

**PROCESOS DE MONORIENTACION CRISTALINA
DE SUPERFICIES METALICAS**

TESIS

para optar al grado de
Doctor en Ciencias Físicas
presentada en la
Universidad Nacional de La Plata

por
JOSE C. CANULLO

-----  -----

Directores: Dr. A. J. Arvía y Dr. W. E. Triaca

Jurado: - Dr. A. L. PLastino
- Dr. B. C. Rivero
- Dra. M. I. Florit
- Dra. M. E. Martins
- Dr. A. López García

-- 1993 --

*Al buen Dios, mi Señor, de quien todo
he recibido y a quien todo me debo.*

A Patricia, Clara, Lucía, ...

Agradecimientos

- *Agradezco sinceramente al Dr. A. Arvía el haberme honrado con su confianza, amistad y apoyo permanente en todos los emprendimientos realizados desde mi ingreso al Inifta. Los enriquecedores comentarios mantenidos a lo largo de este trabajo -como director de tesis- fueron para mí, un invaluable aporte.*
- *Al Dr. W. Triaca quien en su carácter de director de esta tesis, manifestó en todo momento un gran interés en el desarrollo de los trabajos. Durante los mismos pude apreciar no sólo su competencia científica sino también sus remarcables cualidades humanas. Su amistad fue corroborada con su paciencia y sus oportunos consejos, que él encuentre aquí la expresión de mi más sincero reconocimiento.*
- *Deseo agradecer el fructífero contacto con el Dr. A. Plastino cuyos aportes en Teoría de la Información me resultaron muy valiosos.*
- *Al Dr. D. M. Kolb, por la experiencia adquirida, durante mi estadía en el Max Planck Institut, en los trabajos con monocristales y el análisis de superficies por difracción de electrones.*
- *Al Dr. J. Podestá, quien a lo largo de esta tesis me brindó su amistad, consejo y disponibilidad profesional, demostrados en los trabajos compartidos.*

- A la Ing. J. Kessler y los Dres. A. Visintín, F. C. Nart, H. L. Fignanelli, R. C. Salvarezza, M. E. Martins, E. Custidiano con quienes una experiencia de verdadero trabajo en colaboración ha sido muy enriquecedora bajo todo punto de vista.

- A mi amigo el Dr. H. R. Cánepa por su dedicación a la lectura crítica de párrafos de esta tesis y por sus valiosas sugerencias en la redacción de la misma.

- A los Ingenieros J. L. San Martín y G. País quienes siempre me brindaron su colaboración y cordialidad profesional allanando caminos para la resolución de problemas técnicos.

- A la Lic. D. Montecoliva y al Sr. J. P. Robutti quienes pusieron todo su entusiasmo y demostraron su competencia en la realización del goniómetro de orientación de monocristales por laser.

- A los Ing. J. Rapallini, J. Massarutti y a los Señores O. Aramburu, J. H. Celli, A. G. M. de Celli, y a todos los miembros del Instituto quienes de diferente manera me han brindado su amistad y colaboración, para todos mi agradecimiento.

- Quiero mencionar muy especialmente a dos personas que significan mucho para mí: al Abad Dom Bernardo Olivera (o.c.s.o), mi maestro y guía espiritual quien me mostró el modo de aunar en una síntesis la contemplación de Dios y la Naturaleza; y al Dr. R. Muñoz Soler, por su sabiduría, por su visión optimista del hombre, por las horas de fecunda charla compartidas y por la esperanza que depositó en mí.

- A mis padres y a todos mis amigos de SM quienes me acompañaron durante todo este tiempo con su aliento y oraciones.

- También aquí quiero dejar expresado mi agradecimiento más profundo a mi esposa Patricia Inés quien con su amor, paciencia y esfuerzo no sólo colaboró en el tipeado de los diferentes trabajos hasta la redacción final de la misma, sino que también me alentó desde el comienzo con su buen ánimo brindándome su permanente apoyo.

*Procesos de monorientación
cristalina de superficies
metálicas*

INDICE GENERAL

INTRODUCCION	1
Referencias	3
CAPITULO I: <u>Aspectos relacionados con la estructura de los metales</u>	5
I. 1. <u>Bases cristalográficas</u>	6
I. 1. 1. Redes Cristalinas	6
I. 1. 2. Indices de Miller	7
I. 1. 3. Proyecciones	9
I. 1. 4. Triángulo cristalográfico fundamental	14
I. 1. 5. Modelos de superficies cristalinas y su nomenclatura	15
I. 2. <u>Consideraciones sobre la Energía Superficial</u>	24
I. 2. 1. Teorema de Wulf-Herring.	24
I. 2. 2. Determinación de la relación entre energía libre superficial y estructura cristalina aplicando Teoría de la Información	28
I. 2. 2. 1. Estructura superficial de los cristales cúbicos . Area real y área geométrica.	29
I. 2. 2. 2. Teoría de la Información: su aplicación y resultados obtenidos.	32
I. 3. <u>Método experimentales de preparación de superficies de electrodos monocristalinos.</u>	38
I. 3. 1. Métodos generales	38
I. 3. 1. 1. Crecimiento cristalino desde el metal fundido.	38
I. 3. 1. 2. Crecimiento a partir del vapor metálico.	39
I. 3. 1. 3. Crecimiento metálico por electrodepositado usando una solución electrolítica.	40
I. 3. 2. Método de obtención de monocristales esféricos. Orientación y tratamiento superficial.	41
I. 3. 2. 1. Desarrollo del monocristal.	41
I. 3. 2. 2. Determinación de la orientación espacial del monocristal.	42
I. 3. 2. 3. Tratamiento de la superficie obtenida.	53
I. 3. 2. 3. 1. Desbastado mecánico del cristal.	53

I. 3. 2. 3. 2. Pulido químico o electroquímico.	54
I. 3. 2. 3. 3. Tratamiento de la superficie cristalina a temperatura y atmósfera controladas.	54
I. 4. <u>Apéndice I. A.</u> Breve reseña de la Teoría de la Información.	57
I. 5. <u>Apéndice I. B.</u> Técnicas de Microscopía empleadas en la caracterización de las superficies.	59
I. 6. <u>Referencias</u>	68
CAPITULO II: <u>Consideraciones básicas sobre la interfase metal solución y técnicas electroquímicas.</u>	71
II. 1. <u>Introducción</u>	72
II. 2. <u>La interfase electroquímica</u>	72
II. 3. <u>Variables de estudio en la interfase electroquímica</u>	76
II. 4. <u>Posibles orígenes de estados múltiples de adsorción de monocapas atómicas en electrodos</u>	82
II. 5. <u>Adsorción a subpotenciales</u>	83
II. 5. 1. Efectos de adsorción iónica.	83
II. 5. 2. Formación de monocapas metálicas sobre el sustrato.	85
II. 6. <u>Interpretación de las curvas voltamperométricas de la deposición a subpotenciales de H sobre Pt: Picos agudos y picos anchos</u>	89
II. 7. <u>Comportamiento del H depositado a subpotencial sobre Pt(111) enfriado en agua</u>	100
II. 8. <u>Apéndice</u> Descripción del instrumental empleado en las mediciones potenciodinámicas. Descripción de un ensayo.	112
II. 9. <u>Referencias</u>	122

CAPITULO III: <u>Procesos de monorientación de superficies metálicas.</u>	126
III. 1. <u>Introducción</u>	127
III. 2. <u>Fenómenos asociados al proceso de monorientación</u>	129
III. 2. 1. La perturbación electroquímica como generadora de vibraciones en la red.	129
III. 2. 2. Influencia de la frecuencia de la perturbación electroquímica sobre la monorientación.	129
III. 2. 3. Resultados de tratamientos de monorientación en función de los potenciales aplicados.	135
III. 2. 4. Correlación entre la perturbación electroquímica y los patrones cristalinos resultantes.	138
III. 3. <u>Reglas que sigue el proceso de la monorientación.</u>	142
III. 3. 1. Obtención de las fórmulas para el desarrollo de una monorientación cristalina determinada.	142
III. 3. 2. Análisis de las fórmulas de monorientación.	144
III. 3. 3. Significado de Pr y W .	144
III. 3. 4. Precisión de las fórmulas.	145
III. 3. 5. Asimetría Controlada.	148
III. 3. 6. Generalización de las fórmulas a todos los planos cristalinos.	150
III. 4. <u>Análisis de otros aspectos involucrados en la monorientación.</u>	153
III. 4. 1. Independencia de las condiciones iniciales del sustrato.	153
III. 4. 2. Energías superficiales relativas.	154
III. 4. 3. Corolarios.	155
III. 4. 4. Proporción de átomos superficiales removidos en cada hemicyclo.	155
III. 4. 5. Determinación de la parte promotora de la monorientación en la perturbación electroquímica.	156
III. 5. <u>Patrones cristalográficos.</u>	158
III. 5. 1. Introducción.	158
III. 5. 2. Descripción de las superficies obtenidas.	163
III. 5. 2. 1. Superficies macrofacetadas.	165
III. 5. 2. 2. Cristales tallados.	175

III. 6. Apéndice I: Incidencia de los fonones en el reordenamiento superficial.	
<u>Antecedentes.</u>	185
III. 7. Apéndice II: <u>Interpretación del fenómeno de la monorientación</u>	187
III. 7. 1. Generación de fonones en la red cristalina.	187
III. 7. 2. Algunos comentarios sobre la termodinámica de la monorientación.	202
III. 7. 3. Reacciones electroquímicas y probables mecanismos asociados a la monorientación.	203
III. 7. 3. 1. Introducción.	203
III. 7. 3. 2. Papel de los átomos de hidrógeno adsorbidos en la monorientación.	210
III. 7. 3. 3. Morfologías cristalinas resultantes de la variación de la simetría y de la frecuencia de la perturbación electroquímica.	215
III. 7. 3. 3. 1. Resultados experimentales.	215
III. 7. 3. 3. 2. Conceptos previos necesarios para la interpretación de los mecanismos.	217
III. 7. 3. 3. 3. Crecimiento globular.	218
III. 7. 3. 3. 4. Influencia de los modos vibracionales en la formación de otros tipos de morfología.	225
III. 7. 3. 3. 5. Análisis de los resultados experimentales.	227
III. 7. 3. 3. 6. Análisis de los resultados correspondientes al desarrollo de la monorientación (111).	233
III. 8. Apéndice III: <u>Atlas cristalográfico</u>	238
III. 8. 1. Sección I: Introducción.	239
III. 8. 2. Sección II: Patrones cristalinos generados por facetado electroquímico.	258
III. 8. 3. Sección III: Patrones cristalinos generados por tallado electroquímico.	266
III. 9. <u>Referencias.</u>	274
CAPITULO IV: Conclusiones.	279

Introducción

INTRODUCCION

Para la interpretación mecanística de los procesos electroquímicos se requiere el conocimiento detallado de la estructura y de la composición química de los electrodos a nivel atómico, especialmente cuando se estudian reacciones de adsorción o formación de depósitos.

El uso de electrodos monocristalinos con estructuras superficiales bien definidas sentó las bases de un importante desarrollo en la Electroquímica física (1).

Si bien los materiales monocristalinos fueron tenidos en cuenta desde hace largo tiempo para estudios electroquímicos (2), su uso rutinario se efectuó a partir de la década del 70.

En la actualidad, las superficies de electrodos monocristalinos son preparadas a menudo por "sputtering" y recocido en cámara de ultra alto vacío, testeadas posteriormente por métodos tales como difracción de electrones (LEED o RHEED), o bien son obtenidas mediante técnicas más sencillas disponibles en laboratorios electroquímicos. Estas últimas pueden ser: pulido químico o electroquímico (3), fusión a la llama (4), o recocido en vapor de iodo (5). La calidad de la superficie cristalina es controlada por voltamperometría cíclica, u otras técnicas ópticas tales como la electroreflectancia.

El método de fusión por llama de metales nobles tales como platino (4, 6, 7), oro (8), plata (9), o iridio (10) se ha convertido en un método muy conveniente y eficiente para la obtención de superficies monocristalinas de alta calidad. A partir de las experiencias desarrolladas por Gwathmey (11), varios fueron los autores que utilizaron la fusión de un extremo de un alambre para obtener un monocristal esférico de platino, oro o rodio (11-13). Clavilier et al (4, 6) utilizaron el método de fusión para fabricar electrodos con estructuras superficiales bien definidas a partir de cortes de esferas monocristalinas, que reemplazaron a electrodos monocristalinos construídos con materiales crecidos mediante técnicas clásicas de crecimiento cristalino por lo general muy costosas.

En años recientes, aplicando perturbaciones de potencial periódicas a alambres de platino policristalino en medio ácido, se observaron cambios en las respuestas voltamperométricas de los mismos (14-16), que resultaban semejantes a las existentes en la bibliografía correspondientes a los voltamperogramas patrones de monocristales de platino con superficies (100) y (111).

Esto indujo a pensar que estaban ocurriendo cambios en la superficie del electrodo tendientes a la formación de una superficie con orientación cristalina preferencial, proceso al que se denominó monorientación.

Siendo el material de partida Pt policristalino resultó difícil obtener una información cristalográfica de la superficie del electrodo monorientado, agravada

por el hecho de que el facetado producido impedía el uso de técnicas de difracción de electrones rasantes, LEED o RHEED, las cuales requieren superficies lisas a nivel microscópico.

Al trabajar con electrodos esféricos monocristalinos de Pt, se encontró que la perturbación electroquímica aplicada generaba patrones cristalográficos definidos y unívocos(17) La información provista por estos patrones permitió ajustar los potenciales de la perturbación de manera de obtener simetrías cristalinas correspondientes a estructuras facetadas (100), (110) y (111).

En este trabajo de tesis se ha intentado identificar los procesos involucrados en el fenómeno de la monorientación, determinando las causas que lo originan y sus leyes.

El material de la tesis se presenta de acuerdo al siguiente orden:

- en el capítulo I se tratan aspectos relacionados con la estructura cristalográfica de los metales empleados. En particular, se presenta la descripción de un equipo goniométrico diseñado y construido para determinar la orientación de esferas monocristalinas mediante el uso de un laser de He-Ne.
- en el capítulo II se consideran aspectos generales de la electroquímica de interfases, y se presenta una interpretación de las curvas voltamperométricas de la deposición de H a subpotenciales sobre Pt.
- en el capítulo III se presenta los experimentos realizados y la interpretación de los mismos, que condujeron al análisis y comprensión del fenómeno de la monorientación, determinándose las leyes empíricas que vinculan los parámetros electroquímicos de la perturbación aplicada con las estructuras cristalográficas obtenidas. Se propone un modelo de la monorientación basado en la reconstrucción superficial por fonones, adjuntándose reacciones electroquímicas y probables mecanismos asociados. Se incluye además un Atlas con todos los patrones cristalográficos que se pueden obtener por tratamiento de monorientación.
- Finalmente, en el capítulo IV se resume los principales aportes y conclusiones de esta tesis.

Referencias

- 1.- A. Hamelin, "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol. 16, p. 1, eds. B. E. Conway, R. E. White y J. O'M. Bockris, Plenum, N. York (1985).
- 2.- D. K. Roe y H. Gerischer, J. Electrochem. Soc. 110, (1963) 350 y sus referencias.
- 3.- A. Bewick y B. Thomas, J. Electroanal. Chem. 65 (1975) 911; D. Dickertmann, J. Schultze y K. Vetter, J. Electroanal. Chem. 55 (1974) 429.

- 4.- J. Clavilier, R. Faure, G. Ginet y R. Durand, J. Electroanal. Chem. 107 (1980) 205.
- 5.- D. Zurawski, L. Rice, M. Hourani y A. Wieckowski, J. Electroanal. Chem. 230 (1987) 221.
- 6.- J. Clavilier, J. Electroanal. Chem. 107 (1980) 211.
- 7.- S. Motoo y N. Furuya, J. Electroanal. Chem. 172 (1984) 339.
- 8.- D. M. Kolb y J. Schneider, Electrochim. Acta 31 (1986) 929.
- 9.- A. Hamelin, L. Doubova, D. Wagner y H. S. Schirmer, J. Electroanal. Chem. 220 (1987) 155.
- 10.- S. Motoo y N. Furuya, J. Electroanal. Chem. 167 (1984) 309; 181 (1984) 301.
- 11.- A. T. Gwathmey y R. E. Cunningham, Adv. Catal. 10 (1958) 57.
- 12.- M. Flytzani-Stephanopoulos, S. Wong y L. D. Schmidt, J. Catal. 49 (1977) 51.
- 13.- M. Flytzani-Stephanopoulos y L. D. Schmidt, Prog. Surf. Sci., 9 (1979) 83.
- 14.- J. C. Canullo, W. E. Triaca y A. J. Arvía, J. Electroanal. Chem., 175 (1984) 337.
- 15.- R. M. Cerviño, W. E. Triaca y A. J. Arvía, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 266.
- 16.- R. M. Cerviño, W. E. Triaca y A. J. Arvía, J. Electroanal. Chem. 182 (1985) 51.
- 17.- J. C. Canullo, W. E. Triaca y A. J. Arvía, J. Electroanal. Chem., 200 (1986) 397.

Capítulo I

Aspectos relacionados con la estructura de los metales

ASPECTOS RELACIONADOS CON LA ESTRUCTURA DE LOS METALESI. 1. Bases Cristalográficas

I. 1. 1. Redes cristalinas

La característica esencial de un monocristal es la naturaleza periódica de su estructura. Su arreglo estructural atómico puede relacionarse con una red tridimensional de puntos. Las coordenadas en un punto dado de la red (o átomo en la estructura) están referidas a los ejes del cristal, por ejemplo, para el sistema cúbico los ejes están en ángulo recto entre sí. Hay siete sistemas de ejes y, por lo tanto, siete sistemas cristalinos en cristalografía [1,2,3] (Fig. 1).

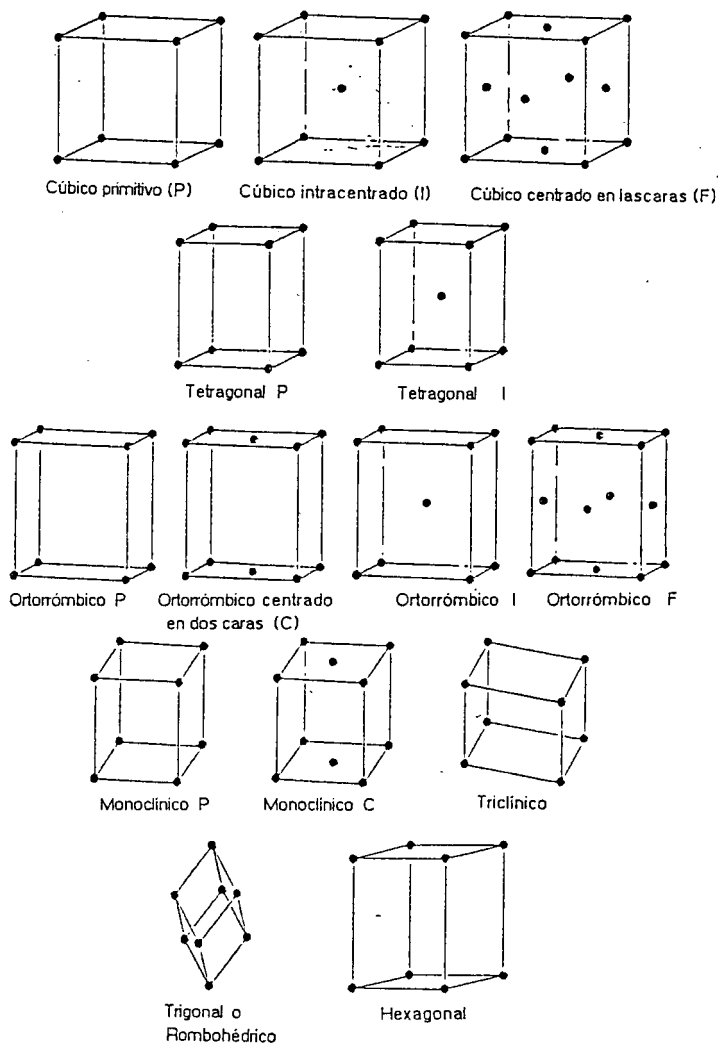


Fig. 1. Los siete sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, ortorrómbico, monoclínico, triclínico, trigonal y hexagonal. Las formas posibles en que se presentan totalizan las catorce redes de Bravais [1].

Los ejes forman los bordes de un paralelepípedo llamado celda unitaria, la cual es la unidad fundamental de construcción del cristal. La celda unitaria tiene un arreglo atómico definido con los puntos o nodos de la red en cada esquina y, en algunos casos, los puntos de la red están en el centro de la cara o del volumen de la celda. La mayoría de los metales cristalizan en el sistema cúbico (centrado en las caras, centrado en el cuerpo o simple). El Zn y el Cd cristalizan en el sistema hexagonal, el Bi en el sistema romboédrico y el Sn en el sistema tetragonal. Se pondrá énfasis en el sistema cúbico, en particular, en el centrado en las caras (fcc: del inglés face-centered-cubic), caso del Pt, Au, Ag, Cu, Pb, etc.

I. 1. 2. Índices de Miller

El sistema universal de notación para las caras cristalinas está constituido por los índices de Miller. La orientación de un plano cristalino está referida a los ejes del cristal, y su notación se determina como sigue:

- 1- Se hallan los valores de la intersección del plano con los ejes.
- 2- Se toman los correspondientes recíprocos y se los reduce a los tres enteros menores que tengan la misma relación (4 en el caso del sistema de empaquetamiento compacto hexagonal (hcp)). La orientación del plano cristalino se expresa indicando estos índices entre paréntesis, por ejemplo, (hkl). Todos los planos paralelos resultan con los mismos índices. Los valores de las intersecciones negativas se expresan con un signo superior negativo. La notación {hkl} indica una familia de planos equivalentes en el cristal, por ejemplo las seis caras diferentes de un cubo, o la familia de planos {110} (que forman un dodecaedro) los cuales son:

$$\{110\} = \{(110), (011), (101), (\bar{1}10), (1\bar{1}0), (01\bar{1}), (0\bar{1}1), (\bar{1}01), (10\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}0), (\bar{1}0\bar{1}), (0\bar{1}\bar{1})\}$$

Todos estos planos tienen la misma configuración atómica. La Fig. 2 muestra los índices de Miller de algunos planos importantes del sistema cúbico y el hexagonal compacto.

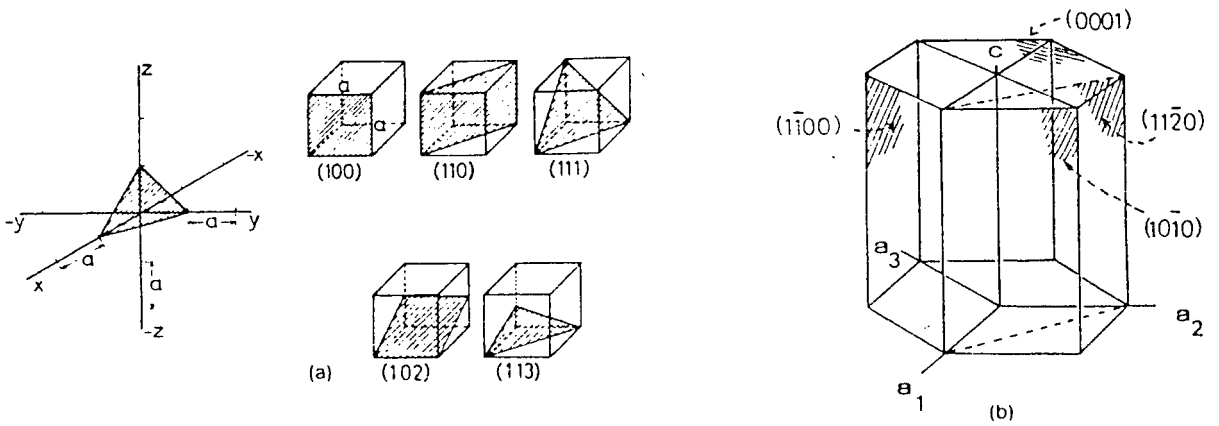


Fig. 2. a) Los tres ejes ortogonales y el plano (111) para el sistema cúbico. Se muestran algunos planos importantes y sus índices de Miller para el sistema cúbico. b) Los cuatro ejes y algunos planos importantes para el sistema hexagonal compacto [3].

Cualquier conjunto de planos no-paralelos que intersectan a lo largo de una recta o rectas paralelas son planos de una zona y la dirección de sus intersecciones es el eje de la zona $[hkl]$, por medio de la cual queda designada (Fig. 3a). Sobre un cristal las caras de una zona forman un cinturón alrededor del cristal (Fig. 3b). Esta misma notación es usada para designar al eje perpendicular a un plano $(h_i k_i l_i)$, que es llamado dirección $[h_i k_i l_i]$ del plano [4].

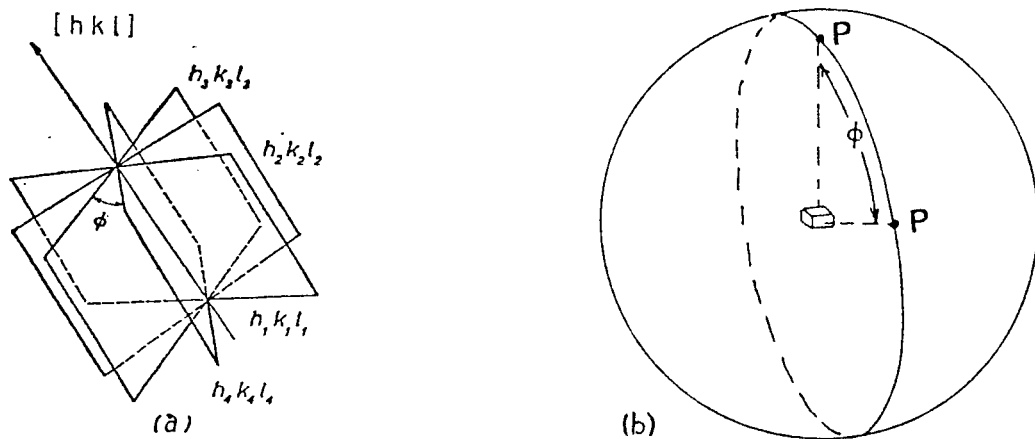


Fig. 3. a) Planos en una zona. b) Ángulo ϕ entre dos polos medidos sobre el círculo mayor. El círculo mayor es la zona que contiene las direcciones de los dos polos.

I. 1. 3. Proyecciones

Las proyecciones juegan un papel importante en la descripción gráfica de las relaciones espaciales de las caras cristalinas y sus direcciones. Las hay de varios tipos, sirviendo cada una a un propósito específico. La Fig. 4. muestra la proyección esférica de un cristal isométrico (una combinación de un cubo, un octaedro, y un dodecaedro).

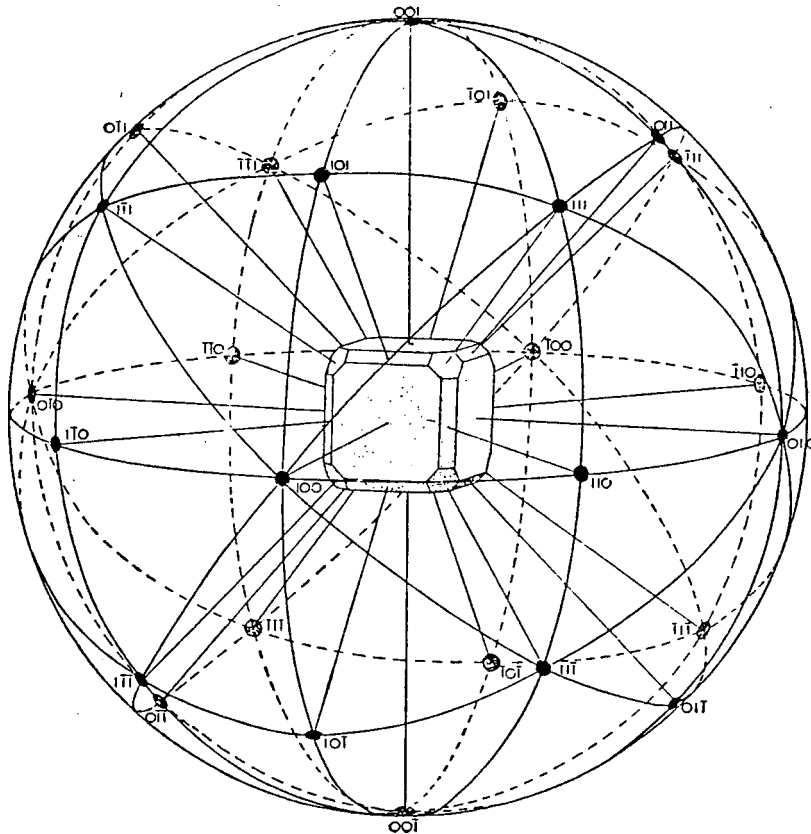


Fig. 4. Proyección esférica del cubo {100}, el octaedro {111} y el dodecaedro {110}.

Para construir la proyección esférica, el cristal es rodeado por una esfera cuyo centro coincide con el del cristal. Las normales a cada cara cristalina son dibujadas desde el centro hasta su intersección con la superficie de la esfera. Los puntos de intersección de las normales con la esfera determinan los polos de las caras. El ángulo entre dos planos cualesquiera es igual al ángulo entre sus polos medidos sobre el círculo máximo (gran círculo) de la esfera (expresados en grados) (Fig.3b). Las caras cristalinas cuyos bordes de intersección son paralelos tienen polos, los cuales yacen sobre un gran círculo de la esfera. Estos grandes círculos que contienen dos o más polos son las zonas definidas anteriormente. La proyección esférica es tridimensional y no puede ser usada

fácilmente en una descripción rutinaria de las caras cristalinas y de las direcciones. Por ello, se emplea la representación bidimensional donde los polos son proyectados en un plano. La elección de la posición del plano y la manera de la proyección en él están determinadas por el uso al cual van a ser destinadas estas proyecciones. En la proyección estereográfica el plano de proyección es el plano ecuatorial de la proyección esférica. La ubicación de cada polo en la proyección estereográfica es obtenida determinando el punto de intersección con el plano ecuatorial de una recta dibujada desde el polo de una cara cristalina al polo sur (Fig.5) de la proyección esférica.

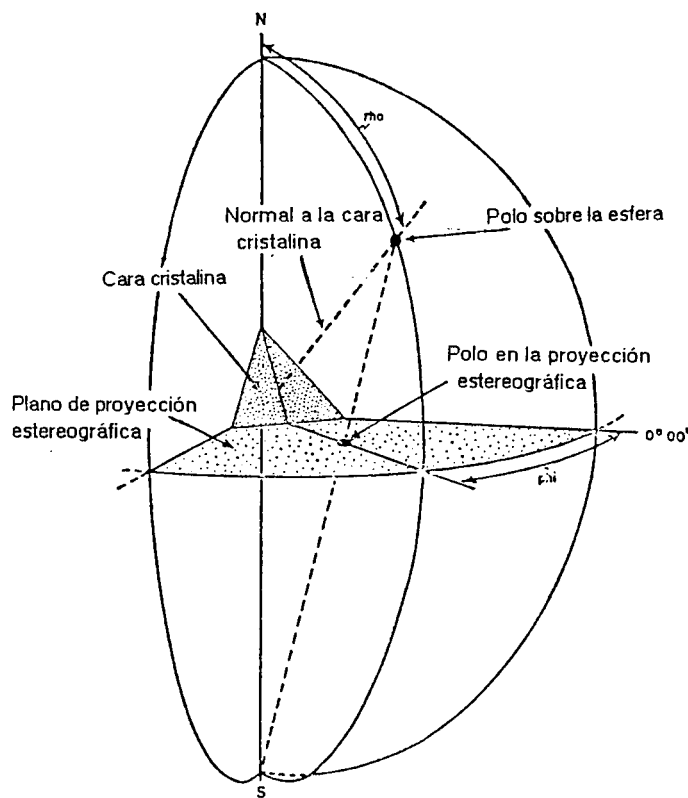


Fig. 5. Ubicación de un polo de una cara cristalina en una proyección estereográfica.

La construcción de la proyección estereográfica del cubo, octaedro y dodecaedro se muestra en la Fig. 6.

La Fig. 7. muestra el plano de la proyección estereográfica. Debe tenerse en cuenta que la proyección representada corresponde a la hemisfera superior (norte) y que "debajo" de los planos de la familia $\{111\}$ representada en la Fig. 7 están los planos $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(11\bar{1})$ y $(\bar{1}11)$ (así para todas las demás familias de planos). Las zonas meridianas norte-sur de la proyección esférica aparecen como rectas radiales en la proyección estereográfica. Los otros grandes círculos o arcos de círculos son transferidos a la proyección estereográfica como arcos. Esta última propiedad permite una fácil construcción geométrica.

denominada red de Wulff formada por la proyección de la red de líneas de latitud y longitud de la esfera de referencia sobre el plano red estereográfica: (Fig. 8). Los ángulos entre dos puntos cualesquiera pueden ser determinados en esta red colocando los puntos sobre el mismo círculo mayor y midiendo su diferencia en latitud manteniendo el centro de la proyección en el punto central de la red de Wulff.

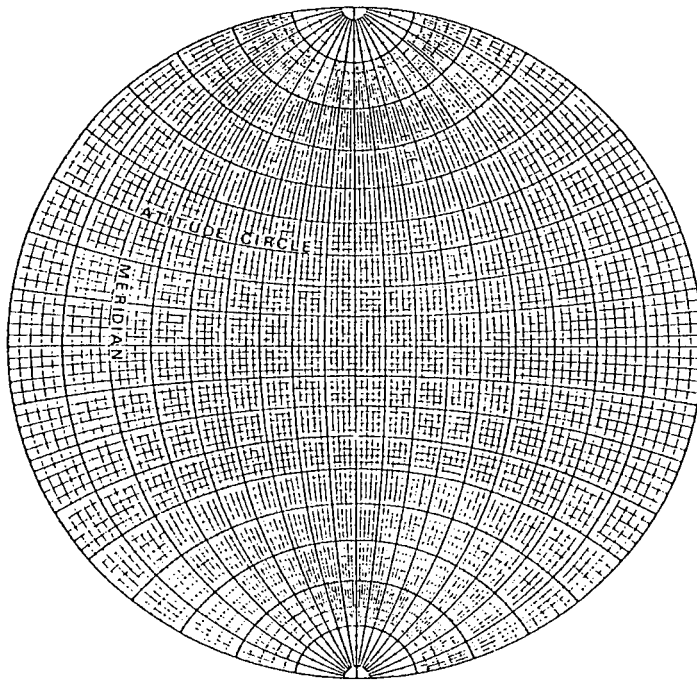


Fig. 8. Red estereográfica de Wulff o del tipo meridional, con graduación de 2° [5].

Como en la proyección estereográfica, la proyección ortográfica es deducida de la proyección esférica. En este caso los polos de la esfera de referencia se proyectan en líneas perpendiculares al plano tangente al polo norte (Fig.9). La Fig. 10 muestra la configuración en el plano. La proyección ortográfica es de suma utilidad para la comprensión e interpretación de las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y figuras cristalográficas presentadas en esta tesis.

I. 1. 4. Triángulo cristalográfico fundamental

El triángulo delimitado por la familia de polos $\{100\}$, $\{110\}$ y $\{111\}$ sobre la esfera de referencia (Fig. 4) contiene todas las configuraciones cristalinas posibles o sea, toda la familia de planos $\{hkl\}$ están representadas respectivamente por un polo. Por este motivo se lo denomina triángulo cristalográfico fundamental (Fig. 11).

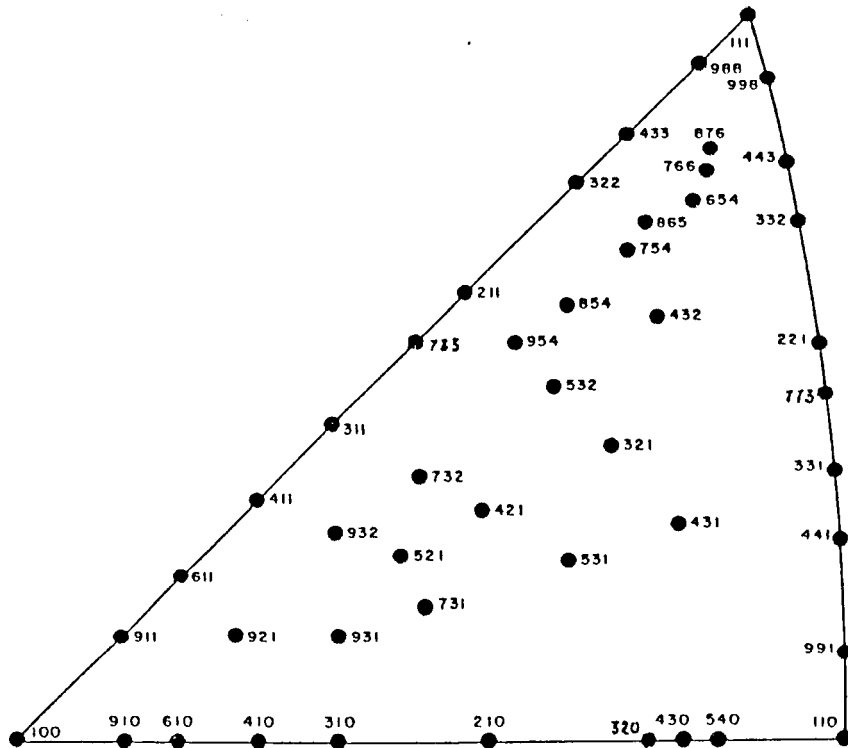


Fig. 11. Triángulo cristalográfico (TCF) para cristales cúbicos, mostrando la ubicación de los polos más representativos.

En la superficie de una esfera monocristalina existen 48 triángulos, de los cuales se observan 12 en la proyección ortográfica (Fig. 10). Pasar de un triángulo a otro, solo implica un cambio de notación de la familia de planos $\{hkl\}$ pero no de la estructura atómica real ofrecida en su superficie, ejemplo $(111) \longrightarrow (1\bar{1}\bar{1})$, $(321) \longrightarrow (213)$.

Se debe tener en cuenta que una forma alternativa de designar la posición de un polo (hkl) es por medio de sus coordenadas angulares en el triángulo cristalográfico fundamental (Fig. 12), verificándose las relaciones:

$$\tan \alpha = \frac{l}{k} ; \quad \tan \beta = \frac{\sqrt{k^2 + l^2}}{h}$$

$$\tan \alpha_1 = \frac{\sqrt{3}(k-l)}{(2h-k-l)} ; \quad \tan \beta_1 = \frac{\sqrt{2(h^2 + k^2 + l^2 - kl - lh - hk)}}{(h+k+l)}$$

$$h : k : l = \cos\beta : \cos\alpha \sin\beta : \sin\alpha \sin\beta$$

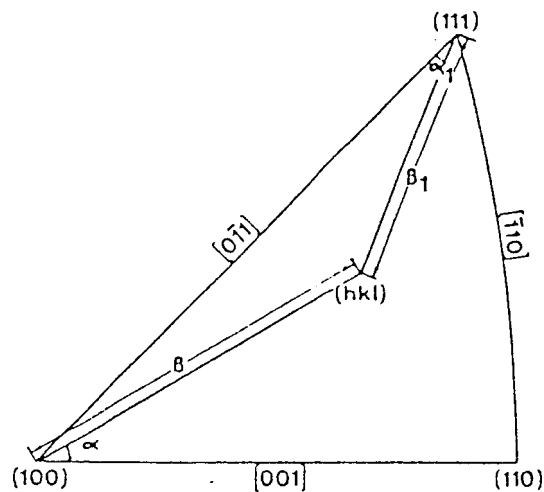


Fig. 12. Especificación de la orientación (hkl) en un cristal fcc por medio de coordenadas angulares [6].

I. 1. 5. Modelos de superficies cristalinas y su nomenclatura

Una superficie atómicamente lisa corresponde a la de un cristal ideal cortado por un plano. El medio-cristal ideal está formado de un arreglo regular semiinfinito de átomos. La orientación del plano divisor puede especificarse por un conjunto de índices de Miller (hkl).

Estudios de difracción de electrones de baja energía (LEED) revelan que las caras cristalinas de alto índice de Miller tienen estructuras atómicas que exhiben escalones de altura atómica ordenados periódicamente y separados por terrazas de átomos (Fig. 13).

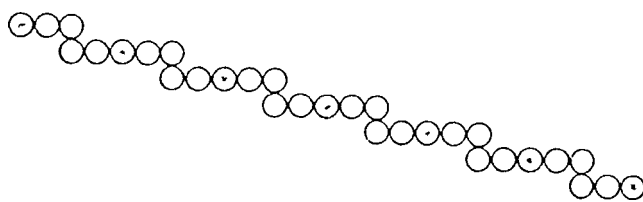


Fig. 13. Estructura superficial de terrazas y escalones monoatómicos [7].

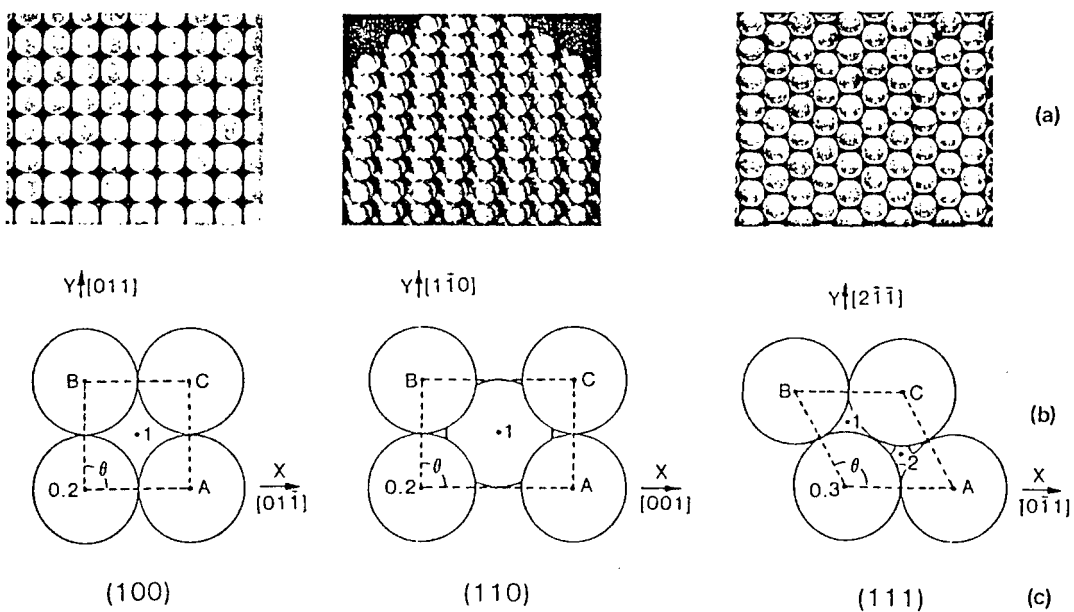
Los escalones a menudo también tienen esquinas o rincones. Con la excepción de algunas superficies de bajos Índices de Miller es difícil visualizar la estructura superficial atómica de superficies cristalinas cuando solo se da su índice de Miller.

Inversamente, es difícil determinar el Índice de Miller de una superficie a partir de estructuras del tipo terrazas/escalones/esquinas, o los de su red recíproca por medio del patrón de difracción LEED, (LEED pattern). (Apéndice I.B).

Durante los estudios experimentales de superficies de alto Índice de Miller, surge frecuentemente el problema de correlacionar la estructura atómica superficial y la notación de los Índices de Miller.

Las características estructurales de las superficies influyen fuertemente en su actividad química, la cual resulta de fundamental importancia, por ejemplo, en catálisis heterogénea.

Bajo la suposición de que los átomos son esferas rígidas, Nicholas et al. [8] desarrollaron un método muy útil para obtener información parcial sobre superficies ideales con Índices (hkl) de Miller arbitrarios. Así se obtuvo información sobre el número de átomos superficiales con un dado número de coordinación. El Atlas de Nicholas de superficies con alto Índice de Miller ha provisto una invaluable fuente de consulta para muchos investigadores en la identificación de gran variedad de superficies. El método de Nicholas consiste en insertar un plano divisor imaginario y remover las esferas (átomos) no requeridas de uno de los lados del plano. Las esferas-átomos son todas del mismo diámetro siendo éste una medida de la distancia interatómica con los átomos vecinos. La Fig. 14 muestra los modelos de esferas de cinco caras cristalinas del sistema fcc.



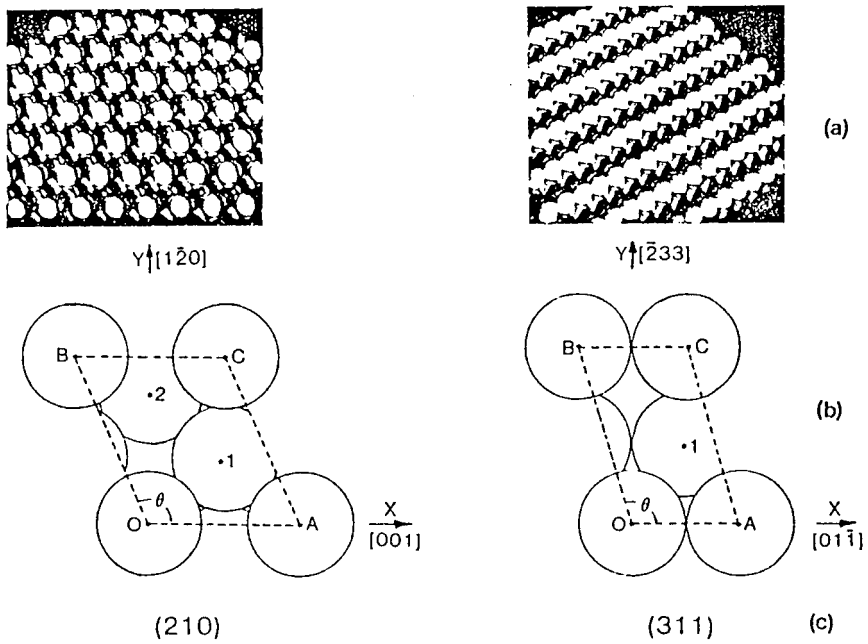


Fig. 14. Modelos de esferas de cinco caras cristalinas del sistema fcc. a) fotografías. b) los esquemas son coplanares al modelo correspondiente. Los límites de la celda unitaria están marcados por líneas punteadas que unen los centros de los átomos 0, 1, 2 son el nivel de las capas de átomos; c) Indices de Miller [8].

Estos modelos brindan un cuadro general de la superficie cristalina. En la misma figura se incluye la forma y dimensiones de la celda unitaria de cada superficie por medio de líneas punteadas.

Para un sistema fcc, un átomo ubicado en el interior del metal tiene 12 átomos vecinos inmediatos, es decir, el número de coordinación es 12, mientras que átomos de la superficie tienen un número de coordinación que depende de la orientación cristalográfica de la superficie. Algunos ejemplos se indican en la Tabla I.

Tabla I: Número de coordinación de átomos superficiales en celdas unitarias de varios planos cristalinos, para un sistema fcc.

planos	coordinación					
	6	7	8	9	10	11
(100)	0	0	1	0	0	0
(110)	0	1	0	0	0	1
(111)	0	0	0	1	0	0
(210)	1	0	0	1	0	1
(311)	0	1	0	0	1	0

Pero esto no resulta suficiente. Se necesita que dada una terna de Indices de Miller (hkl) pueda deducirse la estructura de esa superficie (terrazas, escalones, esquinas y rincones). Los métodos basados en el modelo TLK, o en los números de coordinación atómica[9], presentan incompatibilidad en algunos casos singulares cuando se intenta hacer un análisis energético superficial.

La Fig. 15 muestra en un cristal bidimensional la variedad de Indices de Miller con que puede ser expresada su superficie unidimensional.

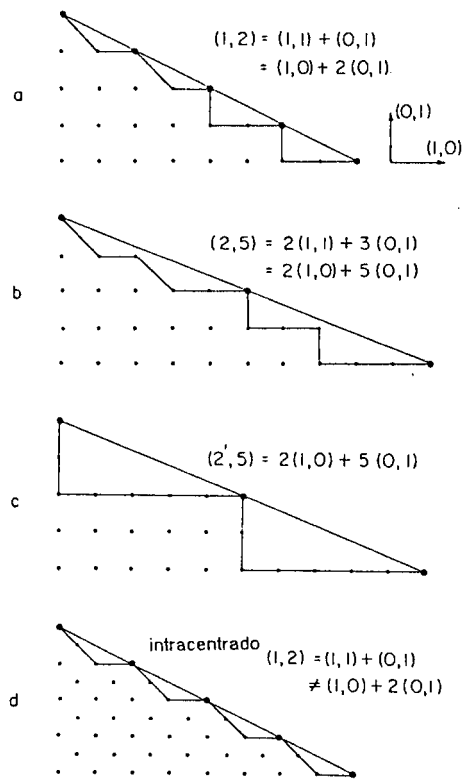


Fig. 15. Superficies unidimensionales de cristales bidimensionales y su descomposición en microfacetas [10].

La superficie de la figura puede ser vista como constituida por la microfaceta (11) (escalón) y la microfaceta (01) (terrazza), o si uno prefiere, por una microfaceta (10) (escalón) y una microfaceta (01) conteniendo dos celdas unitarias de superficie (01).

Los autores mencionan que hay cierta arbitrariedad en la elección de las microfacetas que se usan en la descomposición de la superficie [10]. Los mismos presentaron una nueva notación en la cual no se hace el recuento de átomos intervinientes en una terraza o escalón, sino que se toma en cuenta el número de microfacetas intervinientes en su formación. Esto hace que la notación sea de carácter unívoco. La expresión general tiene la siguiente forma:

$$M(S) \equiv \left[\alpha_n^1 (h_1 k_1 l_1) + \alpha_n^2 (h_2 k_2 l_2) + \alpha_n^3 (h_3 k_3 l_3) \right] \tag{I-1}$$

donde M es el elemento químico, S denota la superficie (hkl) (con escalones o rincones); $(h_i k_i l_i)$ $i=1, 2, 3$, son tres microfacetas adecuadas de bajo índice de Miller; a^i , $i = 1, 2, 3$ son los coeficientes de los componentes vectoriales del vector (hkl) en términos de los tres conjuntos de índices $(h_i k_i l_i)$ de las microfacetas

(ec. I-13) (cuando uno de los coeficientes es nulo, el correspondiente término $(h_i k_i l_i)$ de la ec. (I-1) debe eliminarse); n_i , $i = 1, 2, 3$ son los subíndices que indican el número de celdas unitarias de cada microfaceta en la celda unitaria de la superficie (ecs. I-14-16). Como se demostrará más adelante, los coeficientes a^i se obtienen directamente de los índices de Miller (hkl) de la superficie, mientras que los subíndices n_i están relacionados de manera sencilla con los coeficientes a^i .

Ejemplos de descomposición de superficies de Pt con altos índices de Miller se indican a continuación:

$$\begin{aligned} \text{Pt}(10,8,7) &= [7_1 4_1 (111) + 1_1 (110) + 2_2 (100)] \\ \text{Pt}(775) &= [5_5 (111) + 2_1 (110)] \\ \text{Pt}(755) &= [5_5 (111) + 2_1 (100)] \end{aligned}$$

Con esta notación es fácil deducir también los índices de Miller de una estructura microfacetada conocida.

Para analizar y justificar la descomposición vectorial en más detalle, se puede considerar una superficie arbitraria caracterizada por el índice vectorial de Miller $\mathbf{u}_0 = [h_0 k_0 l_0]$, y se la descompone en dos microfacetas caracterizadas por el conjunto de índices de Miller \mathbf{u}_1 y \mathbf{u}_2 . La descomposición puede ser escrita en forma general como:

$$\mathbf{u}_0 = a^1 \mathbf{u}_1 + a^2 \mathbf{u}_2 \quad (I-2)$$

La Fig. 16 muestra la relación entre estos vectores, el área S de la superficie de la celda unitaria y las áreas F_1 y F_2 de las microfacetas.

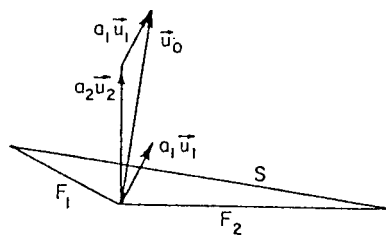


Fig. 16. Relación entre los índices vectoriales de Miller y las áreas de las microfacetas y la celda unitaria. Los vectores \mathbf{u}_0 , \mathbf{u}_1 y \mathbf{u}_2 son perpendiculares a la superficie macroscópica S y a las dos microfacetas indicadas, respectivamente [10].

Cabe aclarar que por superficie de la celda unitaria se entiende la unidad estructural repetitiva de la superficie (hkl); la cual incluye a escalones y terrazas, pudiendo también ser más compleja, esto es, incluir rincones y esquinas. Usando la ortogonalidad del vector [hkl] al plano descrito por los índices de Miller (hkl), la similitud de los triángulos en la Fig. 16 permite establecer las siguientes proporcionalidades:

$$S : F_1 : F_2 = | \mathbf{u}_0 | : | a^1 \mathbf{u}_1 | : | a^2 \mathbf{u}_2 | \quad (I-3)$$

Las relaciones entre la superficie y el área de las microfacetas están ligadas a los coeficientes de descomposición a^1 y a^2 . Para obtener una comparación fácil de los tamaños de las microfacetas se deben relacionar los coeficientes a^1 y a^2 con las celdas unitarias A_0 , A_1 y A_2 de cada superficie o microfaceta. En una red cúbica simple (sc), el área de la celda unitaria de una superficie arbitraria definida por los índices de Miller (hkl) = \mathbf{u} es

$$A_{sc}^{cu} = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = | \mathbf{u} | \quad (I-4)$$

Debido a que el producto de esta área por el espaciado interplanar [4]

$$d = \left(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \right)^{-1} \quad (I-5)$$

corresponde al volumen de la celda unitaria tridimensional, en este caso, igual a 1. Se supone aquí, como implícito en la notación de los índices de Miller, que la constante de red es 12 unidades. Se supone también que los índices de Miller corresponden a los enteros más pequeños posibles. Similarmente, para la red fcc el área de la celda unitaria es:

$$A_{fcc}^{cu} = \begin{cases} \frac{1}{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{1}{2} | \mathbf{u} | & \text{para } h, k, l, \text{ no todos impares} \\ \frac{1}{4} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{1}{4} | \mathbf{u} | & \text{para } h, k, l, \text{ todos impares} \end{cases} \quad (I-6)$$

Mientras que para la red bcc:

$$A_{\text{bcc}}^{\text{cu}} = \begin{cases} \sqrt{h^2+k^2+l^2} = |\mathbf{u}| & \text{para } h+k+l = \text{impar} \\ \frac{1}{2}\sqrt{h^2+k^2+l^2} = \frac{1}{2}|\mathbf{u}| & \text{para } h+k+l = \text{par} \end{cases} \quad (1-7)$$

Los denominadores 2 y 4 en las ecs. (1-4) y (1-5) reflejan la adición de átomos centrados en la cara y centrados en el cuerpo. El área de la celda unitaria de la microfaceta $A_{\text{sc}}^{\text{cu}}$ para la red cúbica simple puede contener 1, 2, ó 4 celdas unitarias cuando se agregan átomos centrados en la cara o en el cuerpo. Por ejemplo, para una celda unitaria sc(111) (Fig. 17a) al agregar átomos (centrados en las caras) queda formada la estructura que muestra la (Fig. 17b), la cual contiene 4 celdas unitarias ($n_i^{\text{cu}} = 4$).

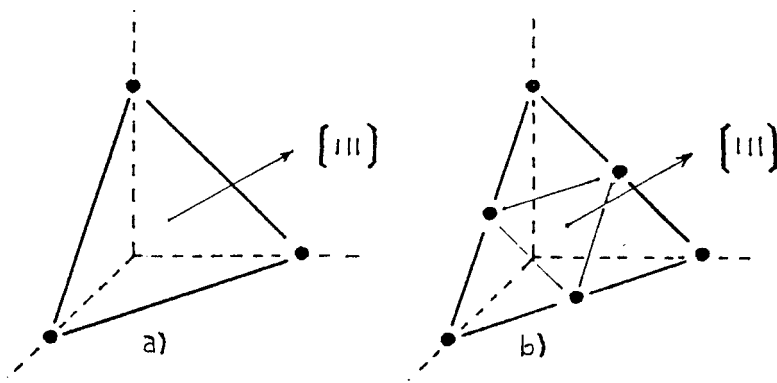


Fig. 17. a) Esquema de una celda unitaria sc(111). b) Esquema de la misma celda con el agregado de 3 átomos correspondientes a una estructura superficial fcc(111).

De la ec. (1-2) resulta claro que los coeficientes a^1 y a^2 deben dar el número de celdas unitarias n_i^{cu} de cada microfaceta:

$$n_0 : n_1 : n_2 = |\mathbf{u}|/A_0 : a^1 |\mathbf{u}_1|/A_1 : a^2 |\mathbf{u}_2|/A_2 \quad (1-8)$$

Siendo la relación $|\mathbf{u}_2|/A_i$ igual a 1, 2, ó 4, dependiendo de las caras cristalinas usadas.

Entonces:

$$n_0 : n_1 : n_2 = p_0 : a^1 p_1 : a^1 p_2 \quad (1-9)$$

donde

$$p_i = \begin{cases} 1 & \text{para la red } \begin{cases} \text{sc} \\ \text{bcc, cuando } h_i + k_i + l_i = \text{impar} \end{cases} \\ 2 & \text{para la red } \begin{cases} \text{fcc, cuando } h_i, k_i, l_i \text{ son no todos impares} \\ \text{bcc, cuando } h_i + k_i + l_i = \text{par} \end{cases} \\ 4 & \text{para la red } \text{fcc, cuando } h_i, k_i, l_i \text{ son todos impares} \end{cases} \quad (I-10)$$

Los índices h, k, l , deben constituir un conjunto de enteros irreducibles. Para superficies fcc, p_i es siempre par y se debe dividir p_i por 2 al escribir proporcionalidades tales como la de la ecuación (I-9). Esta última ecuación indica que la celda unitaria p_0 de la superficie (hkl) contiene $a^1 p_1$ celdas unitarias de la microfaceta u_1 y $a^2 p_2$ celdas unitarias de la microfaceta u_2 . Luego, una celda unitaria de la superficie (hkl) contiene $a^1 p_1/p_0$ y $a^2 p_2/p_0$ celdas unitarias de las microfacetas u_1 y u_2 , respectivamente. Una superficie arbitraria $u = (hkl)$ compuestas de tres microfacetas puede expresarse como:

$$u_0 = a^1 u_1 + a^2 u_2 + a^3 u_3 \quad (I-11)$$

y la ecuación (I-9) tomará la forma de:

$$n_0^{cu} : n_1^{cu} : n_2^{cu} : n_3^{cu} = p_0 : a^1 p_1 : a^2 p_2 : a^3 p_3 \quad (I-12)$$

con p_i cumpliendo las condiciones anteriormente indicadas (ec. I-10).

Esto resulta de particular importancia para superficies de cristales tridimensionales, pues sabiendo que los vectores pueden ser descompuestos unívocamente sobre la base de un conjunto de tres vectores linealmente independientes, se deduce entonces que una superficie arbitraria puede ser descompuesta en forma unívoca en términos de tres microfacetas con índices de Miller linealmente independientes.

Las tres microfacetas u_1, u_2, u_3 contienen respectivamente, $a^1 p_1/p_0$, $a^2 p_2/p_0$ y $a^3 p_3/p_0$ celdas unitarias. La notación de las microfacetas contiene los números aquí llamados n_i^{cu} y los coeficientes a^1, a^2, a^3 .

Un método general para obtener los coeficientes de descomposición a^i de u_0 en las microfacetas u_i ($i=1,2,3$) es provisto por la relación de Cramer, la cual se aplica para vectores arbitrarios u_i linealmente independientes:

$$a^1 = \frac{(u_0, u_2, u_3)}{(u_1, u_2, u_3)}, \quad a^2 = \frac{(u_1, u_0, u_3)}{(u_1, u_2, u_3)}, \quad a^3 = \frac{(u_1, u_2, u_0)}{(u_1, u_2, u_3)} \quad (I-13)$$

donde se usa el producto mixto:

$$(a, b, c) = a(b \cdot c) \quad (I-14)$$

Para la descomposición de las superficies de red fcc en términos de microfacetas de bajo índice de Miller es conveniente considerar las microfacetas con orientación (111), (110) y (100), aplicando las ecuaciones (I-11) y (I-12).

Si elegimos por conveniencia ordenar los índices de Miller (hkl) de manera que $h > k > l$, entonces:

$$(hkl) = l(111) + (k-l)(110) + (h-k)(100) \quad (I-15)$$

resultando así la condición para el número de celdas unitarias:

$$n_{hkl} : n_{111} : n_{110} : n_{100} = \begin{cases} p_{hkl} : l : k-l : h-k & \text{para sc} & (I-16) \\ p_{hkl} : 4l : 2(k-l) : 2(h-k) & \text{para fcc} & (I-17) \\ p_{hkl} : l : 2(k-l) : h-k & \text{para bcc} & (I-18) \end{cases}$$

donde p está definido en la ecuación (I-10).

Por ejemplo, las superficies fcc(755) y (10, 8, 7) se descomponen de la siguiente manera (Fig. 18):

$$\begin{aligned} \text{fcc}(755) &= 5(111) + 2(100) \\ \text{fcc}(10, 8, 7) &= 7(111) + (110) + 2(100) \end{aligned}$$

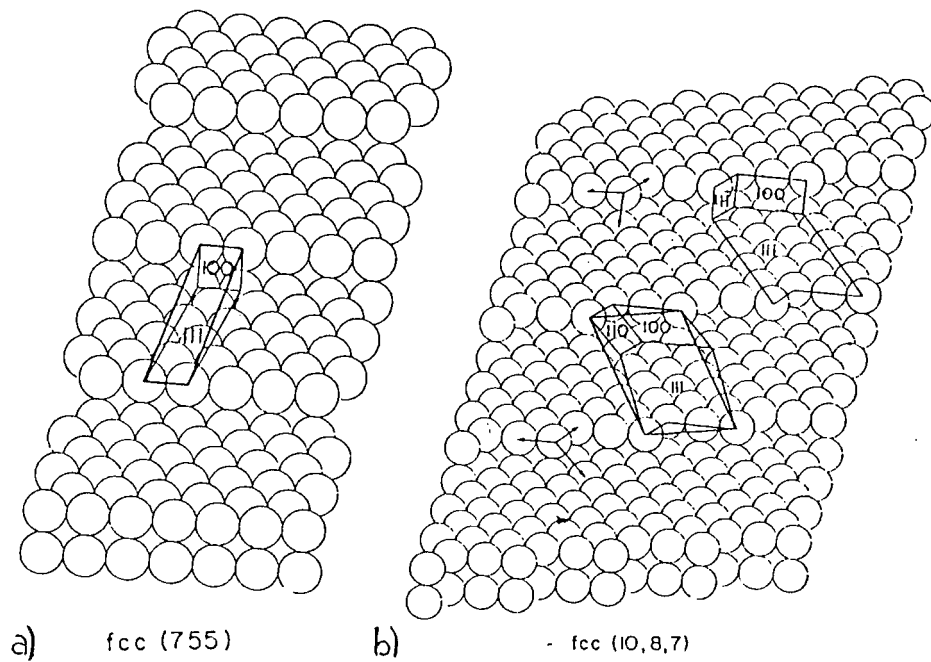


Fig. 18. a) Superficie escalonada fcc(755) b) Superficie fcc(10, 8, 7) escalonada, con rincones y esquinas [10].

I. 2. Consideraciones sobre la energía superficial

I. 2. 1. Teorema de Wulff-Herring

Curie [11] y Gibbs [12] fueron los primeros en encontrar que la forma de equilibrio de un pequeño cristal en ausencia de fuerzas externas es aquella en la cual se minimiza la energía superficial total. El problema inmediato que surge en este campo es el de la determinación de la forma que debe adoptar un cristal pequeño para que su energía superficial libre para un dado volumen sea mínima. La solución a este problema fue dada por Wulff en 1901 [13].

La energía libre superficial de cualquier cuerpo es una integral de la forma

$$\int \gamma(\mathbf{n}) ds \quad (I-19)$$

extendida sobre todas las superficies del cuerpo, donde la energía libre superficial específica γ es, para cuerpos anisotrópicos, una función de la orientación de la normal unitaria \mathbf{n} (dirección centrífuga) en cada punto de la superficie. Si graficamos γ radialmente como una función de la dirección \mathbf{n} para un cuerpo cristalino, una sección transversal bidimensional de este gráfico aparecerá como la curva externa de la Fig. 19, con picos de mínimas en

ciertas direcciones correspondientes a superficies de estructuras particularmente simples.

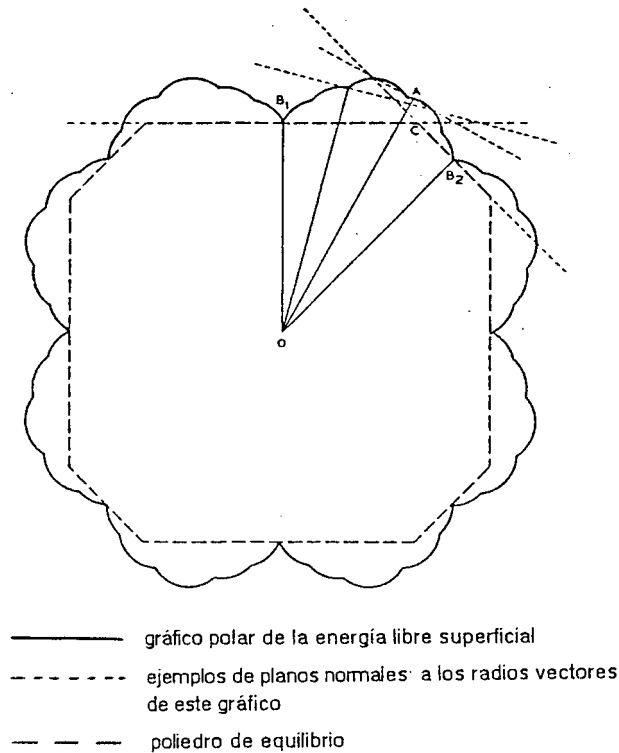


Fig. 19. Típico gráfico polar de la energía libre superficial para un cristal y la construcción de Wulff basado en el [14].

En cada punto de este gráfico polar se construye un plano perpendicular al radio vector en ese punto. El volumen que se puede delimitar desde el origen sin cruzar ninguno de los planos es, de acuerdo a Wulff, geoméricamente similar al del equilibrio final del cristal. Esta forma delimitada es la que minimiza la ecuación (I-19) para un dado volumen. Esta construcción se indica por las líneas quebradas de la figura.

Análíticamente, el teorema de Wulff [15,16 y 17] se expresa a través de la constancia de las relaciones

$$\frac{\gamma_1}{h_1} = \frac{\gamma_2}{h_2} = \dots = \frac{\gamma_i}{h_i} = \text{const.} \quad (\text{I-20})$$

donde γ_i es la energía superficial de la cara i de la forma correspondiente al equilibrio, y h_i es la altura de la pirámide construida sobre la cara s_i como base. Las pruebas de este teorema fueron dadas solamente para el caso en el cual la forma resultante era un poliedro, pero se puede generalizar para casos donde la forma de equilibrio está limitada por superficies suavemente curvadas.

Para determinar las condiciones bajo las cuales se puede disminuir la energía libre de una superficie lisa por reacomodamiento de átomos en escalones, terrazas y esquinas se puede considerar un gráfico polar de la energía libre superficial tal como el de la Fig. 19. Sea OA la dirección normal a la superficie cristalina en cuestión. Consideremos otras tres direcciones cualesquiera OB_1 , OB_2 , OB_3 (sólo las primeras dos están en el plano del dibujo), teniendo proyecciones positivas sobre OA. Los planos normales a estas tres direcciones pueden formar los lados de una estructura de escalones, terrazas o esquinas en una superficie macroscópica normal a OA. La energía libre superficial por unidad de área de tal estructura puede ser expresada por:

$$\gamma_h = \gamma_1 f_1 + \gamma_2 f_2 + \gamma_3 f_3 \quad (I-21)$$

donde γ_1 , γ_2 , γ_3 son las tensiones superficiales de los tres planos limitantes anteriormente mencionados, y f_1 , f_2 y f_3 son las áreas de las superficies de estos tres tipos de estructura de terraza, escalón y esquina, por unidad de área proyectada en el plano de la superficie macroscópica. Si designamos como σ_1 , σ_2 , σ_3 a los vectores unitarios normales a los tres planos limitantes, la ecuación que determina f_1 , f_2 y f_3 es:

$$f_1 \sigma_1 + f_2 \sigma_2 + f_3 \sigma_3 = \sigma \quad (I-22)$$

donde σ es el vector unitario en la dirección OA. Si ahora se indica con τ_1 , τ_2 y τ_3 al sistema recíproco de σ_1 , σ_2 , σ_3 esto es,

$$\tau_1 \tau_1 = \tau_2 \tau_2 = \tau_3 \tau_3 = 1 \quad \tau_i \tau_j = 0 \quad (I-23)$$

entonces la ecuación (I-21) puede ser escrita

$$\gamma_h = (\gamma_1 \tau_1 + \gamma_2 \tau_2 + \gamma_3 \tau_3) \sigma \quad (I-24)$$

El vector entre paréntesis es, sin embargo, idéntico al vector c el cual une el origen 0 con la esquina c definida como la intersección de los tres planos dibujados normales a OB_1 , OB_2 , OB_3 , respectivamente, en los puntos donde estas direcciones intersecan el gráfico polar de γ .

Para $\mathbf{c} \cdot \boldsymbol{\sigma}_1 = \gamma_1$, $\mathbf{c} \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 = \gamma_2$, $\mathbf{c} \cdot \boldsymbol{\sigma}_3 = \gamma_3$ y el vector en paréntesis satisfaciendo estas ecuaciones. Entonces, finalmente

$$\gamma_h = \mathbf{c} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (I-25)$$

esto es, la energía libre superficial de una estructura de esquinas, terrazas o escalones está representada por la longitud OM desde el origen al punto M de una perpendicular dibujada desde c hasta OA.

Entonces, si existe un conjunto de direcciones OB_1, OB_2, OB_3 , con proyecciones positivas sobre OA, tal que M yace dentro del gráfico polar de γ , una superficie cristalina ideal normal a OA va a ser termodinámicamente inestable con respecto a la formación de una estructura de escalones, terrazas y esquinas. Por otra parte, también es cierto que si no existe tal conjunto de direcciones, la superficie ideal normal a OA resultará estable. Ahora bien, la condición que M se encuentre dentro del gráfico polar de γ es la misma que la condición que c esté dentro del plano dibujado normal OA en el punto de intersección con el gráfico de γ .

Si existe un conjunto de OB_1, OB_2, OB_3 , el plano normal a OA, plano limitante en la construcción del Wulff para la forma de equilibrio, no puede formar ni una porción de la frontera ni ser tangente a una porción continuamente curvada. Inversamente si OA es incluido entre las normales a una forma de equilibrio entonces debe existir algún conjunto OB_1, OB_2, OB_3 .

Se concluye que si una dada superficie macroscópica de un cristal no coincide en orientación con alguna porción de la frontera del contorno de equilibrio, existirá siempre una estructura de escalones, terrazas y esquinas con una energía libre menor que la de una superficie lisa.

El aumento de la energía asociada al incremento del área superficial de un metal surge del hecho que los átomos superficiales tienen menos vecinos que los átomos en el cuerpo del metal y, por tanto, contribuyen menos a la energía total de cristal. Las energías libres superficiales γ se calculan suponiendo interacciones de corto alcance para la unión de un átomo superficial con otro átomo más cercano o segundo vecino más cercano, y así sucesivamente. La Fig. 20a muestra los resultados del cálculo de las líneas de contorno de energía libre constante para un cristal fcc, basado en el modelo de las uniones rotas más cercanas, en una unidad proyectada del triángulo estereográfico. Obviamente, hay un punto de cambio sobre las zonas (111)-(100) y (100)-(110) y variaciones monoatómicas sobre las zonas (111)-(110) (Fig. 20b, c).

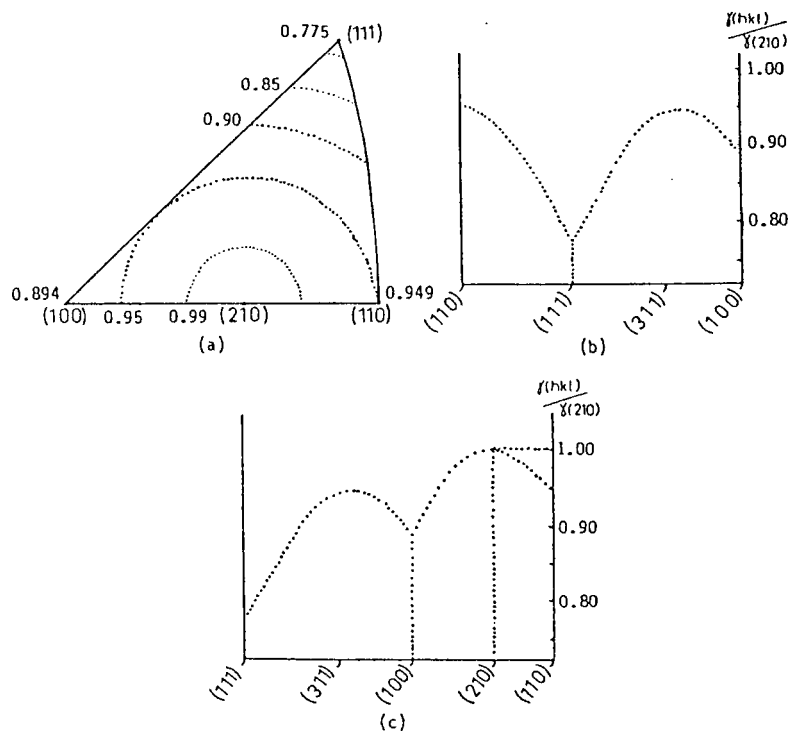


Fig. 20. Gráficos para un cristal fcc[18]: a) líneas de contorno de la energía libre superficial γ basada en el modelo de los enlaces rotos de los átomos primeros vecinos; b) y c) los correspondientes gráficos γ . La escala del eje horizontal está hecha tomando en cuenta la distancia angular entre las caras cristalinas; la energía libre superficial relativa a la de la faceta (210) se grafica sobre el eje vertical.

Usando el modelo TLK, la energía libre superficial se calcula sumando la energía libre superficial de las terrazas y la energía libre de los escalones. Se puede graficar entonces (gráfico γ) la variación de la energía libre superficial con la orientación cristalina. En las vecindades de las caras simples, tales como la (100) y la (111) para el sistema fcc, se observan picos invertidos. Para las superficies más rugosas, se encuentran máximos (por ej., para el sistema fcc, la cara (210); ver Fig. 20c). Estas predicciones teóricas han sido confirmadas experimentalmente aunque no son numerosos los resultados obtenidos hasta el presente [19-25].

I. 2. 2. Determinación de la relación entre energía libre superficial y estructura cristalina aplicando Teoría de la Información.

Utilizando el formalismo de la Teoría de la Información (ver Apéndice I.A) se puede proponer una nueva relación entre la energía libre superficial relativa y la estructura superficial de un metal cúbico con terrazas, escalones y esquinas

introduciendo simultáneamente la eliminación de toda ambigüedad en la composición microfacética de una superficie dada de Índices de Miller (hkl) [26]. Previamente, se analizarán algunos aspectos referentes a la estructura superficial de los metales.

I. 2. 2. 1. Estructura superficial de los cristales cúbicos. Área real y área geométrica.

Cuando un alambre de metal noble se somete a fusión en su extremo, éste tiende a conformar un monocristal de geometría esférica con superficies lisas desde el punto de vista macroscópico a los efectos de minimizar su energía libre superficial (Fig. 21) [27-32]. Estas esferas fueron de utilidad fundamental en el desarrollo de esta Tesis como, se explicará en el Capítulo III.

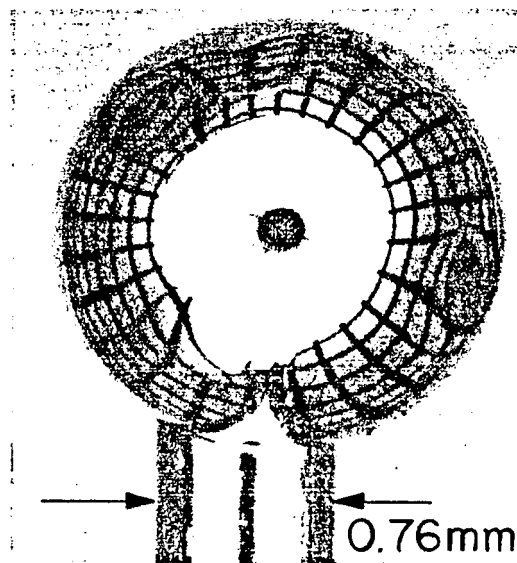


Fig. 21. Esfera de Pt formada por fusión con soplete de H₂ y O₂. Se observan planos achatados correspondientes a los polos {111} revelados por medio de una grilla ópticamente proyectada. Aumento: 40x [38].

La superficie de un monocristal esférico ideal ofrece todas las orientaciones cristalinas posibles las cuales están caracterizadas en cada dirección (polos) por Índices de Miller (hkl) definidos (Fig. 22a y Fig. 4). En ausencia de contaminantes la condición de energía libre mínima superficial extiende la situación de superficie lisa hasta el nivel atómico, [33-37] donde debido a la discontinuidad la superficie del plano cristalino emergente (hkl), se quiebra en microfacetas (terrazas, escalones y esquinas), siguiendo la curvatura superficial (Fig. 22b y c).

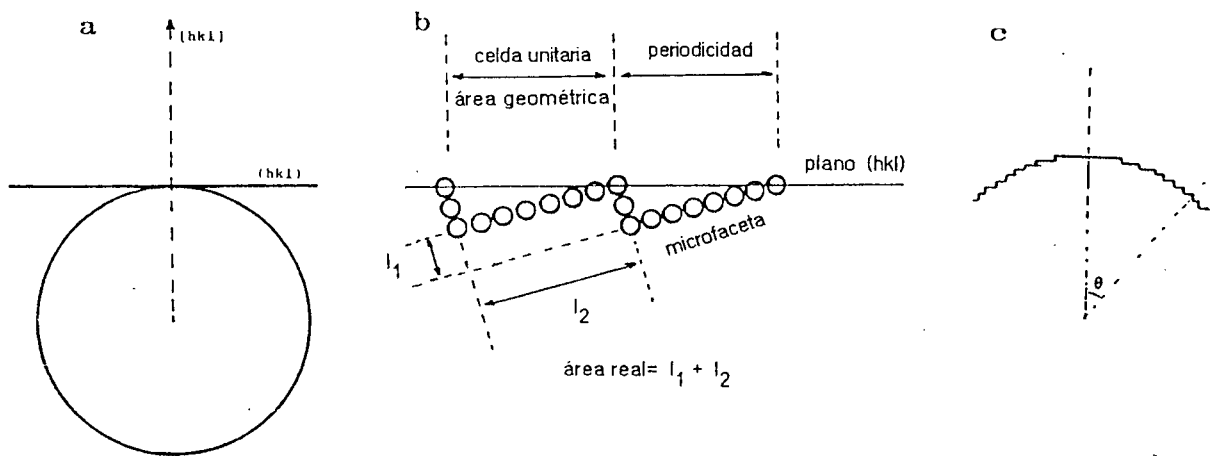


Fig. 22. a) Esquema bidimensional de un plano ideal (hkl) emergiendo desde el cuerpo del cristal y tangente a la superficie esférica en la intersección con la dirección [hkl]. b) Celda unitaria geométrica y sus correspondientes microfacetas. c) Curvatura facetada [26].

Cada microfaceta está compuesta por sólo uno de los empaquetamientos fundamentales, esto es el (111), el (100) y probablemente el (110) (ver Atlas pág. 239). Debido a la ruptura de la superficie ideal o geométrica (hkl) en microfacetas, el área de la superficie real puede diferir del área geométrica ideal calculada para una celda unitaria del plano emergente (hkl), y esta diferencia es una función de la posición relativa a los polos cristalográficos fundamentales. De esta manera, se considera plano, superficie, o polo [hkl] a un plano geométrico ideal tangente a la superficie esférica en la intersección de la dirección del polo [hkl] con la superficie esférica del monocristal. El área definida, según Nicholas [8], de la celda unitaria superficial del plano (hkl) emergente del cuerpo de la estructura cristalina, será denominada área geométrica, y puede calcularse mediante las fórmulas de Somorjai [10], ec. (I-4).

Llamando por $A_g(hkl)$ al área geométrica del polo (hkl), se tiene

$$A_g(hkl) = A_{SC}^{CU} = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (I-26)$$

y se considerará que $A_r(hkl)$, esto es, el área real del polo (hkl), es la suma de las áreas reales de las facetas fundamentales (100), (111) y (110) por las cuales está construída. Bajo estas condiciones el exceso del área geométrica en el polo (hkl) $ExcA(hkl)$ [26] puede ser expresado por la relación:

$$ExcA(hkl) = \frac{A_r(hkl)}{A_g(hkl)} \quad (I-27)$$

A efectos de simplificar el tratamiento, tanto el área real como la geométrica se considerarán como monocristales cúbicos simples, pues para el sistema fcc la relación proporcional $\text{ExcA}(hkl)$ se mantiene, previa introducción de un factor de corrección a los polos fundamentales.

Para definir el área de los polos fundamentales, se parte del hecho que en los cristales fcc, el empaquetamiento superficial más compacto y de menor energía libre es el (111); y que toda la superficie tiende a adoptar ese ordenamiento. Para este caso, se puede escribir

$$\text{Ar}(111) = \text{Ag}(111) \quad (I-28)$$

En el caso de la superficie (110) no reconstruída, se la puede considerar como

$$(110) = \frac{1}{2}(111) + \frac{1}{2}(11\bar{1}) \quad (I-29)$$

Por tanto, $\text{Ar}(110)$ está dada por

$$\text{Ar}(110) = \frac{1}{2}\text{Ar}(111) + \frac{1}{2}\text{Ar}(11\bar{1}) = \text{Ar}(111) \quad (I-30)$$

Para la superficie fcc(100) no reconstruída, al tratarse de un empaquetamiento compacto, $\text{Ar}(100)$ puede expresarse en términos de $\text{Ar}(111)$ multiplicado por un factor geométrico $\delta = (2/3) \sqrt{3} = 1,1547$. El valor de δ resulta de la relación entre el área geométrica de la celda unitaria fcc(100), y $\text{Ag}(111)$, el área geométrica de la celda unitaria fcc(111).

Entonces

$$\delta = \frac{\text{Ag}_{\text{fcc}}^{\text{cu}}(100)}{\text{Ag}_{\text{fcc}}^{\text{cu}}(111)} = \frac{0.5a^2}{0.433a^2} = 1.1547 \quad (I-31)$$

donde a es la constante de traslación de la celda cúbica. El factor de corrección juega un papel importante en la definición de ExcA :

$$\text{ExcA}(100) = \frac{\text{Ar}(100)}{\text{Ag}(100)} = \delta \quad (I-32)$$

a causa de que este último está directamente relacionado al valor de la energía libre superficial relativa. Debe señalarse que en algunos metales nobles la superficie (100) tiende a reconstruirse [34, 39, 40, 41] formando una superred que corresponde a la siguiente combinación:

$$[5 \cdot 20](100) = (111) \quad (I-33)$$

lo cual significa que tiende a alcanzar el estado de energía libre superficial mínima del empaquetamiento (111).

En base a lo anterior se puede presentar una ecuación generalizada para el área real del polo (hkl) como sigue:

$$\begin{aligned} Ar(hkl) &= n_1 Ar(111) + n_2 Ar(110) + n_3 Ar(100) \\ &= n_1 Ar(111) + n_2 Ar(111) + (2/3)n_3 Ar(111) \\ &= (n_1 + n_2 + (2/3)n_3) Ar(111) \end{aligned} \quad (I-34)$$

siendo $n_1 = l$, $n_2 = k-l$ y $n_3 = h-k$, el número de microfacetas de los polos (111), (110) y (100), respectivamente, con $h \geq k \geq l$. De ahí, se puede escribir [10]:

$$(hkl) = 1(111) + (k-l)(110) + (h-k)(100) \quad (I-35)$$

y

$$f(N) = n_1 + n_2 + (2/3)n_3 \quad (I-36)$$

Por lo tanto

$$ExcA(hkl) = \frac{f(N)Ar_{sc}(111)}{Ag_{sc}(hkl)} \geq 1 \quad (I-37)$$

para todo valor de (hkl). Obviamente, $ExcA=1$ para $(hkl)=(111)$.

I. 2. 2. 2. Teoría de la Información: su aplicación y resultados obtenidos.

Se considerará a continuación una fuente de información de memoria nula situada en el triángulo cristalográfico fundamental comprendida entre los polos (100), (111) y (110) (Fig. 11). El triángulo cristalográfico fundamental contiene toda la información referente al sistema cristalográfico superficial ya sea de tipo estructural, energético o de cualquier otra propiedad asociada al mismo. Es preciso aclarar que la superficie de una esfera monocristalina fcc está cubierta totalmente por la repetición del triángulo fundamental 48 veces. En este caso los

símbolos del mensaje emitido por la fuente son los índices de Miller (hkl). Para este sistema, de acuerdo a las definiciones precedentes, se puede escribir:

$$S(hkl) = \{(hkl)_1, (hkl)_2, \dots \} \tag{I-38}$$

En este caso, se puede definir I(hkl), la cantidad de información, como el exceso de área geométrica. Entonces, de la ecuación (I-27) para cualquier polo (hkl), resulta:

$$I(hkl) = \log \text{ExcA}(hkl) = \log \frac{Ar(hkl)}{Ag(hkl)} \tag{I-39}$$

donde I(hkl) está dado en unidades Hartley. De acuerdo a la ecuación (I-39), ExcA(hkl) aparece como la probabilidad recíproca no-normalizada del polo (hkl). Los valores de ExcA para las microfacetas relacionadas a los distintos polos (hkl) del sistema fcc se indican en la Tabla II.

Tabla II: Valores de ExcA(hkl) y I(hkl) para superficies fcc de diferentes (hkl).

poles (hkl)	microfacetas			dist. a los poles, grad.			ExcA- (hkl)	I(hkl)
	100	110	111	100	110	111		
(111)	0	0	1	54.7	35.2	0	1	0
(988)	1	0	8	51.4	33.7	3.23	1.03833	1.63395E-02
(988)	0	1	8	51.4	33.7	3.23	1.07827	3.27297E-02
(988)	0	0	9	51.4	33.7	3.23	1.07827	3.27298E-02
(433)	1	0	3	46.6	31.9	8.04	1.08916	3.70924E-02
(322)	1	0	2	43.3	30.9	11.4	1.12022	4.93049E-02
(211)	1	0	1	35.2	30	19.4	1.17851	7.13335E-02
(733)	4	0	3	31.2	30.2	23.5	1.19908	7.88507E-02
(311)	2	0	1	25.2	31.4	29.4	1.21854	8.58408E-02
(411)	3	0	1	19.4	33.5	35.2	1.22474	8.80454E-02
(611)	5	0	1	13.2	36.5	41.4	1.21756	8.54906E-02
(911)	8	0	1	8.93	39.0	45.8	1.20407	8.06536E-02
(100)	1	0	0	0	45	54.7	1.15469	6.24691E-02
(910)	8	1	0	6.34	38.6	50.3	1.21139	8.32854E-02
(610)	5	1	0	9.46	35.5	48.3	1.2339	9.12812E-02
(410)	3	1	0	14.0	30.9	45.5	1.26025	0.100457
(310)	2	1	0	18.4	26.5	43.0	1.27801	0.106536
(210)	1	1	0	26.5	18.4	39.2	1.29099	0.110923
(320)	1	2	0	33.6	11.3	36.8	1.28102	0.107556
(430)	1	3	0	36.8	8.13	36.0	1.27016	0.10386
(540)	1	4	0	38.6	6.34	35.7	1.26233	0.101173
(110)	0	1	0	45	0	35.2	1.22474	8.80438E-02
(991)	0	8	1	45.1	4.49	30.7	1.22097	8.67077E-02
(441)	0	3	1	45.8	10.0	25.2	1.20604	8.13623E-02
(331)	0	2	1	46.5	13.2	22.0	1.19207	7.63038E-02
(773)	0	4	3	47.4	16.8	18.4	1.1721	6.89658E-02
(221)	0	1	1	48.1	19.4	15.7	1.15469	6.24685E-02
(332)	0	1	2	50.2	25.2	10.0	1.10782	4.44698E-02
(443)	0	1	3	51.3	27.9	7.32	1.082	3.42282E-02
(998)	0	1	8	53.2	32.1	3.11	1.03692	1.57486E-02
(111)	0	0	1	54.7	35.2	0	1	0
(321)	1	1	1	36.6	19.1	22.2	1.23442	9.14645E-02
(432)	1	1	2	42.0	23.1	15.2	1.17932	7.16324E-02
(532)	2	1	2	35.7	23.4	20.5	1.21756	8.54903E-02
(421)	2	1	1	29.2	22.2	28.1	1.25987	0.100329
(531)	2	2	1	32.3	17.0	28.5	1.26866	0.103347
(431)	1	2	1	38.3	13.8	25.0	1.2455	9.53443E-02

Siguiendo el mismo procedimiento se puede deducir la información energética proveniente del triángulo cristalográfico fundamental. Entonces, si se denomina $\gamma(hkl)$ a la energía libre superficial del polo (hkl), y como energía superficial relativa del polo (hkl) respecto del polo (111), a $E_{rel}(hkl)$, resulta:

$$E_{rel}(hkl) = \frac{\gamma(hkl)}{\gamma(111)} \quad (I-40)$$

donde $E_{rel}(hkl) \geq 1$ para todo polo (hkl) y $E_{rel}(hkl) = 1$ para (hkl) = (111). Por lo tanto, $I'(hkl)$, la cantidad de información relacionada a la energía libre superficial relativa del polo (hkl), está dada por:

$$I'(hkl) = \log \frac{\gamma(hkl)}{\gamma(111)} \quad (I-41)$$

Comparando ahora los valores de $ExcA$ dados en la Tabla II, y la energía libre superficial relativa de los diferentes polos de un metal fcc, como el oro [29-31], se concluye que $E_{rel}(hkl)$ y $ExcA(hkl)$ exhiben la misma dependencia con respecto a los índices de cada polo (Fig. 23 y 24). Por lo tanto, para cualquier polo (hkl):

$$I(hkl) - I'(hkl) = \Delta I(hkl) = 0 \quad (I-42)$$

Esto significa que la diferencia en términos de información entre la energía superficial relativa y la estructura geométrica de la superficie es 0 para todo polo cristalino (hkl).

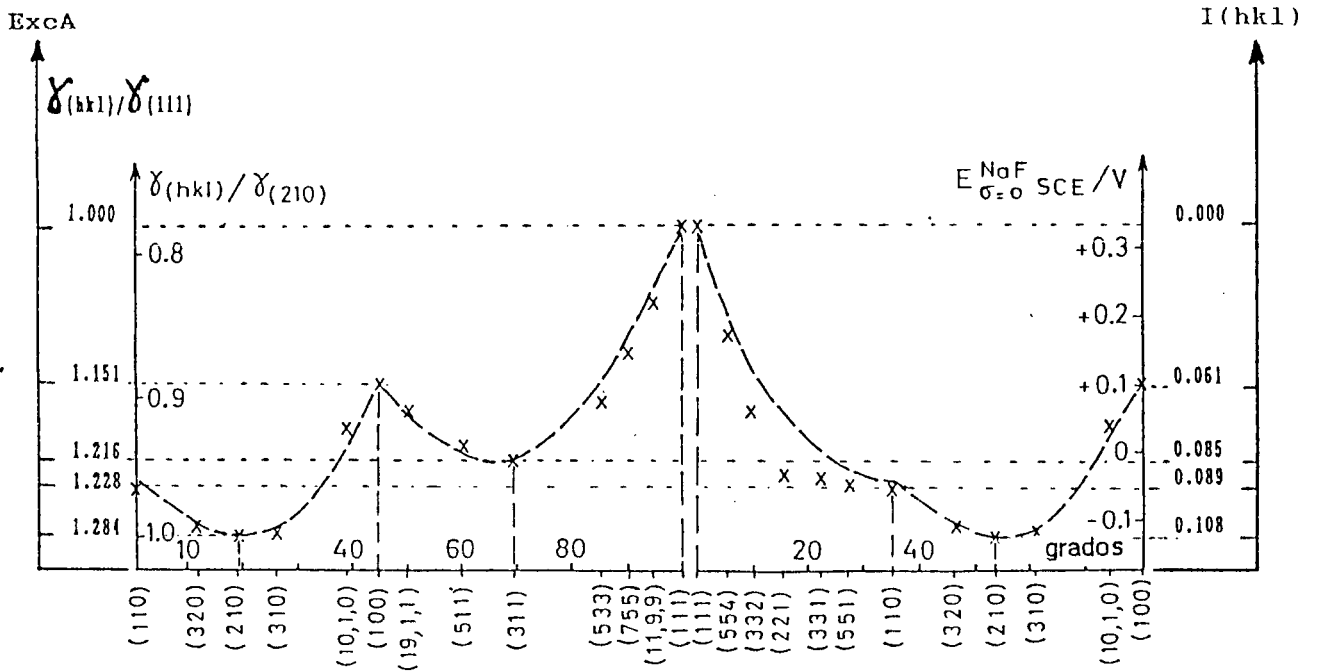


Fig. 23. Variación de la energía relativa superficial del Au (fcc) en función de la orientación cristalográfica según Hamelin et al. [28] y su conversión de escala a $\gamma(hkl)/\gamma(111)$, Exca(hkl) e $I(hkl)$ [26].

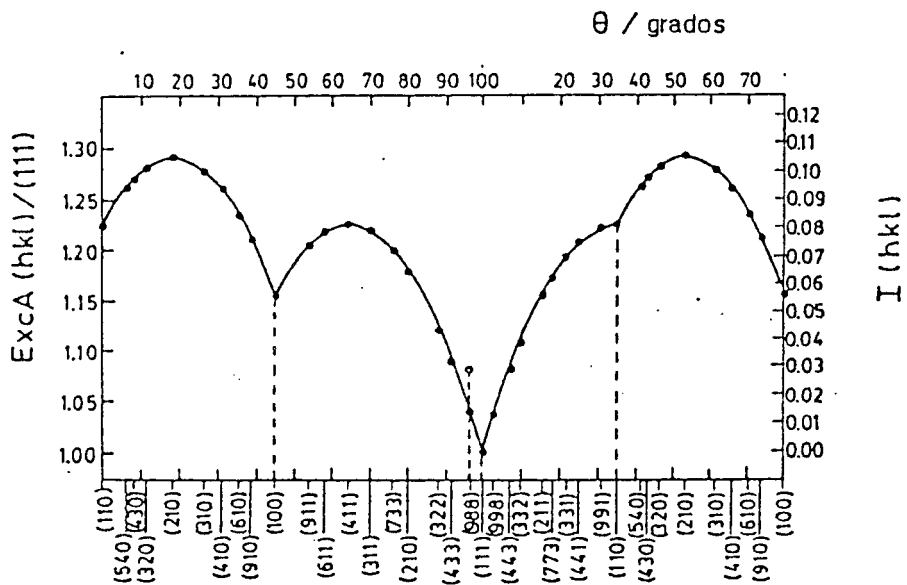


Fig. 24. Dependencia de Exca(hkl) e $I(hkl)$ con la orientación cristalográfica correspondiente a las zonas que unen las direcciones [110]-[100], [100]-[111] y [111]-[110]. La composición microfacética del plano (988)=8*(111) + 1*(111) (círculo abierto, o) muestra un exceso de área geométrica y de energía libre superficial relativa mayor que la composición (988)=8*(111) + 1*(100) [26].

Hay que destacar que para un polo dado (hkl), $I(hkl)$ provee la información sobre la composición geométrica relativa más probable de microfacetas fundamentales, es decir, la que involucra menos exceso geométrico. A título de ejemplo se puede considerar el polo (988) de la Fig. 24. En este caso de la Tabla III la primera composición (988) es la que involucra menor exceso geométrico.

Tabla III: Valores de $I(988)$ para composiciones diferentes de microfacetas.

polo	microfacetas	$I(988)$
(988)	= $8*(111)+1*(100)$	0.0163395
(988)	= $8*(111)+1*(110)$	0.0327297
(988)	= $8*(111)+1*(1\bar{1}\bar{1})$	0.0327298

Por otro lado, de la ec. (I-39) resulta:

$$I(hkl) = \log A_r(hkl) - \log A_g(hkl) = I_r(hkl) - I_g(hkl) \quad (I-43)$$

y de la ecuación (I-42):

$$I_r(hkl) - I_g(hkl) - I'(hkl) = 0 \quad (I-44)$$

Similarmente, se puede escribir:

$$I'(hkl) = \log \gamma(hkl) - \log \gamma(111) = I''(hkl) - I''(111) \quad (I-45)$$

y de las ecuaciones (I-42), (I-43) y (I-45) se obtiene:

$$I_r(hkl) - I_g(hkl) - I''(hkl) - I''(111) = 0 \quad (I-46)$$

Considerando ahora que:

$$\begin{aligned} \log A_r(111) &= k_1 \\ \log \gamma(111) &= I''(111) = k_2 \end{aligned} \quad (I-47)$$

y

$$\begin{aligned}
 I_r(hkl) &= \log [f(N) Ar(111)] \\
 &= \log f(N) + \log Ar(111) = I_r(N) + k_1
 \end{aligned}
 \tag{I-48}$$

donde

$$I_r(N) = \log f(N), \tag{I-49}$$

entonces de las ecuaciones (I-46), (I-49) y (I-47), resulta finalmente:

$$I''(hkl) = I_r(N) - I_g(hkl) + k_1 + k_2 \tag{I-50}$$

En la ecuación (I-50) los términos $I_r(N)$, $I_g(hkl)$ y k_1 son conocidos.

De acuerdo a la ecuación (I-50), la información asociada con la energía libre superficial del polo (hkl) está directamente relacionada a la geometría de la superficie a menos de una constante k_2 . Por tanto, la relación entre el área geométrica del polo (hkl) y $Ar(111)$, proporciona el número de celdas unitarias (111) contenidas en esta superficie. El término $f(N)$ es el factor de corrección relacionado con el apartamiento de la estructura superficial respecto a una superficie geométrica ideal con empaquetamiento (111).

