el electrodo vidrio/Ti/TiO₂, a un potencial de formación $E_f = 1,15 \text{ V vs ENH}$. Se puede observar cómo la densidad de corriente J , intensidad de la corriente por unidad de área expuesta del electrodo dentro de la solución, aumenta lentamente hasta alcanzar el potencial del límite inferior catódico $E_i = 0,02 \text{ V vs ENH}$. A continuación, se invierte el sentido del barrido hacia la dirección de valores de E positivos crecientes. En el intervalo desde 0,4 V hasta 0,8 V vs ENH, J es baja y se observa la región de la doble capa, donde solamente adquieren lugar los procesos capacitivos. Luego, J asciende rápidamente hacia valores positivos donde tiene lugar la formación del óxido anódico. Una vez alcanzado el límite superior anódico de 1,15 V vs ENH, la dirección del barrido se invierte y J disminuye. El óxido se forma irreversiblemente donde, en una primera etapa, hay una rápida disminución de J seguida de un descenso lento hasta llegar a un valor cercano a cero. La flecha roja en la fig. 3 indica la dirección de la velocidad de barrido de potencial.

La densidad de carga eléctrica consumida durante la formación del óxido anódico $Q_{\text{óxido}}$ fue calculada por la integración numérica del perfil J vs t , desde el crecimiento del óxido anódico en t_0 hasta el momento cuando se completa el crecimiento del mismo en t_1 , ver inset en la fig. 3. Asimismo, la carga asociada a los procesos capacitivos de la doble capa fue sustraída del valor de $Q_{\text{óxido}}$ y la carga debida al desprendimiento del oxígeno es despreciable.

El comportamiento electroquímico de las curvas de VC obtenidas para el resto de los diferentes potenciales de formación E_f , manifiestan un comportamiento similar (fig. 3).

Los estudios en este trabajo están orientados hacia la formación y caracterización de películas delgadas de TiO₂ en soluciones de HClO₄ de baja concentración, lo cual apunta al desarrollo de óxidos altamente hidratados y formados en soluciones con baja concentración de impurezas (Filippin, 2016).

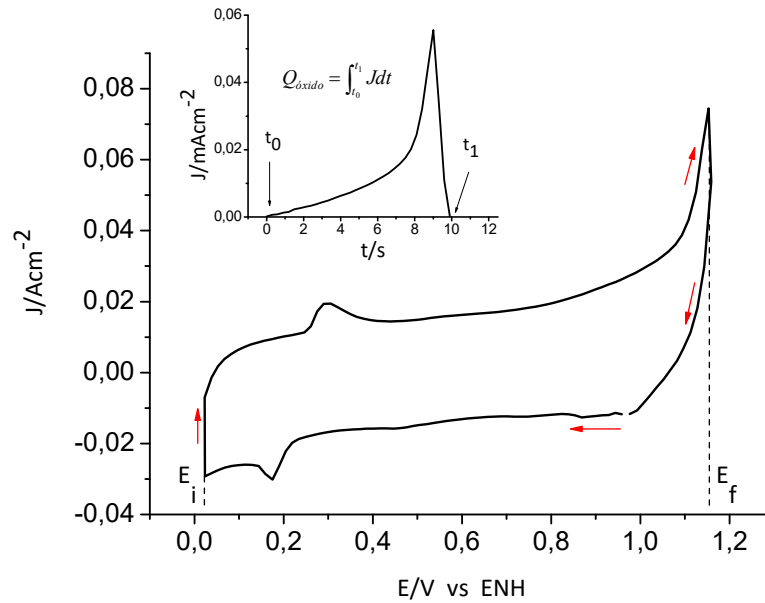


Figura 3: VC del electrodo vidrio/Ti/TiO₂ en 0,01M HClO₄ saturado con N₂; E_f = 1,15 V; v = 50 mVs⁻¹ a 25°C. El inset muestra el perfil de J vs t. Área geométrica del electrodo 1 cm². Crecimiento del óxido anódico potenciodinámicamente.