En consecuencia, **por medio de la Teoría de la Información es posible llegar a la conclusión de que la variación de la energía libre superficial relativa en cada polo cristalográfico está directamente relacionada con el apartamiento de la estructura superficial real respecto a una geometría ideal con empaquetamiento (111).**

Se puede afirmar que es posible predecir las energías de cualquier polo (hkl) del triángulo cristalográfico fundamental conociendo el valor de sólo uno de ellos. Las correspondientes ecuaciones son:

$$\gamma(hkl)_1 \frac{Ag(hkl)_1}{f(N)_1} = \gamma(hkl)_2 \frac{Ag(hkl)_2}{f(N)_2} \tag{I-51}$$

y, tomando como referencia al polo (111), resulta:

$$\gamma(hkl) = \left[\frac{f(N)Ar(111)}{Ag(hkl)} \right] \cdot \gamma(111) \tag{I-52}$$

Resumiendo, se puede afirmar que cualquier superficie de un cristal fcc existe como una combinación de microfacetas (111), (100) y (110) y dependiendo de las combinaciones de estas microfacetas, se obtiene una cierta concentración de rincones, esquinas, bordes y terrazas. Luego, por elección del empaquetamiento atómico más denso se puede describir toda la superficie cristalográfica incluyendo la energía superficial relativa correspondiente a cada tipo de sitio superficial. Esta misma aproximación es aplicable para otras estructuras cristalinas tales como la cúbica simple, la cúbica centrada en el cuerpo y la estructura tetragonal [21].

I. 3. Métodos experimentales de preparación de superficies de electrodos monocristalinos

I. 3. 1. Métodos Generales

El crecimiento de un cristal metálico puede ser realizado (entre otros):

i) a partir del metal fundido, ii) por condensación del vapor metálico o iii) por electrodeposición usando soluciones electrolíticas[42-44].

I. 3. 1. 1. Crecimiento cristalino desde el metal fundido

Esta es la técnica más usada. Se agrega o se forma una semilla metálica en el fundido, y la interfase metal-sólido permanece plana durante el crecimiento. Los métodos desarrollados usando este camino son numerosos, entre ellos están: 1) el método de estirado del cristal (Czochralski, [45]), 2) el método de Bridgman, 3) método de fusión zonal, 4) el método de fusión flotante (Floating zone). En el método de Bridgman, uno de los más usados, el fundido está contenido en un crisol, el enfriamiento debe comenzar en un punto -usado como semilla- a partir del cual ocurrirá la solidificación (una punta aguzada cónica del crisol produce una selección "natural" de la semilla pero incontrolada). La solidificación avanza ya sea por movimiento del crisol o por regulación del gradiente de temperatura, esto da el ritmo de avance del plano de enfriamiento. La última alternativa fue usada para oro, plata y cobre.

Para el oro o la plata, el crisol de grafito se ubica en un tubo de cuarzo; que yace en la helicoide de un horno de inducción; el tubo se evacúa (Fig. 25) y se regula el gradiente de temperatura. Las vibraciones mecánicas deben ser

evitadas durante la solidificación (para un cilindro de 20 mm de largo el proceso dura de 2-20 minutos).

Después que el cristal es extraído del crisol se deben determinar sus características monocristalinas. Por lo tanto, el lingote debe ser sometido a un ataque químico y si hay límites de granos éstos surgirán a simple vista. El tamaño del cristal obtenido resulta de 2-20 mm de diámetro y de 5-200 mm en longitud.

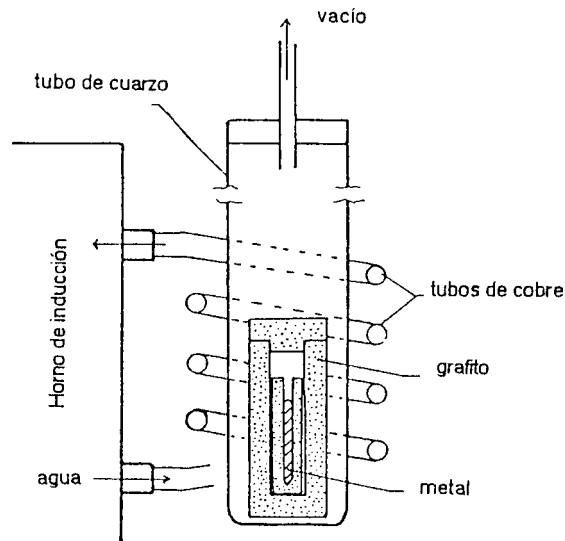


Fig. 25. Una de las formas posibles de crecimiento de un cristal de Au (o Ag) en un crisol ubicado en la helicoide de un horno de inducción [3].

I. 3. 1. 2. Crecimiento a partir del vapor metálico

El colector (vidrio pulido, mica, la cara (100) de un cristal de cloruro de sodio, la cara de un metal) se mantiene a una temperatura por debajo del punto de fusión del metal (en vacío o en gas inerte) de forma tal que se pueda formar el núcleo cristalino. El área de la película puede alcanzar varios cm. De esta manera se puede obtener capas muy finas o gruesas.

Por ejemplo, finas capas de oro evaporados sobre vidrio pulido (10-80 mm de espesor) dan electrodos policristalinos monorientados; la película está constituida por granos, y las superficies de los mismos son caras (111). Los ejes [111] de los granos son cercanamente perpendiculares al sustrato y la orientación azimutal es al azar. El comportamiento de estas capas es muy cercana a los monocristales masivos convencionales, los cuales exhiben la orientación (111) [46].

También se obtienen capas heteroepitaxiales de oro depositadas sobre caras pulidas (100) de cristales de cloruro de sodio. Las primeras capas de oro depositadas sobre el sustrato tienen su misma topografía, esto es, son monocristales de oro los cuales están orientados en la dirección (100). Posteriores depósitos de oro pueden alcanzar espesores de alrededor de 2 micrones lo que facilita su manipulación y remoción del cristal de NaCl. La primera capa desarrollada sobre el sustrato es usada como superficie electródica para las mediciones electroquímicas de doble capa. Los resultados son similares a los obtenidos con monocristales masivos convencionales los cuales están orientados en la dirección (100)[47]. Las superficies desarrolladas por deposición desde el vapor metálico no requieren corte ni pulido.

I. 3. 1. 3. Crecimiento metálico por electrodepositado usando una solución electrolítica

Otro de los métodos clásicos para el desarrollo de cristales es el crecimiento metálico electroquímico desde una solución electrolítica. Se pueden obtener así las caras de cristales de menor energía superficial [para el sistema fcc las caras (111) y (100)]. En algunos metales se observa sólo crecimiento epitaxial. Hasta el presente, solamente en el caso de la plata se han hecho mediciones de la doble capa sobre caras cristalinas crecidas a partir de soluciones electrolíticas [48-50]. El método consiste en el crecimiento de caras cristalinas de plata en capilares de vidrio o de teflón apoyados sobre un sustrato cristalino de plata masivo formado desde el fundido (orientado, cortado y pulido de acuerdo a la cara buscada).

Después del crecimiento electrolítico, sólo una cara cristalina llena la sección del capilar. La superficie de la cara cristalina está constituida por terrazas y escalones. Por medio de un tratamiento catódico adecuado, se puede cambiar la densidad de los escalones desarrollados y modificar parcialmente la estructura atómica superficial del electrodo aunque su orientación cristalina permanezca inalterada. La posibilidad de cambiar la densidad atómica a elección es la principal ventaja de este tipo de electrodo. Es importante subrayar que este método minimiza las imperfecciones de la superficie. Se han estudiado la influencia de estas irregularidades atómicas sobre las mediciones de la doble capa eléctrica usando plata (111) y (100) con una densidad de escalones definida ($2-20 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$). El área de trabajo de estos electrodos es de unas pocas décimas de milímetro cuadrado.

I. 3. 2. Método de obtención de monocristales esféricos. Orientación y tratamiento superficial

Se desarrolló una metodología propia para la producción de monocristales de alta pureza con determinadas caras cristalinas.

Esta metodología puede dividirse en tres etapas:

- a) Obtención del monocristal.
- b) Determinación de su orientación y posterior corte en la cara cristalina deseada.
- c) Tratamiento de la superficie obtenida.

I. 3. 2. 1. Desarrollo del monocristal

Debido a la necesidad de caracterizar con precisión el tipo de orientación cristalográfica desarrollada, fue preciso disponer de monocristales fcc esféricos los cuales debido a su simetría (ver Fig. 10), presentan un patrón simétrico único en cada tipo de monorientación.

El método de crecimiento de un monocristal esférico tiene como base las experiencias desarrolladas por Gwathmey y posteriormente por otros autores [29, 38, 51, 52] y consiste en fundir el extremo de un alambre de platino de diámetro < 0.5mm mediante la llama de un soplete de gas natural y oxígeno.

Mediante este método se han logrado monocristales de Pt, Au y Rh [29, 30, 31].

Debido a que el método requiere de la habilidad artesanal del operador se desarrolló un equipo que sistematiza la producción de monocristales. Para ello se construyó un horno de resistencia de tungsteno (temperatura de fusión 3410°C) con atmósfera controlada (Fig. 26, sig. pág.). La temperatura de la resistencia era regulada por una fuente galvanostática LYP. Se utilizó un programa de variación lineal de temperatura para la correcta preparación del monocristal. En esta primera etapa se utilizó una atmósfera de hidrógeno de características reductoras y altamente conductora del calor. El hidrógeno está constituido por átomos de mínimo número másico los cuales no dañan a esas altas temperaturas la superficie del monocristal obtenido.

La resistencia de W, armada en forma de espira cónica, calienta hasta la fusión el extremo de un alambre de platino por medio de la convección del hidrógeno sobrecalentado combinada con la radiación térmica. El método ha dado resultados aceptables, si bien pueden introducirse mejoras como la de aguzar la punta del alambre (vía ataque químico) con el fin de facilitar el crecimiento de una semilla única.

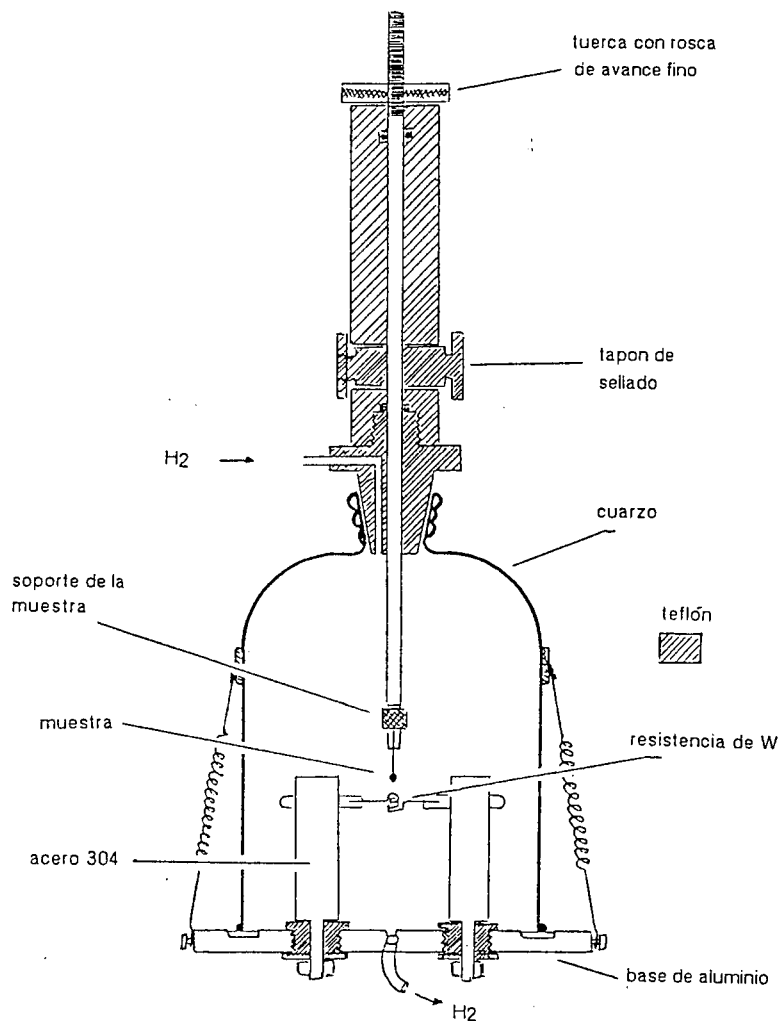


Fig. 26. Esquema del horno de fusión zonal con atmósfera controlada para el desarrollo de monocristales esféricos.

I. 3. 2. 2. Determinación de la orientación espacial del monocristal

Utilizando la propiedad de que las esferas monocristalinas fcc cristalizan dejando los polos (111) como planos achatados perfectamente perpendiculares a la dirección [111] (Fig. 21), se diseñó un equipo orientado por laser. El equipo consta de 4 parte principales: a) banco óptico, b) el laser, c) marco-base para determinar el plano de referencia universal, d) dispositivo de orientación goniométrica, (Fig. 27 y Fig. 28).

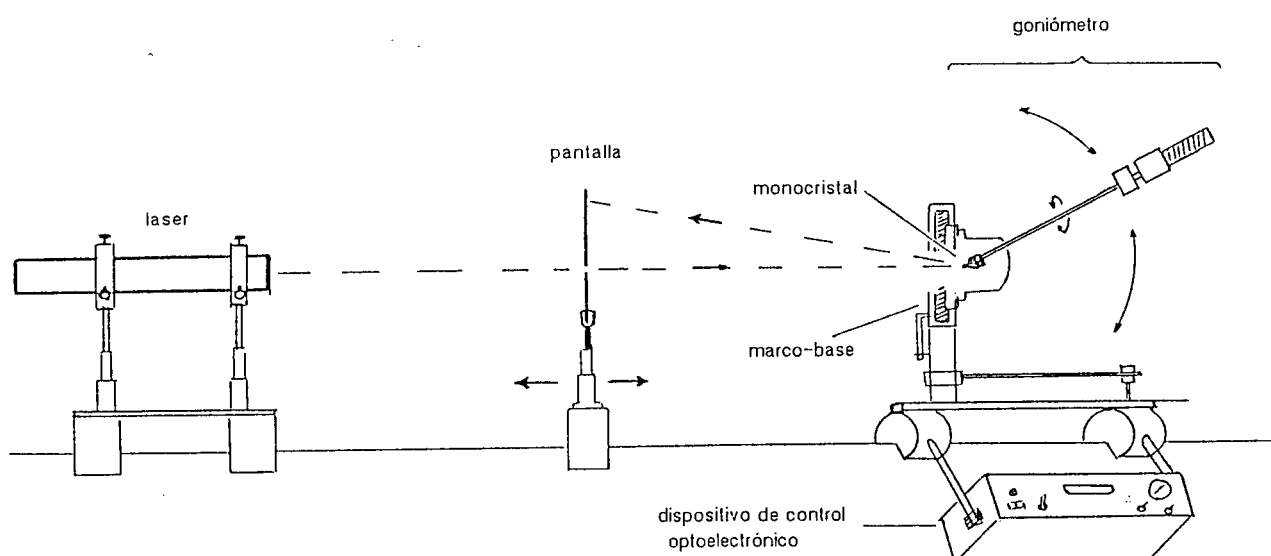


Fig. 27. Esquema del equipo para la determinación de la orientación espacial por medio de laser de monocristales esféricos sc, bcc y fcc.

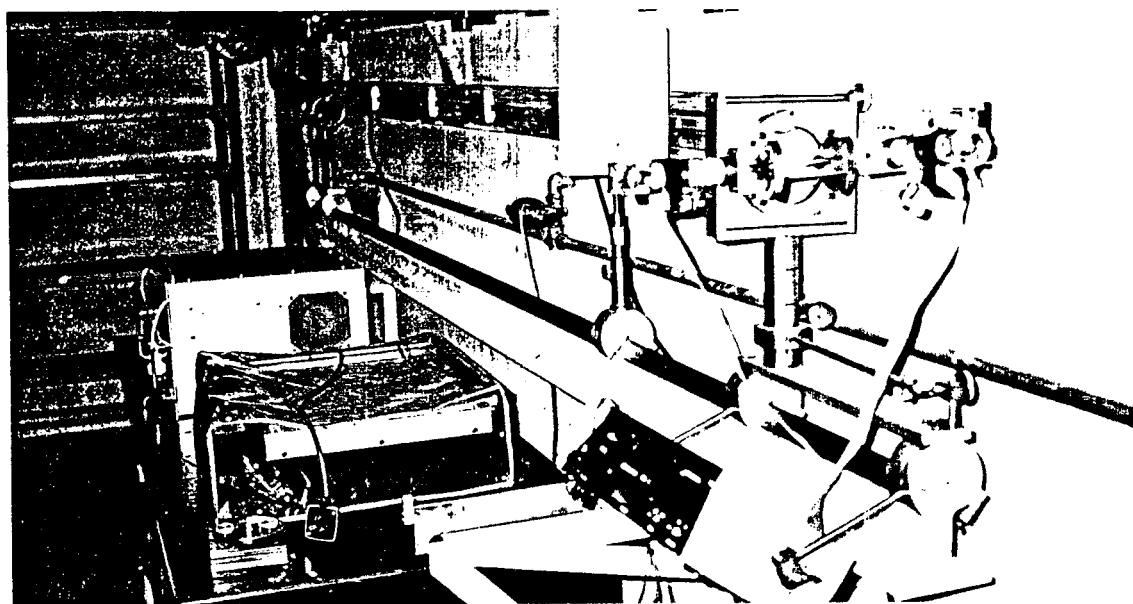


Fig. 28. Equipo para la determinación espacial de monocristales esféricos. Se observan: el goniómetro colocado en el marco-base con micromotores de giro instalados, el dispositivo de control optoelectrónico, la pantalla, y en el extremo opuesto del banco óptico se halla el laser.

El principio es muy sencillo y eficaz: el haz del laser monocromático montado sobre un banco óptico de 3 metros de longitud incide sobre la esfera, la luz se refleja en forma difusa desde la esfera, salvo en los planos (111), de los cuales se refleja en forma de puntos luminosos (spots) bien definidos. Mediante un sistema goniométrico de alta precisión especialmente construido, se orienta uno de los planos (111) de forma tal que el haz reflejado retorne por el mismo camino

del haz incidente. De esta manera se asegura que la familia de planos cristalinos (111) contenida en el monocristal sea perpendicular al haz, quedando así determinado un eje del cristal, (Fig. 29). Ubicando un segundo polo $[1\bar{1}\bar{1}]$ del mismo modo mediante giros goniométricos se lo deja situado de forma tal que el plano que contiene al haz incidente y reflejado quede perpendicular a la dirección de giro transversal del goniómetro. Esto se logra mediante el giro transversal del haz que permite pasar del primer polo $[111]$ al segundo, por ejemplo del $[111]$ al $[1\bar{1}\bar{1}]$. Así, quedan determinadas las orientaciones relativas de los ejes principales del cristal y mediante el sistema goniométrico resulta ahora posible posicionar cualquier índice cristalino que se desee buscar. El plano que contiene las direcciones $[111]$ y $[1\bar{1}\bar{1}]$, es la zona $[011]$ cuyo eje coincide con el eje del giro goniométrico transversal.

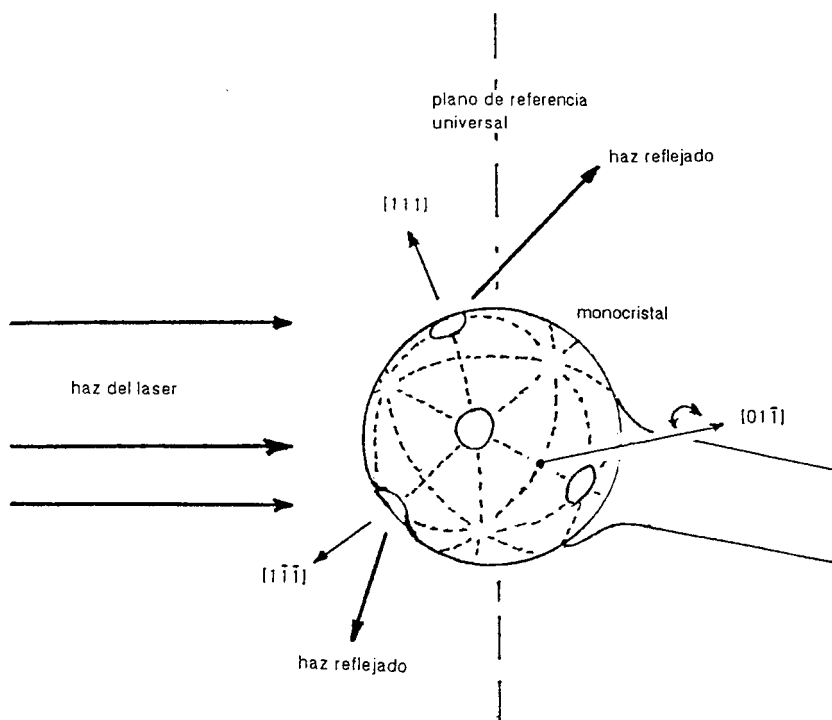


Fig. 29. Esquema donde se muestra el haz del laser incidiendo sobre un monocristal esférico fcc. Los círculos representan los polos achatados de la familia $\{111\}$. Sobre su superficie se dibujaron las zonas que delimitan los triángulos cristalográficos. La zona $[011]$ es en este caso el eje de giro.

Una vez caracterizado la orientación cristalográfica del monocristal con respecto a los ejes directrices del sistema, queda determinada una zona $[h'k'l']$ paralela al eje transversal y la dirección de un polo $[111]$ colineal con el haz del laser. Entonces para localizar la dirección de un polo $[hkl]$, primero se calcula su distancia angular con respecto al polo $[111]$ mediante la fórmula (pág. 14):

$$\beta_1 = [hkl] \wedge [111] = \arctg \left[\frac{\sqrt{2(h^2 + k^2 + l^2 - kl - lh - hk)}}{(h + k + l)} \right]$$

y se realiza un giro en el eje transversal (es decir, a lo largo de la zona [h'k'l'] en β_1 grados, hacia la zona [001].

Segundo, se calcula la distancia angular entre el polo [hkl] y la dirección zonal [h'k'l']

$$\phi = \arcsin \left[\frac{hh' + kk' + ll'}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)(h'^2 + k'^2 + l'^2)}} \right]$$

se obtiene $\gamma = (90^\circ - \phi)$; y luego se realiza un giro en el eje longitudinal en γ grados en la dirección del eje [110].

Luego de ubicar el plano (hkl) se separa el cristal posicionado en el goniómetro para proceder al corte del mismo en un plato de pulido mecánico.

El banco óptico (Fig. 27 y 28) consiste en un riel de 3,5 metros que ha sido templado y revenido con el fin de eliminar las tensiones del material. La parte superior fue cepillada para formar un asiento cónico, posteriormente rectificado. El fin principal del banco óptico es establecer una unión estructural rígida entre el laser y el dispositivo goniométrico que impida movimientos relativos accidentales, ya que el sistema laser-goniómetro es autoreferente. Por otro lado, el banco óptico facilita el desplazamiento de una pantalla ubicada entre el laser y el goniómetro con un orificio por donde pasa el haz incidente. La pantalla colocada cerca del monocristal (Fig. 27), permite inicialmente captar el haz reflejado y orientarlo en dirección hacia el orificio.

Luego en sucesivas etapas la pantalla se aleja del monocristal hasta alcanzar el laser.

En cada etapa se ajusta la dirección del haz reflejado haciendo que coincida con el orificio de entrada del haz incidente. El laser de He-Ne (Laser-Optics, pot.= 5mW, diverg.: 1mrad, $\phi=1$ mm, polarización aleatoria) consiste en una fuente de excitación y el cuerpo del laser propiamente dicho. El laser emite una haz de luz roja monocromática y está sujeto al banco por medio de dos brazos verticales regulables en altura, que en la parte superior poseen sendos anillos con 3 tornillos de ajuste fino a 120° entre sí los cuales orientan el tubo del laser (Fig. 30).

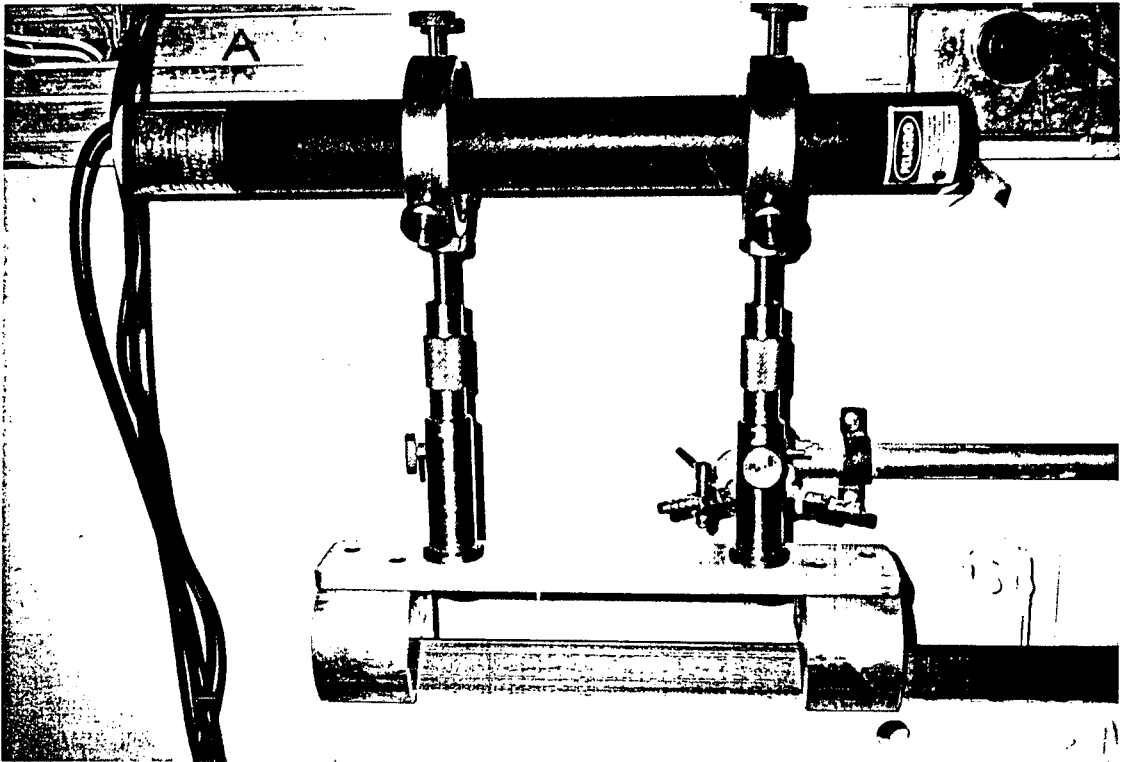


Fig. 30. Laser de He-Ne y el dispositivo que lo soporta.

El marco-base tiene por objeto establecer un plano virtual de referencia universal, el cual deberá ser perpendicular al haz incidente del laser durante la orientación del cristal (Fig. 31, 32, y 33).

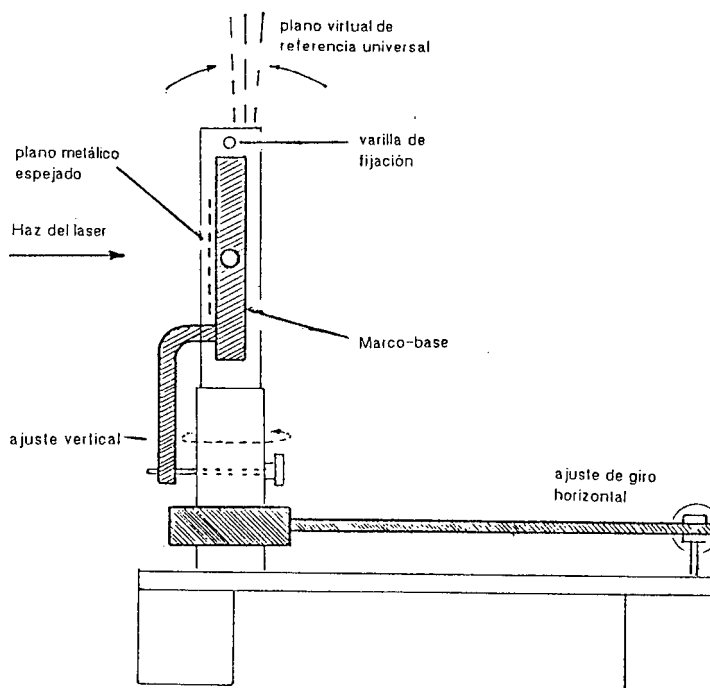


Fig. 31. Esquema del marco-base.

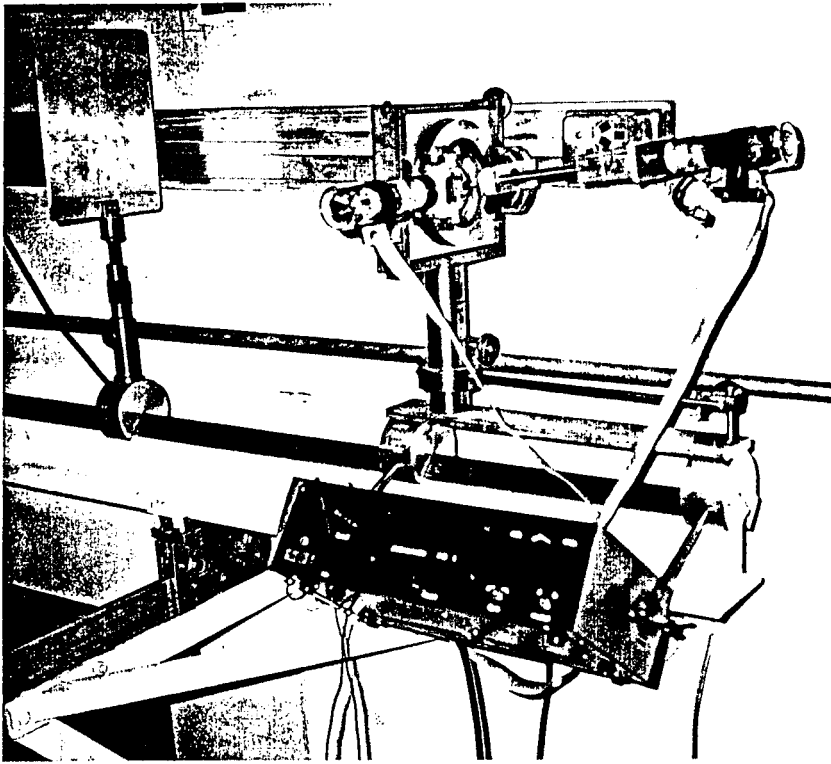


Fig. 32

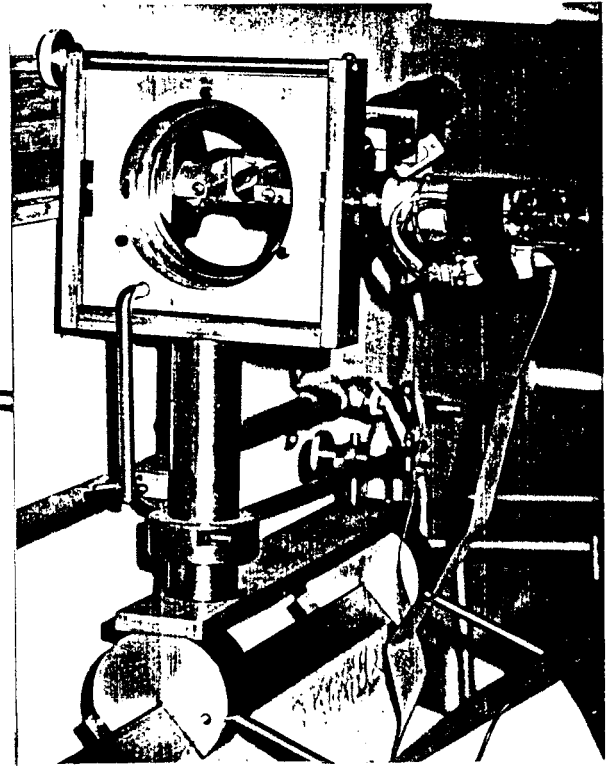


Fig. 33

Fig. 32. Vista posterior del marco-base con el dispositivo de orientación goniométrica instalado.

Fig. 33. Vista anterior del marco-base. El espejo metálico ha sido retirado y se observa el haz del laser (rojo) incidiendo sobre el monocristal.

Una vez orientado el cristal, tendrá el plano (hkl) elegido paralelo a dicho plano de referencia. Luego se traslada el dispositivo que contiene el cristal (al que es solidario el plano virtual) y se coloca coplanar (paralelo) al plano de la pulidora (Fig. 34).

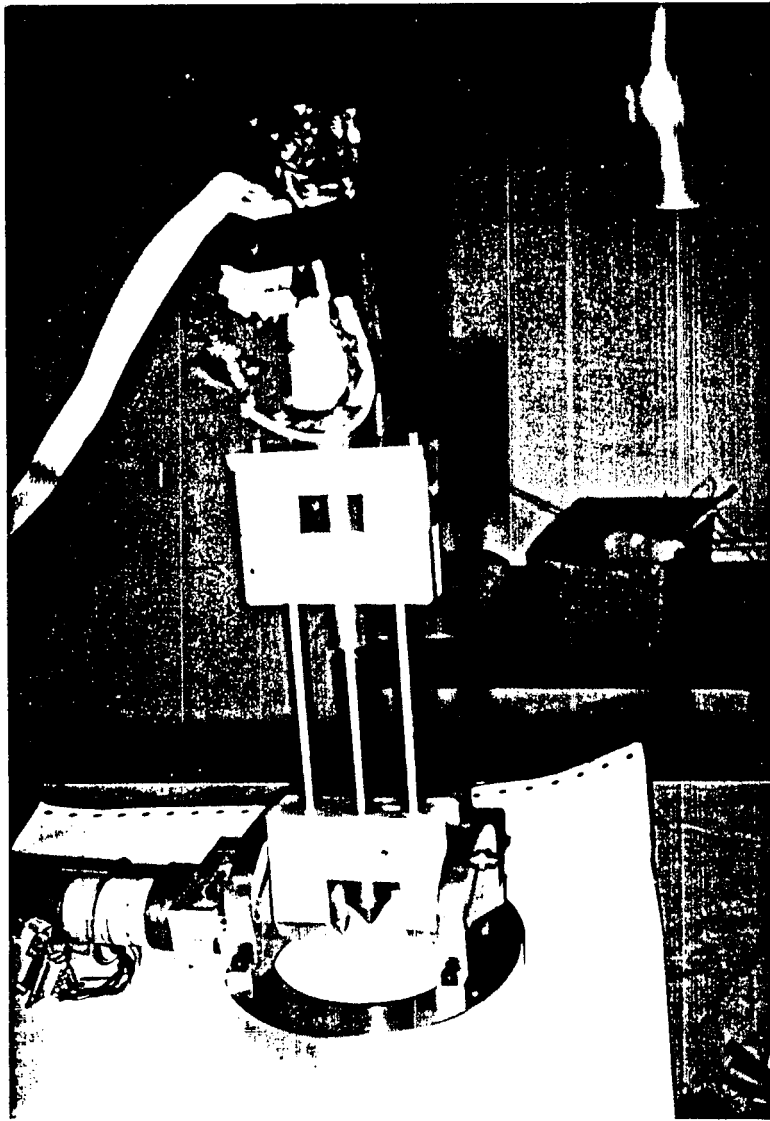


Fig. 34. Dispositivo de orientación goniométrica con los micromotores instalados.

De esta manera, el plano de la pulidora será tangente a la esfera monocristalina en el plano (hkl) , es decir, la dirección $[hkl]$ elegida será perpendicular al plano de la pulidora.

El posterior desbaste de la esfera dejará emergente la superficie del plano (hkl) en el círculo máximo de la misma.

El marco-base consta de un soporte solidario al banco óptico con un eje vertical que puede ser girado con mucha precisión mediante un sistema de ajuste micrométrico (Fig. 35) y, finalmente, fijado por una mordaza concéntrica. La parte superior de este eje tiene una horqueta cuadrada solidaria al mismo. Dentro de la horqueta se encuentra un marco sujeto lateralmente a ésta por un eje horizontal. El giro del marco se controla por un sistema de ajuste micrométrico fijado. Posteriormente, el marco se fija mediante la horqueta que lo amordaza por medio de un tornillo en la parte superior de la misma.

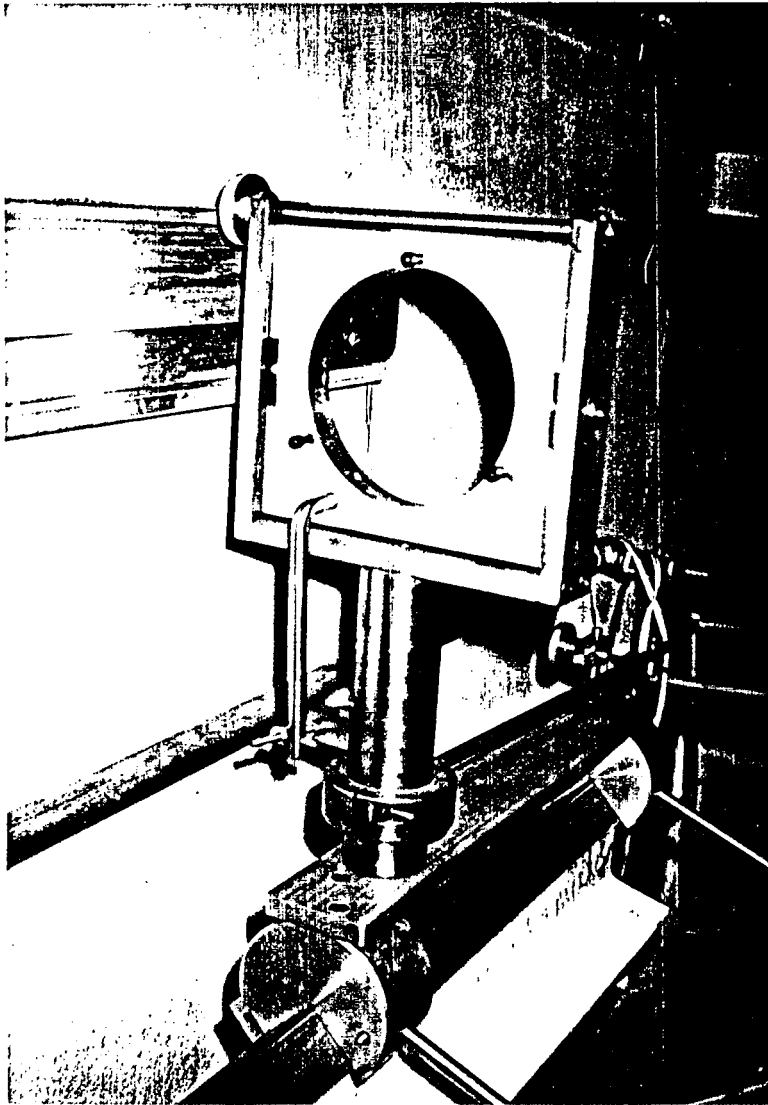


Fig. 35. Vista anterior del marco-base.

A continuación se atornilla al marco un plano metálico espejado del lado que enfrenta al laser y, por otra parte, se fija en el lado opuesto el dispositivo de orientación goniométrica con el monocristal. El plano metálico espejado es el que representa al plano virtual de referencia universal. Mediante los ajustes vertical y horizontal anteriormente mencionados se lo orienta de forma tal que el haz reflejado coincida con el incidente, es decir, el plano universal queda perpendicular al haz del laser.

Finalmente, el sistema se fija en sus dos orientaciones por medio de las mordazas y el plano metálico se retira.

La parte más compleja del equipo la constituye el dispositivo de orientación goniométrica (Fig. 34) dado el número de piezas intervinientes de complicada

geometría. Resultó sumamente laborioso encontrar el diseño estructural y funcional más adecuado, como así también volcar en los planos el ensamblado tridimensional de las piezas.

El dispositivo consta de una base anular fijada al marco-base. De este modo, el plano universal de referencia coincide con la base anular. Esta base soporta un dispositivo de giro cuyo eje es paralelo al plano universal de referencia (Fig. 36).

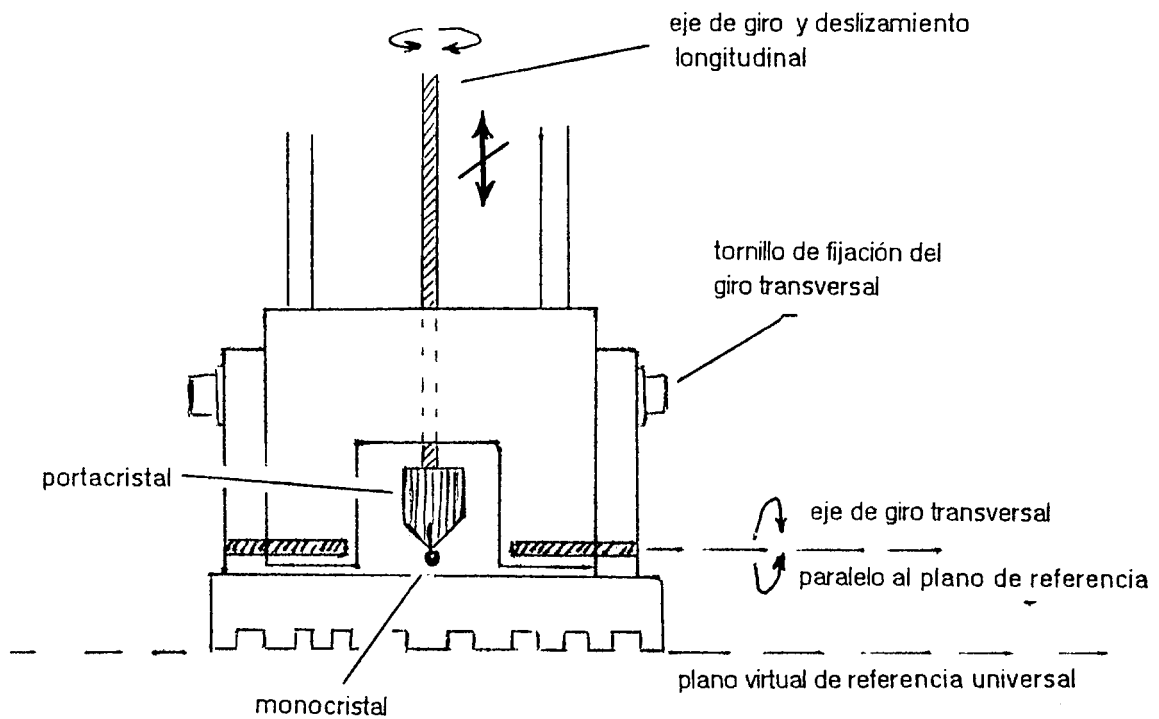


Fig. 36. Esquema de una sección del dispositivo de orientación goniométrica.

El eje se acciona por un micromotor que debe realizar 12500 vueltas por cada giro. A su vez, el micromotor se controla en la cuarta parte de su vuelta por un sistema opto-electrónico que totaliza la cuarta en un display del equipo electrónico (Fig. 37).

Esta última posee también un regulador de la velocidad del micromotor, un pulsador opcional comando y una llave selectora de control del otro micromotor.

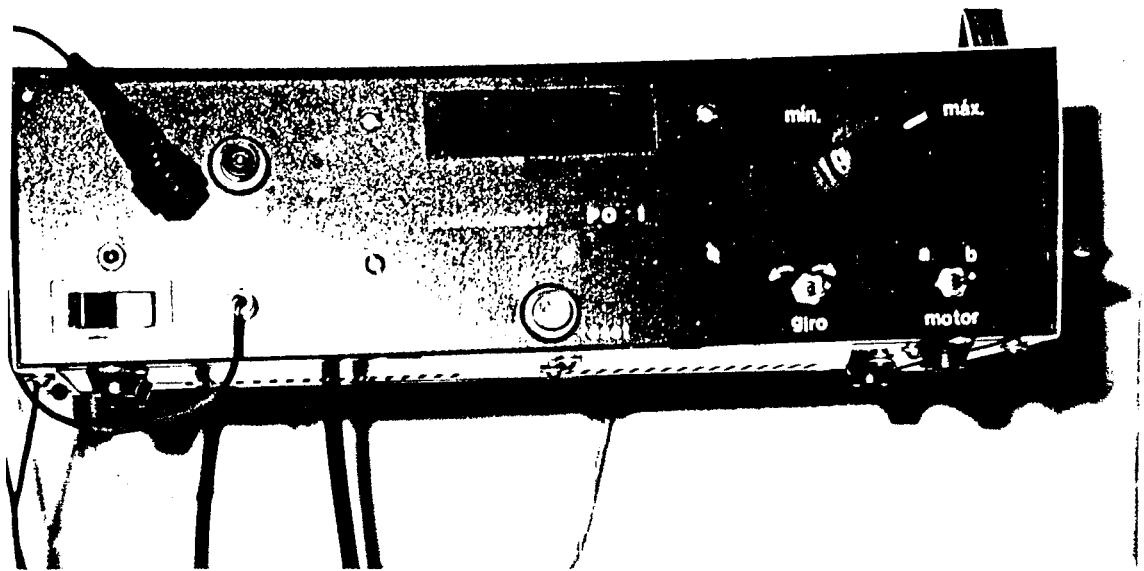


Fig. 37. Vista de los controles de giro de los micromotores.

Un arco metálico solidario al eje, sostiene el segundo sistema de giro cuyo eje es perpendicular al primero (Fig. 36). Al primer eje de giro, paralelo al plano de referencia universal, se lo denominará eje transversal y al segundo, eje longitudinal.

El eje longitudinal tiene movimientos de giro y de avance longitudinal. En el centro del arco se halla ubicado el portacristal (intercambiable) consistente en un cilindro de terminación cónica. En el extremo, del cilindro existe un orificio donde se introduce un vástago de unos 5 mm de longitud terminado en la esfera monocristalina.

El portacristal es solidario a un eje de unos 20 cm de largo gobernado por un segundo micromotor de las mismas características mencionadas anteriormente. Una vez posicionado el cristal en la orientación buscada el eje longitudinal queda fijado por medio de una mordaza, que sólo impide el giro del mismo (Fig. 38, sig. pág.). Además, se fija el giro transversal. Luego, se extrae el dispositivo de orientación goniométrica del marco-base, se desmontan los micromotores y finalmente el dispositivo se coloca sobre el disco de una pulidora apoyando la base anular. Al librarse el avance longitudinal, el monocristal desciende hasta apoyarse sobre la pulidora.

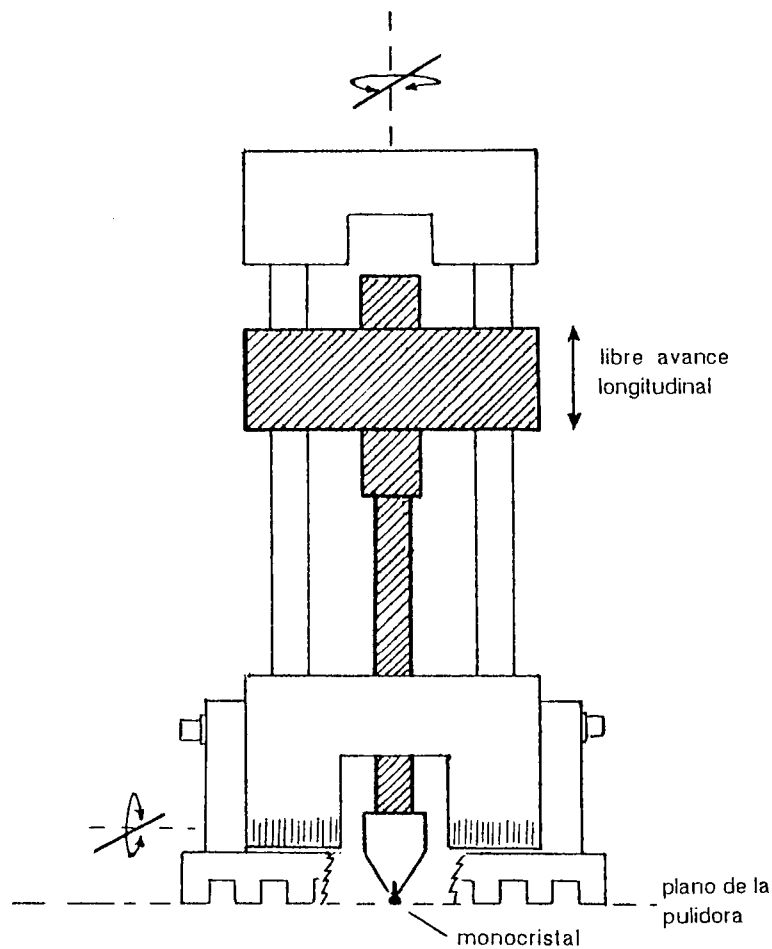


Fig. 38. Esquema del dispositivo goniométrico situado sobre la pulidora, en condiciones de iniciar el pulido del cristal.

Existen dos condiciones que imponen la precisión final del sistema:

a) La distancia del láser al cristal; que debe ser la mayor posible. En este caso el laser dista unos 3000 mm del cristal y la apreciación del punto luminoso de retorno está dentro de los 5 mm, lo cual implica una precisión del orden de 0,1 grados ($\arctg(5/3000) \approx 0,1^\circ$).

b) La determinación del giro goniométrico. Los micromotores que gobiernan el goniómetro realizan 12500 revoluciones para lograr un giro de 360° en el eje goniométrico. A su vez cada revolución está controlada en su cuarta parte por los controles electrónicos. De modo tal que se necesitan 50000 cuentas para lograr un giro de 360° y la precisión relativa para el giro entre dos posiciones angulares es $> 0,01^\circ$.

Por lo tanto, el sistema en su conjunto brinda una precisión de $0,1^\circ$.

I. 3. 2. 3. Tratamiento de la superficie obtenida

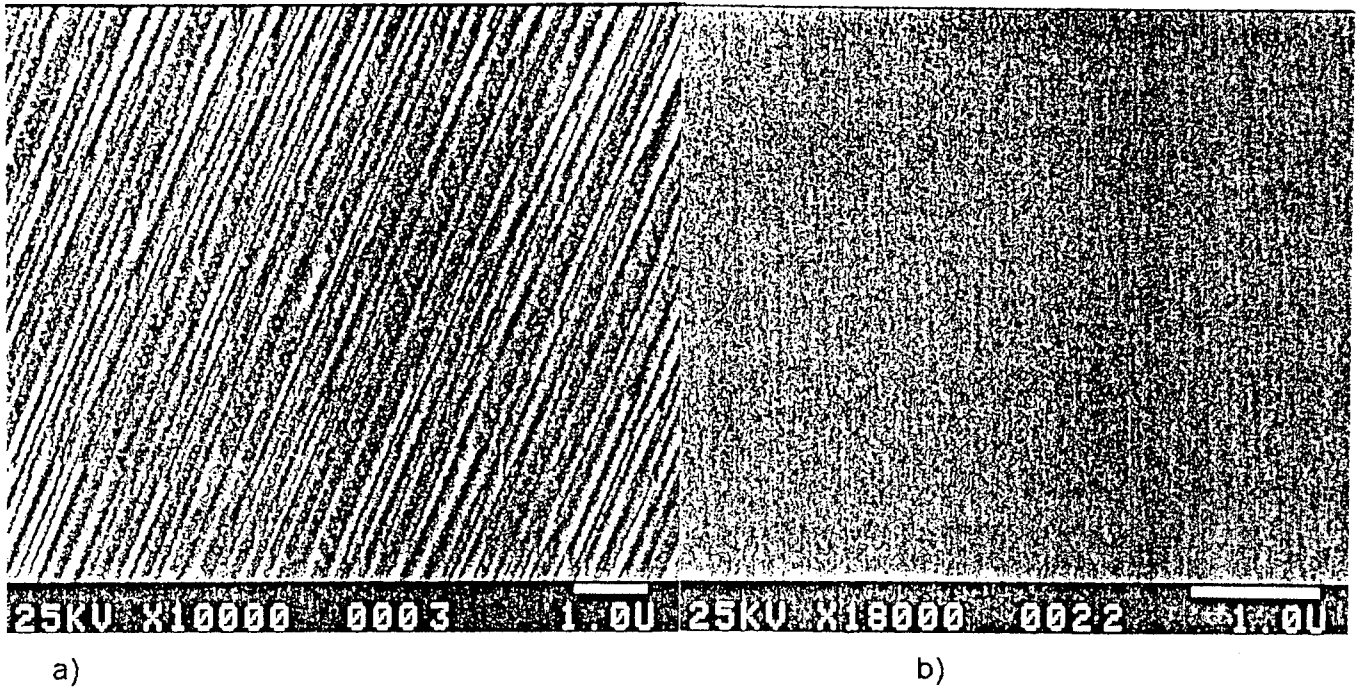
Una vez obtenida una superficie cristalina de índices de Miller prefijados (hkl), se realiza la siguiente secuencia:

- i) Desbastado mecánico del cristal.
- ii) Pulido químico o electroquímico.
- iii) Tratamiento de la superficie a temperatura y atmósfera controladas.

I. 3. 2. 3. 1. Desbastado mecánico del cristal

Una vez ubicado el cristal, incluido en acrílico, sobre el plato de la pulidora, resulta conveniente trabajar con no más de tres variedades de partículas en la secuencia del pulido, por ejemplo, con alúmina de tres micrones para el desbaste grueso y dos variedades por debajo del micrón para la terminación. Para materiales blandos como el platino es siempre aconsejable trabajar teniendo el plato humedecido en aceite muy liviano controlando la presión del cristal sobre la alúmina. El plato de pulido posee un brazo automático que permite girar el cristal sobre el plato al tiempo que realiza un recorrido pendular. Mediante este procedimiento se evitan probables incrustaciones de partículas en el cristal. El pulido puede requerir entre 12 y 24 hs. Tanto el cristal como el dispositivo goniométrico deben ser enjuagados cuidadosamente en agua destilada para evitar el traspaso de partículas de mayor tamaño al siguiente disco de pulido que posee partículas de tamaño menor. En caso de materiales muy blandos se realiza un leve ataque químico para desprender posibles incrustaciones. Con este procedimiento se asegura que en el pulido final no aparezcan rayaduras esporádicas debido a la transferencia accidental de partículas mayores de la etapa anterior de pulido, lográndose así un excelente espejado del material sin imperfecciones a nivel de la resolución de un microscopio metalográfico. Finalmente, el acrílico que rodea al monocristal se disuelve y este último se separa del portacristal.

Se debe aclarar que la superficie de un monocristal pulido a espejo es en realidad una superficie totalmente rayada, como puede verse en el microscopio electrónico de barrido (SEM) (Fig. 39).



a)

b)

Fig. 39. Fotografía SEM de la superficie de un monocristal de Pt a) después del pulido mecánico, b) después de 30 minutos de recocido a 1100°C.

I. 3. 2. 3. 2. Pulido químico o electroquímico

Este procedimiento consiste en disolver la primera capa superficial del cristal del orden del micrón con el fin de eliminar cualquier traza de incrustación microscópica y cualquier distorsión estructural [54].

La elección del electrolito dependerá de la naturaleza del metal a disolver. Inevitablemente, este procedimiento a pesar del lavado riguroso en agua destilada, deja trazas de contaminantes químicos, como así también ataques preferenciales en la superficie cristalina produciendo terrazas y escalones a nivel atómico. De ahí la necesidad de pasar a la tercera etapa.

I. 3. 2. 3. 3. Tratamiento de la superficie cristalina a temperatura y atmósfera controladas

Se puede decir que las tres etapas en el tratamiento de la superficie cristalina comprenden sucesivos cambios de escala. La primera etapa de carácter macroscópico consiste en el desbaste del metal y el simple pulido de la superficie hasta el orden de la décima de micrón. La segunda etapa de pulido químico es de un orden inferior a la décima del micrón. Finalmente, la tercera etapa lleva el perfeccionamiento del alisado de la superficie a escala atómica.

Este último tratamiento consiste en llevar la superficie cristalina a una temperatura inferior al punto de fusión para provocar un aumento de la movilidad atómica superficial que provoca la desaparición paulatina de macroescalones y terrazas como así también la de posibles tensiones internas del metal. De este modo, se alcanza una superficie con una estructura de escalones y terrazas que no superen la decena de átomos compatible con el plano (hkl) buscado, esto es, se logra una superficie "atómicamente" lisa (ver Atlas pág. 239).

Se debe trabajar en una atmósfera compuesta por átomos del número másico más bajo posible con el fin de que la incidencia del gas recalentado sobre la superficie cristalina no provoque el arranque de átomos metálicos aunque pueda ayudar a su movilidad. Los gases normalmente empleados son del tipo reductor, tales como el hidrógeno, o inertes como el helio. En algunos casos particulares se pueden incluir pequeñas dosificaciones de oxígeno al inicio del tratamiento con el fin de lograr la combustión total de posibles trazas de contaminantes orgánicos.

El buen acabado de las superficies a nivel atómico requiere cambios de temperatura muy lentos tanto ascendentes como descendentes que duran varias horas.

El dispositivo de tratamiento superficial empleado en el presente trabajo de tesis consiste en un tubo de cuarzo vertical donde se introduce el cristal a tratar. Los extremos del tubo presentan las entradas y las salidas del gas. El tubo de cuarzo se coloca en un horno con resistencia Kanthal, que se controla mediante una fuente programable de temperatura. Este horno a su vez se puede desplazar muy lentamente a lo largo del tubo por medio de un micromotor. De esta forma el ajuste de la temperatura zonal del cristal se puede controlar adecuadamente (Fig. 40).

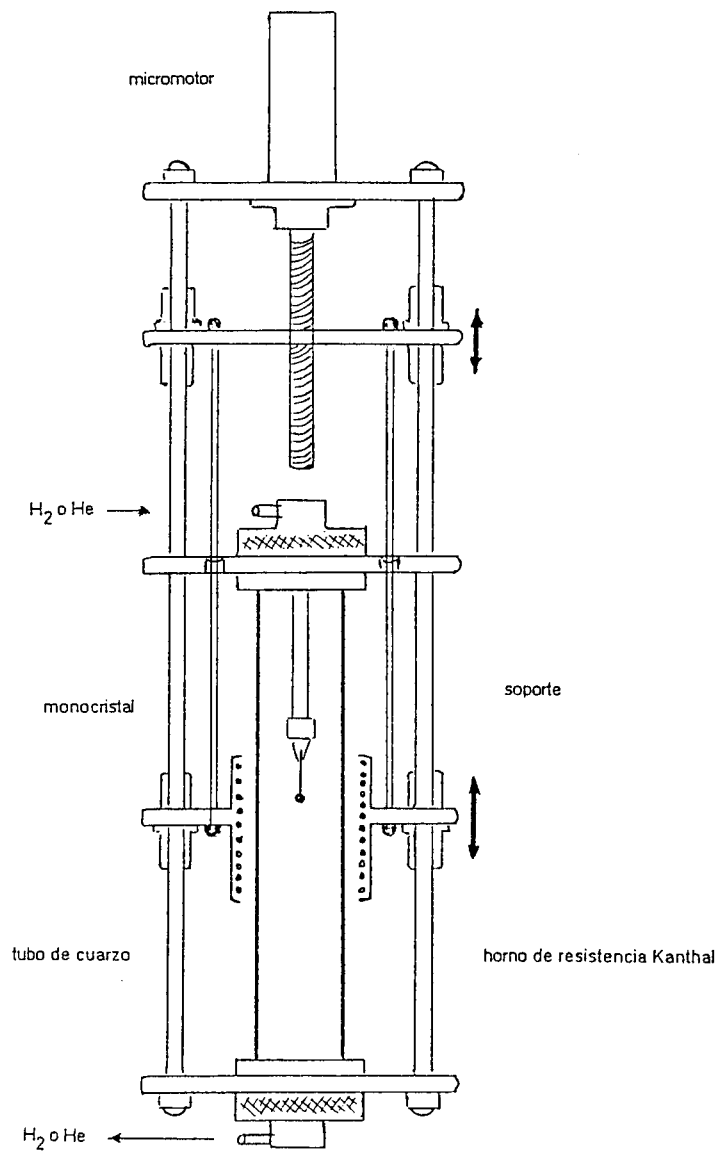


Fig. 40. Esquema del horno vertical para tratamiento de superficies en atmósfera y temperatura controladas.

I. 4. APENDICE I. A: Breve reseña de la Teoría de la Información

El término información comprende un concepto cuantitativo asociado a otro de carácter cualitativo. La información contenida en el mensaje constituye la base para desarrollar un modelo para describir la fenomenología del origen del mensaje. Por lo tanto, el modelo es una invención conceptual interpuesta entre el mensaje y el fenómeno que lo ha producido.

La teoría de la información intenta analizar la información contenida en un mensaje independiente de cualquier marco conceptual [55,56]. Esta teoría tiene sus orígenes formales en un artículo publicado por C. E. Shannon en 1948 [57]. El artículo en cuestión trata no la información misma sino sus soportes (símbolos). Se demuestra que los símbolos deben obedecer ciertas leyes para ser capaces de transmitir información, y que esas leyes describen propiedades específicas relacionadas con la cantidad de información que pueden contener. Para describir matemáticamente un mecanismo generador de información, se puede imaginar una fuente emitiendo una secuencia de símbolos pertenecientes a un alfabeto finito y fijo,

$$S = \{s_1, s_2, \dots, s_q \dots\}$$

Los símbolos emitidos se eligen de acuerdo a una ley fija de probabilidad. En la fuente más sencilla los símbolos emitidos son estadísticamente independientes. Tal fuente de información se conoce como fuentes de memoria nula y puede describirse completamente mediante el alfabeto fuente S y las probabilidades con que los símbolos se presentan,

$$P(s_1), P(s_2), \dots, P(s_q), \dots$$

La cantidad de información $I(s_i)$, asociada con el símbolo s_i , está definido como:

$$I(s_i) = -\log [P(s_i)]$$

Mediante una adecuada elección de la base del logaritmo se pueden establecer diferentes unidades para la medición de la cantidad de información. Entonces para el logaritmo de base 2, $P(s_i) = \frac{1}{2}$ y $I(s_i) = 1$ bit. Un bit es la cantidad de información resultante de dos alternativas posibles las cuales son igualmente probables. Por otro lado, para $P(s_i) = e^{-1}$, $I(s_i) = 1$ nat, y para $P(s_i) = 0,1$, $I(s_i) = 1$ Hartley, usando logaritmos naturales o decimales, respectivamente. Esta última unidad de medida es la que se usa en esta tesis. La teoría de información

ha sido tradicionalmente aplicada a redes de comunicación, electrónica y aspectos estructurales del lenguaje computacional, constituyendo también una herramienta importante en la resolución de problemas en Astronomía, Taxonomía, Difracción de Rayos X, Mecánica estadística y Físico-Química, incluyendo Cristalografía [58-64].

I. 5. APENDICE I. B - Técnicas de microscopía empleadas en la caracterización de las superficies.

El interés científico en el estudio de las superficies surge del hecho que sus propiedades suelen ser únicas y no necesariamente iguales a las del material en volumen. Los estudios comprenden la química de las superficies, su cristalografía y estructura de los niveles de energía. El conjunto de esos conocimientos tiende a brindar una caracterización completa de las superficies, la cual implica conocer las especies atómicas presentes, su distribución y concentración, la distribución de sus electrones de valencia y sus movimientos atómicos.

La espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS) o por radiación ultravioleta (UPS) , así como la espectroscopía de electrones Auger (AES) son técnicas que permiten la caracterización química de la superficie.

La técnica de espectroscopía de masa de iones secundarios (SIMS) permite determinar el tipo de combinación química del que son emitidos los iones analizados.

Las técnicas de difracción de electrones lentos (LEED), espectroscopía de iones lentos (ISS) y difracción de átomos permiten determinar la estructura cristalográfica de la superficie.

La obtención de imágenes de las superficies se realizan mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de efecto túnel (STM). Estas técnicas ofrecen además otro tipo de información y presentan variantes tales como RHEED (difracción de electrones reflejados de alta energía) y REM (microscopía de reflexión electrónica) en el caso del TEM y la ECSTM (microscopía de efecto túnel electroquímica) [65,66] para el STM.

Una adecuada combinación de los resultados brindados por dos o más de estas técnicas permiten una adecuada aproximación al estudio integral de las superficies.

-TEM : Características generales.

Las imágenes que se obtienen mediante TEM resultan de la interacción de un haz de electrones acelerados con la muestra a estudiar. Cubren un rango muy diferente de resolución yendo desde los microscopios comunes en los laboratorios hasta los de alta resolución . El haz de electrones producido por un cañón de electrones atraviesa un conjunto de lentes electromagnéticas (Fig. B1) La observación de la imagen propiamente dicha se efectúa directamente sobre una pantalla fluorescente o indirectamente sobre una pantalla de televisión , o sobre una placa fotográfica. Todo el conjunto está en alto vacío.

Las interacciones del potencial electrostático periódico de una muestra cristalina son fuertes. Esto implica una débil penetración de los electrones lo que conduce a la necesidad de trabajar con muestras muy delgadas ($< 1000 \text{ \AA}$).

Existen distintos modos de operar TEM según el contraste o el tipo de imagen a obtener: campo claro, campo oscuro y difracción de electrones [67].

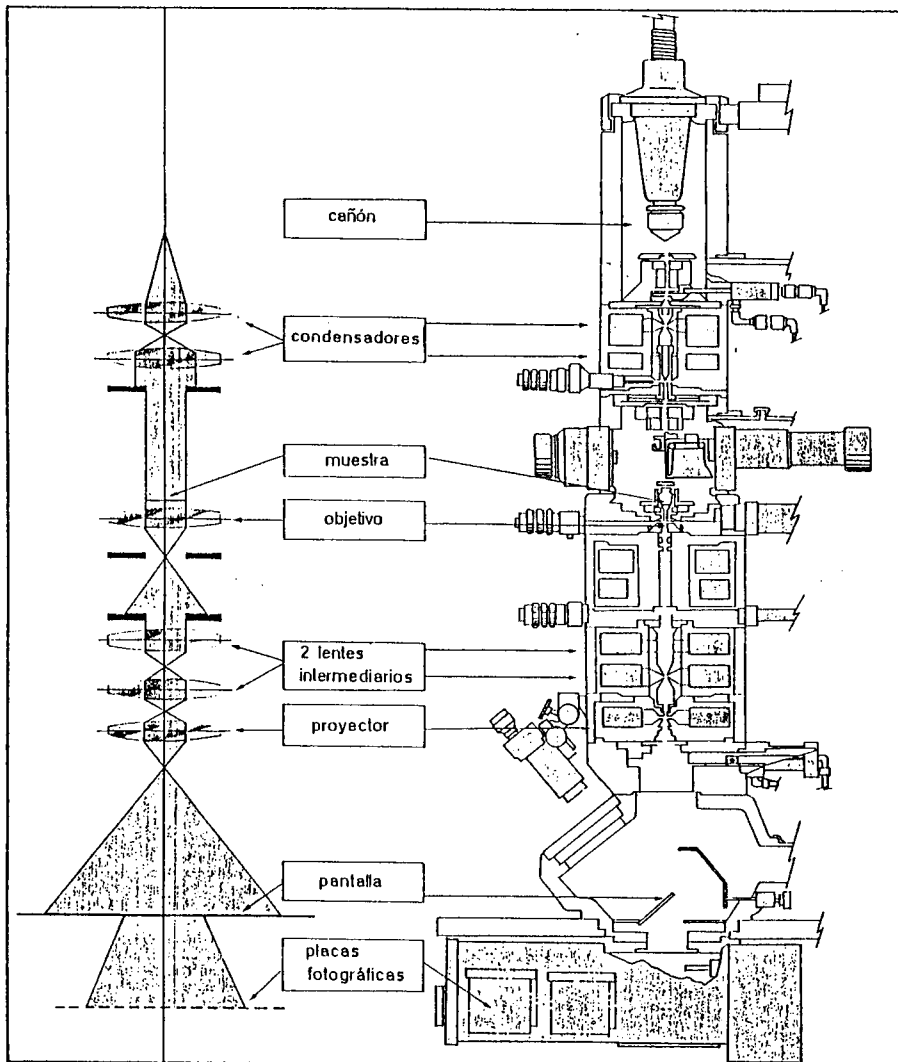


Fig. B1. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución.

Se puede adaptar un TEM para trabajar en el modo REM (Reflection Electron Microscope)[68, 69] , tal como se esquematiza en la Fig. B2 o en el modo RHEED [70].

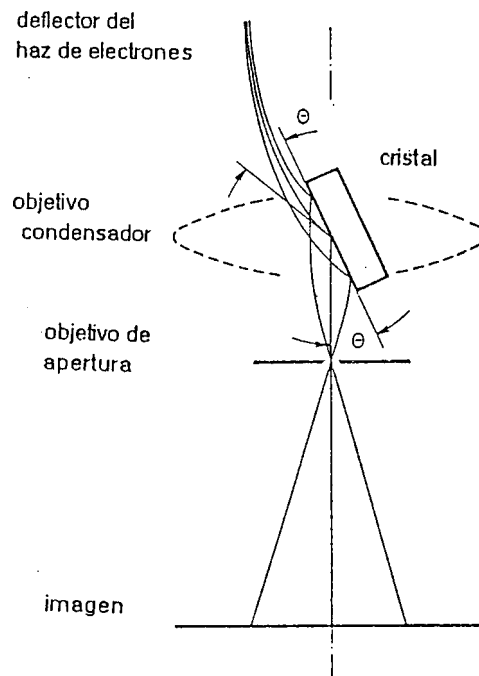


Fig. B2. Diagrama del recorrido del haz en imagen por reflexión en un microscopio electrónico (REM) [6].

-SEM: características generales.

El microscopio electrónico de barrido [71] (SEM) es un instrumento de observación, de análisis versátil y poderoso, imprescindible actualmente para las técnicas de caracterización de materiales. Dichas técnicas pueden agruparse en: Técnicas de imagen: consisten en la caracterización de la muestra por una gran profundidad de campo, permitiendo así una acabada inspección de la misma, bajo distintos ángulos de observación, con aumentos variando hasta 50000 X y resolución típica de los 40 Å. Se puede estudiar las posibilidades de análisis colocando platinas especiales en el sistema del SEM para producir calentamiento, enfriamiento (aplicando tensiones en la muestra) y así observar transformaciones de fase, procesos de difusión, corrosión, recristalización, etc. Técnicas de Rayos X: aprovecha la emisión característica de rayos X por la misma muestra al ser bombardeada por el haz de electrones del SEM y permite el microanálisis cuali y cuantitativo de cualquier material.

Técnicas eléctricas: de contraste de voltaje y de corriente inducida por el haz de electrones, permiten el análisis de dispositivos optoelectrónicos, siendo aplicables al estudio de semiconductores.

Una de las mayores ventajas del SEM es la amplia variedad de materiales que pueden ser observados en el mismo (metales, no-metales, semiconductores, aisladores, compuestos inorgánicos, papel, madera, polímeros, tejidos

biológicos, etc.). No existen grandes limitaciones en cuanto al tamaño de la muestra. Solamente es necesario pegarlas sobre soportes especiales con una pintura conductora para evitar los efectos de carga superficial por acción del haz de electrones. La Fig. B3, muestra un corte simplificado de la columna principal del SEM.

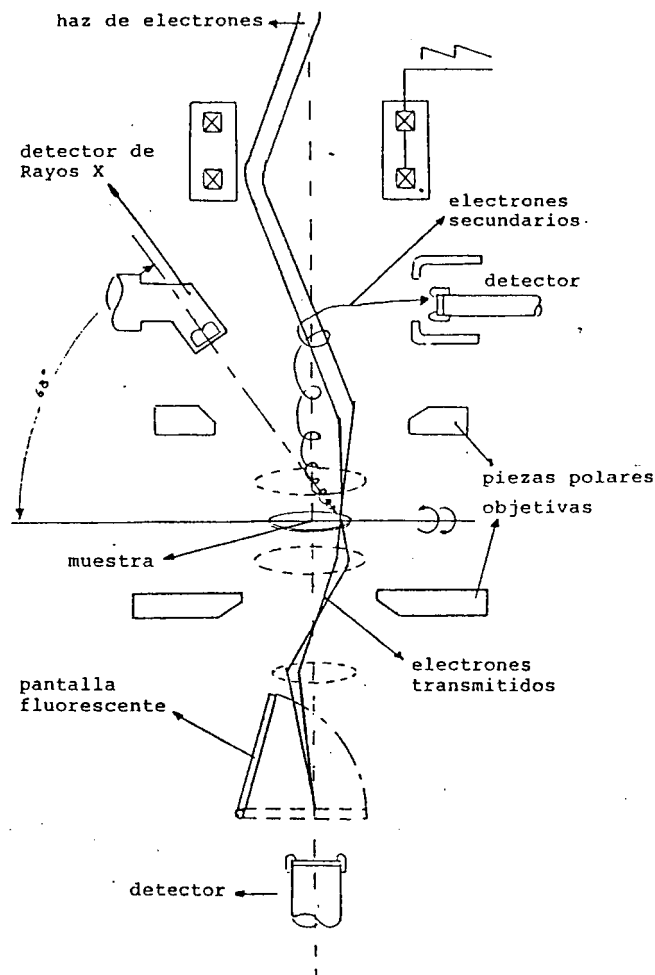


Fig. B3. Esquema del camino seguido por el haz electrónico en la columna de un SEM.

Un filamento emite un haz de electrones (emisión termoiónica o emisión de campo) que es acelerado a través de la columna del SEM empleando un potencial acelerador usualmente de 1 a 30 KeV. Se utilizan lentes electromagnéticas y aperturas mecánicas para enfocar los electrones en una zona de pequeño diámetro y alta densidad de corriente y para obtener finalmente la imagen aumentada de la muestra.

El equipo posee un sistema de barrido que permite deflectar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra y así obtener información de toda su área, barriendo a velocidades lentas para fotografiarlas a velocidades de T.V. (15 HZ).

El SEM está equipado además con un circuito especial de la señal de video que permite la modulación y que produce una deflexión vertical del haz y que, en consecuencia, realiza el relieve superficial asegurando al observador diferencias entre huecos o protuberancias. El SEM es operado en vacío de 10^{-5} mm Hg, obtenido mediante un sistema convencional de bombas mecánica y difusora. Los electrones secundarios de baja energía (< 50 eV) (Fig. B4) difunden limitadamente dentro de la muestra, hasta una profundidad comprendida entre 10 y 100 Å, lo cual es ideal para obtener información sobre la morfología superficial de la muestra.

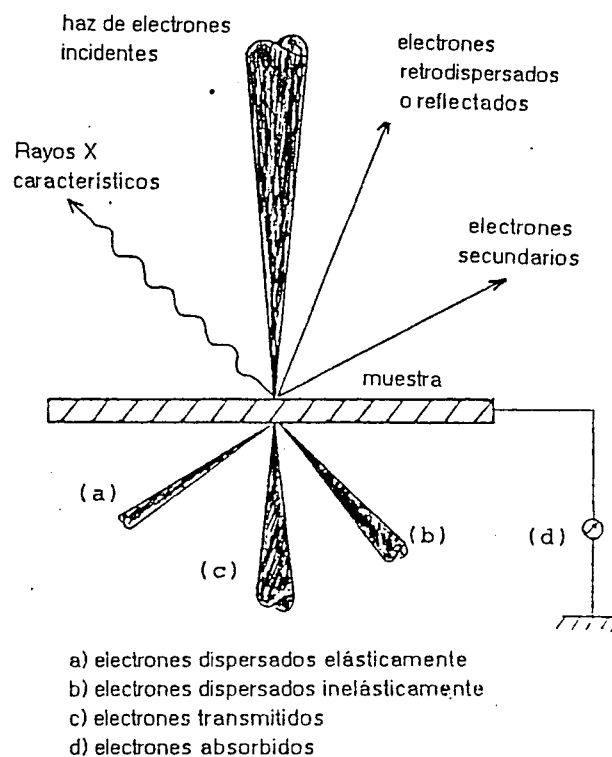


Fig. B4. Esquema de la interacción de los electrones con la muestra, en un SEM.

Caso contrario se opera con electrones retrodifundidos, que penetran prácticamente en línea recta debido a su alta energía y que no son afectados por los campos eléctricos y magnéticos superficiales de baja energía y se los emplea para obtener imágenes superficiales de alto contraste. La señal de los electrones retrodifundidos indican preferencialmente la concentración de elementos de número atómico (Z) alto. Cuanto mayor es el Z del elemento, como la señal varía como Z^3 , tanto mayor será la respuesta recibida, lo cual permite obtener micrografías de mapeo.

-STM - Características generales

Utiliza como principio de funcionamiento el "efecto túnel". Si se considera un conductor eléctrico en forma de hilo cortado, la corriente no puede circular a través del mismo. La onda asociada a los electrones que llegan al borde del hilo se convierte en una onda evanescente. Si un segundo conductor se aproxima a una distancia muy corta respecto del primero la onda alcanza a atravesar el espacio vacío y la corriente pasa al segundo conductor (Fig. B5).

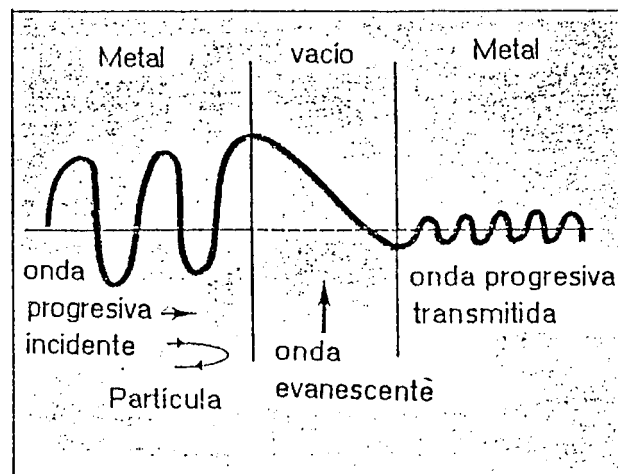


Fig. B5. Variación de una onda progresiva que se transmite por efecto túnel.

En el STM [72] una punta fina de tungsteno puede desplazarse sobre la superficie a analizar. Cuando la punta pasa encima de protuberancias la corriente aumenta. Si pasa frente a agujeros, disminuye. Se puede así trazar un mapa topológico de la superficie en el que los agujeros pueden corresponder a vacancias atómicas y las protuberancias a átomos superficiales. Se obtendrá una mejor resolución cuanto más fina sea la punta utilizada. (Se fabrican puntas que no tienen más que un solo átomo en su extremo). Los movimientos de esta punta exploradora se realizan sin dañar la superficie a estudiar manteniéndola a distancias de algunos angströms (sin vibraciones provenientes del exterior). Los desplazamientos de la punta se realizan aprovechando las propiedades de los cerámicos piezoeléctricos (una variación de potencial continuo positivo o negativo produce dilataciones o contracciones de los mismos). El barrido superficial es controlado por tres juegos de cerámicos: dos según los ejes X e Y y un tercero según Z, para medir el relieve. Las imágenes tienen una precisión del orden del angström jamás alcanzada por ninguna otra técnica de visualización. Las imágenes son obtenidas registrando la corriente túnel en función de las tensiones de barrido aplicadas a los cerámicos (imagen en perspectiva de la superficie). La Fig. B6 muestra un esquema del sistema

piezoeléctrico que direcciona la punta de tungsteno, con las corrientes eléctricas que se registran.

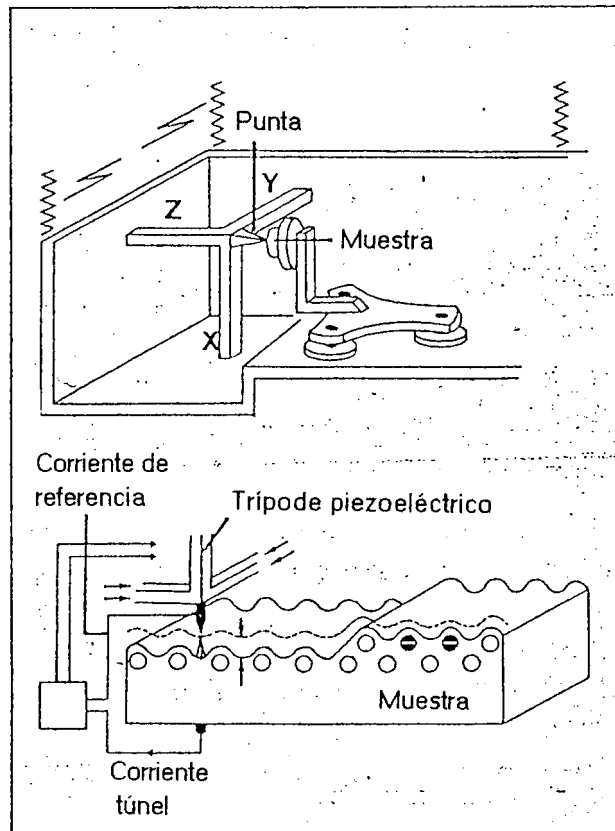


Fig. B6. Esquema del sistema piezoeléctrico que controla el movimiento de la punta de tungsteno de un STM, indicando las corrientes que se registran.

-XPS - Características generales

La técnica de XPS, también llamada ESCA (espectroscopía de electrones para análisis químicos), se basa en el análisis de las energías de los electrones emitidos por una sustancia al ser irradiada por rayos X. Conociendo la energía de los fotones de rayos X incidentes y midiendo la energía de los electrones eyectados por efecto fotoeléctrico, es posible calcular la energía de ligadura de esos electrones en las diferentes capas atómicas. Permite determinar en forma sencilla y directa las energías de ligadura de los electrones de las capas internas (con precisión de unas décimas de eV). Esto permite el análisis composicional inmediato de las especies presentes en las superficies de las muestras analizadas. Como método analítico puede ser aplicado a todos los elementos de la tabla periódica, excepto el hidrógeno y el helio. Esta técnica permite además conocer el estado de combinación química de los átomos de la superficie, midiendo los corrimientos de las energías de ligadura causadas por el estado

químico del átomo emisor. La Fig. B7 muestra el esquema experimental de esta técnica [73].

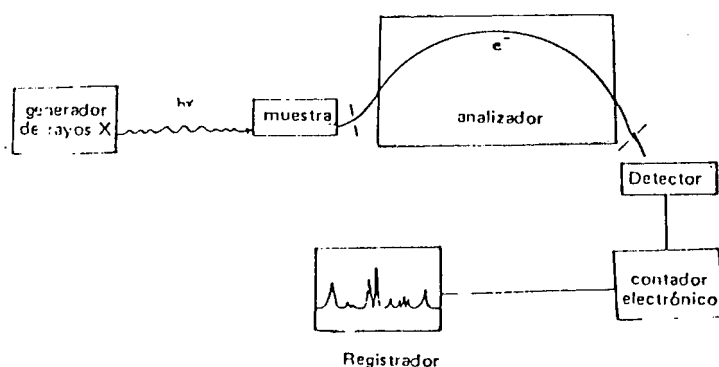


Fig. B7. Esquema de los instrumentos empleados en XPS [9].

-UPS - Características generales

En esta técnica las partículas incidentes son fotones de luz ultravioleta. En general se utiliza He (21,2 e V y 40,8 e V) y Ne. Provee información sobre la estructura de la banda de valencia.

Las bandas de valencia en los elementos sólidos no son suficientemente características para que cada elemento tenga un único espectro UPS. Sin embargo, los cambios en el espectro de banda de valencia por reacciones superficiales son bien notables. Esta técnica por lo tanto proporciona información de naturaleza química pero no composicional [73].

-LEED

El rango de energías de los electrones que se utilizan en la técnica de difracción de electrones de baja energía se extiende desde unos pocos eV hasta energías del orden de 500 eV, [74] siendo las más utilizadas del orden de 100 eV. Estos electrones penetran de dos a cinco capas por debajo de la superficie del sólido y por esta razón resultan adecuados para los estudios de superficies a través del fenómeno de difracción. La técnica LEED es sensible para dar información acerca del orden de los arreglos atómicos de la superficie del sólido. Debido a la coherencia finita del haz de electrones utilizado en estas experiencias la extensión de las regiones ordenadas observables es del orden de 100 \AA . Defectos superficiales tales como dislocaciones, escalones, rincones, etc., en

general, no aparecen como estructuras ordenadas, y por lo tanto, no se pueden resolver por este método. La Fig. B8 muestra en forma esquemática el dispositivo empleado para la aplicación de esta técnica [75].

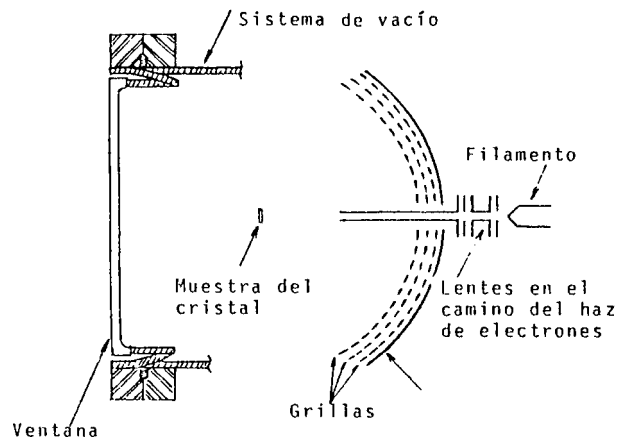


Fig. B8. Esquema del dispositivo para la difracción de electrones de baja energía (LEED) [11].

I. 6. REFERENCIAS

- 1) Charles Kittel, "Introduction to solid state physics" 3° Edición , John Wiley y Sons, Inc., New York (1968).
- 2) A. F. Bonfiglioli, M. Ipohorski y R. J. Acuña, "Elementos de Cristalografía", 1978, CNEA.
- 3) A. Hamelin, "Double-Layer Properties at sp and sd Metal. Single-Crystal Electrodes", Modern Aspects of Electrochemistry, 1-101 (1985).
- 4) K. W. Andrews, D. J. Dyson, S. R. Keown, "Interpretation of Electron Diffraction Patterns", 3° Edición , Adam Hilger LTD, London (1971).
- 5) C. S. Barret y T. B. Massalski, "Structure of Metals: Crystallographic Methods, Principles and Data", Mc Graw-Hill, London (1966).
- 6) J. Bérnard, "Adsorption on Metal Surfaces", Studies in Surface Science and Catalysis 13, Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, (1983).
- 7) D. W. Blakely y G. A. Somorjai, Surf. Sci. 65 (1977) 419.
- 8) J. F. Nicholas, "An Atlas of Models of Cristal Surfaces"; Gordon and Breach Science Pulishers: New York (1965).
- 9) B. Lang, R. W. Joyner y G. A. Somorjai, Surf. Sci. 30 (1972) 440.
- 10) M. A. Van Hove y G. A. Somorjai, Surf. Sci. 92 (1980) 489.
- 11) P. Curie, Bull. Soc. Min. France 8, (1885) 145.
- 12) J. W. Gibbs, Trans. Conn. Acad. 3, (1878), reimpresso en "The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, Vol. I, Dover, New York, (1961).
- 13) G. Wulff, Z. Krist. 34, (1901) 449.
- 14) Conyers Herring, Physical Review, 82 (1951) 87.
- 15) C. Herring, in "Structure and Properties of Solid Surfaces" (R. Gomer y C. S. Smith, eds.) p. 5, University of Chicago Press, Chicago, Ill., (1953).
- 16) W. W. Mullins, in Metal Surfaces (W. D. Robertson y N. A. Gjostein, eds.), p. 17 Am. Soc. for Metals, Metals Park, Ohio, (1963).
- 17) A. Dinghas, Z. Kristallogr. 105, (1944) 304.
- 18) J. K. Mackenzie, A. J. W. Moore, y J. Nicholas, J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 185.
- 19) H. Mykura, Acta Metall. 9, (1961) 570.
- 20) T. Barsotti, J. M. Bermond y M. Drechsler, Surf. Sci. 146 (1984) 467.
- 21) J. C. Heyraud y J. J. Metois, Surf. Sci. 177, (1986) 213.
- 22) J. C. Heyraud y J. J. Metois, Acta Metall., 28 (1980), 1789.
- 23) J. C. Heyraud y J. J. Metois, J. Cryst. Growth 57 (1982), 487.
- 24) A. Hamelin y J. Lecoœur, Surf. Sci. 57 (1976) 771.
- 25) J. C. Heyraud y J. J. Metois, Surf. Sci. 128 (1983) 334.
- 26) J. C. Canullo, H. L. Tignanelli, A. Plastino y A. J. Arvía, Langmuir 7 (1991) 1269.

- 27) J. Lecoeur, J. Andro y R. Parsons, Surf. Sci. 114 (1982) 320.
- 28) A. Hamelin, T. Vitanova, E. Sevastyanov y A. Popov, J. Electroanal. Chem. 145 (1983) 225.
- 29) M. Flytzani-Stephanopoulos, S. Wong y L. D. Schmidt, J. Catal. 49 (1977) 51.
- 30) A. T. Gwathmey y R. E. Cunningham, Adv. Catal. 10 (1958) 57.
- 31) M. Flytzani-Stephanopoulos y L. D. Schmidt, Prog. Surf. Sci. 9 (1979) 83.
- 32) P. S. Maiya y J. M. Blakely, J. Appl. Phys. 38 (1967) 698.
- 33) T. Hsu y J. M. Couley, Ultramicroscopy 11 (1983) 239.
- 34) L. D. Marks y D. J. Smith, Surf. Sci. 157 (1985) L 367.
- 35) T. Hsu, Ultramicroscopy 11 (1983) 167.
- 36) Y. Uchida, J. Jager y G. Lehmpfuhl, Ultramicroscopy 13 (1984) 325.
- 37) M. Drechsler, Surf. Sci. 162 (1985) 755.
- 38) T. B. Warner, J. Electrochem. Soc. 115, (1968) 615.
- 39) C. R. Helms, H. P. Bonzel y S. Kelemen, J. Chem. Phys. 65, (1976) 1773.
- 40) I. Terakura, K. Terakura y N. Hamada, Surf. Sc. 111 (1981) 479.
- 41) D. M. Kolb, J. Vac. Sci. Technol. A4 (3) (1986) 1294.
- 42) W. D. Lawson y S. Nielsen, "Preparation of Single Crystals", Butterworths, London, (1958).
- 43) A. Chernov, E. Guvargizov y H. Bagdasarov, Modern Crystallography, Vol. III, Crystal Growth, Moscow Science Publ., Moscow, USSR, (1980).
- 44) W. Bardsley, D. L. J. Hurle y J. E. Mullin, Crystal Growth: A Tutorial Approach, North-Holland, Amsterdam, (1979).
- 45) J. Czochralski, Z. Phys. Chem. 92 (1918) 219.
- 46) J. Lecoeur, C. Sella, L. Tertian, y A. Hamelin, C. R. Acad. Sci., Ser. C 280 (1975) 247.
- 47) J. Lecoeur, C. Sella, y J. C. Martin, C. R. Acad. Sci., Ser. C 287 (1978) 447.
- 48) E. Budevski, W. Bostanov, Z. Stoinov, A. Kotzeva y R. Kaishev, Elektrokimiya 3 (1967) 856.
- 49) E. Budevskii y W. Bostanov, Electrochim. Acta 9 (1964) 477.
- 50) E. Budevskii, W. Bostanov, T. Titanov, Z. Kotzeva y R. Kaishev, Phys. Status Solidi 13 (1966) 577; Electrochim. Acta 11 (1966) 1697.
- 51) A. T. Gwathmey y A. F. Benton, J. Chem. Phys. 8, 431 (1940), J. Phys. Chem. 46, (1942) 969.
- 52) J. Clavilier, R. Faure, G. Guivet y R. Durand, J. Electroanal Chem., 107, (1982) 205.
- 53) Kan Seto, A. Iannelli, B. Love y J. Lipkowski, J. Electroanal. Chem., 226, (1987) 351.
- 54) W. I. McG. Tegart, "The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals in

- Research and Industry", Pergamon Press, London, (1956).
- 55) N. Abramson, "Information Theory and Coding"; McGraw-Hill: New York, (1981).
 - 56) L. Brillouin, "Science and Information Theory"; Academic Press Inc.: New York (1956).
 - 57) C. E. Shannon, Bell Syst. Tech. J. 27 (1948) 379 y 623.
 - 58) R. Y. L. Hartley, Bell Syst. Tech. J. 7 (1928) 535.
 - 59) S. W. Wilkins, J. N. Varghese, M. S. L. Lehman, Acta Crystallogr., Sect. A, A39, (1983) 47.
 - 60) O. E. Piro, Acta Crystallogr., Sect. A, A39, (1983) 61.
 - 61) R. B. King, Theor. Chim. Acta 68 (1985) 143.
 - 62) M. Barysz, N. Trinajstić y J. V. Knop, Int. J. Quantum Chem 17 (1983) 441.
 - 63) C. Raychandburi et al., J. Computational Chem. 5 (6) (1984), 581.
 - 64) E. T. Jaynes, Phys. Rev. 106 (1957) 620; Statistical Phys. (1963) 181.
 - 65) A. J. Arvía, Surf. Sci. 181 (1987) 78.
 - 66) L. Vázquez, J. M. Gomez Rodriguez, J. Gomez Herrero, J. C. Canullo, J. A. Arvía, Surf. Sci. 181 (1987) 98.
 - 67) G Van Tandeloo, S. Amelinckx Phys. éstat. Sol. (A) 69 (1982) 103.
 - 68) Y. Uchida, G. Lehmpfuhl and J. Jäger, Ultramicroscopy 15 (1984) 119.
 - 69) T. Hsu, Ultramicroscopy 11 (1983) 167.
 - 70) J. Canullo, Y. Uchida, G. Lehmpfuhl, T. Twomey and D. M. Kolb Surf. Sci. 188 (1987) 350.
 - 71) J. W. S. Hearle, J. T. Sparrow y P. M. Cross, "The use of the Scanning Electron Microscope"; Ed. Pergamon Press (1972).
 - 72) G. Binning, H. Rohrer, G. Gerber and E. Weibel Phys. Rev. Letters 50 (1983) 120.
 - 73) Cristina Oviedo de Gonzalez, Tesis Doctoral - UNC (1983).
 - 74) T. A. Carlson, "Electron Spectroscopy" (editor D. A. Shirley) North Holland, Amsterdam (1972).
 - 75) A. J. Arvía y M. C. Giordano. "Electrocatalisis, aspectos básicos y sus aplicaciones", Fundación para la Educación, la Ciencia Cultura (1982).

Capítulo II

*Consideraciones básicas sobre la interface metal
solución y técnicas electroquímicas.*

Consideraciones básicas sobre la interfase metal-solución y técnicas electroquímicas.

II.1. Introducción

En los últimos años se han logrado avances espectaculares en el campo de la Ciencia de las Superficies tanto en el estudio de la interfase metal-vacío como en el de la interfase metal-solución. Al discutir conceptos fundamentales relacionados con la interfase electrodo-solución se debe tener en cuenta que a nivel molecular dicha interfase es más compleja que la metal-vacío. Esto es debido a la adsorción y orientación de moléculas del disolvente y a la presencia de iones .

Los estudios electroquímicos de la interfase metal-solución cuentan con la ventaja de poder utilizar el potencial eléctrico como una variable adicional independiente. Se puede controlar así, la densidad de carga superficial, el recubrimiento superficial por especies adsorbidas , la coadsorción de aniones o cationes y la orientación de dipolos del solvente. De éste modo es posible estudiar la influencia de cubrimientos controlables de sub-monocapas en reacciones catalíticas y electrocatalíticas .

Los métodos electroquímicos basados en barridos y/o pulsos de potencial o de corriente permiten estudiar la quimisorción de monocapas de adátomos. Se pueden resolver estados múltiples de quimisorción de monocapas mediante técnicas electroquímicas, aún en superficies monocristalinas. También es posible estudiar la cinética de la deposición y desorción de monocapas, la dinámica de procesos de la reconstrucción superficial inducida por monocapas de oxígeno y por el propio potencial.

La combinación de los métodos electroquímicos con otras técnicas tales como microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, adaptada para operar en el modo de difracción de electrones reflejados de alta energía, microscopía de efecto túnel y su adaptación para operar con celdas electroquímicas, y la espectroscopía para análisis químico permiten un estudio exhaustivo de los fenómenos que ocurren en la interfase metal-solución.

II.2. La interfase electroquímica

Es un hecho bien conocido que la adsorción de diferentes especies causa drásticos cambios en la estructura y comportamiento de una superficie metálica en un medio gaseoso o líquido.

Cuestiones tales como la caracterización de la superficie eléctrica, su grado de limpieza, fenómenos de adsorción, la reactividad superficial en procesos de

electrodeposición, desprendimiento de un gas, pasivación, electrocatalisis, etc son formalmente similares tanto para el caso de una interfase sólido-gas [1, 2] como para la sólido-líquido. Sin embargo para ésta última, debido a que la superficie electródica está sumergida en un medio condensado (acuoso, orgánico, etc.), la situación es más compleja, ya que se debe considerar la interacción de las moléculas del medio con la superficie metálica como un estado preexistente. Además la reacción de adsorción en el electrodo implica un proceso de reemplazo en contraste con la situación de los sistemas sólido-gas. Por otro lado en la interfase metal-electrolito (doble capa) es posible obtener elevados campos eléctricos ($\sim 10^7$ V/cm) para pequeños voltajes externos aplicados (~ 1 V). La Fig. 1 presenta un cuadro comparativo de las energías superficiales que son de mucha utilidad en electroquímica de las superficies, a la que nos referiremos mas adelante [4].

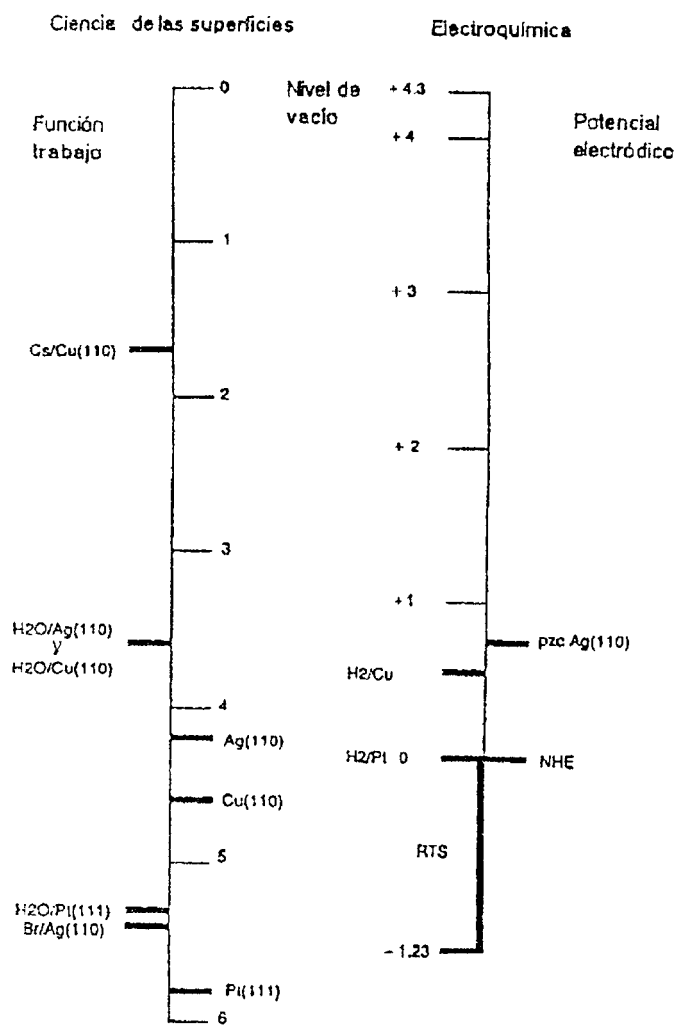


Fig. 1. Comparación de las escalas de energía usadas en Electroquímica y en Ciencia de las Superficies [4].

Se pueden lograr así presiones muy elevadas en la interfase mediante la aplicación de polarizaciones pequeñas, como en el caso de la adsorción del H_2 donde un potencial de $-0,15V$ en el electrodo produce presiones de hasta 10^4 atmósferas [3].

La Fig.2 muestra un modelo simple de la interfase electroquímica. La doble capa electroquímica está representada por un condensador complejo de placas paralelas, una de las cuales es la superficie metálica propiamente dicha, en tanto que la otra, está constituida por los iones solvatados del electrolito a la distancia de máxima aproximación. Estos iones, los cuales son retenidos en su posición por fuerzas puramente electrostáticas, definen el llamado plano externo de Helmholtz (PHE). El signo y la concentración iónica están determinados por el potencial eléctrico aplicado.

A causa de la pequeña "distancia entre placas" (alrededor de 3 \AA , que es el radio del ión solvatado) la capacidad de la doble capa es alta ($\sim 20 \mu F/cm^2$). Dicho valor es función del potencial aplicado.

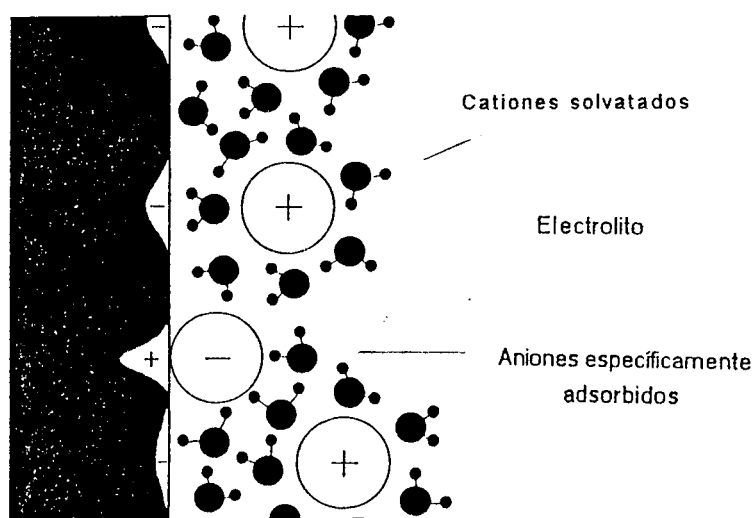


Fig. 2. Modelo esquemático de una doble capa electroquímica, Los iones de la solución se acumulan en la interfase ya sea como iones con su capa de hidratación intacta (adsorción no específica) o en contacto directo con el electrodo (adsorción específica) induciendo una carga de apantallamiento compensatoria en la superficie metálica. [4].

En soluciones acuosas el máximo valor de la capacidad diferencial ($C=dq/dE$) se alcanza al potencial en el cual la doble capa no tiene exceso superficial de carga (Potencial de carga cero - pcc), mientras que la capacidad decrece con el aumento de dicha carga a otros potenciales[3,5]. Este comportamiento refleja la tendencia a la saturación dieléctrica del agua en la interfase, con el aumento de la intensidad del campo eléctrico.

Recientemente se ha demostrado que una importante contribución a la capacidad se origina desde la propia superficie metálica [6]. Los iones solvatados en el PHE que interaccionan con la superficie electródica por fuerzas electrostáticas principalmente, se consideran como adsorbido en forma no-específica. Estos son iones con cobertura solvatada fuertemente ligada, como en el caso de la mayoría de los cationes o aniones, tales como F^- , ClO_4^- y otros. Otros iones, del tipo Cl^- , Br^- y I^- , con agua de solvatación débilmente ligada, pierden parcialmente el cubrimiento solvatado en la doble capa experimentando una unión química directa con la superficie electródica. Estos iones son considerados como "adsorbidos específicamente" y su ubicación define el llamado "plano interno de Helmholtz" (PHI). Mientras que para establecer una caída de potencial de 1 V, la concentración superficial de los iones no específicamente absorbidos en la doble capa difícilmente exceda del 20% de una monocapa, los cubrimientos máximos de los iones específicamente adsorbidos pueden ser mucho mayores. Esto reduce fuertemente su carácter iónico.

El potencial de electrodo es un parámetro fundamental en Electroquímica interfacial. Este representa el potencial electroquímico de los electrones en el electrodo, pudiendo ser considerado por lo tanto como una "función trabajo electroquímica", esto, es el trabajo realizado para llevar el electrón desde el metal hasta el electrolito [7]. La correlación directa entre el potencial de electrodo y la función trabajo es bastante obvia. La misma fue demostrada en experiencias de emersión, donde la función trabajo de un electrodo de Au emergido fue medida fuera de la celda electroquímica mediante una sonda Kelvin, en función del potencial de electrodo aplicado antes de la emersión [8]. La estricta correspondencia 1:1 obtenida revela que ambas cantidades son idénticas. La variación del potencial de electrodo en 1 Volt implica una variación en 1 eV en el valor de la función trabajo.

A un dado potencial electródico, con respecto a un electrodo de referencia, todos los electrodos, independientemente de su material, tienen la misma función trabajo electroquímica esto es, tienen idéntico nivel de Fermi. La diferencia en los valores de las funciones trabajo de cada metal es compensada por cargas superficiales inducidas por el potencial. Consecuentemente ya que el metal en vacío no tiene exceso de carga, el potencial de carga cero de un electrodo metálico podría corresponder más directamente a su valor de función trabajo [9].

II.3 Variables de estudio en la interfase electroquímica

El potencial (E) y la carga (q) son las principales variables usadas en el estudio de la interfase electroquímica. El método de barrido lineal es la técnica más ampliamente utilizada en estos casos. La variación del potencial aplicado sigue la relación:

$$E(t) = E_0 + S \cdot t \quad \text{donde} \quad S = \frac{dE}{dt} \quad (II.1)$$

Para este potencial aplicado, se registra la corriente que circula en el electrodo. Dicho potencial puede aplicarse en forma cíclica en las direcciones anódica y catódica (Fig. 3).

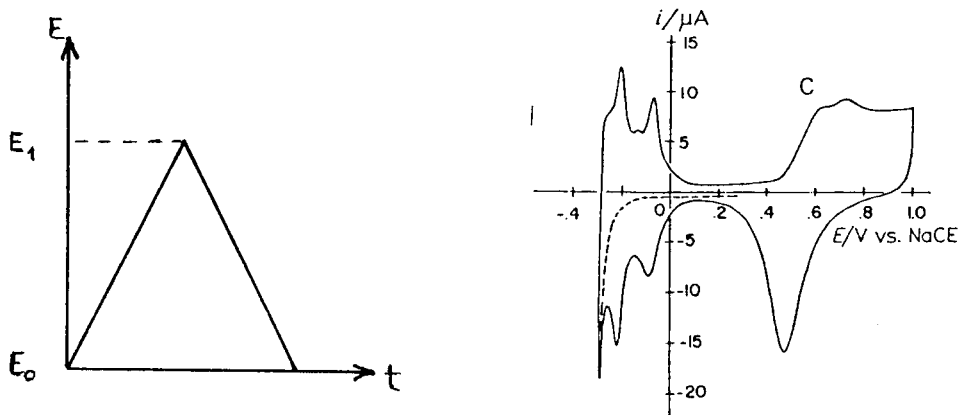


Fig 3. Esquema del potencial aplicado a un electrodo de Pt policristalino en 1 M H_2SO_4 y su correspondiente respuesta voltamperométrica.

El potencial aplicado al electrodo en estudio (electrodo de trabajo) es medido respecto al de un electrodo de referencia (hidrógeno, calomel, etc.). La corriente que pasa en la interfase es medida entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar (contra-electrodo) (Fig. 4).

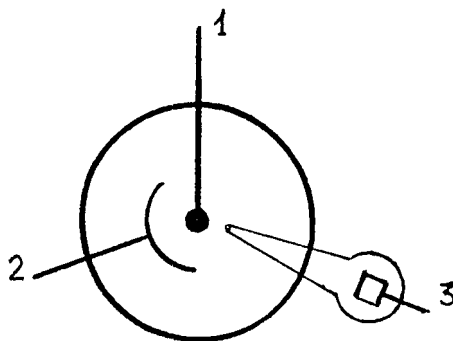


Fig. 4. Esquema de una celda electroquímica. 1) Electrodo de trabajo. 2) Contraelectrodo. 3) Electrodo de referencia.

La voltametría cíclica es de algún modo comparable con la desorción en temperatura programada donde la variable intensiva es ésta última.

En el voltamperograma correspondiente al electrodo de Pt (Fig. 5) vemos que cuando se barre el potencial hacia valores decrecientes, antes de alcanzarse el desprendimiento de H en forma estacionaria, aproximadamente a 0V, el metal se va cubriendo de una película de H atómico del orden de la monocapa, estimada en $1,37 \times 10^{15}$ atom/cm² para el Pt policristalino. Esto implica una entrega de carga equivalente a $q = 96.500 \times 1,37 \times 10^{15} / (6,023 \times 10^{23}) = 210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ de área real del metal.

Cuando se barre el potencial hacia valores positivos, antes de alcanzarse la región de neto desprendimiento de oxígeno, a ca. 1.5V, la superficie de platino se electroxida, esto es, se va cubriendo de una monocapa de OH con una entrega de carga equivalente a $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ de área real.

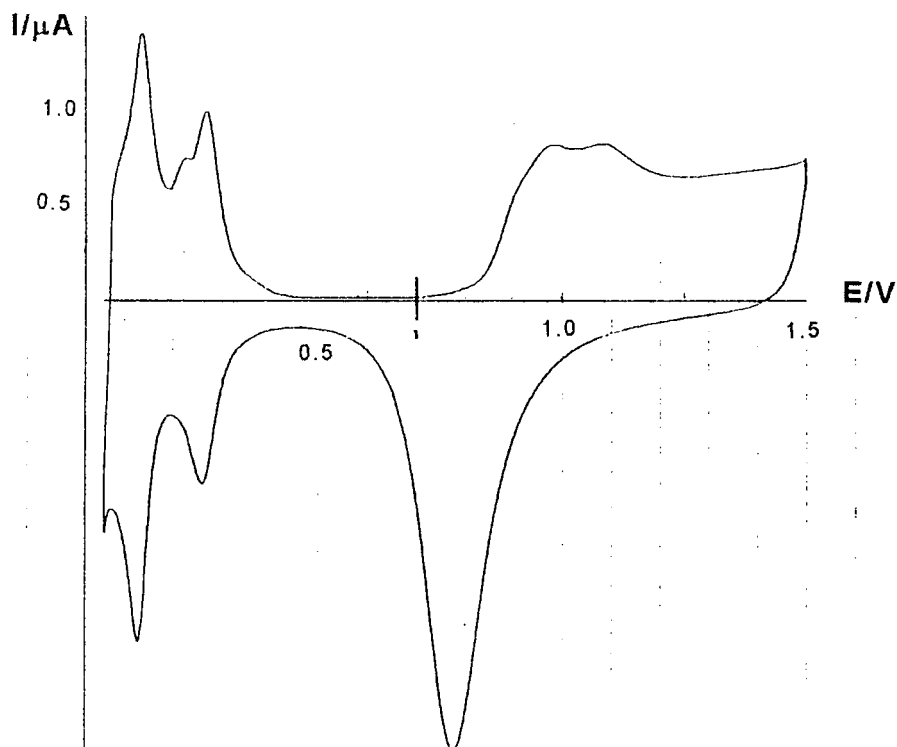


Fig. 5. a) Voltamperograma a 0.1 V/s de Pt policristalino en 1M H₂SO₄. [10,11].

El flujo de corriente en la interfase puede originarse en distintos procesos:

i) Cambio de carga en la doble capa (sobre el metal y la correspondiente carga especial en la solución). Esto es comparable a la corriente asociada a la carga de un condensador. ii) Transferencia de carga relacionada con la adsorción de especies sobre la superficie electródica, la que produce una corriente de carga pseudocapacitiva. Estos adsorbatos pueden ser átomos de metales, hidrógeno, oxígeno, o especies OH que pueden ser depositadas sobre la superficie hasta alcanzar cubrimientos de una monocapa atómica a potenciales electródicos por debajo del potencial termodinámico reversible de la sustancia en su forma masiva. Esto se denomina "deposición a subpotencial". Para un adsorbato A y un sustrato M la deposición a subpotencial se produce cuando el enlace A-M es más fuerte que el A-A.

Para un proceso del tipo:



la corriente en sentido directo puede ser representada por:

$$\vec{i} = zF\vec{k}(1-\theta_A)(A^-)e^{(\beta EF/RT)} \quad (II.3)$$

Similarmente para la corriente inversa:

$$\overleftarrow{i} = zF\overleftarrow{k}\theta_A e^{[-(1-\beta)EF/RT]} \quad (II.4)$$

donde -E es la diferencia de potencial aplicada

-β es el factor de simetría de la barrera de energía para el proceso de transferencia de carga.

-θ_A es el cubrimiento de A

-A⁻ es la concentración de iones A⁻ en la solución

-F es la constante de Faraday

-Z es el número de electrones involucrados en la reacción

-k es la constante de velocidad (las flechas indican las reacciones directa o inversa)

Al efectuar un barrido de potencial, la corriente dependiente del tiempo i_t produce un cubrimiento θ por especies A, dado por:

$$\theta_A = \frac{\int i dt}{Q} \quad (11.5)$$

donde Q es la carga requerida para formar una monocapa. El hecho de que el cubrimiento θ_A dependa del potencial permite definir la pseudocapacidad C_A como

$$C_A = \frac{dq_A}{dE} \quad \text{con } \theta_A = \frac{q_A}{Q} \quad (11.6)$$

Si la transferencia de carga se efectúa parcialmente, el resultado es una adsorción iónica. En este caso la estimación de $\theta_A = q_A / Q$ requiere un conocimiento previo del grado de transferencia de la carga.

Schultze [12] propuso una correlación entre las electronegatividades del adsorbato y el sustrato, y un parámetro llamado "valencia de electroadsorción" que toma en cuenta este efecto.

Cuando el proceso $M + A^- \longrightarrow M-A_{ads} + e^-$ (11.7) está en equilibrio se obtienen las isotermas:

$$\frac{\theta_A}{1-\theta_A} = K(A^-) e^{(EF/RT)} \quad \text{con } K = \frac{k_{\leftarrow}}{k_{\rightarrow}} \quad (11.8)$$

para el caso simple de Langmuir. Para el caso de la adsorción iónica esta función no es relevante.

La observación de monocapas formadas a subpotenciales con aumento de cubrimiento, distribuidas sobre una región de potencial, requiere que la energía libre configuracional de adsorción sea una función del cubrimiento (θ). La misma está representada en la isoterma de adsorción de Langmuir por el potencial químico de A sobre M (μ_A, μ_M).

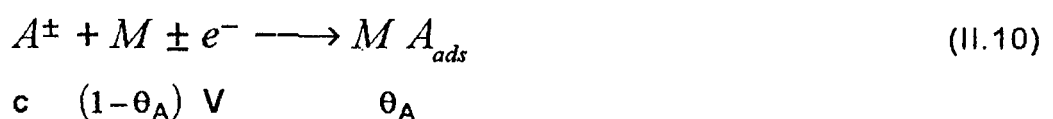
$$\mu_{A,M} = \mu_{A,M}^{\circ} + RT \ln \left[\frac{\theta}{(1-\theta)} \right] \quad (11.9)$$

Sin embargo la forma de $\mu_{A,M}$ se deduce sobre la base de una ocupación al azar de una red de sitios de adsorción y sin movilidad de los átomos de A sobre M. En la mayoría de los casos de quimisorción atómica a temperatura ambiente y aún con adsorciones moleculares, se encuentra que el adsorbato ocupa la superficie en forma altamente ordenada como una red superpuesta, teniendo ésta una geometría determinada por la red geométrica del sustrato y por el grado de cubrimiento de esta red por el adsorbato. Con el aumento o la disminución del cubrimiento se producen transiciones desde una dada geometría de la red superpuesta del adsorbato a otra.

Esto implica que sobre la superficie hay movimiento y/o un ágil equilibrio entre el adsorbato y la fase masiva que contiene a A, lo que implica que pueden ser formadas redes con energía libre mínima correspondiendo a un apropiado arreglo de A sobre M.

Una adsorción irreversible, sin movilidad, conduciría a un arreglo al azar de A sobre M con un promedio de energía de adsorción constante, sin tomar en cuenta los efectos de interacción laterales.

La electrodeposición a subpotencial de una especie A a partir del ion A^\pm , sobre un sustrato M puede escribirse como:



donde : "c" es la concentración de los iones depositables A^\pm ; (1- θ_A) es el área fraccional libre de la superficie M disponible para la adsorción de A; V es el potencial de electrodo de M con respecto al de un electrodo de referencia (V_r); θ_A el cubrimiento por especies A. La isoterma de adsorción electroquímica de A sobre M representa a (θ_A) y (1- θ_A) como una función de "c" y "V" en relación a variaciones de la energía de adsorción intrínseca con el cubrimiento para el caso en que la superficie sea geométrica o cristalográficamente heterogénea. La existencia de redes ordenadas cuando $\theta_A < 1$, como resulta de las experiencias de difracción (LEED), sugiere que las interacciones repulsivas son significativas a medida que se deposita la monocapa. Las fuerzas repulsivas normalmente se originan por dipolos superficiales moleculares que se establecen cuando las partículas A son quimisorbidas sobre los átomos M y la electronegatividad de A difiere de la de los átomos de M. La regularidad resultante de la red, para un dado θ_A minimiza entonces la energía total de repulsión entre las partículas de la red. Adicionalmente, la energía libre de la red puede ser minimizada por optimización del uso de los orbitales "d" superficiales a través de la interfase. A cubrimientos elevados próximos a 1, la estructura superficial está determinada por varios factores significativos y distinguibles [13] : los tamaños relativos de A

y los átomos de M; las magnitudes relativas de las interacciones A/A, A/M y M/M y la geometría de la distribución de los orbitales híbridos de la superficie.

iii) El proceso de transferencia de carga el cual produce especies químicas en forma sostenida. Para este proceso la corriente resulta de tipo faradaica. Para un proceso del tipo de $A^+ + e^- \rightarrow D$, la energía libre total de activación es igual a la energía libre química de activación ΔG_c^0 más la contribución eléctrica βFE .

La velocidad de la reacción es entonces $\vec{k}(A^+) \exp(-\beta FE/RT)$, donde

$$\vec{k} = \frac{kT}{h} e^{\left[\frac{-\Delta G_c^0}{RT}\right]}$$

es la constante de velocidad de la reacción en sentido directo y (A^+) es la concentración de los cationes A^+ .

La corriente para la reacción en sentido directo puede ser expresada como

$$\vec{i} = F \vec{k}(A^+) e^{(-\beta EF/RT)} \quad (II-11)$$

Similarmente, para la reacción en sentido inverso, $D \rightarrow A^+ + e^-$

$$\overleftarrow{i} = F \overleftarrow{k}(D) e^{[(1-\beta)EF/RT]} \quad (II-12)$$

Cuando la interfase metal solución está en equilibrio las corrientes \vec{i} e \overleftarrow{i} son iguales:

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0 = F \overleftarrow{k}_c(A^+) e^{(-\beta E_e F/RT)} = F \overleftarrow{k}_c(D) e^{[(1-\beta)E_e F/RT]} \quad (II-13)$$

donde E_e es la diferencia de potencial absoluto a través de la interfase en equilibrio. La corriente $i_0 = \vec{i} = \overleftarrow{i}$ es la densidad de corriente de intercambio

En el estado de no-equilibrio, la densidad de corriente $i = \vec{i} - \overleftarrow{i}$ puede ser expresada como:

$$i = i_0 \left\{ e^{[(1-\beta)\eta F/RT]} - e^{(-\beta\eta F/RT)} \right\} \quad (II.14)$$

donde $\eta = E - E_e$ representa el sobrepotencial aplicado.

La ley de Faraday nos permite calcular la cantidad de producto producido, por medio de la carga que ha pasado a través de la interface electródica, $q = \int i dt$, si el rendimiento de la reacción es 100%.

II.4. Posibles orígenes de los estados múltiples de adsorción de monocapas atómicas en electrodos

Los numerosos ejemplos conocidos de estados múltiples de adsorción sobre la superficie de electrodos sugieren que este fenómeno es general [14]. Las causas que lo originan pueden estar relacionados con: i) la estructura del sustrato, o con ii) los adsorbatos intervinientes. Entre las causas relacionadas con el sustrato podemos enumerar las siguientes:

a) Variaciones del empaquetamiento en una estructura atómicamente lisa:

Toda estructura superficial cristalina fcc se construye en base a los tres planos de empaquetamiento atómico más compactos cuyos índices son (111), (100) y (110) [15, 16]. El arreglo geométrico de cada uno de ellos da lugar a tipos de sitios diferenciados en lo que respecta a la energía química de enlace y coordinación de un átomo adsorbido. Por ejemplo, sobre la superficie (111) atómicamente lisa de la red fcc cuyo empaquetamiento es hexagonal, surgen dos tipos de agujeros trigonales; uno con un átomo del sustrato debajo del agujero y otro sin el mismo. Presumiblemente, la densidad electrónica superficial será diferente en estos dos tipos de sitios de coordinación sobre la superficie [17, 18]. En varias superficies, se pueden encontrar átomos de adsorbatos ubicados en los topes de los átomos superficiales del sustrato o diagonalmente entre ellos.

b) Aumento de la densidad de accidentes superficiales:

Se puede construir distintos tipos de estructuras más complejas, por ejemplo, quebrar la superficie atómicamente lisa en escalones, esquinas y rincones en base a las microfacetas (111), (100) y (110). Con esto se generan todas las facetas con índices de Miller superiores.

También se pueden construir estructuras dendríticas, piramidales, poliformes, etc.

Todas estas estructuras poseen las mismas características: mayor número de accidentes superficiales, como son los bordes de escalones, las esquinas y los

rincones, determinando cada uno de ellos sitios activos con diferentes números de coordinación y energías de enlace químicas.

En lo concerniente a los adsorbatos:

a) Efectos de interacción electrónica entre adsorbatos:

Relacionados a los tipos de coordinación referidos anteriormente, puede haber una utilización progresiva de varios orbitales superficiales híbridos sobre metales de transición los cuales, por interacción electrónica pueden originar una energía de quimiadsorción dependiente del cubrimiento.

Diversos trabajos teóricos [19,20,21] indican que pueden surgir efectos de interacción electrónica de largo alcance entre especies quimisorbidas.

b) Heterogeneidad inducida:

Este efecto es generado por 1) la influencia local de los iones adsorbidos sobre la superficie (diferente a la mencionada por Boudart en [22]).

2) el efecto de heterogeneidad inducida asociada con la interacción de átomos quimisorbidos con agua orientada o moléculas adsorbidas del solvente. Este efecto ha sido examinado por Bewick [23] usando la técnica de reflectancia de absorción infrarroja en capas delgadas.

c) Reconstrucción de la interfase adsorbato/adsorbente:

La reconstrucción de estas interfases adsorbato/adsorbente en distintas estructuras superficiales, depende de la relación de átomos adsorbidos, N_a , al número de átomos superficiales del sustrato por unidad de área en N_M , en un dado plano. Transiciones orden/desorden son conocidas como la relación de cargas N_a/N_M y pueden observarse en experimentos LEED. Estas transiciones pueden explicar los estados múltiples de adsorción en redes de recubrimientos teniendo energías libres de formación distinguibles, las cuales pueden medirse con precisión en experiencias electroquímicas.

II.5. Adsorción a subpotenciales

II.5.1. Efectos de adsorción iónica.

Los efectos de adsorción de iones sobre el voltamperograma de deposición a subpotencial son importantes, especialmente con aniones fuertemente adsorbidos en electrodos metálicos, [24,25,26]. Los registros están modificados cualitativamente con respecto a la distribución del material adsorbido entre estados energéticamente distinguibles. En el caso de la adsorción de átomos de hidrógeno y de oxígeno a subpotenciales sobre electrodos de Pt en solución acuosa de H_2SO_4 se obtienen voltamperogramas tal como el que se muestra en

la Fig. 6, en el cual aparecen picos de corriente correspondientes a distintos estados de adsorción de esas especies.

Para este caso, el "tercer pico" en la desorción iónica del H está relacionado con los efectos de adsorción/desorción del ión HSO_4^- . A concentraciones iónicas intermedias de $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ el tercer pico se observa en el ciclo anódico pero no en el catódico.

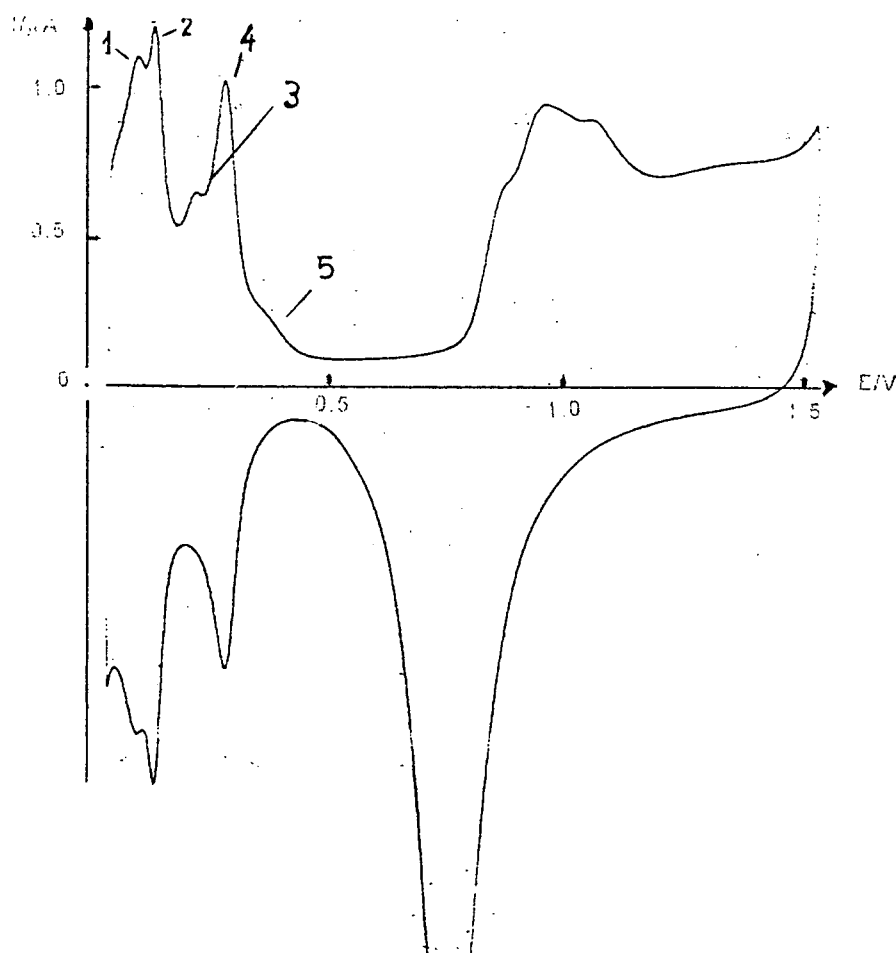


Fig 6. Voltamperograma de Pt policristalino en solución ultra pura de 0,001M H_2SO_4 , registrado a 0,01 V/s.

Esto condujo a varias especulaciones que estaban asociadas con la presencia de alguna interacción especial del H. Sin embargo, en soluciones acuosas concentradas de H_2SO_4 el "tercer pico" no se observa en el barrido catódico ni en el anódico, mientras que en soluciones diluidas (0,001 ~ 0,002 M), se observa su aparición en los voltamperogramas tanto en el barrido anódico como en el catódico y de hecho se resuelven 4 a 5 estados distinguibles de adsorción de H, casi reversibles. Esto muestra que el problema del "tercer pico" está íntimamente relacionado con efectos de adsorción aniónica que desplazan las energías libres de deposición e ionización del H observables. De hecho, la explicación del

"tercer pico" es simple: en el barrido catódico hacia la región de adsorción de H sobre Pt, los aniones están inicialmente fuertemente adsorbidos y no se desorben hasta que se excede el potencial de carga cero. Por lo tanto, durante el subsiguiente barrido anódico, el cubrimiento aniónico, a determinado potencial, puede ser bastante diferente del correspondiente al barrido catódico. Esto se observa claramente en los voltamperogramas realizados con electrodos de Pt en la región de H, en presencia de iones Br^- o Cl^- [27] donde se observa una fuerte irreversibilidad. Esto no se debe a que el proceso mismo de deposición/ionización del H resulte irreversible, sino a que la adsorción/desorción aniónica es irreversible. De este modo, el estado de la superficie metálica que los átomos de H encuentran para adsorberse a un dado potencial, es diferente para el barrido catódico y el anódico, ya que el cubrimiento de los aniones adsorbidos es diferente.

Con electrodos de Pt en el mismo H_2SO_4 acuoso la situación es complicada ya que ambos iones el SO_4^{2-} y el HSO_4^- están adsorbidos en forma apreciable [24] en un grado que depende del potencial y, adicionalmente, la relación de sus concentraciones dependen también de del pH y la dilución. Esta es la razón por la cual han aparecido en la literatura puntos de vista contrapuestos referentes al perfil asimétrico de adsorción de H sobre Pt y al supuesto problema del "tercer pico" en el barrido anódico.

Varios autores consideran ya este efecto bien entendido [3, 28, 29 y 30].

II.5.2.- Formación de monocapas metálicas sobre el sustrato

La deposición de un metal sobre un sustrato metálico diferente hasta completar una monocapa (ej. Cu sobre Au) ocurre a menudo a potenciales más positivos que el potencial reversible V_r para la deposición masiva (ej. Cu sobre Cu). A este comportamiento, como ya hemos visto, se lo llama deposición a subpotencial (upd) [29]. Se ha encontrado que electrodos cubiertos con depósitos metálicos en cantidades inferiores a una monocapa, a menudo exhiben elevadas actividades catalíticas para reacciones de oxidación [30]. Las curvas corriente-potencial obtenidas por barrido del potencial del electrodo a velocidad constante, ($dV/dt=cte$), registran la correspondiente corriente debida a la deposición o disolución del adsorbato metálico.

Son del tipo de la que se muestran en la Fig. 7 para la deposición de Cu sobre Au(111) y sobre Pt(111) en ácido sulfúrico [31, 32].

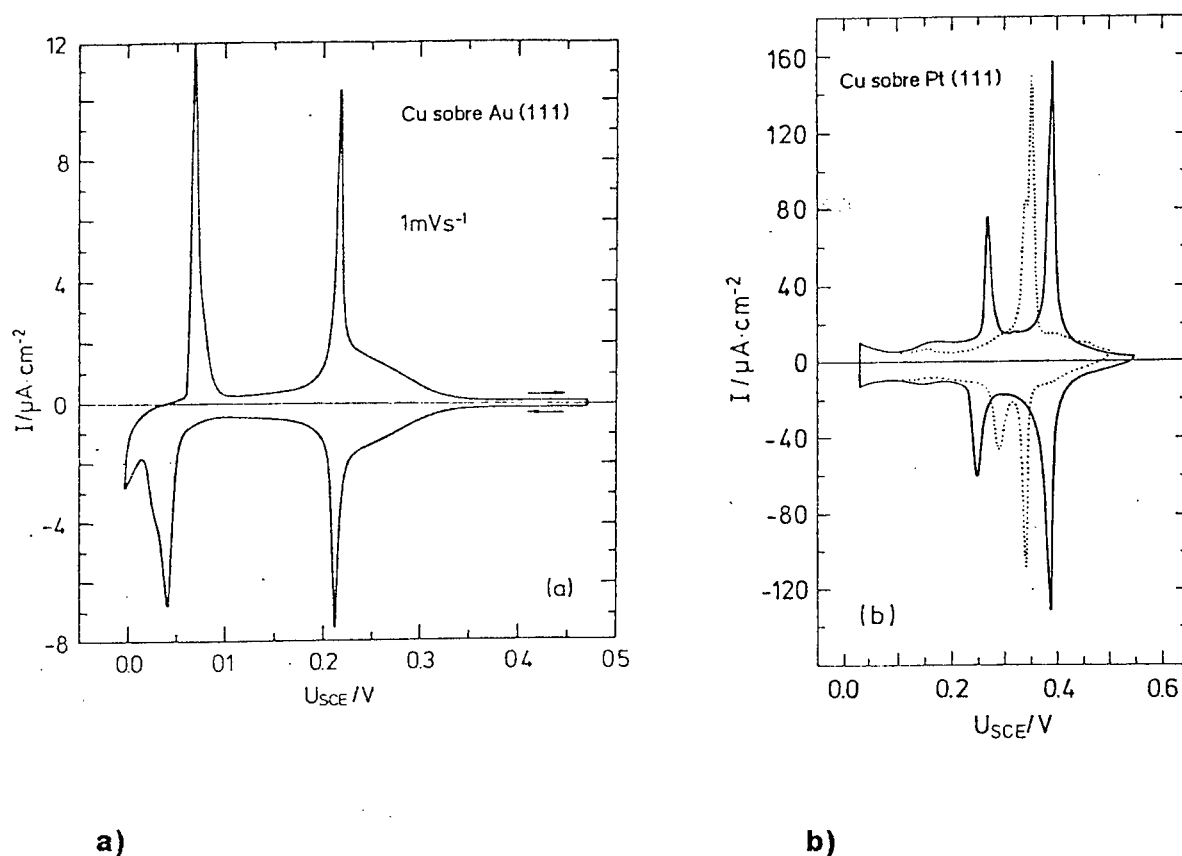


Fig. 7. Voltamperogramas para la deposición a subpotenciales de Cu sobre Au (111) y Pt (111). a) Au (111) en $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CuSO}_4$. Velocidad de barrido: 1 mV/s . La deposición masiva de Cu ocurre para $V_{\text{sce}} \leq 0 \text{ V}$. b) Pt (111) en $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CuSO}_4$ con (—) y sin (-----) adición de 10^{-4} M Cl^- . Velocidad de barrido: 10 mV/s . [32].

El barrido anódico se llama espectro de desorción a causa de su analogía con el espectro de desorción térmica: la corriente es directamente proporcional a $d\theta/dt$ (por simplicidad se ignoran los efectos aniónicos), mientras que el potencial electrodo es una medida de la energía libre de adsorción. Por lo tanto, la integración de la corriente proporciona la isoterma de adsorción, $\theta(V)$. Es obvio que la diferencia entre los potenciales $V(\theta)$ y V_r , para la deposición de una monocapa y la deposición masiva respectivamente, es una medida directa de la diferencia en las energías de enlace (por ej., Cu sobre Au y Cu sobre Cu). Se ha demostrado que hay una correlación directa entre la diferencia entre las funciones trabajo y la diferencia en las energías de enlace, [29, 33].

Como ya se ha mencionado, las isotermas de adsorción para la formación de una monocapa metálica a subpotenciales, depende marcadamente de la orientación cristalográfica superficial del sustrato [34, 35]. Además, se encuentra a menudo que la formación de una monocapa completa ocurre en varias etapas de adsorción energéticamente diferentes. Por ejemplo, existen al menos dos etapas

distintas para la formación de la monocapa de Cu sobre Au(111), nominalmente a 0.22V y 0.06V vs SCE (Fig. 7a). Este proceso de adsorción en multietapas ha sido tomado como una evidencia de la existencia de sucesivas adsorciones ordenadas. Muchas estructuras de monocapas fueron propuestas para un gran número de sistemas upd [34, 35] a partir de la evaluación de la dependencia del cubrimiento $\theta(V)$.

Los aniones tienen una pronunciada influencia sobre la deposición a subpotencial, tanto en la estructura de la monocapa resultante como en la cinética de la deposición [36]. El efecto de pequeñas concentraciones de iones Cl^- sobre la curva corriente-potencial para la deposición a subpotencial de Cu sobre Pt(111) se muestra en la Fig. 7b [32].

Los dos picos de desorción alrededor de 0,35V (SCE), los cuales están apenas separados en la solución libre de cloruros (curva punteada), se separan claramente en la presencia de iones Cl^- (curva sólida). La presencia del Cl^- causa el corrimiento de los dos picos de deposición a subpotencial de Cu en direcciones opuestas. Mientras que el pico de bajo cubrimiento (aquel que está a potenciales más positivos) se mueve hacia mayores energías de enlace en presencia de iones Cl^- , el pico de alto cubrimiento, correspondiente a la formación de una monocapa (1x1) está corrido hacia energías de enlace menores. En el último caso obviamente hay una competencia entre el Cu y el Cl^- por los sitios de adsorción, lo cual desplaza los picos a potenciales más negativos. La adsorción de Cu en condiciones de bajo cubrimiento parece estar favorecido por la coadsorción del Cl^- el cual resulta en un aumento neto de la entalpía libre de adsorción del Cu. Puesto que el desdoblamiento de los dos picos de desorción en el voltamperograma cíclico de Cu sobre Pt(111) es observado aún para pequeñas concentraciones de Cl, es posible utilizar este efecto como una indicación de contaminación con Cl^- [38].

Una manera de obtener información estructural de los adsorbatos metálicos es a través de métodos de difracción de electrones tales como el LEED (difracción de electrones de baja energía) o RHEED (difracción de electrones reflejados de alta energía). Sin embargo, estos métodos requieren que el electrodo cubierto con el adsorbato se extraiga de la celda electrolítica y se transfiera a una cámara de ultra alto vacío (UHV). En el caso de la adsorción de Cu sobre Au (111) en soluciones de ácido sulfúrico, el voltamperograma de la Fig. 7a sugiere adsorciones ordenadas de Cu en dos etapas. Mediante el uso de ESCA (espectroscopía electrónica para análisis químico) se determinó que el adsorbato de Cu no cambia en cuanto al grado de cubrimiento o al estado de oxidación durante el procedimiento de transferencia [39]. La correlación estrictamente lineal entre el cubrimiento, determinado in-situ por mediciones de carga, y la

intensidad de la señal del ESCA de Cu 2p, así como las mediciones del corrimiento químico para el Cu, confirmaron que el adsorbato era transferido sin pérdida y sin ser oxidado. Por otra parte, se realizaron experimentos de difracción para varios cubrimientos [31], observándose super estructuras en RHEED y en LEED para cubrimientos medios indicando una adsorción ordenada en una estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ (estructura de panal de abeja, Fig. 8a).

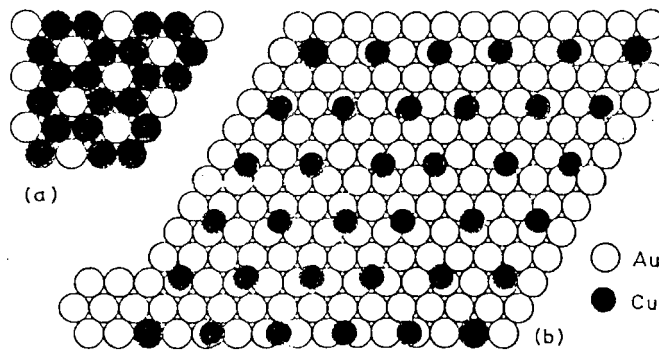


Fig. 8 . Modelos para la adsorción ordenada de Cu sobre Au (111) a cubrimientos intermedios. a) Estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ para electrolitos conteniendo sulfatos. b) Estructura $(2,2 \times 2,2)$ para electrolitos conteniendo percloratos. La celda unitaria $(2,2 \times 2,2)$ contiene un segundo átomo de Cu, el cual no se muestra aquí. [40].

Tanto a muy bajos cubrimientos como para una monocapa completa no se encontraron patrones de superestructuras. Esto sugiere el siguiente mecanismo de crecimiento para la monocapa de Cu sobre Au(111): a muy bajos cubrimientos ocurre adsorción al azar; para cubrimientos intermedios: adsorción del tipo $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$, y, finalmente, para una monocapa completa se obtiene la estructura (1×1) . Sin embargo, se ha descubierto que los aniones pueden jugar un rol decisivo en la estructura resultante [40]. El mecanismo de crecimiento descrito anteriormente se observa solamente en electrolitos conteniendo sulfatos, mientras que en soluciones conteniendo iones perclorato se encuentra una superestructura más compleja no-conmensurada (2.2×2.2) (Fig. 8b) de cubrimientos intermedios de Cu. A través de un análisis cuantitativo de las intensidades Auger se dedujo que la estructura (2.2×2.2) debía contener dos átomos de Cu por celda unitaria [40]. En soluciones de ClO_4^- y de SO_4^{2-} , se detectó mediante el correspondiente espectro Auger una considerable cantidad de aniones coadsorbidos sobre la superficie. Dicho espectro aumenta casi linealmente con la cantidad de Cu adsorbido.

II.6. Interpretación de las curvas voltamperométricas de la deposición a subpotenciales de H sobre Pt: picos agudos y picos anchos.

Existe actualmente cierta controversia en la interpretación de las curvas de deposición a subpotenciales de H sobre Pt. Se sabe que el H se adsorbe sobre el Pt con interacción lateral H-H repulsiva [28], lo cual significa que en una superficie energéticamente homogénea, es decir una superficie plana-compacta y sin discontinuidades atómicas, la deposición a subpotencial de H seguirá una isoterma dependiente del cubrimiento (θ), resultando en una curva ancha y suave.

Recientemente, se ha realizado un estudio cuantitativo y sumamente preciso de las energías de enlace del H sobre una superficie regular de Pt [41] con terrazas amplias y escalones monoatómicos definida como Pt(S)-[9(111)x(111)]. Los experimentos fueron realizados de forma tal que sus resultados implicaban el conteo individual de cada átomo de H, la obtención de su energía de enlace y el grado de cubrimiento. La experiencia consistía en posicionar al cristal de Pt de modo tal que las terrazas de su superficie quedaran paralelas a la dirección de un haz incidente monoenergético de iones Ar⁺, los cuales impactaban sobre los átomos de H adsorbidos sobre las terrazas. Por medición de la intensidad de los picos de H dispersado en función de la temperatura del blanco (isobara), se obtiene información de la energía de enlace. Por otro lado una adecuada elección de la geometría del sistema permitía distinguir in situ entre las propiedades de las terrazas y los escalones (Fig. 9).

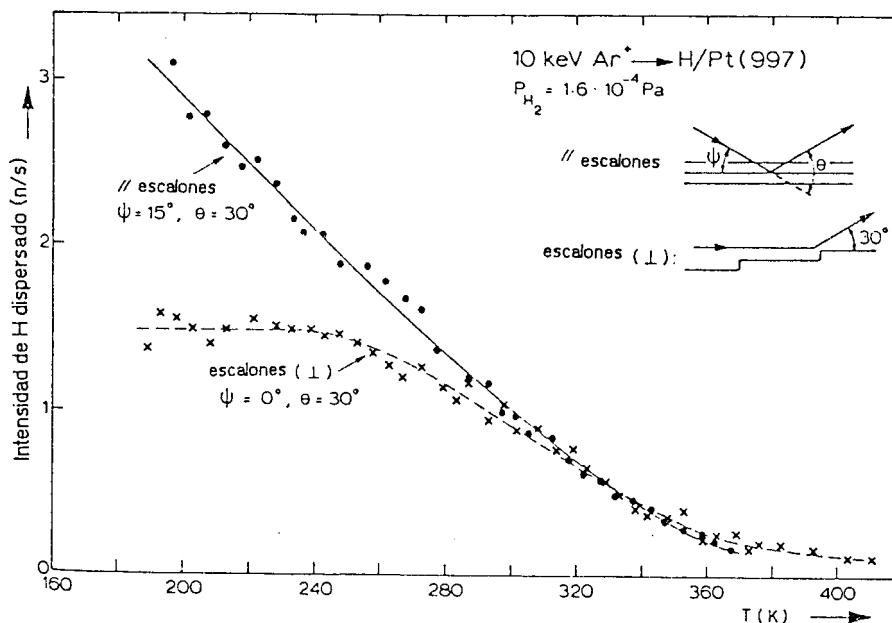


Fig. 9. Isobaras de dos orientaciones cristalinas diferentes. La cantidad relativa de átomos de hidrógeno dispersados en las dos orientaciones no debe ser comparada, principalmente para aquellos cuyo plano de dispersión es paralelo o perpendicular a los escalones. [41].

De este trabajo se concluye que el H se adsorbe en las terrazas con una energía de enlace inicial de 75 KJ/mol, la cual decrece con el aumento del cubrimiento a 58 KJ/mol para $\theta \cong 0,4-0,5$. mientras que sobre los escalones monoatómicos se adsorbe con una energía de enlace de 93 KJ/mol independientemente del cubrimiento.

Resulta entonces que la electroadsorción de H sobre Pt debe generar en principio: a) una curva suave y ancha para el caso de una superficie energéticamente homogénea y sin discontinuidades atómicas (Fig. 10a), b) una curva que se va aguzando a medida que las discontinuidades atómicas en la superficie plana se van acercando entre sí (por ej.: terrazas cada vez más angostas) (Fig. 10b, c).

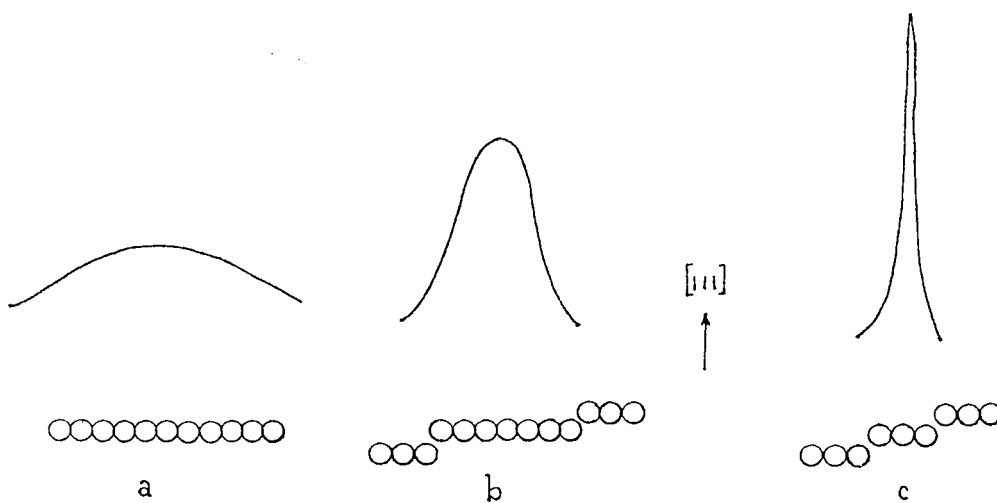


Fig. 10. Esquema ideal de la electroadsorción de H sobre Pt (111) atómicamente liso (a); con terrazas anchas y angostas (b y c).

Si se aumenta la amplitud de la terraza a un número superior a los 9 átomos la energía de enlace irá proporcionalmente disminuyendo y similarmente también disminuirá el cubrimiento θ [42]. De este modo, cabe esperar encontrar valores de energía de enlace inferiores a 40 KJ/mol. Esto se corrobora en el trabajo de Christmann et al. [43, 44] quienes encuentran valores del orden de 10KJ/mol para la adsorción de H sobre Pt(111). Estos autores obtuvieron cubrimientos cercanos a la monocapa a 120K, desapareciendo dicha monocapa a temperaturas ambiente o mayores. Este resultado coincide con los de Somorjai et al. [45, 46, 47, 48, 49] y otros [50, 51, 42] quienes encontraron la superficie de Pt(111) y Pt(100) inerte para la adsorción de H₂ y O₂. De lo analizado podemos armar el siguiente cuadro de situación: los trabajos mencionados refieren que la energía de enlace H-Pt(977) es máxima en el escalón y en el borde de la terraza (Fig. 11a), decayendo hacia el centro de la terraza y alcanzando un mínimo de 58 kJ/mol. Este mínimo puede a su vez ser reducido a valores inferiores a

9 kJ/mol si los bordes se hallan suficientemente alejados del sitio de adsorción, encontrándose este sitio en la misma situación que el correspondiente al de una superficie plana Pt(111) (Fig. 11b) [47].

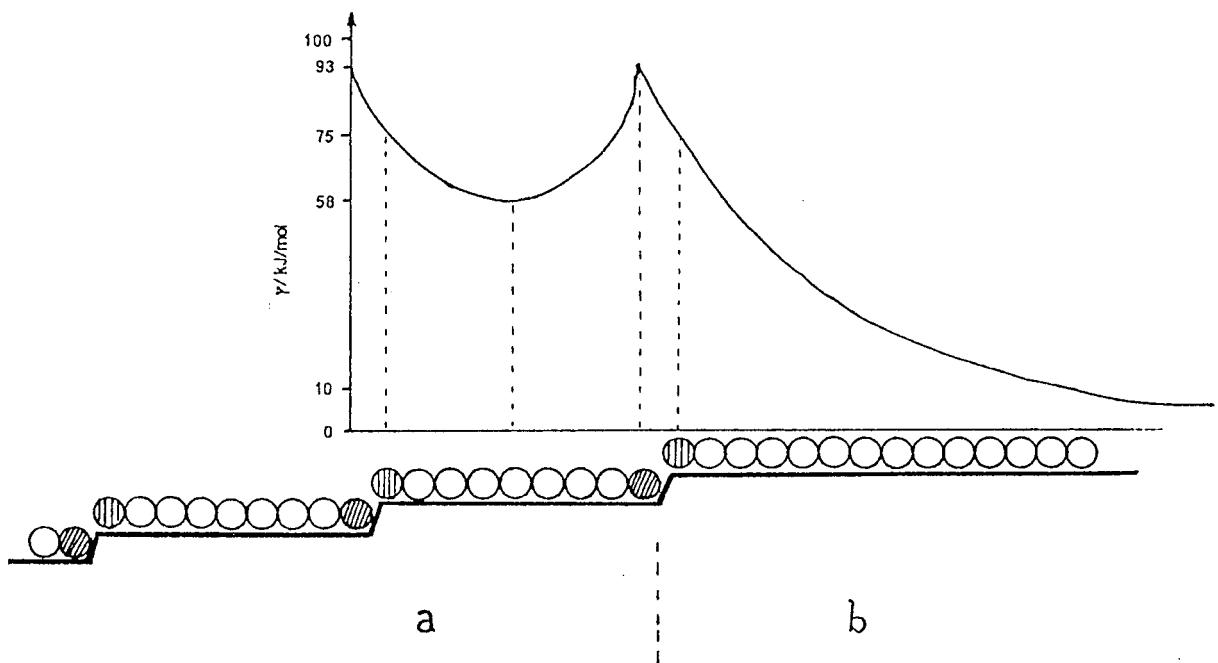


Fig. 11. Gráfico de la energía de adsorción del H sobre Pt (977) en función de la distancia al borde de la terraza (a) y para el caso de una superficie Pt (111) con un sólo borde (b).

De esto se infiere, que un borde o defecto superficial ejerce una influencia notable sobre la energía de adsorción de H, aún en sitios de adsorción que distan al menos 4 átomos de Pt de dicho borde o defecto.

Esta última conclusión es corroborada con un reciente estudio de la función trabajo en superficies (111), (100) y (110), de Pt y Rh con distintas concentraciones de escalones y esquinas donde la función trabajo en una terraza es fuertemente afectada hasta unos 3 átomos del borde, teniendo luego una variación cuasi-lineal a distancias mayores del mismo [52].

Cabe mencionar también los trabajos de Bagotzky et al. [53], los cuales usaron rigurosos métodos de preparación del cristal y su superficie y de purificación del electrolito. Se trabajó con alambres de Pt policristalino previamente desgasificados en ultra alto vacío (10^{-10} Torr) a unos 1100°C por varias horas. Luego fueron tratados térmicamente a 1200°C por varias horas con dosificaciones de oxígeno del orden de $P_{\text{O}_2} 10^{-8}$ Torr para eliminar residuos carbonosos. Ese procedimiento se repetía posteriormente y para una eliminación final de todo posible residuo de oxígeno se trataba la superficie de Pt en varias etapas en una

atmósfera reductora de hidrógeno (10^{-4} - 10^{-3} Torr) a 500°C durante 3 horas con un desgasado intermedio (10^{-10} Torr) a 1200°C por 5 horas. El electrolito se sometió también a una purificación exhaustiva. La bondad del procedimiento residía en que se podían realizar experiencias de control de calidad que permitían certificar la validez de los datos experimentales, por ej. el mantenimiento del potencial en la región de doble capa ($0,4$ - $0,5\text{V}$ (vs ERH)) durante 10 minutos luego de haber sido catódica y anódicamente activado el electrodo para registrar luego a través de un barrido anódico de potencial, posibles impurezas adsorbidas. Los datos obtenidos mostraron que sobre una superficie de Pt policristalino "limpia" el comportamiento de la adsorción del H difiere de la obtenida en electrodos de Pt sometidos a otros pretratamientos electroquímicos o térmicos (Fig. 12).

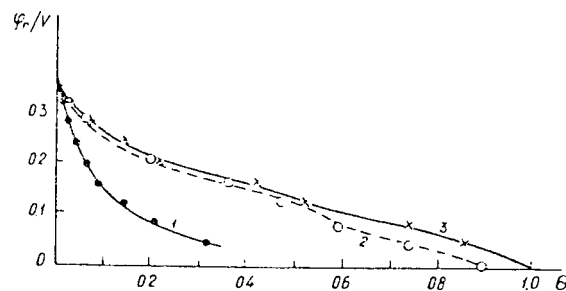


Fig. 12. Dependencia del cubrimiento superficial por H con el potencial, sobre electrodo de Pt en ácido sulfúrico 0,5 M. 1) Reducido térmicamente y desgasificado ; 2) Térmicamente oxidado ; 3) Activado catódica - anódicamente . [53].

En las experiencias de Bagotzky se observa una pasivación superficial con respecto a la adsorción de H, tal como se evidencia por la disminución en el cubrimiento superficial a $0,04\text{V(ERH)}$, desde $\theta_{\text{H}}=0,8$ - $0,9$ a $\theta_{\text{H}}=0,4$ (Fig. 12). Después de la adsorción de oxígeno el efecto de pasivación desaparece. La disminución de la adsorción del H sobre el Pt no puede ser atribuida a causas de contaminación física ni química dados los procedimientos utilizados. Por otro lado, esto confirma la gran similitud del comportamiento del H sobre Pt tanto en la interfase metal/solución como en la interfase metal/vacío [54]. Experimentos realizados con monocristales de Pt preparados bajo metodología similar a la de Bagotzky [53] dan siempre el mismo resultado, esto es, voltamperogramas con picos anchos y suaves tal como los mostrados en Fig. 13 y Fig. 14. Los trabajos realizados por Adzic [55], Kolb [56], Yeager [57], Ross [58, 59], mencionan estados de adsorción de H sobre Pt(111) del orden de $\theta \sim 0,3$ - $0,4$.

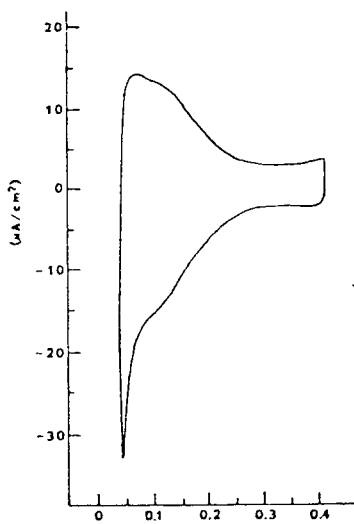


Fig. II.13.

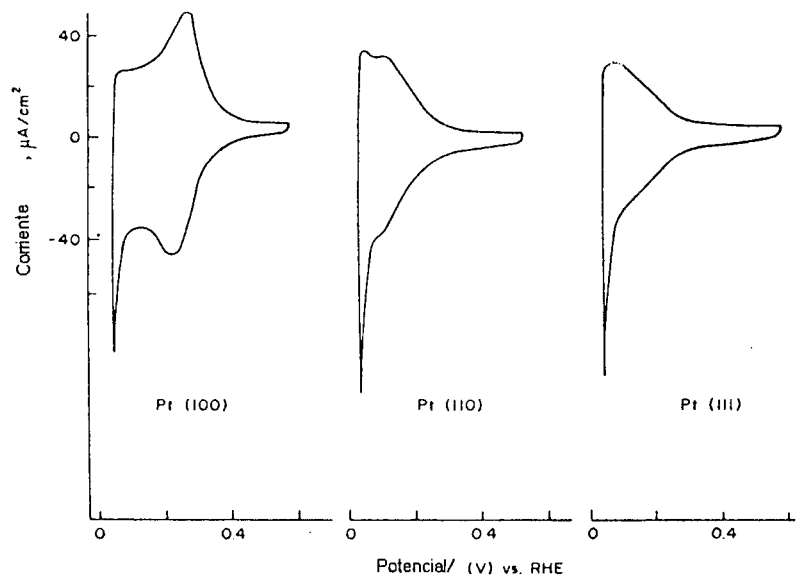


Fig. II.14.

Fig. 13. Voltamperograma a 100 mV/s de Pt (111) en 0,05 M H_2SO_4 . [57].

Fig. 14. Voltamperograma de Electrosorción de H durante el primer ciclado, a 50 mV/s, sobre monocristales de Pt (100), (110) y (111) en 1M H_2SO_4 [55].

El estado de superficie atómicamente lisa y sin imperfecciones o "pasivada" al decir de Bagotzky, sólo se obtiene a través de un recocido prolongado de la superficie a una temperatura lo suficientemente elevada ($>1200^\circ C$) y bajo condiciones de vacío o sólo expuesta a gases inertes de bajo número másico como el helio para asegurar su reordenamiento superficial. Respetando dichas condiciones se han constatado resultados similares con Pt(111) en soluciones ultra puras durante el desarrollo del presente trabajo (Fig. 15).

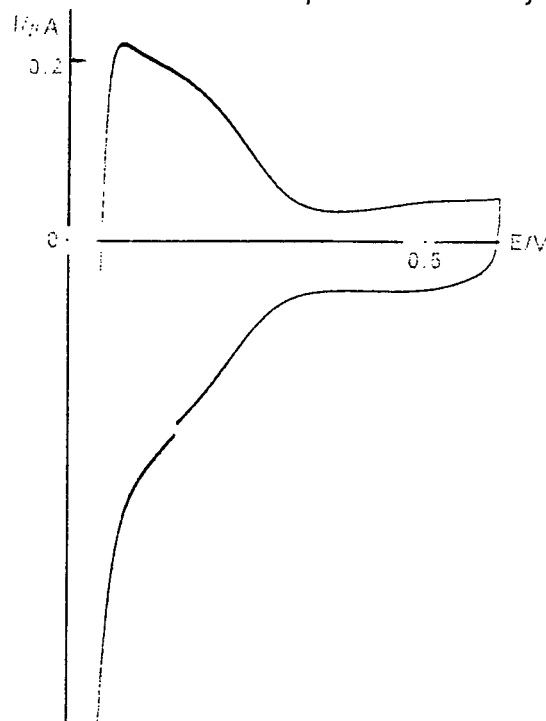


Fig. 15. Voltamperograma a 100 mV/s de Pt (111) en 1M H_2SO_4 , luego de un recocido de 5 minutos a $1200^\circ C$ y lentamente enfriado en atmósfera de He ultra pura.

- Contaminación orgánica: Conviene considerar aquí la influencia de la contaminación orgánica. Una superficie policristalina de Pt contaminada orgánicamente presenta generalmente voltamperogramas similares a los de la Fig. 16 y 17.

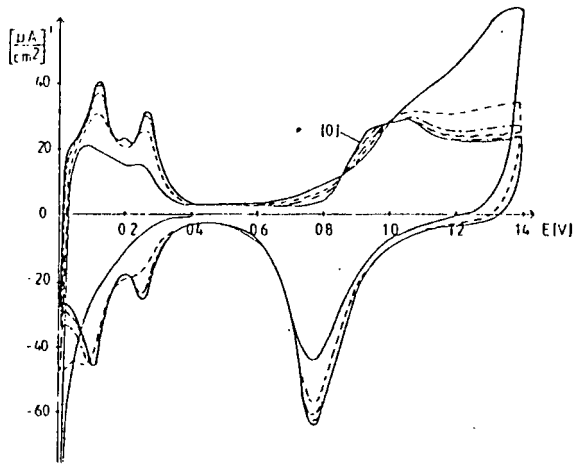


Fig. 16

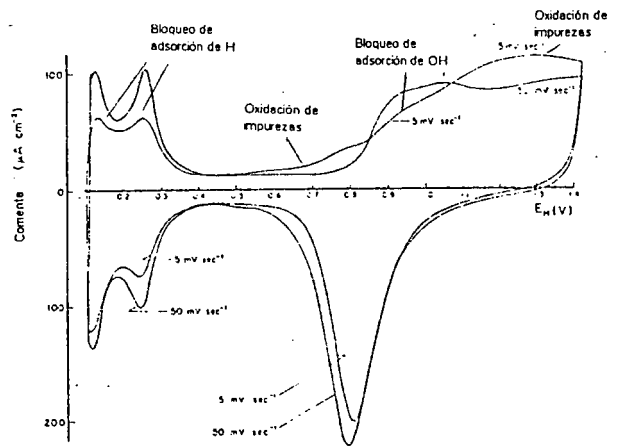


Fig. 17

Fig. 16. Voltamperogramas consecutivos a 0,04 V/s de Pt policristalino en 0,5 M H_2SO_4 después de la adsorción de ácido benzoico 10^{-2} M a 0,4 V. El primer ciclo es en dirección catódica. [60].

Fig. 17. Variación del voltamperograma con la velocidad de barrido (5 a 50 mV/s) de Pt policristalino en 0,5 M H_2SO_4 mostrando los efectos de las impurezas. [61].

La adsorción orgánica bloquea parcialmente la electroadsorción de H sobre Pt durante el ciclado en la región catódica, pero cuando el barrido de potencial alcanza valores entre 0,8 V y 1,5 V se observa un gran aumento de corriente debido a la oxidación de estas impurezas [60,61].

La misma superficie libre de contaminación presenta el aspecto indicado en la Fig. 18.

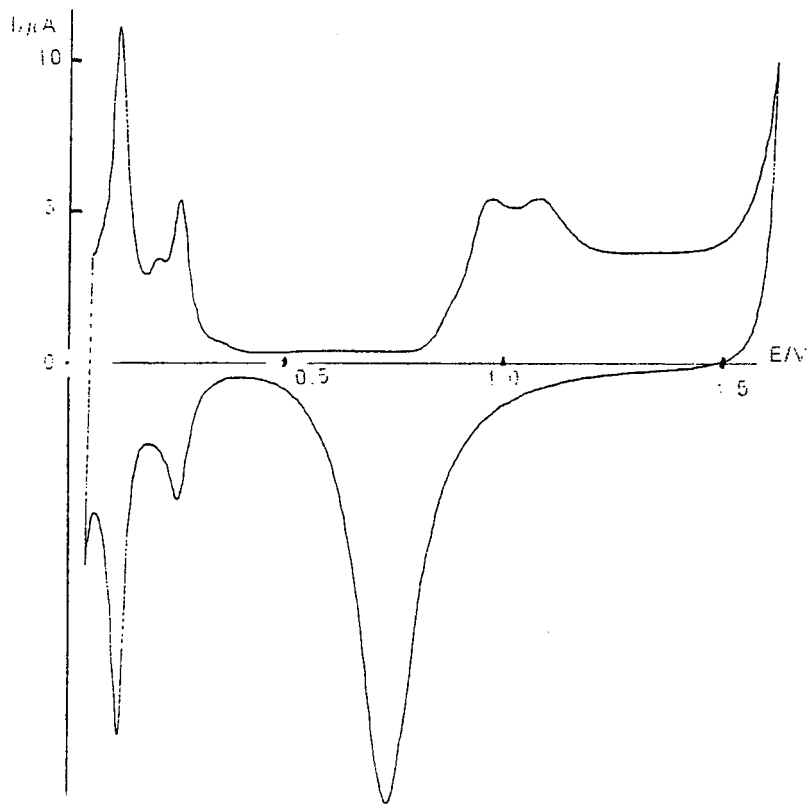


Fig. 18. Voltamperograma a 100 mV/s de Pt policristalino en solución ultrapura 1 M H_2SO_4

La similitud entre los voltamperogramas en la región de electrosorción a subpotenciales del H (0,05 V - 0,35 V), de superficies de Pt contaminadas con sustancias orgánicas y los voltamperogramas de los monocristales de Pt presentados por algunos autores llevaron a creer que en alguna etapa de las experiencias los monocristales se habían contaminado. Sin embargo, los monocristales de Pt libres de contaminación no sólo ofrecen un comportamiento de baja adsorción del H sino que también se atrasa la adsorción del OH. Ello implica que se requiera varios ciclados en la región de potenciales positivos para que la superficie comience a ser atacada por iones OH que produzcan discontinuidades a nivel atómico. En cambio, una superficie contaminada por simple contacto en determinadas atmósferas puede limpiarse rápidamente a través de ciclados de potencial.

Si la contaminación proviene de impurezas en solución, esta se detecta por adsorción a potenciales de la región de la doble capa y posterior oxidación en la región anódica (Fig. 19).

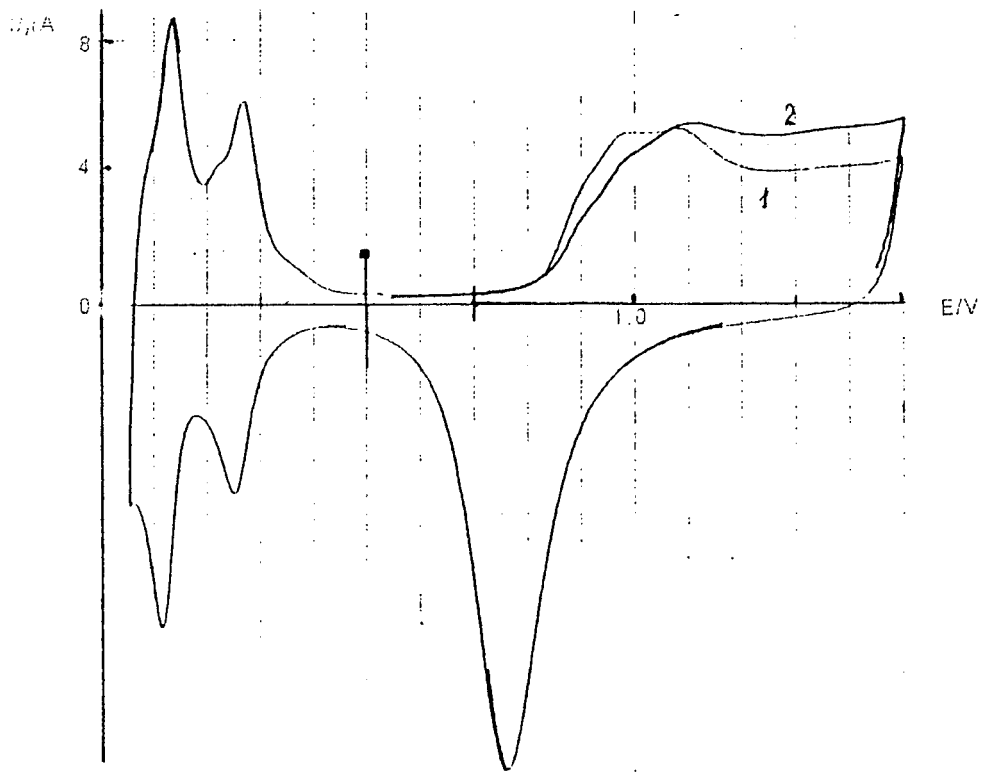


Fig. 19. Voltamperograma de Pt policristalino en solución 1 M de H₂SO₄ levemente contaminada con impurezas orgánicas . 1) Luego de varios ciclados a 100 mV/s entre 0 y 1,5 V (Voltamperograma de referencia) . 2) Luego de 10 minutos de adsorción de las impurezas a 0,5 V en la doble capa y posterior oxidación en la región anódica.

Otro ejemplo de solución contaminada es cuando se observa una paulatina reducción de la electroadsorción del H sobre Pt si se cicla sucesivamente entre 0,05 V y 0,45 V (Fig. 20) [62].

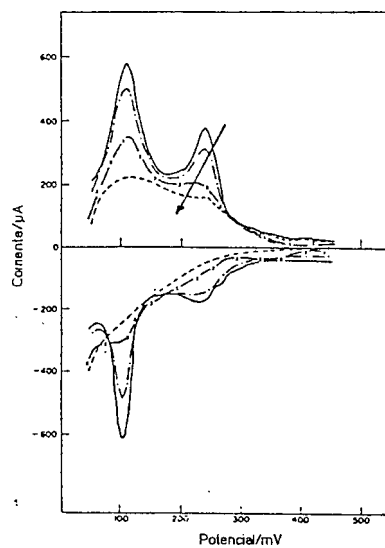


Fig. 20. Efecto de la paulatina adsorción de contaminantes orgánicos. Voltamperogramas de Pt policristalino en 3M H₂SO₄ ciclado repetitivamente a 50mV/s entre 0,05V y 0,5V [62].

El excedente de carga voltamperométrica manifestada en la región anódica con respecto al voltamperograma sin adsorción previa es una clara manifestación de la existencia de contaminantes. Siempre, en mayor o menor grado, se observan curvas suaves o picos anómalos durante el barrido anódico en la zona de adsorción del OH a causa de la oxidación de estas sustancias generalmente de origen desconocido. El electrolito con severa contaminación orgánica lleva a que los voltamperogramas de Pt pese a repetidos ciclados de potencial entre 0,05 V y 1,5 V no puedan cambiar su perfil anómalo. De esta manera mediante un análisis adecuado de los voltamperogramas durante el ciclado, es posible determinar si la superficie está libre de contaminación. Se encontró también que las sustancias contaminantes se podían adsorber específicamente sobre determinados índices cristalinos del policristal dejando libre el resto de la superficie, según el valor del potencial de adsorción. Por ej. si se mantiene el potencial de adsorción a 0,1V vs ERH y luego se cicla en dirección anódica se obtiene una respuesta similar a la del voltamperograma con Pt(100) [63] (Fig. 21).

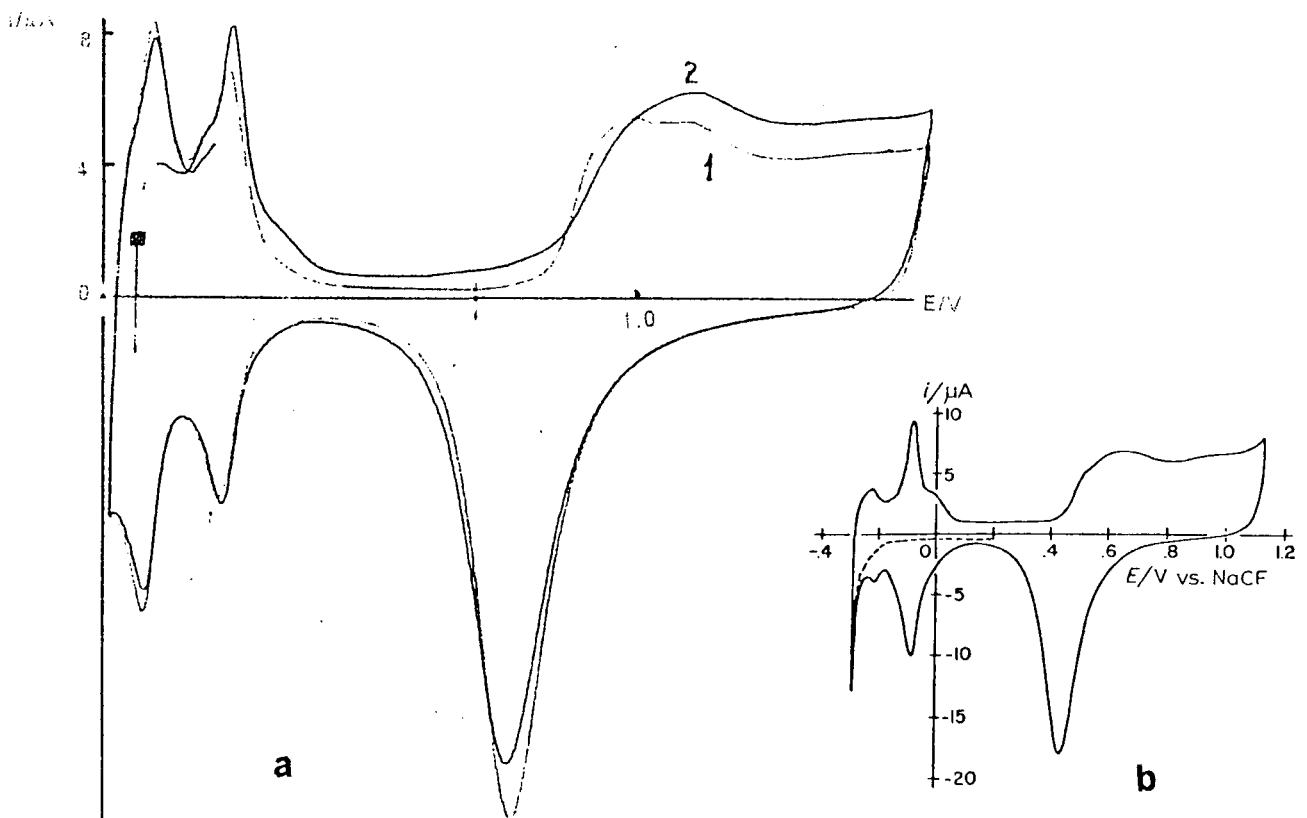


Fig. 21. a) Voltamperograma de Pt policristalino en solución 1 M de H_2SO_4 levemente contaminada con impurezas orgánicas . 1) Registrado luego de varios ciclados a 100 mV/s entre 0 y 1,5 V (voltamperograma de referencia). 2) Luego de 10 minutos de adsorción de las impurezas a 0,1 V en la región de doble capa y posterior ciclado en la dirección anódica a 100 mV/s. b) Voltamperograma a 10 mV/s de un monocristal de Pt (100) en 1 M de H_2SO_4 . [63].

Por otra parte, adsorbiendo a potenciales de ca 0,25V, donde el H se adsorbe preferencialmente sobre caras (100), al ciclar en la dirección anódica se obtiene

un voltamperograma similar al encontrado con monocristales de Pt(111) (Fig. 22).

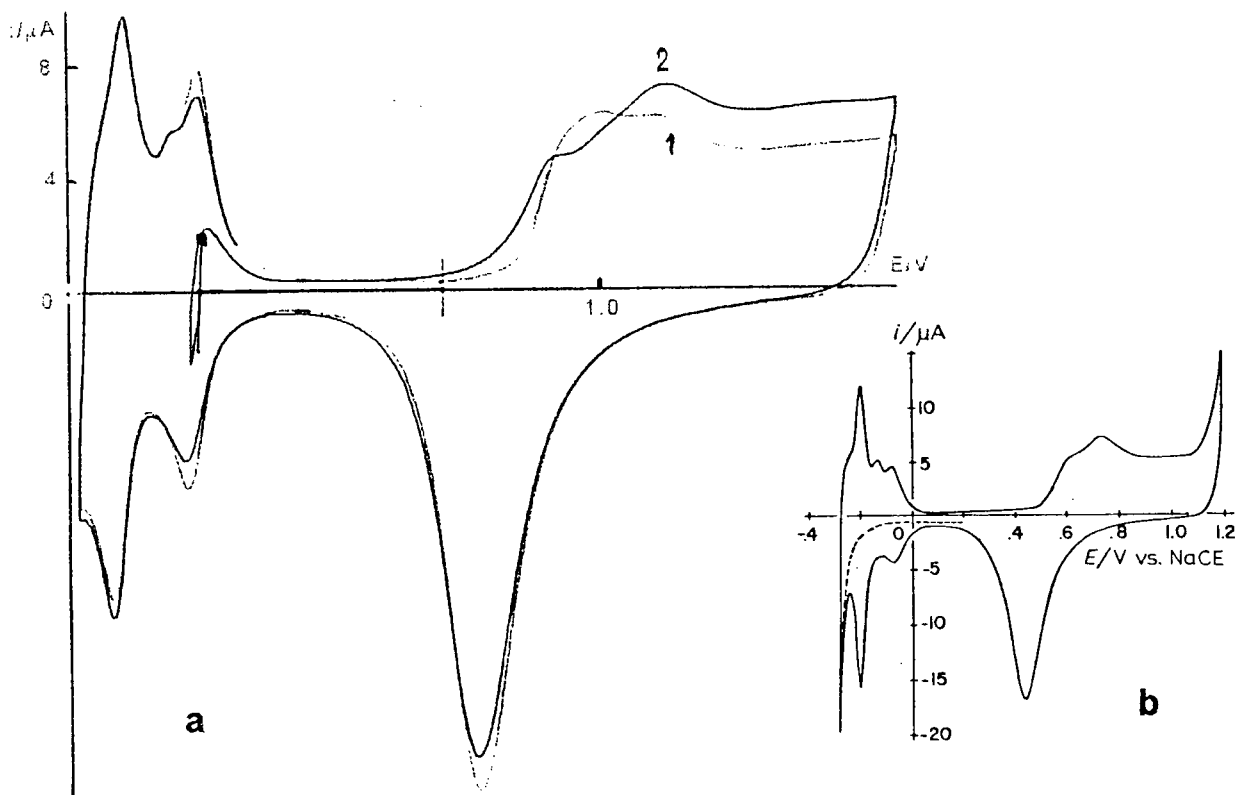


Fig. 22. a) Voltamperograma de Pt policristalino en solución 1 M de H_2SO_4 levemente contaminada con impurezas orgánicas. 1) Registrado luego de varios ciclados a 100 mV/s entre 0 y 1,5 V (voltamperograma de referencia). 2) Luego de 10 minutos de adsorción de las impurezas a 0,25 V en la región de doble capa y posterior ciclado en la dirección anódica a 100 mV/s. b) Voltamperograma a 10 mV/s de un monocristal de Pt (111) en 1 M de H_2SO_4 [63].

Esto lleva a la conclusión que empleando Pt policristalino las sustancias orgánicas se adsorben específicamente en determinadas caras cristalinas, según el potencial de adsorción.

Por lo tanto, cuando se hacen estudios de adsorción de compuestos orgánicos sobre metales policristalinos conviene trabajar a distintos potenciales que incluyan la contribución de las diferentes caras del policristal. Cabría también la posibilidad de que trabajando con un policristal a un dado potencial de adsorción se tenga una situación similar a la de trabajar con un monocristal.

- Aniones específicamente adsorbidos: Otro elemento a favor de que el H tiende a adsorberse con picos anchos, es decir, siguiendo una isoterma que depende de θ , se encuentra con soluciones de aniones débilmente adsorbidos caso del ClO_4^- o del F^- . En estos casos los voltamperogramas de adsorción de H suelen estar compuestos de picos anchos debido a la poca interferencia del anión en la interacción lateral repulsiva del H-H (Fig. 23).

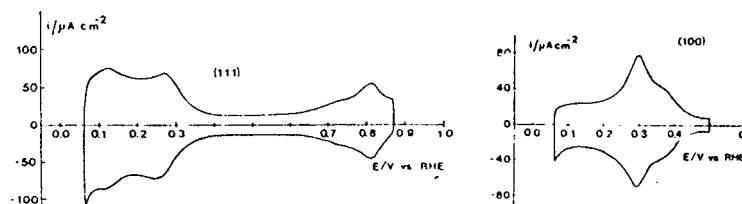


Fig. 23. Voltamperogramas a 50 mV/s de electroadsorción de H sobre : a) monocristal de Pt (111) ; b) monocristal de Pt (100). Realizados en 1 M HClO_4 [76].

En el otro extremo, en presencia de iones Cl^- fuertemente adsorbidos que interfieren destructivamente o que anulan la interacción lateral H-H, se originan picos agudos, tal como los mostrados en Fig. 24 para distintos tipos de superficies (Fig. 25) [27].

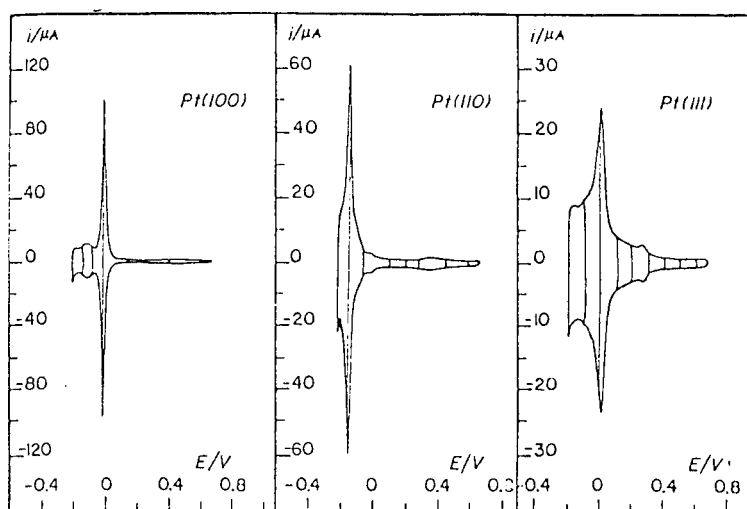


Fig. 24. Voltamperogramas a 50mV/s de monocristales de Pt (100), (110) y (111) en 0,1 M de HCl. luego de recocidos a 100°C y enfriados en atmósfera de hidrógeno. [27].

Se concluye, por lo tanto, que la aparición de picos agudos en la electroadsorción a subpotenciales de H sobre Pt puede deberse a: i) la presencia de superficies cristalinas bien definidas compuestas de terrazas y escalones angostos a nivel atómico o, en general, discontinuidades de la superficie cristalina de corto alcance que influyen en la modificación de la interacción lateral repulsiva H-H, (en este caso, cuanto más angostos sean las terrazas y escalones, más agudos resultarán los picos); ii) la presencia de iones fuertemente adsorbidos. Por el contrario, picos anchos en la electroadsorción de H sobre Pt revelan superficies atómicamente lisas y sin distorsión cristalográfica en el corto alcance.

II.7. Comportamiento del H depositado a subpotencial sobre Pt(111) enfriado en agua

Varios investigadores han llegado a observar cinco estados de adsorción de H sobre Pt policristalino (Fig. 6) los cuales se resuelven claramente en soluciones ácidas o alcalinas muy diluidas (0.002M) donde el efecto de coordinación aniónica es minimizado. Sin embargo, Clavilier et al. encontraron un comportamiento inusual en la adsorción de H sobre Pt(111) [64,65]. Estos autores trabajaron con superficies monocristalinas de Pt(111), las cuales previamente habían sido llevadas a una temperatura de 1373K por medio de un soplete de H_2+O_2 e inmediatamente después apagadas en agua destilada. Al examinar los perfiles corriente-potencial de estas superficies en H_2SO_4 0,5 M se observó una nueva región de H quimisorbido entre 0,3 y 0,5 V (Fig. 25).

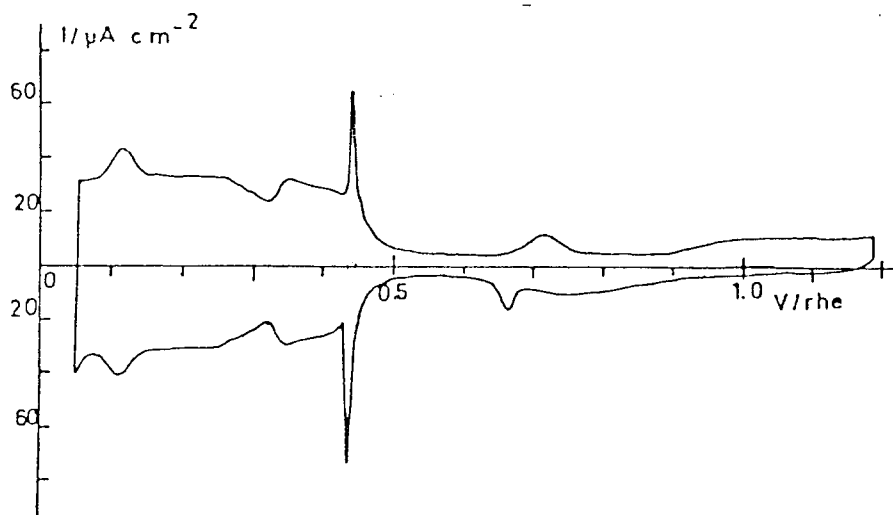


Fig. 25. Voltamperograma a 50 mV/s de un monocristal de Pt (111) en 0,5 M H_2SO_4 , después de recocido y apagado en agua . [65].

Clavilier consideró que el patrón de difracción LEED de estas superficies correspondía a un ordenamiento (111) bien definido y, por otra parte, a partir de los voltamperogramas dedujo una deposición de H sobre Pt(111) con una relación 1 a 1. Posteriormente, en más de 60 trabajos de distintos autores, se trató de dilucidar si el tipo de respuesta voltamperométrica realmente correspondía a una "casi perfecta" superficie (111).

Los trabajos publicados pueden clasificarse de acuerdo al siguiente criterio:

a) Aquellas publicaciones [55-59] cuyas metodologías experimentales llevan a obtener voltamperogramas de Pt(111) con picos anchos y bajo nivel de cubrimiento ($\theta < 0.3$).

Otros autores interpretaron estos resultados como debidos a la contaminación orgánica de las superficies con residuos carbonosos provenientes de los sistemas de ultra alto vacío.

b) Trabajos en los cuales se utilizó la metodología de Clavilier [64 a 67] para obtener superficies limpias y atómicamente lisas.

c) Trabajos posteriores [54,68 a 73], en los cuales se objeta que la existencia del pico fuertemente adsorbido sea atribuible al H y más bien se considera que se debe a alguna reacción con participación del anión SO_4^{2-} .

Para enfocar adecuadamente el problema del pico de H ubicado a ca. 0,45V, conviene primero analizar si el método de Clavilier es adecuado. Para ello se debe considerar el primer instante en que la superficie cristalina interactúa con la superficie del agua a 1300°C. En esas condiciones varios fenómenos ocurren simultáneamente:

1) Los átomos superficiales de Pt están en un estado de alta labilidad en los sitios de la red cristalina.

2) La inmediata cercanía de la superficie radiante del cristal produce la vaporización de moléculas de agua.

3) Estas moléculas de agua con alta energía cinética inciden sobre la superficie de Pt con alta probabilidad de poder arrancar algunos átomos.

Estos hechos están fundamentados en dos experiencias. En la primera se construye un sistema de destilación pirolítica de agua en atmósfera de oxígeno, haciendo pasar el vapor a través de una malla de Pt a temperaturas levemente superiores a los 800°C. A los dos días se detecta una condensación de negro de Pt en la parte superior del sistema sobre las paredes de los tubos de cuarzo. Este efecto se acelera rápidamente cuando la temperatura del sistema alcanza los 950° notándose el ennegrecimiento a las pocas horas [74]. Esto revela que un cristal de Pt sometido a temperaturas superiores a los 800°C en atmósfera de oxígeno y agua resulta evidentemente atacado con desprendimiento de metal. Esto tiene una gran similitud con el método de preparación de monocristales de Pt empleados por Clavilier. Por otro lado, el oxígeno no es el causante de la temprana destilación del Pt pues, en caso de serlo, el recocido en atmósfera de oxígeno produciría los mismos resultados de Clavilier. Otra experiencia es la del bombardeo de la superficie de Pt(111) con átomos de argón a temperaturas superiores a los 950°C. Cuando no hay un posterior recocido a temperatura suficientemente elevada (1300°) durante un largo tiempo, la superficie de Pt(111) exhibe voltamperogramas con picos anómalos similares a los mencionados por Clavilier [65]. Es bien conocido que el bombardeo con argón se utiliza en algunos casos para decapar la superficie de un cristal. Christmann, Ertl y Pignet encontraron una fuerte evidencia de que el estado de imperfección cristalina

influyó considerablemente en los resultados [43]. En estos experimentos la superficie de Pt(111) no era recocida adecuadamente, en forma deliberada, luego de la limpieza con bombardeo iónico de argón. La distorsión de la periodicidad superficial se manifestaba en los patrones de difracción LEED con la aparición de "spots" de difracción levemente difusos (pero aún brillantes) correspondientes a la red del sustrato, junto con alguna ampliación de la intensidad del fondo. La técnica experimental disponible, sin embargo no permitía obtener una caracterización más detallada de la imperfección superficial.

Por ejemplo, la variación del cambio de la función trabajo ($\Delta\phi$) con el tiempo de exposición al hidrógeno está reproducida en la Fig. 26 para una superficie de Pt(111) recocida y otra bombardeada con iones argón y sin tratamiento térmico.

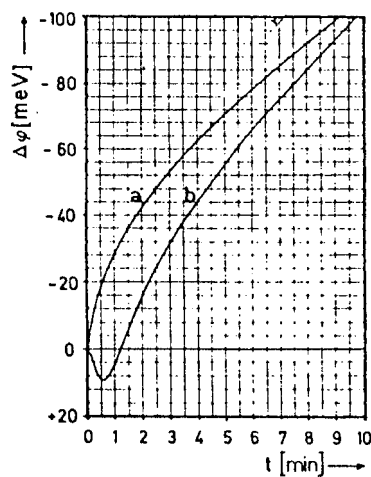


Fig. 26. Efecto del grado de perfección cristalina en las mediciones del cambio de la función trabajo $\Delta\phi$. a) $\Delta\phi(t)$ para una superficie (111) perfecta. b) $\Delta\phi(t)$ para una superficie (111) bombardeada con Ar, y no recocida. [43].

Al principio $\Delta\phi$ aumenta 11 meV y luego cae por debajo de los -300 meV [43]. La variación de $\Delta\phi$ demuestra cuán sensible es el estado cristalino superficial al método de preparación. El trabajo de Christmann y colaboradores establece claramente que superficies de Pt(111) que han sido bombardeadas iónicamente y posteriormente no han tenido un suficiente recocido quedan con cierto grado de imperfecciones que producen notables cambios en la energía de adsorción del H a pesar de que el patrón LEED de difracción pueda considerarse correcto. Por otra parte, se señala también en otros trabajos [27, 67, 75 y 76] que el repetido uso del método de Clavilier disminuye la vida útil de la superficie cristalina, sobre todo si el apagado del cristal se realiza cuando éste se encuentra a muy alta temperatura.

Recientes análisis voltamperométricos [77, 78] de superficies (111) muy bien ordenadas y otras con escalones, indican que los pequeños picos a 0,10V y a 0,22V (Fig. 27) son debidos a la presencia de escalones residuales (el perfil de

análisis de los "spots" del LEED indican la presencia en la superficie de escalones al azar con una separación media de $\sim 30\text{\AA}$ [69]), mientras que la envoltura amplia del voltamperograma entre 0,10 y 0,30 V es representativa de una superficie lisa Pt(111).

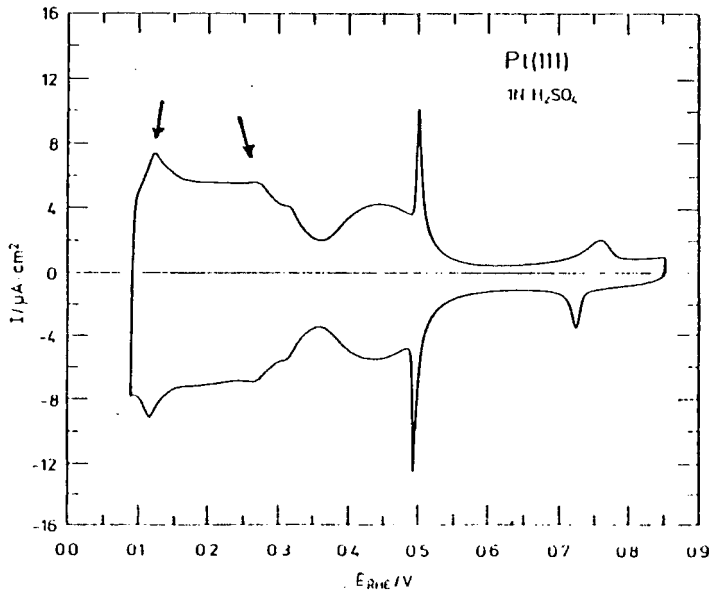


Fig. 27. Voltamperograma de un monocristal de Pt (111), ciclado entre 0,1 V y 0,85 V a 50 mV/s en 1 N H_2SO_4 , luego de recocido a 1100°C y apagado en agua.

Otro elemento a aportar es que el método LEED de caracterización superficial es incapaz de detectar imperfecciones al azar cuando estas son inferiores al 5% de la superficie [45,72,79]. J. Wiechers y colaboradores [80], muestran que una superficie de Au(111) "bien lograda" mediante el método de Clavilier, dista bastante de una superficie ideal, tal como se puede observar en imágenes obtenidas mediante el microscopio de efecto tunel, (Fig. 28) [81].

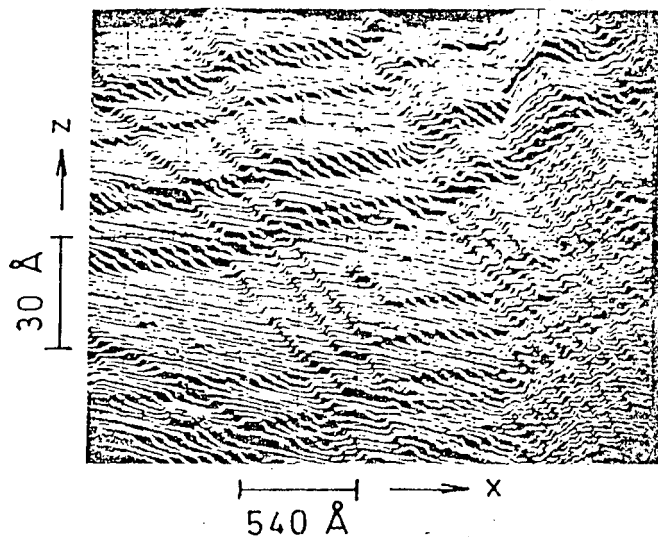


Fig. 28. Imagen STM ($2700\text{\AA} \times 2700\text{\AA}$) de un electrodo monocristalino de Au (111) recocido y apagado en una solución 0,05 M H_2SO_4 en la que se observan claramente terrazas (111) atómicamente planas y escalones monoatómicos. [80].

Una explicación posible al respecto consiste en que durante el apagado de la superficie candente de Pt(111) en agua se produce el arranque de átomos aislados de la red superficial. Estos agujeros monoatómicos ubicados en la red hexagonal superficial poseen una relativa estabilidad debido a que la misma geometría hexagonal impide que los átomos de Pt del anillo lindante puedan deslizarse al lugar vacante, por lo menos durante los primeros microsegundos de enfriamiento de la superficie antes de su estabilización.

Una molécula de agua ubicada en estos agujeros de alta energía de adsorción desplazaría notablemente el pico de adsorción de H hacia potenciales más positivos y por otro lado los picos de adsorción de OH hacia potenciales más negativos (Fig. 29).

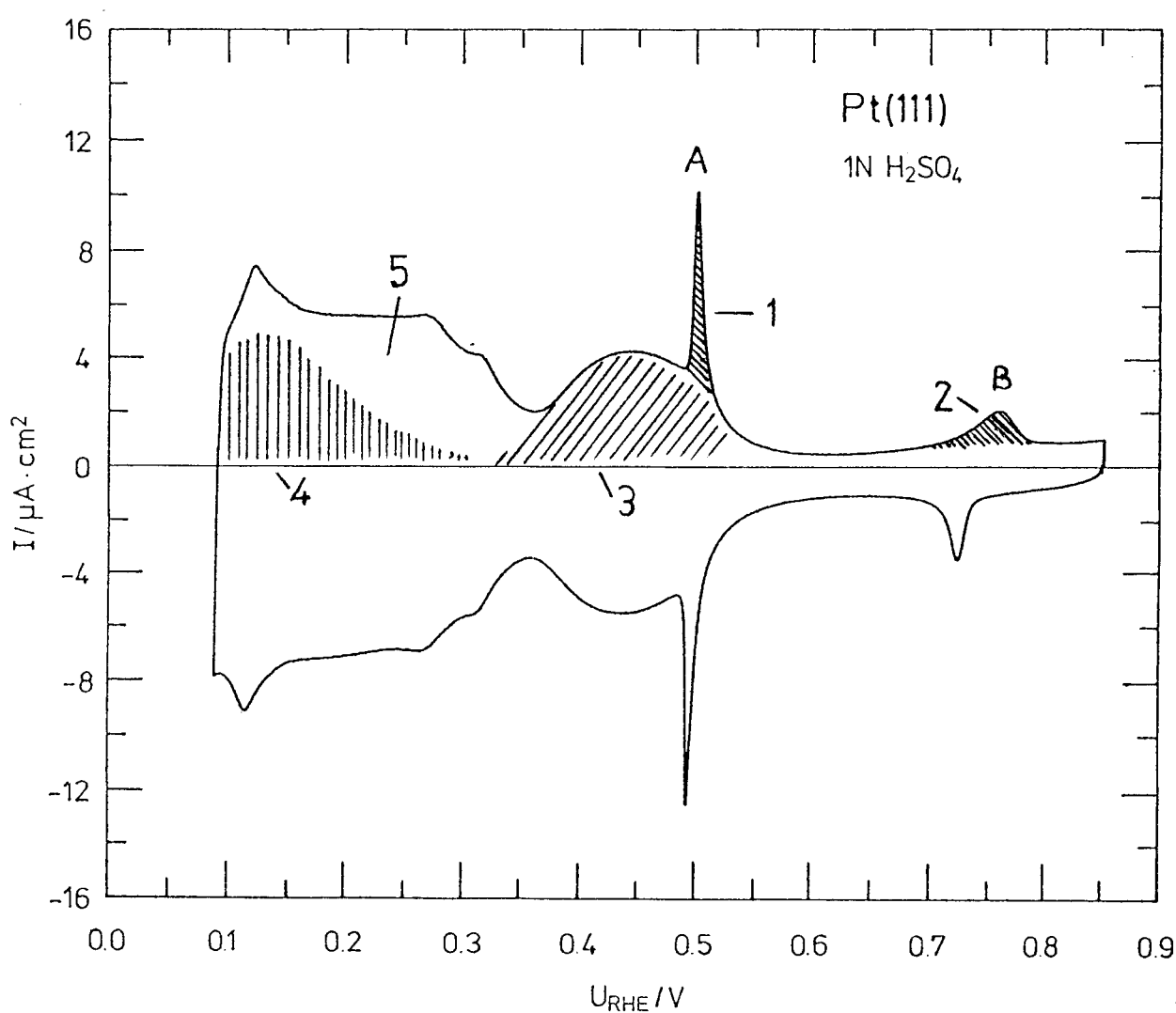


Fig. 29. Voltamperograma de un monocristal de Pt (111), ciclado entre 0,1 V y 0,85 V a 50 mV/s en 1 N H_2SO_4 , luego de recocido a $1100^\circ C$ y apagado en agua. Las áreas 1,3,4 y 5 corresponden a la electroadsorción de H y el área 2 a la electroadsorción de OH.