Después del crecimiento del óxido anódico, la película fue estabilizada manteniendo el potencial del electrodo durante 15 minutos al valor correspondiente de E_f. Posteriormente se realizó un ciclo potenciodinámico a 50 mVs⁻¹ entre 0,02 y 1,15 V vs ENH, en solución saturada con N₂. La fig. 4 permite ver el crecimiento (línea negra) y estabilización del óxido anódico (línea roja). De esta manera, se encuentra que el comportamiento electroquímico del electrodo formado potenciodinámicamente permaneció sin cambios.

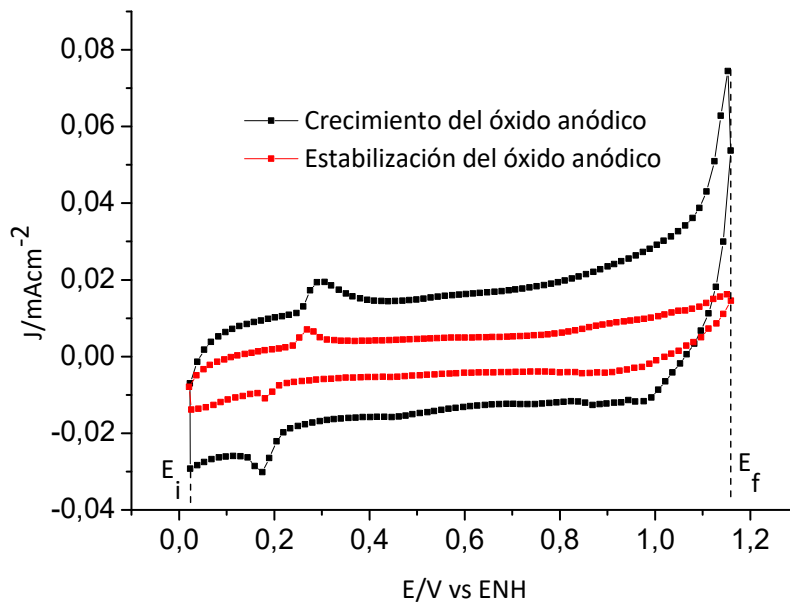


Figura 4: VC del electrodo vidrio/Ti/TiO₂ en 0,01M HClO₄ saturado con N₂; v = 50 mVs⁻¹ a 25°C. Área geométrica del electrodo 1cm². Crecimiento del óxido anódico de Ti (línea negra) y VC registrado luego de la estabilización durante 15 minutos (línea roja). E_f = 1,15 V vs ENH.

El procedimiento de estabilización no modifica apreciablemente el óxido formado anódicamente bajo las condiciones experimentales antes descrita. Este procedimiento llevado a cabo sobre el electrodo de vidrio/Ti/TiO₂ determina las condiciones de trabajo para el estudio de las características eléctricas de la interfase óxido de Ti/solución ácida y estimar la concentración de donores, a través del modelo de Mott-Schottky.

Características eléctricas de la película de óxido sobre el electrodo vidrio/Ti/TiO₂ a diferentes E_f

La representación de las gráficas de Mott-Schottky ha sido utilizada en la determinación de las propiedades semiconductoras de películas de óxido crecidas anódicamente (Devilliers y Mahé, 2010). La aproximación implica determinar la capacidad del semiconductor (C_{SC}) en la región de carga espacial (distribución de las cargas dentro de la región del semiconductor a una distancia aproximadamente del orden de 20 a 30 Å), como una función del potencial aplicado al electrodo (E). Se utilizó la siguiente ecuación (Schmickler y Santos, 2010):

$$\frac{1}{(C_{SC})^2} = \left(\frac{2N_A}{FN_D \epsilon_r \epsilon_0} \right) \left(E - E_{fb} - \frac{RT}{F} \right) \quad (1)$$

donde

N_A: Número de Avogadro (6,02X10²³ mol⁻¹).