Se debe remarcar que el área bajo el pico B es igual al área bajo el pico A. Es altamente probable que el pico B mostrado en la Fig. 29 corresponda a la adsorción del OH [24,72,82], por la gran simetría de su comportamiento con el del pico A, tal como se demuestra en los siguientes ensayos:

Se registra un voltamperograma (Fig. 30a) de una superficie (111) de un monocristal de Pt en 1N H₂SO₄, obtenida según el método de Clavilier. Se procede a aplicar pulsos de onda cuadrada de potencial que van desde la región de doble capa (0,5V) hasta 1,3V en la región de la adsorción irreversible del OH, permaneciendo algunas centenas de milisegundos en ese potencial, para luego retornar a la región de doble capa (0,5V).

Luego de cada pulso se registra el voltamperograma correspondiente para determinar la evolución de los picos A y B, midiendo sus áreas respectivas.

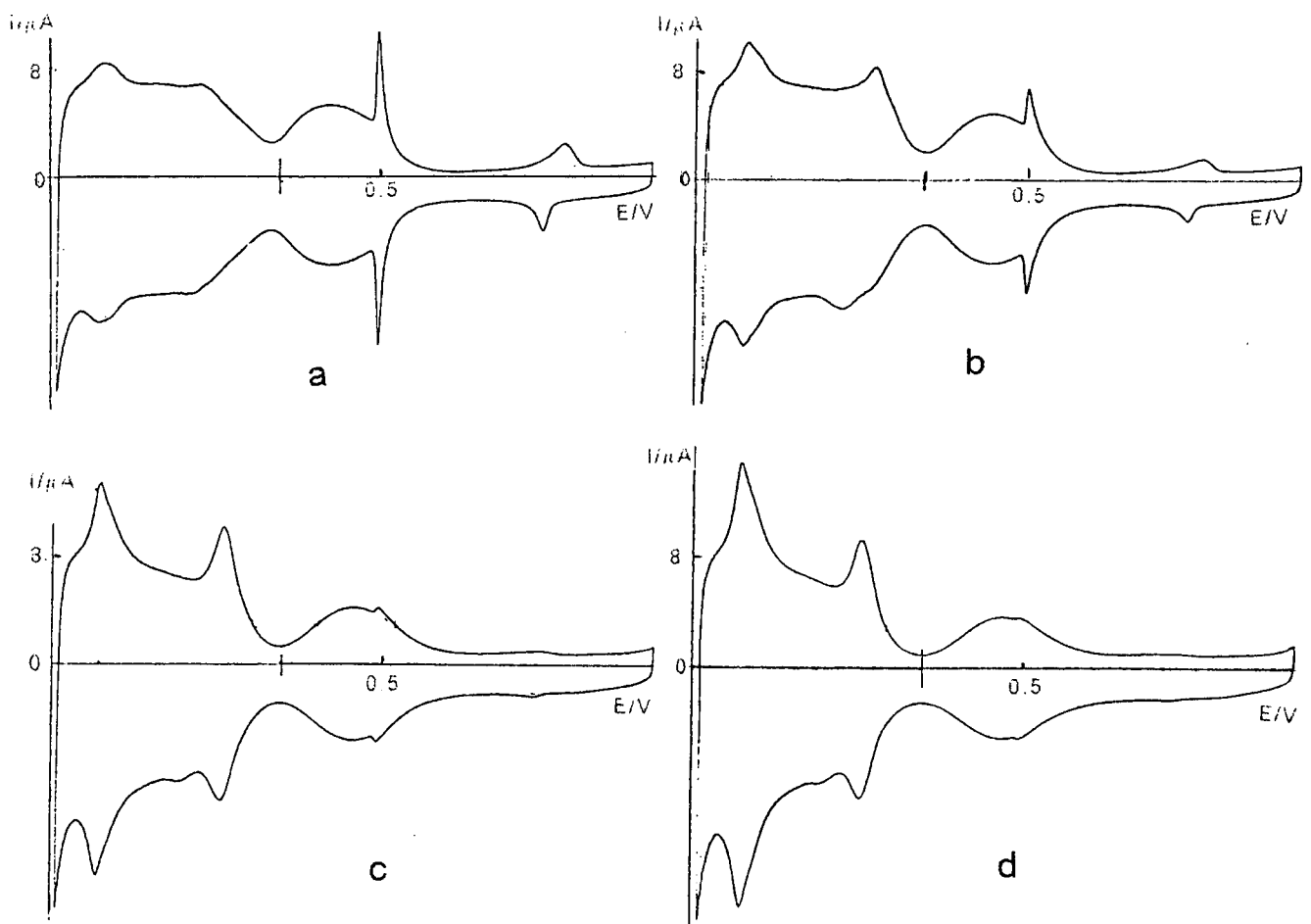


Fig. 30. Secuencia de voltamperogramas de un monocristal de Pt (111), ciclado entre 0,1V y 0,85V a 50 mV/s en 1N H₂SO₄, luego de recocido a 1100°C y apagado en agua.

- Voltamperograma inicial,
- Luego de haber aplicado un pulso de onda cuadrada entre 0,5V y 1,3V durante 0,2s.
- Después de aplicado un segundo pulso idéntico al anterior.
- Luego de aplicado un tercer pulso entre 0,5V y 1,3V. durante 0,1s.

Como se demuestra en la Fig. 30b, c, d, la disminución del área del pico A se corresponde con igual disminución del área del pico B, manteniéndose ambas áreas iguales en todo momento hasta su desaparición.

Hay que agregar que el OH al adsorberse a 1,3V en forma irreversible arranca algunos átomos de Pt del borde de la imperfección o agujero (Fig. 31) generando un micro escalón o canal, que se revela a través del crecimiento de los picos de adsorción de H a potenciales de 0,12V y de 0,26V (Fig. 30c y d).

El área medida bajo picos A y B corresponde al 1,40% del área de la carga total de adsorción (Fig. 29). Si se estudia la geometría ofrecida por el agujero en la red hexagonal al ser extraído un átomo de Pt (Fig. 31), se encuentra: en su base (plano inferior) 3 átomos de Pt con su correspondiente sitio (111), sobre las paredes de la concavidad 3 facetas (100) y sus 3 bordes correspondientes (100)-(111), además de 3 facetas (110) y sus 3 bordes (110)-(111).

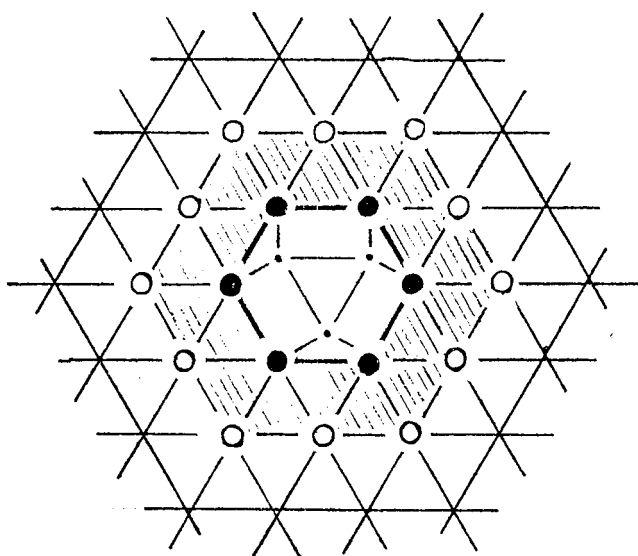


Fig. 31. Esquema de una superficie de Pt(111) mostrando la vacancia producida por la extracción de un átomo de Pt superficial. Se resaltan los átomos del borde de la concavidad.

El borde hexagonal está compuesto por 6 átomos de Pt. Las celdas cristalinas comprendidas entre el borde y el primer cinturón de átomos de Pt (12 en total), generan 18 sitios activos de adsorción (triángulos rayados en la Fig. 31). Entre el primer cinturón y segundo se hallan comprendidos 30 sitios activos. Si como se ha señalado en el párrafo anterior una imperfección superficial afecta la interacción lateral H-H a distancias mayores de 4 átomos de Pt, un defecto de tan alta energía produciría una alteración mayor por la irregularidad electrónica generada en los adsorbatos adyacentes y en los átomos primeros vecinos del

sustrato de Pt. Por lo tanto, un defecto puntual podría afectar la adsorción en un área que incluye al menos 18 sitios activos (primer cinturón).

Dos agujeros en una superficie de 100 átomos de Pt corresponderían a una imperfección del 2% no detectable por medidas de LEED y sin embargo estas imperfecciones modificarían el estado de los adsorbatos en el 36% de la superficie.

Un análisis teórico posterior podría demostrar la factibilidad del desplazamiento del H fuertemente adsorbido hacia regiones más anódicas y, viceversa, del OH hacia regiones más catódicas, en presencia de defectos superficiales de este tipo.

Es probable que los aniones específicamente adsorbidos tengan también alguna influencia en la adsorción del H en la inmediación del defecto atómico [70,71].

Finalmente, a la luz de lo mencionado anteriormente, [69], se puede intentar la siguiente interpretación del voltamperograma obtenido por Clavilier (Fig. 29):

Región 1) deposición a subpotenciales de H generado por defectos monoatómicos, 1,4% del área.

Región 2) deposición a subpotenciales de OH⁻ generado por defectos monoatómicos, 1,4% del área.

Región 3) deposición a subpotenciales de H generado por la alteración en la vecindad del defecto monoatómico, 26% del área, coincidente con el modelo propuesto (18 sitios vecinos/(100x1,4%) = 25.2%).

Región 4) deposición a subpotenciales de H sobre la superficie lisa del Pt(111), en sitios de simetría triple con un átomo de Pt debajo en la segunda monocapa del sustrato (Fig. 32). Cubrimiento hasta el 25% del área (Fig. 29:4) [17, 18, 54, 83].

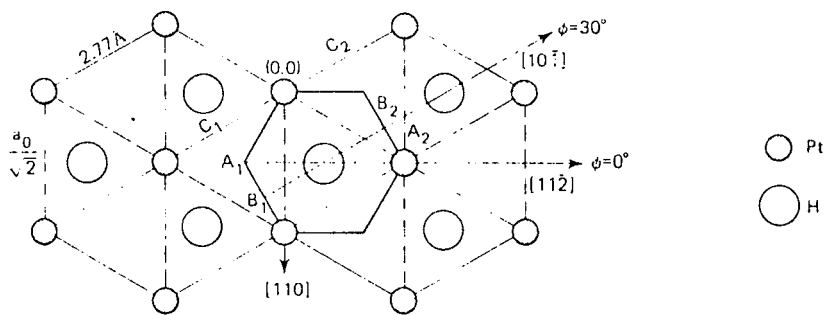


Fig. 32. Estructura de una monocapa (1x1) de H adsorbido sobre una superficie de Pt(111) [18].

Región 5) deposición a subpotenciales de H sobre la superficie de Pt(111) generada por la vecindad de los defectos tipo escalones monoatómicos no mayores de 3 átomos de longitud [69].

Si se comparan los voltamperogramas de Pt(111) obtenidos con el método Clavilier con los de Kolb, Yeager, y otros (Figs. 33 y 34) se encuentra:

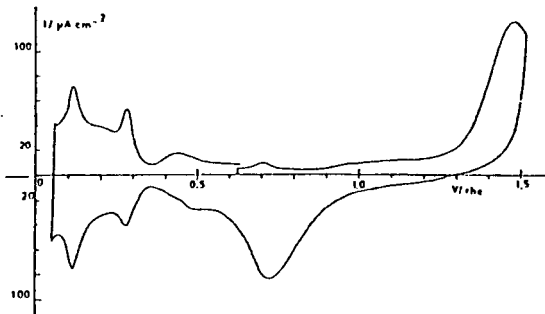


Fig. 33

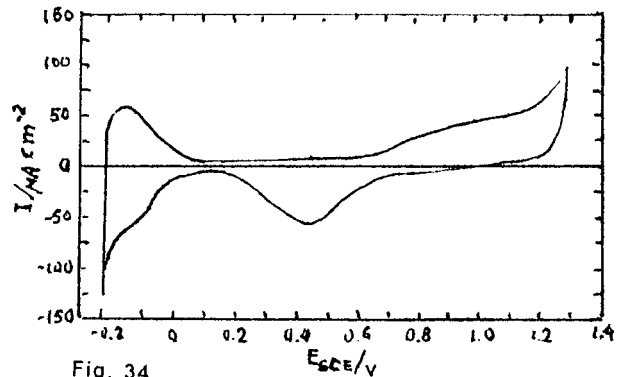


Fig. 34

Fig. 33. Voltamperograma a 50 mV/s de un monocristal de Pt(111) en 0,5 M H_2SO_4 para la primera adsorción-desorción de oxígeno y subsecuente adsorción-desorción de hidrógeno [65].

Fig. 34. Voltamperograma a 50 mV/s de un monocristal de Pt(111) en 0,5 M H_2SO_4 para la primera adsorción-desorción de oxígeno y subsecuente adsorción-desorción de hidrógeno [58].

- En ambos voltamperogramas la región de adsorción del OH que normalmente aparece para superficies policristalinas, es anulada o sólo aparece a los valores más positivos.
- En los dos voltamperogramas se observa una amplia región de adsorción de H sobre Pt(111), dependiente del cubrimiento.
- La región de picos agudos de la Fig. 33 revela una interrupción localizada de la interacción lateral repulsiva H-H.

Si se analiza el modo de adsorción del OH sobre las distintas superficies cristalinas se puede concluir que esta especie tiene una interacción lateral débil, por lo cual la adsorción no resulta afectada por la presencia de defectos cristalinos cercanos en la superficie. Esto se comprueba a través del adelanto del pico de adsorción de OH que se observa en el voltamperograma de la Fig. 29 y que está relacionado exclusivamente con la imperfección del cristal.

La deposición a subpotenciales del OH sólo tiene lugar en superficies con defectos cristalinos o con discontinuidades regulares (escalones, terrazas, esquinas), como se menciona en numerosos trabajos de adsorción de O_2 , OH y H_2O sobre Pt(111) en condiciones de ultra alto vacío los cuales revelan muy bajos grados de cubrimiento que disminuyen con la reducción de la densidad de defectos [42,45,84 a 97]. Es más, la desaparición de los picos anómalos de H y OH fuertemente adsorbidos con el pulso anódico, concuerda con el hecho de que el oxígeno adsorbido bloquea sitios activos de fuerte ligadura, tal como se ha informado [98 a 100].

Cabe destacar que aunque el H electrodepositado proviene de la disociación de la molécula de agua adsorbida, los escalones atómicos de la superficie de Pt

juegan un papel de contralor en la disociación de las moléculas de H_2 para su posterior adsorción[46], aún a concentraciones de defectos inferiores a 10^{-3} [101].

Teniendo en cuenta lo anteriormente expresado, se puede concluir lo siguiente:

a) Si un monocristal de Pt(111) preparado por el método de Clavilier posee defectos superficiales del tipo de vacancias y microescalones, facilitará la adsorción del OH en estos sitios durante el ciclado anódico permitiendo (en la región de adsorción irreversible, esto es, de 1,2V a 1,5V) la remoción de átomos de Pt, con la consecuente aparición de escalones y nuevas facetas. De esta manera, en pocos ciclados la superficie de Pt(111) quedará totalmente transformada en una superficie polifacetada.

b) A una menor concentración de estos defectos o su desaparición de la superficie de Pt(111), se dificultará la adsorción irreversible del OH y la consecuente reconstrucción superficial. Por lo tanto será necesario un mayor número de ciclados en la región anódica para lograr la misma superficie polifacetada.

La Fig. 35 muestra el voltamperograma a 50mV/s de un monocristal de Pt(111) en 0,1M H_2SO_4 preparado por el método de Clavilier (en este caso con bombardeo de Ar sin posterior recocido).

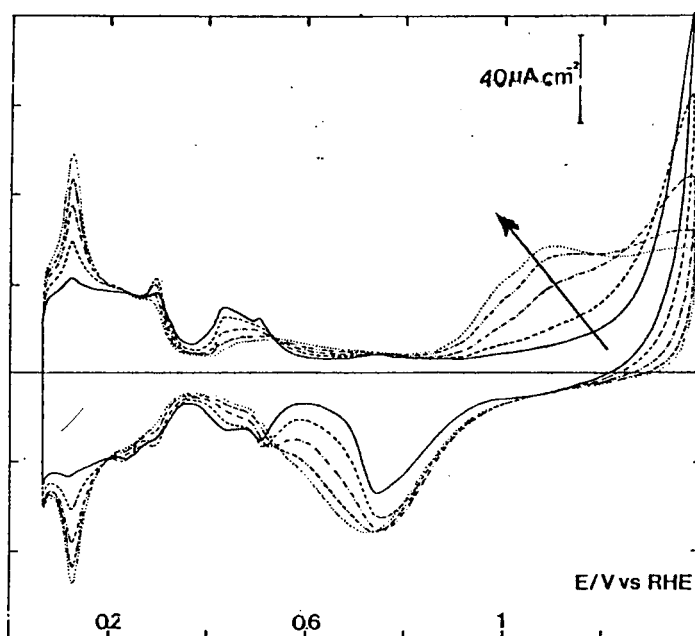


Fig. 35. Voltamperogramas a 50 mV/s de Pt(111) en 0,1M H_2SO_4 , para la adsorción-desorción de hidrógeno y oxígeno ciclos: 1 (—), 2(- - -), 3(-.-.-), 4(-.-.-.-), 5(. . .) [67].

Se observa una notoria reconstrucción superficial en sólo 5 ciclos hasta 1,37V, manifestada a través del crecimiento de los picos de adsorción del OH e H [67]. Según lo concluído en (a) se puede suponer que esta superficie posee defectos superficiales del tipo de vacancias y microescalones no detectables por LEED. Yamamoto et al. [56] informaron que la superficie de Pt(111), recocida y enfriada lentamente en atmósfera de He, ciclada a 50mV/s en 0,5M H_2SO_4 no presentaba

cambios significativos después de varios ciclados hasta 1,3V. La Fig. 36 muestra el cambio producido después de 15 ciclados a 1,1V en la región de electroadsorción del H. Se puede interpretar dichos resultados según (b), considerando que esta superficie posee una menor cantidad de defectos.

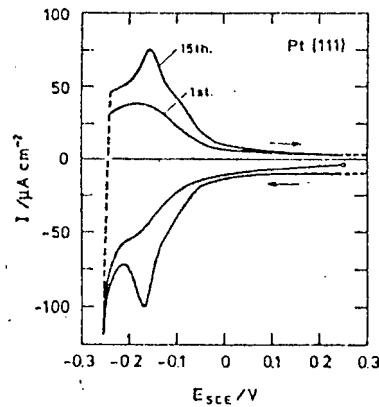


Fig. 36. Voltamperogramas de Pt(111) en 0,5M H_2SO_4 , correspondientes a los ciclos 1° y 15° [56].

En superficies de Pt(111) recocidas adecuadamente no debería ocurrir adsorción de H y de OH a subpotenciales. En este aspecto se puede señalar los resultados citados por Yeager [57] donde se encuentran cubrimientos de H sobre Pt(111) del orden de $\theta \sim 0,03$ y experiencias realizadas durante el desarrollo de esta tesis en atmósfera y temperatura controladas en los cuales se observan cubrimientos inferiores al 10% (Fig. 37).

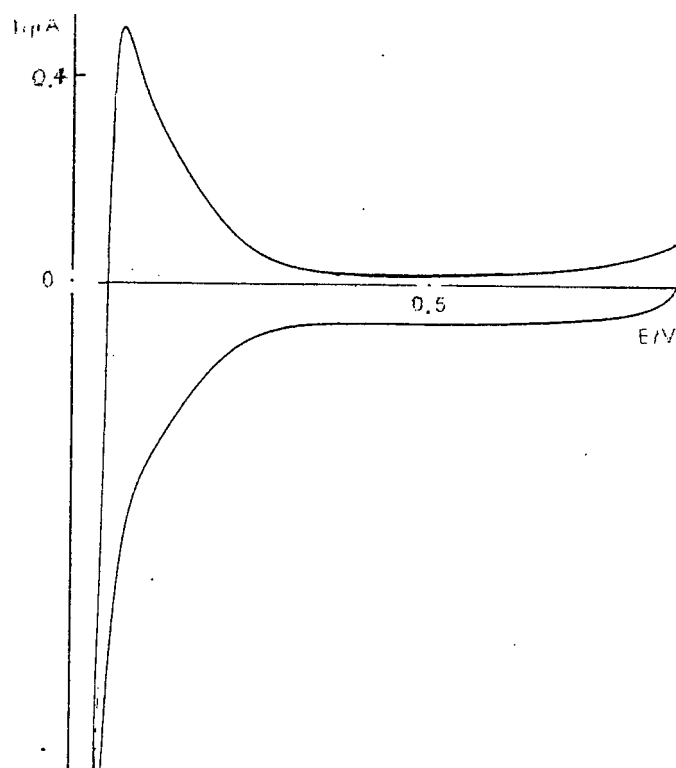


Fig. 37. Voltamperograma a 50 mV/s en 1 M H_2SO_4 realizado con el mismo monocristal de Pt(111) empleado para las experiencias de las Fig. 29 y 30 pero utilizando como técnica de preparación: recocido del cristal a 1100°C y lento enfriado en atmósfera de He ultrapuro

De este modo, se puede afirmar que la deposición a subpotenciales del H y del OH^- ocurre sólo cuando las superficies (111) ó (100) de Pt atómicamente lisas ofrecen discontinuidades regulares o defectos que adelantan la deposición del H y del OH respecto a los potenciales de deposición masiva.

El voltamperograma de un cristal ideal de Pt(111) debería presentar el perfil mostrado en la Fig. 38.

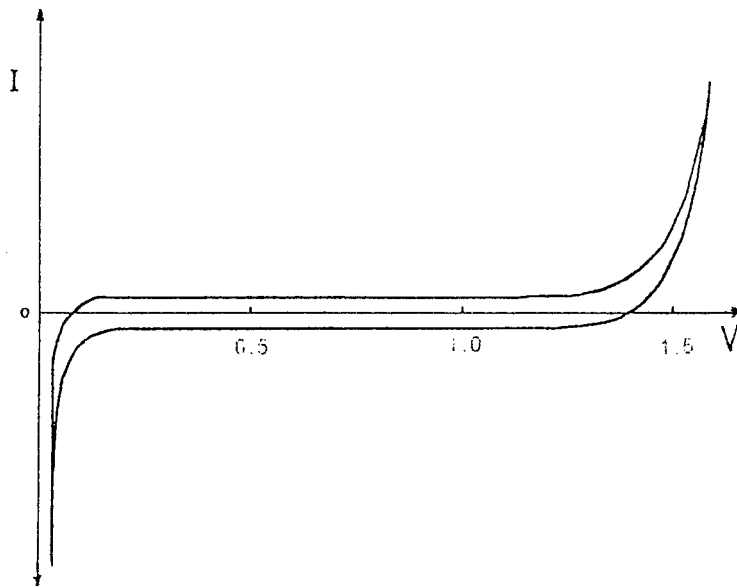


Fig. 38. Perfil que presentaría un voltamperograma de una superficie ideal de Pt(111) en solución acuosa de H_2SO_4 ciclado entre 0,05 V y 1,5 V.

II. 8. Apéndice - Descripción del instrumental empleado en las mediciones potenciodinámicas. Descripción de un ensayo.

-Potenciostato

El potenciostato opera con una diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo (por el cual circule la corriente de la celda) y un adecuado electrodo de referencia (por el cual no circula corriente). Este potencial es comparado en forma continua con un voltaje prefijado y la diferencia entre ambos (señal de error), se amplifica y es usada para controlar la corriente que pasa a través de la celda mediante la modificación de la diferencia de potencial aplicada entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo.

La diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia depende del flujo de corriente circulante a través de la celda y de las características eléctricas de la celda y de los electrodos, las cuales se pueden simular mediante un circuito equivalente con componentes resistivos y capacitivos.

Se empleó un potenciostato PAR M173 con un voltaje de salida de $\pm 100\text{V}$ y una corriente $\pm 1\text{A}$, tiempo de respuesta $2\mu\text{s}$, para controlar automáticamente el potencial aplicado al electrodo de trabajo (Fig. 39).

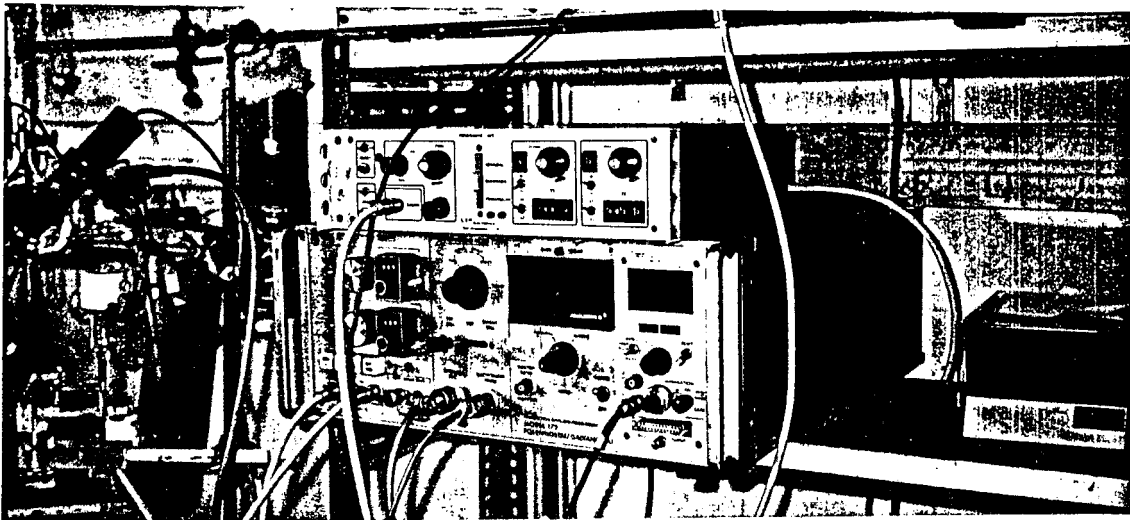


Fig. 39. Potenciostato PAR-M173.

Dicho potenciostato permite aplicar un potencial máximo de 100V entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo y posee un circuito compensador de la caída óhmica en la solución entre el electrodo de trabajo y el de referencia.

-Generador de funciones

Este aparato se diseñó especialmente para los experimentos que se presentan en este trabajo y permite generar en forma programada funciones de onda cuadrada, triangular y senoidal repetitivas, como así también pulsos de voltaje. Se puede calibrar con mucha precisión el límite superior e inferior de la onda dentro del mV como así también, en el caso de la onda cuadrada, programar la duración de los hemiperíodos superior e inferior en forma independiente con una precisión del microsegundo (Fig. 40).

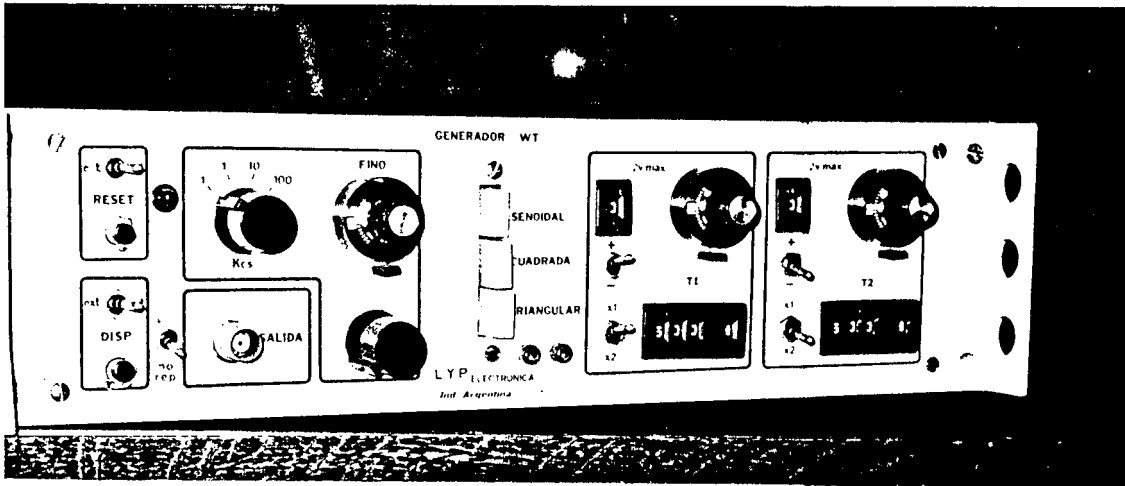


Fig. 40. Generador de funciones L y P.

Posee además una señal de tensión continua que se puede regular entre 0 y $\pm 10V$ y se puede sumar como señal de base a las funciones anteriormente mencionadas.

-Registrador x-y

Fue empleado para registrar principalmente las curvas voltamperométricas (I-E). (Fig. 41).

Omnigraphic - Serie 2000 - Marca: Houston Instrument.

Características de entrada:

Entrada diferencial y flotante que soporta hasta $\pm 300V$ de tensión de modo común.

Factor de rechazo de modo común: 140 db.

Resistencia de entrada: $1k\Omega$

Exactitud: 0,2% de la escala total.

Linealidad: 0,1% de la escala total.

Repetibilidad: 0,1% de la escala total.

Aceleración: 2.500 cm/s^2 .

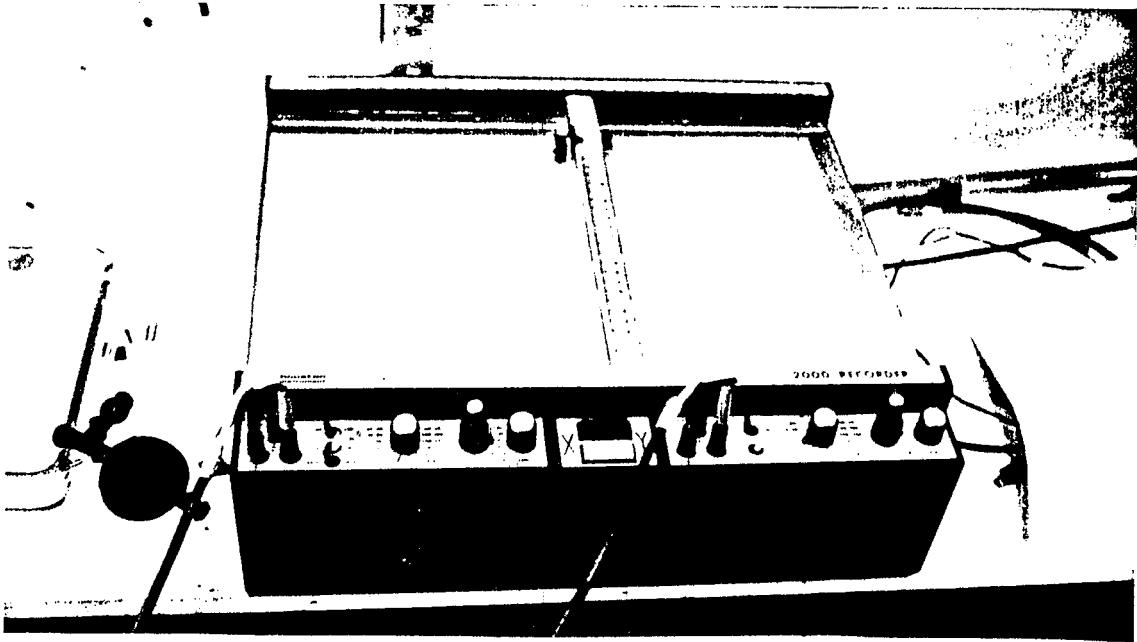


Fig. 41. Registrador X-Y. OMNIGRAPHIC 2000.

-Osciloscopio Digital Nicolet Serie 2090

Permite registrar la señal en tiempo real y caracterizar los transitorios electroquímicos, congelar su imagen, expandir los detalles de la señal y posteriormente volcarlos en un registro x-y (Fig. 42).

Las características son: resolución 0.025%, exactitud fondo de escala 0.2%, linealidad 0.1%, sensibilidad máxima a fondo de escala 100mV, impedancia de entrada $1M\Omega$, velocidad máx. de muestreo $0.2\mu\text{seg}$.

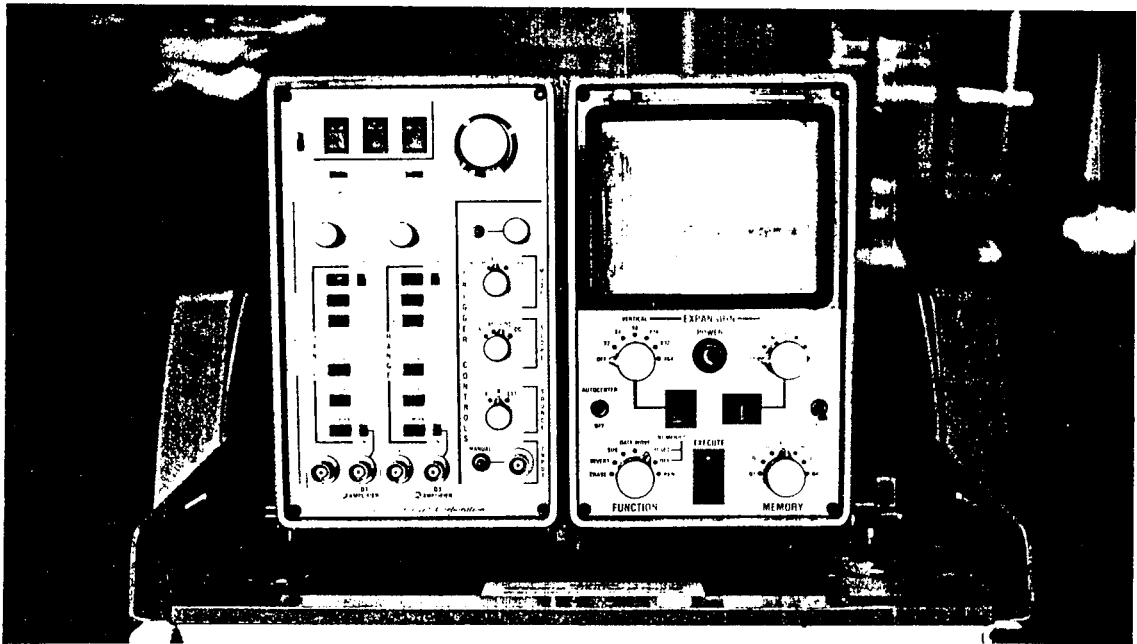


Fig. 42. Osciloscopio digital NICOLET 2090.

- Técnica de medida

El circuito completo utilizado para las medidas potenciodinámicas se muestra en la Fig. 43 y consiste en un potencióstato que suministra una tensión variable según una función triangular con una tensión continua de base cuyo nivel, así como la amplitud o período de la función rampa se pueden modificar mediante controles adecuados. El registro de la corriente que resulta de aplicar la tensión variable se obtiene mediante el registrador x-y mencionado.

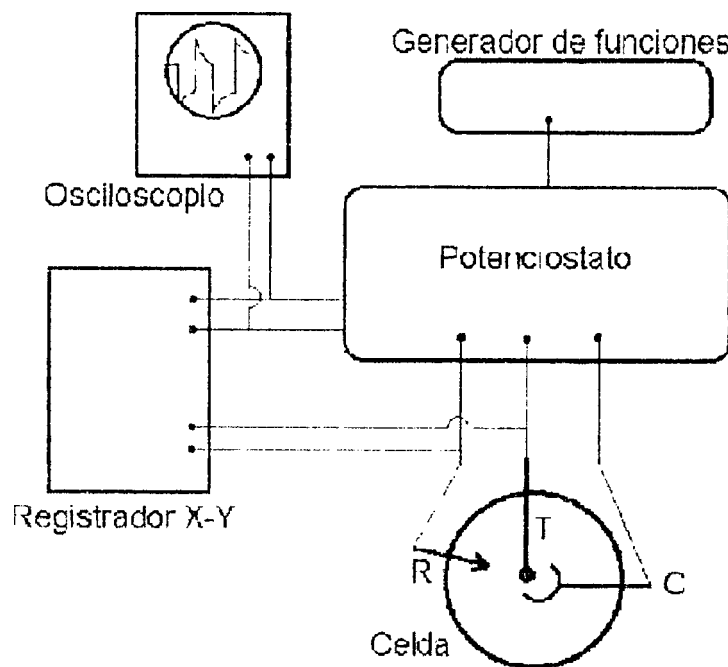


Fig. 43. Diagrama del circuito utilizado para las mediciones potenciodinámicas.

-Descripción de celdas y reservorios de electrolitos

Con el fin de asegurar que el sistema electroquímico esté libre de contaminación, se diseñó un sistema de celdas electroquímicas y de reservorios que cumpliera con los siguientes requisitos:

- Posibilidad de realizar rápidos y múltiples recambios de electrolito con el mínimo consumo del mismo; esto es, una celda electroquímica de pequeño volumen.
- Recambios de electrolito reduciendo al mínimo la exposición de la celda y electrolito a la atmósfera circundante.
- Reducir al mínimo los riesgos de contaminación asociados con la manipulación.

El énfasis en reducir al mínimo la contaminación se debe a que los procedimientos de monorientación son sensibles a la presencia de impurezas en la interfase electroquímica. La celda se compone de un cuerpo central (1)

(Fig. 44 y Fig. 45) con un vástago de vidrio en su parte inferior (2) que permite su rápida colocación en un intercambiador rotativo de acrílico.

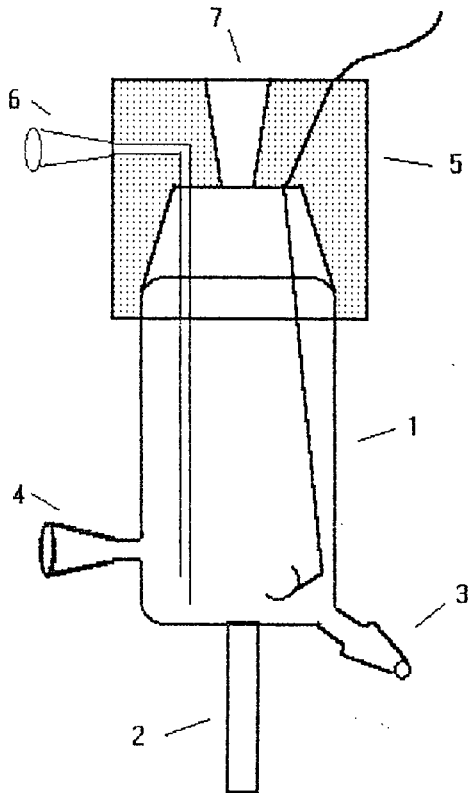


Fig. 44. Esquema de la celda utilizada en las experiencias.

Fig. 45. Celda electroquímica.

En su parte lateral inferior tiene un esmeril de salida con tapón hembra (3). En el lado opuesto posee un esmeril hembra (4) para la emboadura del electrodo de referencia de hidrógeno, constituido por una lámina de platino platinada de alta área. El electrodo de referencia se prolonga en el interior de la celda por medio de un finísimo capilar de unas pocas décimas de diámetro (Fig. 46). En la parte superior posee una emboadura ancha de esmeril macho con el fin de favorecer que cualquier salpicadura en el tapón hembra de teflón tienda a deslizarse o gotear por el lado externo de la celda.

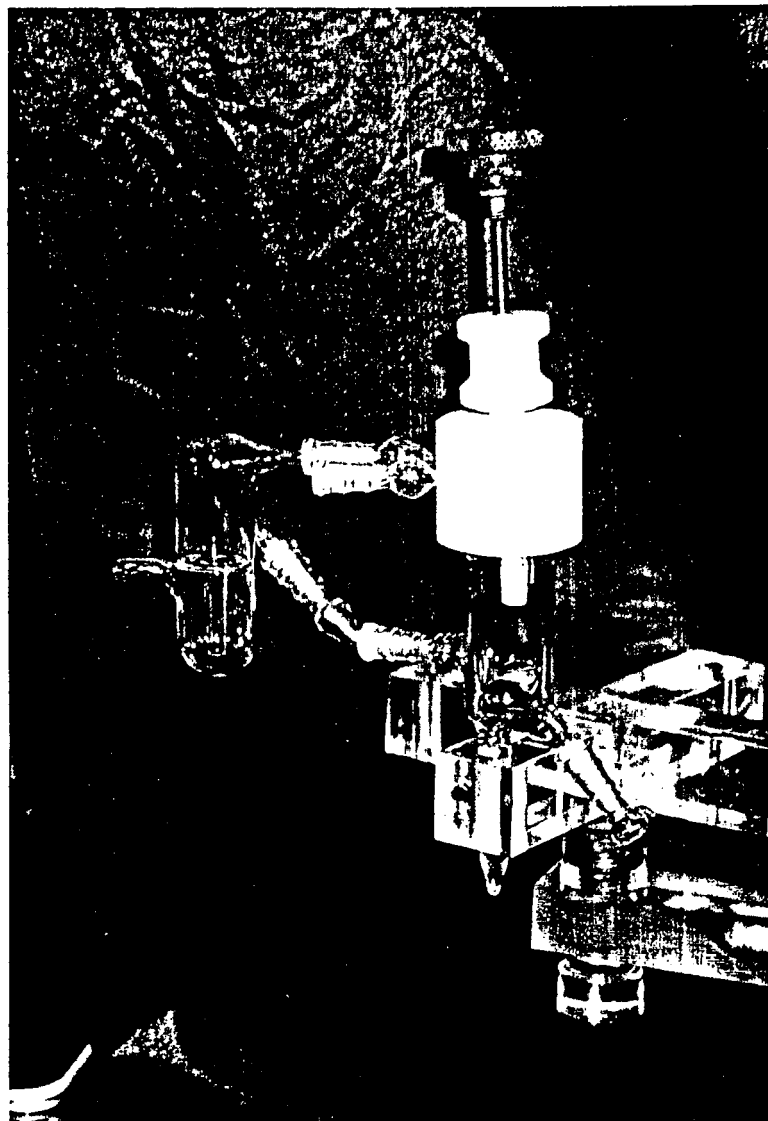


Fig. 46. Montaje completo de la celda electroquímica.

Detalles como el mencionado permiten ahorrar días de trabajo de descontaminación por goteos fortuitos. El tapón hembra de teflón (5) tiene lateralmente tres esmeriles hembra dos de los cuales son entradas de gas en forma sobrenadante y el otro burbujeante en el electrolito a través de un capilar de vidrio. El tercer esmeril corresponde a la salida del gas de la celda a través de un pequeño burbujeador (6). En el centro del tapón hembra existe un agujero cónico autocentrante dentro del cual se introduce el sujetador del monocristal de Pt (7). Este dispositivo consiste en un cilindro de teflón atravesado longitudinalmente por una varilla de cobre que emerge en el extremo inferior del cilindro de teflón 1,5 cm (Fig. 47). Esta parte de la varilla está roscada y cubierta por una pasta de teflón. Enroscada a la misma se halla un casquillo cilíndrico de

teflón en cuyo extremo se introduce el alambre de Pt solidario al monocristal y el contacto del Pt con la varilla queda asegurado con un giro de este casquillo.

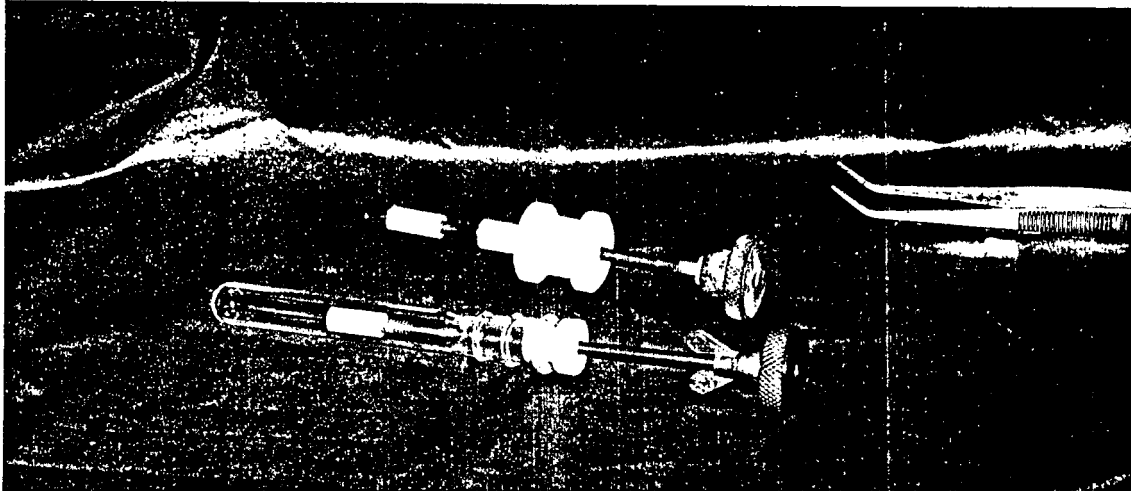


Fig. 47. Soporte retractil autocentrado con electrodo de Pt monocristalino.

El cilindro de teflón a su vez desliza dentro de un tapón cónico el cual se asienta sobre la tapa de la celda (5), sellando esta última herméticamente.

Aunque el dispositivo sujetador puede ser ocasionalmente tocado con la mano, ninguna parte del mismo queda expuesta al contacto del electrolito. Cada vez que se lo extrae de la celda se lo coloca inmediatamente en un tubo de ensayo con embocadura esmeril similar al del dispositivo (7) para protegerlo de toda contaminación macroscópica.

Realizada esta operación la celda se tapa con otro tapón de teflón.

La tapa hembra (5) es atravesada también por un contacto de Pt hasta el contraelectrodo de forma circular de alta área. La geometría circular elegida para el contraelectrodo permite brindar un campo eléctrico homogéneo al electrodo de trabajo. El electrodo de referencia está ubicado unos milímetros más arriba con el fin de que su presencia no altere el campo eléctrico y por lo tanto no distorsione el proceso de monorientación.

El reservorio (1) (Fig. 48) puede contener distintos tipos de electrolito o simplemente agua destilada proveniente del Mili Q. Consiste en un matraz cuya embocadura superior ha sido modificada colocándose un esmeril macho y un tapón hembra (2) con entrada con filtro.

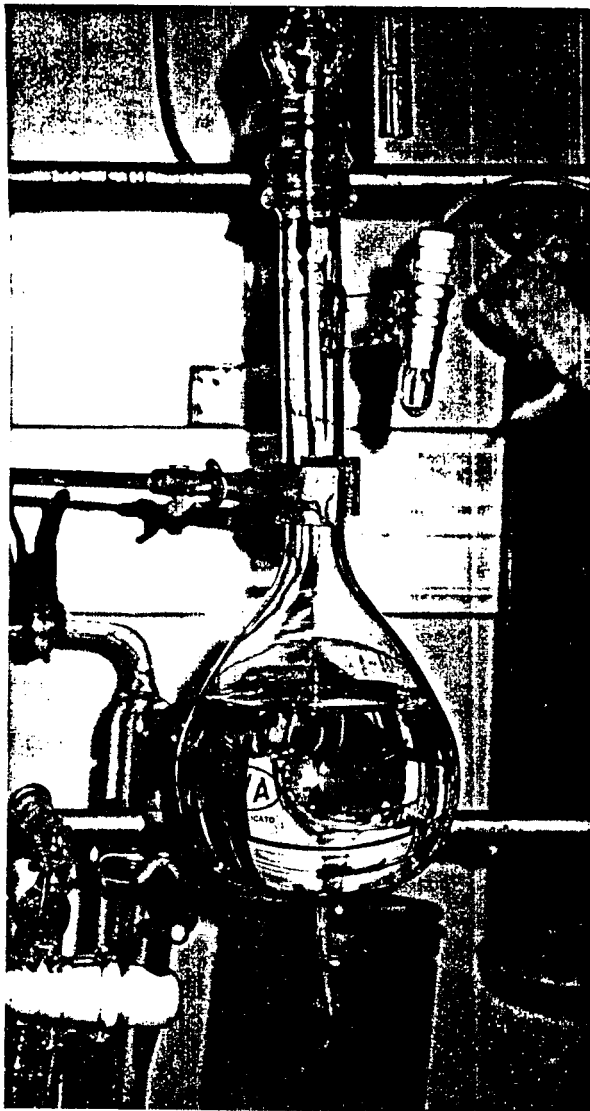


Fig. 48. Reservorio.

En la base del reservorio existe una embocadura cónica a la cual se le adosó un tubo fino de teflón. En el otro extremo, el tubo atraviesa un tapón de teflón del cual asoma unos milímetros. Normalmente este tapón está colocado en una tapa de esmeril hembra cerrada de la cual queda colgado y de esta manera protegido de la contaminación. Para llenar la celda simplemente se introduce el tapón en la tapa (5) (Fig. 44) de la celda, en la cual calza justo sellándola y, por ser el sistema autocentrante, el borde del tubo de teflón no toca ninguna pared y el electrolito gotea en el centro de la celda.

El sistema reservorio-celda así diseñado permitió pasar de a un promedio de un ensayo por día a un ensayo cada media hora, manteniendo el sistema descontaminado durante varias semanas de trabajo.

El conjunto del equipo de ensayos consiste en 4 celdas, dispuestas en el intercambiador rotativo de acrílico (Fig. 49), y en varios reservorios que permiten hacer ensayos secuenciales, a saber: monorientación en ácido clorídrico en celda

1, ensayos en ácido sulfúrico en celda 2, ensayos de adsorción a subpotenciales de cobre en celda 3, y adsorción a subpotenciales de Ag en celda 4.

El sistema en su conjunto posee una gran versatilidad para el diseño de distintos ensayos.

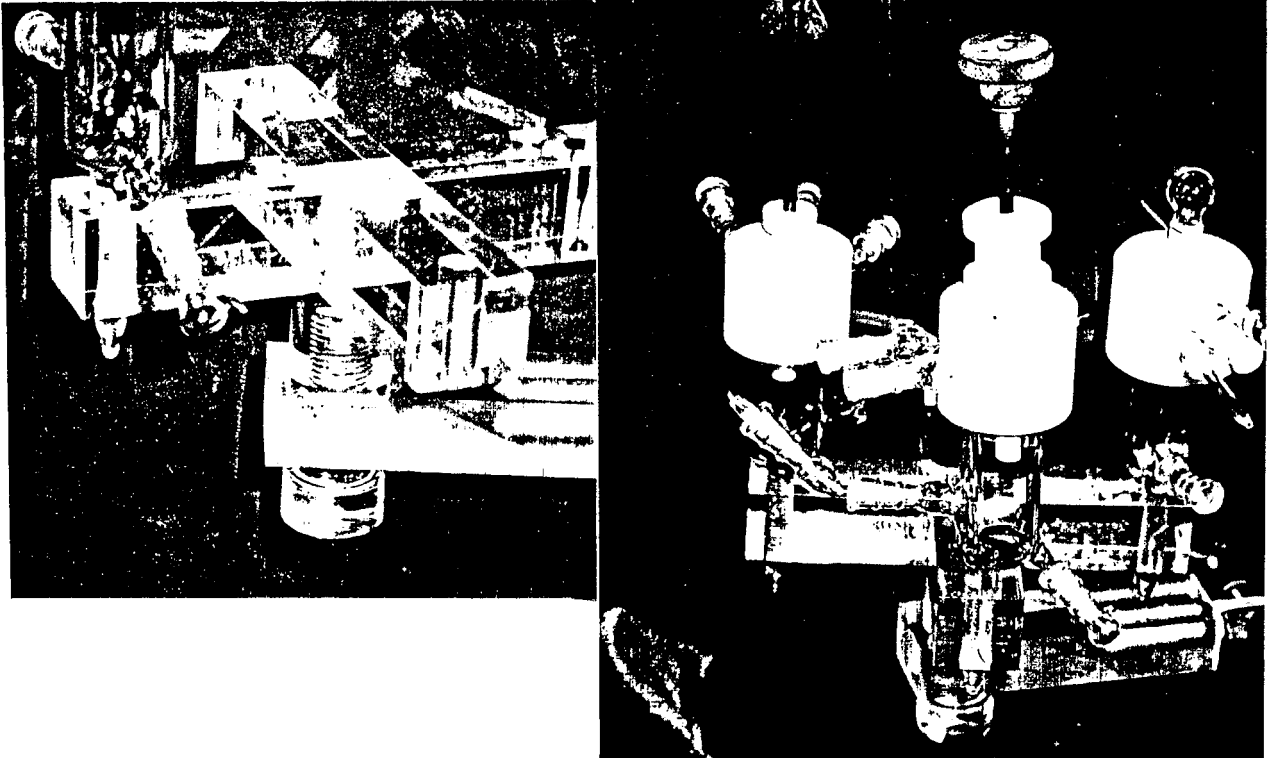


Fig. 49. Sistema rotativo para cuatro celdas.

Descripción de un ensayo tipo

Primero se llena la celda con SO_4H_2 1 M hasta la mitad del recipiente, se deja abierta la embocadura del electrodo de referencia, se sella el resto de las salidas y se inyecta nitrógeno a muy baja presión (una decena de milímetros de agua de sobrepresión) hasta completar la cavidad del electrodo de referencia. Luego se coloca el electrodo de referencia ajustándolo firmemente para evitar pérdidas. Luego con un galvanostato se hace circular corriente entre el electrodo de referencia y el contra electrodo con el fin de generar una burbuja de hidrógeno en el electrodo de referencia. El electrodo de referencia de hidrógeno así formado tiene una estabilidad que supera varias semanas aunque se tomaba la precaución de renovarlo cada semana con pequeños pulsos galvanostáticos. Después de cada operación se cambia el electrolito de la celda. Hecho esto se retira el tubo del reservorio y se coloca el sujetador con el monocristal instalado

en su parte inferior regulando su altura y posición de manera tal que el monocristal quede enfrenteado con el contra electrodo y el capilar de Luggin distante unos 2 mm.

Seguidamente se abre la llave de entrada de nitrógeno para que burbujee en el electrolito, para desplazar el posible oxígeno presente. La operación lleva unos 3 ó 4 minutos y luego se permite que el nitrógeno fluya sobrenadante al electrolito, manteniéndose una sobrepresión de unos pocos milímetros de agua por encima de la presión atmosférica.

A continuación se conectan el electrodo de referencia, el contraelectrodo y el electrodo de trabajo al potenciostato. Mediante el generador de funciones se aplica un potencial de barrido triangular repetitivo entre 0,04V y 1,50V a una velocidad entre 50 y 100 mV/s y se registra el tercer ciclo como voltagrama de partida. Muy esporádicamente, si se sospecha la presencia de impurezas, se aplica el testeo de Bagotzkii [53] consistente en mantener el potencial a 0,5V durante 10 minutos, esto es, en la región de la doble capa eléctrica, para luego barrer hacia la región anódica. En caso de observar un exceso de carga con respecto a la del voltagrama patrón, indicando que existe algún grado de contaminación, se procede entonces a cambiar el electrolito.

Seguidamente se aplica una onda cuadrada con límites superior e inferior y hemiperíodos τ_s y τ_i prefijados por medio del generador de funciones y se deja el sistema funcionando por un tiempo que puede oscilar entre 15 minutos y 1 hora según los requerimientos del tratamiento de monorientación.

Simultáneamente se controla mediante el osciloscopio digital la señal de respuesta transitoria de corriente.

Finalmente el tratamiento de monorientación se interrumpe a la altura de 0,40V y automáticamente se inicia un barrido de potencial lento entre 0,04V y 0,45V registrándose el primer ciclo y el quinto que corresponde a un perfil estabilizado. Luego se extrae el monocristal, se sella la celda y se analiza el monocristal tratado con una lupa estereoscópica con aumentos de hasta 40X. Se estudian las simetrías cristalinas generadas haciendo un boceto de las mismas según los 3 ejes cristalinos principales [100], [111], [110]. El monocristal tratado se observa posteriormente por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Referencias

- 1) Studies in Surface Science and Catalysis 13; "Adsorption on metal Surfaces" editado por J. Benard, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, (1983).
- 2) A.J. Arvía y M.C. Giordano "Electrocatalisis", aspectos básicos y sus aplicaciones", Fundación para la Educación, la Ciencia y la Cultura, Bs. As. (1981).
- 3) D.M. Kolb, J. Vac. Sci. Technol. Vol. 4 N°3, (1986) 1294.
- 4) J. K. Sass, D. Lackey, J. Schott y B. Strachlez; Surf. Sci. 247 (1991) 239.
- 5) G. Valette, J. Electroanal. Chem. 122 (1981) 285; 138 (1982) 37.
- 6) D. Henderson and W. Schmickler, J. Chem. Phys. 82 (1985) 2825.
- 7) S. Trasatti, in "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", editado por H. Gerischer y C.W. Tobias; Wiley, New York, (1977), Vol. 10 p.213.
- 8) D.L. Rath and D.M. Kolb, Surf. Sci. 109, (1981), 641.
- 9) J. Le Coeur, J. Andro, and R. Parsons, Surf. Sci. 114 (1982) 320.
- 10) M. Peuckert, F.P. Cornen y H.P. Bonzel, Electrochimica Acta Vol. 29, N°10 (1984) p.1305-1314.
- 11) M. Peuckert y H.P. Bonzel, Surface Sci., 145(1984)239-259.
- 12) J.W. Schultze y F.D. Koppitz, Electrochim. Acta 21 (1976) 327.
- 13) M. Huber y J. Oudar, Surface Sci., 47 (1975) 605.
- 14) B.E. Conway y H. Angerstein-Kozłowska, "Accounts of Chemical Research", 14 (1981) 49.
- 15) J.C. Canullo, H.L. Tignanelli, A. Plastino y A.J. Arvía, Langmuir 7,(1991),1269.
- 16) M.A. Van Hove y G.A. Somorjai, Surf. Sci. 92(1980) 489-518.
- 17) C.M. Sayers, Surface Sci., 143 (1984) 411-422.
- 18) I.P. Batra, Surf. Sci. 137(1984)L97-L102.
- 19) D.M. Newns, J. Chem. Phys., 50 (1969) 4572.
- 20) T.L. Einstein, Surf. Sci., 83, 141(1979); 84 (1979), L497; y C.R.C. Crit. Rev. Solid State Mat. Sci., 7 (1978), 261.
- 21) J. Koutecky, Phys. Rev., 108 (1957), 13; Trans. Faraday Soc., 54, (1958) 1038.
- 22) M. Boudart, J. Amer. Chem. Soc., 72 (1952), 3566.
- 23) A. Bewick, K. Kunimatsu, J. Robinson y J.W. Russell; J. Electroanal. Chem., 119 (1981), 175.
- 24) B.E. Conway, H. Angerstein-Kozłowska, B. Barnett y J. Mozota, J. Electroanal. Chem., 100 (1979), 417.
- 25) M.W. Breiter, Electrochim. Acta, 8 (1963), 925.

- 26) H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway y W.B.A. Sharp, J. Electroanal. Chem., 43 (1973), 9.
- 27) N. Markovic, M. Hanson, G. Mc Dougall y E. Yeager, J. Electroanal. Chem., 214(1986)555-566.
- 28) B.E. Conway, Progress in Surface Science, Vol. 16 (1984)p.1-138.
- 29) D.M. Kolb, in: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 11, p.124, eds.; H. Gerischer y C.W. Tobias, Wiley, New York (1978).
- 30) R. Adzic, in: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol.13, p.159, ed. H. Gerischer, Wiley, Ney York (1984).
- 31) Y. Nakai, M.S. Zei, D.M. Kolb, and G. Lehmpfuhl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88 (1984, 340).
- 32) D.M. Kolb, K. Al Jaaf-Golze, and M.S. Zei, DECHEMA-Monographien, Vol. 12, p.53, Verlag Chemie, Wienheim (1986).
- 33) D.M. Kolb, M. Przasnyski, and H. Gerischer, J. Electroanal. Chem. 54, (1974)25.
- 34) J.W. Schultze and D. Dickertmann, Surf. Sci., 54 (1976), 489.
- 35) K. Jüttner and W.J. Lorenz, Z. Phys. Chem. Neue Folge 122 (1980), 163.
- 36) T. Twomey and D.M. Kolb, Proc. 38th ISE Meeting, p.334, Maastricht (1987).
- 37) D.M. Kolb, M. Przasnyski, and H. Gerischer, Electrokhimiya (engl. transl.) 13, (1977)600.
- 38) P.C. Andricacos and P.N. Ross, J. Electroanal. Chem. 167 (1984), 301.
- 39) D.M. Kolb, D.L. Rath, R. Wille, and W.N. Hansen, Ber. Bunsenges, Phys. Chem., 87 (1983), 1108.
- 40) M.S. Zei, G. Qiao, G. Lehmpfuhl, and D.M. Kolb, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 91 (1987), 349.
- 41) B.J.J. Koeleman, S.T. de Zwart, A.L. Boers, B. Poelsema y L.K. Verhey, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 218 (1983), 225-229 .
- 42) C. R. Helms, H. P. Bouzel y S. Helemen, J. Chem. Phys. 65, N°5 (1976) 1773.
- 43) K. Christmann, G. Ertl y T. Prignet, Surf. Sci., 54 (1976), 365-392.
- 44) K. Christmann y G. Ertl, Surf. Sci. 60(1976)365.
- 45) B. Lang, R.W. Joyner y G. A. Somorjai, Surf. Sci., 30 (1972) 454.
- 46) S.L. Bernasek y G.A. Somorjai, J. Chem. Phys., 62(1975)3149.
- 47) S. L. Bernasck, W. J. Siekhaus, y G. A. Somorjai, Phys. Rev. Lett. 30, (1973) 1202.
- 48) A. E. Morgan y G. A. Somorjai, Surf. Sci., 12 (1968) 405.
- 49) A. E. Morgan y G. A. Somorjai, J. Chem. Phys., 51 (1969) 3309.
- 50) G. Kneringer y F. P. Netzer, Surf. Sci., 49 (1975) 125.

- 51) W. H. Weinberg, R. M. Lambert, C. M. Comsie, y J. W. Linnett, Surf. Sci., 30 (1972) 299.
- 52) Ralf Vanselow y X. O. D. Li, Surf. Sci. Lett., 264 (1992) L200.
- 53) V.J. Bagotzkii, V.I. Lukyanycheva, L.A. Fokina y N.A. Shumilova, J. Electroanal. Chem., 98(1979)159-162.
- 54) F.T. Wagner y T.E. Moylan, Surf. Sci., 206 (1988), 187-202.
- 55) R.R. Adzic, W.E. O'Grady y S. Srinivasan, Surf. Sci., 94 (1980), L191-L194.
- 56) K. Yamamoto, D.M. Kolb, R.K. tz y G. Lehmpfuhl, J. Electroanal. Chem., 96, (1979)233-239.
- 57) E. Yaeger, W.E. O'Grady, M.Y.C. Woo y P.Hagans, J. Electrochem. Soc., 125 (1978, 348-9).
- 58) P.N. Ross, J.Electrochem. Soc., 126 (1979), 67.
- 59) P.N. Ross, Surf. Sci.,102 (1981), 463.
- 60) P. Zelewsky y J. Sobkowski, Electrochim Acta 29, N°12 (1984) 1715.
- 61) B. E. Conway, H. Angerstein-Hozlowska W.B.A Sharp y E. E. Criddle Analytical Chemistry, 45, N°8 (1973) 1331.
- 62) B. D. McNicol, R. Miles y R. T. Short, Electrochim. Acta 28 (1983) 1285.
- 63) A.T. Hubbard, R.M. Ishikawa y J. Katekaru, J. Electroanal. Chem., 86, (1978)271.
- 64) J. Clavilier y J.P. Chauvineau, J. Electroanal. Chem., 100 (1978), 461.
- 65) J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet y R. Durand, J. Electroanal. Chem., 107, (1980)205.
- 66) S. Motoo y N. Furuya, J. Electroanal. Chem., 172 (1984), 339-358.
- 67) D. Aberdam, R. Durand, R. Faure y F. El-Omar, Surf. Sci., 171 (1986), 303-30.
- 68) C.L. Scortichini, F.E. Woodward y C.N. Reilley, J. Electroanal. Chem., 139, (1982)265-274.
- 69) F.T. Wagner y P.N. Ross, Jr., Surf. Sci., 160 (1985, 305).
- 70) D. A. Scherson y D. M. Kolb, J. Electroanal. Chem., 176 (1984) 353.
- 71) K. Al Jaaf-Golze, D. M. Kolb y D. Scherson, J. Electroanal. Chem., 200 (1986) 353.
- 72) F. T. Wagner y P. N. Ross, J. Electroanal. Chem. 150, (1983) 141.
- 73) C. L. Scortichini y C. N. Reilley, J. Electroanal. Chem., 139 (1982) 247.
- 74) B.E. Conway, H. Angerstein-Kozlowska, U.B.A. Sharp y E.E. Criddle, Analytical Chemistry, Vol.45, N°8 (1973), 1331-1336.
- 75) M. Easberg, L. Palaikis, S. Wallen, M. Kamrath y A. Wieckowki, J. Electroanal. Chem., 256 (1988), 51-63.
- 76) Bruce Love, Kan Seto y Jacek Lipkowski, J. Electroanal. Chem., 199, (1986)219-228.
- 77) A.V. Tripkovic y R.R. Adzic, J. Electroanal. Chem., 205 (1986), 335.

- 78) S. Motoo y N. Furuya, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 91 (1987)457.
- 79) P.J. Rous y J.B. Pendry, Surf. Sci., 155 (1985) 241.
- 80) J. Wiechers, T. Twomey, D.M. Kolb y R.J. Behm, J. Electroanal. Chem., 248, (1988)451.
- 81) D.M. Kolb, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 92 (1988), 1175-1187.
- 82) G. Fisher y J. Gland, Surf. Sci., 94 (1980) 446.
- 83) M.A. Leban y A.T. Hubbard, J. Electroanal. Chem., 74 (1976)253-275.
- 84) G. Lindauer, P. L gar y G. Maire, Surf. Sci., 126 (1983)301-306.
- 85) G.N. Derry y P.N. Ross, Surf. Sci., 140 (1984)165-180.
- 86) M.R. Mc Clellan y F.R. McFeely y J.L. Gland, Surf. Sci., 123 (1983)188-208.
- 87) C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers y J. Segner, Surf. Sci., 107(1981)220-236.
- 88) S. Daiser y K. Wandelt, Surf. Sci., 128(1983)L213-L218.
- 89) P.R. Norton, J.A. Davies y T.E. Jackman, Surf. Sci., 122(1982)L593-L600.
- 90) J.R. Creighton y J.M. White, Surf. Sci., 122(1982)L648-L652.
- 91) J. L. Gland y V. N. Korchak, Surf. Sci. 75 (1978) 733.
- 92) K. Schwaha y E. Bechtold, Surf. Sci., 65 (1977) 277.
- 93) F. P. Netzer y R. A. Willie, Surf. Sci., 74 (1978) 547.
- 94) N. Ereyer, M. Kiskinova, G. Pirug y H. P. Bonzel, Surf. Sci., 166 (1986) 206.
- 95) M. Salmeron y G. A. Somorjai, Surf. Sci., 91 (1980) 373.
- 96) G. E. Gdowski y R. J. Madix, Surf. Sci., 119 (1982) 184.
- 97) R. Ducros y R. P. Merrill, Surf. Sci., 55 (1976) 227.
- 98) D.S.Y. Hsu, M.A. Hoffbauer y M.C. Lin, Surf. Sci., 184(1987)25-56.
- 99) J.A. Serri, M.J. Cardillo y G.E. Becker, J. Chem. Phys., 79(1983)1530.
- 100) F.P. Netzer y G. Kneringer, Surf. Sci., 51(1975) 526-538.
- 101) B. Poelsema, L.K. Verheij y G. Comsa, Surf. Sci., 152/153(1985)496-504.

Capítulo III

Procesos de monorientación de superficies metálicas.

PROCESOS DE MONORIENTACION DE SUPERFICIES METALICAS

III.1 - Introducción

En años recientes, a través de los estudios de los cambios producidos en la estructura de superficies metálicas por aplicación de perturbaciones de potencial periódicas se trató de caracterizar el fenómeno involucrado, encontrar las causas que lo originaban y las leyes que lo regían.

Los primeros trabajos (1-3) consistieron en aplicar a un electrodo de platino policristalino en medio ácido, un barrido de potencial triangular con pendiente de 10^4 V/s (equivalente a una frecuencia de 3,4 kHz) durante 12 horas entre un límite inferior (E_i) de 0,06 V y uno superior (E_s) de 1,50 V. De aquí en adelante, todos los potenciales están referidos al potencial reversible del electrodo de hidrógeno.

El voltamperograma a 0,1 V/s de la superficie resultante (Fig.1) muestra tres aspectos distintivos con respecto a la superficie sin tratar: la primera, el aumento relativo del par de picos conjugados de electrodesorción y adsorción de hidrógeno situados a 0,25 V; la segunda, el aumento relativo de la corriente asociada a la adsorción de especies superficiales oxigenadas entre 0,75 V y 0,85 V y la tercera, el desplazamiento hacia potenciales más positivos del pico de desorción de especies superficiales oxigenadas.

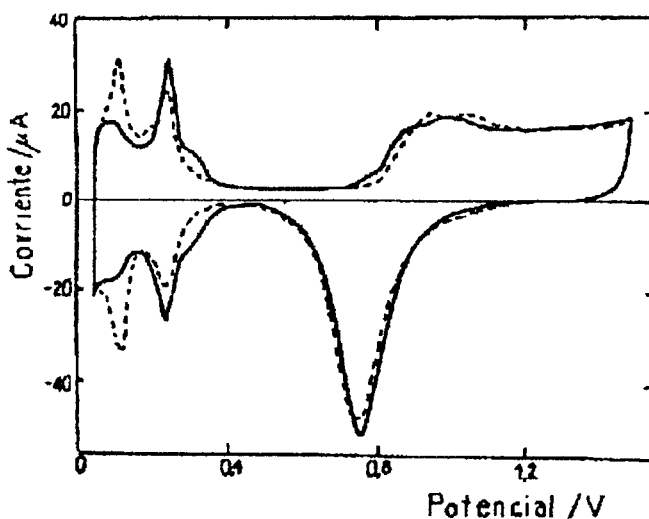


Fig. 1. Voltamperogramas estabilizados (tercer ciclo), registrados a 0,1 V/s en ácido sulfúrico 1M a 25°C. a) (—) después de 12 horas de tratamiento con onda triangular repetitiva a 10^4 V/s de potencial entre los límites $E_i=0,04$ V y $E_s=1,5$ V b) (----) electrodo policristalino sin tratar.

La forma de este voltamperograma es característica de los perfiles corriente-potencial del Pt (100) (4-7), tal como se mencionó en el Capítulo II.

Aplicando al electrodo de Pt policristalino un potencial de barrido triangular con pendiente de $2 \cdot 10^3$ V/s (frecuencia equivalente de 0,8 kHz) entre 0,40 V y 1,60 V

durante unos pocos segundos, la respuesta corriente-potencial a 0,1 V/s de la superficie resultante correspondía a la representada en la Fig. 2.

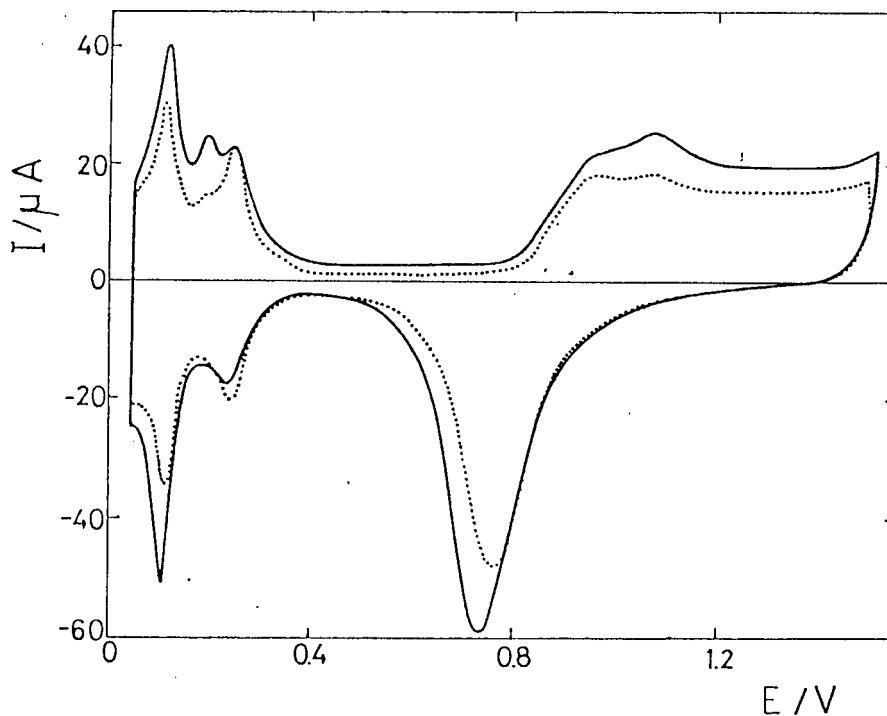


Fig. 2. Voltamperogramas estabilizados (tercer ciclo) registrados a 0,1 V/s en ácido sulfúrico 1M a 25°C a) (—) después de 5 s de tratamiento a 200 V/s con onda triangular repetitiva de potencial (OTRP) entre los límites $E_i=0,4V$ y $E_s=1,6V$ b) (----) electrodo de platino policristalino sin tratar.

En esta figura se puede observar: i) aumento relativo del par de picos conjugados de electroadsorción de H ubicada a 0,11 V; ii) aumento relativo de la corriente asociada a la adsorción de especies superficiales oxigenadas ubicada a 1,10 V y iii), el desplazamiento del pico de corriente catódica asociada a la reducción de especies superficiales oxigenadas hacia valores más negativos. Un comportamiento similar se observa en los voltamperogramas correspondientes a superficies de Pt (111) (4-7).

Complementariamente se realizaron estudios de adsorción y electrooxidación de dióxido de carbono, ácido fórmico, etc., sobre estas superficies modificadas (8, 9), constatándose un comportamiento similar al que ocurre sobre superficies Pt (100) y Pt (111). Estos primeros trabajos permitieron establecer que estas superficies modificadas estaban estructuradas mayoritariamente por terrazas y/o escalones con empaquetamiento (100) ó (111), según el tratamiento que hubieran recibido.

En adelante, a este fenómeno de reestructuración superficial que origina superficies con una determinada orientación cristalina se lo denominará monorientación.

III.2 - Fenómenos asociados al proceso de monorientación.

III.2.1 - La perturbación electroquímica como generadora de vibraciones en la red.

Una de las cuestiones planteadas fue dilucidar si durante el tratamiento de perturbaciones repetitivas de potencial, los procesos involucrados en la monorientación eran puramente electroquímicos o si comprendían también fenómenos de características físicas.

Las experiencias que serán presentadas fueron orientadas bajo la suposición de que durante los tratamientos de perturbación electroquímica se generan fenómenos de tipo ondulatorio en la red cristalina superficial que favorece el reordenamiento de los átomos en dicha superficie.

Tal suposición no es desacertada si tenemos en cuenta la gran cantidad de publicaciones aparecidas en la última década sobre la intervención de fonones tanto en la dinámica de los procesos de reconstrucción cristalina superficial como en las interacciones de transferencia de energía adsorbato-sustrato, como así también la regulación que ejerce la tensión superficial sobre los modos vibracionales, fuertemente controlada a su vez por el potencial electroquímico. (Ver Apéndice I, pág. 185).

Las experiencias fueron programadas para poder distinguir en una primera etapa aquellos aspectos electroquímicos que fueran causales directas o aparentes del fenómeno de monorientación. Posteriormente, se analizó su posible relación con fenómenos ondulatorios en la red.

III. 2. 2. -Influencia de la frecuencia de la perturbación electroquímica sobre la monorientación

En principio se trató de verificar si la frecuencia (f) de la perturbación electroquímica estaba esencialmente ligada al desarrollo de la monorientación cristalina.

De no ser así, se podrían encontrar procedimientos que permitieran monorientar en cualquier rango de frecuencias (con sólo las limitaciones de tipo técnico: potencia y velocidad de respuesta de los equipos, geometría de la celda, etc.) o con un número finito de perturbaciones suficientes para modificar toda la interfase (tener en cuenta que por ciclo sólo se reacomodan unos 2 ó 3 átomos por cada 10.000 átomos superficiales (pág. 155)).

En lo que sigue se probará que el fenómeno de monorientación no está ligado en forma estricta a la frecuencia de la perturbación electroquímica empleada.

En la Fig. 3 se muestra la variación de los perfiles voltamperométricos a $0,1 \text{ V/s}$ de las superficies tratadas con perturbaciones de potencial (E_i y E_s constantes) a distintos dV/dt , esto es, a distintas f equivalentes.

Resulta claro que el aumento de la velocidad de barrido de potencial del tratamiento de monorientación produce el aumento relativo de los picos de electroreducción de hidrógeno situados a $0,25 \text{ V}$.

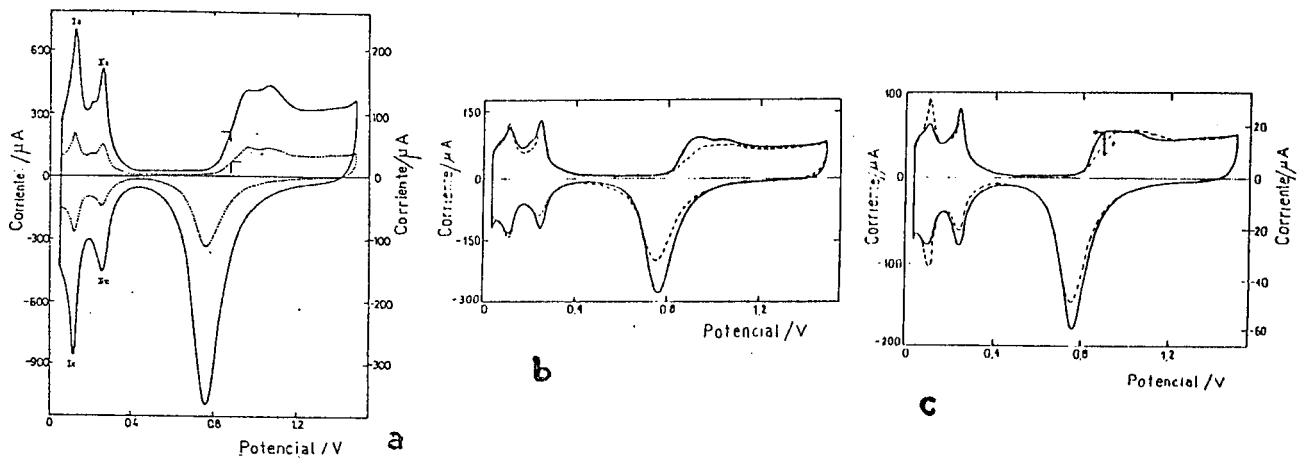


Fig. 3. Voltamperogramas estabilizados (tercer ciclo) registrados a $0,1 \text{ V/s}$ en $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1M}$, a 25°C , tratados con onda triangular repetitiva de potencial (OTRP) entre $E_i=0,25\text{V}$; $E_s=1,25\text{V}$; (---) electrodo de platino policristalino sin tratar a); (—) después de 20 minutos de tratamiento a 100V/s ; b) (—) después de 2 hs de tratamiento con OTRP a 1000V/s ; c) (—) después de 2 horas de tratamiento con OTRP a 2000V/s .

Aparentemente estos resultados sugieren una dependencia del fenómeno con la velocidad de barrido de potencial (dV/dt entre los dos límites de potencial) y, por consiguiente, con la frecuencia.

Para separar esta aparente dependencia, en un primer paso, se decidió trabajar con una onda cuadrada repetitiva de potencial (OCRP) (la cual tiene implícito en cada salto de potencial un $dV/dt \rightarrow \infty$), (Fig. 4). En este caso la monorientación debería depender de los potenciales E_i y E_s .

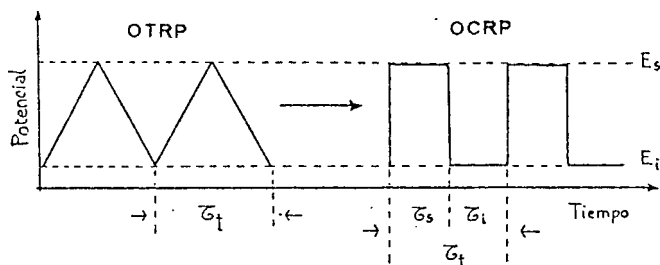


Fig. 4. Perturbaciones de potencial periódicas típicas para el desarrollo del facetado electroquímico.

Los primeros ensayos experimentales con onda cuadrada mostraron que se podía obtener una orientación cristalográfica predominantemente (100) aún a

frecuencias tan bajas como 500 Hz, trabajando con límites $E_i=0,2$ V y $E_s=1$ V, tal como se muestra en la Fig. 5 (10).

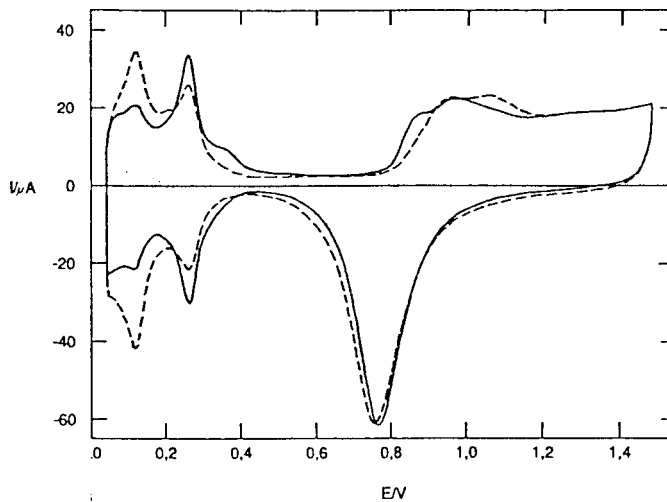


Fig. 5. Voltamperogramas estabilizados (tercer ciclo) registrados a 0,1V/s en 1M H_2SO_4 a 25°C; (----) electrodo de platino policristalino electropulido; (—) después de 20 minutos de tratamiento con onda cuadrada repetitiva de potencial (OCRP) a 0,5 kHz entre $E_i=0,2$ V y $E_s=1,00$ V.

Posteriormente se demostró que el carácter de orientación preferida (100) se mantenía hasta frecuencias del orden de los 8 kHz, perdiéndose paulatinamente a mayores frecuencias, tal como puede verse a través de los cambios relativos de los picos asociados a la adsorción/desorción de hidrógeno a 0,25 V y 0,11 V (Fig. 6) (11).

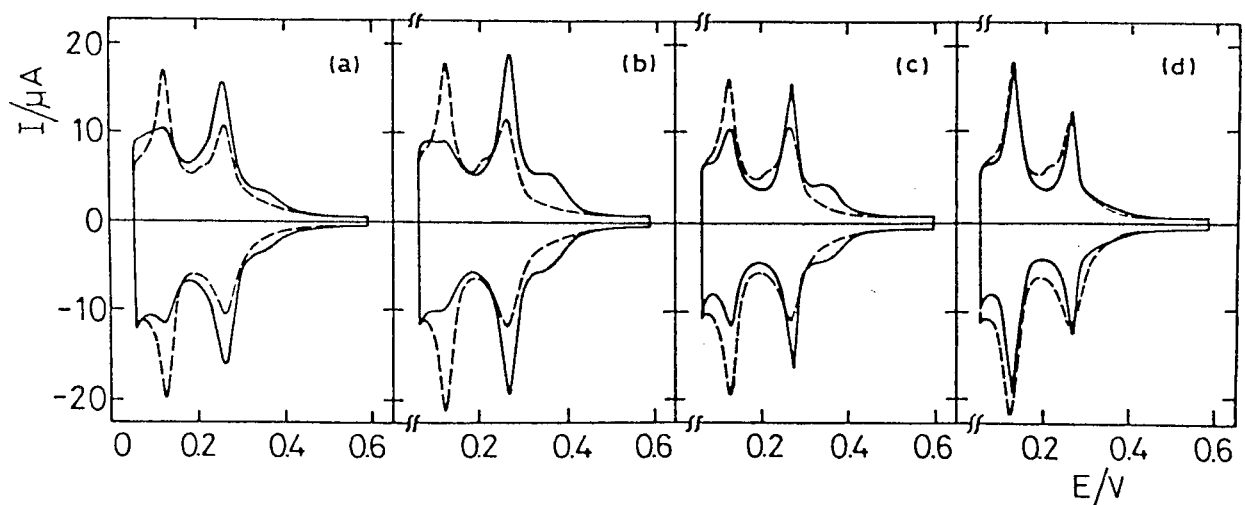


Fig. 6. Voltamperograma (tercer ciclo) registrados a 0,1V/s en 1M H_2SO_4 a 25°C después de 5 minutos de tratamiento con OCRP ($E_i=0,25$ V; $E_s=1,25$ V) a f diferentes. (—): a) $f=0,5$ kHz; b) $f=3$ kHz; c) $f=12$ kHz; d) $f=20$ kHz; (----) electrodo policristalino de platino electropulido sin tratar.

La agudización de los picos en el voltamperograma (d) de la Fig. 6 correspondiente a la mayor frecuencia, tiene la siguiente explicación: el

acortamiento de los hemiperíodos superior (τ_s) e inferior (τ_i) lleva a que en los procesos de disolución y deposición de átomos de Pt que tienen lugar en cada ciclo se reduzca la distancia de difusión superficial de los átomos sobre la superficie de Pt, produciendo una topografía a nivel atómico de escalones y terrazas de pocos átomos de ancho dando origen a una modificación de la interacción lateral entre átomos de hidrógeno adsorbidos (tal como se explicó en el capítulo II, pág.89).

El aumento de la frecuencia, a amplitud de potencial $W=E_s-E_i$ constante y con onda simétrica, determina un proceso con disolución neta cuyo mecanismo podría describirse de la siguiente manera: durante el salto anódico pasan iones Pt de la red a la disolución, atravesando la interfase metal-solución y luego difundiendo en el electrolito. Al invertirse el potencial, el Pt disuelto retorna a la interfase (sólo se deposita la porción que alcanza la interfase en el hemiperíodo inferior τ_i). Al acortarse el hemiperíodo superior se reducen las distancias de alejamiento del Pt disuelto de la superficie metálica.

De esta manera, la pérdida del efecto monorientador en la Fig. 6d se explica de la siguiente forma: cuando el hemiperíodo τ_s es suficientemente largo como para que el Pt disuelto alcance una distancia de la interface $x \geq x_1$ (Fig. 7), pero inferior al espesor de la película difusional, la inversión de potencial (salto catódico) encontrará al Pt en una posición de máxima diferencia de potencial, lo que implicará al retorno una máxima perturbación en la superficie metálica. A hemiperíodos τ_s menores, el Pt sólo alcanza posiciones intermedias entre x_0 y x_1 , donde el potencial cae drásticamente en forma exponencial, lo que determina que al invertirse el potencial el Pt esté en una posición de menor energía potencial y su retorno producirá una perturbación menor en la red.

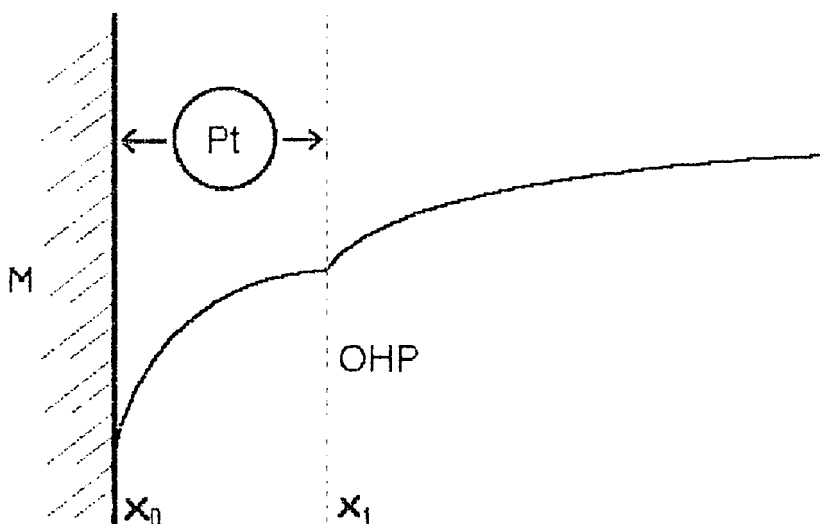


Fig. 7. Esquema donde se muestra la caída del potencial desde la superficie metálica hasta la solución pasando por el plano externo de Helmholtz (PHE).

Visto desde la dinámica de la red cristalina superficial una disminución de la perturbación reducirá la generación de los modos vibracionales (fonones), cuyo efecto ordenador consistiría en la producción de sitios estables para la deposición de los adátomos de Pt (ver Apéndice II, pág. 187-201)

Obviamente esto se debe también a una limitación de tipo técnico dado en la velocidad de respuesta corriente-potencial del sistema potenciostato /celda /electrolito. Un mejoramiento en la geometría de la celda permitió, posteriormente, obtener excelentes monorientaciones a frecuencias del orden 12,5 kHz (pág. 147).

También se sometió un policristal de Pt a una monorientación con onda cuadrada de frecuencia 0,5 kHz entre los potenciales 0,7 y 1,4 V por varios minutos (Fig. 8), obteniéndose voltamperogramas de características similares a los correspondientes a una superficie (111) de un monocristal de Pt (10).

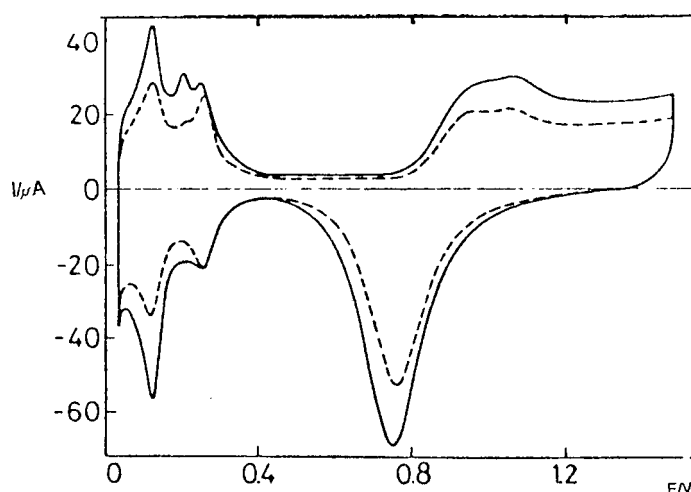


Fig. 8. Voltamperograma estabilizado (tercer ciclo) registrado a 0,1V/s en 1M H_2SO_4 a 25°C, (----) Electrodo de platino electropulido; (—) después de 3 minutos de tratamiento con OCRP a 0,5kHz entre $E_i=0,7V$ y $E_s=1,4V$.

Volviendo al análisis anterior, para compensar la disminución de la intensidad de la perturbación en la red debida a un aumento de la frecuencia de la perturbación electroquímica (disminución de los hemiperíodos), es necesario aumentar el salto de potencial $W = E_s - E_i$. Esto acelera la difusión del Pt tanto de alejamiento de la interfase como de retorno a la misma.

Se realizaron experiencias con aumento de frecuencia ajustando W en cada caso a fin de obtener una adecuada monorientación (100). En las Figs. 9 y 10 se observa que a mayor frecuencia se requiere mayor W en concordancia con lo explicado.

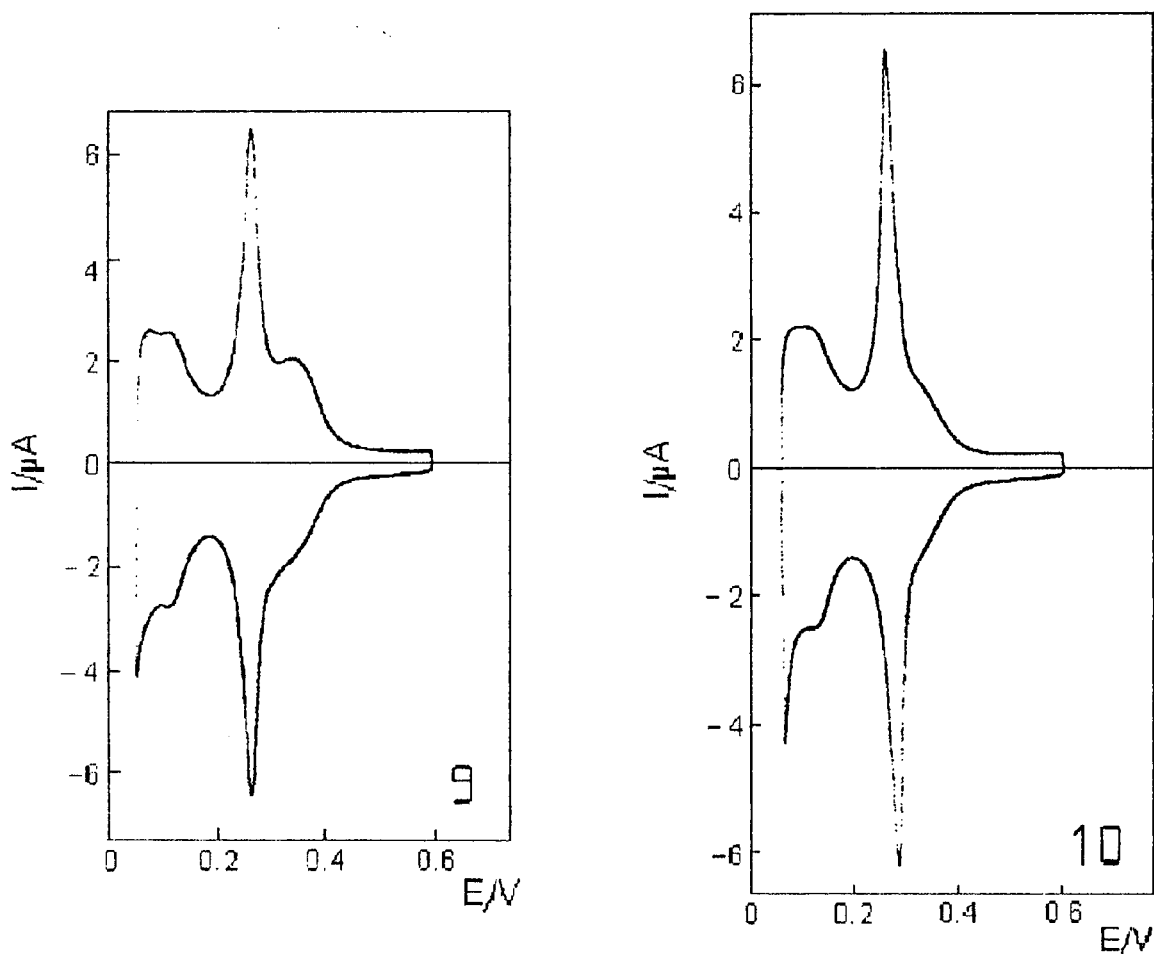


Fig. 9. Voltamperograma estabilizado (3° ciclo) registrado en $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ a 25°C , entre $0,05$ y $0,6\text{V}$, después de 30 minutos de tratamiento con OCRP a 15kHz entre $E_i = -0,015\text{V}$ y $E_s = 1,555\text{V}$, $W = 1,57\text{V}$.

Fig. 10. Voltamperograma estabilizado (3° ciclo) registrado a $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ a 25°C entre $0,05$ y $0,6\text{V}$, después de 17 minutos de tratamiento con OCRP a 30kHz , entre $E_i = -0,465\text{V}$ y $E_s = 2,005\text{V}$, $W = 2,47\text{V}$.

Para desarrollar monorientación a bajas frecuencias ($< 500\text{Hz}$) se debe tener en cuenta que para que sucedan igual número de procesos elementales, mientras que a 5kHz se requieren 10 minutos de tratamiento a 5Hz se deben emplear 10.000 minutos (unos 7 días). De este modo, sólo se debe esperar tendencias a la monorientación en tratamientos de pocos minutos.

También es conveniente evitar utilizar potenciales E_s superiores a $1,23\text{V}$, pues la relativamente larga permanencia a esos potenciales produce la formación de $\text{Pt}(\text{OH})_4$ hasta la segunda y tercera monocapa de la red de Pt con la consiguiente distorsión del proceso monorientador. En la Fig. 11 se muestra un ejemplo de tratamiento a 5Hz durante 30 minutos.