N_D: Densidad de donores(concentración de las vacancias de oxígeno).

F: Constante de Faraday (96485 Cmol⁻¹).

ε_r: Permitividad relativa para el óxido de Ti (ε_r = 56).

ε₀: Permitividad del vacío (8,854X10⁻¹⁴ Fcm⁻¹).

E: Potencial medido.

E_{fb}: Potencial de banda plana (valor del potencial en el cual el nivel de Fermi del semiconductor es igual al de la solución y no hay doblamiento de bandas).

R: Constante de los gases (8,314 JK⁻¹mol⁻¹).

T: Temperatura absoluta (298 K).

En la fig. 5 se muestran los diagramas de C_{SC}⁻² vs E, obtenidos para películas formadas a E_f = 1,15 V; 1,35 V; 1,55 V; 1,75 V y 1,95 V vs ENH en 0,01M HClO₄, con burbujeo continuo de N₂ luego del procedimiento de estabilización del óxido.

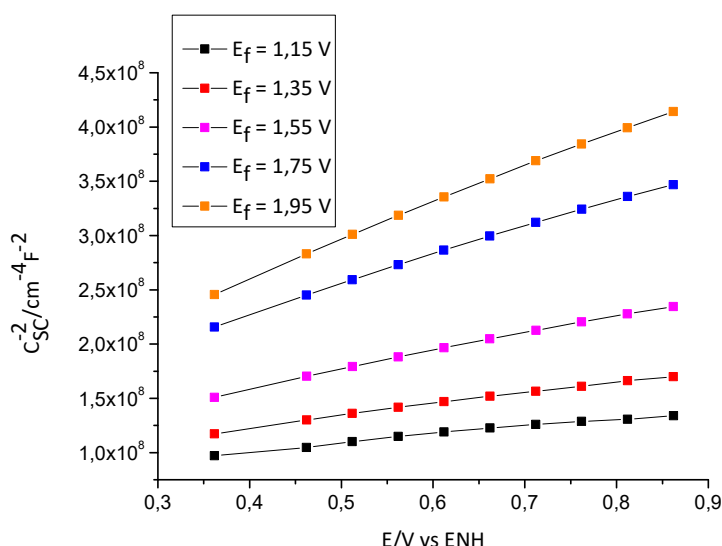


Figura 5: Gráficas de Mott-Schottky del electrodo vidrio/Ti/TiO₂ para E_f = 1,15 V; 1,35 V; 1,55 V; 1,75 V y 1,95 V vs ENH

Se puede observar en la fig. 5 que a medida que aumenta el E_f , las capacitancias se hacen más pequeñas y la zona lineal se mantiene en el intervalo de potenciales estudiado. Para valores de $E > 0,36$ V vs ENH, las gráficas lineales poseen pendiente positiva, corroborando que la película formada anódicamente se comporta como un semiconductor tipo-n en el intervalo de potencial estudiado en este trabajo.

Para el cálculo de E_{fb} y N_D se ha realizado un ajuste lineal en la zona de potenciales entre 0,36 V y 0,86 V vs ENH, por medio de la ecuación (1), donde la contribución del tercer término dentro del paréntesis es igual 0,026 V a temperatura ambiente. El E_{fb} fue determinado de la intersección de la recta con el eje de las abscisas y N_D fue calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$N_D = \frac{2N_A}{\alpha F \epsilon_r \epsilon_0} \quad (2)$$

Donde α es la pendiente de la recta.

Los valores de N_D estimados mediante las ecuaciones 1 y 2 se muestran en la Tabla 1, como así también el potencial de banda plana (E_{fb}) y la densidad de carga eléctrica consumida durante la formación del óxido anódico $Q_{\text{óxido}}$.

Tabla 1: Densidad de donores N_D , potencial de banda plana E_{fb} y densidad de carga eléctrica $Q_{\text{óxido}}$ del electrodo Vidrio/Ti/TiO₂ a diferentes potenciales de formación E_f .

Electrodo Vidrio/Ti/TiO ₂	N_D/cm^{-3}	E_{fb}/V	$Q_{\text{óxido}}/\text{mCcm}^{-2}$
$E_f = 1,15$ V vs ENH	$3,38 \times 10^{22}$	-0,96	0,122
$E_f = 1,35$ V vs ENH	$2,42 \times 10^{22}$	-0,78	0,164
$E_f = 1,55$ V vs ENH	$1,51 \times 10^{22}$	-0,56	0,281
$E_f = 1,75$ V vs ENH	$9,62 \times 10^{21}$	-0,47	0,948
$E_f = 1,95$ V vs ENH	$7,49 \times 10^{21}$	-0,38	1,725

La concentración de vacancias de oxígeno determinada a partir de la regresión lineal se encuentra en el intervalo de los datos reportados en la literatura (entre 10^{18} y 10^{23} cm^{-3}) (Schmidt et al., 2006). Como se muestra en la tabla 1, N_D es fuertemente dependiente de la carga del óxido anódico $Q_{\text{óxido}}$ y disminuye por debajo de los 8×10^{21} cm^{-3} para una carga de óxido de $1,725$ mCcm^{-2} . Esto es alrededor de dos órdenes de magnitud más alto para películas de óxido de Ti formada potenciodinámicamente en una solución de pH5.9 como el informado por (Schneider et al., 2009). Sin embargo, las concentraciones de vacancias de oxígeno estimadas en este artículo están en el orden de magnitud de (Filippin et al., 2016). Estos autores encontraron que N_D es aproximadamente 10^{22} cm^{-3} para una carga de óxido de $4,7$ mCcm^{-2} sobre un electrodo de vidrio/Ti/TiO₂ en $0,01\text{M}$ HClO₄. Por otra parte, se observa que N_D disminuye con E_f creciente. Este comportamiento está asociado con el nivel de vacancias de oxígeno y defectos como Ti^{+3} generados en los óxidos de Ti. Tanto las vacancias de oxígeno, que provienen de un ión O^{2-} faltante, como los Ti^{+3} se encuentran energéticamente muy por debajo de la banda de conducción, ceden electrones a la capa de conducción y son, por lo tanto, defectos donores. El cambio de N_D con el aumento de E_f está de acuerdo con lo observado por (Acevedo-Peña et al., 2010). Ellos interpretaron que conforme aumenta el E_f pueden generarse diferentes óxidos de Ti. En la interfase Ti/óxido se encuentran los óxidos de menor valencia (TiO), y conforme se desplaza hacia la interfase óxido/solución, se incrementa el estado de oxidación del Ti, llevando a la generación del TiO₂.

El potencial de banda plana E_{fb} cambia a valores negativos decrecientes cuando aumenta la carga del óxido anódico. Una posible causa de la variación del E_{fb} con el E_f podría ser la evolución de óxidos que se forman durante el crecimiento anódico pasando desde el TiO, Ti₂O₃ hasta llegar al TiO₂. Para el caso particular de un semiconductor de tipo-n, la zona próxima a la superficie del mismo se vacía parcialmente de portadores de carga mayoritarios, dando lugar a la formación de una capa de agotamiento. Cuando se produce esta situación la energía electrónica extra hace que las bandas se

doblen hacia arriba y la concentración de electrones fluyen de la región cercana a la superficie hacia la solución y las únicas cargas que permanecen en la misma son las cargas positivas debido a la concentración de impurezas donadoras N_D (González Velasco, 2010).

CONCLUSIONES

En este trabajo se investigaron las características electrónicas del crecimiento de películas de óxido sobre una superficie de Ti metálico, a diferentes potenciales de formación en una solución ácida y a temperatura ambiente. Se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica y se adaptó el modelo de Mott-Schottky para correlacionar la capacidad del semiconductor, como una función del potencial aplicado.