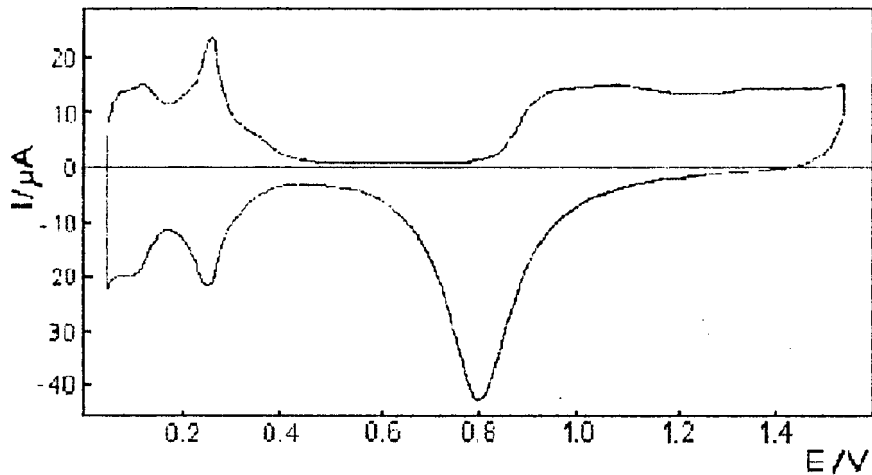


Fig. 11. Voltamperograma estabilizado (3º ciclo) registrado en 1M H_2SO_4 a 25° C después de 30 minutos de tratamiento con OCRP a 5Hz entre $E_i = 0,4\text{V}$ y $E_s = 1,2\text{V}$.

Queda entonces probado que el fenómeno de monorientación se produce independientemente de la frecuencia de la perturbación electroquímica aplicada, pese a que existe una dependencia de los procesos electroquímicos involucrados con la frecuencia.

III.2.3 - Resultados de tratamientos de monorientación en función de los potenciales aplicados.

Es importante destacar la fuerte dependencia de la monorientación con los límites superior e inferior de la onda aplicada a f constante.

En la Fig. 12 se puede observar la variación del pico de adsorción débil de hidrógeno con la modificación de los potenciales E_i y E_s .

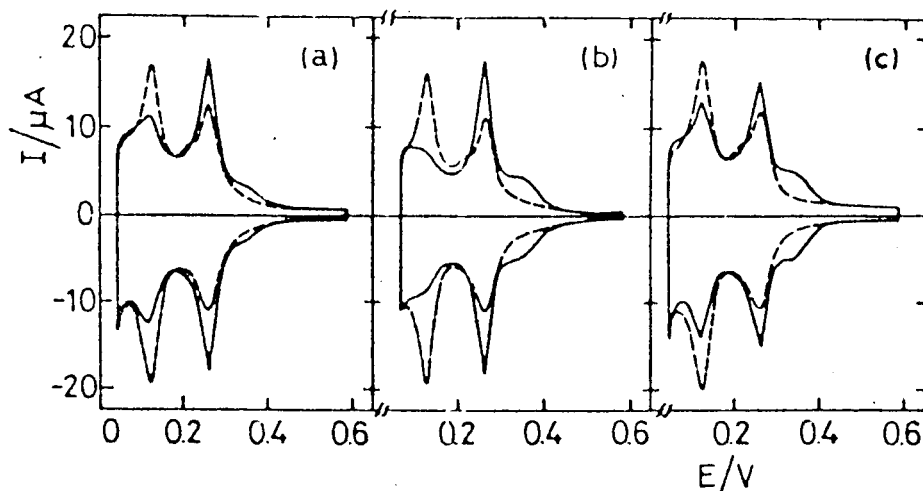


Fig. 12. Voltamperogramas (tercer ciclo) registrados a $0,1\text{V/s}$ en $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ a 25°C . (—): a) Después de 5 minutos de tratamiento con OCP a 4kHz entre $E_i=0,3\text{V}$ y $E_s=1,3\text{V}$. b) Después de 5 minutos de tratamiento con OCP a 4kHz entre $0,25$ y $1,25\text{V}$ c) después de 5 minutos de tratamiento con OCP a 4kHz entre $0,2$ y $1,1\text{V}$. (---) Electrodo de platino policristalino electropulido.

Dado que el fenómeno de monorientación implica favorecer la reubicación de los átomos de Pt en sitios con un determinado ordenamiento espacial, se pensó que se podía obtener un efecto similar con átomos de Pt provenientes de la solución. Es decir, realizar una electrocristalización con monorientación.

Se realizaron algunos ensayos intentando depositar Pt sobre grafito, desde soluciones de ácido cloroplátnico, pero al disponer sólo de equipos de baja potencia, no se pudieron encontrar las condiciones adecuadas.

En un trabajo posterior, se demostró que la deposición monorientada de Pt sobre Pt y sobre grafito era posible (12).

Por otra parte, Perdriel et al. (13) mostraron que la cantidad de Pt disuelto por ciclo durante tratamientos de monorientación, dependía fuertemente del límite superior de la onda (para el caso de onda simétrica) como se indica en la Tabla I:

Tabla I: Cantidad de Pt disuelto (m) en función de los parámetros de la perturbación de potencial

Onda	Orientación predominante	E_i (V)	E_s (V)	f (kHz)	m (μg)	m' : ($10^{-6} \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \text{cicl}^{-1}$)
OTRP 1	(100)	0.05	1.45	3.57	1.3	11
OTRP 2	(111)	0.55	1.35	3.0	1.1	11
OCRP 3	(100)	0.21	1.28	4.0	0.14	2
OCRP 4	(111)	0.7	1.4	3.0	1.3	13

OTRP: Onda triangular repetitiva de potencial; OCRP: onda cuadrada repetitiva de potencial.

Se notan cambios significativos en la cantidad de Pt disuelto al variar el límite inferior de 0,05 a 0,7 V como en los casos 1 y 4.

Por otra parte, resultan sorprendentes los resultados obtenidos al aplicar una onda cuadrada de frecuencia fija (3,12 kHz) y duración de 30 minutos pero de simetría variable, lo que implica diferentes τ_s / τ_i (Tabla II).

Tabla II: Dependencia de la cantidad de Pt disuelto (m) con la simetría de la OCRP a 3.12 kHz

Orientación predominante	E_s (V)	E_i (V)	τ_s (μs)	τ_i (μs)	τ_s / τ_i	m (μg)
(100)	1.25	0.25	240	80	3.00	189 \pm 12
			160	160	1.00	4 \pm 1
			80	240	0.33	0
(111)	1.4	0.7	240	80	3.00	10 \pm 4
			160	160	1.00	23 \pm 7
			80	240	0.33	72 \pm 8

Los resultados para perturbaciones que conducen a la monorientación (111), muestran que cuando τ_i aumenta con respecto a τ_s , la electrodisolución del Pt se incrementa. Esta tendencia parecería contraponerse con la mostrada durante el desarrollo de la monorientación (100) y con la fuerte dependencia mostrada en la Tabla I respecto del límite de potencial superior. Una explicación al respecto se ofrecerá más adelante (pág. 237).

III.2.4. Correlación entre la perturbación electroquímica y los patrones cristalinos resultantes.

En trabajos realizados en el Max Planck Institut de Berlín (19), se aplicaron técnicas de preparación de monocristales esféricos de Pt ($\phi=0,3$ mm), los cuales luego de monorientados permitían, por su condición esférica, realizar estudios de difracción de electrones en modo rasante, (Fig. 13), obteniéndose la imagen a través de una reflexión de Bragg del haz sobre la superficie. Para evitar todo tipo de contaminación los experimentos se desarrollaron en ultra alto vacío, siendo la muestra instalada en un sistema criogoniométrico (a la temperatura del He líquido), integrado en el lente objetivo condensador, impidiendo de esta manera la movilidad de residuos carbonosos sobre la superficie.

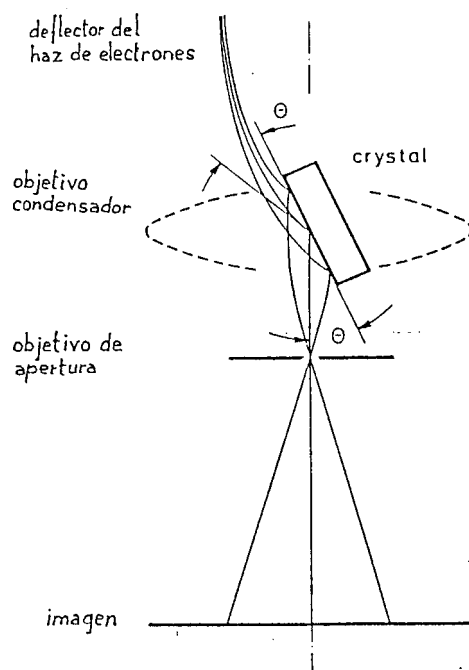


Fig. 13. Esquema del curso que sigue el haz de electrones para el modo "imagen reflejada" en un microscopio electrónico de transmisión (REM).

Las imágenes REM (microscopía electrónica de imagen por reflexión) de las superficies (100) y (111) eran obtenidas ubicando la muestra de forma tal que el haz de electrones incidiera cerca del eje de zona [011], para que a tales orientaciones las reflexiones de Bragg, utilizadas en modo imagen, mostraran su máxima intensidad. Las imágenes son producto de un efecto de canalización superficial del haz y dependen del azimut y de la calidad de la superficie. De este modo, se aumenta significativamente la intensidad de imagen y el contraste de la estructura superficial (14-18), permitiendo hacer un estudio de gran precisión

para detectar en forma puntual los cambios cristalinos de la superficie, desde los mismos inicios de la perturbación electroquímica (19).

Posteriormente, en nuestro país se trabajó en el estudio e interpretación de los patrones cristalinos que se formaban en los monocristales esféricos de Pt monorientados, tal cual se revelan a través de las fotografías del microscopio electrónico de barrido y de la lupa estereoscópica (20) (Fig. 14).

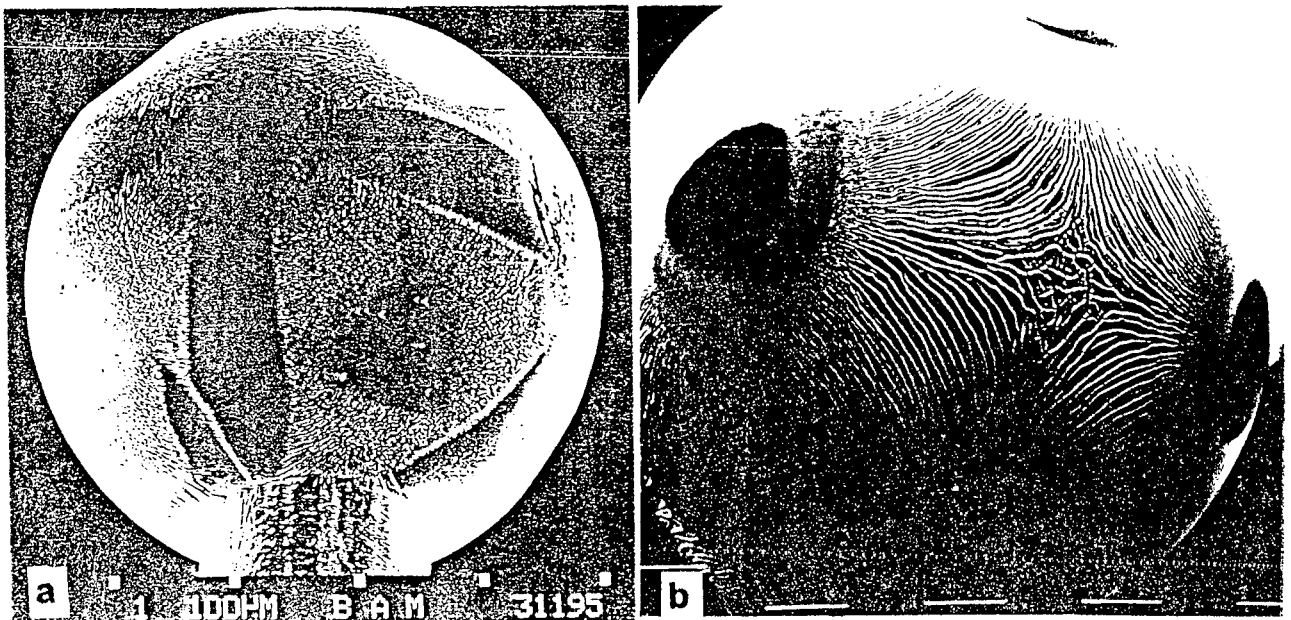


Fig. 14. Fotografías SEM (Microscopio electrónico de barrido) de 2 esferas monocristalinas de Pt después de 15 horas de tratamiento en $1M H_2SO_4$ a $25^\circ C$, a) con OCRP a $3,5kHz$ entre $E_i=0,23V$ y $E_s=1,23V$ b) con OCRP a $3,5kHz$ entre $E_i=0,7V$ y $E_s=1,4V$.

Lo primero que surgía del análisis es que el facetado de los monocristales mostraba un patrón cristalográfico simétrico y unívoco, es decir, toda la superficie esférica de cada monocristal presentaba una única estructura cristalográfica, revelada a través de la continuidad de su simetría, que estaba ligada en forma unívoca a los límites de potencial de la perturbación electroquímica aplicada. Las primeras simetrías surgidas de estos análisis se muestran en la Fig. 15 (20).

Sin embargo, en el caso de la monorientación (100), la figura representa más bien un esquema idealizado del patrón cristalográfico resultante, que lo que realmente se observa en las micrograffas del microscopio electrónico de barrido. En realidad, lo que se logra al aplicar una onda cuadrada de potencial entre los límites $0,23-1,23 V$ es el desarrollo de polos lisos de multiplicidad 24 muy cercanos al polo (100) (ver Apéndice III). Ensayando distintos límites de potencial para encontrar las condiciones que dieran como resultado el patrón cristalográfico (100) ideal, se encontró que la perturbación con límites de potencial $E_i = 0,05V$ y $E_s = 1,5V$ y frecuencia de $6 kHz$ era la que proporcionaba

en una primera aproximación tal patrón cristalino. Por otro lado, la perturbación electroquímica con límites de potencial $E_i = 0,7$ y $E_s = 1,4V$ y frecuencia de 3,5 kHz que producía la monorientación (111) tenía la característica de acumular platino sobre su superficie con una estructura de tipo esponjosa en algunos casos y, en otros, de tipo piliforme (Fig. 102). Este efecto desaparecía cuando la perturbación alcanzaba los 6 kHz de frecuencia.

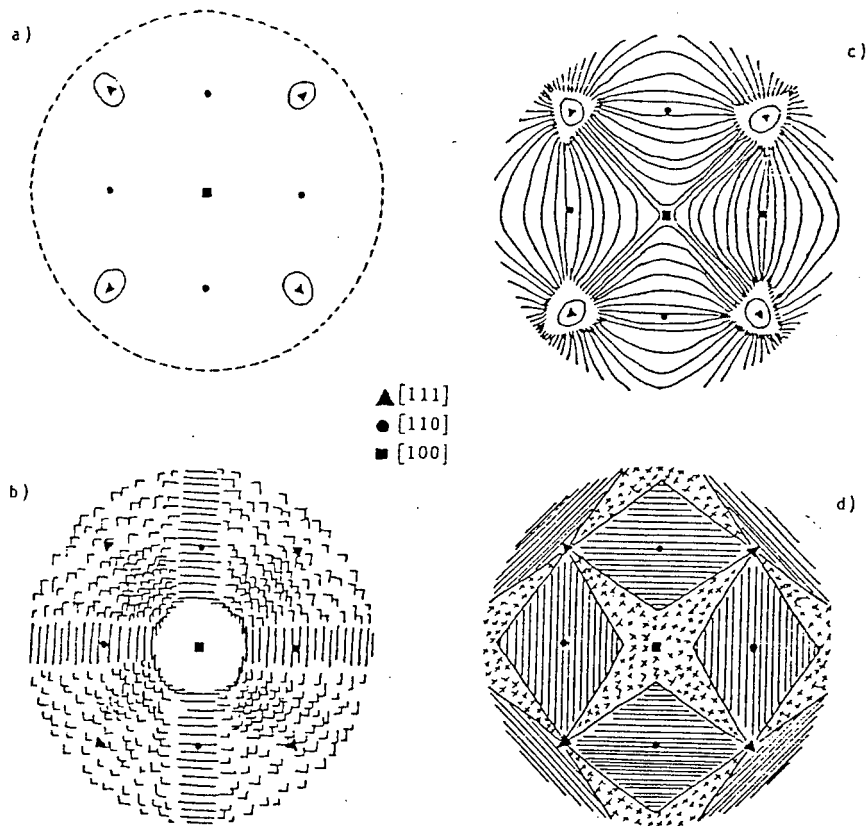


Fig. 15. Esquema de patrones de simetría obtenidos de fotografías SEM de esferas monocristalinas de Pt a) Monocristal esférico de Pt sin tratar b) facetado tipo (100), c) facetado tipo (111), d) facetado tipo (110).

Luego de haber realizado una larga serie de ensayos se pudo encontrar la condición óptima para la obtención de un monocristal facetado en la dirección (111), que resultó corresponder a $Pr=1,015$ V y $W=0,63$ V, $E_i = 0,7V$, $E_s = 1,33V$ y $f=6$ kHz, como se puede ver en la Tabla III.

La notación Pr corresponde al promedio de potencial de la onda cuadrada esto es, $Pr=(E_i+E_s)/2$ y W a la amplitud de potencial, esto es, $W = E_s-E_i$.

Tabla III: Relación de altura de picos de corriente correspondientes a hidrógeno débilmente (h_1) y fuertemente (h_2) adsorbido en función de Pr y W, a $f = 6$ kHz.

Pr (V)	W (V)	h_1/h_2
1.000	0.62	2.22
1.010	0.60	2.11
	0.61	2.28
	0.62	2.11
1.015	0.62	2.18
	0.63	2.34
	0.64	2.20
	0.66	2.17
	0.67	2.12
1.020	0.62	2.06
	0.64	2.20
	0.66	2.20
	0.67	2.17
	0.68	2.14
1.025	0.64	2.08
	0.65	2.18
	0.67	2.10
1.030	0.63	2.14
	0.65	2.18
	0.67	2.20
	0.69	2.09
1.017	0.67	(entre 2.09 y 2.20)

Dado que la monorientación (111) de Pt no producía un facetado visible a la microscopía electrónica de barrido, se consideró que el cambio en la relación de picos de hidrógeno débilmente (h_1) y fuertemente (h_2) adsorbido era la alternativa más adecuada para seguir el desarrollo de la monorientación. De este modo, se pudo correlacionar en forma más precisa los parámetros de la perturbación electroquímica con el patrón cristalino de la superficie resultante (Tabla IV).

Tabla IV: Correlación entre las orientaciones cristalinas obtenidas y los potenciales E_s y E_i de la OCRP aplicada ($f=6$ kHz).

Tipo de simetría cristalina	Límite inferior E_i (V)	Límite superior E_s (V)
(100)	0.05	1.5
(110)	0.5	1.35
(111)	0.7	1.33

III. 3 - Reglas que sigue el proceso de la monorientación.

III. 3. 1 - Obtención de las fórmulas para el desarrollo de una monorientación cristalina determinada

De la Cristalografía se sabe que la distancia entre planos de un mismo Índice se expresa mediante la siguiente fórmula general para cristales cúbicos:

$$y = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a_0}{N_i} \quad (\text{III-1})$$

donde a_0 es la constante de la celda cristalina y N_i se define como:

$$N_i = \left(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \right)_i \quad (\text{III-2})$$

Por lo tanto,

$$d_{100} = a_0 \cdot 1 > d_{110} = a_0 \cdot 0.707 > d_{111} = a_0 \cdot 0.577.$$

Si se compara el tipo de orientación cristalina resultante con el W de la perturbación electroquímica aplicada (Tabla V), se encuentra que un mayor W se corresponde con una superficie cristalina de mayor espaciado interplanar.

Tabla V: Correlación entre las orientaciones cristalinas obtenidas y los Pr y W de la OCRP aplicada. (f=6 kHz)

Tipo de orientación cristalina	W (V)	Pr (V)	d (en unid. a ₀)
(100)	1.45	0.775	1
(110)	0.85	0.925	0.707
(111)	0.63	1.015	0.577

A través del análisis de los datos experimentales se encontró la siguiente relación:

$$W_1 d_1^{\frac{2}{3}} = W_2 d_2^{-\frac{2}{3}} \quad (\text{III-3})$$

o en forma más simplificada

$$W_1 \cdot N_1^{0.75} = W_2 \cdot N_2^{0.75} \quad (\text{III-4})$$

Se pudo encontrar también que el promedio de la onda cuadrada para obtener una superficie de índice cristalino (h₁ k₁ l₁) estaba relacionada con el promedio de la onda necesaria para obtener otra superficie de índice (h₂ k₂ l₂) de la siguiente forma:

$$Pr_1 \cdot d_1^{\frac{1}{2}} = Pr_2 \cdot d_2^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-5})$$

ó

$$Pr_1 \cdot N_1^{-0.25} = Pr_2 \cdot N_2^{-0.25} \quad (\text{III-6})$$

Finalmente, se cumplía la siguiente relación

$$\frac{Pr_1 \cdot W_1}{d_1} = \frac{Pr_2 \cdot W_2}{d_2} \quad (\text{III-7})$$

ó

$$Pr_1 \cdot W_1 \cdot N_1^{\frac{1}{2}} = Pr_2 \cdot W_2 \cdot N_2^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-8})$$

III.3.2 - Análisis de las fórmulas de monorientación

Desde el punto de vista de la Teoría de la Información, si se hace un análisis conceptual de los símbolos que integran estas fórmulas, se ve que unos contienen información de tipo electroquímico relacionada fundamentalmente con la posición relativa (W) y absoluta (Pr) de un par de potenciales (E_i y E_s) y en forma accidental o circunstancial hacen referencia al electrolito y al sustrato. Por otro lado, el símbolo d (ó N) contiene información relacionada fundamentalmente con la distancia interplanar y en forma accidental hace referencia al tipo de estructura (en este caso el sistema cúbico).

De esta manera, al establecer las fórmulas III -4-6-8, las reglas de interacción de datos entre símbolos Pr , W y d , permiten extender su aplicación a otras estructuras espaciales como la hexagonal, ortorrómbica, monoclinica y diamante. En otras palabras, lo que estas fórmulas (III -4-6-8) expresan es que toda vez que con un electrolito y un sustrato conductor dados se pueda realizar un proceso de monorientación mediante un par de potenciales determinado, se cumplen las leyes de la monorientación

III. 3. 3 - Significado de Pr y W .

Los valores de la Tabla V muestran que a mayor W corresponde una mayor distancia interplanar e inversamente para Pr .

A Pr y W se los puede considerar asociados a los modos vibracionales generados en la red cristalina, asimilando el efecto del promedio Pr de los potenciales aplicados a la interfase metal-solución con el promedio de la tensión superficial cristalina (21). Sabemos, que el potencial (a través del control de la tensión superficial) ejerce un fuerte poder regulador sobre los modos superficiales, (para una dada perturbación, a mayor tensión superficial corresponde una menor longitud vibracional ; ver Apéndice I, pág 185) (98-105).

Por otro lado, el control de W implica regular el grado de perturbación de la red (pág. 142-143) que controla la amplitud de la oscilación transversal inducida (Apéndice II, pág. 187-201). Esto trae como consecuencia el condicionamiento del espaciado interplanar posible para la electrodisolución del Pt.

En un sentido amplio, la existencia de modos vibracionales en la interfase cristalina determina la presencia de sitios de mayor inestabilidad, que facilitarán la remoción de los átomos de los mismos durante el salto anódico (E_s), y de sitios estables (nodos de la red) que favorecerán la deposición durante el ciclo catódico (E_i) (22-24).

III. 3. 4 - Precisión de las fórmulas

Se realizó un conjunto de experiencias con el objeto de precisar la sensibilidad del proceso de monorientación al ajuste de los potenciales aplicados. Para ello se comenzó la búsqueda de una superficie (100) óptima en base a la comparación de las respuestas voltamperométricas de átomos de cobre depositados a subpotenciales sobre monocristales de Pt tomados de la bibliografía (Fig. 16) (26), con las de monocristales esféricos de Pt luego de ser sometidos a monorientación con OCRP (25).

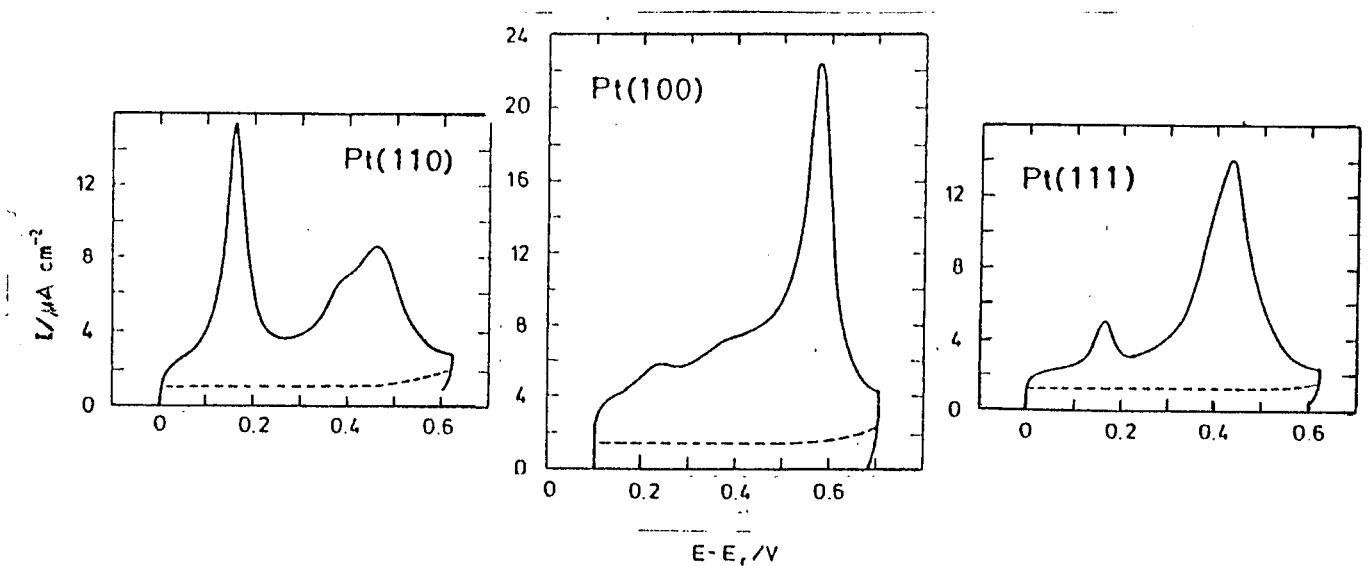


Fig. 16. Curvas corriente-potencial a 10mV/s (se muestra el ciclado anódico) para electrodos monocristalinos de Pt en $1\text{N H}_2\text{SO}_4 + 1 \times 10^{-3}\text{ M Cu SO}_4$ a) el principal pico de deposición de Cu para el monocristal de Pt(110) se ubica a $0,16\text{ V}$ vs electrodo de referencia de calomel b) el principal pico de deposición de Cu para Pt(100) se ubica a $0,485\text{ V}$ c) el pico principal de deposición de Cu a subpotencial para el monocristal Pt(111), se ubica a $0,43\text{ V}$.

Las experiencias mostraron que la deposición de cobre a subpotencial era altamente sensible a cambios del orden del mV en los límites de potencial de la perturbación aplicada, dando como resultado que las condiciones óptimas para obtener una monorientación (100) correspondía a valores de $0,053$ y $1,489\text{ V}$ para los potenciales inferior y superior, respectivamente. En las Figs. 17 a 19 se muestran los voltamperogramas de deposición de cobre a subpotencial sobre electrodos de Pt policristalino sin tratar (Fig. 17) y de Pt sometido a dos tipos de perturbaciones de potencial (Fig. 18 y 19).

En la Fig. 18 todavía se observan la presencia de picos menores que revelan la existencia de otras facetas distintas de la (100) en la superficie cristalina. Estos picos prácticamente desaparecen en el voltamperograma de la Fig 19, lo que manifiesta un alto grado de monorientación (100).

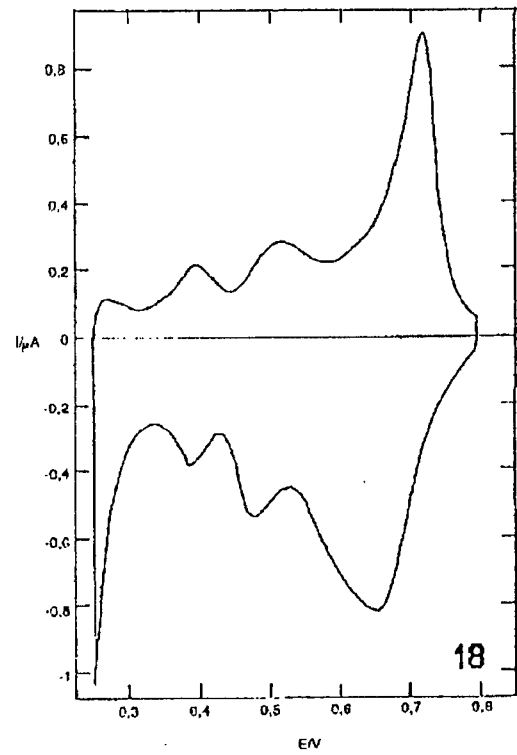
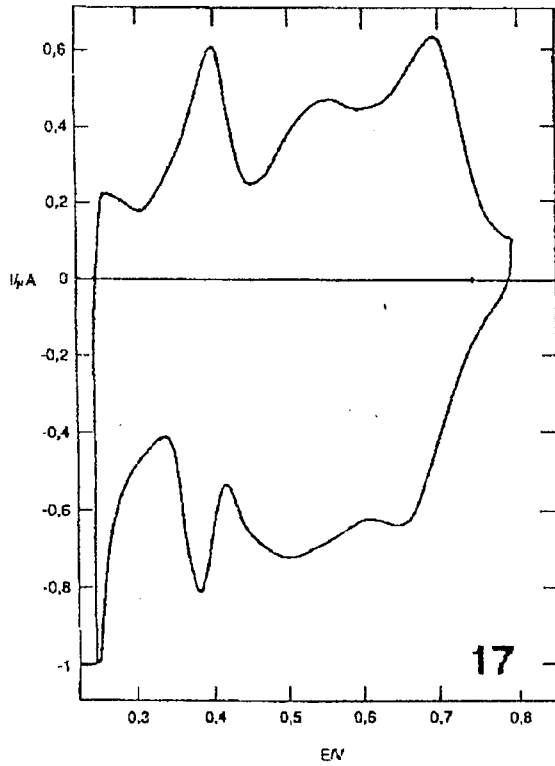


Fig. 17. Voltamperograma a 10mV/s de deposición de cobre a subpotencial sobre un electrodo policristalino de Pt sin tratar en $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 1 \times 10^{-3}\text{ M Cu SO}_4$.

Fig. 18. Voltamperograma de deposición de cobre a subpotencial sobre un electrodo de Pt en $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 1 \times 10^{-3}\text{ M CuSO}_4$ luego de ser tratado con OCRP a 12,5kHz entre $E_i=0,05\text{V}$ y $E_s=1,5\text{V}$ en $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ durante 1 hora.

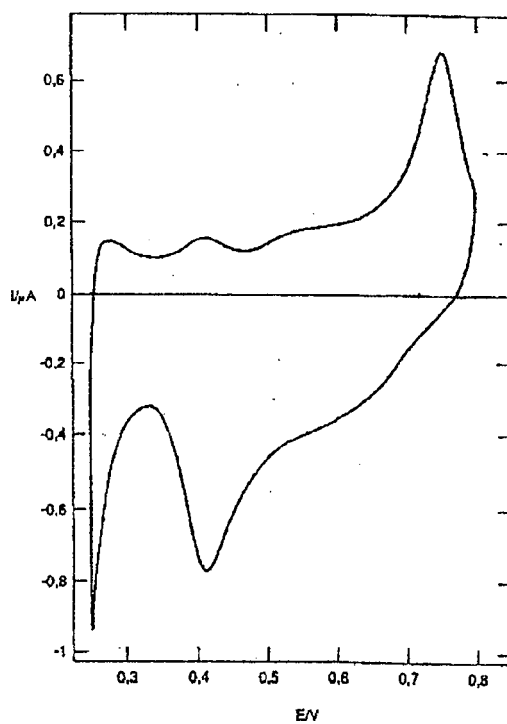


Fig. 19. Voltamperograma de deposición de cobre a subpotencial sobre electrodo de Pt en $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 1 \times 10^{-3}\text{ M Cu SO}_4$ luego de ser tratado con OCRP a 12,5kHz entre $E_i=0,053\text{V}$ y $E_s=1,489\text{V}$ en $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ durante 1 hora.

En la Fig. 20 se esquematiza el facetado de alta coherencia (comparar con el de la Fig. 11) resultante de someter una superficie de platino monocristalino esférico al tratamiento para obtener la monorientación (100). Su respuesta voltamperométrica se muestra en la Fig. 21.

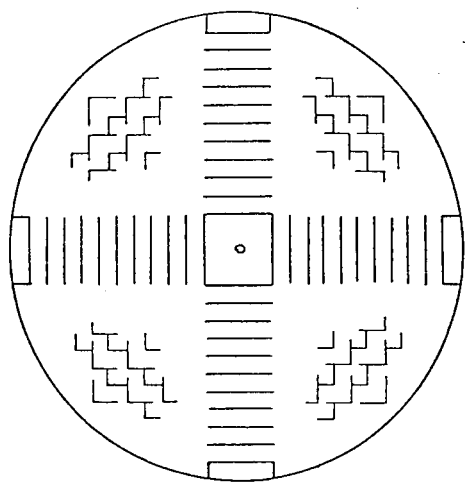


Fig. 20

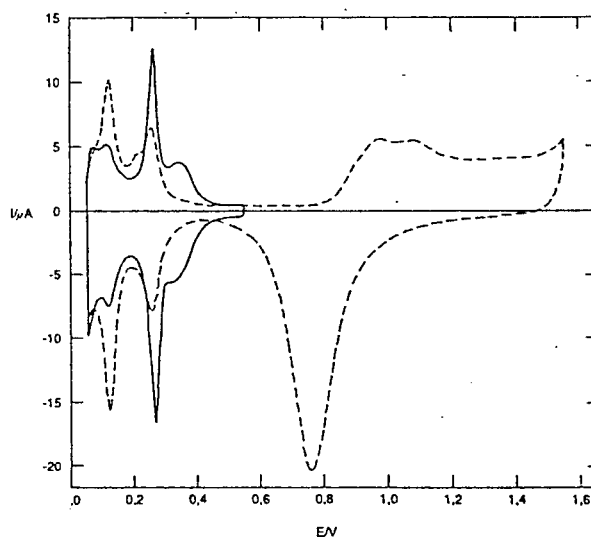


Fig. 21

Fig. 20. Esquema del patrón de simetría formado en una esfera de Pt monocristalina inicialmente polifacetada luego de ser tratada durante 1 hora con OCRP a 12,5kHz entre $E_i=0,053V$ y $E_s=1,485V$ en $1M H_2SO_4$. Notar que el polo [100] perfectamente cuadrado mantiene la superficie lisa original hasta el punto de conservar el microplano circular en su centro. Este microplano circular [100] tiene el mismo origen que los planos achatados ubicados en los polos [111].

Fig. 21. Voltamperogramas a 100 mV/s estabilizados (6º ciclo) de Pt en $1M H_2SO_4$. a) (----) antes del tratamiento b) (—) después de tratado con OCRP a 12,5 kHz entre $E_i=0,053V$ y $E_s=1,489V$ en $1M H_2SO_4$.

Los valores óptimos de los parámetros de la perturbación de potencial para obtener distintos tipos de orientación cristalina se muestran en la Tabla VI.

Tabla VI: Valores óptimos de E_s , E_i , W y Pr a $f=12,5$ kHz para obtener las distintas orientaciones cristalinas.

Orientación cristalina (hkl)	E_s (V)	E_i (V)	W (V)	Pr (V)
(100)	1.489	0.053	1.436	0.771
(110)	1.343	0.489	0.854	0.916
(111)	1.329	0.699	0.630	1.014

Hasta aquí queda comprobado que los límites de potencial deben ser establecidos con gran precisión (del orden del mV) para optimizar la monorientación.

III. 3. 5 - Asimetría Controlada

Ahora bien, ¿son los límites E_s y E_i los que deben ser precisados para obtener la monorientación óptima o son la amplitud (W) y el promedio (Pr) de la perturbación electroquímica aplicada?

Para responder a esta pregunta se diseñaron experiencias para probar si se podían desplazar los potenciales sin alterar el resultado de la monorientación, por ejemplo, para la monorientación (100). Para esto, se fijaron los parámetros que pudieran estar relacionados con la manifestación del fenómeno físico involucrado mediante las siguientes condiciones:

- 1- constancia de la amplitud W de la onda cuadrada,
- 2- constancia del promedio Pr de la onda cuadrada,
- 3- constancia de la frecuencia f .

El cumplimiento de estas condiciones condujo al desarrollo de las siguientes ecuaciones:

$$E_i = Pr - W \left(\frac{\tau_s}{\tau_i} \right) \quad (\text{III-9})$$

$$E_s = Pr + W \left(\frac{\tau_i}{\tau_s} \right) \quad (\text{III-10})$$

donde

$$\tau_i = \tau_i + \tau_s = f^{-1} = cte \quad (\text{III-11})$$

$$Pr = \frac{(E_i + E_s)}{2} = \frac{(\tau_i E_i + \tau_s E_s)}{\tau_i} = cte \quad (\text{III-12})$$

$$W = E_s - E_i = cte \quad (\text{III-13})$$

De esta manera cambiando la relación τ_s/τ_i se pueden desplazar E_s y E_i sin variar Pr , W y f .

Los resultados de estas experiencias, denominadas de Asimetría Controlada, mostraron que no había diferencia apreciable en el grado de monorientación obtenida cuando se desplazaban los límites de potencial de la perturbación en

$\pm 100\text{mV}$, con respecto a los valores óptimos. Recién se modificaba la orientación preferida (100) para desplazamientos equivalentes a $\pm 250\text{ mV}$, tal como se ve, por ejemplo, en la respuesta voltamperométrica y el patrón cristalográfico de la superficie tratada. (Figs. 22 y 23, comparar con Fig. 12).

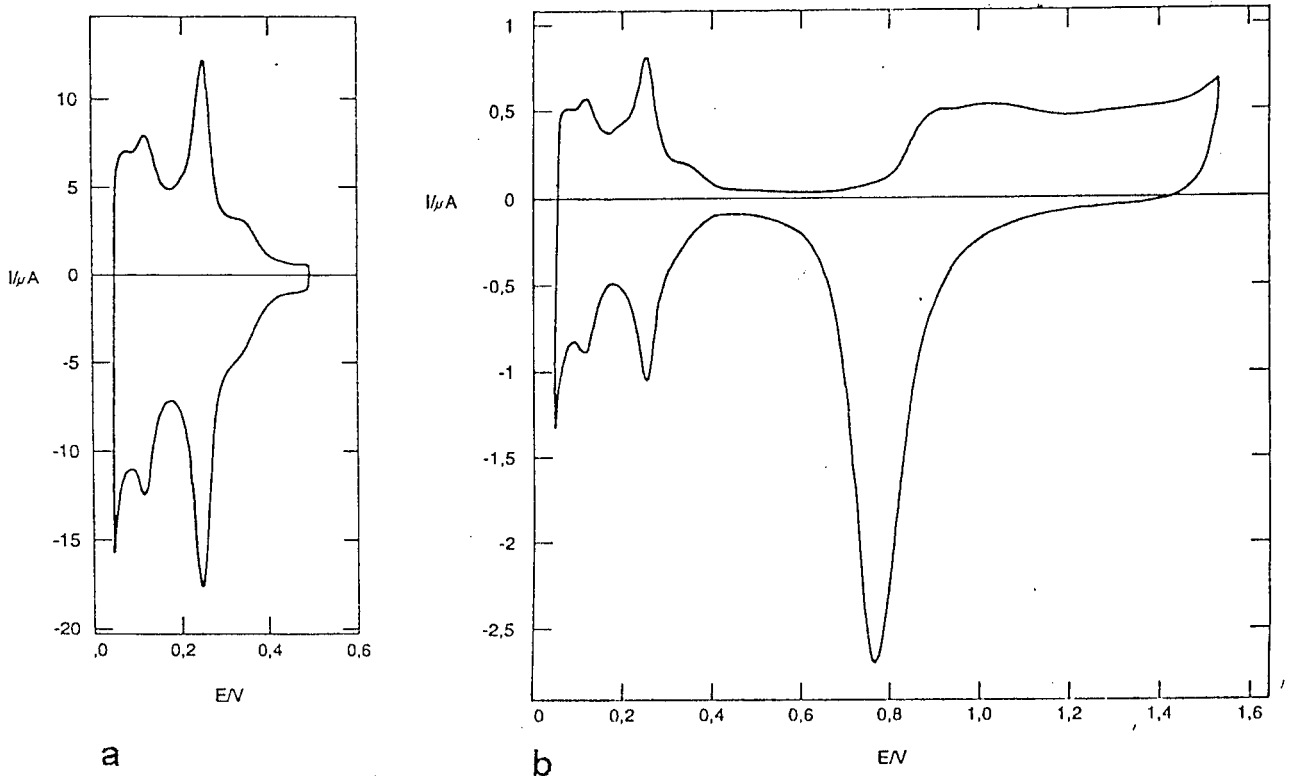


Fig. 22. Voltamperograma estabilizado de Pt en $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ registrado a $0,1\text{V/s.}$ entre $0,05\text{V}$ y $0,5\text{V}$, luego de ser sometido a un tratamiento OCRP a $6,25\text{kHz}$ entre $E_i = -0,14\text{V}$ ($\tau_i = 60\mu\text{s}$) y $E_s = 1,32\text{V}$ ($\tau_s = 100\mu\text{s}$). $Pr = 0,774\text{V}$, $W = 1,460\text{V}$.

Fig. 23. Voltamperograma estabilizado de Pt en $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ registrado a $0,1\text{V/s.}$ entre $0,05\text{V}$ y $1,5\text{V}$, luego de ser tratado con OCRP a $8,3\text{kHz}$ entre $E_i = -0,192\text{V}$ ($\tau_i = 40\mu\text{s}$) y $E_s = 1,258\text{V}$ ($\tau_s = 80\mu\text{s}$). $Pr = 0,775\text{V}$, $W = 1,450\text{V}$.

A estos potenciales, el patrón cristalográfico resultante era muy similar a la orientación (100), pero tenía un ensanchamiento en los escalones revelando el surgimiento de polos de multiplicidad 24 limitando la dirección [100].

Cuando no se mantienen los parámetros Pr y W , el carácter de monorientación (100) se pierde rápidamente, por ejemplo, con un desplazamiento de 50 mV , tal como se muestra en la Fig. 12.

En síntesis, las experiencias de Asimetría Controlada pusieron en evidencia que el ajuste de los potenciales E_s y E_i implican en realidad el adecuado ajuste de W y Pr .

Las experiencias presentadas muestran que además de las contribuciones electroquímicas están involucrados otros fenómenos no electroquímicos en la generación de la monorientación.

III. 3. 6 - Generalización de las fórmulas a todos los planos cristalinos

Volviendo al análisis de las fórmulas (III-4) y (III-6), para generalizarlas a otros planos cristalinos (hkl) diferentes de los fundamentales (100), (111) y (110), se intentó primero aplicar directamente las fórmulas (III-4) a (III-6) a índices distintos de los fundamentales, encontrándose que los valores de los potenciales calculados, E_s y E_i , divergían considerablemente para planos cristalinos cercanos a los polos fundamentales.

Esto fue interpretado, como que el fenómeno de la monorientación involucra procesos que al ser de tipo superficial, en vez de relacionarse con los planos (hkl), sólo se relacionan con las tres microfacetas fundamentales que constituyen los planos emergentes (Cap. I, págs. 16-31).

Por lo tanto, se sustituyó $N(hkl) = h^2+k^2+l^2$ por una expresión equivalente que represente la contribución proporcional de la distancia interplanar de las 3 facetas fundamentales que están presentes en la composición del plano (hkl).

Recordando que:

$$(hkl) = \alpha_1(111) + \alpha_2(110) + \alpha_3(100) \quad (III-14)$$

donde

$$\alpha_1 = l \quad \alpha_2 = k - l \quad y \quad \alpha_3 = h - k \quad (III-15)$$

la contribución proporcional de los planos fundamentales queda expresada como

$$\left[\frac{\alpha_1(111) + \alpha_2(110) + \alpha_3(100)}{(\sum \alpha_i)} \right] = \left(\frac{\sum \alpha_i}{\sum \alpha_i}, \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\sum \alpha_i}, \frac{\alpha_1}{\sum \alpha_i} \right) \equiv \vec{A}$$

$$N(\vec{A}) = \left(\frac{(\sum \alpha_i)^2}{(\sum \alpha_i)^2} + \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)^2}{(\sum \alpha_i)^2} + \frac{\alpha_1^2}{(\sum \alpha_i)^2} \right) \quad (III-16)$$

donde

$$(\sum \alpha_i)^2 + (\alpha_1 + \alpha_2)^2 + \alpha_1^2 = h^2 + k^2 + l^2 \quad (III-17)$$

$$\begin{aligned} \text{Pr} \cdot N(\bar{A})^{-0.25} &= \text{Pr} \cdot \left[\frac{(\sum \alpha_i)^2 + (\alpha_1 + \alpha_2)^2 + \alpha_1^2}{(\sum \alpha_i)^2} \right]^{-0.25} = \\ &= \text{Pr} \cdot \frac{(h^2 + k^2 + l^2)^{-0.25}}{\left[(\sum \alpha_i)^2 \right]^{-0.25}} = \text{Pr} \cdot \frac{N(hkl)^{-0.25}}{(\sum \alpha_i)^{-0.5}} \end{aligned} \quad (\text{III-18})$$

Luego, la expresión general de la fórmula (III-6) es:

$$\text{Pr}_1 \cdot \frac{N_1^{-0.25}}{(\sum \alpha_i)_1^{-0.5}} = \text{Pr}_2 \cdot \frac{N_2^{-0.25}}{(\sum \alpha_i)_2^{-0.5}} \quad (\text{III-19})$$

De la misma manera, se obtiene para W la siguiente expresión:

$$W_1 \cdot \frac{N_1^{0.75}}{(\sum \alpha_i)_1^{1.5}} = W_2 \cdot \frac{N_2^{0.75}}{(\sum \alpha_i)_2^{1.5}} \quad (\text{III-20})$$

y

$$\text{Pr}_1 \cdot W_1 \cdot \frac{N_1^{0.5}}{(\sum \alpha_i)_1} = \text{Pr}_2 \cdot W_2 \cdot \frac{N_2^{0.5}}{(\sum \alpha_i)_2} \quad (\text{III-21})$$

Estas fórmulas generales son válidas para todos los planos cristalinos (hkl) de los cristales cúbicos centrados en las caras.

Por medio de estas fórmulas, se buscaron los valores de Pr y W de dos planos prefijados, (311) y (221) tomando como referencia el Pr y W correspondientes a la monorientación (100).

El primer ensayo, buscando la monorientación (311), proporcionó una superficie con un patrón cristalográfico cuyo esquema se muestra en la Fig. 24b, que

representa polos gemelos de multiplicidad 48 adheridos a la línea zonal [011] (ver Atlas) cerca del (311). El voltamperograma (Fig. 24a) indica la misma tendencia del voltamperograma de un monocristal de Pt(211) (el polo (211) es vecino al (311)), (Fig. 24c). (27).

En el segundo ensayo, el voltamperograma de la superficie resultante del tratamiento de monorientación con Pr y W cercanos al del (221), (Fig. 25) es similar a la respuesta voltamperométrica de un monocristal de Pt (221) (28,29). Cabe destacar que el polo (221) se encuentra en la zona [110] comprendida entre los polos (110) y (111) (ver Fig. 12,Cap. I).

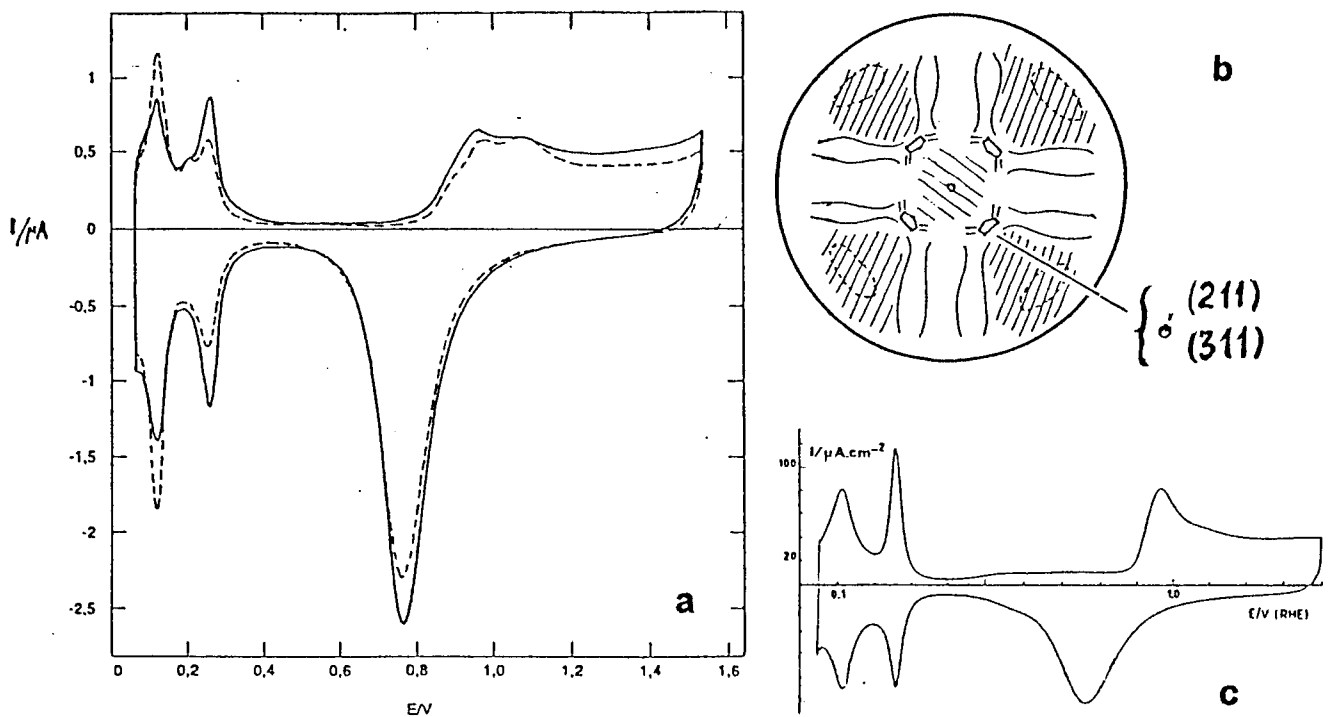


Fig. 24. a) Voltamperograma estabilizado de Pt en 1M H_2SO_4 registrado a 0,1V/s entre 0,05V y 1,5V (----) Pt sin tratar; (—) luego de ser tratado con OCRP a 6,25kHz entre $E_s=1,394V$ y $E_i=0,314V$ durante 20 minutos. $P_r=0,854V$ y $W=1,080V$, b) Esquema del patrón de simetría cristalino formado en la esfera monocristalina de Pt, después del tratamiento. Se muestran los polígonos planos polares desarrollados (211), la zona rayada está altamente facetada, mientras que desde los polos parten bandas escalonadas (líneas sinuosas). La región central correspondiente al plano (100) está levemente facetada. c) Voltamperograma de Pt(211) estabilizado (tercer ciclo) registrado a 0,05V/s entre 0,05V y 1,4 V en 0,5M H_2SO_4 . (30).

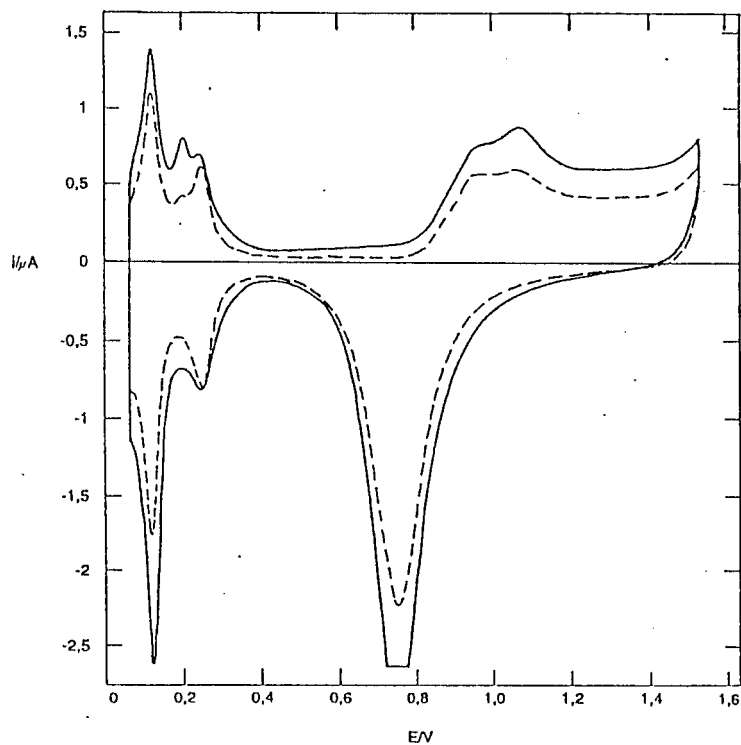


Fig. 25. Voltamperograma estabilizado de Pt en $1M H_2SO_4$, registrado a $0,1V/s$ entre $0,05V$ y $1,5V$ a) (----) Pt sin tratar. b) (—) luego de ser tratado con OCRF a $6,25kHz$ entre $E_i=0,551V$ y $E_s=1,343V$ durante 20 minutos. $Pr=0,947V$ y $W=0,792V$.

Se verificó así el adecuado ajuste de la expresión corregida, reafirmando de esta manera la hipótesis planteada.

III. 4 - Análisis de otros aspectos involucrados en la monorientación.

III. 4. 1 - Independencia de las condiciones iniciales del sustrato.

Se sabe que cuando se carga un electrodo policristalino, los granos de diferentes estructuras en la superficie, tienen diferentes densidades de carga, esto es, a una condición de carga dada, la densidad de carga puede ser cero para ciertas partes del electrodo y positivas o negativas en otras.

Contrariamente a lo que ocurre en otras reacciones electroquímicas, el fenómeno de monorientación no depende del estado superficial inicial del sustrato. Más aún, la superficie puede ser mono o poli cristalina, polifacética o lisa.

El fenómeno de monorientación tampoco depende de los potenciales de carga cero de cada cara. Cualesquieran sean los potenciales de carga cero o el estado cristalino, se obtiene la misma orientación en todos los casos.

Se puede afirmar en concordancia con R. Thom que toda morfología está asociada a una situación dinámica local que la engendra, con independencia del sustrato para la cual sirve de soporte (31).

Si el fenómeno dependiera de los potenciales de carga cero de cada cara cristalina, para un par de potenciales prefijados de la onda cuadrada, se obtendría una orientación diferente para cada cara. De hecho, el límite superior E_S en la onda asimétrica controlada para obtener monorientación (100), se puede desplazar a los valores correspondientes a la obtención de las orientaciones (110) y (111), sin que esto modifique el resultado.

El grado de asimetría que se puede producir en la perturbación está limitado lógicamente por dos condicionamientos electroquímicos:

1- El desplazamiento del E_S de la onda debe realizarse dentro de la región donde se forman monocapas de especies superficiales que contienen oxígeno como en el caso de Pt en ácido sulfúrico. (En general, E_S debe ubicarse en la región de adsorción de especies superficiales que debiliten los lazos de unión de los átomos metálicos superficiales con el resto de la red metálica de sustrato).

2- El valor de los hemiperíodos τ_i y τ_S no debe ser menor al tiempo de vida media de los procesos electroquímicos involucrados a un potencial dado.

Por último, se debe mencionar que para la electrodeposición con una determinada orientación rige la misma ley de monorientación, pues en las fórmulas no se establecen condiciones para el flujo neto de materia en la interfase, el cual puede ser positivo, negativo o nulo.

III. 4. 2 - Energías superficiales relativas.

Es interesante hacer una comparación entre la fórmula general (III-21) y la expresión de las energías superficiales relativas descritas en el Cap. I pág. 38;

donde $N_i = Ag(hkl)_i$ y $N = \alpha_1 + \alpha_2 + \frac{2}{3}\alpha_3$

$$\gamma_1 \cdot \left[\frac{N_1^{0.5}}{f(N)_1} \right] = \gamma_2 \cdot \left[\frac{N_2^{0.5}}{f(N)_2} \right] \quad \text{y} \quad Pr_1 \cdot W_1 \cdot \left[\frac{N_1^{0.5}}{(\sum \alpha_i)_1} \right] = Pr_2 \cdot W_2 \cdot \left[\frac{N_2^{0.5}}{(\sum \alpha_i)_2} \right] \quad (\text{III-22})$$

Ambas fórmulas poseen 2 partes: una encerrada entre corchetes, la cual posee información estructural del plano cristalino y la otra, referida a la energía superficial relativa (γ_1) del plano (hkl) o, a lo que bien podríamos llamar como energía relativa de formación del plano (hkl) en un sistema dado (sustrato-

electrolito), esto es, $Pr.W$. Mediante la aplicación de la Teoría de la Información se pueden sacar otras conclusiones de esta segunda suposición.

Probablemente, el producto (PrW) (a través de un coeficiente de conversión) representa la energía de formación del plano, γ_i , mas la suma de las energías de adsorción (δ_i) de los adsorbatos o intermediarios intervinientes en el proceso de disolución-deposición del metal.

$$k^* \cdot Pr_i \cdot W_i \rightarrow \gamma_i + \sum \delta_i$$

III. 4. 3 - Corolarios

Finalmente, de lo presentado hasta aquí se deduce que:

- Si para un sustrato y un electrolito dado, a través de tratamientos de monorientación, se puede obtener un determinado plano cristalino, entonces también se pueden obtener todos los planos cristalinos (hkl) del sustrato.
- Si para un sustrato y un electrolito dados, la presencia de un adsorbato extra no perturba el desarrollo de un plano cristalino dado, entonces tampoco perturba el desarrollo de los demás planos cristalinos (hkl). (La inversa también es válida).

III. 4. 4. Proporción de átomos superficiales removidos en cada hemicycle.

Otro aspecto interesante a tener en cuenta es conocer qué fracción de átomos es removida de la monocapa superficial de Pt, difundiendo a la solución, y cual pasa a formar $Pt(OH)_4$ en la red. De la Tabla II para tratamientos de onda cuadrada a $f=3,12$ kHz con $E_s=1,25V$, $E_j=0,25V$ y relación $\tau_s/\tau_j=3$, se encuentra que se disuelven $189 \mu gr$ de Pt en 30 minutos para un área de $0,33cm^2$. Tomando el peso atómico del Pt como $195g/mol$ surge que se disuelven $3,1378 \times 10^{11}$ átomos Pt/cm^2 por ciclo. Sabiendo que la densidad superficial de átomos de Pt oscila entre $1,30$ y $1,5 \times 10^{15}$ át/ cm^2 se concluye que se disuelve 1 átomo de Pt por cada 4000 ó 5000 átomos superficiales por ciclo. Obviamente esta cantidad variará con la frecuencia y con los límites E_s y E_j , si bien cabe recordar que la cantidad de Pt detectada es siempre el saldo entre la cantidad disuelta y la depositada.

Si mediante fotografías SEM se determina la cantidad desplazada de átomos de Pt en la formación del facetado, para un tratamiento a 6 kHz entre $E_s=1,5 V$ y $E_j=0,05 V$, el resultado es que se disuelve, por ciclo, 1 átomo de Pt por cada 10.000 átomos superficiales.

Esta cantidad concuerda con los datos anteriores si tenemos en cuenta que, en este caso, la frecuencia es el doble. Esta estimación se hace en base a la medida directa de varias aristas de las facetas formadas (de 1 a 2 μ en el caso analizado), estableciendo un promedio, e infiriendo luego un espesor promedio del metal disuelto durante el tratamiento (24 horas en este caso).

III. 4. 5. Determinación de la parte promotora de la monorientación en la perturbación electroquímica .

Finalmente, cabe hacerse las siguientes preguntas ¿es la monorientación el resultado de un ciclo parcial (expresado por A en Fig. 26) comprendiendo un salto de potencial desde E_i a E_s , un tiempo de permanencia óptimo τ_s en E_s y otro salto desde E_s a E_i o viceversa (B en la Fig. 26)? O bien, ¿se monorienta con sólo un salto de potencial desde E_i a E_s (C) o desde E_s a E_i (D), o con ambos independientemente?

Sabiendo que la monorientación depende fundamentalmente de Pr y W , se la debe analizar entonces bajo este aspecto. Por lo tanto, si A fuera el promotor de la monorientación, bastaría ampliar τ_s , manteniendo $\tau_i = cte$, y la monorientación tendría que desaparecer o al menos disminuir notoriamente. Por otra parte, si fuera B el promotor, lo mismo ocurriría ampliando τ_i y manteniendo τ_s constante.

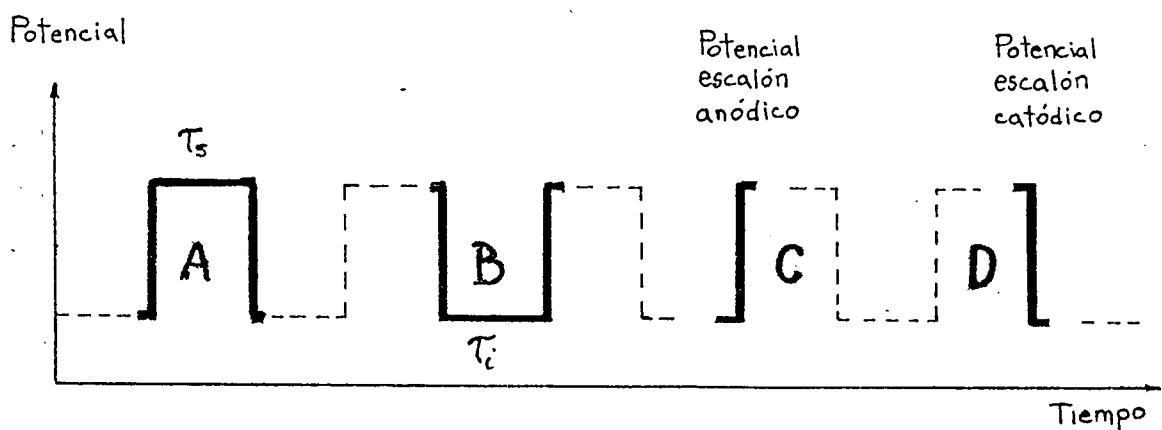


Fig. 26. Se representan en forma esquemática cuatro alternativas posibles para la generación de la monorientación A) Ciclo parcial de potencia, secuencia escalón anódico; escalón catódico, donde se deja fijo τ_s . B) escalón catódico- escalón anódico, donde se deja fijo τ_i . C) Potencial escalón anódico. D) Potencial escalón catódico.

Este es el caso de los ensayos de Asimetría Controlada donde Pr y W son constantes.

En estos ensayos, si A o B fueron los promotores, la asimetría en un sentido o en otro debería dar resultados "asimétricos" con respecto a la monorientación. Pero esto no resulta así en la práctica, por lo cual surge que el promotor de la monorientación debe ser el escalón de potencial C o D o ambos, pero no en forma enlazada.

Los mecanismos explicados en las páginas anteriores concuerdan con el desarrollo de la monorientación en el escalón de potencial catódico (D), es decir, en el salto de potencial desde E_g a E_i . En el salto de potencial C, la única especie que se acerca a la superficie es el OH mientras que los átomos de Pt disueltos se alejan de la red, esto es, no existe una masa equivalente importante para golpear la red. Por otro lado, en el salto de potencial D se produce la adsorción de H a $E_i < 400\text{mV}$ y la deposición de átomos de Pt, involucrando en este último caso una masa equivalente significativa.

Luego, se puede inferir que sólo el escalón de potencial hacia valores catódicos es el promotor de la monorientación.

Por otro lado, tal cual se vió en el capítulo II, al pasar a un potencial anódico, el OH inicia su acción sobre la superficie sólo en bordes e imperfecciones y "avanza" a través de éstos extrayendo los átomos lábiles, y atacando también preferencialmente las superficies de estructura abierta como la (100). Es decir, el OH se adsorbe preferencialmente sobre los átomos estructuralmente más inestables, o como en los casos descritos, en aquellos inestabilizados dinámicamente.

Por lo tanto, el OH, en estos casos, es el agente mediador que permite que la monorientación se desarrolle, aunque también puede serlo cualquier otra especie que cumpla el oficio de extraer los átomos de Pt.

Además, desde el punto de vista de la Mecánica Clásica, para producir oscilaciones de consideración en la red superficial hasta el punto de desestabilizar los átomos con un solo golpe, la masa del átomo incidente debe ser al menos similar a la de los átomos de la red.

III.5. - Patrones cristalográficos

III.5.1 - Introducción

Cuando se somete un cristal a un ataque químico o electroquímico por la acción combinada de adsorbatos (provenientes de reactivos gaseosos o en solución) y/o temperatura, el resultado es la aparición de una superficie facetada macroscópicamente teniendo cada macrofaceta una dirección o empaquetamiento cristalino determinado, quedando normalmente coexistiendo en la superficie cristalina dos o más empaquetamientos cristalinos diferentes. Esto se manifiesta no sólo en las distintas direcciones de las macrofacetas sino también en la presencia de polos cristalinos planos de diferente ordenamiento atómico (27, 32). Se puede ver, a modo de ejemplo, los ataques producidos en esferas monocristalinas de Pt sometidas a determinadas temperaturas en atmósferas de O_2 , NH_3 y CO (Fig. 27), (33).

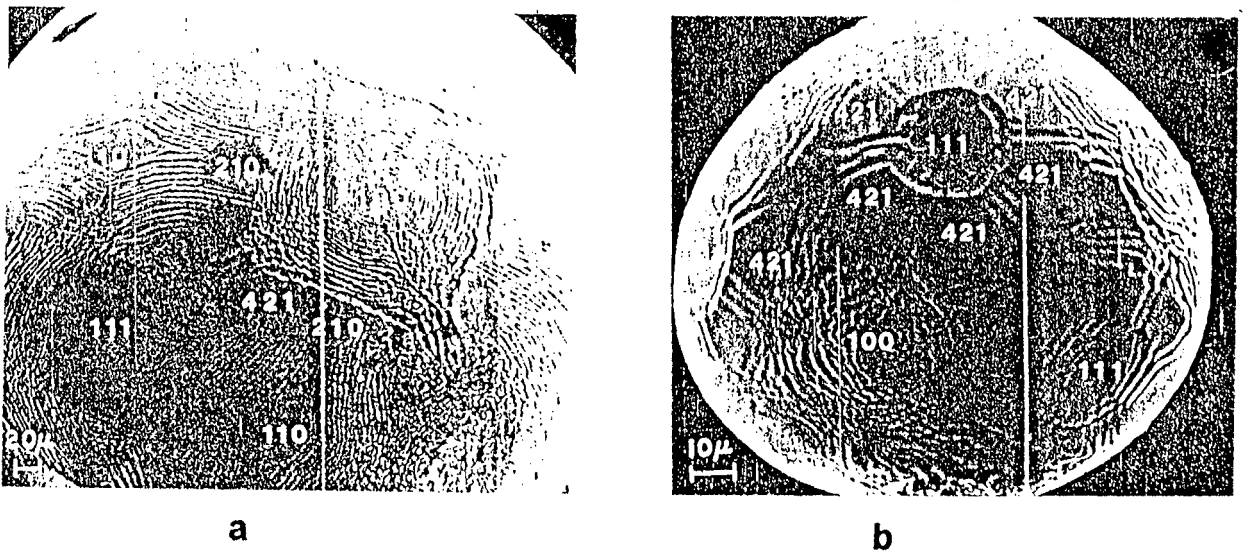
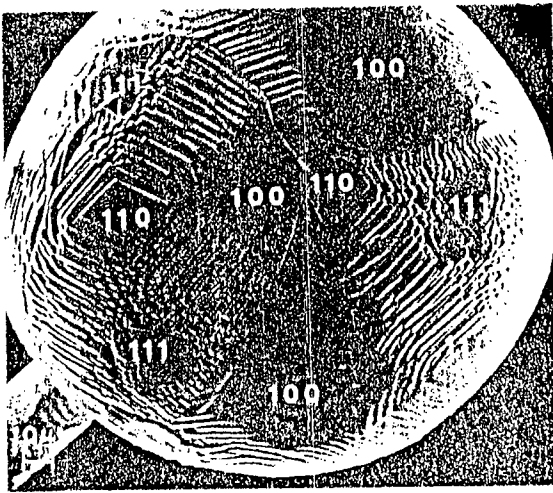
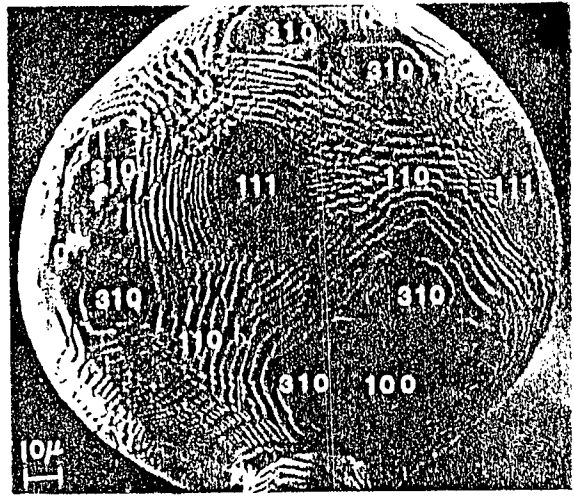


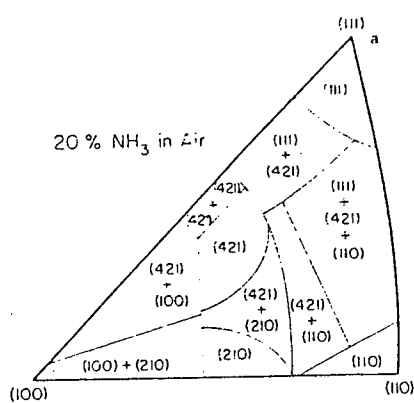
Fig. 27. a) Fotografía SEM de una esfera de Pt, $\phi = 0,01\text{mm}$ después de ser expuesta en atmósfera de 20% NH_3 en aire a 1200°K por 5 horas, donde se muestran las familias de planos $\{421\}$ y $\{210\}$ y $\{111\}$ desarrollados y la posición de los planos $\{111\}$ y $\{100\}$ (33).
 b) Fotografía SEM de una esfera de Pt usada en la descomposición del NH_3 a 1250°K . Después de 22 horas los planos $\{111\}$ y $\{421\}$ aparecen chatos, mientras que los planos $\{100\}$ son chatos sólo cerca del polo (34).



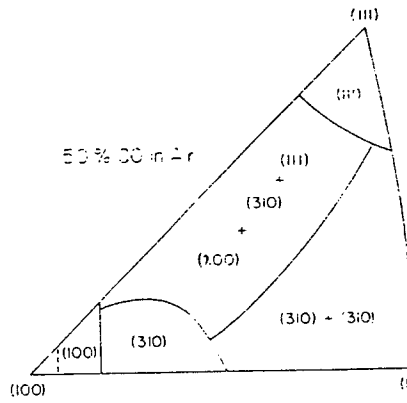
c



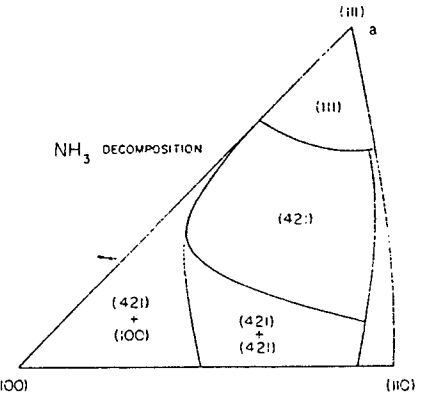
d



e



f



g

c) Fotografía SEM de una esfera (aleación de Pt-30%Rh) usada en la oxidación de NH_3 al 10% en aire a 1250°K . Se observan principalmente el desarrollo de los planos $\{110\}$ y $\{100\}$. Los planos $\{111\}$ sólo permanecen lisos cerca de los polos.

d) Fotografía SEM de una esfera de Pt, $\phi = 0,02\text{mm}$, usada en la oxidación de 50% CO en aire a 1150°K por 2 horas. La superficie consiste de planos $\{111\}$, $\{100\}$ y $\{310\}$ alrededor de los cuales se ha desarrollado el facetado.

Triángulos estereográficos construidos en base a fotografías SEM obtenidas de esferas de Pt y Pt-30%Rh usadas en la descomposición de NH_3 y CO, donde se muestran los principales planos desarrollados después de cada tratamiento. e) luego de la oxidación de NH_3 al 20% durante 5 horas a 1200°K . f) luego de la oxidación de CO al 50% en aire a 1150°K durante 2 horas, g) luego de la descomposición de NH_3 a 1250°K durante 2 horas..

Excepcionalmente, algunos ataques producen un facetado compuesto por una única estructura cristalina como el $\{111\}$ (Fig. 28) (34).

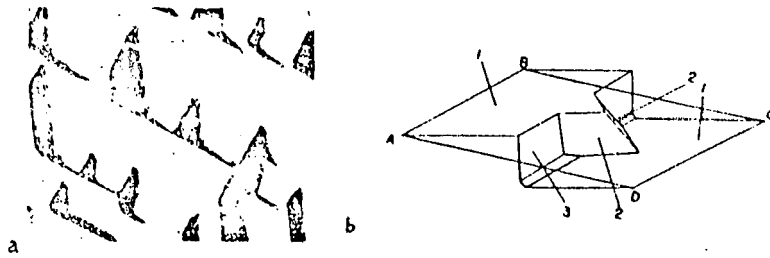


Fig. 28. a) Fotografía TEM (microscopio electrónico de transmisión) de réplicas de superficie (311) de cobre reacomodada después de reaccionar durante 7 días en atmósfera de mezcla de 12% de oxígeno en hidrógeno a 400°C. Escala 5000x b) Diagrama geométrico de la intersección de tres planos {111} con una cara cristalina de orientación (311), mostrando que las facetas en (a) son planos {111} exclusivamente.

Pero ¿cuál es el aspecto que ofrece una esfera monocristalina de Pt si se facetada toda su superficie con planos paralelos a una única familia de planos {100} ó {111}?

A modo de ejemplo bidimensional, se muestran 2 superficies, una facetada (100) (Fig. 29a) y la otra facetada (111) (Fig. 29b).

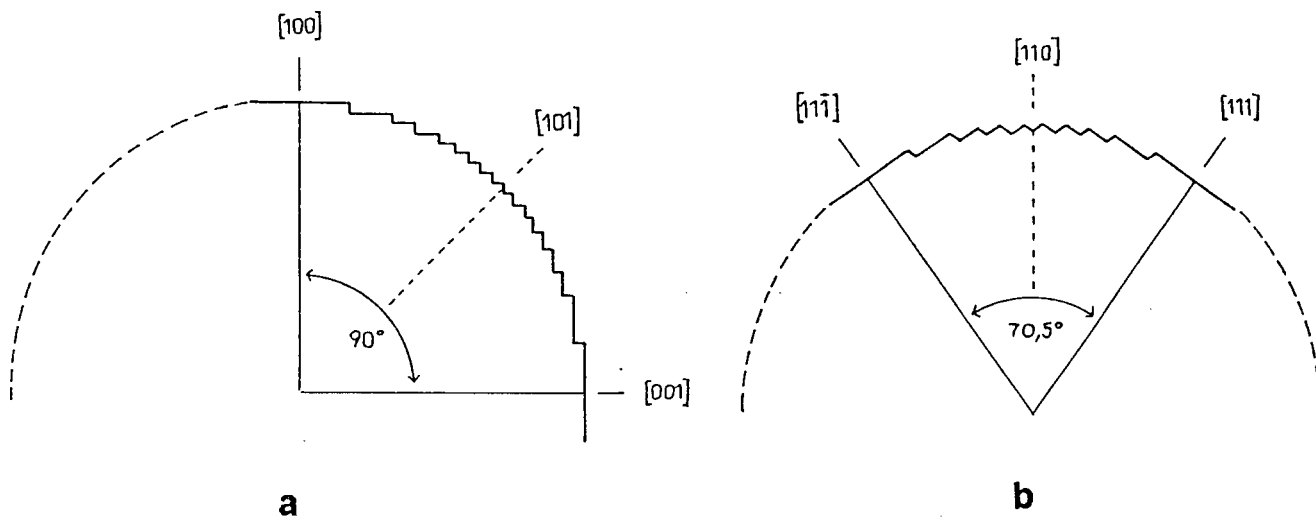


Fig. 29. Diagrama bidimensional donde se presentan las posiciones relativas de planos de la familia {100} (a) y {111} (b), y el facetado adyacente coherente con los mismos.

En la Fig. 29a se observan los planos polares (100) y (001) y sus respectivas direcciones [100] y [001] perpendiculares a los mismos, $[100] \wedge [010] = 90^\circ$. Para trasladarse del polo [100] siguiendo la curvatura de la superficie hasta el polo [001] y mantener la misma orientación cristalográfica, se debe ir cortando la superficie en facetas paralelas a ambas direcciones, [100] y [001], en forma de escalones, los cuales atraviesan la región (101) facetándola.

De la misma manera, en la Fig. 29b, al trasladarse desde el plano $(11\bar{1})$ hasta el plano (111) cortando la curvatura superficial original por medio de facetas paralelas a los mismos, (siendo el ángulo entre facetas el mismo que hay entre los dos planos polares: $[11\bar{1}]^{\wedge}[111]=70,53^{\circ}$), pasando por la región (110) , da lugar a un facetado escalonado. (En una curvatura tridimensional confluyen en la región (100) , 4 bandas de escalones generando en su intersección pirámides de 4 lados). Ambos facetados son incompatibles entre sí geoméricamente y no pueden coexistir sin haber una mutua interferencia en las zonas de común competencia.

Un ejemplo claro de facetado múltiple o multipolar lo vemos en la Fig. 30 donde

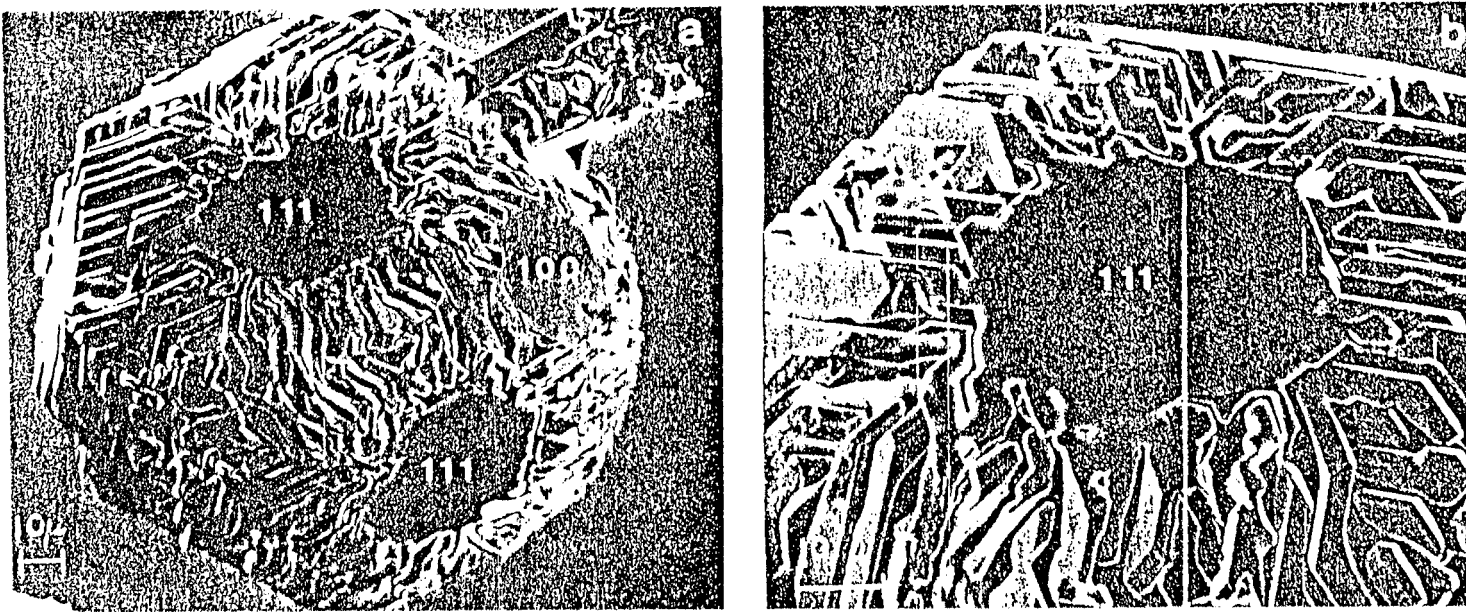


Fig. 30. Esferas monocristalinas de Pt intensamente facetadas (a) y (b), usadas en la oxidación de C_3H_8 al 2% en aire a $1100^{\circ}K$ durante 2 horas exhibiendo sólo los planos $\{100\}$ y $\{111\}$.

posteriormente a un ataque químico de una esfera monocristalina de Pt en atmósfera de aire con 2 a 3% de C_3H_8 a $1100K$ por 2 horas, se observa la conservación de los planos polares $\{100\}$ y $\{111\}$ resultando el resto de las regiones intensamente facetadas (33). Si se observa con detalle la fotografía, se encuentra que las caras de estas facetas son paralelas a uno u otro polo de las familias $\{100\}$ y $\{111\}$, asemejándose más bien a un facetado de "interferencia" donde compiten los escalonados del $\{100\}$ con los del $\{111\}$ y los patrones de simetría armónica desaparecen.

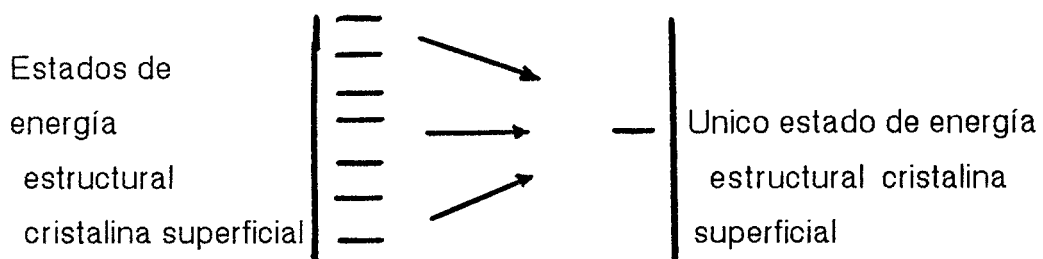
De las figuras se puede deducir que, para que exista un solo patrón cristalino en una esfera monocristalina, debe existir un solo tipo de familia de planos polares y un correspondiente facetado adyacente coherente con la misma. O viceversa la aparición de una geometría cristalina de patrón único en una esfera monocristalina revela que su superficie está formada atómicamente por una terna única de índices de Miller cristalinos (hkl).

El mensaje subyacente en esta unicidad cristalina es de suma importancia pues es reveladora del principio que gobierna al proceso electroquímico de la monorientación.

Desde los distintos ángulos conceptuales con que se observe el fenómeno, de monorientación surge siempre que:

La estructura cristalina emergente en la superficie esférica (familias de distintos índices de Miller) es transformada en una superficie de una única familia de índices cristalinos {hkl}.

-Desde el punto de vista de la energía de la estructura cristalina superficial todos los estados energéticos superficiales son llevados a un único estado, el resultado es: una superficie monoenergizada (exceptuando los bordes de las macrofacetes). En forma gráfica:



Esto significa que se puede elegir la estructura cristalina (hkl) a lograr por el tratamiento de monorientación con los mismos adsorbatos, independientemente del estado del sustrato (a diferencia de los facetados químicos). De esto, se concluye, que el principio que rige el fenómeno de la monorientación no se debe al sustrato o al adsorbato sino a un estado espacio-temporal interfacial propio (conformado por un estado electrodinámico adsorbato-sustrato) que determina el resultado de los procesos disolución-deposición.

Por sus características, este principio rige también para toda estructura cristalina conductora en contacto con un adsorbato adecuado de modo que se puede establecer un control electroquímico de la interfase durante los procesos de disolución y deposición metálica.

Este estado interfacial propio existe sólo durante el proceso de monorientación y desaparece cuando éste concluye. De esta manera, el proceso de monorientación

electroquímico siempre genera un solo estado superficial cristalino (nunca múltiples estados).

Se puede definir ahora en forma más rigurosa la monorientación:

El fenómeno de monorientación se refiere al proceso que ocurre por aplicación de perturbaciones electroquímicas de potencial repetitivas a una interfase metal-solución durante el cual se conforma un monoestado especial e independiente de la misma que tiende a transformar la superficie del sustrato conductor en una estructura única consistente en la repetición de un patrón cristalino mínimo en toda la superficie. En los procesos que implican inserción atómica o crecimiento cristalino por deposición, el patrón estructural se repite tridimensionalmente.

III.5.2 - Descripción de las superficies obtenidas

Las superficies obtenidas como resultado de la aplicación de perturbaciones de potencial repetitivas se pueden agrupar en 5 clases o tipos ordenados por aumento de la complejidad estructural (Fig. 31):

1) de facetado atómico; 2) macrofacetadas; 3) talladas; 4) de facetado emergente (dendrítico, dodecaédrico, octaédrico, cúbico); 5) globulares

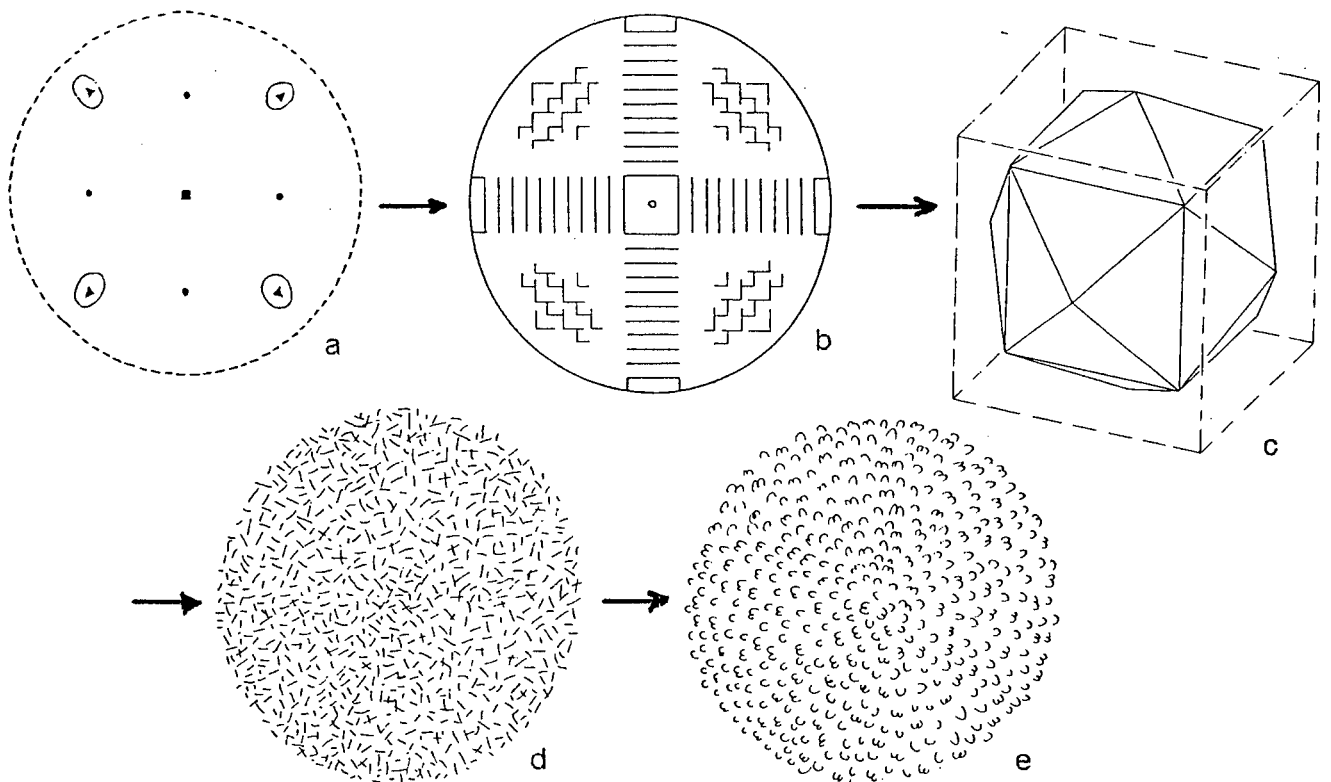


Fig. 31. Esquema donde se presentan por orden de complejidad estructural las superficies obtenidas por aplicación de perturbaciones de potencial periódica, agrupadas en 5 clases o tipos: a) facetado atómico b) macrofacetado c) tallado d) de facetado emergente (dendrítico, dodecaédrico, octaédrico, cúbico) e) globular.

En la Fig. 31 el sentido de las flechas indica también una mayor área superficial.
 - Las superficies con facetado atómico son aquellas formadas por planicies interrumpidas por escalones monoatómicos. Según la dirección [hkl] considerada la superficie resultará compuesta por esquinas, pirámides o escalones de muy pocos átomos de lado. Desde el punto de vista macroscópico, la superficie presenta un aspecto liso especular (Fig. 32).

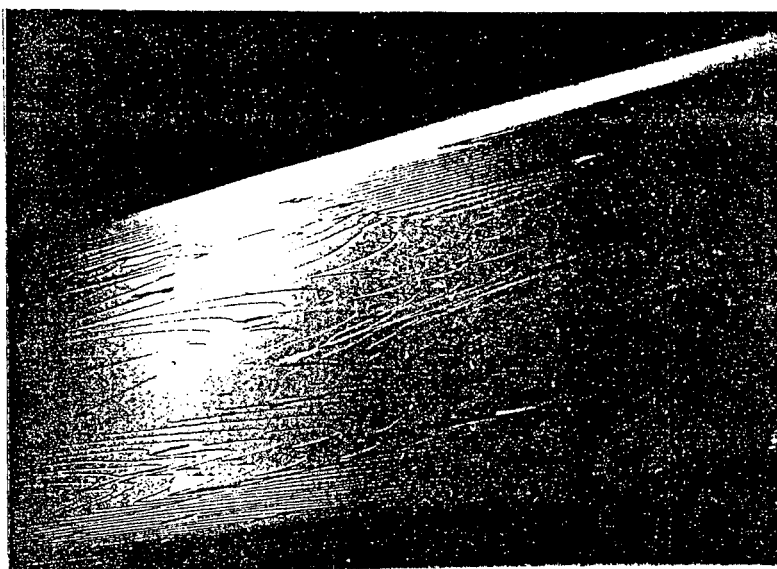


Fig. 32.- Imagen por reflexión (modo REM) de una esfera de Pt monocristalina ($\phi = 0,2$ mm) obtenida con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) .

- Superficies macrofacetadas: son aquellas que exhiben el desarrollo de un facetado superficial cuyas dimensiones pueden ser visibles con bajas magnificaciones (del orden de 100x).
- Superficies talladas son aquellas resultantes del corte macroscópico del cristal, creando un cuerpo geométrico cuyos vértices son del orden del tamaño del cristal.
- Superficies de facetado emergente: son aquellas con estructuras geométricas desarrolladas sobre la superficie original del sustrato (dendritas, cubos y dodecaedros apilados).
- Superficies globulares: son las que exhiben el desarrollo de estructuras moleculares carentes de un orden geométrico visible, aunque pueden estar constituidas por racimos o grupos de átomos con un patrón cristalino mínimo repetible.

A continuación, a título de ejemplo, se presentará una descripción de las morfologías correspondientes a superficies macrofacetadas y talladas.

III. 5.2.1 - Superficies macrofacetadas

Con el fin de facilitar la interpretación del facetado producido por aplicación de perturbaciones de potencial a un monocristal esférico de estructura cristalina cúbica simple, centrado en las caras o centrado en el cuerpo, se ha desarrollado en este trabajo de tesis un Atlas de Patrones Cristalográficos donde se muestran en forma esquemática todas las simetrías cristalinas posibles que pueden surgir. En la Sección II están representadas las correspondientes a las superficies macrofacetadas. Su construcción está regida por el principio de que los polos primeros vecinos están unidos entre sí por escalones (pág. 251 del Atlas). Además se han incluido casos donde la estructura atómica lindante a los polos desarrollados favorece el desarrollo de bandas escalonadas extras en dirección a los polos segundos vecinos.

El aspecto que presenta la esfera monocristalina de Pt resultante del tratamiento de monorientación, corresponde al de una geometría que respeta la aparición de sólo el tipo de familia $\{hkl\}$ de planos cristalinos buscado. El proceso de monorientación deja los planos polares lisos y abarcando una región lo más amplia posible compatible con la curvatura de la esfera, tal como se ilustra en la superficie resultante de un tratamiento de monorientación (100) (Fig. 33).

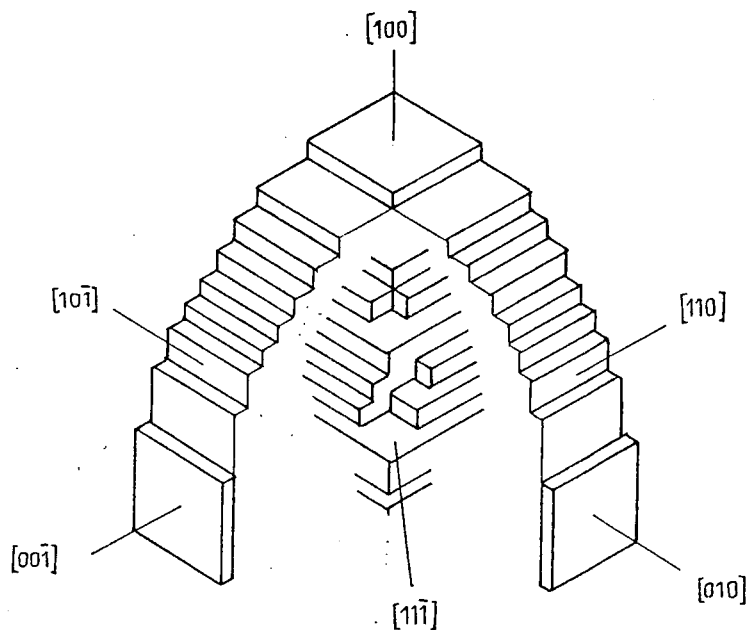


Fig. 33. Esquema mostrando 1/8 de la superficie de una esfera monocristalina resultante de una monorientación (100).

A partir del borde de la planicie, la superficie desciende en escalones cuyas caras superiores se conservan paralelas al plano polar, siendo el borde del escalón paralelo al siguiente plano polar hacia donde se dirige el escalonado. De esta manera se sigue la curvatura de la esfera para el caso de una región ubicada entre 2 polos vecinos de la misma familia. Para una región ubicada entre 3 planos polares vecinos, las facetas paralelas a los mismos van convergiendo escalonadamente formando en el centro de la región pirámides de 3 caras, siendo estas últimas paralelas a los planos polares (Fig. 33b).

Al alejarse del centro equidistante de los planos polares acercándose a uno de ellos, los facetados piramidales comienzan a ser asimétricos, aumentando la superficie relativa de la faceta correspondiente al plano más cercano y disminuyendo la de las restantes; las cuales toman paulatinamente la forma de planos más extendidos con escalones quebrados por dichas facetas remanentes. (Fig. 34).

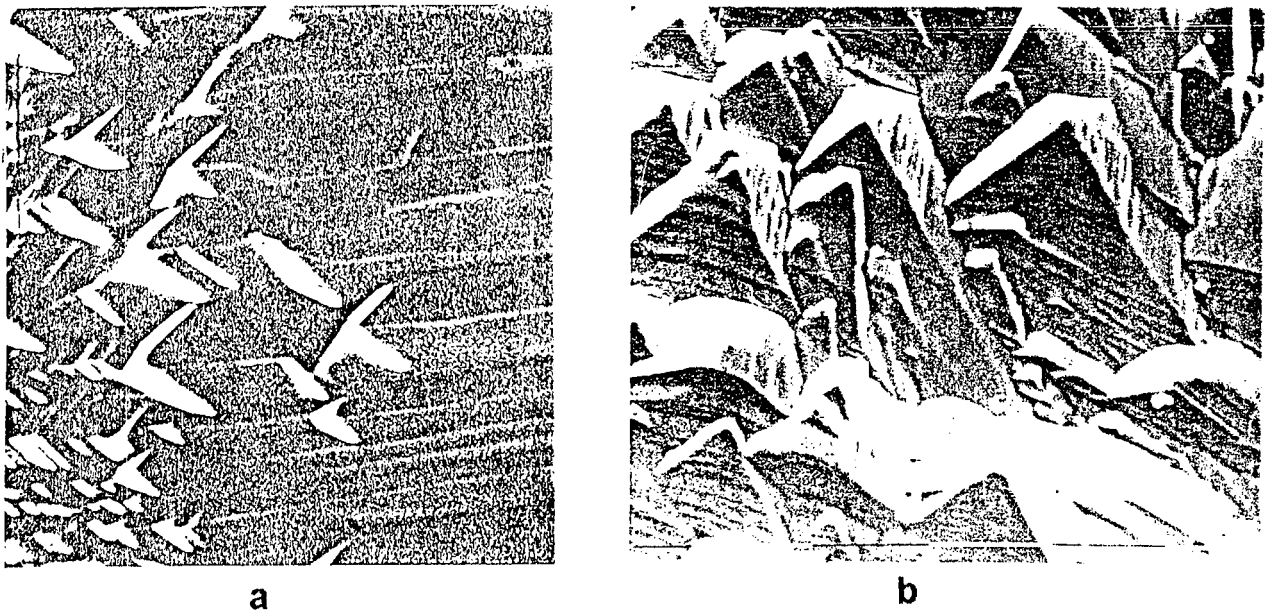


Fig. 34. Fotografías SEM de esferas de Pt luego de ser tratadas con OCRP en 1M H_2SO_4 a) Luego de un tratamiento de monorientación para el desarrollo cristalino con polos cercanos al $[100]$. Detalle donde se muestran cristales asimétricos de 4 facetas: 2 angostas (iluminadas) y 2 alargadas (más oscuras) revelando una región lindante a un escalonado (ver Atlas). b) Luego de un tratamiento de monorientación para un desarrollo cristalino tipo $\{110\}$. Detalle de una zona vecina a la dirección $[100]$. Observar la asimetría de las pirámides revelando que no se hallan exactamente circundando la dirección $[100]$ (centro geométrico equidistante de 4 polos $\{110\}$).

Si durante el tratamiento de monorientación se produjeran agujeros (pits), éstos estarían facetados de la misma forma y con caras iguales a las del caso del facetado piramidal, estando sujetos a la misma variación de asimetría según el lugar geométrico en que se hallan ubicados (Fig. 35).

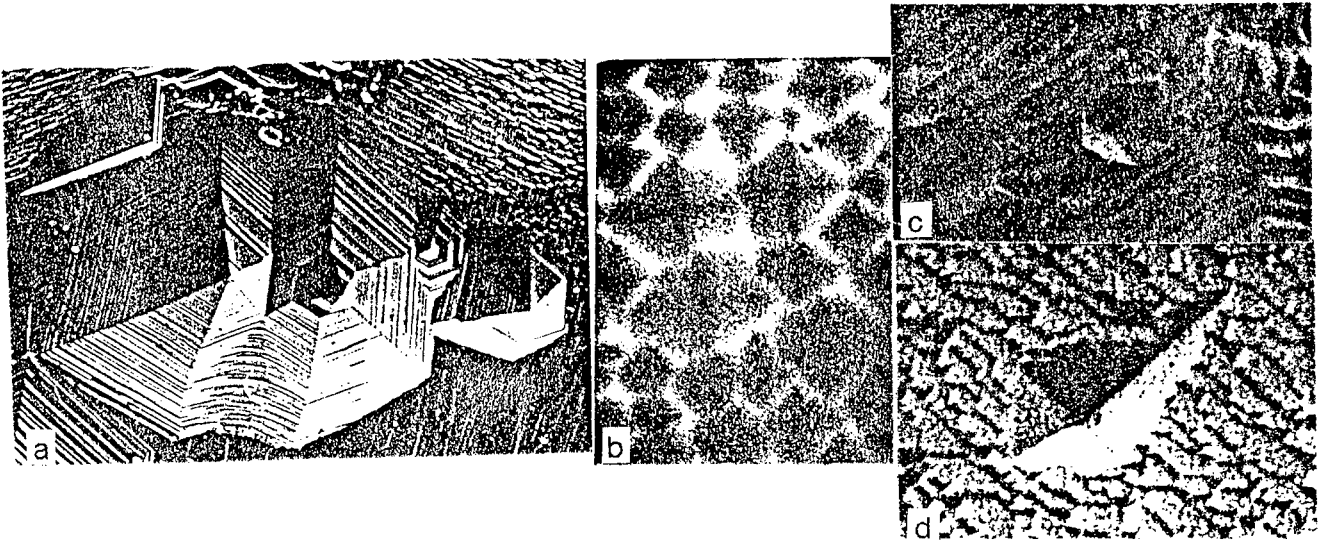


Fig. 35 Detalles de fotografías SEM luego de diferentes tratamientos a esferas de Pt en 1M H_2SO_4 .
 a) Agujeros o pits hexagonales ubicados en la dirección [111]
 b) Agujeros de 4 facetas y c) de 8 facetas ubicados en las regiones {100}
 d) Agujeros de 4 facetas asimétricos, revelando que su posición es vecina a las regiones {100}.

La misma descripción vale para la región comprendida entre 4, 6 u 8 planos polares.

Independientemente del tipo de tratamiento de monorientación, los facetados piramidales simétricos de 3 y 6 caras se hallan ubicados en la región del polo [111], en tanto que las de 4 y 8 caras se ubican en la región que tiene por centro a la familia de polos [100] (Fig. 36). Los mismos facetados pero asimétricos se hallan ubicados en las zonas vecinas a los polos [111] y [100] respectivamente (pág. 253/4 del Atlas).

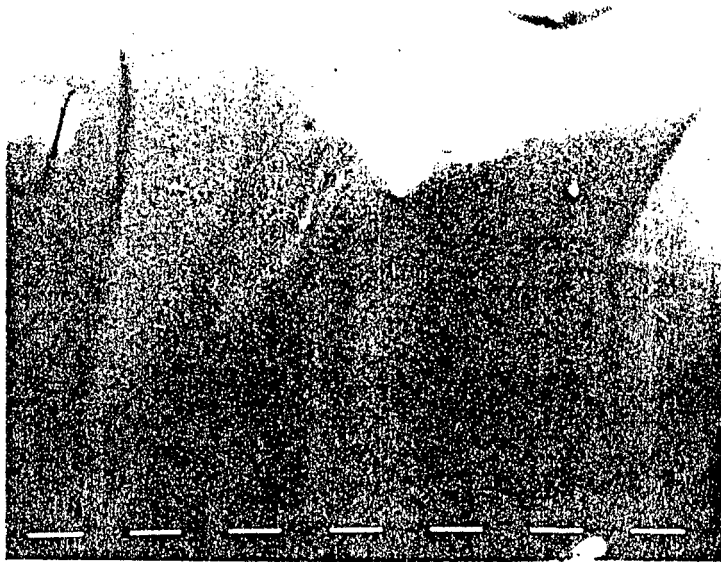


Fig. 36. Detalle de fotografía SEM, escala 1 μ m, tomada de una esfera monocristalina de Pt luego de un tratamiento con OCRP en 1M H_2SO_4 para el desarrollo de facetado (110). La pirámide simétrica de 4 caras se halla ubicada en el polo [100]. Sin embargo la base de la misma está quebrada revelando que los parámetros de monorientación para el desarrollo de la monorientación (110) no estaban adecuadamente ajustados.

A su vez, la región polar [110] resulta normalmente facetada en escalones o, en algunos casos, en pirámides.

En la Fig. 37 se observa una región de una esfera de Pt que a través de un tratamiento de monorientación, desarrolló polos de multiplicidad 24 ubicados en la zona [001] y cercanos al polo [100], presentando una geometría de tipo romboidal asimétrico. El esquema correspondiente se muestra en la Fig. 38. (La formación de rombos simétricos por tratamientos de monorientación sólo puede hallarse en la región ubicada en la dirección [110]).

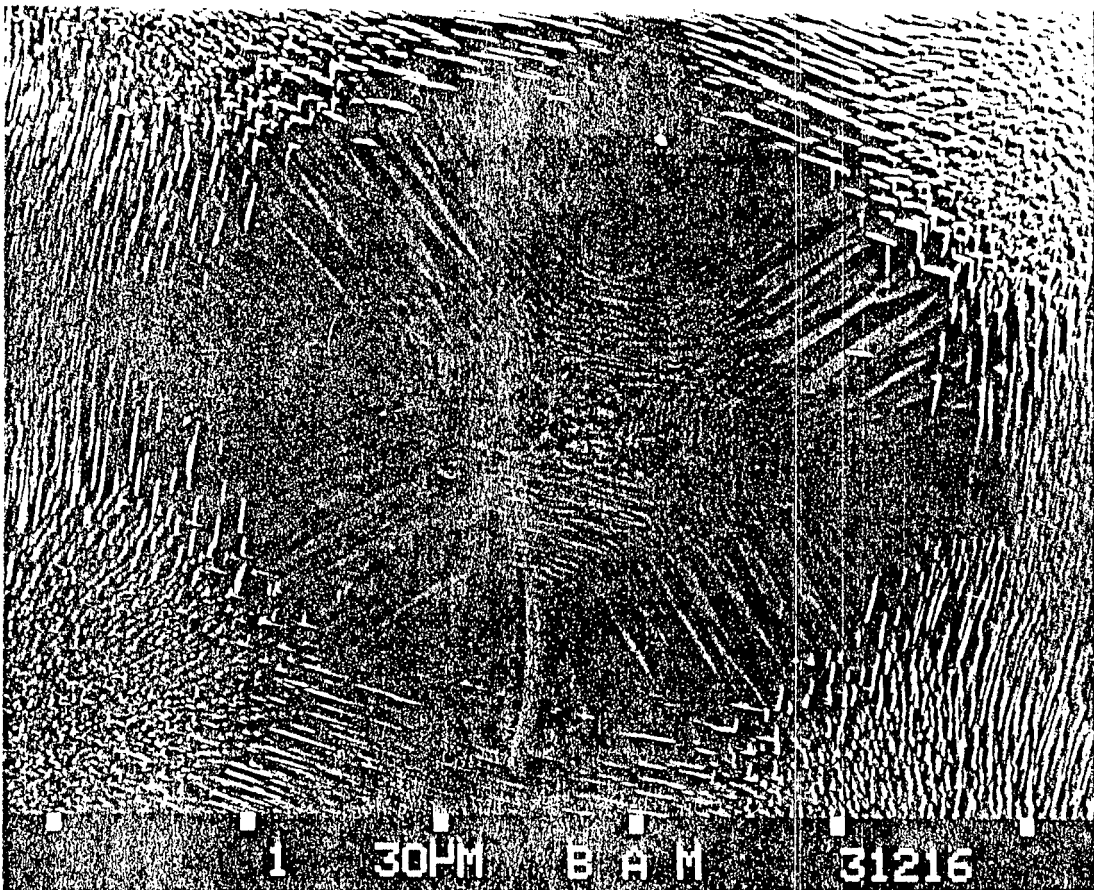


Fig. 37. Fotografía SEM, escala 30µm, mostrando la región (100) tomada de una esfera monocristalina de Pt luego de recibir un tratamiento con OTRP en 1M H₂SO₄ a f=3,7kHz entre E_i=0,04V y E_s=1,4V durante 12 horas.

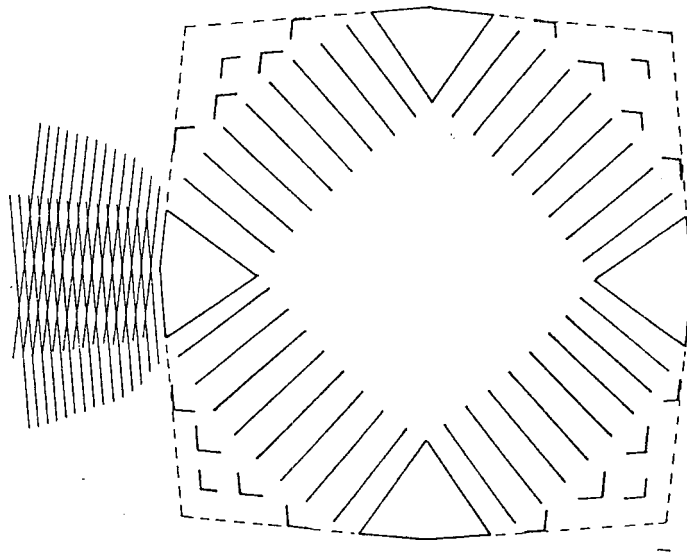


Fig. 38. Esquema realizado en base a la Fotografía SEM de la Fig. 37 donde se muestra los 4 polos desarrollados y el facetado adyacente.

Los polos de multiplicidad 24 están unidos entre sí por un escalonado suave, de bajo ángulo de intersección entre sus facetas, pues así lo están las direcciones de los planos polares que los determinan. El centro de esta región está facetada por la concurrencia de los planos polares, quedando manifestado el lugar exacto del mismo por la presencia de una pirámide simétrica (Fig. 39).

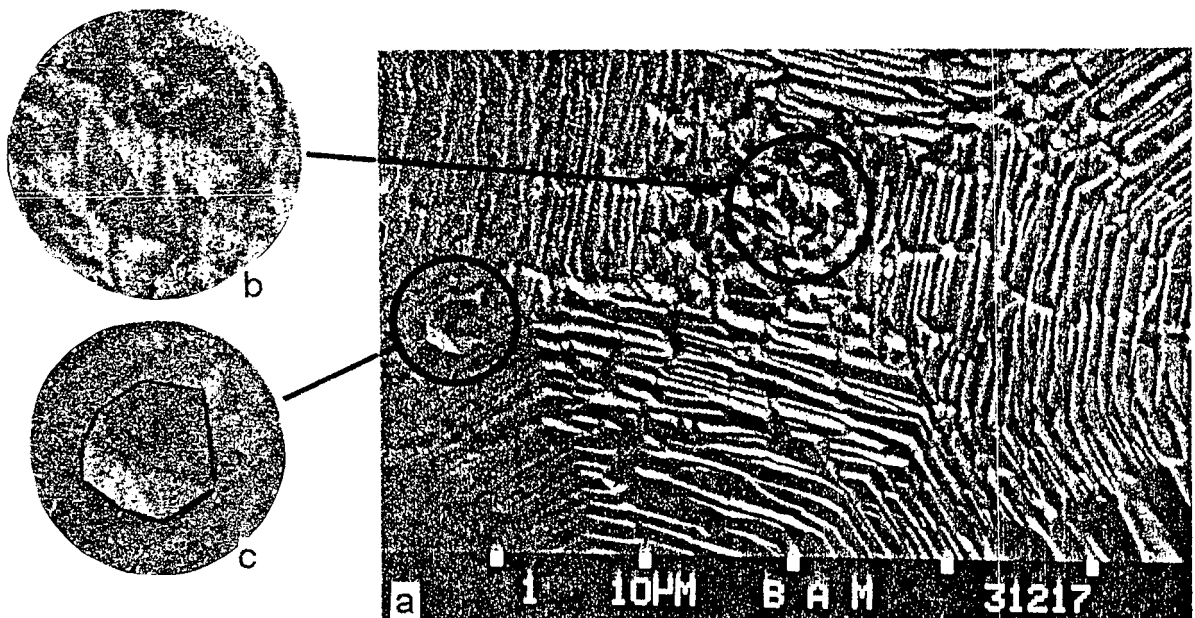


Fig. 39. a) Fotografía SEM, escala 10µm, mostrando el centro de la región (100) (ver Fig. 38), de una esfera monocristalina de Pt luego de recibir un tratamiento con OTRP en 1M H_2SO_4 a $f=3,7kHz$ entre $E_i=0,04V$ y $E_s=1,4V$ durante 12 horas. b) Detalle ampliado donde se observa las pirámides centrales. c) Detalle ampliado de un agujero octofacetado asimétrico; los bordes han sido remarcados artificialmente.

De cada uno de estos 4 polos parte una doble banda escalonada que se dirige respectivamente a otras tantas regiones de cuadrupolos formados alrededor de la familia de direcciones $\{100\}$ (Fig. 40).

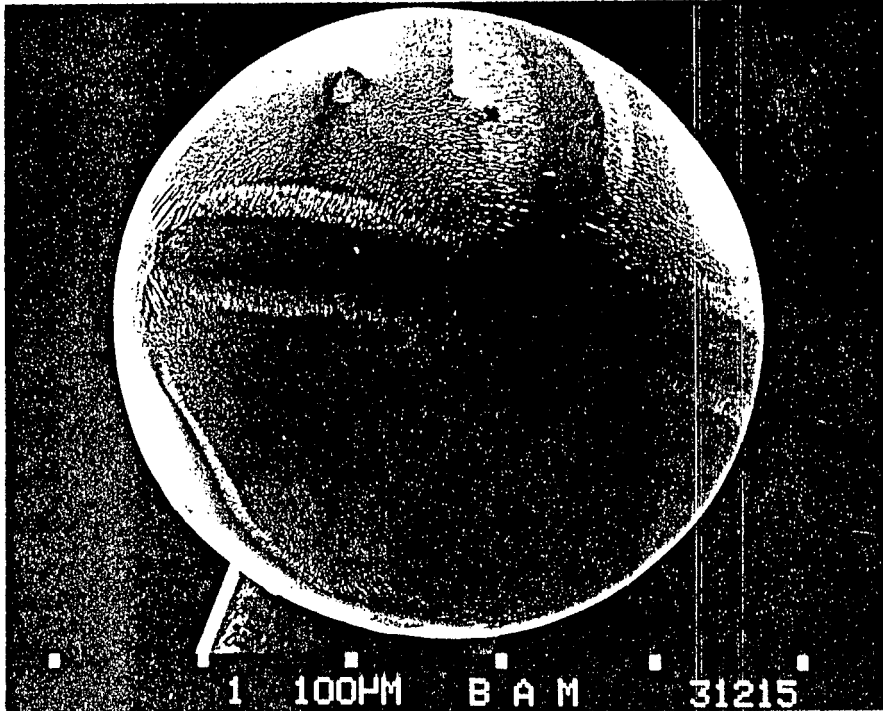


Fig. 40. Fotografía SEM panorámica, escala $100\mu\text{m}$, mostrando la esfera monocristalina de Pt luego de ser tratada con OTRP en $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ a $f=3,7\text{kHz}$ entre $E_1=0,04\text{V}$ y $E_s=1,4\text{V}$ durante 12 horas.

La doble banda se puede apreciar mejor si se trazan líneas imaginarias a partir de los escalones de un lado de la banda y se prolongan hacia el lado opuesto de la misma. En este caso se notarán que no son paralelas y que a lo largo de toda la banda se solapan en mutua interferencia (Fig. 41).

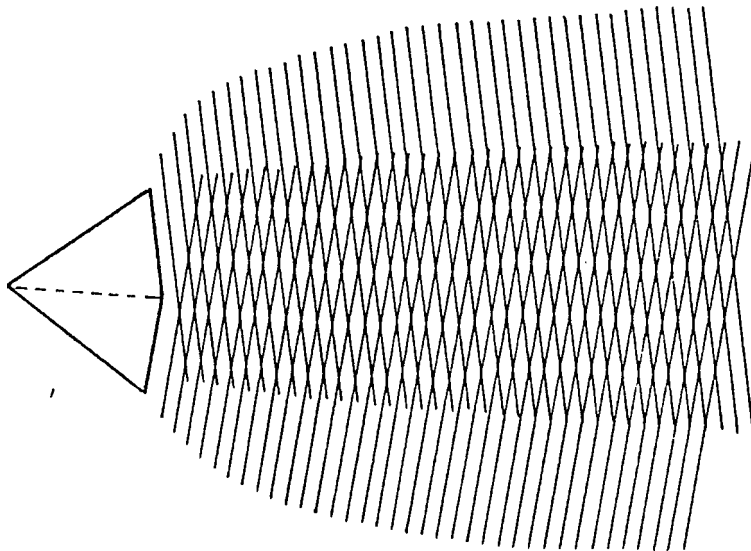
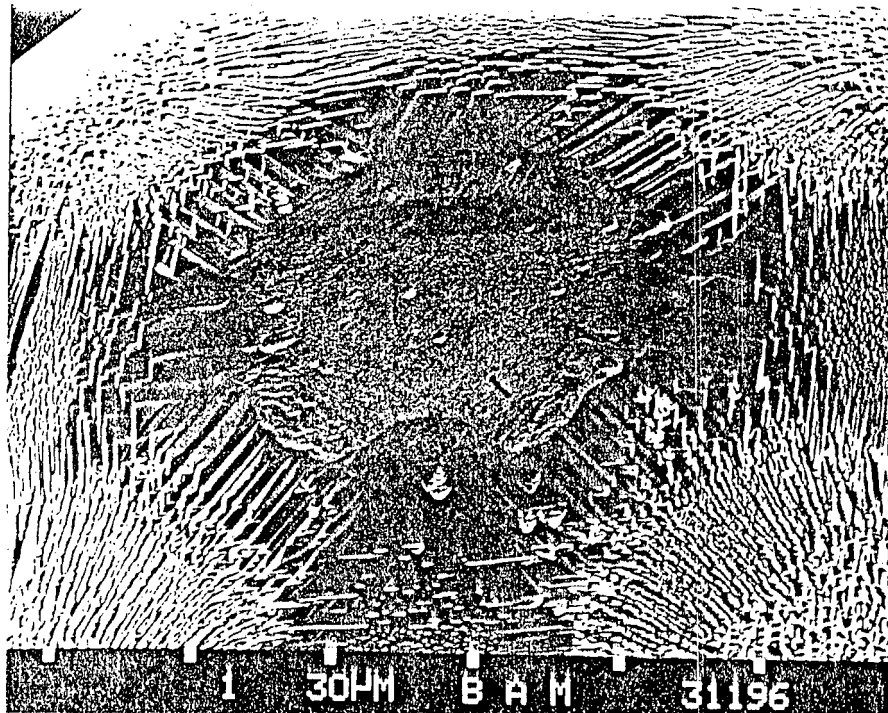


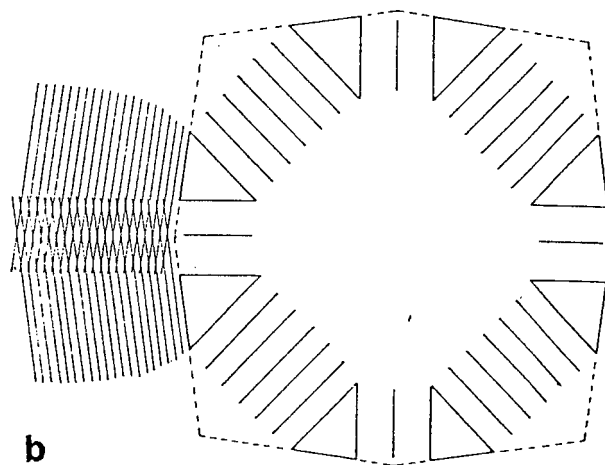
Fig. 41. Esquema donde se muestra como se solapan las 2 bandas escalonadas. La parte de solapamiento o interferencia aparece más oscura tanto en el esquema como en la foto de la Fig. 40, mientras que la fase escalonada libre de la interferencia aparece brillante en la foto de la Fig. 40.

Es muy probable que cada polo corresponda en realidad a 2 polos desarrollados junto al límite de la línea zonal [001] y, por lo tanto, sean de multiplicidad 48, como indirectamente está manifestado a través del pitting octofacetado (Fig 38 detalle).

Como se ve más claramente en la Fig. 42a, la monorientación desarrolló una familia de polos similar a la anterior, pero más separada de la línea imaginaria que representa a la zona [001] (Fig. 42b).



a



b

Fig. 42. a) Fotografía SEM panorámica de la región (100) de una esfera monocristalina de Pt luego de recibir un tratamiento con OCRP en 1M H_2SO_4 , 25°C a $f=3,5kHz$, entre $E_i=0,23V$ y $E_s=1,23V$ durante 13 horas. b) Esquema presentando los polos desarrollada con este tratamiento, los cuales están más separados entre sí.

En la Fig. 42 la doble banda que une cada región de la familia {100} es más ancha y, por ende, la zona de solapamiento entre ambas es más angosta. Dado que el espaciado del escalonamiento es mayor, la zona de interferencia se aprecia con más facilidad. (Fig. 43).

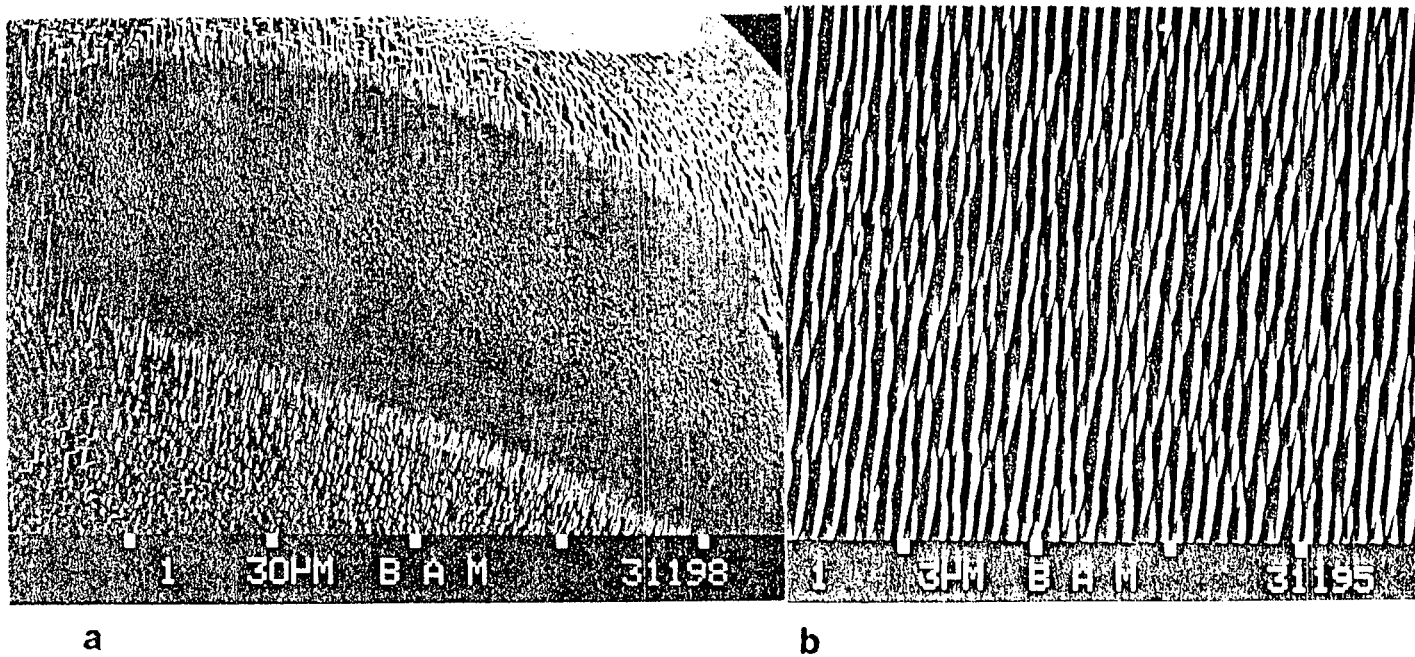


Fig. 43. Fotografía SEM tomada de una esfera monocristalina de Pt luego de ser tratada con OCRP en 1M H_2SO_4 , 25°C, a $f=3,5kHz$ entre $E_i=0,23V$ y $E_s=1,23V$ durante 13 horas. a) región ubicada entre las direcciones [100] y [110]. Observar que la banda escalonada es más ancha y la zona de solapamiento, más angosta. Escala 30µm. b) Detalle de la zona de interferencia. Escala 3µm. Comparar con la zona de interferencia de los esquemas de las Fig. 41 y 42b.

Como dato ilustrativo, se muestra a continuación la formación de simetrías cristalinas más complejas (M24), obtenidas trabajando a bajas frecuencias (que favorecen la electrodeposición) (Fig. 44), como así también la de un patrón cristalino "diferencia" resultante de haber aplicado primero un tratamiento de monorientación (111) y luego uno del tipo (100) (Fig. 45).

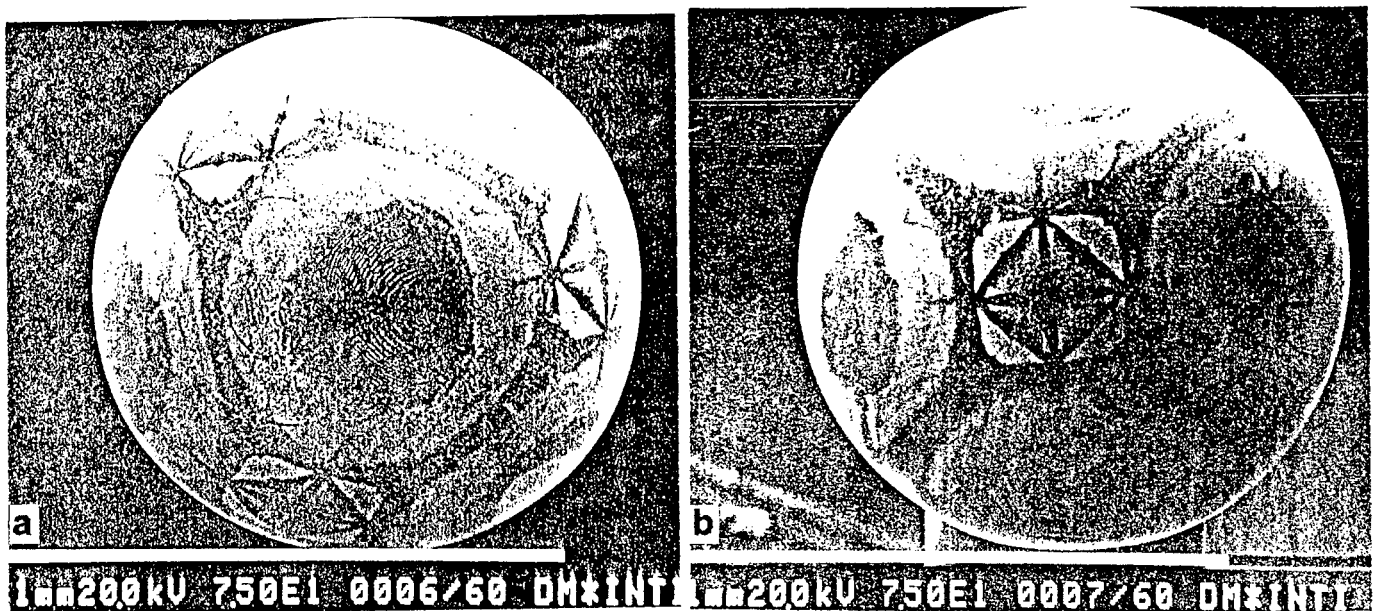


Fig. 44. Fotografía SEM panorámica de una esfera monocristalina de Pt luego de ser tratada en $1M H_2SO_4$ con OCRP a bajas frecuencias. a) vista desde la dirección [111]. b) vista desde la dirección [100], los polos desarrollados están ubicados entre las familias de direcciones {100} y {111}. Escala 1mm.

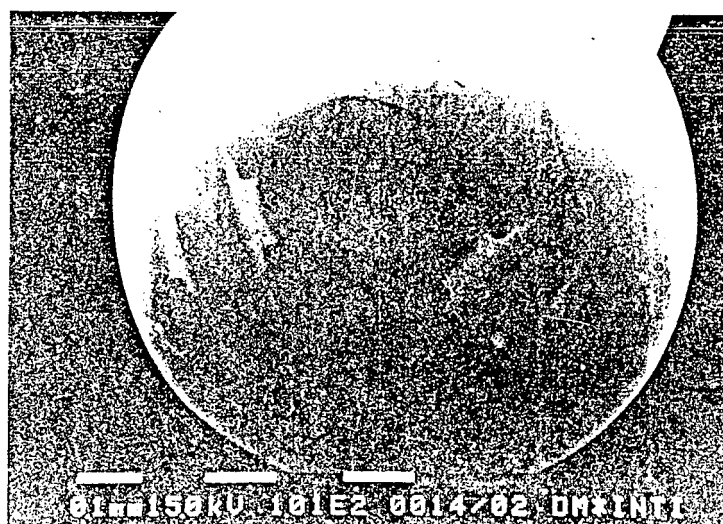
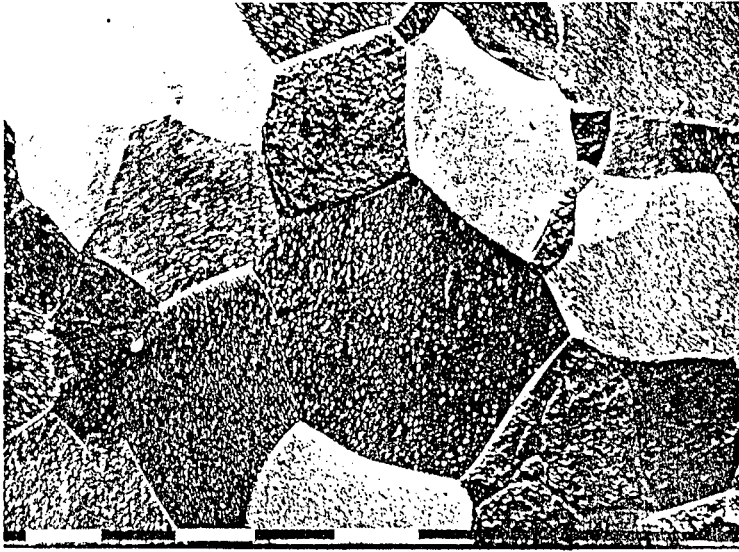


Fig. 45. Fotografía SEM panorámica de una esfera monocristalina de Pt luego de ser tratada con OCRP a bajas frecuencias en $1M H_2SO_4$ primero con límites de potencial correspondientes al desarrollo de la monorientación (111) y luego los correspondientes a la monorientación tipo (100). Escala $100\mu m$.

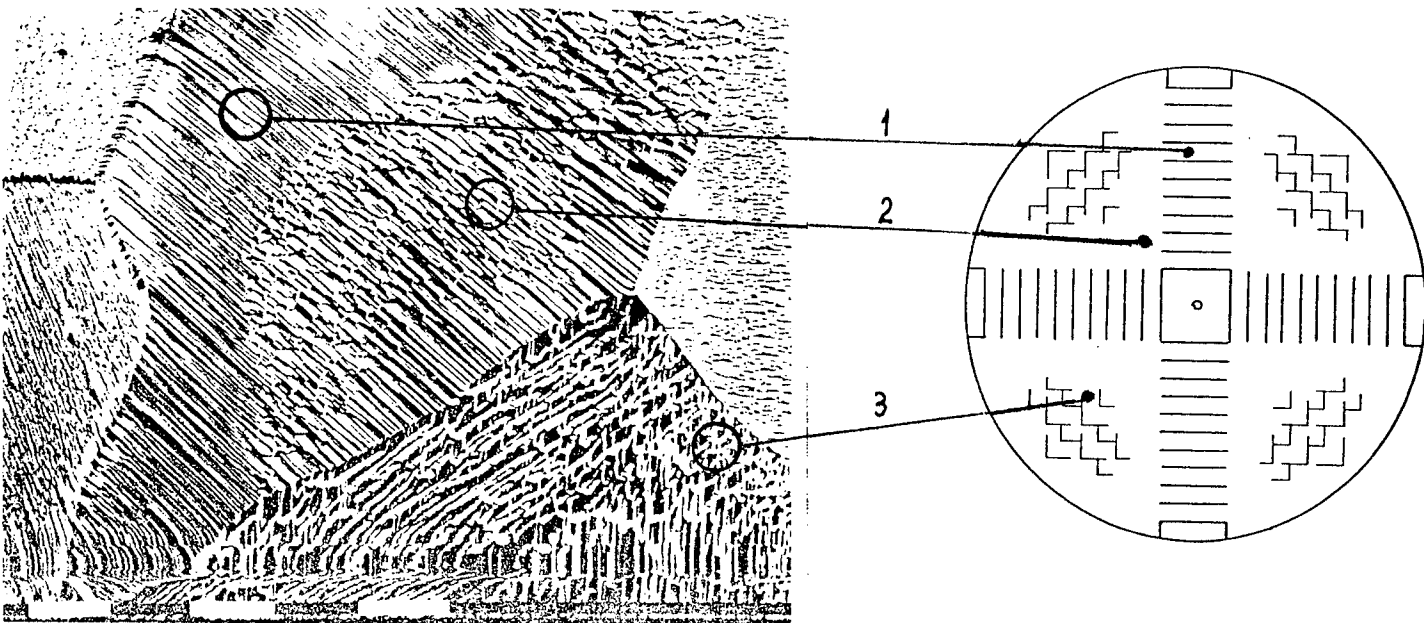
En la Fig. 46a se puede observar el aspecto de un material policristalino, es decir multigranular, antes del tratamiento de monorientación. Luego del tratamiento queda revelada la presencia de los granos, siendo cada uno de ellos un monocristal rotado en distintas direcciones espaciales con respecto al plano de corte de la superficie, lo cual hace emerger en la misma distintos planos cristalinos. Estos planos resultan facetados de la misma forma que las distintas regiones cristalinas de un monocristal esférico.

Por lo tanto, por comparación con los resultados obtenidos con una esfera

monocristalina monorientada se puede estimar *grosso modo* cual es la orientación espacial de cada grano cristalino (Fig. 46b).



a



b

Fig. 46. a) Fotografía SEM de una chapa policristalina de Pt a) sin tratar. Escala 100 μ m.
b) Luego de tratada con OCRP correspondiente al desarrollo de una monorientación tipo (100). Escala 30 μ m. (1). región (110), (2). región cercana al (311), (3). región cercana al (111).

III. 5.2.2 - Cristales tallados

Según la solución electrolítica que se utilice en el tratamiento de la monorientación se puede lograr una acción diferente sobre la superficie del monocristal. Tal es el caso del ácido clorhídrico, el cual dependiendo del tiempo de aplicación y de los potenciales superiores e inferiores de la onda cuadrada puede facetar o "digitalizar" la curvatura de la esfera, o directamente "cortar o tallar" el monocristal en la familia de planos $\{hkl\}$ elegida. Recordemos que por superficies talladas se entiende aquellas resultantes del corte macroscópico del cristal, creando un cuerpo geométrico cuyos vértices son del orden del tamaño del cristal.

Como soporte al trabajo de interpretación de los planos cristalinos logrados por tallado en una monorientación, se adjuntan en la Sec. III del Atlas de Patrones Cristalográficos todas las configuraciones cristalinas posibles que se pueden desarrollar por tallado en los cristales cúbicos (simples, centrados en la cara o centrados en el cuerpo), partiendo siempre de una esfera monocristalina. En algunos casos se plantean los estadios intermedios en el avance de la monorientación, los cuales presentan geometrías que pueden ser más dificultosas de interpretar (ver Sec. III: A, B, C, D, E, F, G).

Se presentan a continuación 4 ejemplos de monorientación de esferas monocristalinas de Pt tratadas en solución de ácido clorhídrico:

- En el primer caso se aplicó un tratamiento con OCRP en 1M HCl a $f=3,5\text{kHz}$ entre $E_i=0,58\text{V}$ y $E_s=1,36\text{V}$ durante 2 horas. El cambio fue notable, a simple vista, la esfera prácticamente se transformó en un cubo. En el registro de los voltamperogramas de Pt en 1MHCl también se observa la aparición de un pico de adsorción fuerte de hidrógeno a 0,23V (Fig. 47), indicando el aumento relativo de la presencia de facetas (100) en la superficie monorientada.

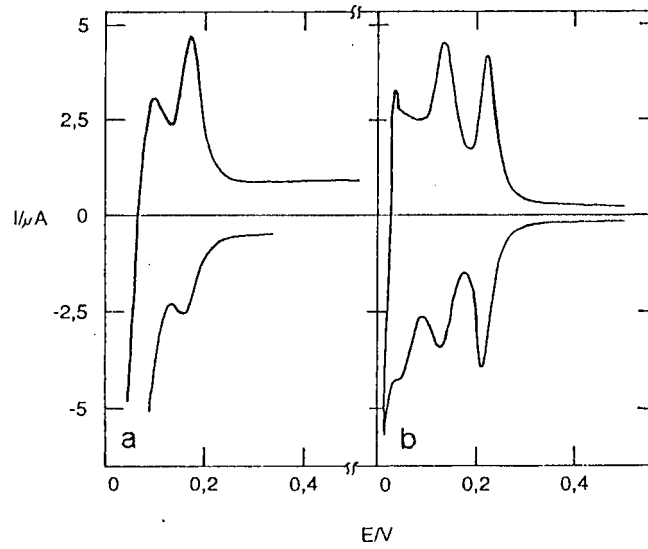
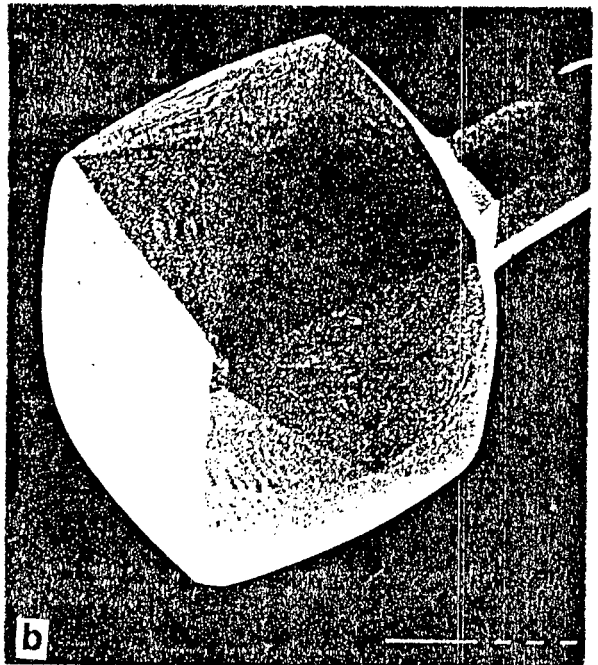
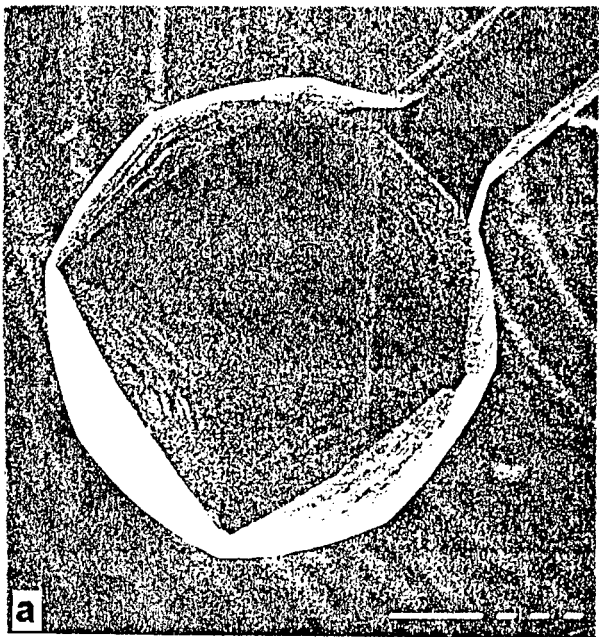


Fig. 47. Voltamperogramas de Pt en 1M HCl, registrado a 0,1V/s. (4° ciclo) entre $E_i=0,05V$ y $E_s=0,6V$ a) esfera monocristalina de Pt sin tratar. b) después de ser sometida a un tratamiento con OCRP a $f=3,5kHz$ entre $E_i=0,58V$ y $E_s=1,36V$ durante 2 horas.

En las Figs. 48 a, b y c se observa la forma básica de un cubo cuyas caras están constituidas por pirámides achatadas.



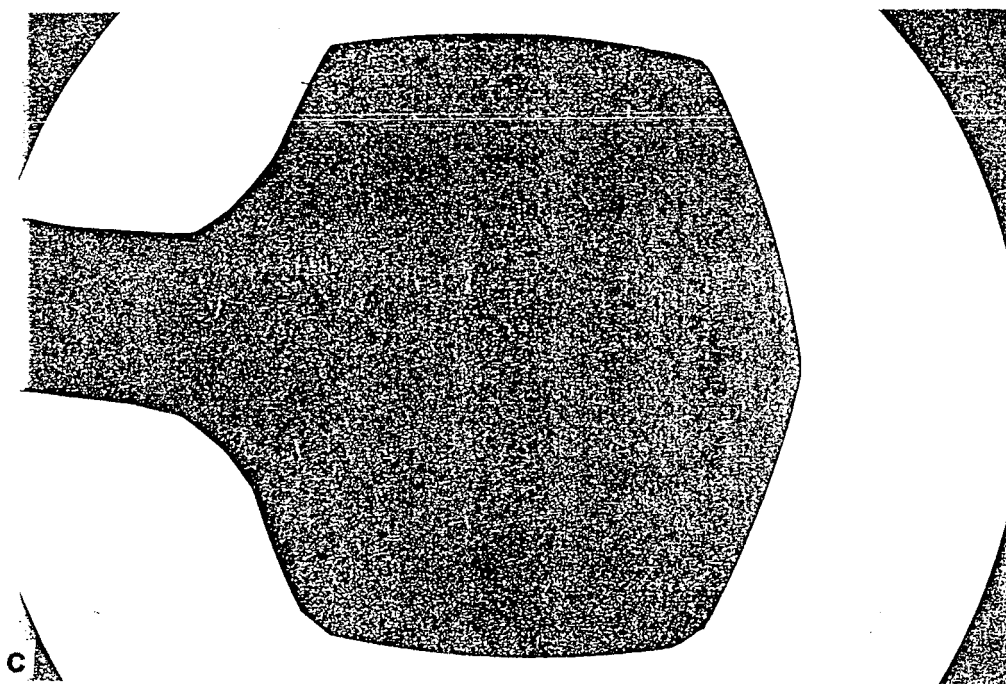


Fig. 48. Fotografías SEM (a) y (b) de la superficie de la esfera monocristalina ($\phi = 0,2\text{mm}$), de Pt luego de ser tratada en 1M HCl a 25°C , con OCRP a $f=3,5\text{ kHz}$ entre $E_i=0,58\text{V}$ y $E_s=1,36\text{V}$ durante 2 horas. a) tomada desde la dirección [001]; b) tomada desde la dirección $\sim [111]$ donde se advierte que los polos [111] son los vértices del cubo, los polos [110] se hallan en la mitad de cada borde y los polos [100] son los vértices de las pirámides laterales. c) Fotografía de la imagen TEM de sombreado electrónico de la esfera monocristalina luego de su tratamiento, tomada en la dirección [011]; aquí se destaca el perfil geométrico que ha desarrollado.

Si se compara esta figura con la Sección III: E del Atlas se ve que las caras de las pirámides constituyen planos cristalinos ubicados en la zona [001] entre los polos [100] y el [110] de multiplicidad 24.

Midiendo el ángulo del plano con la dirección [100], se encuentra que es aproximadamente 27° . Buscando las distancias angulares en la Tabla II, Cap. I, (pág. 33), se encuentra que la dirección [210] dista $26,57^\circ$ de la [100] siendo el plano (210) el más probablemente desarrollado. Este resultado concuerda con el voltamperograma pues $(210) \equiv 1(100) + 1(110)$.

- En el segundo ejemplo se aplicó un tratamiento con OCRP en 1M HCl a $f=3,5\text{kHz}$ entre $E_i=0,29\text{V}$ y $E_s=1,29\text{V}$ durante 1 hora. El tiempo para "tallar" la esfera no fue suficiente, aunque la esfera quedó monorientada en la dirección del plano definitivo. En el voltamperograma se observa un aumento relativo del pico de adsorción débil de hidrógeno (Fig. 49).

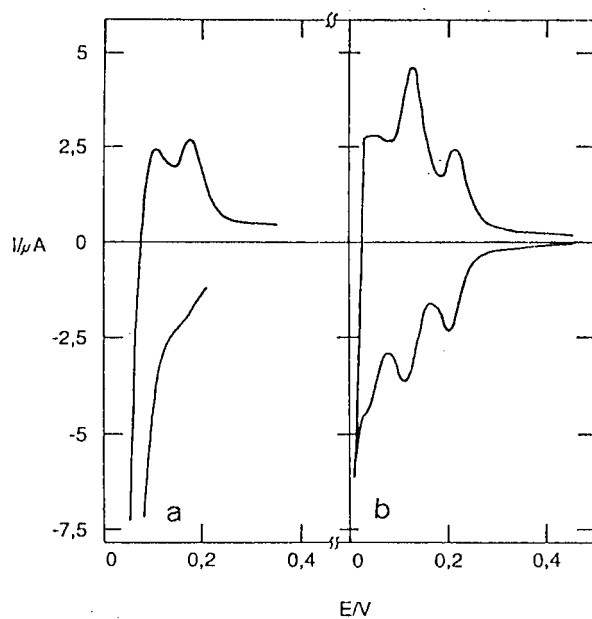
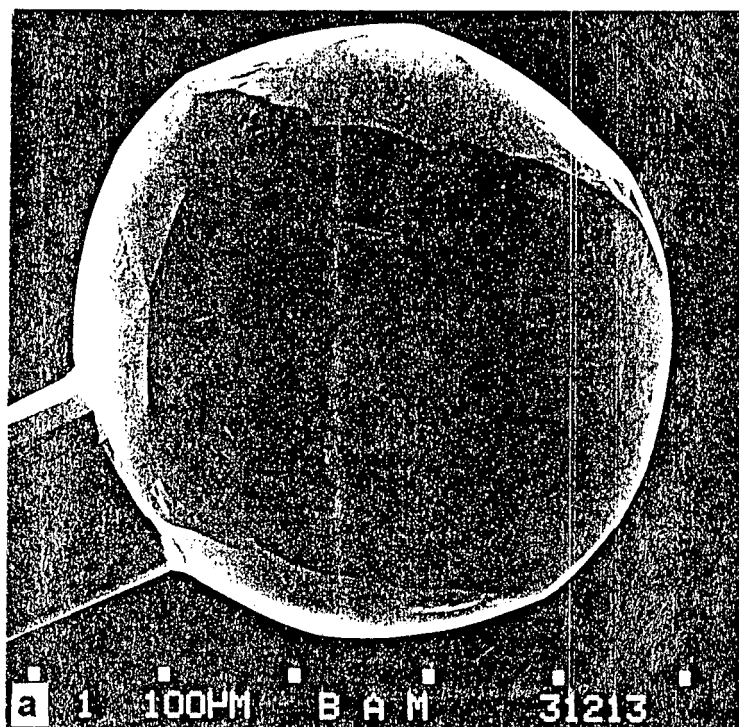


Fig. 49. Voltamperogramas de Pt en 1M HCl, registrado a 0,1V/s. entre $E_i=0,05V$ y $E_s=6V$ a) esfera monocristalina de Pt sin tratar b) después de un tratamiento con OCRP a $f=3,5$ kHz entre $E_i=0,29V$ y $E_s=1,29V$ durante 1 hora.

Del análisis de las fotografías SEM (Fig. 50a,b) se ve que la figura de la esfera monorientada se corresponde bien con el diagrama de la Sección III:D del Atlas, donde el plano cristalino se halla ubicado en la zona [110] entre los polos [110] y [111] equidistante de ambos (Fig. 50c).



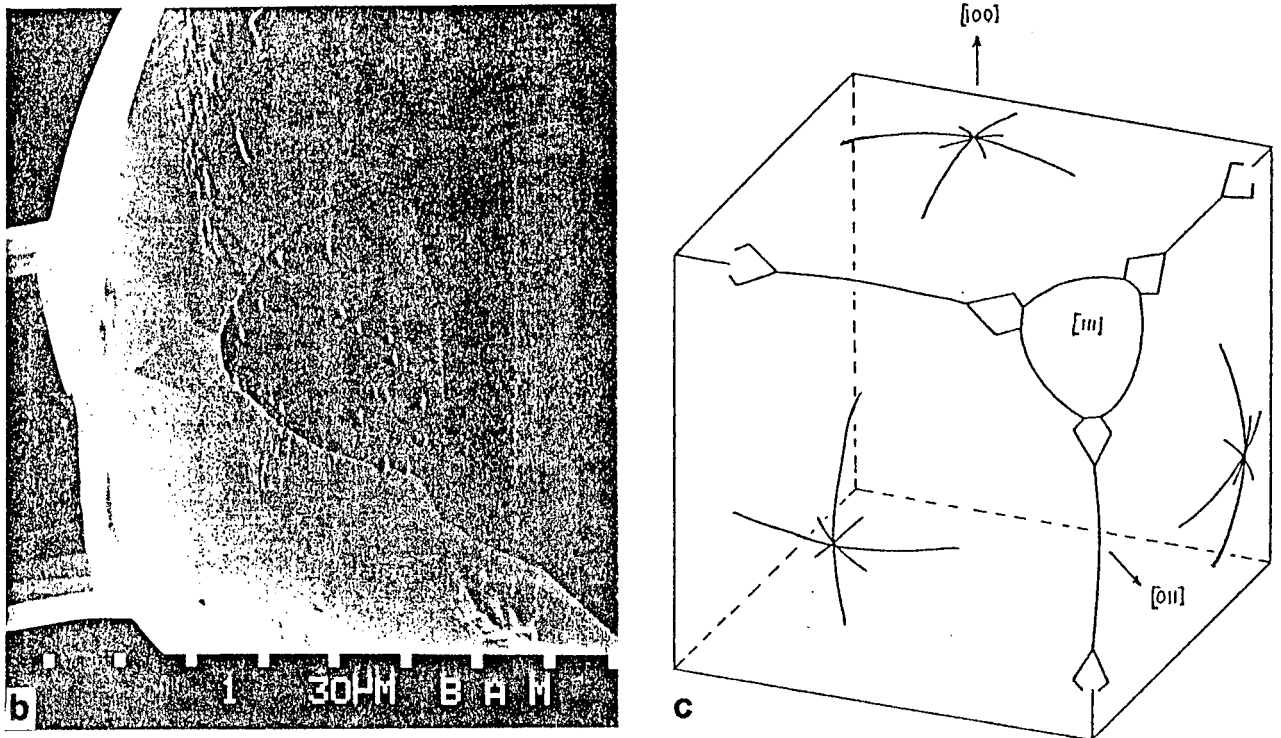


Fig. 50. Fotografías SEM (a) y (b) de la superficie de la esfera monocristalina ($\phi = 0,2\text{mm}$) de Pt luego de ser tratada en 1M HCl, a 28°C , con OCRP a $f=3,5\text{ kHz}$. a) panorama tomado desde la dirección [001] b) Detalle de la región (111), las 3 figuras romboidales ubicadas al borde del plano (111) corresponde a la familia de planos {221}. c) Esquema representando la ubicación de los polos principales, bordes del tallado generado durante el tratamiento, y los polos {221}.

Por medio de la Fig. 50a se halla uno de estos planos polares colocado en forma tangencial a la esfera, lo cual permite determinar que la distancia aproximada es 15° de la dirección [111]. Esto se corresponde aproximadamente (según Tabla I, Cap. I), con la familia de planos $(221) \cong 1(111)+1(110)$, los cuales distan $\sim 15,79^\circ$ de las direcciones [111].

Aunque en la esfera monocristalina después de 1 hora de tratamiento monorientación el plano (221) tenga forma romboidal, esta se irá modificando con el avance del tratamiento a medida que se desbasta la esfera, hasta alcanzar la forma definitiva presentada en la Sección III:D del Atlas.

- En el tercer ejemplo se aplicó un tratamiento OCRP en 1MHCl a $f=3,5\text{kHz}$ entre $E_i=0,68\text{V}$ y $E_s=1,38\text{V}$ durante 2 horas. Esta vez para una mejor interpretación de los resultados, se realizaron, después del tratamiento en HCl, registros voltamperométricos en $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ y en $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 3\text{mM CuSO}_4$.

El voltamperograma (Fig. 51a) registrado en $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ a $0,05\text{V/s}$ entre $E_i=0,05\text{V}$ y $E_s=0,7\text{V}$, tiene la forma típica de los voltamperogramas analizados en el Cap. II,6. Esto es propio de las superficies lisas a nivel atómico, indicando

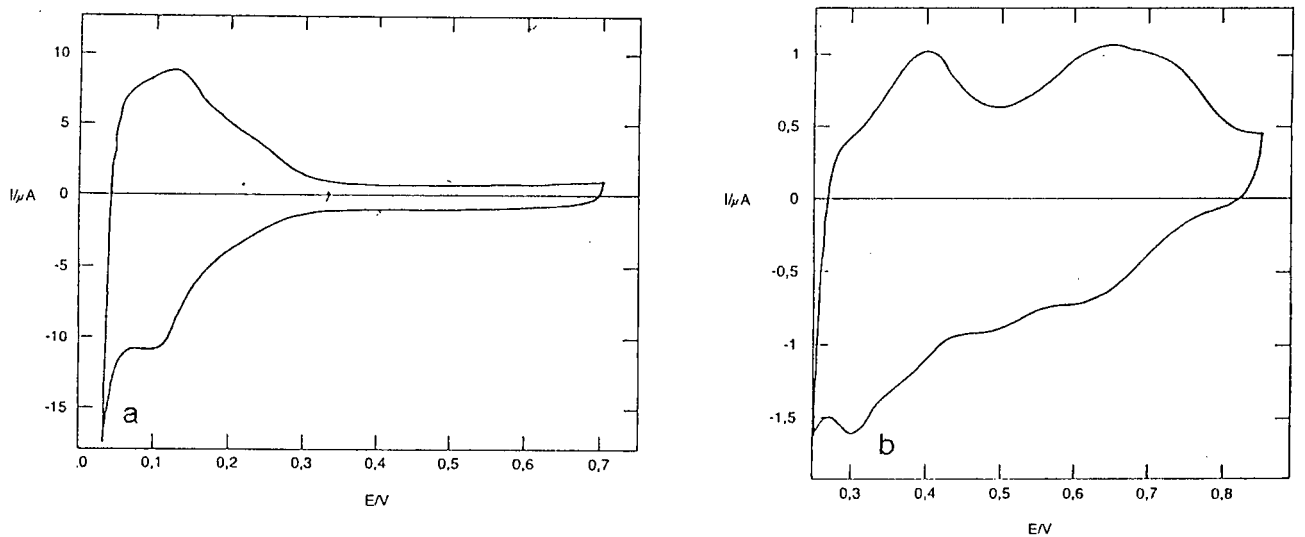
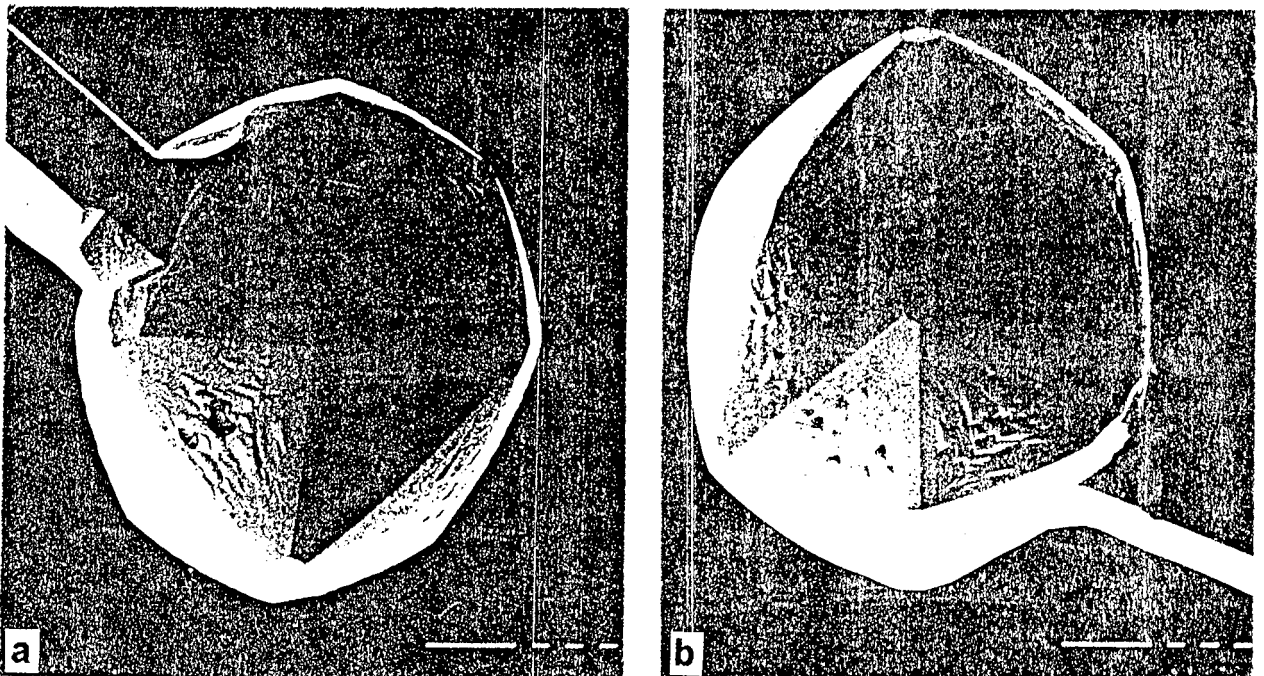


Fig. 51. Voltamperogramas a $0,05\text{V/s}$ de Pt después de ser tratado en 1M HCl , a 25°C , con OCRP a $f=3,5$ kHz entre $E_i=0,68\text{V}$ y $E_s=1,38\text{V}$ durante 2 horas. a) registrado en $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ entre $E_i=0,05\text{V}$ y $E_s=0,7\text{V}$. b) registrado en $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 3\text{mM Cu SO}_4$ entre $E_i=0,25\text{V}$ y $E_s=0,85\text{V}$.

una presencia relativamente mayor de facetas (111) ó (110). En tanto, el voltamperograma de deposición de cobre a subpotenciales, realizado a $0,05\text{V/s}$ entre $E_i=0,25\text{V}$ y $E_s=0,85\text{V}$, revela con nitidez la presencia de facetas (110) (pico de adsorción $\sim 0,4\text{V}$) y de facetas (100) (pico de adsorción $\sim 0,72\text{V}$). (Fig. 51b) (comparar con Fig. 16).

En el caso de las Figs. 52 a, b y c, el microscopio de barrido utilizado distorsionaba la imagen, presentando las esferas en forma ovoidal, dificultando el paralaje.



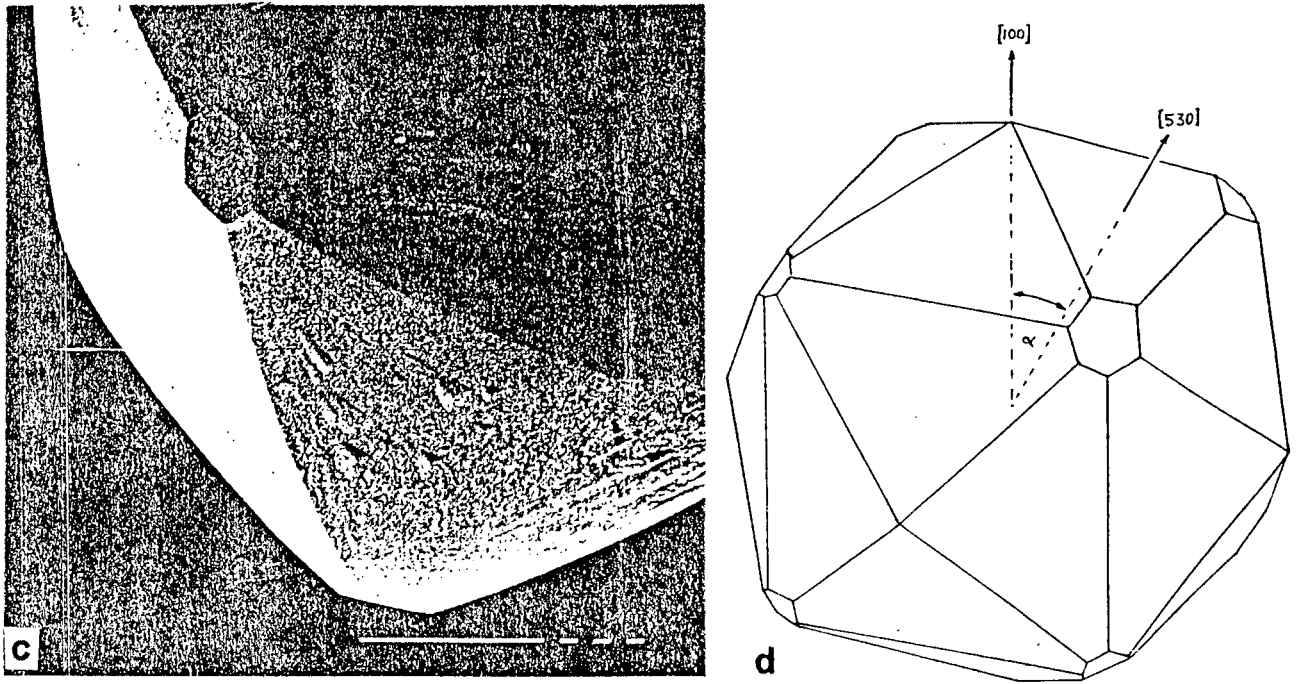


Fig. 52. Fotografías SEM (a, b y c) de la superficie de la esfera monocristalina de Pt luego de ser tratada en 1M HCl a 25°C, con OCRP a $f=3,5\text{kHz}$ entre $E_i=0,68\text{V}$ y $E_s=1,28\text{V}$ durante 2 horas. a) Panorama tomado desde la dirección [001]. b) Panorama tomada desde la dirección [111] c) Detalle de la región (111); notar que los planos {530} van recortando al plano (111) en forma hexagonal d) Representación esquemática del tallado de la esfera y del plano (530) desarrollado.

No obstante promediando los ángulos se puede deducir lo siguiente: la figura cristalina desarrollada es del tipo presentado en la Sección III: E del Atlas, cuyos planos cristalinos se hallan en la zona [001] entre las direcciones [100] y [110] y más cerca del plano (110) (Fig. 52d). La distancia angular de la dirección del plano buscada con respecto a la dirección [100], ($\alpha=30,96^\circ$), indica aproximadamente que la familia de planos desarrollada es la {530} distante $14,04^\circ$ de la dirección [110]. La presencia de facetas (110) y (100) en la composición del plano cristalino $(530) \equiv 3(110) + 2(100)$ se halla en total concordancia con los voltamperogramas presentados (Figs. 51a y b).

- En el cuarto y último ejemplo se realizó un tratamiento con OCRP en 1M HCl a $f=3,5\text{kHz}$ en entre $E_i=0,63\text{V}$ y $E_s=1,33\text{V}$ durante 3 horas. Después del tratamiento, el voltamperograma registrado en 0,5M H_2SO_4 a 0,05V/s entre $E_i=0,05\text{V}$ y $E_s=0,7\text{V}$ (Fig. 53a) muestra un incremento relativo del pico de adsorción fuerte de hidrógeno (h_2) con respecto al débil (h_1). El mismo resultado presenta el voltamperograma de depósito de cobre a subpotenciales donde el aumento relativo de facetas (100) se halla manifestado en el incremento del pico de adsorción a $\sim 0,72\text{V}$. (Fig. 53b).

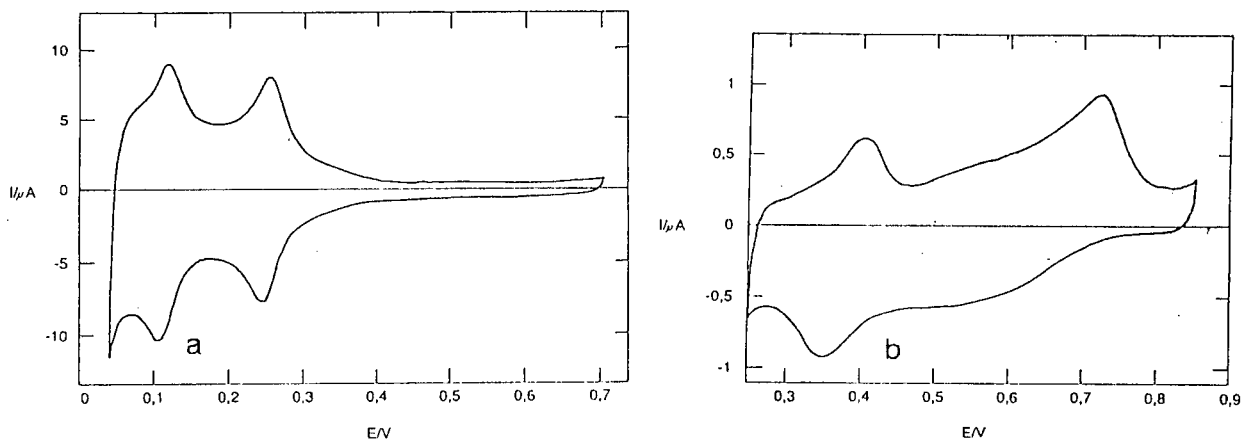
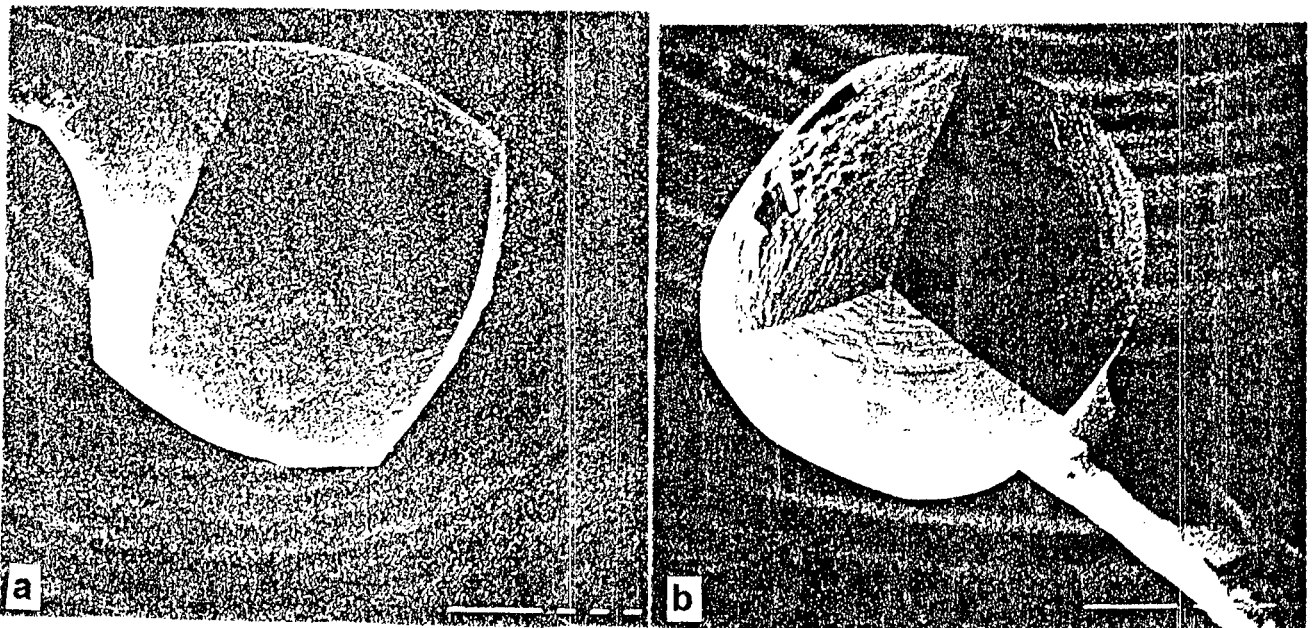


Fig. 53. Voltamperograma a 0,05V/s. de Pt después de ser tratado en 1M HCl, a 25°C, con OCRP a $f=3,5\text{kHz}$ entre $E_i=0,63\text{V}$ y $E_s=1,33\text{V}$ durante 3 horas. a) registrado en 0,5M H_2SO_4 entre $E_i=0,05\text{V}$ y $E_s=0,7\text{V}$. b) registrado en 0,5M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{mM Cu SO}_4$ entre $E_i=0,25\text{V}$ y $E_s=0,85\text{V}$.

Por otro lado, las fotografías SEM (Fig. 54) revelan el cambio drástico que sufrió la esfera monocristalina de Pt (la esfera por construcción tiene un defecto en su extremo) transformándose en un cubo de bordes y vértices bien definidos (observar Fig. 54c).

La esfera está en este caso simultáneamente tallada y macrofacetada.

(Nuevamente las imágenes están distorsionadas por problemas de convergencia electroópticas del microscopio).



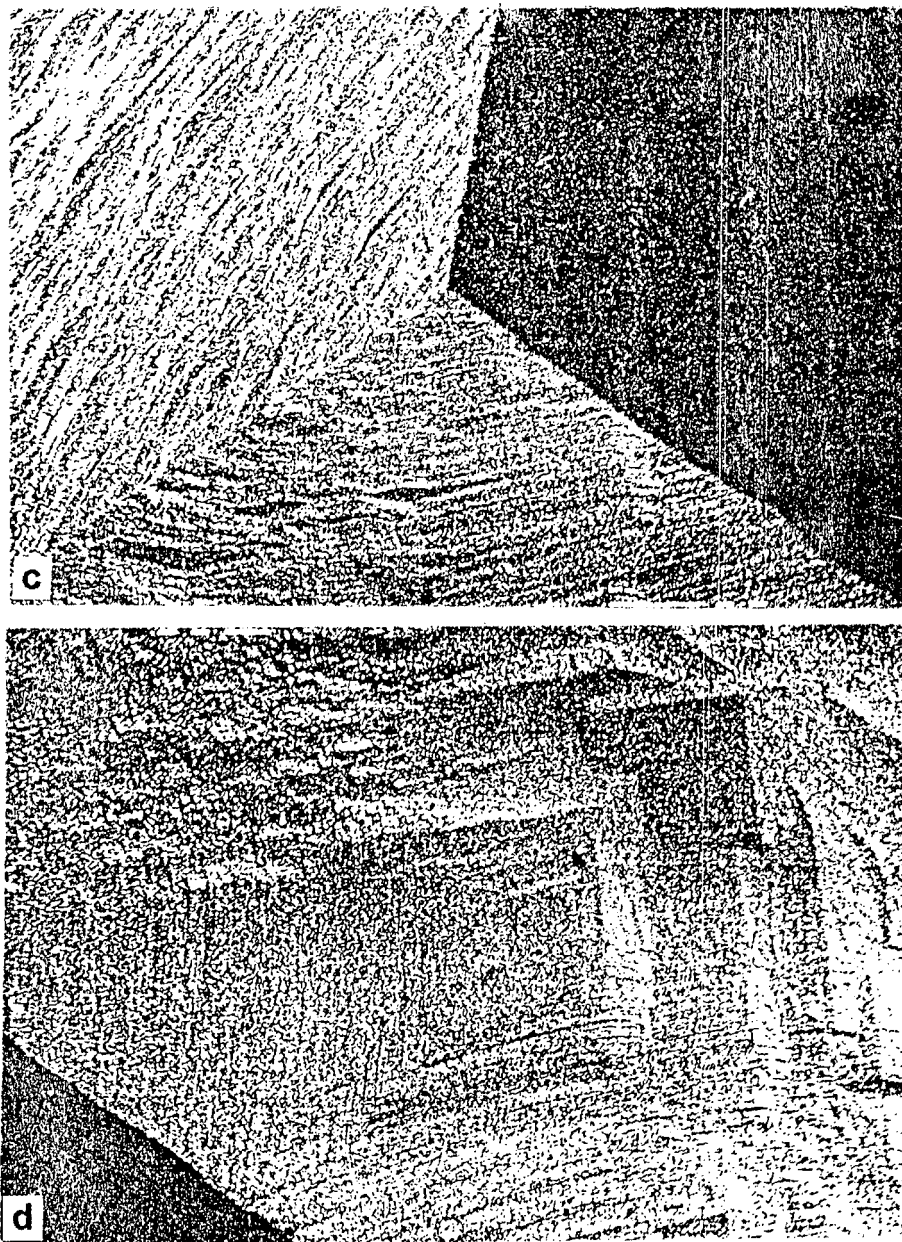


Fig. 54. Fotografías SEM de la superficie de la esfera monocristalina de Pt luego de ser tratada en HCl, a 25°C, con OCRP a $f=3,5\text{kHz}$ entre $E_i=0,63\text{V}$ y $E_s=1,33\text{V}$ durante 3 horas.

a) panorama tomado desde la dirección [001]; b) panorama tomado desde la dirección [111]; c) detalle tomado desde la dirección [111]. Observar que el plano (111) ha desaparecido convirtiéndose en una esquina del cubo. d) detalle tomado en la zona [011] entre el polo [110] y el [100], donde se observa la geometría rómbica del polo desarrollado.

Sin embargo, se puede determinar que la monorientación obtenida se corresponde con el diagrama de la Sección III: E del Atlas, cuyos planos están ubicados en la zona [001] entre los polos [100] y [110]. La distancia angular al polo [100] es de alrededor de 8° a 9°; luego, por medio de la Tabla I, Cap. I, se concluye que la familia de planos desarrollada es la {610}. La proporción de facetas (100) presentes en la composición cristalográfica de la

familia de planos $(610) \cong 1(110) + 5(100)$ están en concordancia con los voltamperogramas presentados (Fig. 53 a y b).

En la parte inferior izquierda de la Fig. 54d se observa la figura rómbica del plano (610) con su vértice inferior casi alcanzando el eje $[100]$ (centro de la planicie cuadrada de la Fig. 54d). Las Figs. 54 c y d revelan, en este caso, la existencia simultánea de un facetado en combinación con el tallado de la esfera, siendo la dirección de este facetado coincidente con el diagrama de la Sección II: F del Atlas Cristalográfico.

Es interesante notar que para el Rh, luego de recibir un determinado tratamiento de monorientación (35) se obtuvo una geometría similar, correspondiente a la familia de planos $\{610\}$ (Fig. 55 a y b), mostrando la utilidad universal de este Atlas para la identificación de facetados de cristales cúbicos.

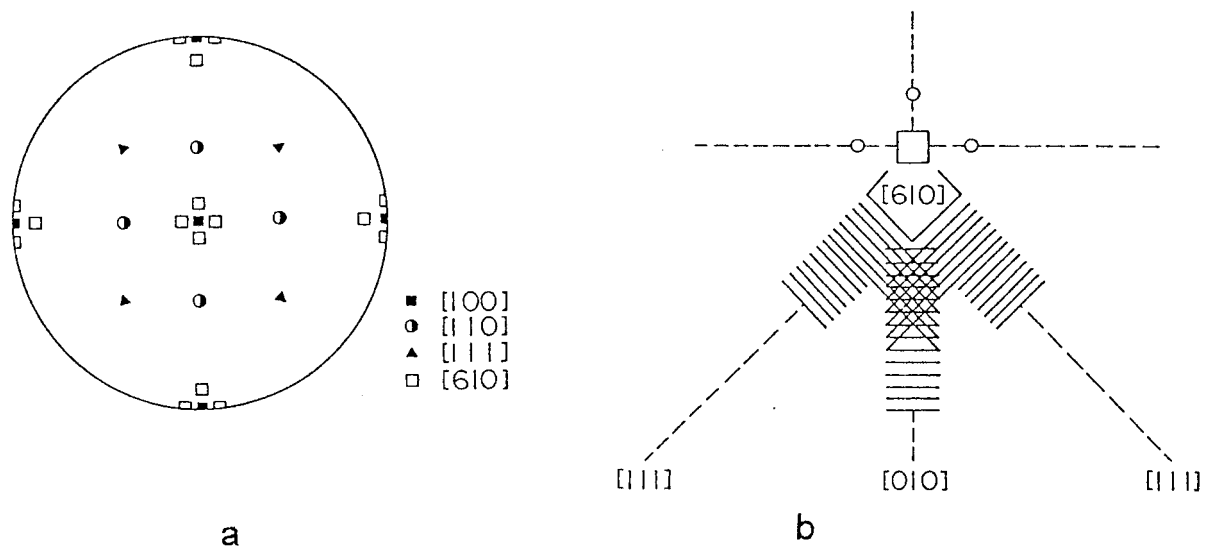


Fig. 55. a) Representación esquemática de la ubicación de las principales familias de polos sobre la superficie de una esfera monocristalina de Rh. b) esquema mostrando la forma geométrica del plano (610) y de las bandas escalonadas desarrolladas durante el tratamiento de monorientación (35).

III.6 - APENDICE I: Incidencia de los fonones en el reordenamiento superficial Antecedentes.

La incidencia de los fonones en los procesos de reconstrucción superficial y de reordenamiento cristalino en diferentes materiales ha sido objeto de numerosas publicaciones desde la última década. Así se han explicado procesos tales como el avance de dislocaciones de borde, aún bajo tensiones opuestas al sentido de propagación, mediante la presencia de un campo de fonones de velocidad de fase coincidente (36-39); la reconstrucción térmicamente irreversible de MgO (001) mediante la interacción fonón-electrón (40-42); las transiciones de fase hacia una nueva estructura superficial inducidas por fonones superficiales "blandos" (43), lo cual explica el origen de muchas reconstrucciones superficiales observadas en cristales de estructura diamante (44-46). Mediante el cálculo de la dispersión de fonones superficiales en el Pt se demuestra que una superficie no-reconstruida es inestable y que fuerzas anarmónicas producen desplazamientos atómicos que conducen a una nueva configuración estable. Estos desplazamientos ocurren en la dirección de la polarización de los modos vibracionales blandos (47-48).

Similarmente, la reconstrucción del Mo (001) y W(001) es debida a una pequeña modulación de la estructura superficial de la red la cual se "congela" con una periodicidad diferente a la de la red básica (49-51). Mediante espectroscopía Brillouin en GaAs (52-53) y en Au (54) se observó la existencia de modos longitudinales fuertemente localizados. Para el Pt(111) se midieron por primera vez (55) los modos vibracionales superficiales, detectándose la aparición de una rama con polarización vertical y amplitud localizada en la primera capa. Trabajos similares fueron realizados en Ag(110) (56), Ag(111) (57), Ni(111) (58), Cu(111) y Au(111) (59-61) y otros cristales (62-65)

Más recientemente, C. Wall (66) hace una revisión sobre la detección de vibraciones de energía térmica sobre superficies sólidas, en la que se analiza la presencia de fonones en metales limpios y bien ordenados así como las vibraciones dentro de capas ordenadas y desordenadas de átomos y moléculas adsorbidos. Se utilizaron modelos dinámicos simples de red para demostrar la interconexión entre vibraciones, estructuras y campos de fuerzas superficiales. Con referencia a la interacción adsorbato-sustrato varios son los trabajos publicados que se pueden citar. El estudio de fonones superficiales de la zona límite muestra que existe una fuerte mezcla entre el movimiento de los átomos del adsorbato y del sustrato (67-68). A partir del tratamiento para un adátomo vibrando en forma perpendicular a la superficie, tomando en cuenta la interacción del mismo sólo con el átomo del sustrato vecino, O. Braun (69) concluye que si

la excitación ocurre localmente en el espacio, entonces la energía de excitación permanece localizada en modos locales espaciales (70) durante un tiempo suficientemente largo. Estas excitaciones pueden conducir a transiciones fuera del equilibrio de las partículas adsorbidas desde un sitio de adsorción hasta el sitio siguiente no-ocupado. Distintos autores propusieron varios mecanismos de intercambio energético vía fonones, plasmones, pares agujero-electrón, etc. para las interacciones entre partículas adsorbidas y el sustrato (71-89).

Durante el estudio de la dispersión de los modos asociados del sustrato y el adsorbato de una superficie de Ni(100) (90-91) y de Cu(100) (92) cubierta por una capa de S se encontró una rama de fonones inducida por el adsorbato por encima de la banda del metal masivo, la cual se atribuyó a las vibraciones perpendiculares de los adátomos. Trabajos experimentales recientes mostraron que cuando se perturba la red superficial cristalina de materiales III-V con pulsos ultracortos de luz, se generan fonones longitudinales monocromáticos.(93-97).

Otro aspecto a tomar en cuenta es el concerniente a la tensión superficial. La relación entre potencial de electrodo y tensión superficial fue corroborada para distintos metales (Ag, Cu, Cd y Pt) (98-101). Dicha tensión superficial afecta la dinámica de la superficie ejerciendo una fuerte influencia sobre los modos vibracionales superficiales (fonones)(102-104). La modificación de las constantes de fuerza en la superficie tiene influencia significativa sobre las frecuencias de los fonones superficiales cerca de la zona límite (105), lo que implica también una pequeña modificación del primer espaciado interplanar. Es interesante acotar que recientemente se obtuvieron las primeras imágenes por microscopía de fuerza atómica de fenómenos ondulatorios (a nivel atómico) en la red cristalina superficial (106) (Fig. 56) En ellas se observa la formación de un patrón de distribución bidimensional estable de máximos y mínimos con un ordenamiento hexagonal de largo alcance (el período es $\sim 3,6$ átomos sobre la red superficial).

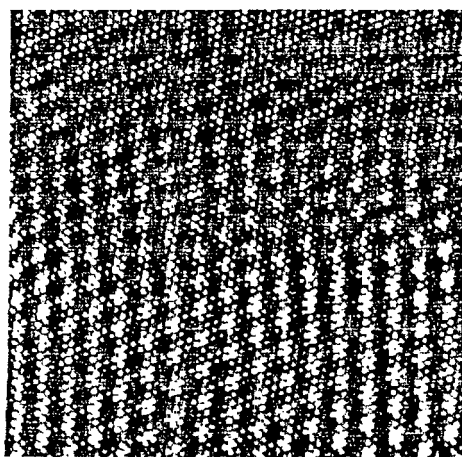


Fig. 56. Imagen obtenida con microscopio de fuerza atómica (AFM) de 17×17 nm (vista superior) del cristal de TaSe_2 . La imagen ha sido filtrada para resaltar los átomos y las ondas de densidad de carga (CDW) (106).

III.7 - APENDICE II: Interpretación del fenómeno de la monorientación

De lo desarrollado en el capítulo III, surge la necesidad de presentar los diversos mecanismos involucrados en la monorientación mediante su análisis desde distintas disciplinas. Los resultados que se van a comentar en las distintas secciones se complementan mutuamente buscando conformar una interpretación integral del fenómeno.

III.7.1- Generación de fonones en la red cristalina.

Sabemos de la Física del Estado Sólido que las vibraciones elásticas dentro de un cristal pueden ser de tipo longitudinal o transversal.

Cuando una onda se propaga en una dada dirección, planos atómicos enteros se desplazan en fase siendo el movimiento paralelo o perpendicular al vector de onda.

Podemos describir el desplazamiento del plano "s" con respecto a su posición de equilibrio mediante una única coordenada " u_s ". Resulta así un problema unidimensional, correspondiendo a cada vector de onda tres modos de polarización: uno longitudinal (Fig. 57a) y dos transversales (Fig. 57b).

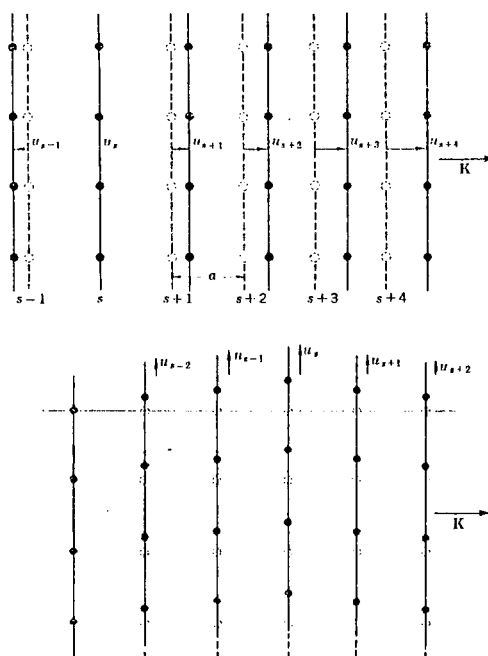


Fig. 57. a) Representación de planos de átomos cuando están en equilibrio (----) y cuando están desplazados por una onda longitudinal (—).

b) Desplazamiento de los planos de átomos durante el pasaje de una onda transversal.

Las experiencias presentadas en el capítulo III sugieren la necesidad de ampliar la explicación del fenómeno de la monorientación considerando, además de los procesos electroquímicos involucrados, la generación de fonones monocromáticos en la red como uno de los elementos fundamentales del reordenamiento cristalino.

Sabemos que la estructura cristalina superficial es esencialmente anisotrópica, requiriéndose dos parámetros espaciales, generalmente diferentes, para describirla. Dichas direcciones principales de asimetría cambian, al pasar de una terna de índices (hkl) a otra (Fig. 58).

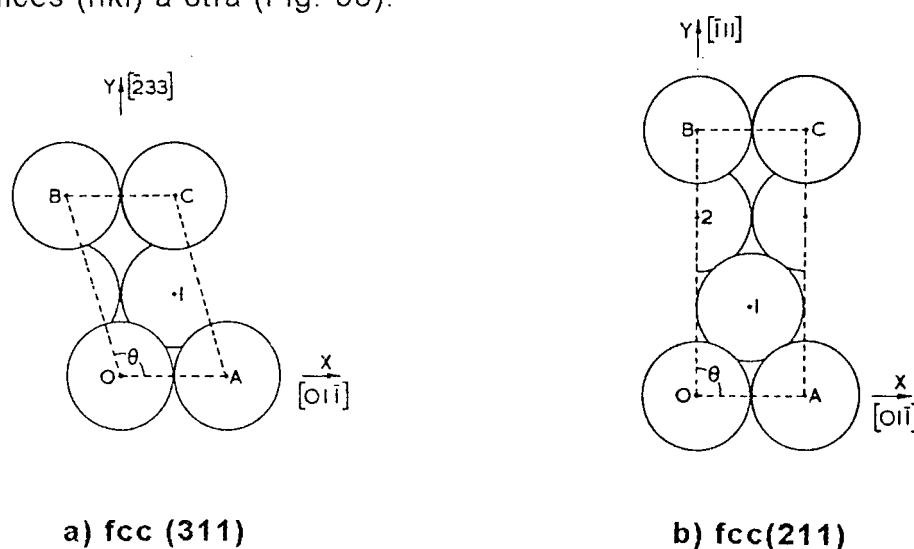


Fig. 58. a) Representación esquemática de una celda cristalina superficial (311) donde se muestra su orientación respecto del cristal y el ángulo ($\theta = 106,78^\circ$) entre las direcciones de sus ejes principales. b) Representación de una celda (211). Observar que su orientación respecto del cristal es diferente, como también la relación de asimetría entre sus ejes principales ($\theta = 90^\circ$).

Es poco probable que una perturbación electroquímica, cuyo comportamiento se manifiesta a través de la dependencia exclusiva con la distancia interplanar, genere explícitamente un par anisotrópico de ondas transversales para cada (hkl). En consecuencia, podemos descartar la generación de ondas transversales como principio monorientador.

Por otro lado, las fórmulas (III-19) y (III-20) establecen una clara dependencia del fenómeno con la distancia interplanar de la red cristalina, la cual determina unívocamente a los tres planos fundamentales (100), (110) y (111), de los cuales están constituidos todos los planos superficiales de índices superiores (117, 118), (ver Cap. I).

Todo lo anterior permite suponer que los modos vibracionales que inducen a la

monorientación son de tipo longitudinal, con direcciones de propagación según los ejes principales del cristal ([100], [110] y [111]) y cuyas longitudes de onda coincidan con la distancia interplanar del plano a generar.

Consideremos ondas elásticas longitudinales propágandose en un cristal cúbico de red monoatómica. En un cristal cúbico las direcciones de propagación son [100], [110] y [111].

Si suponemos que la fuerza sobre el plano "s" producida por el desplazamiento del plano "s+p" es proporcional a la diferencia entre los respectivos desplazamientos, podemos escribir dicha fuerza mediante una expresión de la forma de la ley de Hooke:

$$F_s = \sum_p C_p (u_{s+p} - u_s)$$

donde C_p es la constante de atracción entre planos separados en p y será diferente para un modo transversal y un modo longitudinal; en consecuencia la ecuación de movimiento del plano será

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \sum_p C_p (u_{s+p} - u_s)$$

donde M es la masa de un átomo de la red.

Las soluciones son de la forma

$$u_{s+p} = u(0) e^{i[(s+p)Ka - \omega t]}$$

donde a es el parámetro de red y K el vector de onda. Reemplazando esta solución en la ecuación de movimiento y resolviendo las ecuaciones se obtiene la relación de dispersión:

$$\omega^2 = \left(\frac{2}{M} \right) \sum_{p>0} C_p (1 - \cos pKa)$$

El rango de valores de K físicamente significativos cae dentro de la primera zona de Brillouin, siendo sus valores extremos $K_{\max} = \pm \frac{\pi}{a}$.

Dado que la velocidad de grupo es $v_g = \frac{\partial \omega}{\partial K}$ (la velocidad de transmisión de la energía en el medio), resulta:

$$v_g = \left(C_1 \cdot a^2 / M \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \cos \frac{1}{2} K a$$

De aquí se deduce que la velocidad de grupo es nula para $K = \pm \pi/a$, condición correspondiente a una onda estacionaria, o lo que es lo mismo, $\lambda = 2\pi/K = a$. Por consiguiente cuando la longitud de onda coincide con la distancia interplanar, la onda es estacionaria.

La distancia interplanar en un cristal cúbico simple progresa de la siguiente manera $d_{111} < d_{110} < d_{100}$. En cambio en un cristal cúbico con átomos centrados en las caras la distancia progresa en forma diferente: $d_{111} < d_{100} < d_{110}$. Ahora bien, ¿porqué las fórmulas empíricas (III-19) y (III-20) establecen (aparentemente) una relación con las distancias interplanares en un orden equivalente al de un cristal cúbico simple, siendo en realidad el Pt un cristal cúbico centrado en las caras?

Una explicación plausible que se propone es la siguiente: si observamos la celda de un cristal cúbico centrado en las caras (fcc), (Fig. 59), vemos que si un átomo (1) oscila en la dirección [110], la propagación de esta oscilación recae directamente sobre el átomo (2), ubicado inmediatamente detrás y separado por

una distancia igual a $d_{[110]} = (\sqrt{2}/2)a$.

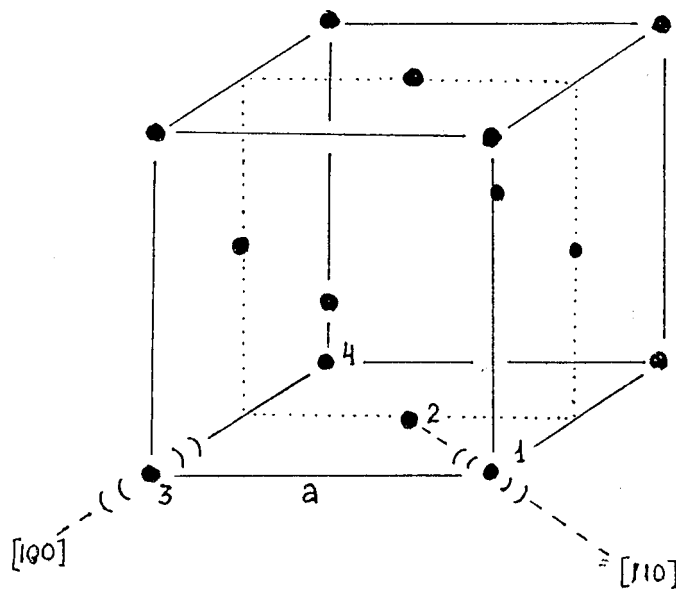


Fig. 59. Vista de una celda de un cristal cúbico centrado en las caras (fcc). a : parámetro de celda. Las coordenadas de los átomos en las caras son: $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1)$, $(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2})$.

El corte bidimensional (plano $(1\bar{1}0)$) se muestra en la Fig. 60.

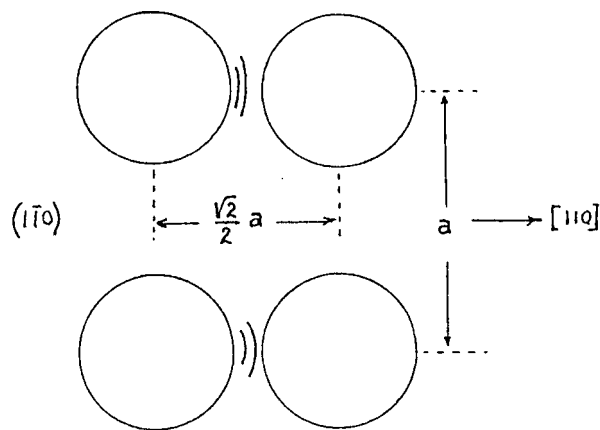


Fig. 60. Corte bidimensional mostrando el plano $(1\bar{1}0)$. La dirección de propagación de las vibraciones es $[110]$.

Si el átomo (3) (Fig. 59) oscila en la dirección $[100]$ la propagación de esta oscilación recaerá directamente sobre el átomo (4) que está en el plano distante en a del primero. El plano ubicado entre ambos en $a/2$ posee átomos distantes lateralmente en $a/2$ de la recta que une la dirección de propagación de la oscilación, como se observa en el corte bidimensional (plano $(0\bar{1}0)$) de la Fig. 61. Aparentemente estos átomos no ejercen influencia sobre las oscilaciones en esta dirección.

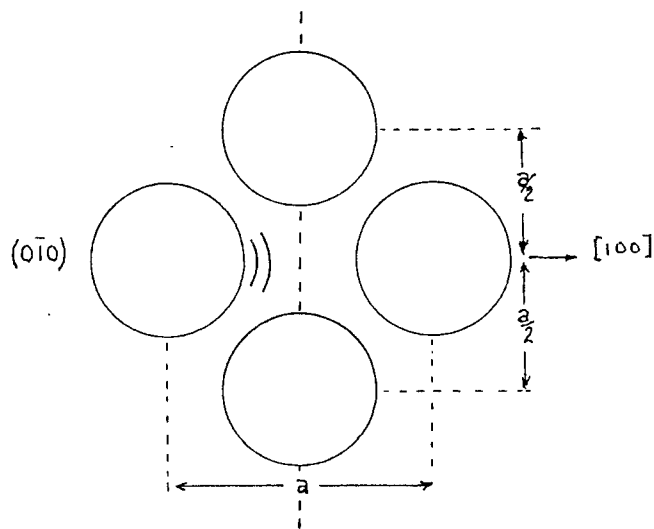


Fig. 61. Corte bidimensional según el plano $(0\bar{1}0)$, donde la dirección de propagación es $[100]$.

No ocurre lo mismo si la oscilación es en la dirección $[1\bar{1}1]$ que une el átomo (5) (Fig. 62) con el átomo (6), distante en $\sqrt{3}a$, pues nos encontramos que se interponen dos planos con empaquetamiento compacto equidistante entre sí en $(\sqrt{3}/3)a$.

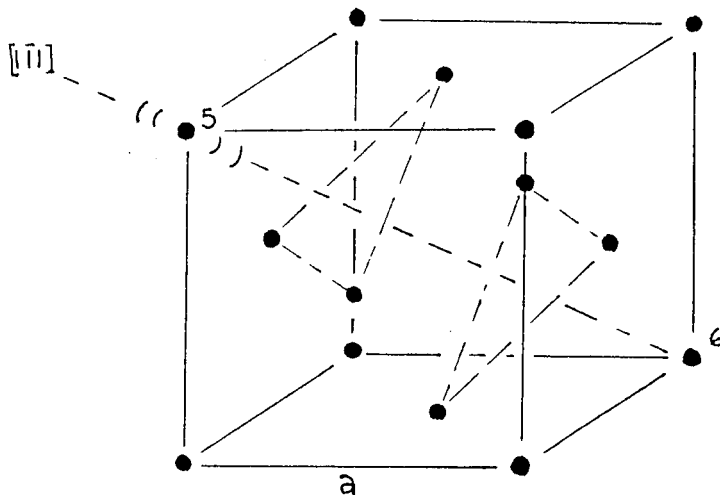


Fig. 62. Vista de una celda de un cristal fcc en la cual se muestra la dirección de propagación $[1\bar{1}1]$ de la onda y los dos planos interpuestos entre los átomos (5) y (6).