El óxido anódico formado sobre el sustrato vidrio/Ti resultó ser estable y no mostró modificaciones durante el barrido potenciodinámico a 50 mVs^{-1} entre $0,02$ y $E_f = 1,15 \text{ V}$; $1,35 \text{ V}$; $1,55 \text{ V}$; $1,75 \text{ V}$ y $1,95 \text{ V}$ vs ENH, en solución saturada con N_2 .

Basándose en el análisis de Mott-Schottky se demostró que el electrodo de vidrio/Ti/TiO₂ se comporta como un semiconductor tipo-n con un número de vacancias de oxígeno del orden de 10^{22} cm^{-3} . Además, el potencial de banda plana E_{fb} y la concentración de donores N_D de las películas de óxidos formadas anódicamente son dependientes del potencial de formación del óxido E_f .

Finalmente, se encontraron las condiciones experimentales óptimas de preparación del electrodo de vidrio/Ti/TiO₂, siendo este aspecto de suma importancia para el desarrollo de líneas futuras de trabajo.

REFERENCIAS

- Acevedo-Peña P., Vázquez G., Laverde D., Pedraza-Rosas J. E. y González I. (2010). Propiedades semiconductoras de películas anódicas de Ti: influencia de las transformaciones estructurales. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 30, 2, 201-209
- Bard A. J., Faulkner L. R. (2001). *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2^o edición, Wiley, New York.
- Devilliers D. y Mahé E. (2010). *Electrochimica Acta* 55, 8207 - 8214.
- Filippin F. A. (2016). Estudios electroquímicos de la reacción de reducción de oxígeno sobre electrodos de óxido de titanio modificado con platino, pp. 56. Publicaciones – FaMAF, Córdoba.
- Filippin F. A., Santos E. y AVALLE L.B. (2016). Evaluación de las propiedades semiconductoras de la película de óxido de titanio sobre el sustrato vidrio/Ti/TiO₂ en una solución ácida diluida. *Anales AFA* 28, 2, 45-49.
- González Velasco J. (2010). *Fotoelectroquímica de semiconductores, su aplicación a la conversión y almacenamiento de energía solar*. Editorial Reverté. S.A., Barcelona, España:
- Grätzel M. (2001). *Photoelectrochemical cells*. *Nature* 414, 338-344.
- Schmidt A.M., Azambuja D.S. y Martini E.M.A. (2006). Semiconductive properties of titanium anodic oxide films in McIlvaine buffer solution. *Corr. Sci.* 48, 10, 2901 - 2912.
- Schmickler W. y Santos E. (2010). *Interfacial electrochemistry*. 2^a edición, pp. 115 - 129. Springer, Berlin.
- Schneider M., Schroth S., Schilm J. y Michaelis A. (2009). Micro-EIS of anodic thin oxide films on titanium for capacitor applications. *Electrochimica Acta* 54, 2663 - 2671.
- Software NOVA versión 1.7.7. Compañía Metrohm Autolab BV.
- Villullas H.M., Ticianelli E.A., Macagno V.A. y González E.R. (1999). *Electroquímica. Fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario*. P. 115. Editorial Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba.

ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF THE TITANIUM OXIDE/ACID SOLUTION INTERFACE

ABSTRACT: An alternative to photovoltaic devices are photoelectrochemical cells. These cells are made by contacting a semiconductor electrode with a solution. Understanding how these devices work requires knowledge of the characteristics of semiconductor materials and how they behave in contact with an electrolytic solution. Of the main semiconducting metal oxides, titanium oxide is among the most studied due to its high chemical and optical stability and low cost. In the present work, the electronic characteristics of the growth of oxide films on a metallic titanium surface, at different formation potentials in an acid solution, were investigated by means of the cyclic voltammetry technique. The potentiodynamically formed films show the behavior of an n-type semiconductor in the potential range studied with a high concentration of donors. In addition, the influence of the charge density consumed during the formation of the oxide film when the oxidation reaction takes place on the titanium electrode in contact with the acid solution was evaluated.

KEYWORDS: photoelectrochemical cells, titanium oxide, cyclic voltammetry, n-type semiconductor.