Como se ve la Fig. 62 la recta de la dirección de propagación de onda que une el átomo (5) con el (6) pasa por el centro de sendas celdas triangulares cuyos 3 átomos distan en $0,4a$ de dicha recta (Fig. 63).

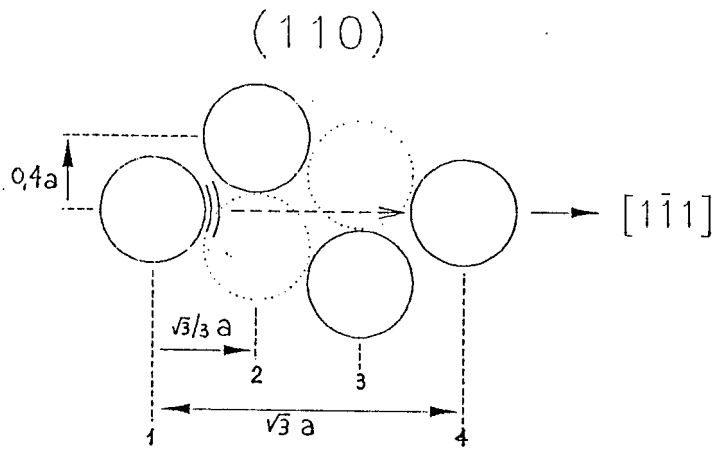


Fig. 63. Corte bidimensional según el plano (110), donde la dirección de propagación es $[1\bar{1}1]$. Las líneas punteadas representan planos compactos perpendiculares al plano del dibujo. Los planos 2 y 3 tienen dos átomos (círculos punteados) cada uno, adyacentes a la dirección de propagación fuera del plano del dibujo.

Al comparar la Fig. 63 con la Fig. 61 se puede visualizar mejor que los átomos ubicados en el plano transversal (Fig. 60) tienen un espaciado entre sí y con sus vecinos en la dirección perpendicular que los une (---) en $0,3a$.

Esto permitiría que los átomos del plano transversal se desplacen oscilatoriamente ampliando dicho espaciado y favoreciendo la oscilación longitudinal. Por el contrario en la Fig. 63 los átomos en el plano transversal, por su empaquetamiento compacto, tienen reducida notoriamente la amplitud del desplazamiento oscilatorio transversal. A esto hay que agregarle que el espacio intersticial es del orden de $0,1a$.

La consecuencia de esto es que la propagación de la oscilación del átomo (4) en la dirección $[1\bar{1}1]$ recae directamente sobre el plano adyacente distante en $(\sqrt{3}/3)a$. Entonces, desde este punto de vista, las oscilaciones longitudinales superficiales se relacionarían con el espaciado interplanar, según las direcciones principales de la siguiente manera:

$$d_{[111]} = (\sqrt{3}/3)a < d_{[110]} = (\sqrt{2}/2)a < d_{[100]} = a$$

tal como se observa en las fórmulas empíricas (III-19) y (III-20).

Extendiendo el razonamiento anterior para un cristal centrado en el cuerpo (bcc) y para un cristal cúbico simple (sc), y partiendo de las fórmulas electroquímicas adaptadas para estas configuraciones cristalinas, se debería obtener que éstas se corresponden con distancias interplanares dadas por las siguientes relaciones

$$\text{bcc: } d_{[111]} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)a < d_{[100]} = a < d_{[110]} = \sqrt{2}a$$

$$\text{sc: } d_{[100]} = a < d_{[110]} = \sqrt{2}a < d_{[111]} = \sqrt{3}a$$

Antes de presentar los mecanismos de disolución y/o deposición metálica involucrados en el fenómeno de monorientación se darán una serie de definiciones y precisiones necesarias para su comprensión.

Para ello presentaremos un corte bidimensional de una red monoatómica de un monocristal cúbico centrado en las caras (fcc), según la dirección $[001]$ limitada por los planos (100) , (010) , $(\bar{1}00)$ y $(0\bar{1}0)$, (de la familia de planos $\{100\}$), los que determinan la interfase metal/solución (Fig. 64). Sobre la misma se generan (mediante la perturbación electroquímica) modos vibracionales longitudinales estacionarios con longitud de onda igual a la distancia interplanar

(110) , $\lambda = d_{[110]}$ (indicada en la Fig. 64). También se muestran en su centro cuatro líneas de trazo punteado identificando las direcciones relativas de la familia de planos $\{110\}$.

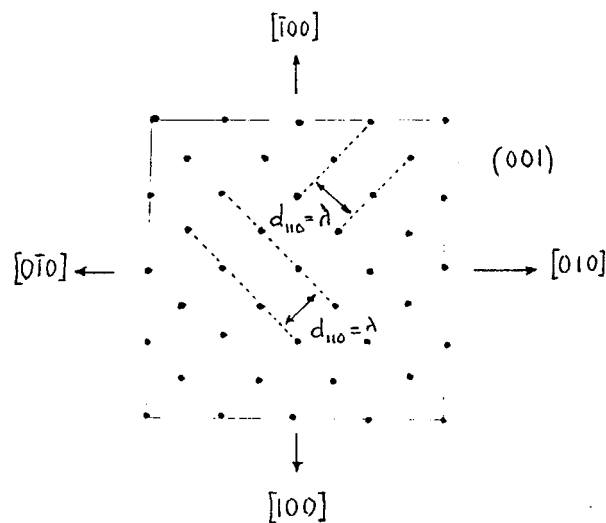


Fig. 64. Corte bidimensional de una red monoatómica de un cristal fcc según el plano (001) y limitada por los planos (100) , (010) , $(\bar{1}00)$ y $(0\bar{1}0)$. λ es la longitud de onda en la superficie del cristal, $\lambda = d_{110}$.

Consideraremos que un átomo tiene comportamiento masivo respecto de las vibraciones de otro átomo vecino superficial, en una dirección de propagación dada, cuando existan al menos dos átomos más en la misma dirección.

Clasificaremos a un átomo superficial como inestable (I) cuando su posición no coincida con los sitios nodales de una oscilación longitudinal estacionaria. Si coincide, se lo considerará como estable (E). En el caso de estar ubicado en un sitio nodal y el átomo vecino que lo soporta en el origen de la onda oscilatoria no sea del tipo masivo, se lo considerará semiestable (SE).

A modo aclaratorio se presenta en detalle una esquina del cristal donde se encuentran las tres direcciones posibles de vibración del átomo A (Fig. 65). Los átomos B, C y D se comportan como masivos frente a las oscilaciones del átomo A en las direcciones $[0\bar{1}0]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ y $[\bar{1}00]$ respectivamente. El átomo C no tiene comportamiento masivo frente a las oscilaciones de B en la dirección $[\bar{1}10]$. Con dos guiones se señala la posición del sitio nodal, (distante en $\lambda = d_{[\bar{1}10]}$ del átomo masivo), para cada dirección de oscilación.

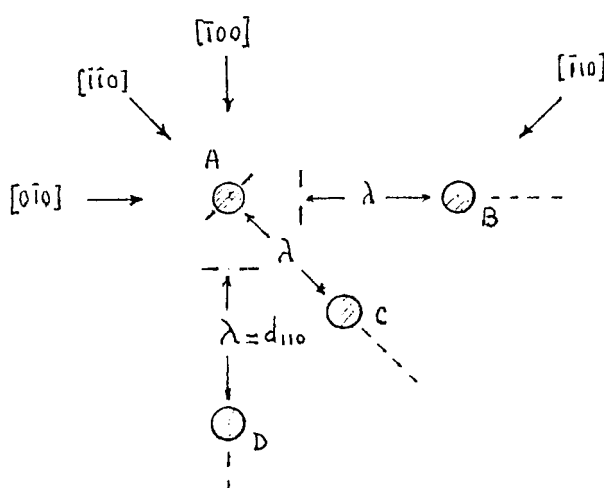


Fig. 65. Detalle de una esquina del cristal fcc en la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$.

En lo que sigue, analizado siempre desde el punto de vista de los modos vibracionales, se puede describir la reconstrucción superficial como un proceso realizado en etapas de disolución y/o deposición metálica en cada ciclo anódico-catódico de la perturbación electroquímica.

- Electrodisolución: Se propone un mecanismo bidimensional de disolución pura del metal que constituye el electrodo, dentro de las condiciones de perturbación electroquímica tendientes a la disolución neta. Los resultados son idénticos en el caso tridimensional, pero su exposición se hace más engorrosa.

Primera etapa:

En la Fig. 66 se observan las direcciones principales del cristal, en tanto los átomos ubicados en las posiciones características de la superficie están designados con las letras A, B y C.

Por medio de flechas se señalan las direcciones de los modos vibracionales a que se hallan sometidos, indicando con una letra (I, E, SE) si están o no en el plano nodal de ese frente.

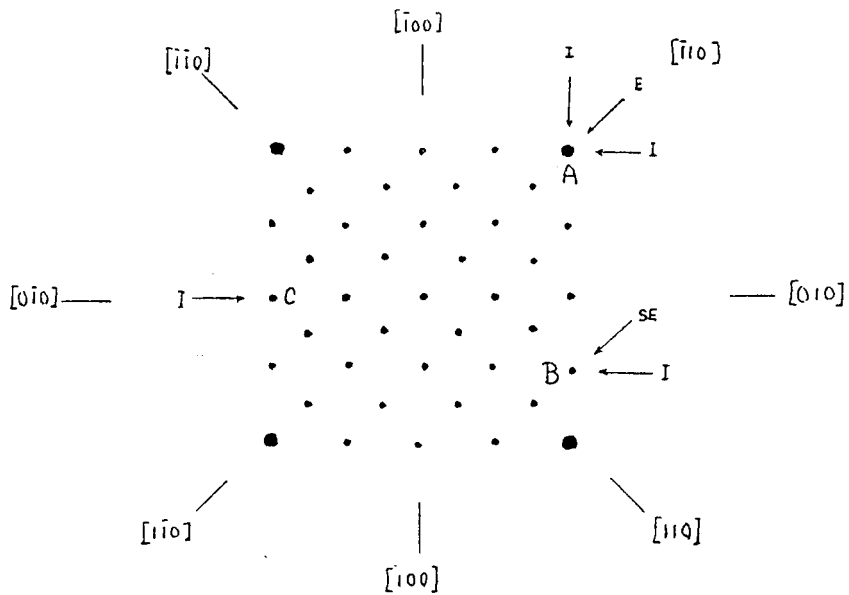


Fig. 66. Corte bidimensional de un cristal fcc en el plano (001). Se resaltan los átomos más probables para la disolución (A).

De acuerdo con lo expuesto los 4 átomos que están en la posición A son los más inestables y por ende los de máxima probabilidad de disolución durante el ciclo anódico, quedando luego, el cristal facetado según la Fig. 67.

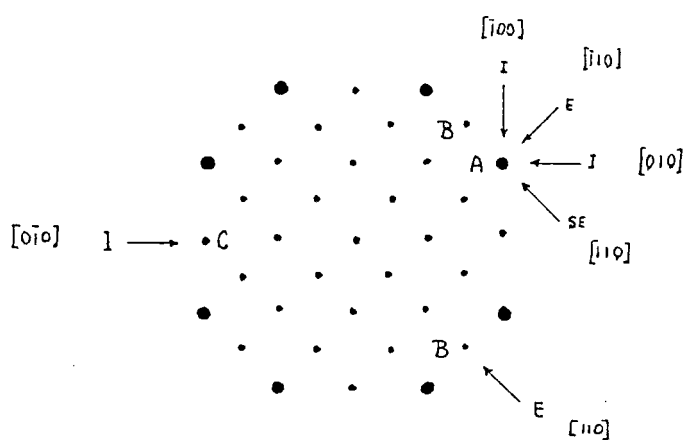


Fig. 67. Corte bidimensional de un cristal fcc en el plano (001) luego de la primera disolución. Se resaltan los átomos más probables para la disolución, (A).

Segunda etapa:

En la Fig. 67 los átomos ubicados en la posición A son estables respecto del frente de onda en la dirección $[\bar{1}10]$, inestables respecto de las direcciones $[100]$ y $[010]$, y semiestables en la dirección $[110]$ pues, aunque aparentemente están en el plano nodal de ese frente de ondas, el átomo en B no es un soporte masivo para las vibraciones en esta dirección.

De las posiciones A, B y C, la A es la que alcanza la condición de disolución, quedando el cristal como se muestra en la Fig. 68.

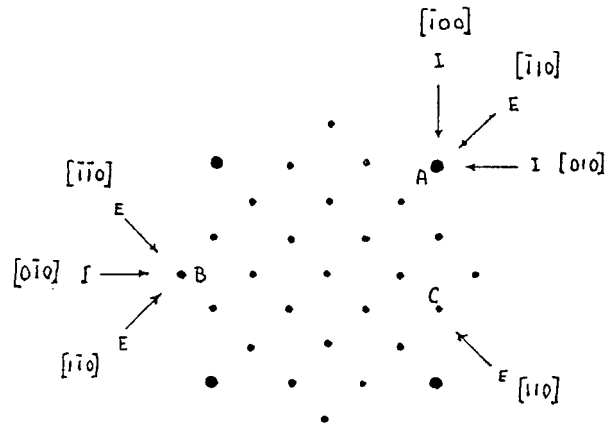


Fig. 68. Corte bidimensional de un cristal fcc en el plano (001) luego de la segunda disolución. Se resaltan los átomos más probables para la disolución.

Tercera etapa:

Siguiendo el mismo razonamiento se encuentra que los átomos en la posición A de la Fig. 68 son altamente inestables, alcanzando la condición de disolución en el ciclo anódico. Quedando el cristal conformado (Fig. 69) exclusivamente por caras (110). En esta situación todos los átomos superficiales se hallan en posiciones nodales que aseguran su estabilidad a excepción de las esquinas donde la probabilidad de disolución es baja.

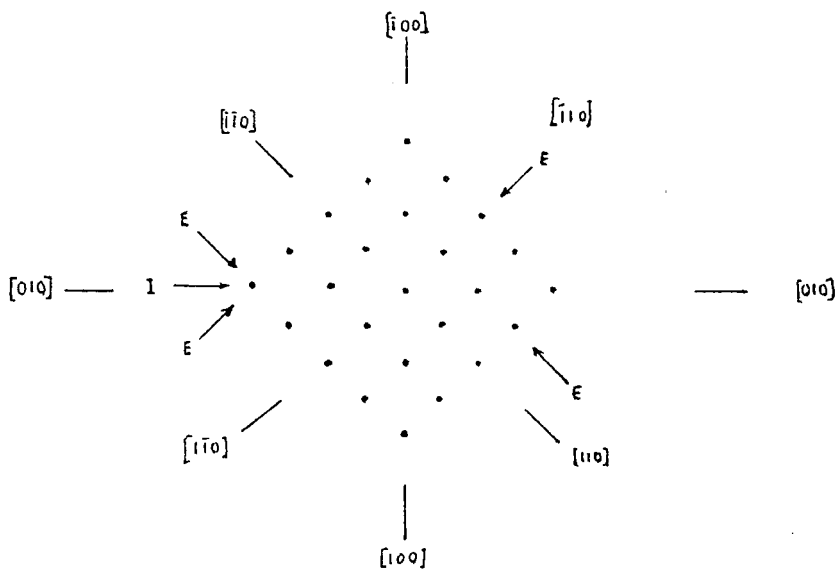


Fig. 69. Corte bidimensional del cristal fcc en el plano (001). Etapa final de su monorientación quedando facetado en la dirección de la familia de planos {110}.

Electrodeposición: Para el caso en que habiendo átomos del metal (ej. Pt) disueltos en la solución y la condición de la perturbación electroquímica tienda a la electrodeposición neta, la misma será favorecida entonces en aquellos sitios de red de menor inestabilidad. Consideraremos en este mecanismo de deposición pura, que la electrodeposición en un sitio de la red es probable cuando no se sumen dos o más frentes de inestabilidad (I).

En la Fig. 70 se observan dos tipos de sitios (A y B) para realizar la electrodeposición durante el ciclo catódico de la perturbación electroquímica.

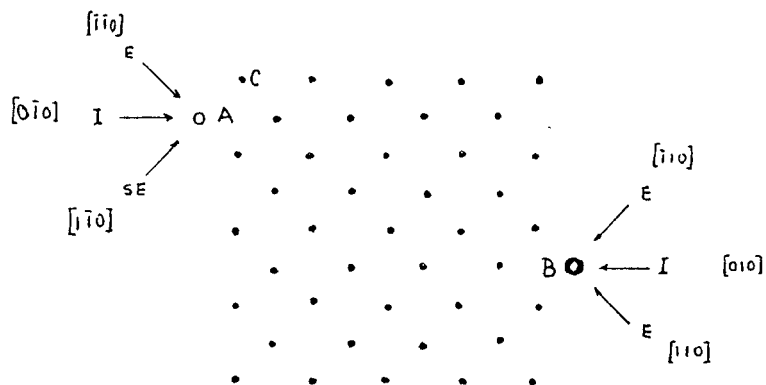


Fig. 70. Corte bidimensional del cristal fcc en el plano (001). Los círculos representan los diferentes sitios donde se puede realizar una electrodeposición.

Comparando ambos sitios se encuentra que B presenta una situación de menor inestabilidad, pues se halla a la altura de dos nodos según las direcciones de vibración $[\bar{1}10]$ y $[110]$ y sólo se halla desestabilizado en la dirección $[010]$. En cambio en A sólo es estable según la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$, pues en la dirección $[1\bar{1}0]$,

aunque se halle una distancia λ de C este átomo, es en sí mismo inestable. También se halla desestabilizado por las oscilaciones en la dirección de [010]. Por eso, la electrodeposición en B, se encuentra favorecida quedando el cristal. Finalmente, según lo indicado en la Fig. 71a.

Siguiendo este mismo análisis, se tiene que los átomos en la Fig. 71a se depositan en los sitios B. El resultado se muestra en la Fig. 71b.

Las etapas posteriores se presentan sucesivamente en las Fig. 71c y 71d quedando el cristal finalmente facetado con empaquetamiento (110)(Fig. 71e).

En realidad, durante la perturbación electroquímica, ocurren la disolución y la deposición en cada ciclo anódico-catódico, resultando en una disolución neta o en una deposición neta según los potenciales utilizados en la perturbación. Esto lleva a que haya menos etapas para llegar a un facetado final. Por ejemplo, en la Fig. 71c el átomo D tendería a desprenderse de la red durante el ciclo anódico, quedando el cristal ya en esta etapa íntegramente facetado según la familia de planos {110}.

De lo analizado en el mecanismo propuesto, se deduce que en presencia de este tipo de modos vibracionales el crecimiento en las puntas del cristal (Fig. 70) se encuentra desfavorecido, imposibilitando un crecimiento de tipo dendrítico.

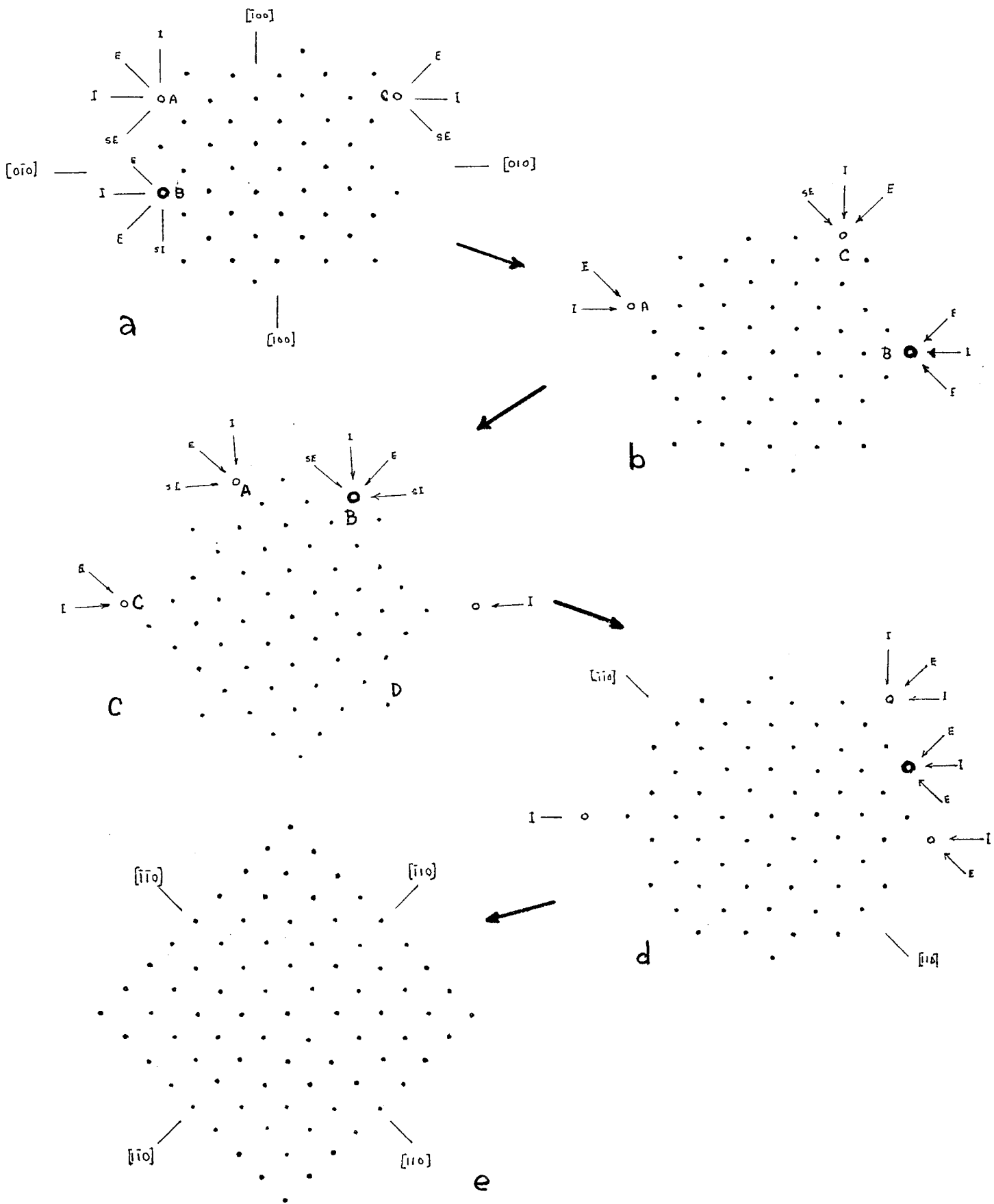


Fig. 71. Corte bidimensional del cristal fcc en el plano (001) en las primeras etapas de crecimiento (a. b. c. d) y en su estado final (e).

Es importante destacar que este mecanismo de monorientación no se puede llevar a cabo, si en lugares distintos de la superficie del cristal existieran ondas de diferentes longitudes, pues ello llevaría a que se desarrollen en su superficie diferentes empaquetamientos cristalinos, imposibilitando el proceso de monorientación.

Es decir, el mecanismo de monorientación lleva implícito la imposición de que debe haber una sola longitud de onda en la superficie, para que éste sea procedente. Por lo tanto, en principio podemos suponer que los modos vibracionales superficiales que inducen a la monorientación son ondas longitudinales, estacionarias y monocromáticas.

¿Pero cómo se realiza la monorientación para índices (hkl) distintos de los fundamentales?, debemos recordar que todo plano cristalino (hkl) emerge en la superficie de un cristal constituido por una combinación lineal de las 3 facetas fundamentales (120,121) , a saber:

$$(hkl) = \alpha_1(111) + \alpha_2(110) + \alpha_3(100)$$

donde $\alpha_1 = l$ $\alpha_2 = k - l$ $\alpha_3 = h - k$

De esta manera, en toda superficie cristalina sólo están presentes estas tres facetas.

Cuando, por medio de la perturbación electroquímica, se genera una onda estacionaria de longitud diferente a las 3 distancias interplanares fundamentales, la superficie del cristal se comporta como un analizador de Fourier descomponiendo el vector de onda generado en las tres direcciones fundamentales. De manera similar, al producirse un sonido tonal delante de un arpa, entran en resonancia sólo determinadas cuerdas conforme a la descomposición del sonido en los tonos fundamentales. Cada cuerda resonante vibrará con una fuerza que dependerá de la intensidad del tono componente en el sonido emitido.

Así, dependiendo de su longitud, los vectores de onda componentes en las tres direcciones fundamentales, determinarán la presencia y proporción de las facetas (111), (110) y (100) en la conformación del patrón cristalino repetitivo que constituye el plano (hkl) (121).

III.7.2 -Algunos comentarios sobre la termodinámica de la monorientación

El segundo principio de la Termodinámica trata de la distinción entre procesos reversibles e irreversibles, introduciendo una nueva función: la entropía. Clausius resume los efectos de estos procesos irreversibles enunciando que "la entropía del universo está en aumento". Esta concepción inicial de la Termodinámica se basaba en situaciones de equilibrio para las cuales según el segundo principio, los sistemas aislados alcanzan un máximo de entropía.

Una formulación más general de este principio fue presentada por I. Prigogine en sus monografías "Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations" y "Self-Organization in Nonequilibrium Systems: From Dissipative Structures to Order through Fluctuations" (107,108), para situaciones fuera del equilibrio. El enunciado de Clausius pareciera sugerir un aumento del caos, en tanto que la simple observación en el pasado y en el presente de los continuos procesos de diversificación y evolución de la naturaleza hacia mayores complejidades no lo confirma, tal como lo remarca el propio Prigogine.

El establecimiento de las "Relaciones recíprocas" por Onsager, las cuales confirmaron que al menos en las vecindades del equilibrio los métodos termodinámicos podrían proveer una información útil, condujo a una extensión de la termodinámica clásica, que puede ser apropiadamente llamada "Termodinámica del no Equilibrio lineal" y que cubre las situaciones en las cuales el flujo de los procesos irreversibles son funciones lineales de las "fuerzas termodinámicas" (temperatura o gradientes de concentración).

El punto esencial es que más allá del apartamiento de las condiciones de equilibrio (máxima entropía para sistemas aislados, mínima energía libre de Helmholtz para sistemas a una temperatura y volumen dados), podemos tener un nuevo tipo de organización relacionando el comportamiento coherente del espacio -tiempo con los procesos termodinámicos dentro del sistema (ej. cinética química y convección).

Las nuevas estructuras de orden que surgen por esta vía son radicalmente diferentes de las "estructuras de equilibrio" de la termodinámica clásica. Ellas pueden ser mantenidas fuera de la condición de equilibrio sólo a través de un suficiente flujo de energía y materia. Un ejemplo apropiado puede ser el de una ciudad que sólo puede sobrevivir en la medida que sea el centro de un flujo de comida, combustible y otras necesidades y enviando hacia afuera productos y desperdicios. A estas estructuras se las llama "estructuras disipativas" para diferenciarlas de las estructuras en equilibrio. Las estructuras disipativas proveen un claro ejemplo del no equilibrio como una fuente de orden.

Haciendo una interpretación del fenómeno de monorientación según los conceptos expuestos, se puede pensar que el procedimiento de la

monorientación consiste en llevar al sistema interfacial metal-electrolito fuera del equilibrio a temperatura y volumen fijos, a través de un flujo constante de energía introducido por medio de una onda eléctrica en dicha interfase metal-solución, creando un estado espacio-temporal de alta coherencia en las condiciones de la termodinámica lineal de no equilibrio. La estructura atómica de la superficie metálica formada por este procedimiento es una consecuencia de esa estructura espacio-temporal de alta coherencia. De hecho, cuando se suspende el tratamiento de monorientación sólo queda el ordenamiento atómico de la superficie, tal como quedarían los edificios de la ciudad del ejemplo anterior si desaparecieran el flujo de intercambio y la población. Así como el tipo de intercambio determina si la ciudad tiene una estructura fabril, comercial o de oficinas (altos edificios), también el tipo de tratamiento de monorientación determina la estructura superficial resultante. Por ello, resulta necesario destacar que lo significativo del proceso de monorientación es su capacidad de crear con gran exactitud estructuras estereoespaciales-temporales de alto grado de coherencia. Por otra parte, a través del manejo adecuado de los parámetros de la onda eléctrica se puede producir una variedad casi ilimitada de disposiciones atómicas en la superficie metálica.

III.7.3 - Reacciones electroquímicas y probables mecanismos asociados a la monorientación

III.7.3.1- Introducción

La explicación del fenómeno de la monorientación desde el punto de vista electroquímico es difícil de afrontar por la complejidad de los procesos intervinientes. A pesar de ello, se ha desarrollado un modelo que presenta los mecanismos más probables involucrados durante las reacciones electroquímicas asociadas al proceso de monorientación.

El primer aspecto que se debe tener en cuenta desde el punto de vista electroquímico, es que el fenómeno de monorientación sólo se produce cuando el gradiente del potencial dV/dt de la OTRP es suficientemente grande (500V/s) o, como en el caso de la OCRP, donde el salto de potencial tiene implícito $dV/dt \rightarrow \infty$.

Puesto que lo único que se introduce es una variación en la componente dinámica de la reacción interfacial, es razonable estudiar la reacción en la interfase a baja velocidad de barrido de potencial, esto es, $dV/dt \sim 10\text{mV/s}$, un

gradiente de potencial típico para el estudio de reacciones electroquímicas. Posteriormente se introducirán otros componentes dinámicos.

En base a los trabajos de M. Peuckert (109), B. E. Conway (110), y A. T. Hubbard (111) se puede describir el siguiente cuadro para la interfase de Pt policristalino en medio sulfúrico en función del potencial aplicado:

a) Entre 0,45 y 0,7 V sólo hay fisorción de moléculas de H_2O sobre la superficie de Pt y a esta zona se la suele llamar región de la doble capa eléctrica (Región I, Figs. 72 y 73).

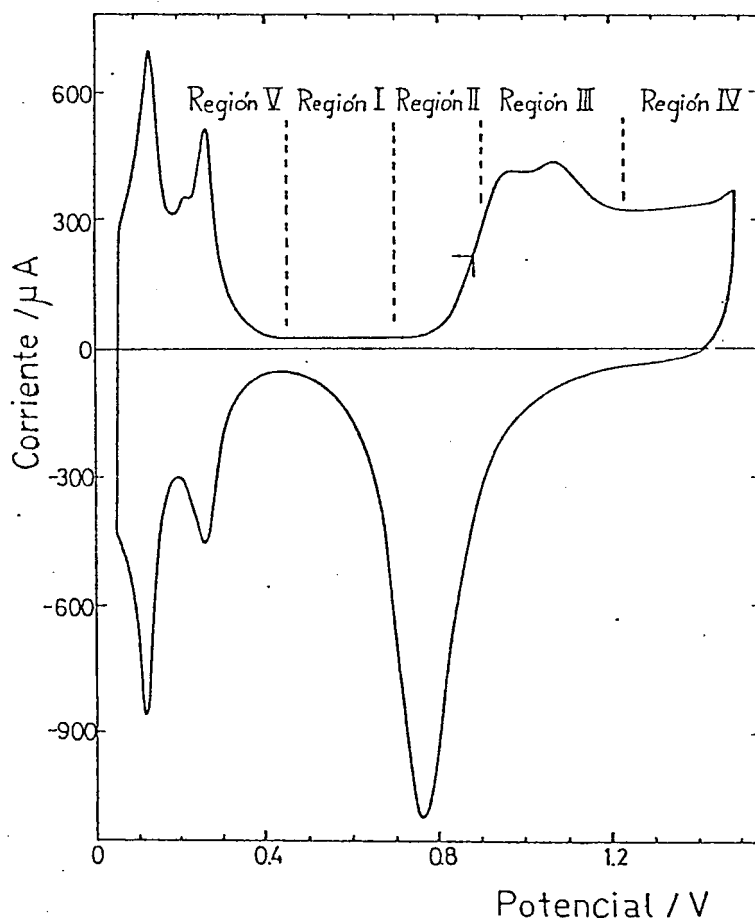


Fig. 72. Voltamperograma estabilizado de un policristal de Pt en $1M H_2SO_4$ registrado a $0,1V/s$ entre $0,05V$ y $1,5V$. En el voltamperograma se indican las cinco regiones de interés.

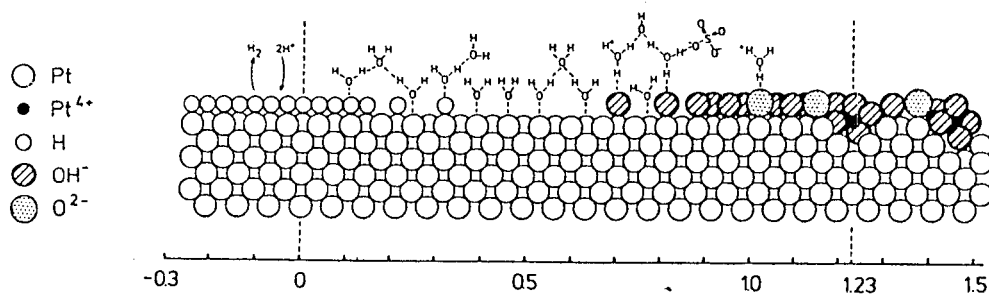
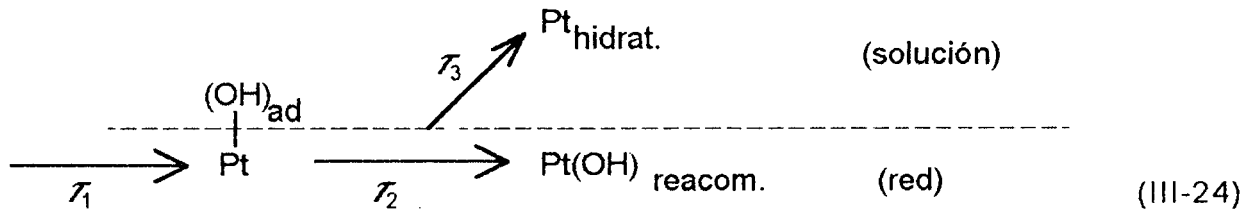
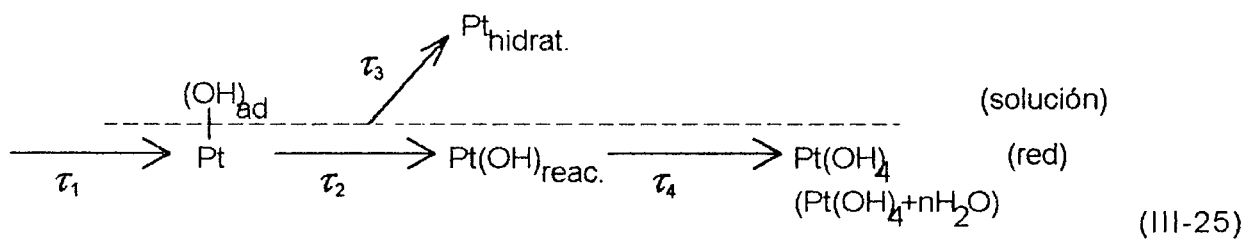


Fig. 73. Modelo de la composición superficial del electrodo de platino en electrolito ácido en función del potencial aplicado (109) Cotejándolo con el voltamperograma se puede visualizar el estado de la superficie electródica en cada región.

2) Para $E_f = 0,9-1,23V$ (Región III), se reacomodan en la red metálica, en un tiempo τ_2 , las especies OH adsorbidas mientras que una fracción de átomos de Pt pasa a solución en un tiempo τ_3 .



3) Para valores de E_f superiores a $1,23 V$ (Región IV) la reacción se extiende alcanzando las especies OH (en un tiempo τ_4) su estabilización en la red metálica como Pt(OH)_4 , una pequeña fracción puede experimentar nuevos reacomodamientos en la red originando la forma hidratada.

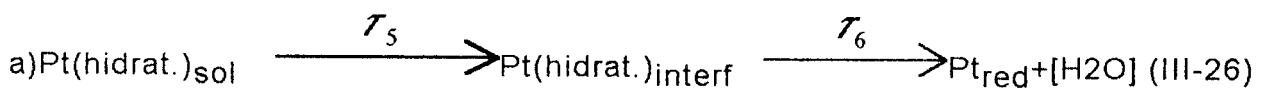


La formación de $\text{Pt(OH)}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en la red es de muy baja probabilidad.

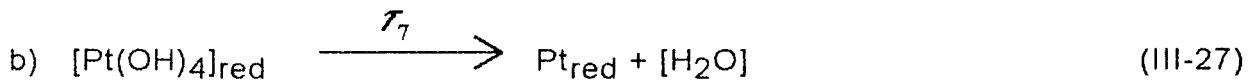
En las tres secuencias de reacción a medida que el E_f del escalón de potencial aumenta, disminuye τ_i , es decir, la secuencia se acelera. Por otra parte, es probable que al disolverse el Pt(OH) en la solución, se transforme en una forma hidratada del Pt.

Si se aplica ahora un escalón de potencial inverso desde E_i ubicado en la Región III o en la IV, hasta E_f , en las Regiones II, I o V, se tienen las siguientes secuencias:

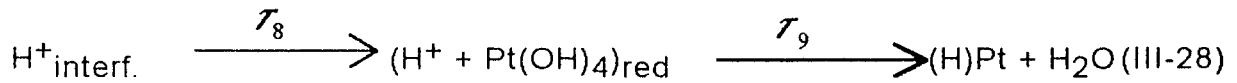
4) Para $E_i > 0,9 V$, se dispone de alguna forma de Pt hidratado en las cercanías de la interfase. Al pasar de E_i a E_f se produce la deposición de Pt en la red:



Además para el $\text{Pt}(\text{OH})_4$ formado en la red ($E_i > 1,23\text{V}$):



c) Cuando el valor de E_f está por debajo de los 0,45 V, la secuencia 4b) está acompañada por la deposición de iones H^+ a subpotencial y su inserción en la red de acuerdo a:



Debe destacarse que la velocidad del proceso global que corresponde a las secuencias de reacción 1-3, aumenta con el desplazamiento de E_s hacia valores más positivos (ver ec. (21), Cap. II). En este caso, los resultados experimentales indican que para el desarrollo adecuado de una monorientación, por ejemplo la (100), debe acortarse el tiempo de permanencia τ_s al aumentar E_s . Así, si se representa E_s en función de τ_s , para valores de E_i ubicados en la Región V se obtienen los gráficos indicados en las Figs. 75 y 76. La Fig. 75 corresponde a valores de E_s ubicados en la Región IV, mientras que la Fig. 76 corresponde a valores de E_s en las Regiones III y IV.

De este modo, surge de la Fig. 76 que para E_s dentro de la Región IV, los valores óptimos de τ_s para el desarrollo de la monorientación (100) deben ser del orden de los 50 μs . Mientras que para E_s en la Región III los valores óptimos de τ_s son del orden del milisegundo.

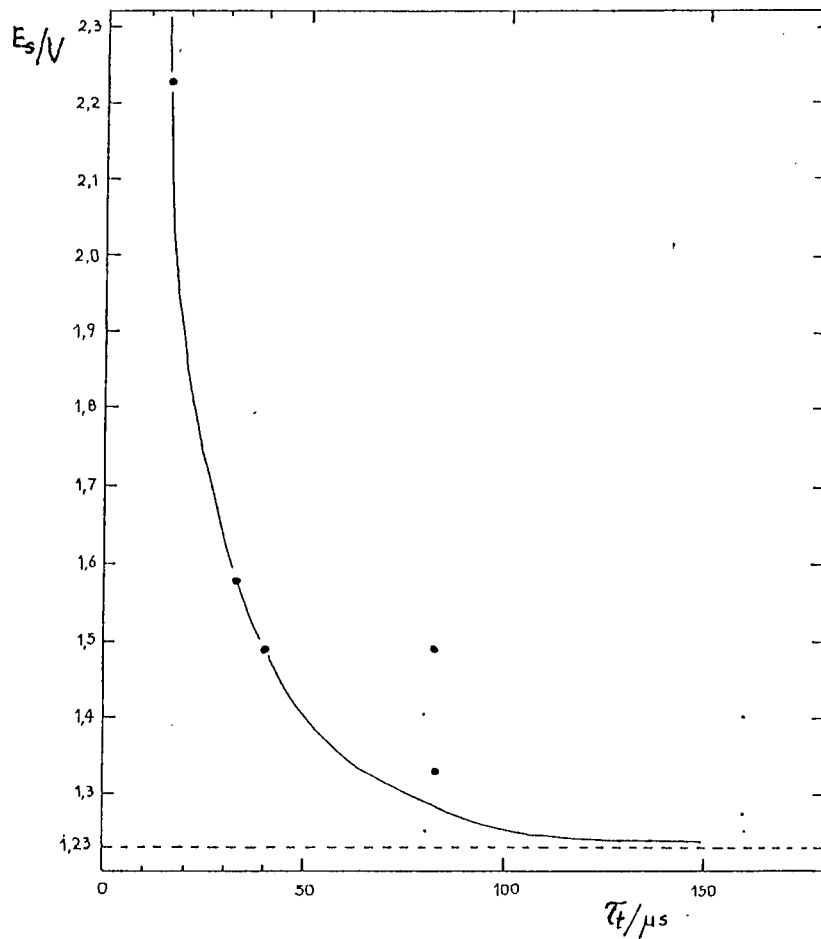


Fig. 75. Valores óptimos, de E_s vs τ_t para la reacción de la secuencia 3 (Región IV).

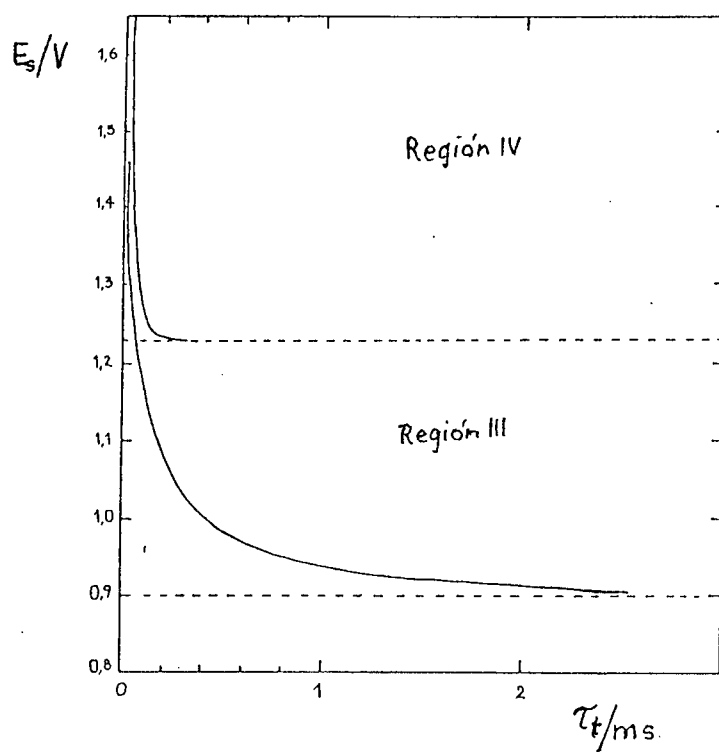


Fig. 76. Valores óptimos de E_s vs τ_t a) para reacción de la secuencia 3 (Región IV); b) para la reacción de la secuencia 2 (Región III).

En una serie de ensayos para desarrollar la monorientación (100) se aumentó la frecuencia de la perturbación de potencial, manteniendo fijo el promedio P_r . Se encontró que, para estas condiciones, debía aumentarse la amplitud W (aumento de E_s y disminución de E_i) de la perturbación de potencial para obtener resultados similares en cuanto al grado de monorientación.

Los datos obtenidos tanto para el desarrollo de la monorientación (100) como de la (111), se muestran en el gráfico de la Fig. 77, donde se grafica W vs f .

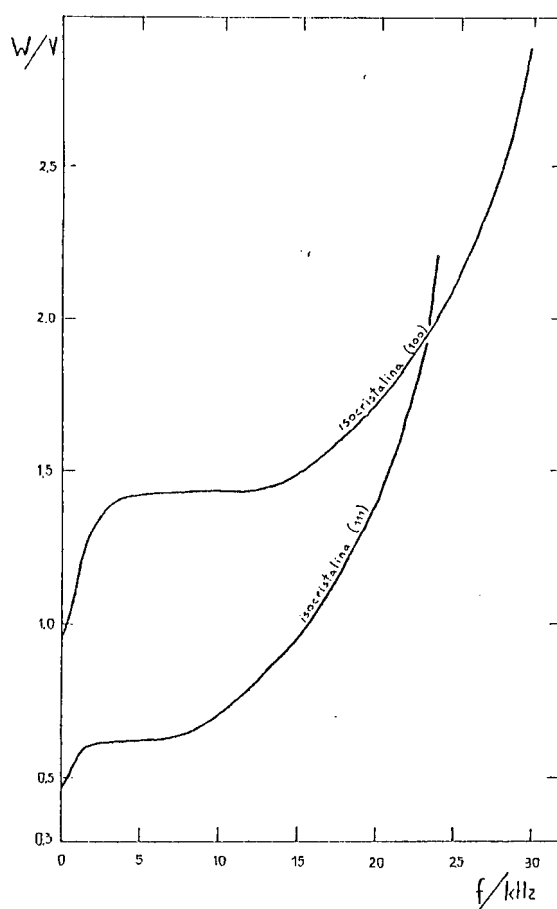


Fig. 77. Gráfica representando en cada curva isocristalina el comportamiento de W en función de f . Notar que en realidad en una gráfica tridimensional la isocristalina (111) no corta a la (100) pues ambas tienen distintos P_r .

Estos resultados son coherentes con los datos resultantes de las Figs. 75 y 76 indicando que al aumentar la frecuencia debe aumentarse la velocidad de la reacción electroquímica mediante el aumento de W para que el proceso se acomode a la velocidad de cambio de la perturbación de potencial. De otro modo, el efecto de desarrollo de la monorientación se perdería, a alta frecuencia, al no ocurrir la secuencia indicada en 3.

Al análisis cualitativo del fenómeno desde el punto de vista electroquímico, se añaden las consideraciones realizadas en la página 132, es decir, un W suficientemente amplio permite mantener los niveles de perturbación en la red

cristalina interfacial, para la generación de los modos vibracionales que favorecen el reordenamiento cristalino.

Por otra parte, las ecuaciones fundamentales a $f = \text{cte}$ son válidas para cualquier tipo de monorientación.

Considerando ahora que para producir el fenómeno de monorientación se requieren especies intermediarias que faciliten el alojamiento de los átomos de Pt de la red cristalina, tal como se indica en las secuencias 2-3, cabe señalar que en este caso el intermediario es la especie OH que actúa bajo circunstancias diferentes según la región de potencial alcanzada. En la región II sólo hay adsorción reversible de OH; en la III, la adsorción es irreversible y en la IV se forma $\text{Pt}(\text{OH})_4$, habiendo evidencias de que sólo en las dos últimas ocurre la disolución del Pt. Esto implica también que entre la región III y IV cambia el estado de oxidación del Pt.

Cabe entonces preguntarse si para un mismo intermediario el cambio de valencia del sustrato, determinará una ley de monorientación distinta (a través de las fórmulas (III-19) y (III-20)) o si hay una sola ley para todos los intermediarios. Por ejemplo, con valores de Pr y W correspondientes a E_S ubicado en la Región IV con los que se obtiene la monorientación (100), ¿se pueden calcular los correspondientes Pr y W con valores de E_S ubicado en la Región III que generen otros planos cristalinos?

La respuesta es negativa, pues de hecho la fórmula de valores de Pr y W de conversión de un plano a otro, comprende a todo el triángulo cristalográfico para valores de E_S ubicados en la misma región. En el caso considerado, son los valores de E_S superiores a 1,23V. Por lo tanto, para cada una de estas regiones corresponde una determinada ley de monorientación.

De aquí, se puede generalizar lo siguiente: Para cada adsorbato o intermediario que permita la disolución y deposición de los átomos del sustrato, existirán tantas leyes o regiones de monorientación como estados de oxidación tengan sustrato y el intermediario.

III.7.3.2 - Papel de los átomos de hidrógeno adsorbidos en la monorientación.

Resulta también discutible el papel que pueden estar jugando los átomos de hidrógeno existentes en la región V en el desarrollo de la monorientación. La información obtenida hasta el momento parece indicar que la acción de los átomos de H se reduce a una contribución circunstancial en los mecanismos de reacción de los distintos procesos electroquímicos que ocurren durante el desarrollo de la monorientación. Si bien es cierto que el H al adsorberse sobre la red cristalina puede sugerir la idea de estar facilitando la formación de una

estructura más abierta durante la deposición de Pt tal como la del empaquetamiento (100), no se encontraron estructuras de simetría 4 sobre los polos [111] tal como se debiera manifestar en una deposición de este tipo (capa de Pt(100) sobre un sustrato Pt(111)). Lo que sucede durante el fenómeno de monorientación es la desestabilización de todos los planos cristalinos vía su disolución, dejando estable sólo un plano en el cual se produce la deposición. Por otro lado, se ha comprobado que es posible obtener una monorientación con una marcada tendencia a la (100), sin la presencia de H adsorbido. Es decir, fuera de la región V de potencial. De este modo, si se observa la curva isocristalina (111) de la Fig. 77, en la región de $W = 0,7V$, y se baja la frecuencia, se ve que por debajo de 1 KHz nos apartamos de esta curva cortando las otras líneas isocristalinas comprendidas entre las curvas (111) y (100) obteniendo otros planos cristalinos. Esto se verifica en el resultado de un tratamiento de monorientación con $P_r=1,05V$ y $W=0,7V$, ($E_s=1,4V$, $E_i=0,7V$) a 0.25KHz ($\tau_s=2000\mu s$). El voltamperograma resultante (Fig. 78a) revela un aumento de los sitios (100), al tiempo que las fotografías SEM del monocristal (Fig. 78 b, c) muestran un patrón cristalino similar al $(610)=5(100)+(110)$, (35 y 113).

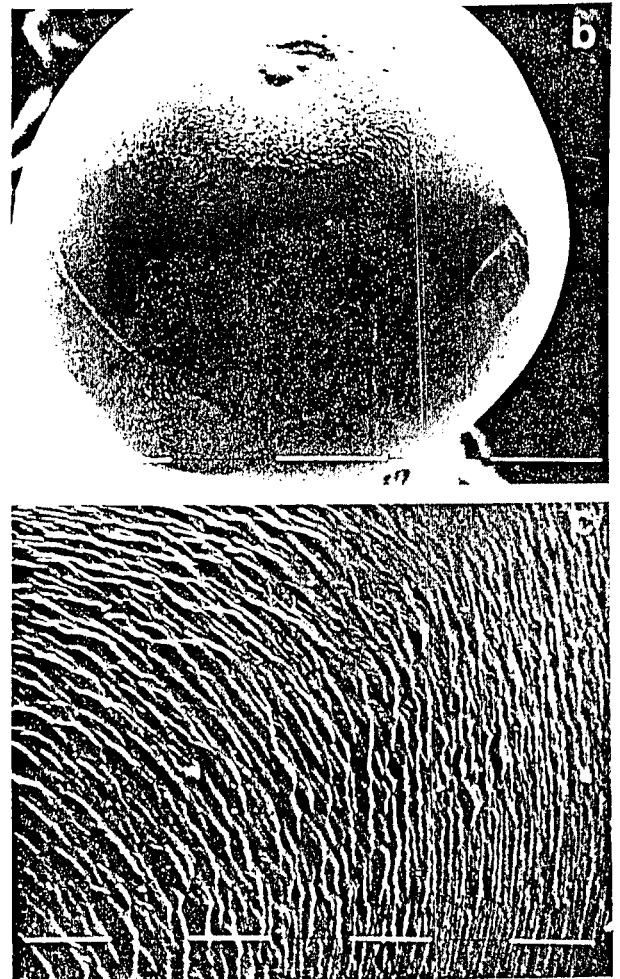
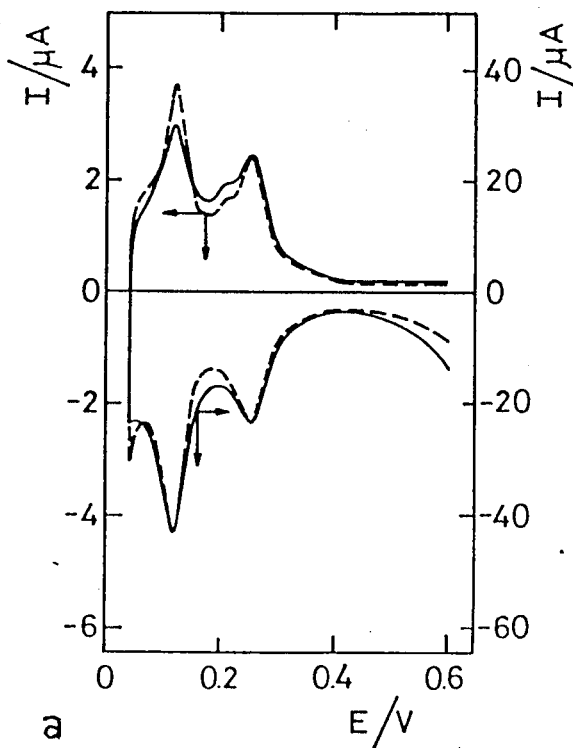


Fig. 78. a) Voltamperograma a $0,1\text{V/s}$ de Pt en $1\text{M H}_2\text{SO}_4$, 25°C , después de ser tratado durante 23,6 horas con OCRP a $f=0,25\text{kHz}$ entre $E_i=0,7\text{V}$ y $E_s=1,35\text{V}$ (—); (- - -)esfera monocristalina polifacetada de Pt sin tratar. b) Fotografía SEM de la superficie tratada (escala $100\mu\text{m}$). Observar que el plano polar (100) (centro de la esfera) liso, partiendo de éste cuatro franjas escalonadas similares al patrón de facetado cristalino (100). c) Fotografía SEM de la región lindante a la dirección [110], (escala $10\mu\text{m}$). Se observa con más detalle la tendencia escalonada del facetado.

En otros casos para E_i comprendidos entre $0,4$ a $0,65\text{V}$ fuera de la Región V de adsorción de H (Fig. 79a, b, c, d), también se obtuvieron monorientaciones con neto predominio de facetas (100).

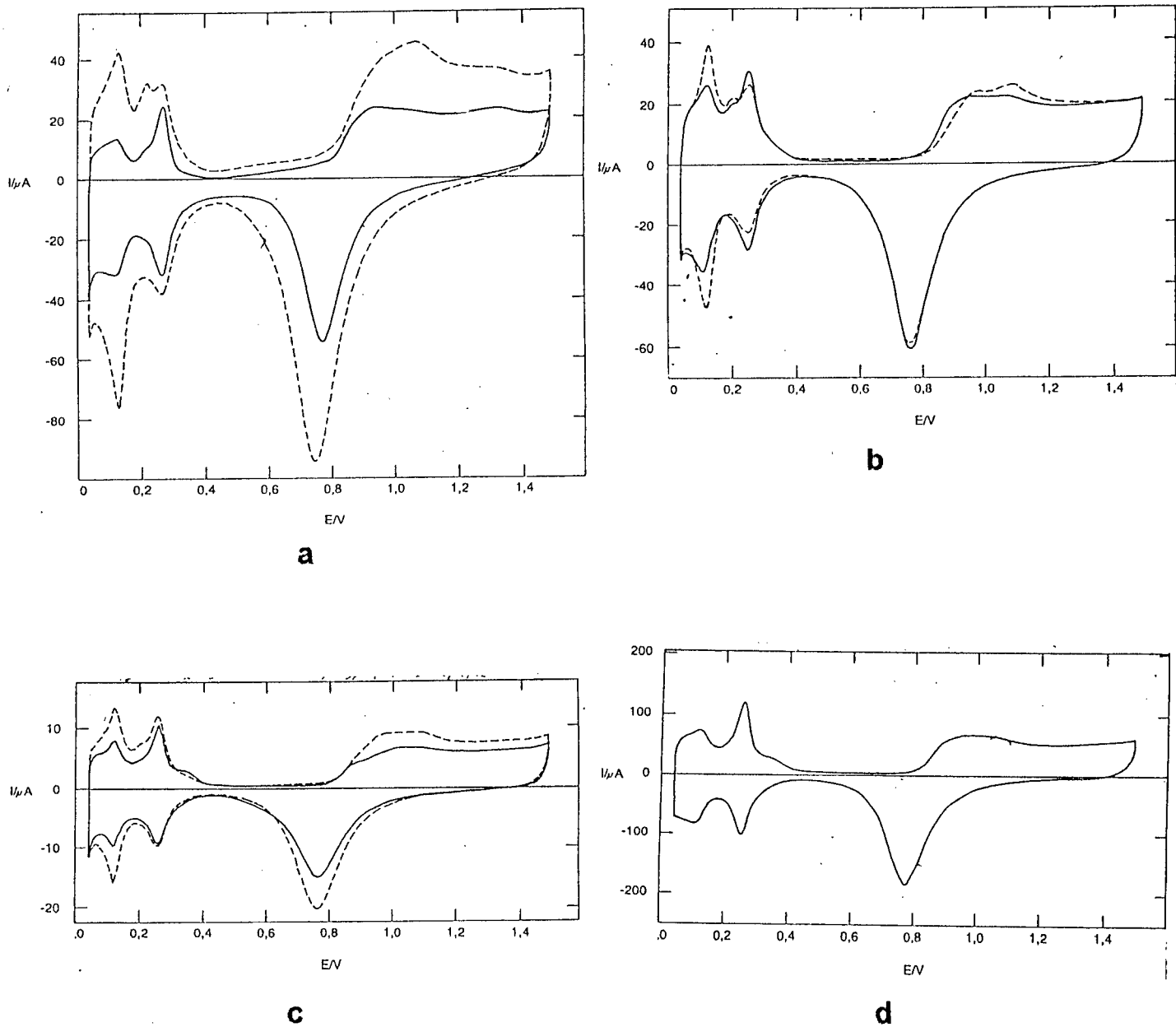


Fig. 79. Voltamperogramas estabilizados a 0,1 V/s de Pt en 1M H_2SO_4 , 25°C (—).
 a) Después de ser tratado con OCRP a 1kHz entre $E_i=0,6V$ y $E_s=1,4V$ durante 2 minutos
 b) Después de ser tratado con OCRP a 0,5kHz entre $E_i=0,65V$ y $E_s=0,9V$ durante 10 minutos. c) Después de ser tratado con OCRP a 2kHz entre $E_i=0,6V$ y $E_s=1,2V$ durante 5 minutos.
 d) Después de ser tratado con OCRP a 0,5kHz entre $E_i=0,4V$ y $E_s=1,1V$ durante 11 minutos.

Por otra parte, con E_i ubicados en la región V de adsorción de H ($E_i \sim 0,3V$) (Figs. 80 y 81), se ha monorientado con predominio de facetas (111).

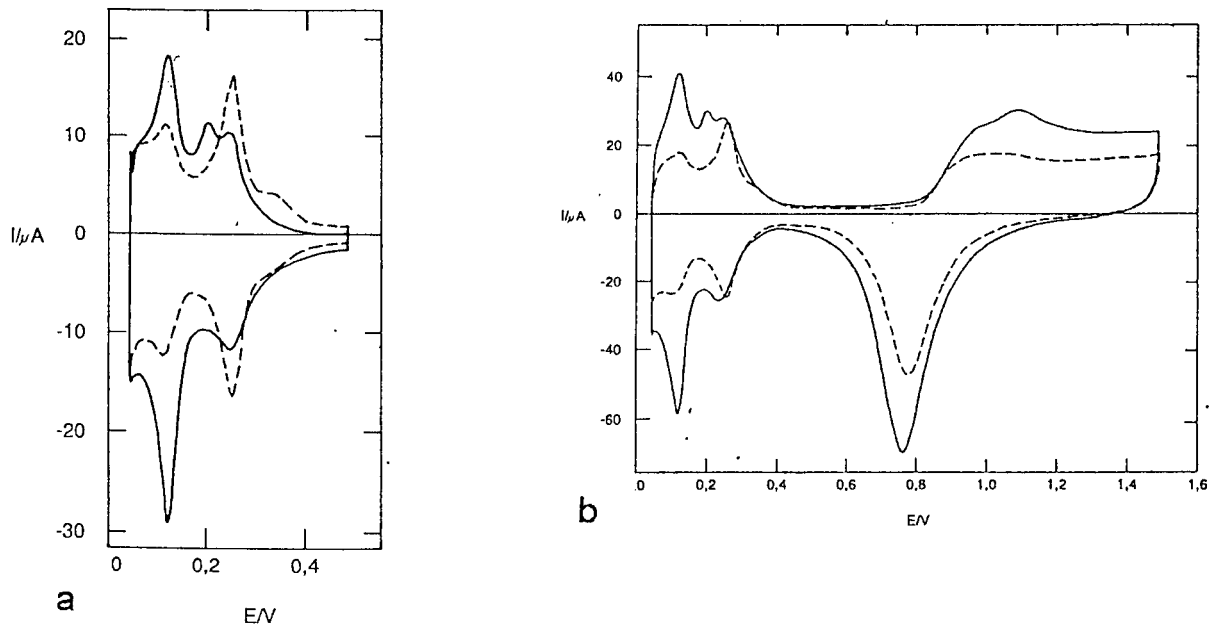


Fig. 80. Voltamperogramas estabilizados de Pt en 1M H₂SO₄, 25°C, registrados a 0,1V/s.
 a) (- - -) después de ser tratado con OCRP a 4kHz entre E₁=0,3V y E_s=1,3V durante 2 minutos.
 b) (—) después de ser tratado con OCRP a 4kHz entre E₁=0,3V y E_s=1,5V durante 3 minutos.

Fig. 81. Voltamperogramas estabilizados de Pt en 1M H₂SO₄, 25°C, registrados a 0,1V/s.
 a) (- - -) después de ser tratado con OCRP a 0,5kHz entre E₁=0,4V y E_s=1,2V durante 5 minutos.
 b) (—) después de ser tratado con OCRP a 0,05kHz entre E₁=0,25V y E_s=0,45V durante 5 minutos.

También en presencia de cloruros en el electrolito se utilizaron potenciales inferiores a E_i= -0,1V para obtener la monorientación (111) y la deposición monorientada (110) (Figs. 82 y 83).

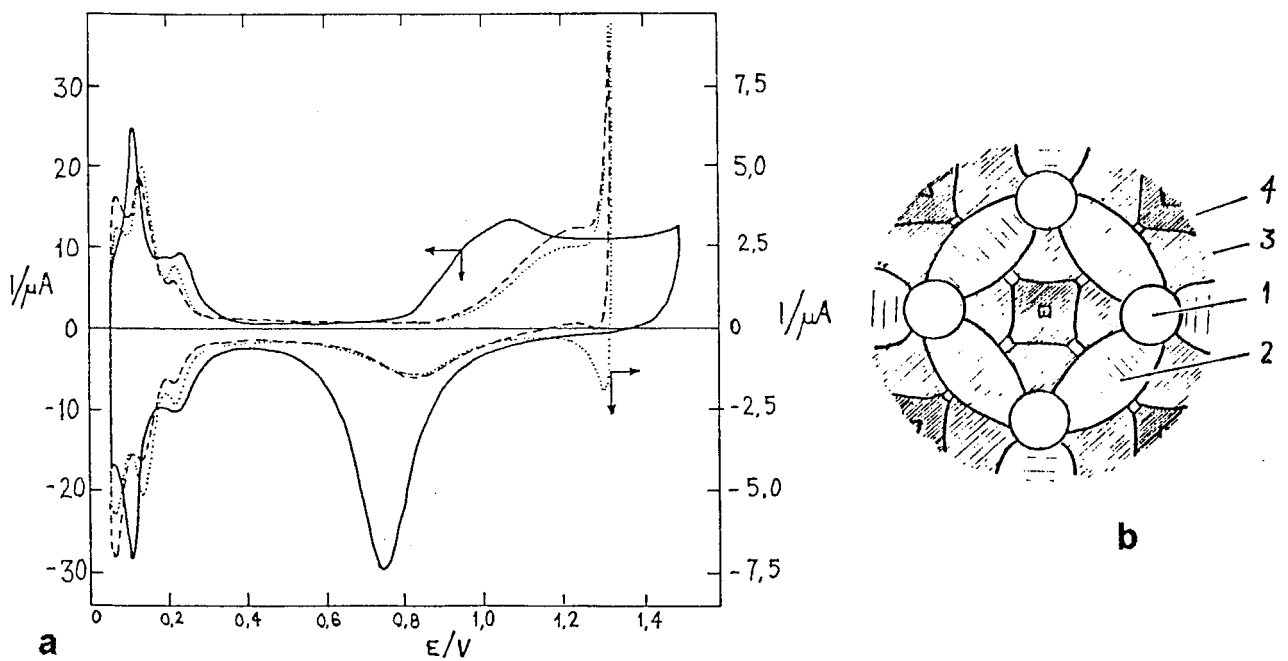


Fig. 82. a) (.....) Voltamperograma a 0,1V/s de Pt sin tratar en 1M HCl, 25°C. (- - -) Voltamperograma a 0,1V/s de Pt en 1M HCl, después de tratado con OCRP a 6kHz entre E₁=-0,33V y E_s=1,17V. (—) Pt registrado en 1M H₂SO₄ a 0,1V/s.
 b) Esquema del patrón cristalográfico que presenta la esfera monocristalina de Pt luego del tratamiento de monorientación. 1) Los planos polares (111) permanecen lisos 2) Bandas de escalones que pasan por la región (110) 3) Región de facetado medio 4) Región de los planos polares (100) altamente facetados.

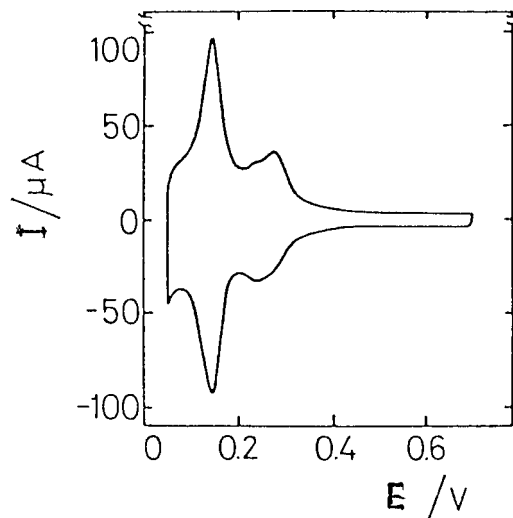


Fig. 83. Voltamperograma de Pt en 1M H_2SO_4 registrado a 0,2V/s. después de un tratamiento de electrodeposición monorientada en una solución de H_2PtCl_6 al 2% en HCl al 4% con OCRP a $f=2,5kHz$ entre $E_j = -0,2V$ y $E_s = 1,3V$ durante 20 minutos.

Estos resultados prueban que es posible obtener la formación de un plano cristalino con alta proporción de facetas (100) con potenciales E_j fuera de la región de adsorción de hidrógeno, como así también la formación de facetas (111) con potenciales E_j en la Región IV de adsorción de hidrógeno.

III.7.3.3 - Morfologías cristalinas resultantes de la variación de la simetría y la frecuencia de la perturbación electroquímica.

III.7.3.3.1 - Resultados experimentales

La variación de simetría y frecuencia de las perturbaciones de potencial de onda cuadrada periódicas aplicadas al Pt con límites de potencial $E_j=0,05V$ y $E_s=1,50V$ producen, diferentes morfologías cristalinas del metal (113,114). Esto se manifiesta a través de la variación de la relación de altura de los picos de adsorción de H, esto es, h_2/h_1 (indicadores de la proporción relativa de las facetas fundamentales (100) y (111)), y del aumento relativo del área superficial activa (R) de la superficie resultante. El comportamiento general se muestra en la Fig. 84 y en la Tabla VII.

A cualquier frecuencia f , los valores de τ_s/τ_j relacionados con el valor más alto de R no coinciden con los de τ_s/τ_j donde se observa el mayor aumento en la relación h_2/h_1 .

La relación $\log(\tau_s/\tau_j)$ correspondiente al valor más alto de R disminuye a medida que f aumenta. Por otro lado, para $f>0,1kHz$, la relación h_2/h_1 exhibe una dependencia con $\log(\tau_s/\tau_j)$ con forma de campana cuyo centro de simetría está

levemente desplazado a la izquierda de la posición $\log.(\tau_s/\tau_i)=0$ correspondiente a la onda cuadrada simétrica. (Este desplazamiento es producto de una asimetría en el mecanismo electroquímico de la monorientación, lo que se explicará más adelante).

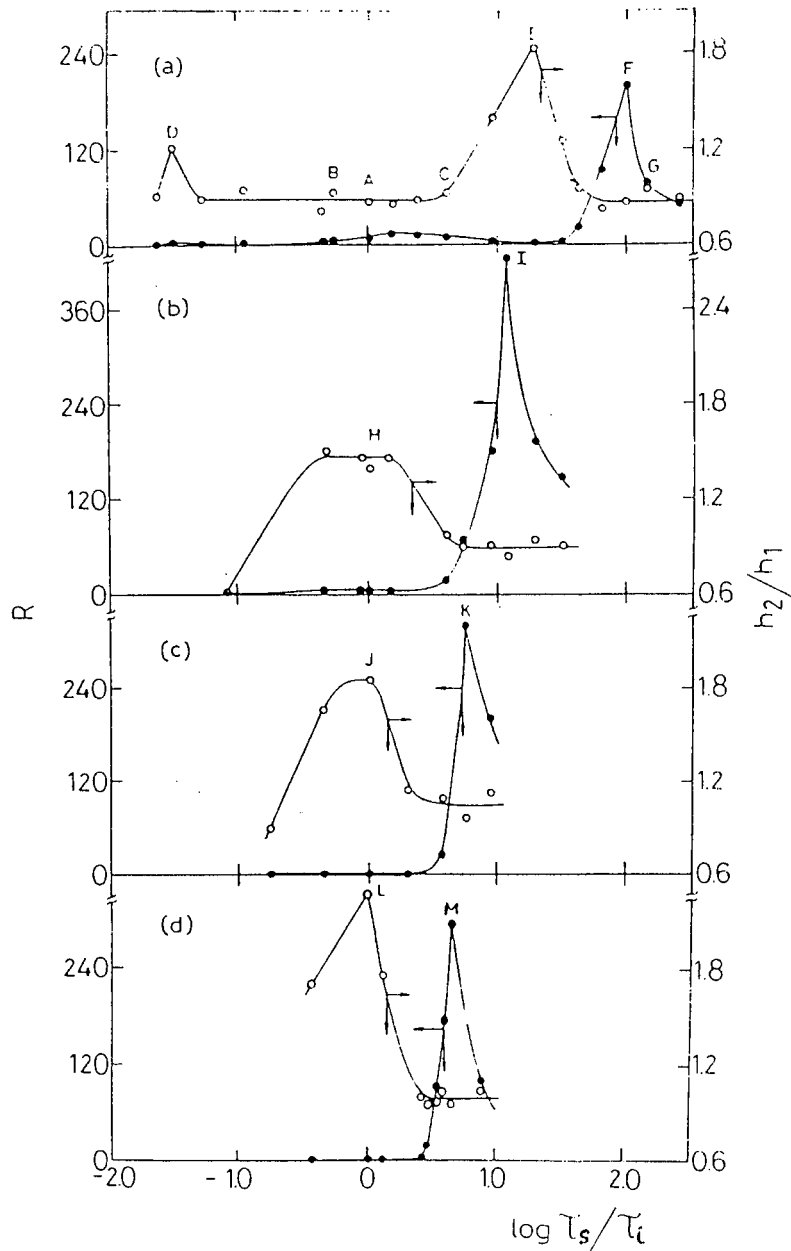


Fig. 84. Dependencia de R y h_2/h_1 con $\log. \tau_s/\tau_i$ a diferentes f . Las relaciones R y h_2/h_1 se obtuvieron de voltamperogramas estabilizados registrados a $0,1V/s.$ entre $E_i=0,05V$ y $E_s=0,6V$ en $1M H_2SO_4$, $25^\circ C$, después de 1 hora de tratamiento del Pt con OCRP entre $E_i=0,05V$ y $E_s=1,5V$, : a) $0,1kHz$; b) $1kHz$; c) $3kHz$; d) $5,6kHz$.

La dependencia de h_2/h_1 con $\log.(\tau_s/\tau_i)$ se divide en dos picos los cuales se van separando a medida que f descende por debajo de $1kHz$, Con el aumento de f se agudizan las regiones donde se observan valores máximos de h_2/h_1 y R .

levemente desplazado a la izquierda de la posición $\log.(\tau_s/\tau_i)=0$ correspondiente a la onda cuadrada simétrica. (Este desplazamiento es producto de una asimetría en el mecanismo electroquímico de la monorientación, lo que se explicará más adelante).

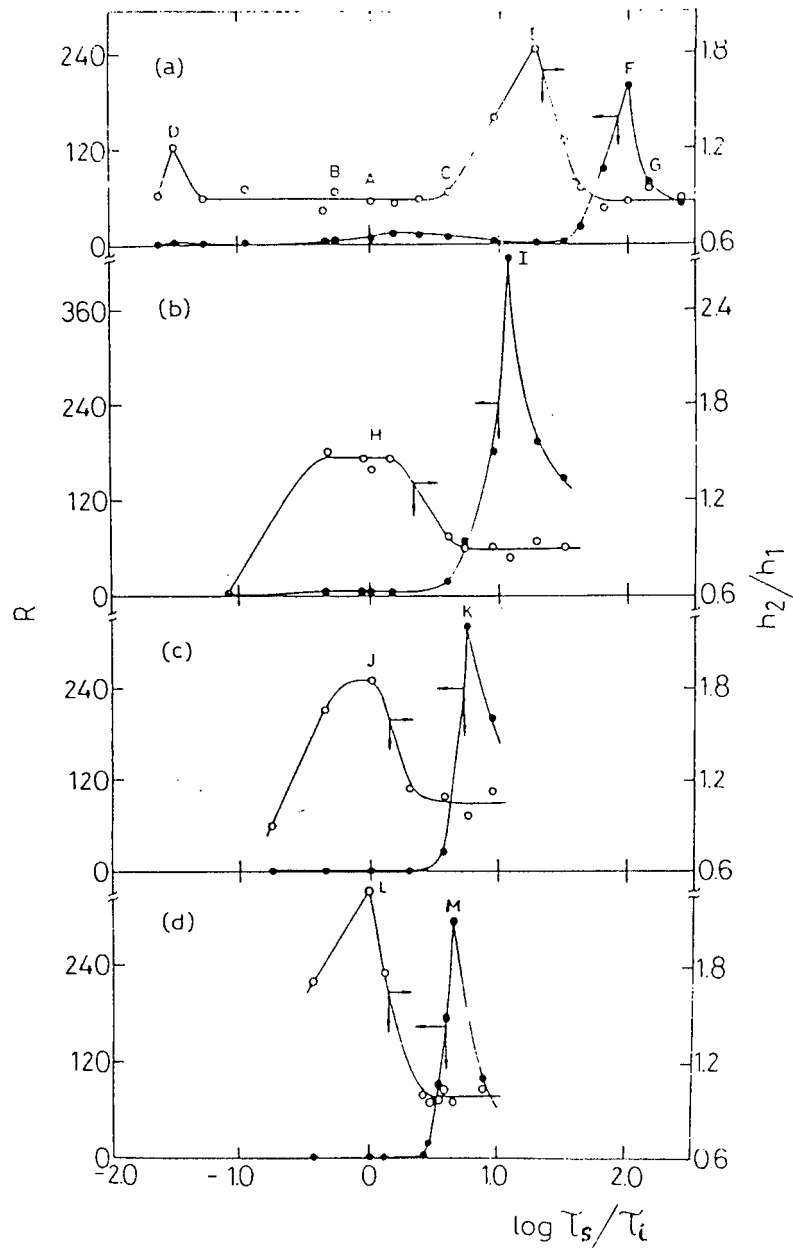


Fig. 84. Dependencia de R y h_2/h_1 con $\log. \tau_s/\tau_i$ a diferentes f . Las relaciones R y h_2/h_1 se obtuvieron de voltamperogramas estabilizados registrados a $0,1V/s.$ entre $E_i=0,05V$ y $E_s=0,6V$ en $1M H_2SO_4$, $25^\circ C$, después de 1 hora de tratamiento del Pt con OCRP entre $E_i=0,05V$ y $E_s=1,5V$, : a) $0,1kHz$; b) $1kHz$; c) $3kHz$; d) $5,6kHz$.

La dependencia de h_2/h_1 con $\log.(\tau_s/\tau_i)$ se divide en dos picos los cuales se van separando a medida que f desciende por debajo de $1kHz$, Con el aumento de f se agudizan las regiones donde se observan valores máximos de h_2/h_1 y R .

III.7.3.3.2 Conceptos previos necesarios para la interpretación de los mecanismos.

Se mencionará una serie de conceptos que en su conjunto permiten un mayor entendimiento de los procesos que ocurren durante la aplicación de perturbaciones de potencial periódicas. En lo que sigue, se tratará de explicar el crecimiento de capas de Pt de distinta morfología para las distintas condiciones indicadas en Fig. 84 y Tabla VII.

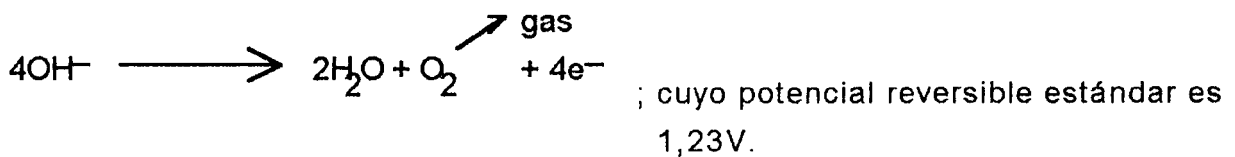
Tabla VII: Tratamiento con perturbaciones de potencial de onda cuadrada con $E_i = 0,05V$ y $E_s = 1,5V$ correspondientes al desarrollo de una monorientación tipo (100), donde se varía la frecuencia y la simetría de la onda.

f (kHz)	τ_s/τ_i	τ_s (μs)	τ_i (μs)	R	h_2/h_1	h_1/h_2	t (h)	Tipo de onda*	Aspecto cristalino**
0.025	1	20.000	20.000	102	0.76	1.31	24	S	Dendrítico ramificado
0.025	1	20.000	20.000				1	S	Dendritas piramidales
0.1	1	5.000	5.000	42	1.0		24	S	Dendritas simples
1	1	500	500	7	1.5		24	S	Cristalitas
6	1	83	83	1.1	3.73	0.26	10	S	Facetado (100)
0.1	0.03	291	9.709	3.6	1.20		1	A	Recubrimiento (D)
0.1	0.54	3.506	6.494	4.4	1.07		1	A	Dendrit. piramidal+facet. leve recubrimiento (B)
0.1	1	5.000	5.000	11	0.89	1.12	1	A	Semidendrítico (A)
0.1	4.16	8.062	1.938	7.3	1.04	0.96		A	Dendrítico+piramidal(C)
0.1	19	9.500	500	3.8	1.85		1	A	Recubrimiento (E)
0.1	99	9.900	100	203	0.88	1.13	1	A	Globular (F)
0.1	142	9.930	70	80	1.10		1	A	Globular (G)
0.1	254	9.963	39	52	0.95			A	Globular?
1	1	500	500		1.40		1	S	Cristalitas(simetría pobre)
1	12	923	77	422	0.80	1.25	1	A	Globular
3	1	167	167	1.36	1.8		1	S	Facetado leve aumento de área y recubr.(como E)
3	5.59	282	50	320			1	A	Globular
5.6	1	89	89	1	2.1		1	S	Facetado
5.6	4.52	146	32	278	0.95			A	Globular

*S:simétrica; A:asimétrica. **(A),(B),(C),(D),(F),(G):corresponden a condiciones indicadas en la Fig.84a).

Para ello, considérese en detalle las especies que se forman en la secuencia 3 [III-25].

- El $[\text{Pt}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]_{\text{red}}$ que se forma en la secuencia 3 es el resultado de la migración del OH^- en la red, su acumulación y posterior reacción (global) según :



- La migración que es función del potencial es un proceso lento con baja probabilidad de inserción de OH en la primera monocapa de la red. A su vez, sólo un porcentaje bajo de la población de los OH insertados en la primera monocapa logra insertarse en la segunda monocapa de la red cristalina de Pt y así sucesivamente. Por lo cual resulta que el proceso se detiene prácticamente en la tercera monocapa, para E_S inferiores a 2V.

- La probabilidad del encuentro o acumulación de 4OH^- dentro de la red depende de la densidad de población de OH en la red y esta es función, a su vez, del potencial y del tiempo de estadía a ese potencial. Por lo tanto, la probabilidad de formación de H_2O en la red crecerá con el potencial a partir de 1,23 V. De todos modos, el porcentaje de H_2O formado es muy bajo.

III.7.3.3.3 - Crecimiento globular.

¿Porqué se produce el crecimiento globular con la onda cuadrada asimétrica ($\tau_S > \tau_i$) (ver Tabla VII), cuando a potenciales constantes el OH^- no avanza más allá de la tercera monocapa (aún manteniendo $E_S = 1,23\text{V}$ durante 97 horas)? (Fig. 85)(110).

Lo que sucede es lo siguiente, el apantallamiento electrónico (de Fermi-Thomas) de la interfase metal-solución determina que el campo sea nulo en el interior del metal. Con la formación del $\text{Pt}(\text{OH})_4$ en la red, el campo no cae abruptamente a cero sino en forma atenuada, debido a un apantallamiento parcial del potencial externo.

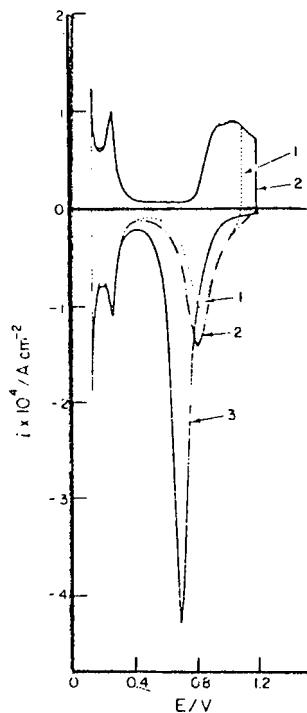


Fig. 85. Voltamperograma mostrando el efecto de mantener el potencial a 1,2V durante 97 horas a 25°C sobre la formación y reducción de óxido superficial del Pt (curva 3) y el desarrollo del pico de reducción del óxido superficial a potenciales menos positivos que el pico de reducción de la monocapa de OH (110).

De esta forma la diferencia de potencial real en la interfase óxido hidratado-metal es relativamente menor y, por ende, la inserción del OH en la red para la formación de una nueva capa de $\text{Pt}(\text{OH})_4$ se dificulta o disminuye y finalmente se detiene.

El aumento de la diferencia de potencial hacia valores positivos sólo produce el agregado de mas capas de $\text{Pt}(\text{OH})_4$, hasta que el campo eléctrico se anula en la interfase óxido hidratado- metal masivo. En otras palabras, el máximo del potencial está siempre del lado de la interfase correspondiente al metal masivo pues es el conductor electrónico, decayendo después hacia la solución a través de la capa de $\text{Pt}(\text{OH})_4$. Al reducirse el gradiente de potencial no se alcanza a polarizar el H_2O y producir OH, o a insertar OH en la red, es decir, se reduce la presión de campo para la inserción del OH (Fig. 86).

Si ahora durante el hemiciclo catódico, esto es, a potenciales más negativos, nada sucediera, al regresar durante el hemiciclo anódico a valores de potenciales positivos se encontrarían las mismas capas de $\text{Pt}(\text{OH})_4$ apantallando el potencial y por lo mismo el OH no avanzaría hacia capas más profundas.

Lo que muy probablemente ocurre al mantener la interfase a valores de potencial negativos, es una migración protónica H^+ desde la interfase $\text{Pt}(\text{OH})_4$ /solución

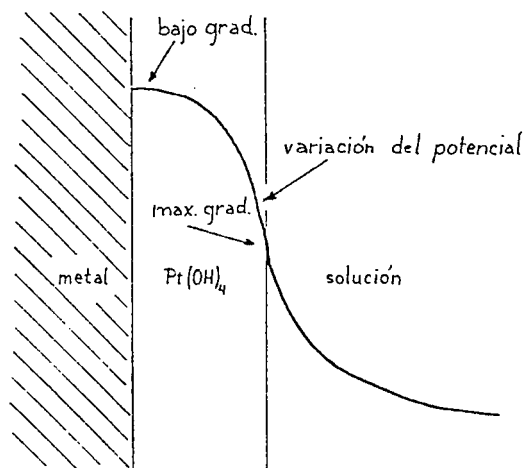


Fig. 86. Esquema representando la variación de potencial desde el metal hasta la solución a través de la capa de Pt(OH)_4 formada a E_3 ubicado en la Región IV.

hacia el interior, hasta alcanzar la interfase Pt masivo / Pt(OH)_4 , iniciándose (debido al gradiente de potencial presente) la siguiente secuencia: 1) los primeros H^+ que lleguen se adsorberán en la interfase metálica, 2) los siguientes H^+ irán reduciendo paulatinamente el Pt(OH)_4 , con formación de H_2O , desde la interfase Pt/óxido hidratado hasta alcanzar la solución (Fig. 87).

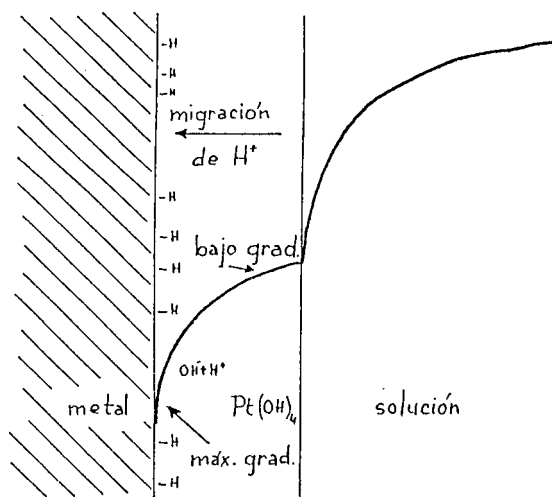


Fig. 87. Esquema representando la variación del potencial para E_1 ubicado en la Región V, en el instante inicial del escalón catódico.

De esta manera, al introducir protones en la interfase metal-óxido hidratado durante el hem ciclo catódico, posteriormente, durante el hem ciclo anódico, se puede disponer de OH con el máximo gradiente de potencial (es decir sin apantallamiento sobre dicha interfase) lo que permite producir nuevas

inserciones de OH en la red, remoción de átomos de Pt y formación de $Pt(OH)_4$ (Fig. 88).

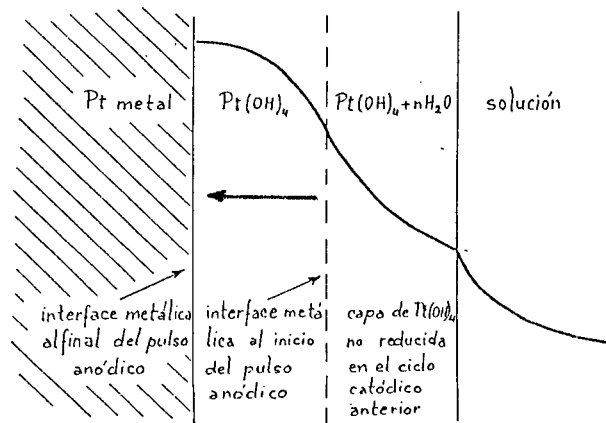


Fig. 88. Esquema representando la variación del potencial E_s ubicado en la Región IV, después de un ciclo anódico-catódico-anódico. La flecha señala el desplazamiento de la interfase metal / $Pt(OH)_4$.

También durante el hem ciclo catódico, los átomos de Pt reducidos cercanos a la interfase $Pt/Pt(OH)_4$ se redepositan, mientras que los átomos de Pt reducidos más lejanos forman un gel $[Pt \cdot 4H_2O]$, mecánicamente inestable, los cuales comienzan a colapsar entre sí formando pequeños grupos (o clusters) de Pt a su vez hidratados.

De esta manera se forman redes de canales acuosos con presencia de H_2O sobre la misma interface metálica (Fig. 89).

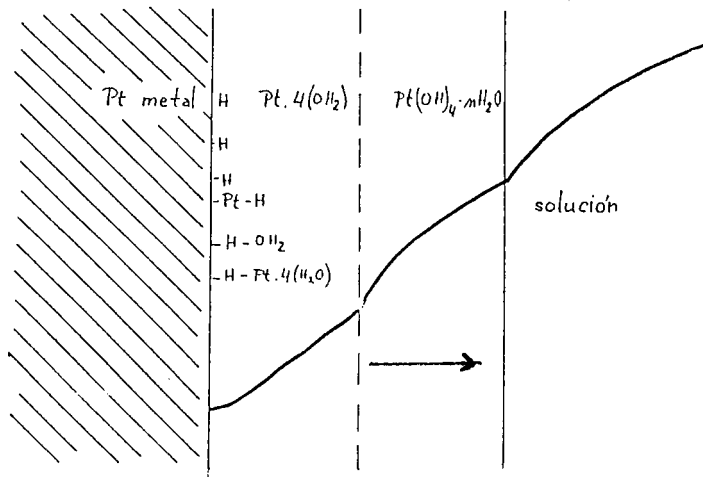


Fig. 89. Esquema representando la variación del potencial para E_s ubicado en la Región V, a los comienzos del escalón catódico. La flecha señala el desplazamiento de una de las interfases con el tiempo.

En la onda asimétrica, con τ catódico suficientemente corto, la reducción de la capa de $Pt(OH)_4$ no alcanza a completarse, quedando una capa de $Pt(OH)_4$ cuyo espesor es una fracción de la capa formada en el ciclo anódico anterior.

Por lo tanto, cada ciclo agrega siempre una misma cantidad de $Pt(OH)_4$ a los ciclos anteriores. Como el $Pt(OH)_4$ es de mayor volumen que el Pt en la red, su producción genera un aumento en volumen de la capa que provoca desplazamientos emergentes en la superficie, formándose de esta manera una estructura del tipo coliflor o globular (Fig. 90).

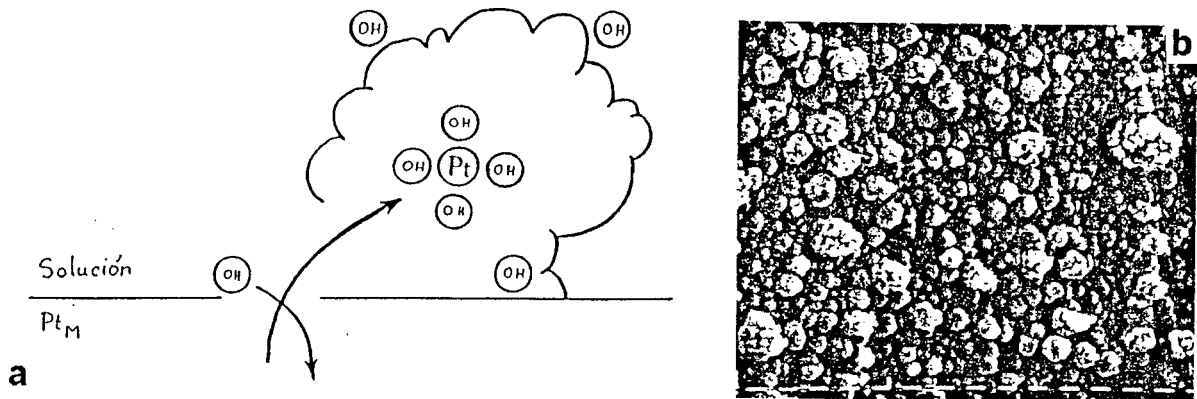


Fig. 90. a) Esquema del proceso de reemplazo del Pt por OH en la red cristalina de Pt provocando a través de sucesivos desplazamientos la aparición de $Pt(OH)_4$ sobre la superficie metálica. b) Fotografía SEM de la superficie tratada de una esfera de Pt (detalle) resultando en una estructura del tipo globular. Escala : 1 μ m.

Finalmente, concluida la aplicación de la perturbación de potencial periódica, esta capa debe ser reducida con ciclados en la región de adsorción de átomos de H (Región V) (Fig. 91).

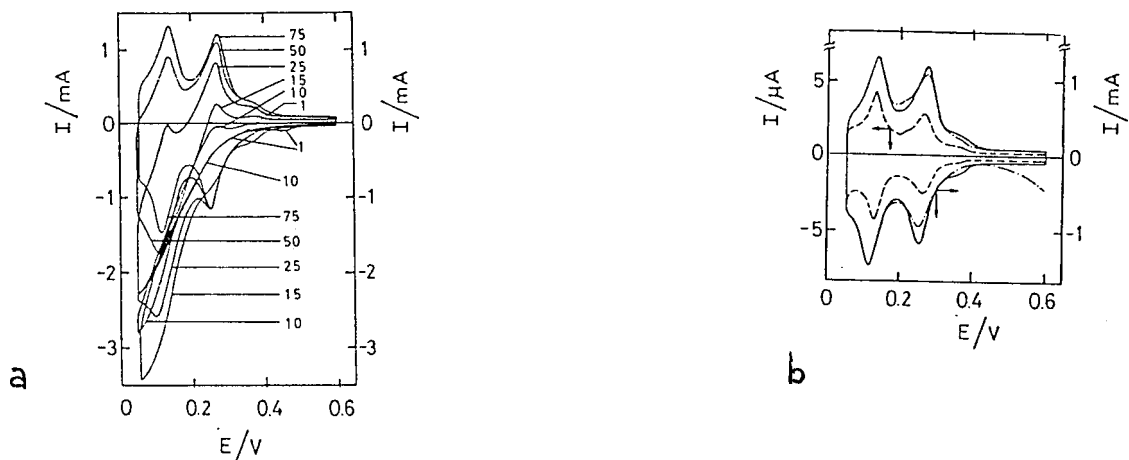


Fig. 91. Voltamperogramas a 0,1 V/s de Pt en 1M H_2SO_4 , 25°C, después de ser sometido a un tratamiento con OCRP asimétrica $f=1kHz$, entre $E_i=0,05V$ y $E_s=1,5V$, y asimetría $\tau_s/\tau_i=12$. a) Transición desde el primer ciclado hacia potenciales negativos hasta alcanzar el voltamperograma estabilizado (75 ciclados). b) (—) Voltamperograma estabilizado registrado entre $E_i=0,05V$ y $E_s=0,6V$; (- - - -) Voltamperograma obtenido después de un ciclo entre 0,05V y 1,5V; (- - - -) esfera monocristalina de Pt polifacetada sin tratar.

Por otra parte, si se mantiene E_S y la asimetría de la onda pero se modifica E_i a valores más negativos, el proceso de reducción de $Pt(OH)_4$ y posterior sinterización del Pt se acelera, dando lugar a una paulatina disminución del espesor de la capa globular (en función de la disminución de E_i) hasta alcanzar condiciones de facetado. También se acelera el retorno del Pt disuelto en las inmediaciones, hacia la interfase óxido hidratado/solución.

- El τ_i está ligado al τ_S a través de una ley de proporcionalidad (Fig. 92). De este modo, hay un τ_i óptimo para el desarrollo de máxima rugosidad para formaciones globulares.

Un $\tau_i > \tau_i$ óptimo implicaría completar la reducción de la capa de $Pt(OH)_4$ a Pt metálico resultando en una disminución de la rugosidad. Por otro lado, $\tau_i < \tau_i$ óptimo implicaría una insuficiente protonización (H^+) de la capa de $Pt(OH)_4$ (que reduce el efecto de apantallamiento de campo eléctrico y aumenta el gradiente del potencial). Esto conduce al caso límite hipotético de aplicar E_i y retornar a E_S sin modificar las capas de $Pt(OH)_4$, es decir, el OH no avanza más profundamente en la red por no haberse modificado el apantallamiento. En consecuencia, el proceso se detiene. Por eso, también en este caso la rugosidad disminuye.

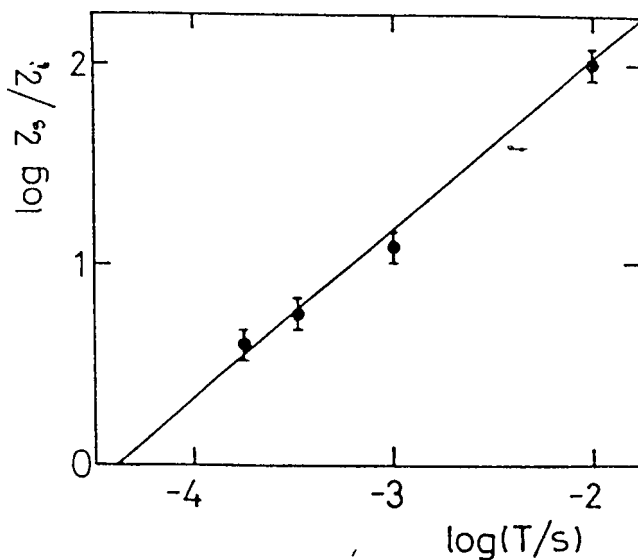


Fig. 92. Dependencia de la relación τ_s/τ_i correspondiente a los valores máximos de R con el período (T) de la perturbación de potencial.

Si bien desde un punto de vista macroscópico, ciertas estructuras dendríticas densamente ramificadas pueden ofrecer aspectos globulares, tal tipo de estructuras en este caso deben descartarse por las siguientes razones:

- A frecuencias de 0,1kHz, la estructura dendrítica comienza a surgir a partir de $\lg \tau_s/\tau_i \approx -0,2$ (Fig. 84 y Tabla VII) alcanzando un máximo alrededor de

$\lg \tau_s / \tau_i \approx +0,2$ y desapareciendo hacia los valores de $\lg \tau_s / \tau_i \approx +1,0$. Junto a la disminución del área dendrítica, el grado de orientación cristalina aumenta hasta alcanzar su máximo en $\lg \tau_s / \tau_i \approx +1,2$, indicativo de la presencia de una superficie facetada. Finalmente, el grado de ordenamiento cristalino disminuye para dar lugar al crecimiento globular, el cual alcanza su máximo en $\lg \tau_s / \tau_i \approx +2,0$.

El crecimiento dendrítico aparece sólo en bajas frecuencias (Fig. 84a y b) debido a que es necesario prolongar el hemiperíodo τ_s suficientemente como para permitir un alejamiento por difusión del Pt disuelto compatible con las dimensiones de las macrodendritas. Además, τ_i debe ser proporcionalmente grande como para reducir el $\text{Pt}(\text{OH})_4$ formado en la superficie y captar el Pt disuelto, que es lo que ocurre principalmente en la región entre $\lg \tau_s / \tau_i \approx 0$ y $+0,2$. A medida que τ_i disminuye frente a τ_s ($0,5 < \lg \tau_s / \tau_i < 1,0$), disminuye también la proporción de Pt disuelto que retorna desde mayores distancias en la solución, captándose finalmente sólo las especies Pt que están en las inmediaciones de la interfase, produciendo una superficie facetada con un buen grado de monorientación.

A valores de τ_i tales que $\lg \tau_s / \tau_i > +1,5$, el hemiperíodo τ_i se ha acortado tanto que ya no sólo no se logra captar el Pt difundido, sino que la reducción del $\text{Pt}(\text{OH})_4$ en la interfase se hace incompleta.

Finalmente, para $\tau_s \gg \tau_i$, ($\tau_s \approx 100 \tau_i$), y τ_i bastante corto ($\tau_i \approx 99 \mu\text{s}$) no se logra reducir la capa de $\text{Pt}(\text{OH})_4$ formada, así que durante el salto anódico no se produce disolución significativa de Pt (bloqueo por cubrimiento total de $\text{Pt}(\text{OH})_4$). Por otra parte, el Pt que se halla disuelto, ha difundido a una distancia tal de la interfase, que resulta impedido su retorno al sustrato durante τ_i .

Sabiendo además que todo adátomo de Pt que llegue a depositarse pasará a constituir una estructura $\text{Pt}(\text{OH})_4$ durante la permanencia τ_s a E_s , es imposible que se produzca un crecimiento cristalino ordenado del tipo dendrítico en estas circunstancias.

III. 7.3.3.4 - Influencia de los modos vibracionales en la formación de otros tipos de morfología.

Se tratará a continuación de explicar la formación de otros tipos de morfología por variación de los parámetros de la perturbación de potencial periódica.

Para entender porqué disminuye la monorientación con la asimetría de la onda, es necesario introducir la contribución de los estados vibracionales excitados en la red cristalina como uno de los componentes fundamentales del proceso de reestructuración superficial.

Sabemos que la presencia de elementos foráneos en la red cristalina, como pueden ser H^+ , H , OH^- y H_2O , introduce en los modos vibracionales de la red los siguientes efectos posibles: dispersión, distorsión o modificación, y atenuación (Fig. 93).(118).

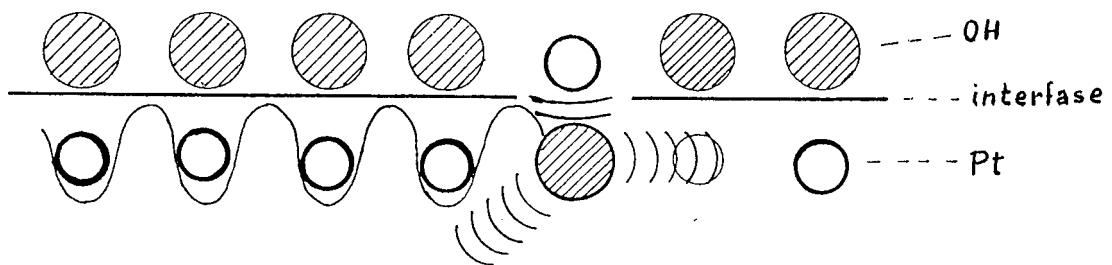


Fig. 93. Representación esquemática de especies OH adsorbidas sobre la red metálica de Pt. La inclusión del OH en la red rompe la continuidad cristalina, causando efectos de dispersión, atenuación y modificación de los modos vibracionales transversales y longitudinales presentes en la misma.

Para el escalón de potencial $1,45V \rightarrow 0,05V$, el estado de excitación vibracional producido en la red tiene una permanencia estimada de unos 350 ó 400 μs y probablemente la atenuación y modificación de los modos vibracionales se va acentuando entre los 300 y 600 μs . Por otro lado, al utilizar perturbaciones con E_s en la Región III (0,9-1,23V, secuencia 2) no se producen inserciones de OH^- y H_2O en la red. Para estos valores de P_r y W el amortiguamiento de los modos vibracionales es menor debido a la ausencia de atenuadores presentes en la red tales como H_2O o $Pt(OH)_4$, prolongándose la duración de los mismos. Por tal motivo, se puede desarrollar monorientaciones a frecuencias tan bajas como 0,5 kHz (con hemiperíodos τ_s y $\tau_i = 1000 \mu s$) (Fig. 94).

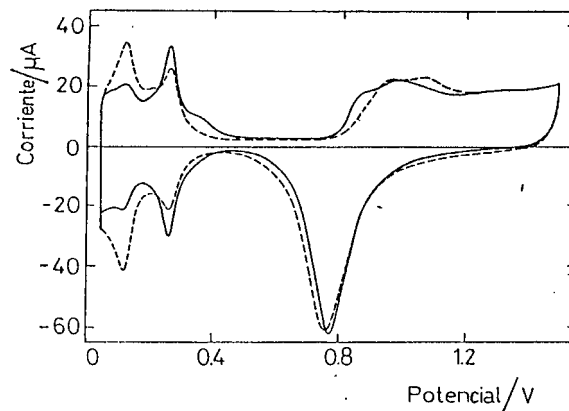


Fig. 94. Voltamperogramas a $0,1\text{V/s}$ de Pt en $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ a 25°C , a) (- - - -) Pt policristalino sin tratar b) (—) después de ser sometido con OCP a $f=0,5\text{kHz}$ entre $E_i=0,2\text{V}$ y $E_s=1\text{V}$, durante 30 minutos. El aumento relativo del pico de H fuertemente adsorbido indica el desarrollo de una monorientación tipo (100).

Esta prolongación de la presencia de los fonones monocromáticos en la red es la causa por la cual no se forman estructuras dendríticas aún a frecuencias del orden de los 5 Hz (ejemplo de la Fig. 11), tal como lo predice el modelo cuántico de la monorientación propuesto.

III.7.3.3.5 -Análisis de los resultados experimentales.

Para valores de $\tau_s/\tau_i = 19$, punto E del gráfico (Fig. 84) se obtiene una capa de platino reducida con una geometría cúbica característica de la monorientación (100) (Fig. 95). Esta estructura se forma por un mecanismo semejante al del crecimiento globular, pero empleando un tiempo τ_i suficientemente largo para reducir las capas de $\text{Pt}(\text{OH})_4$ formadas en el hem ciclo anódico, pero insuficiente para expulsar en forma completa el H_2O formada. También al ser τ_i muy corto, el Pt disuelto no llega alcanzar la interfase durante el retorno (si se imagina una nube Pt de densidad gaussiana (ver Nota) en su distribución espacial con respecto a la distancia a la interfase, sólo se llegaría a "pescar" el tramo inicial), por lo cual la contribución de la deposición metálica es despreciable o nula.

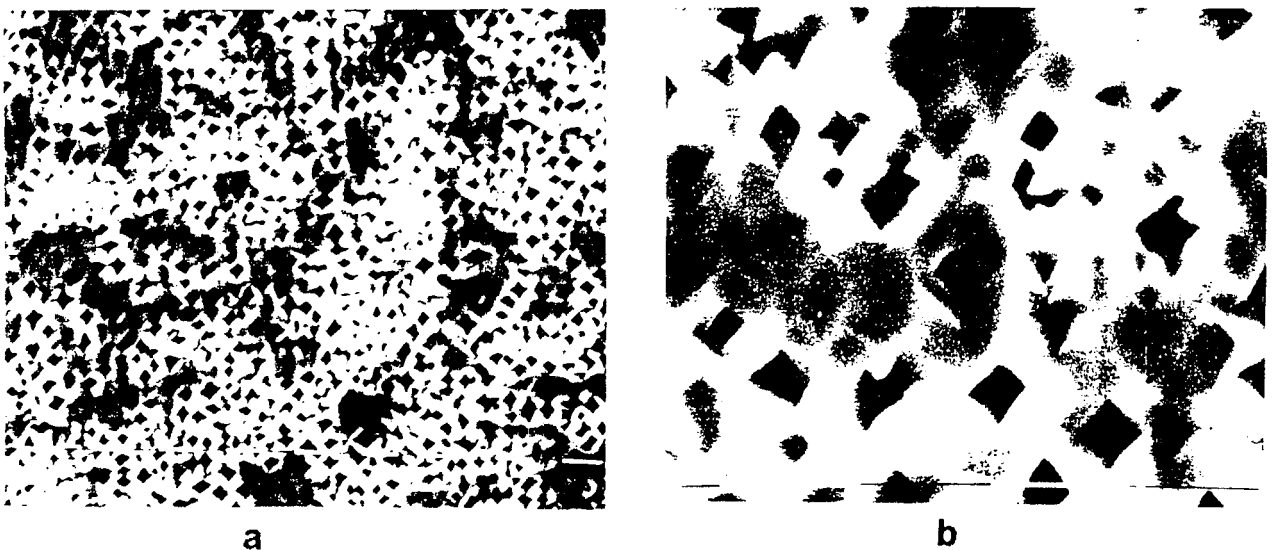


Fig. 95. Fotografías SEM (a, b) de la superficie de Pt después de ser tratada durante 1 hora en $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ (25°C), con OCRP a $f=0,1\text{kHz}$ entre $E_i=0,05\text{V}$ y $E_s=1,5\text{V}$ para $\tau_s/\tau_i=19$. En b) se muestra la región rodeando el polo cristalográfico [100], escala $1\mu\text{m}$. Notar también el aspecto de "nevado" que da la estructura microgranular manifestada también en el "sombreado" irregular de la superficie, revelando fluctuaciones de conductividad del depósito frente a la incidencia del haz electrónico del SEM, esto es, el depósito no es continuo sino de tipo esponjoso o granular.

Nota: Mediante estudios radioquímicos (115,116) se estimó que la densidad de corriente de electrodisolución del Pt en varios ácidos inorgánicos, a potencial constante ($E \approx 1\text{V}$), era de 10^{-9} A/cm^2 . La misma disminuye con el tiempo debido probablemente a la adsorción de especies oxigenadas.

Ciclado el potencial de un electrodo de Pt en $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ a 40mV/s entre $0,41$ y $1,46\text{V}$, se encuentra que la corriente de electrodisolución es del orden de $4 \times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$ (unos dos órdenes de magnitud superior que en el estado estacionario) (117,13). Por otra parte, a potencial constante, $E \geq 1,3\text{V}$, la formación de especies insolubles de $\text{Pt}(\text{OH})_4$ en la superficie bloquea severamente la electrodisolución del Pt. De esta manera, para la onda cuadrada (OCRP) con potenciales $E_s \approx 1,5\text{V}$, la electrodisolución se realizará casi en su totalidad durante el salto anódico. En consecuencia, se forma un pico de densidad de Pt disuelto el cual comenzará a difundir alejándose de la interfase durante τ_s .

El Pt reducido que se deposita, todavía encuentra a la superficie masiva del metal en estado excitado, por lo que la deposición se efectúa siguiendo un curso de condensación de grupos pequeños (clusters) de átomos de Pt sobre la red. Cada grupo o gránulo en volumen continúa las direcciones de la red nativa pero quedando facetados externamente según la tendencia fijada por los modos vibracionales de la red que persistan en ese momento. Por otra parte, intercalados aleatoriamente con estos grupos de átomos de Pt se hallan moléculas de H_2O . Esta presencia parcial de H_2O impide el desarrollo de líneas geométricas macroscópicas (como ser el facetado) dando el aspecto de una morfología algo amorfa aunque existen agujeros (canales?) geoméricamente compatibles con la monorientación (100), esto es, predominantemente cuadrados o rectangulares. Por otro lado, esta misma presencia de H_2O permite que en el hem ciclo anódico siguiente, durante τ_s los OH avancen parcialmente en la red a través de la formación de nuevos $Pt(OH)_4$ produciendo una parcial ruptura de los gránulos de Pt que estén conectados electrónicamente con el sustrato. En cada ciclo se repite todo el proceso. La orientación del microfacetado de estos gránulos de Pt se pone en evidencia a través del voltamperograma electroquímico (Fig. 96), que muestra el aumento relativo del pico de adsorción de H relacionado con facetas (100), aunque el voltamperograma puede estar algo distorsionado por la alta contribución de esquinas y bordes existentes en los gránulos.

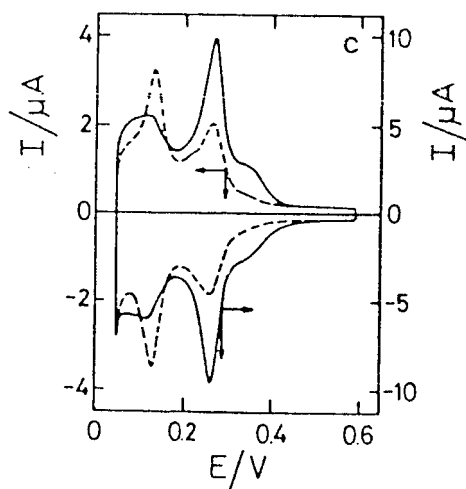


Fig. 96. Voltamperograma de Pt en 1M H_2SO_4 , 25°C registrado a 0,1V/s entre $E_i=0,05V$ y $E_s=0,6V$.
a) después de 1 hora de tratamiento con OCRP a $f=0,1kHz$ entre $E_i=0,05V$ y $E_s=1,5V$ para $\tau_s/\tau_i=19$ (—)
b) (- - -) esfera monocrystalina de Pt sin tratar.

Para $\tau_s/\tau_i = 0,03$ (punto D de la Fig. 84), τ_s es de 290 μs , equivalente a una frecuencia de 1700 Hz, por lo cual la capa de $Pt(OH)_4$ formada es pequeña y al ser reducida dentro de los primeros 300 μs de τ_i , queda monorientada en la dirección (100).

Durante el tramo siguiente de τ_i , se produce el retorno de todo el Pt disuelto durante τ_s , depositándose en períodos probablemente posteriores a los 400 μ s, lo cual significa depósitos con bajo nivel de monorientación que ofrecen un aspecto de "nevado". No hay formación dendrítica, pues las distancias recorridas desde la interfase durante τ_s no son suficientemente largas para dar lugar a la formación de un electrodeposición dendrítico durante τ_i .

La morfología resultante mostrada en la Fig. 97 ofrece la apariencia de una trama de bordes redondeados cuyas líneas principales están en ángulo recto entre sí, revelando un facetado subyacente cubierto por el posterior "nevado".

La relación de los picos de adsorción de hidrógeno ($h_2/h_1 = 1,20$) es coherente con el desarrollo de la monorientación (100) (Fig. 97 a).

A medida que la relación τ_s/τ_i aumenta, también aumenta la cantidad de Pt disuelto que se deposita durante τ_i . En este caso, el sustrato inicialmente monorientado se va cubriendo principalmente a tiempos mayores que 400 μ s, disminuyendo el desarrollo de la monorientación (100). Esto ocurre para valores de τ_s/τ_i , entre D y E (Fig. 84).

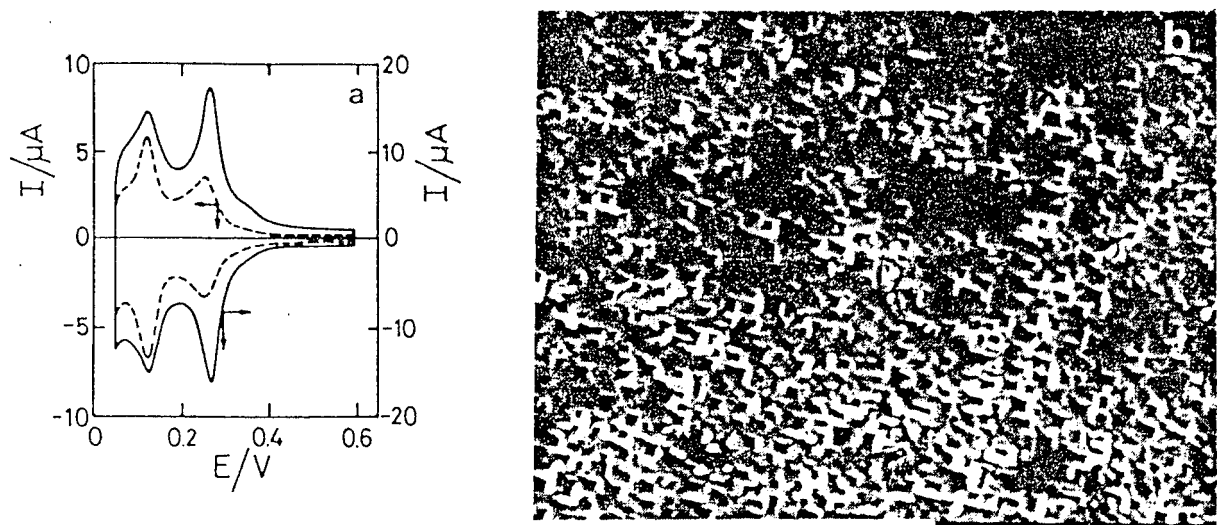


Fig. 97. a) Voltamperogramas de Pt en 1M H_2SO_4 , 25°C, registrados a 0,1V/s entre $E_i=0,05V$ y $E_s=0,6V$; (—) después de 1 hora de tratamiento con OCRP a $f=0,1kHz$ entre $E_i=0,05V$ y $E_s=1,5V$ para $\tau_s/\tau_i = 0,03$; (- - - -) esfera monocristalina de Pt sin tratar. b) Fotografía SEM tomada en la región circundante al polo [100], escala 10 μ m. Se observa una morfología tipo "tejido canasto".

Remarquemos que:

- i) A $E_s=1,45V$ la penetración del OH en la red es lenta, mientras que a $E_i=0,05V$ la reducción por H^+ de la capa formada es rápida.
- ii) A $E_s=1,45V$ el alejamiento del Pt disuelto de la interfase es rápido, mientras que $E_i=0,05V$ su retorno hacia la interfase y posterior reducción son lentos.
- iii) Para los valores de E_s y E_i anteriores, a igual hemiperíodo $\tau_s = \tau_i$, un porcentaje importante del Pt disuelto logra retornar (probablemente más del 50%).

Así se puede considerar que, para que se desarrolle un facetado con una determinada monorientación se debe cumplir lo siguiente:

i) Se debe producir la reducción completa de la capa $\text{Pt}(\text{OH})_4$ con expulsión total del H_2O formada, en un período suficientemente corto (dentro de los $300\mu\text{s}$).

Cuanto menor sea τ_s , menor es la cantidad de $\text{Pt}(\text{OH})_4$ formada y por ende más rápida su reducción.

ii) Por otro lado, el Pt disuelto debe retornar a la interfase y depositarse también dentro de los primeros $300\mu\text{s}$ de existencia del estado excitado de la red.

Para una perturbación de potencial simétrica, a medida que la frecuencia aumenta desde $0,1\text{kHz}$ a 3kHz , τ_s y τ_i alcanzan valores de $167\mu\text{s}$ (Punto J, Fig. 84). Esto significa que los modos vibracionales todavía perduran al pasar de E_j a E_s (al menos en los primeros instantes), lo cual provoca que los átomos de Pt de los planos cristalinos superficiales que no se encuentren en los nodos estables de los modos vibracionales de la red sean altamente inestables, favoreciendo su disolución o una más rápida y densa formación de $\text{Pt}(\text{OH})_4$ resultando en una mayor orientación cristalina preferencial ($h_2/h_1=1.8$).

Para que la perturbación de potencial periódica con $E_j=0,05\text{V}$ y $E_s=1,5\text{V}$ produzca un depósito con crecimiento cristalino ya sea dendrítico, piramidal o de cristalitas, es necesario que tanto τ_s como τ_i superen estimativamente los $400\mu\text{s}$.

Se requieren $400\mu\text{s}$ (τ_s) en E_s para que el Pt disuelto pueda alejarse suficientemente de la interfase. Al invertirse luego el potencial a E_j , comienza la secuencia de reducción del $\text{Pt}(\text{OH})_4$ formado en la red y el retorno del Pt disuelto hacia la interfase. Los $400\mu\text{s}$ en E_j corresponden al tiempo necesario para que la mayor parte del Pt disuelto alcance la interfase, y encuentre al sustrato excitado bajo la influencia de los modos vibracionales provocando la formación de depósitos con una clara orientación cristalina.

En el caso del desarrollo de la monorientación (100), significará la aparición de cristalitas con tendencia a la morfología cúbica.

Cabe aclarar que la duración de los modos vibracionales dependen principalmente de la estructura del sustrato, por lo tanto, buscando el desarrollo de una orientación determinada a una misma frecuencia con otros electrolitos, es esperable encontrar similares morfologías cristalinas resultantes (119), (Fig. 98).

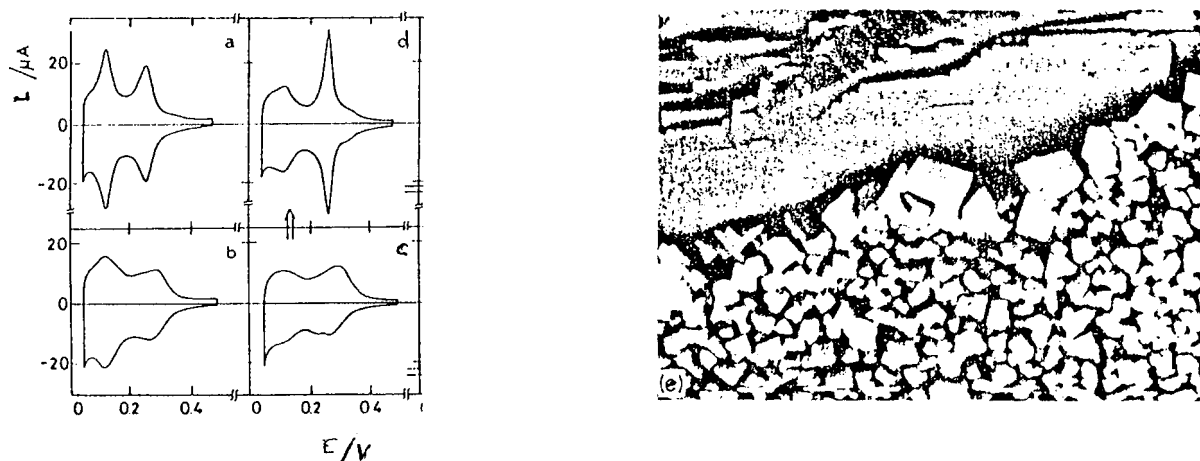


Fig. 98. Voltamperogramas registrado a $0,1\text{V/s}$; 25°C entre $E_i=0,05\text{V}$ y $E_s=0,5\text{V}$
 a) y b) corresponden a Pt policristalino sin tratar en $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ y 2M HF respectivamente c)
 voltamperograma registrado luego de 5 minutos de tratamiento con OCRP $f>1,0\text{kHz}$ entre $E_s=1,3\text{V}$ y $E_i=0,3\text{V}$
 en 2M HF . d) Voltamperograma característico de la monorientación (100) al cambiar el electrolito 2M HF por
 $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ e) La fotografía SEM muestra los característicos depósitos cúbicos correspondientes al
 desarrollo de una monorientación (100) en 2M HF con OCRP como en c).

A medida que el valor de τ_s supera los $400\mu\text{s}$, la distribución gaussiana de la densidad de Pt disuelto cerca de la interfase se amplía, por lo cual τ_i debe ser mayor para poder coleccionar la misma proporción de Pt disuelto.

De este modo, el platino empieza a depositarse a E_i por encima de los $400\mu\text{s}$, encontrando la superficie con los modos vibracionales monorientadores atenuados y modificados. Por esto, los depósitos de cristalitas empiezan a perder su geometría cúbica, característica que se corresponde con la disminución del valor h_2/h_1 en el correspondiente voltamperograma. Esto se puede observar a 1kHz para $400 \leq \tau_s = \tau_i \leq 600\mu\text{s}$ (Fig. 99). (Comparar el voltamperograma de la Fig. 99a con el de la Fig. 96).

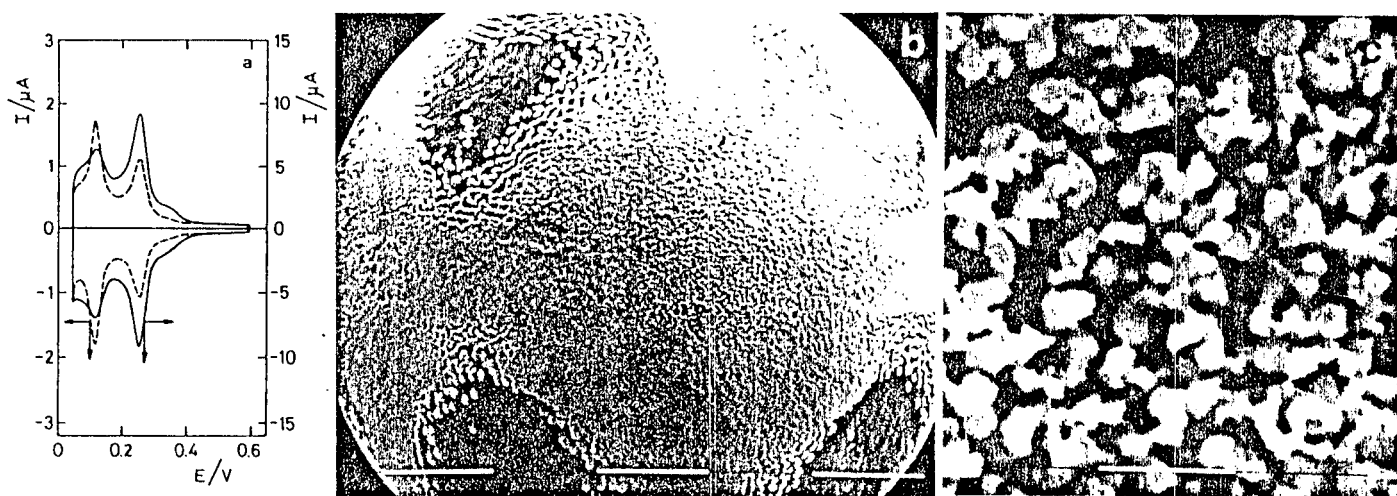


Fig. 99. a) Voltamperogramas de Pt en $1\text{M H}_2\text{SO}_4$, 25°C , registrados a $0,1\text{V/s}$ entre $E_i=0,05\text{V}$ y $E_s=0,6\text{V}$
 (—) después de 24 horas de tratamiento con OCRP a $f=1\text{kHz}$ entre $E_i=0,05\text{V}$ y $E_s=1,5\text{V}$; se observa el
 aumento relativo del pico h_1 . (- - -) esfera monocristalina de Pt sin tratar. b) Fotografía SEM de la
 superficie tratada, escala $100\mu\text{m}$. c) Detalle de la superficie (escala $1\mu\text{m}$) en la región circundante al polo
 cristalográfico [100]. Se observan ya racimos de cristalitas que se apartan de una geometría cúbica.

A hemiperíodos τ_s y τ_i mayores de 1000 μs , la difusión del Pt hacia el seno de la solución y la influencia creciente de los procesos de transporte de materia sobre el proceso global, van tomando preponderancia afectando el desarrollo de la monorientación en cada ciclo. El platino que se deposita encuentra a la superficie parcialmente "pasivada" (en el sentido de ausencia de estados excitados superficiales monorientadores originales), con presencia de modos vibracionales modificados y con la ausencia de atenuadores en la red, prolongando la presencia de los modos vibracionales modificados en varios milisegundos. De esta manera, bajo estas condiciones, la electrodeposición se realiza de la siguiente forma: los primeros grupos de átomos de Pt que se depositan (primer tramo de la gaussiana) lo hacen en tiempos en que todavía perduran, al menos, los modos vibracionales modificados y, consiguientemente, emergen sobre el sustrato formando facetas cuyas direcciones difieren del mismo, generando por ejemplo, micropirámides (Fig. 100). En las regiones del sustrato (caso de un monocristal esférico) en que los nodos de los modos modificados coinciden con la posición de los átomos del sustrato, se obtienen depósitos de monocapas coplanares, lisas o levemente facetadas.

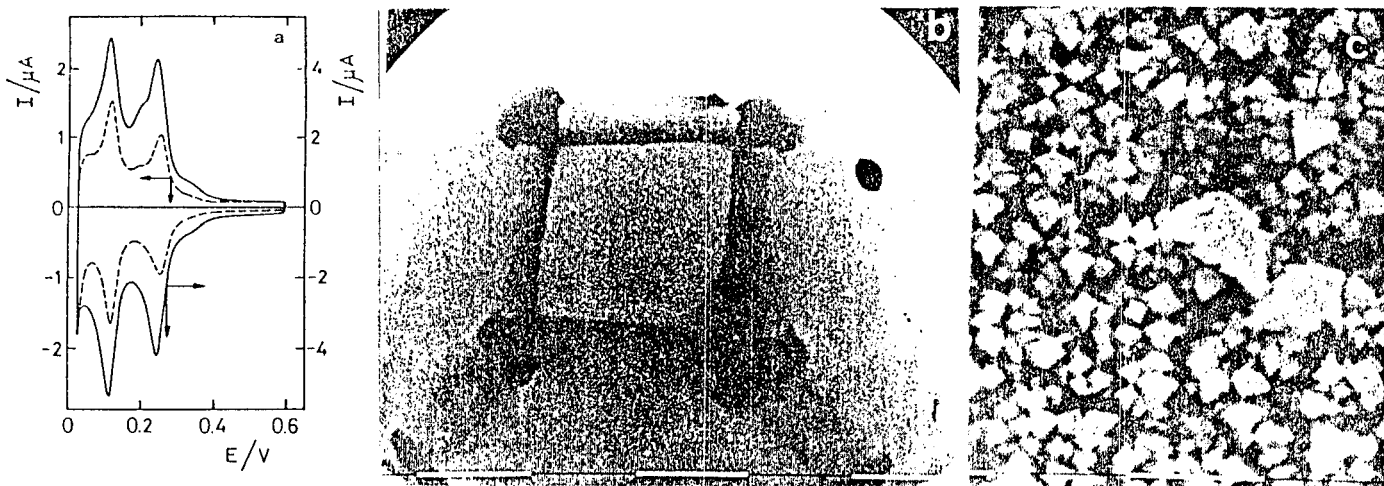


Fig. 100. a) Voltamperograma de Pt en 1M H_2SO_4 , a 25°C, registrado a 0,1V/s entre $E_i=0,05V$ y $E_s=0,6V$; (—) después de recibir tratamiento con OCRP a $f=0,025kHz$ entre $E_i=0,05V$ y $E_s=1,5V$ durante 1 hora; (- - -) esfera monocristalina de Pt sin tratar.

b) Fotografía SEM de la esfera monocristalina de Pt tratada, escala 100 μm . Observar que los polos lisos desarrollados se hallan ubicados entre el polo [100] y el [110] siendo esto congruente con la presencia de facetas (111) y (110), manifestadas en el voltamperograma a través del pico h_1 .

c) Fotografía SEM en la región circundante al polo cristalográfico [100], escala 1 μm .

Por otra parte, los grupos de átomos que forman micropirámides, son los sitios activos para la electrodeposición en cada ciclo durante $\tau_i > 1ms$, determinando el crecimiento de finas ramas dendríticas.

De esta manera, se puede entender porque surgen polos lisos junto a los depósitos piramidales o dendríticos de Pt en la primera hora de monorientación (Fig. 100).

Lo descrito en los párrafos anteriores se repite en cada salto de potencial desde E_S a E_i . Al pasar en cada ciclo de E_i a E_S , se inicia nuevamente la secuencia de formación de $Pt(OH)_4$ sobre toda la superficie, incluyendo las dendritas. Todo el sistema experimenta una parcial disolución, a excepción de las dendritas con superficies (111), que son proporcionalmente más estables al ataque del OH. Las dendritas que engrosa durante el ciclado, después de varios ciclos pasan a ser portadoras masivas de los modos de excitación. Por supuesto, que al pasar en cada ciclo de E_S a E_i , se inicia primero el desarrollo de la monorientación (100) en toda la superficie del sustrato y en la de las dendritas, pasando luego a los modos vibracionales modificados, de ahí la alta proporción de facetas (100) manifestada a través del aumento de la relación h_2/h_1 en el voltamperograma del Pt tratado con respecto a la de la superficie sin tratamiento (Fig. 100).

De esta manera, a la luz de los mecanismos explicados, para los procesos de electrodeposición monorientada, es posible encontrar frecuencias adecuadas de deposición, para que el depósito se realice encontrando siempre un sustrato bajo estado de excitación, provocado por la presencia de los modos vibracionales monorientadores. De tal manera, que si el electrolito usado produce la inclusión de elementos foráneos en la red que atenúen o distorsionen estos modos, deberán acortarse los hemiperíodos, o viceversa, para redes sin impurezas, los hemiperíodos pueden alargarse lográndose aumentar el flujo neto de deposición. De lo anteriormente expuesto, surge que el fenómeno monorientador se produce en el escalón catódico, es decir, en el pasaje de $E_S \rightarrow E_i$.

III.7.3.3.6 - Análisis de los resultados correspondientes al desarrollo de la monorientación (111).

Los resultados experimentales obtenidos muestran que para una perturbación de potencial de 1kHz ($\tau_S = \tau_i = 500\mu s$) desplazando E_i y E_S a valores de 0,7V y 1,4V, respectivamente, se tiende a desarrollar preferentemente la monorientación (111).

Cuando el potencial se establece en $E_S = 1,4V$, se inicia la secuencia de inserción del OH en la red superficial de Pt, con formación de $Pt(OH)_4$. Parte del Pt difunde hacia la solución en el comienzo del escalón anódico, y toda la superficie queda cubierta por OH adsorbido y formación parcial de una monocapa de $Pt(OH)_4$, la cual se va extendiendo sobre la superficie, con un esporádico avance de los OH a la segunda monocapa de Pt, dependiendo esto de τ_S . Transcurrido un cierto tiempo del orden de centenas de microsegundos se produce el efecto de apantallamiento que anula (pasiva) toda oxidación posterior. Al pasar desde E_S a $E_i = 0,7V$, se produce el "golpe electroquímico" generando la aparición de

modos vibracionales orientadores. El origen de estos últimos se debe a estiramientos y acercamientos de los enlaces Pt-OH del $\text{Pt}(\text{OH})_4$ de la red. Al mismo tiempo, se inician dos procesos: el primero es la reducción del $\text{Pt}(\text{OH})_4$ formado en la red, proceso que sigue una distribución estadística gaussiana amplia. El proceso de reducción es relativamente lento debido al alto valor de E_i , esto es, 0,7V (Fig. 101).

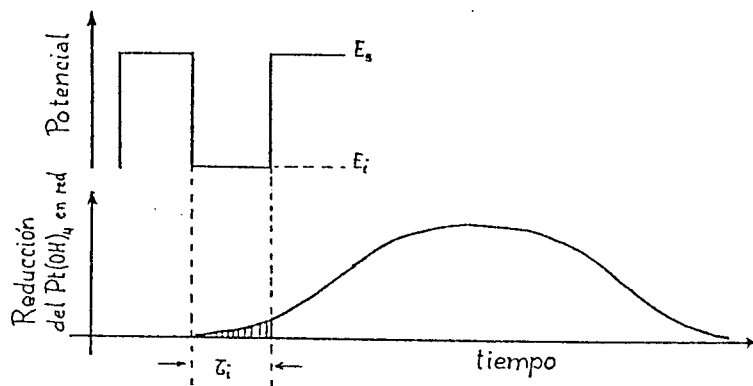


Fig. 101. Esquema representando la velocidad de reducción a $E_i=0,7\text{V}$ de la capa de $\text{Pt}(\text{OH})_4$ formada en función del tiempo. Al mismo tiempo se muestra la porción de $\text{Pt}(\text{OH})_4$ que realmente se reduce durante τ_i .

El segundo proceso se inicia con el retorno del Pt disuelto hacia la interfase. Debido al alto valor de E_i , esta deposición es lenta y si el Pt proviene de una distancia grande (por ejemplo, la alcanzada para $\tau_s > 300\mu\text{s}$) se entra en una condición similar a la que produce depósitos dendríticos tomando en este caso la forma de estructuras piliformes.

Estas estructuras, en cada ciclo anódico, se oxidan formando $\text{Pt}(\text{OH})_4$, no quedando totalmente reducidas durante cada ciclo catódico, dado el valor alto de E_i .

Los depósitos de Pt son posteriormente reducidos durante el ciclado lento en la Región catódica V, sinterizando entre sí lateralmente en forma parcial creando una estructura que, desde el punto de vista macroscópico, aparece como piliforme con canales que van desde el sustrato a la solución. Del correspondiente voltamperograma surge que la reducción se completa prácticamente durante el primer barrido de potencial (Fig. 102).

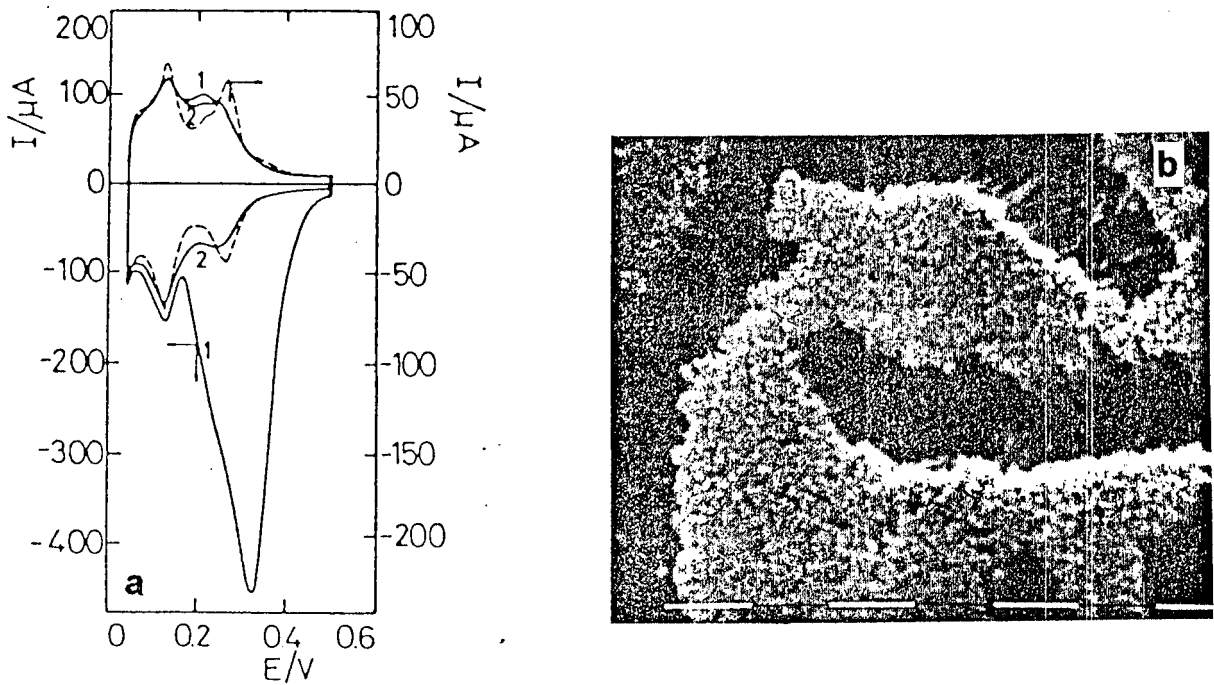


Fig. 102. a) Voltamperograma primer ciclo (—) registrado a 0,1V/s entre $E_i=0,05\text{V}$ y $E_s=0,5\text{V}$, después del tratamiento con OCRP a $f=1\text{kHz}$ entre $E_i=0,7\text{V}$ y $E_s=1,35\text{V}$. Notar que la reducción del $\text{Pt}(\text{OH})_4$ se realiza en un solo ciclo (ciclo 1). b) Fotografía SEM mostrando la estructura cepillo o piliforme formada sobre la superficie de Pt después de 17 horas de tratamiento con OCRP.

Con estos elementos se pueden entender mejor los resultados que se muestran en la Tabla VIII y en la Fig. 103, correspondientes a tratamientos de onda cuadrada bajo condiciones para desarrollar la monorientación (111).

Tabla VIII: Relaciones h_1/h_2 y R resultantes de la aplicación durante 1 hora de OCRP a $f=1\text{kHz}$ con $E_i=0,7\text{V}$, $E_s=1,25\text{V}$ y valores de τ_s/τ_i variables.

τ_s/τ_i	τ_s (μs)	τ_i (μs)	R	h_1/h_2	Tipo de onda*
11.65	920	80	1	1.9	A.
5.62	850	150	1	1.9	A.
4	800	200	1.2	1.9	A.
1.06	515	485	2.77	1.7	A.
1	500	500	5.6	1.55	S.
0.77	400	600	4	1.55	A.
0.25	200	800	1.20	1.53	A.
0.09	80	920	1.15	1.25	A.

*S: simétrica, A: asimétrica.

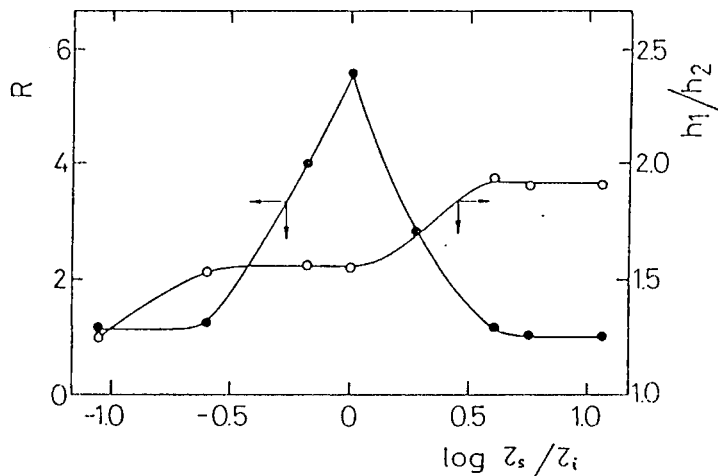


Fig. 103. Dependencia de R y h_2/h_1 con $\log. \tau_s / \tau_i$, deducidos de voltamperogramas de Pt en $1M H_2SO_4$, a $25^\circ C$, registrados a $0,1V/s$ entre $0,05V$ y $1,5V$, después de un tratamiento con OCRP a $f=1kHz$ entre $E_i=0,7V$ y $E_s=1,35V$ durante 1 hora.

En la Tabla VIII observamos que en los tres primeros ensayos la relación es $h_1/h_2=1,9$, lo cual indica la tendencia al desarrollo de la monorientación (111). (Cabe recordar que para un monocristal esférico polifacetado de Pt o un policristal la relación h_1/h_2 es aproximadamente 1,55). Esto se debe a que el valor de τ_i es menor que $350\mu s$ y, por ende, los modos vibracionales de la superficie se extienden hasta los primeros instantes del hemiperíodo anódico (τ_s) provocando que todos los planos distintos del (111) sean inestables, facilitando un avance parcial de inserción de los OH en los planos inestabilizados al tiempo que se produce una pequeña disolución residual del metal. El plano (111) permanece con su cobertura de apantallamiento pues la misma no es alterada debido a la corta duración de τ_i y alto valor de E_i , produciéndose una reducción incompleta de las especies $Pt(OH)_4$. Debido a esto, la superficie monorientada (111) no muestra facetado, al menos a nivel de micrometros. En los tres ensayos subsiguientes, el tiempo de permanencia en E_i aumenta y los modos vibracionales se van atenuando ($\tau_s > 350\mu s$), por lo que el efecto monorientador disminuye tal como se refleja en valores decrecientes de la relación $h_1/h_2=1,7/1,55/1,55$.

Para τ_i suficientemente largos ($400 < \tau_i < 600\mu s$) el Pt disuelto comienza a llegar a la interfase formando depósitos tipo cepillo, lo cual produce también un aumento del área superficial tal como se observa en el mayor valor de R . En los ensayos restantes ($\tau_i > 600\mu s$), se limita el alejamiento del Pt disuelto de la interfase metálica durante τ_s . Esto impide la formación de la estructura

piliforme, disminuyendo en consecuencia el área real. Nuevamente, un tiempo de permanencia muy largo en E_i , con la consiguiente atenuación de los modos vibracionales, determina que al pasar a E_s el OH ataque aleatoriamente la superficie (preferencialmente en las imperfecciones).

Los resultados aparentemente anómalos de la Tabla II, para el caso del desarrollo de la monorientación (111) con onda asimétrica, se explican entonces en base a estos conceptos. A $E_s=1,4V$, (una vez formada la capa de especies $Pt(OH)_4$ y OH), el proceso de oxidación se detiene por causa del apantallamiento. Si el hemiperíodo catódico a $E_i=0,7V$ es suficientemente corto, la capa formada no se reducirá y al volver a $E_s= 1,4V$ la superficie estará prácticamente pasivada por dicha capa. A lo sumo, se puede producir una pequeña disolución residual del metal.

A medida que τ_i aumenta, también aumenta la fracción de superficie metálica que queda al "descubierto" por reducción de las especies $Pt(OH)_4$, lo cual permite en el salto anódico posterior, aumentar la disolución de Pt.

Atlas Cristalográfico

Totalidad de los patrones cristalinos obtenibles por monorientación electroquímica

Sección I:

Introducción

III.8 - APENDICE III: Atlas cristalográfico.

III. 8.1. - SECCION I : Introducción

Se describen las geometrías posibles que pueden surgir del tratamiento de monorientación de esferas monocristalinas conductoras, de cristales cúbicos simples (sc), centrados en la cara (fcc) y centrados en el cuerpo (bcc). Se presentan en este Atlas dos secciones correspondientes al desarrollo de patrones de simetría cristalinos por macrofacetado de la superficie esférica y al desarrollo de cuerpos geométricos por tallado de la esfera.

Previamente se enuncian algunos conceptos y explicaciones, para uniformar criterios que facilitarán la interpretación del Atlas, siempre sobre la base de que la superficie está monorientada.

Se define una superficie atómicamente lisa de la siguiente manera : Si un cristal ideal, consistente en una red tridimensional regular infinita de átomos (o iones), es cortado por un plano, y todos los átomos cuyos centros están ubicados de un lado del plano son removidos, se dice entonces que la mitad del cristal remanente posee una superficie atómicamente lisa (Fig. 104), (120).

La orientación del plano divisor está especificada por un sistema universal de notación constituido por los índices de Miller (hkl).

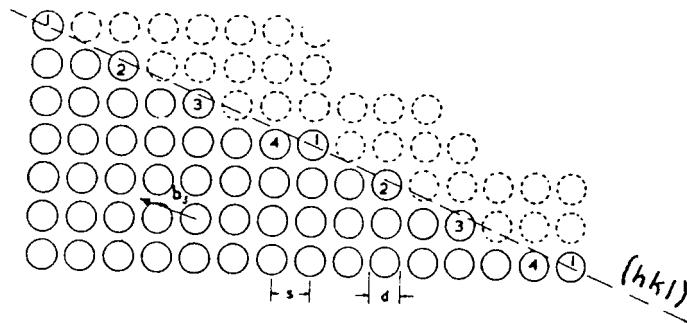


Fig. 104. Esquema de una red bidimensional ortogonal de átomos. Los círculos punteados representan aquellos átomos que han sido removidos después que se ha insertado el plano divisor (hkl). La línea punteada es la superficie ideal. Los círculos numerados 1, 2, 3, 4 representan átomos que sucesivamente se alejan de la superficie ideal.

La orientación de un plano cristalino está referida en relación a los ejes del cristal y su notación se determina como sigue (Fig 105):

- 1- Encontrar la intersección sobre los ejes.
- 2- Tomar su recíproco.

3- Reducirlo a los tres enteros menores que tengan la misma relación (4 en el caso del sistema de empaquetamiento compacto hexagonal (hcp)).

4- Encerrarlo entre paréntesis, ejemplo: (hkl).

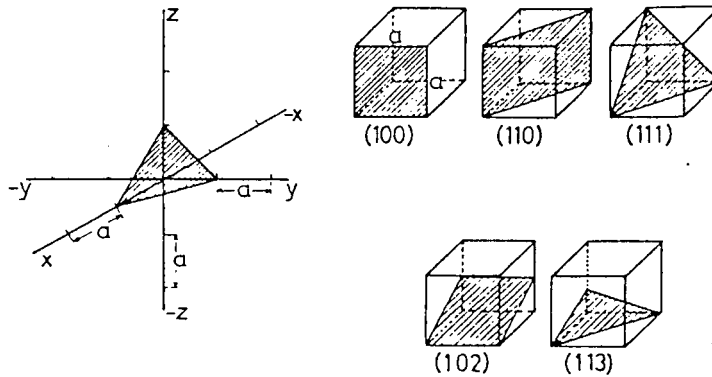


Fig. 105 Se representa tres ejes ortogonales y el plano (111) para el sistema cúbico. También se muestran algunos planos importantes en el sistema cúbico de índices de Miller bajos.

Todos los planos paralelos tienen los mismos índices. Intersecciones negativas resultan con un signo negativo arriba.

La familia de planos equivalentes por simetría en el cristal, se designan como $\{hkl\}$. Por ejemplo las seis caras diferentes de un cubo, forman la familia de planos $\{100\}$.

La familia de planos $\{110\}$ (forman un dodecaedro) $\{110\} \equiv (110), (011), (101), (\bar{1}10), (1\bar{1}0), (0\bar{1}1), (01\bar{1}), (\bar{1}01), (10\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}0), (\bar{1}0\bar{1}), (0\bar{1}\bar{1})$

Todos estos planos tienen la misma configuración atómica.

Cuando la red tridimensional de átomos que forman el cuerpo de un cristal no ofrece en su interior discontinuidad alguna en sus ejes principales, entonces éste es monocristalino. Generalmente un policristal está constituido por granos monocristalinos orientados en direcciones diferentes entre sí.

Un monocristal, dependiendo de como está facetado, puede ofrecer una estructura superficial monocristalina, o policristalina. En la Fig. 106 se muestra a dos monocristales fcc con facetas de diferentes familias de planos cristalográficos ($\{100\}$, $\{111\}$, $\{401\}$), y un monocristal con facetas pertenecientes a una sola familia de planos (monocristal monorientado).

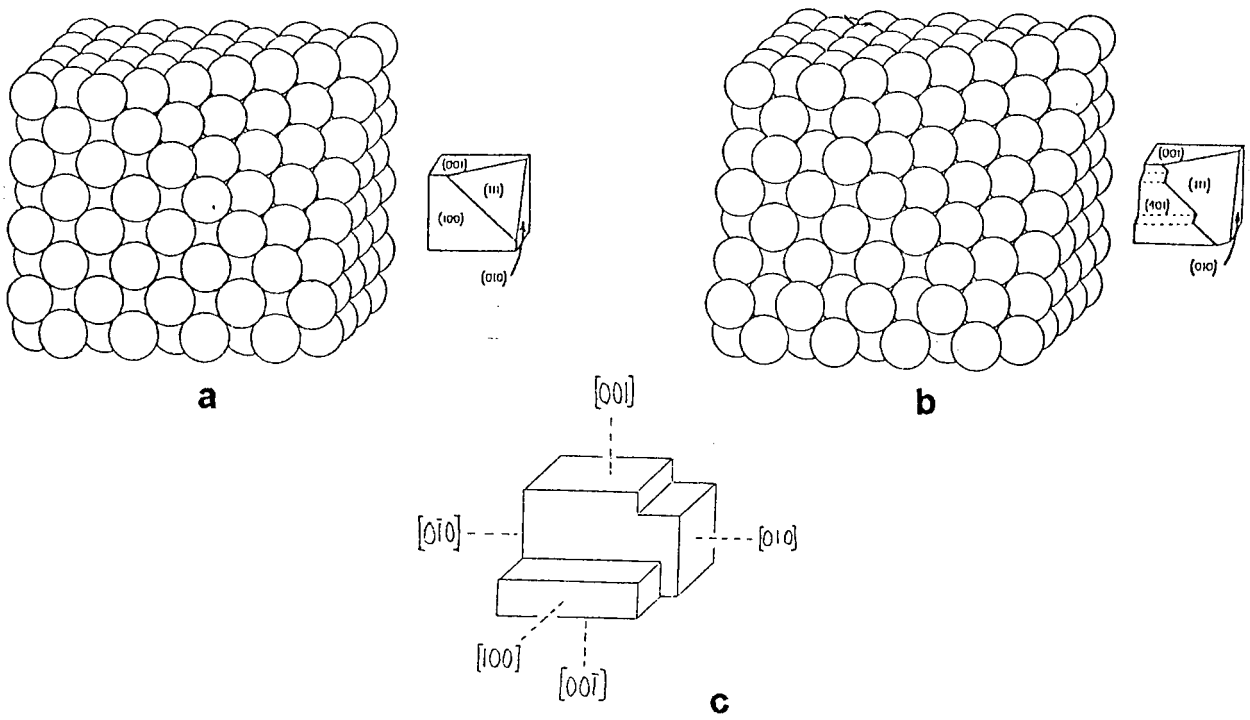


Fig. 106. a) Modelo de esferas y esquema adjunto de un monocristal cúbico centrado en las caras (fcc) donde se muestran facetas $\{100\}$ y $\{111\}$.
 b) Similar a la anterior, pero mostrando la naturaleza escalonada de la superficie $\{401\}$.
 c) Esquema de un monocristal fcc facetado sólo en las direcciones de la familia de planos $\{100\}$.

Por otro lado, en la Fig. 107 se muestra un esquema bidimensional de la superficie de un policristal, indicando con una flecha la dirección $[100]$ de cada grano monocristalino (Fig. 107a). El corte de los granos por la superficie, determina la aparición de distintos empaquetamientos atómicos según la orientación relativa del grano con la misma. El resultado es una superficie "lisa" policristalina.

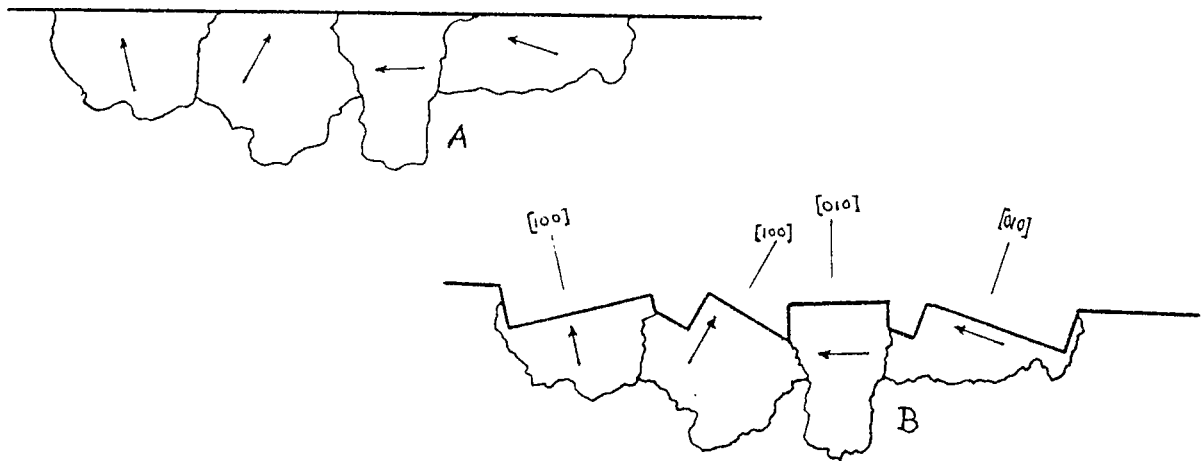


Fig. 107. Esquema bidimensional de la superficie de un policristal. En cada grano se indica con una flecha la dirección $[110]$ del mismo (A). Luego de monocristalino con facetas de la familia $\{100\}$ (B).

En la Fig. 107b se muestra el mismo policristal luego de ser monorientado según la familia de planos $\{100\}$.

En conclusión, se puede tener un monocristal mono o polifacetado, y un policristal mono o polifacetado.

Si se representa en forma bidimensional una superficie atómicamente lisa de un plano cristalino (hkl) , ofrecerá este aspecto (Fig. 108).

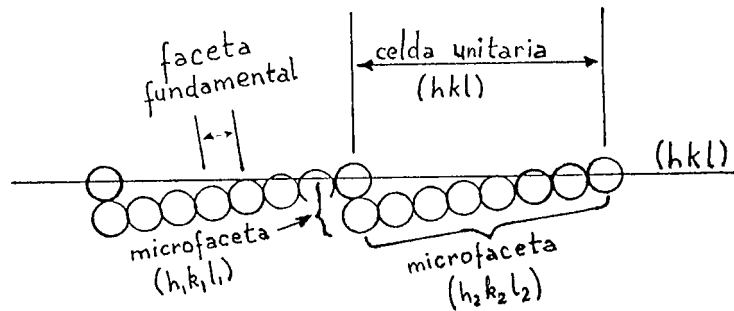


Fig. 108. Esquema bidimensional de una superficie atómicamente lisa (hkl) .

Es decir, la superficie (hkl) estará compuesta por microfacetas (no más de tres), a su vez integradas por un número definido de facetas fundamentales (en el ejemplo de la figura: 1 y 7 facetas fundamentales).

En el caso bidimensional una faceta fundamental es el espacio entre dos átomos, en el tridimensional es la superficie delimitada por 3 ó 4 átomos. En los cristales cúbicos las facetas fundamentales son: (100) , (110) , (111) .

Las microfacetas que componen la superficie (hkl) generalmente son de distintos índices cristalinos fundamentales (hkl) .

Una celda unitaria superficial (hkl) (Fig. 108), (120) , es la mínima composición de

microfacetas repetible en toda la superficie (hkl) (en el ejemplo (Fig. 108) :

$$(hkl) \equiv 1 (h_1 k_1 l_1) + 7 (h_2 k_2 l_2).$$

Si (hkl) es (100) ó (111) la línea imaginaria de (hkl) coincide con la posición de los átomos, luego no hay microfacetas, y la celda unitaria (cu) se reduce a la faceta fundamental.

Por macrofaceta se entiende al facetado macroscópico constituido por n celdas unitarias (hkl) ($n > 1$, donde n es un número entero arbitrario) (Fig. 109).

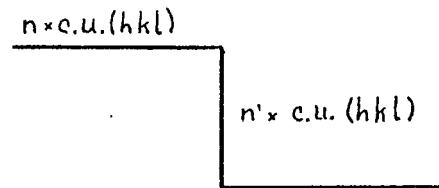


Fig. 109. Esquema bidimensional de macrofacetas de una misma familia de planos (hkl).

Las macrofacetas (dependiendo del radio de la esfera monocristalina tratada) pueden tener dimensiones de decenas de micrones ($n > 10.000$). Como ejemplo, cada plano de la Fig. 110 corresponde a una macrofaceta.

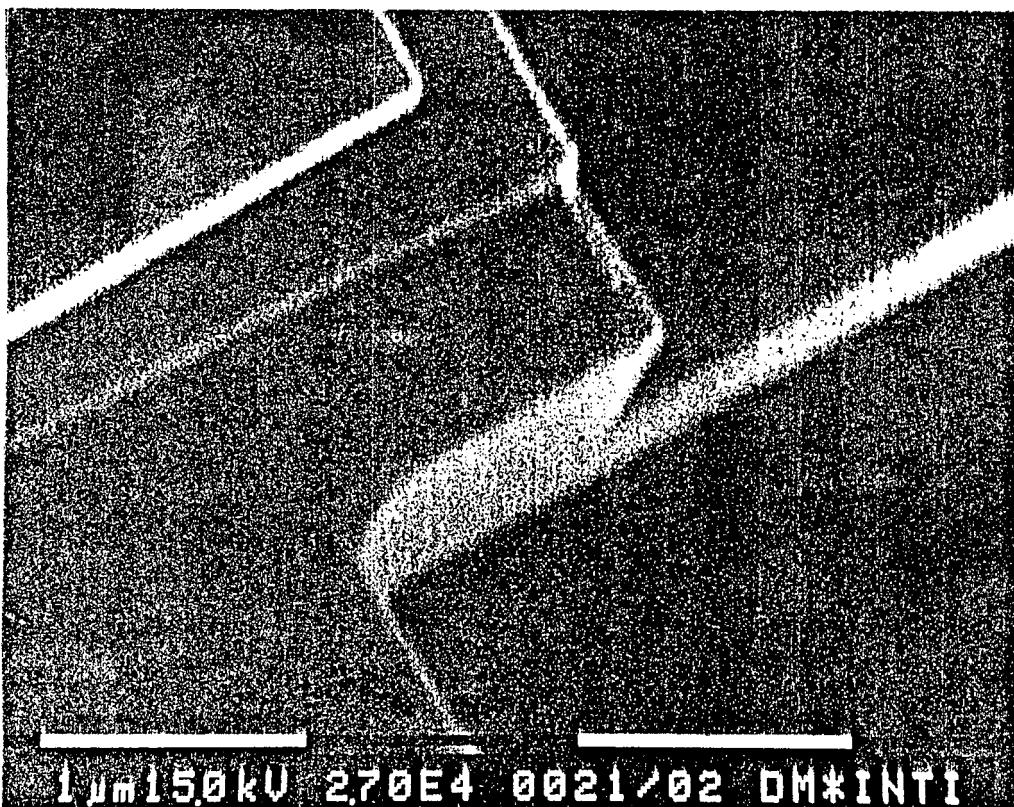


Fig. 110. Fotografía SEM, escala 1μ donde se muestra una superficie macrofacetada de Pt luego de haber sido sometida a un tratamiento de monorientación (100).

Por tallado se entiende al corte de un cristal por un plano (hkl) determinado, resultando la superficie emergente atómicamente lisa (Fig. 108) esto es, sin macrofacetas.

En principio, un monocristal esférico perfecto ideal ofrece en su superficie todas las orientaciones cristalinas posibles. Una forma de representar dichas orientaciones es por medio de proyecciones, las cuales juegan una parte importante en la descripción gráfica de las relaciones espaciales de las caras

crystalinas y sus direcciones. A modo de ejemplo la Fig. 111 muestra la proyección esférica de un cristal isométrico (una combinación de un cubo, un octaedro, y un dodecaedro).

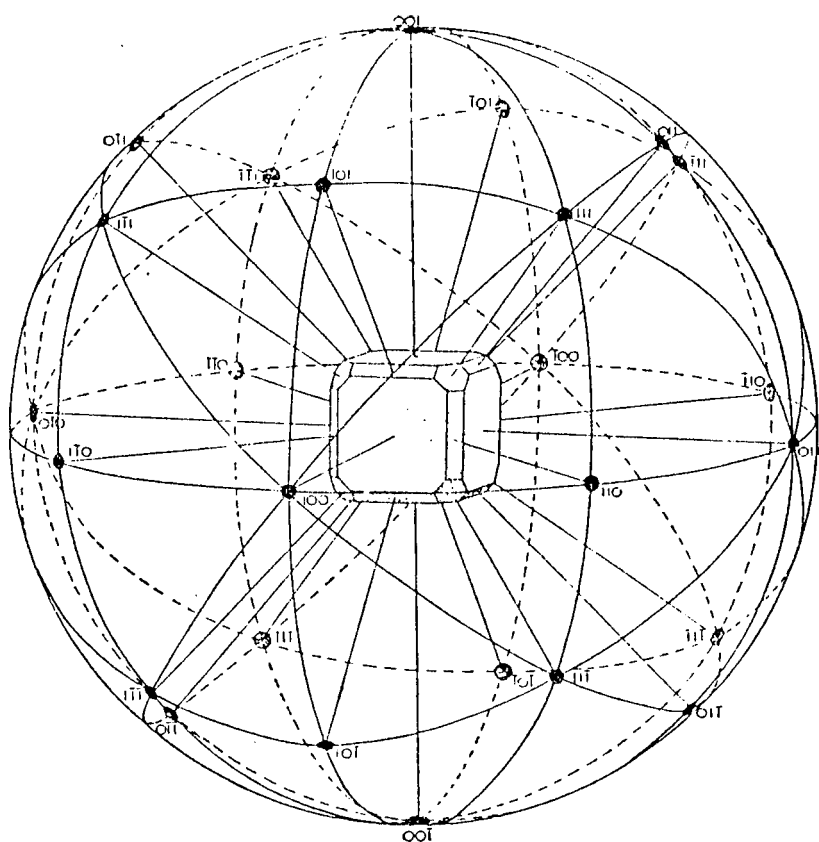


Fig. 111. Proyección esférica del cubo {100}, el octaedro {111} y el dodecaedro {110}.

Esta proyección da una idea clara de la ubicación espacial relativa de los planos cristalinos principales en un monocristal fcc esférico. Para construir la proyección esférica el cristal es envuelto (o encerrado) por una esfera cuyo centro es coincidente con el del cristal, las normales a cada cara cristalina son dibujadas desde el centro hasta que ellas intersectan la esfera determinando los polos de las caras.

El ángulo entre dos planos cualesquiera, medido en grados, es igual al ángulo entre sus respectivos polos, medido sobre el círculo máximo de la esfera (Fig. 112).

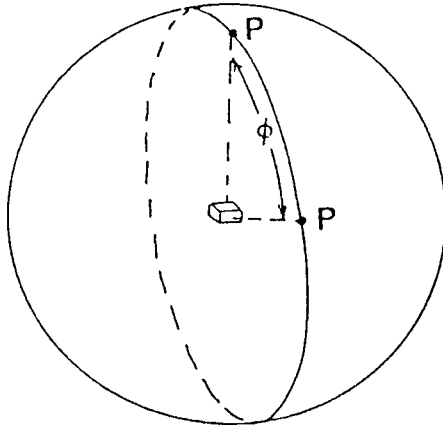


Fig. 112. Angulo ϕ entre dos polos medidos sobre el círculo mayor. El círculo mayor es la zona que contiene las direcciones de los dos polos.

Las caras cristalinas cuyas intersecciones son paralelas, tienen polos que yacen sobre un gran círculo de la esfera. Estos grandes círculos (que contienen dos o más polos) son designados como zonas.

La proyección ortográfica es deducida de la proyección esférica. En este caso los polos de la esfera de referencia se proyectan en líneas perpendiculares al plano tangente al polo norte (Fig. 113).

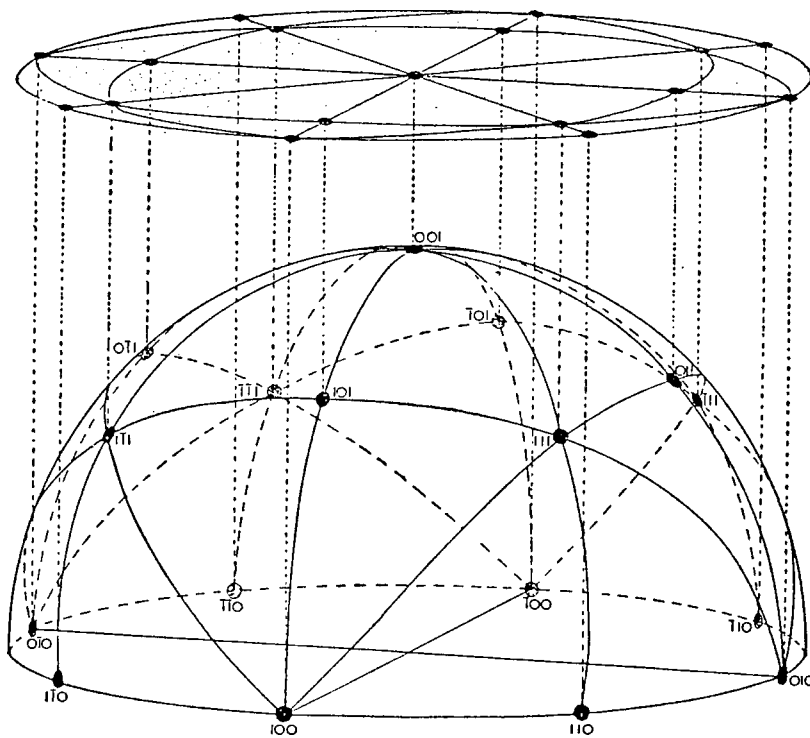


Fig. 113. Diagrama mostrando la relación entre la proyección esférica y la ortográfica (plano proyectado).

La Fig. 114 , muestra las proyecciones ortográficas en las direcciones $[100]$, $[110]$ y $[111]$ donde se ven los polos correspondientes a las familias $\{100\}$, $\{110\}$ y $\{111\}$.

La proyección ortográfica es de suma utilidad para la comprensión e interpretación de las fotos SEM y figuras cristalográficas desarrolladas en esferas monocristalinas monorientadas.

El triángulo delimitado por la familia de polos $\{100\}$, $\{110\}$ y $\{111\}$ sobre la esfera de referencia (Fig. 113 y 114) contiene todas las configuraciones cristalinicas posibles o sea, todas las familias de planos $\{hkl\}$ están representadas respectivamente por un polo.

Por este motivo se lo denomina triángulo cristalográfico fundamental (TCF) (Fig. 115).

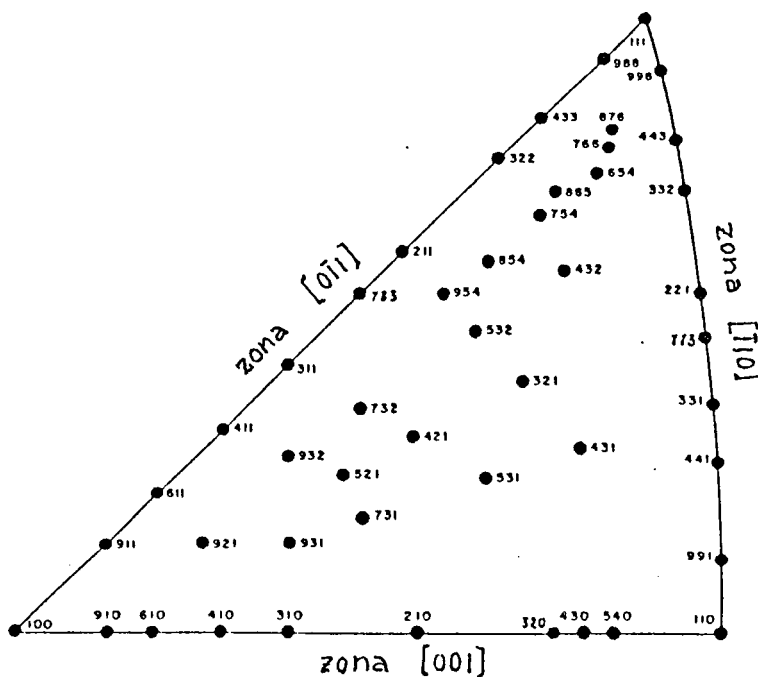


Fig. 115. Triángulo cristalográfico fundamental (TCF) para cristales cúbicos, mostrando la ubicación de los polos más representativos.

En la superficie de una esfera monocristalina existen 48 triángulos (Fig. 114). Pasar de un triángulo a otro sólo implica un cambio de notación de la familia de planos $\{hkl\}$ pero no de la estructura atómica real ofrecida en su superficie. Por ejemplo $(111) \rightarrow (1\bar{1}\bar{1})$, $(321) \rightarrow (213)$.

La posición del polo $[hkl]$ en el triángulo cristalográfico fundamental determina la multiplicidad del mismo, es decir, el nº de veces que se repite sobre la superficie esférica monocristalina.

La familia de polos $\{100\}$, cada uno de ellos vértice de 8 TCF, emerge 6 veces en la superficie esférica, luego la multiplicidad (M) es 6, (Fig. 114). La familia de polos $\{111\}$, cada uno de ellos vértice de 6 TCF, emerge 8 veces a la superficie esférica, entonces $M=8$, (Fig. 114). Para la familia de polos $\{110\}$, donde 4 TCF se unen a cada polo, M es 12, (Fig. 114). Para la familia de polos ubicados en el borde del TCF (Fig. 116), al compartir cada polo dos TCF, estos polos emergen 24 veces sobre la superficie esférica ($M=24$). A su vez, estas familias se subdividen en tres tipos de configuraciones diferentes, según se hallen en las zonas $[\bar{1}10]$, $[0\bar{1}1]$ ó $[001]$.

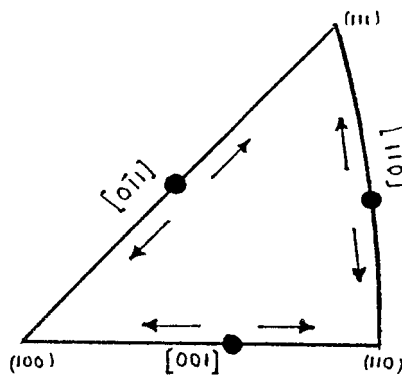


Fig. 116. Esquema donde se muestra la ubicación de los polos de multiplicidad 24 en las zonas $[\bar{1}10]$, $[0\bar{1}1]$ y $[001]$ del TCF.

Finalmente para la familia de polos ubicados en el interior del TCF (Fig. 117), cada uno de ellos ligado a un sólo TCF, la multiplicidad es $M=48$. De esto surge, que existen sólo 7 configuraciones o patrones de simetría cristalina posibles (Sección II: A, B, C, D, E, F, G).

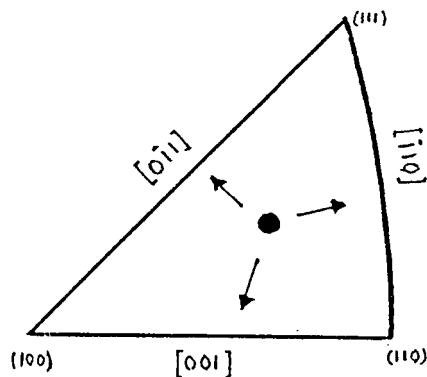


Fig. 117. Esquema donde se muestra la ubicación de los polos de multiplicidad 48 en el TCF.

Es interesante notar, al observar las figuras de la Sección II, que al desplazarse de un punto a otro del TCF se genera un efecto similar al de un caleidoscopio, para ello se debe imaginar cada borde del TCF como si fuera un espejo. Por ejemplo, si se ubica un polo cerca del borde del TCF (Fig. 118a, Zona [001]) y próximo al polo [100], del otro lado de la zona habrá otro polo situado a igual distancia, y por la acción de mutua reflexión multiplicadora de los 3 espejos $[\bar{1}10]$, $[0\bar{1}1]$ y $[001]$ este par de polos aparece repetido en toda la esfera (Fig. 118b).

Si permaneciendo a la misma distancia de la zona [001], se ubica otro polo alejado del polo [100] (Fig. 118c), la configuración toma la forma mostrada en la Fig. 118d.

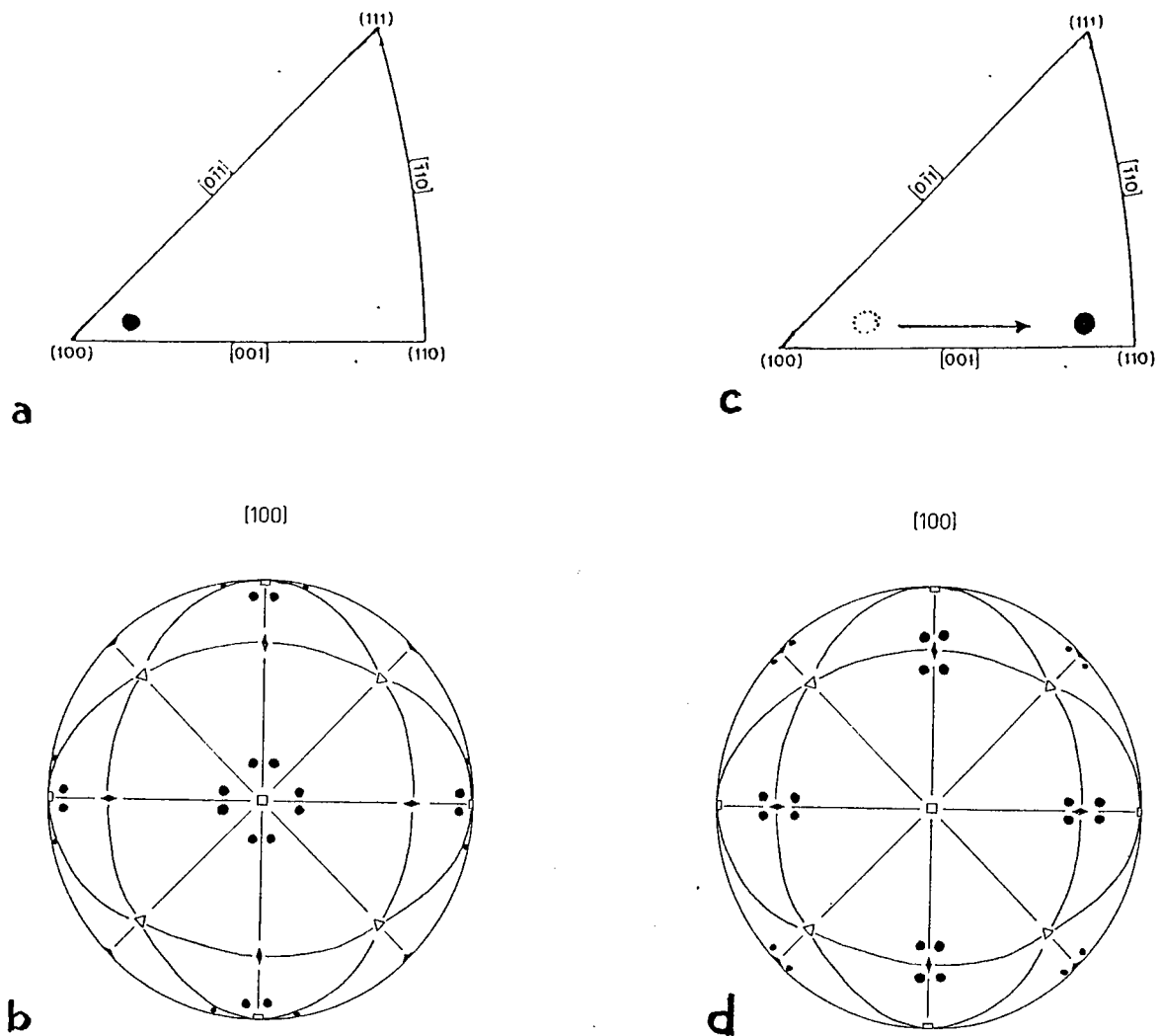


Fig. 118. a) Esquema mostrando la ubicación de un polo $[hkl]$ en el TCF y b) su repetición en la proyección ortográfica según la dirección $[100]$, similar a la imagen óptica o SEM que ofrecería una esfera monocristalina fcc. c) Esquema donde se muestra la ubicación de un polo $[h'k'l']$ en el TCF y d) la imagen de su proyección ortográfica según la dirección $[100]$.

Por estar ambos polos elegidos en el interior del TCF, la multiplicidad es 48.
(Sección II : G).

El ejemplo anterior permitirá una interpretación de los patrones cristalinos del Atlas, no como esquemas rígidos sino variables, aunque siempre con configuración cristalográfica de simetría definida.

Antes de presentar el análisis del facetado de una esfera monocristalina conviene recordar un método sencillo para la determinación de la monocristalinidad de la misma. Sabemos que cuando un alambre de metal noble es sometido a la temperatura de fusión en su extremo, éste tiende a conformar un monocristal de geometría esférica a efectos de minimizar su energía superficial. Dicha condición de minimización produce en las esferas monocristalinas fcc un achatamiento en las ocho direcciones de la familia de planos $\{111\}$. La identificación de la posición simétrica de estos ocho achatamientos es condición suficiente para la determinación de la monocristalinidad.

El proceso de facetado de una esfera monocristalina con una sola familia (hkl) de planos cristalinos, por efecto del tratamiento de monorientación, implica el desarrollo de una geometría particular en su superficie. A modo de ejemplo bidimensional se muestran dos superficies, una facetada (100) (Fig. 119a) y la otra facetada (111) (Fig. 119b).

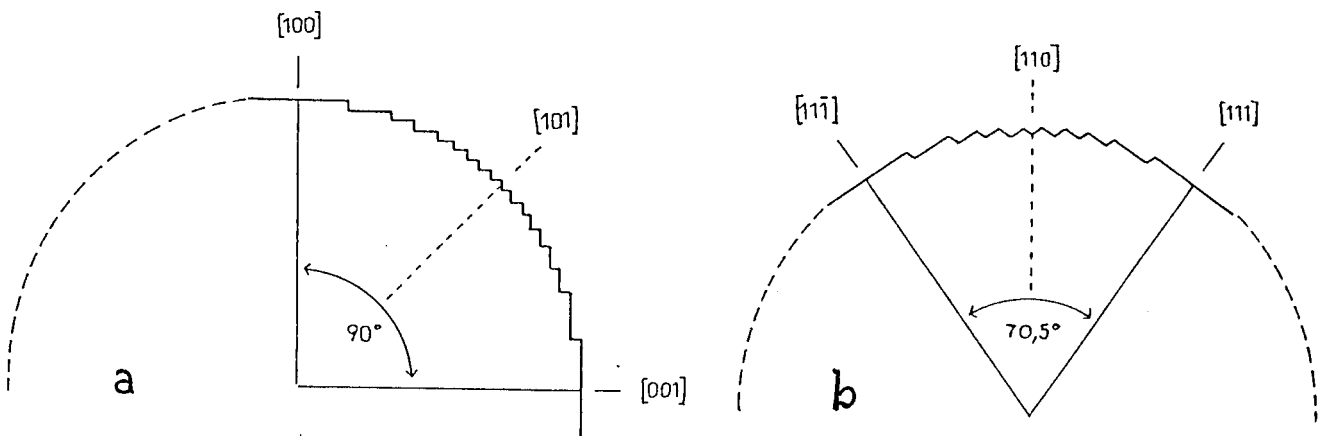


Fig. 119. Diagrama bidimensional donde se representan las posiciones relativas de los polos $\{100\}$ (a) y $\{111\}$ (b), y el facetado adyacente coherente con los mismos.

En la Fig. 119a se observan los planos polares (100) y (001) y sus respectivas direcciones $[100]$ y $[001]$ perpendiculares a los mismos, $[100] \wedge [001] = 90^\circ$.

Para trasladarse del polo $[100]$ siguiendo la curvatura de la superficie hasta el polo $[001]$ y mantener la misma orientación cristalográfica, se debe ir cortando la

superficie en facetas paralelas a ambas direcciones, $[100]$ y $[001]$, las cuales atraviesan la región (101) facetándola.

Por otro lado, en la Fig. 119b, se traslada desde el plano $(11\bar{1})$ hasta el plano (111) cortando la curvatura superficial por medio de facetas paralelas a los mismos, siendo el ángulo entre facetas igual al existente entre los dos planos polares; $[11\bar{1}]^{\wedge}[111]=70,53^{\circ}$, pasando por la región (110) facetándola.

En un ejemplo tridimensional, el esquema de monorientación $\{100\}$ (Fig. 120) muestra como dos planos $\{100\}$ vecinos están unidos entre sí por un facetado que en tres dimensiones toma la forma de un escalonado, el cual sigue la curvatura de la esfera.

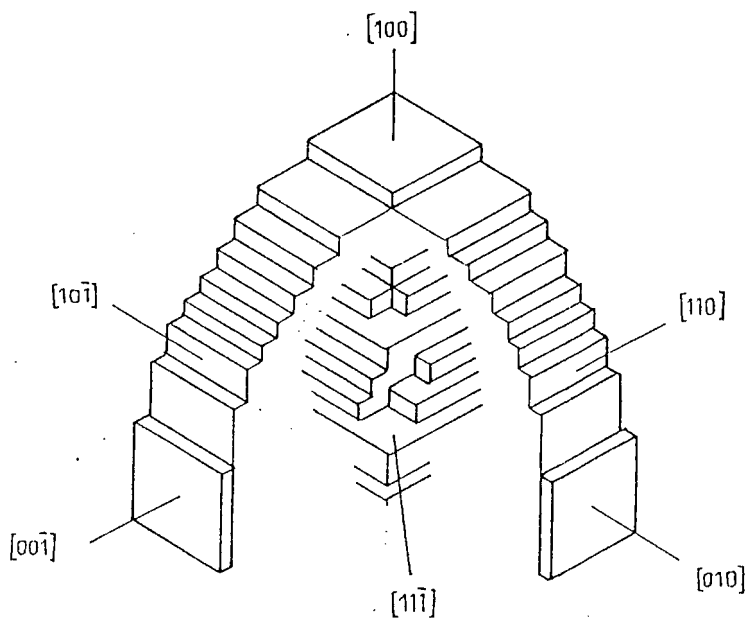


Fig. 120. Esquema mostrando 1/8 de la superficie de una esfera monocristalina monorientada (100) .

Se debe tener en cuenta que cuanto más cerca estén dos polos $[hkl]$ entre sí, tanto más suave es el ángulo del escalonado (Fig. 121).

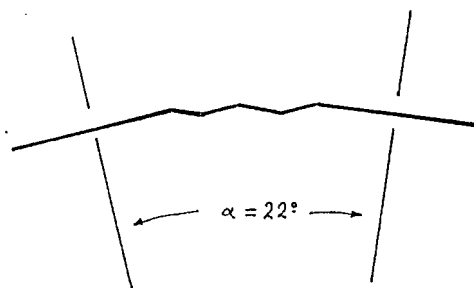


Fig. 121. Esquema bidimensional mostrando que dos polos de una familia $\{hkl\}$ cercanos entre sí están unidos por un escalonado de bajo ángulo.

De este modo queda en claro que dos polos vecinos de la familia $\{hkl\}$ en una esfera monocristalina monorientada, están siempre unidos entre sí por un escalonado.

Para una región entre tres planos polares vecinos, las facetas paralelas a los mismos van convergiendo escalonadamente formando en el centro de la región pirámides de tres caras, siendo estas últimas paralelas a los planos polares. La dirección de los vértices de las pirámides coinciden con la dirección de los vértices de los tres escalonados vecinos.

Al alejarse del centro equidistante de los planos polares acercándose a uno de ellos, los facetados piramidales comienzan a ser asimétricos, aumentando la superficie relativa de la faceta correspondiente al plano más cercano y disminuyendo la de las restantes. Las facetas que crecen toman paulatinamente la forma de planos más extendidos con escalones quebrados por dichas facetas remanentes.

De esta manera, esquemas del tipo de la Fig.122 (presentados en la Sección II del Atlas) deben interpretarse como: **A** región lisa del polo $[hkl]$ desarrollado, **B** región escalonada, **C** región de pirámides de 3 lados, **D** región de pirámides o escalones asimétricos. Para la Fig. 123, **E** es la región de pirámides de 4 lados; y así sucesivamente para las regiones comprendidas entre 6 u 8 planos polares (Fig. 124).

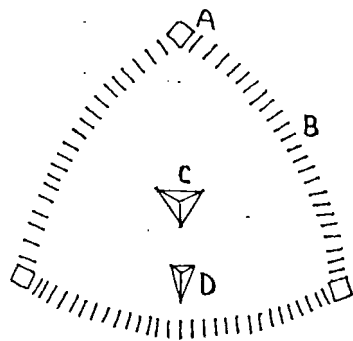


Fig. 122. Representación esquemática de la superficie macrofacetada de un monocristal esférico en una región ubicada entre 3 polos de una familia $\{hkl\}$. A: es la superficie lisa del plano polar (hkl) desarrollado, B: banda escalonada que une los polos desarrollados, C: región constituida por estructuras piramidales de 3 lados (con vértices paralelos a la dirección de los vértices de los escalones), y D: región de pirámides o escalones asimétricos de 3 caras.

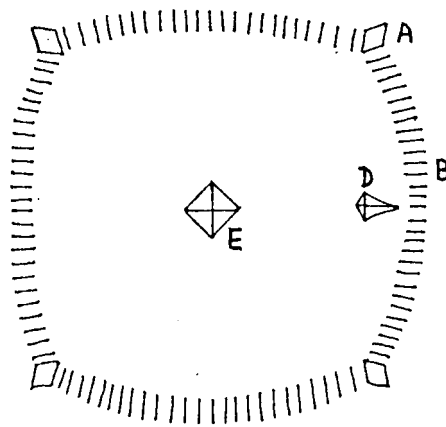


Fig. 123. Representación esquemática de la superficie macrofacetada de un monocristal esférico comprendida entre 4 polos de una familia $\{hkl\}$; donde E representa la región constituida por estructuras piramidales de 4 lados.

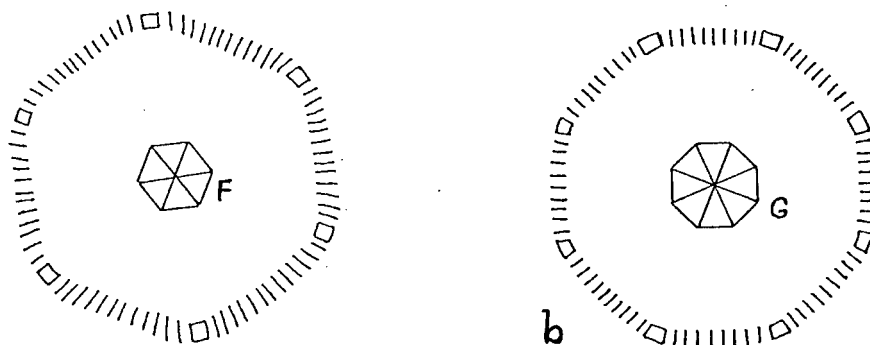


Fig. 124. Representación esquemática de la superficie macrofacetada de un monocristal esférico ubicada a) en una región comprendida entre 6 polos de una familia $\{hkl\}$ b) en una región comprendida entre 8 polos de una familia $\{hkl\}$. F y G representan estructuras piramidales de 6 y 8 caras respectivamente.

En el caso de producirse agujeros (pits) en la superficie, el facetado de sus caras ofrece las mismas características geométricas que las estructuras piramidales.

Cuando una esfera monocristalina o un monocristal en general son tallados según una sola familia de planos $\{hkl\}$, entonces estos monocristales ofrecerán caras en su superficie cuyo número estará determinado por la multiplicidad (M) de la familia de planos $\{hkl\}$ desarrollada y cuya dirección espacial será la dirección de cada polo de la familia $\{hkl\}$ como se observa en la Fig. 111 de la proyección esférica. En el caso de la esfera monocristalina, el tallado mostrará un cristal simétrico. De esta manera sólo pueden desarrollarse 7 clases de tallados cristalinos los cuales se muestran en la Sección III del Atlas. El tallado según la familia de planos $\{100\}$, (cubo); es presentado en Sec. III:A; el tallado según la familia de planos $\{111\}$, (octaedro), en B; en C se muestra el tallado según la familia de planos $\{110\}$, (dodecaedro); D, corresponde al tallado según

la familia de planos $\{hkl\}$ ubicada en la zona $[\bar{1}10]$ del TCF (poliedro de 24 caras); E: el tallado según la familia de planos $\{hkl\}$ ubicada en la zona $[001]$ del TCF (poliedro de 24 caras); F: el tallado según la familia de planos $\{hkl\}$ ubicada en la zona $[0\bar{1}1]$ del TCF, (poliedro de 24 caras); G: tallado según la familia de planos $\{hkl\}$ ubicada en el punto interior del TCF, poliedro de 48 caras

Como en el caso de la Sección II, estos esquemas muestran una geometría tipo o patrón, aunque en aquellas cuya multiplicidad sea 24 ó 48, el ángulo relativo de las caras puede variar como se muestran en la Fig. 125 para el esquema Sección III: E.

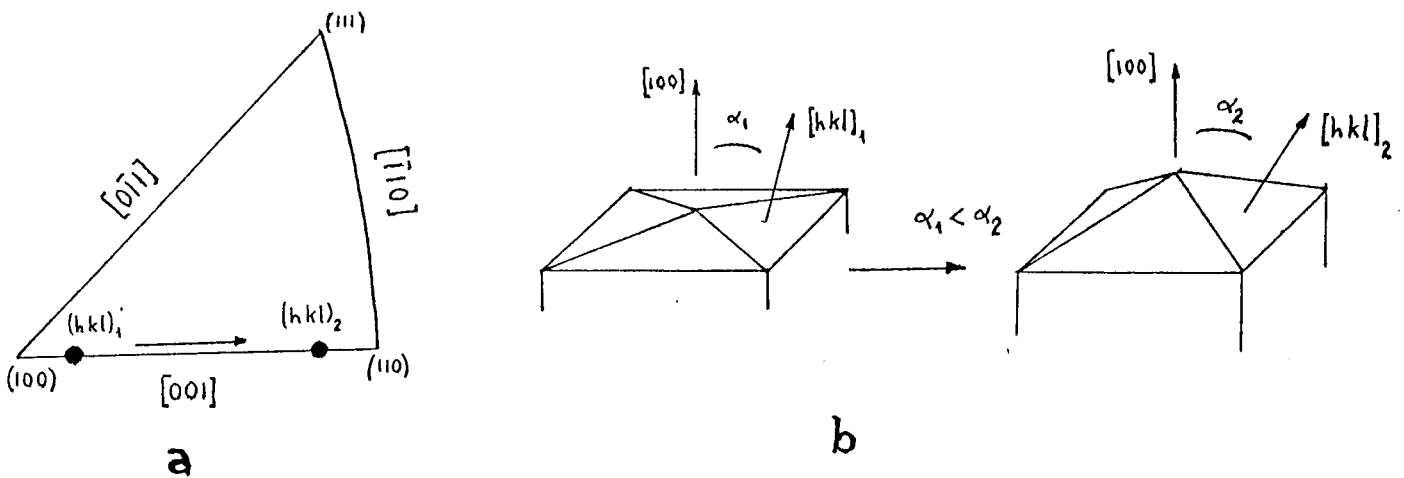


Fig. 125. Representación de dos polos de multiplicidad 24 ubicados en la zona $[001]$, (Sección II:E); a) ubicación en el TCF b) variación en la inclinación relativa de las caras que presentan los dos tallados.

Una vez determinada la simetría del monocristal tallado, se presentan las siguientes posibilidades: i) con simetrías M6, M8 ó M12, el plano (hkl) queda unívocamente determinado; ii) con simetrías M24, E o F, se deben obtener fotografías del cristal posicionado adecuadamente, de forma tal de poder medir la distancia angular con la dirección $[100]$. Luego de esto, se compara el ángulo medido con los datos de las tablas adjuntas en la Sección II para determinar la familia de planos polares $[hkl]$ lograda.

Otra forma de medir los ángulos del cristal con gran precisión, es ubicar al cristal en un sistema goniométrico, haciendo incidir el haz del laser sobre sus caras y por medio del procedimiento explicado en el Capítulo I medir el ángulo entre dos haces reflejados.

Este procedimiento es válido también para hallar los índices de Miller $\{hkl\}$ de los planos polares de los monocristales macrofacetados.

Si el cristal tallado corresponde a la simetría M24D, se debe obtener la distancia

angular con respecto a la dirección [111] ó [110], comparándola luego con la de la tabla adjunta, determinando así los índices de Miller {hkl}. En el caso de que el cristal tallado corresponda a la simetría M48 se debe obtener dos distancias angulares una, con respecto al polo [100], α , y la otra, con respecto a la zona [001], β y luego por medio de las siguientes fórmulas:

$$\operatorname{tg} \alpha = l / k \quad \operatorname{tg} \beta = \frac{(k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}}{h}$$

$$h : k : l = \cos \beta : \cos \alpha \cdot \cos \beta : \operatorname{sen} \alpha \cdot \operatorname{sen} \beta$$

se determinan los índices de Miller {hkl}. (Fig. 126).

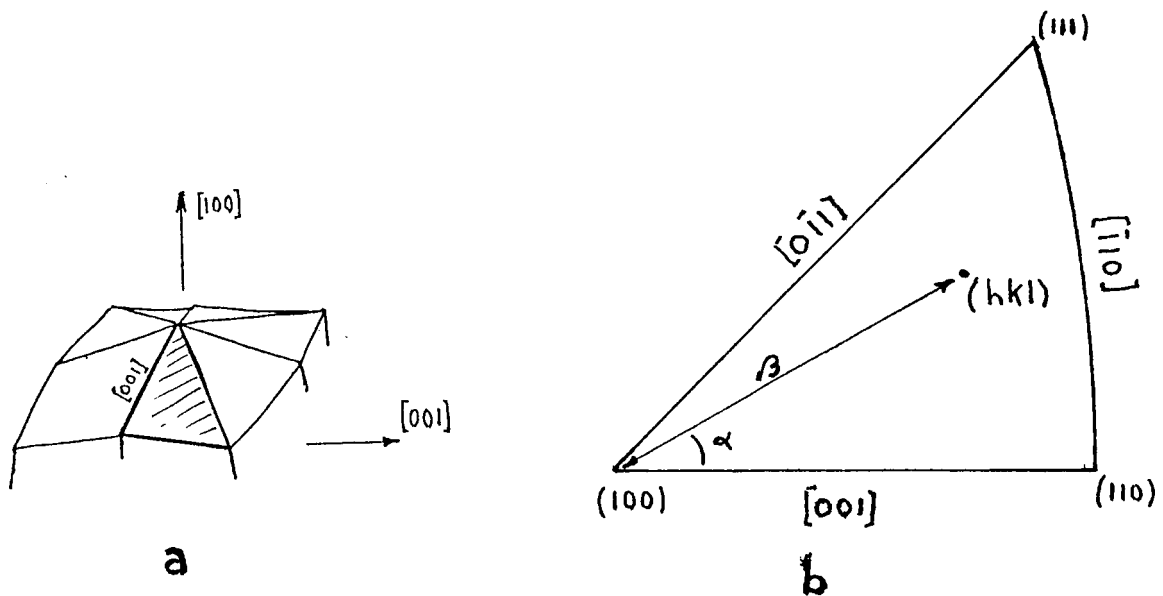


Fig. 126. Esquema donde se muestra a) la posición relativa de una de las caras talladas de un poliedro (M 48) con respecto a la dirección [100] y la zona [001]; b) ubicación del polo en el TCF por medio de las coordenadas angulares α y β .

Según el método de monorientación realizado se pueden producir también el tallado y el macrofacetado simultáneamente. En este caso ambas geometrías corresponderán a patrones cristalinos de una misma clase de simetría (ejemplo M24 E, Sección. II y III).

Por otro lado, cuando por tratamiento de monorientación se realiza un tallado en forma incompleta, la geometría que ofrece la esfera monocristalina suele tener una apariencia algo diferente a la del tallado final, la cual consiste generalmente en una superficie lisa curvada, con líneas limitantes que quiebran dicha

curvatura. Aparte de los 8 planos polares $\{111\}$, comienzan a surgir pequeños planos (generalmente romboidales) que son los planos polares de la familia $\{hkl\}$ que se está desarrollando. La posición, es decir el centro hipotético, y la dirección de los planos, coinciden con las direcciones $[hkl]$ de los polos de la familia que se está desarrollando. La Fig. 127 muestra los primeros estadios de un tallado por tratamiento de monorientación según la familia de planos $\{221\}$.

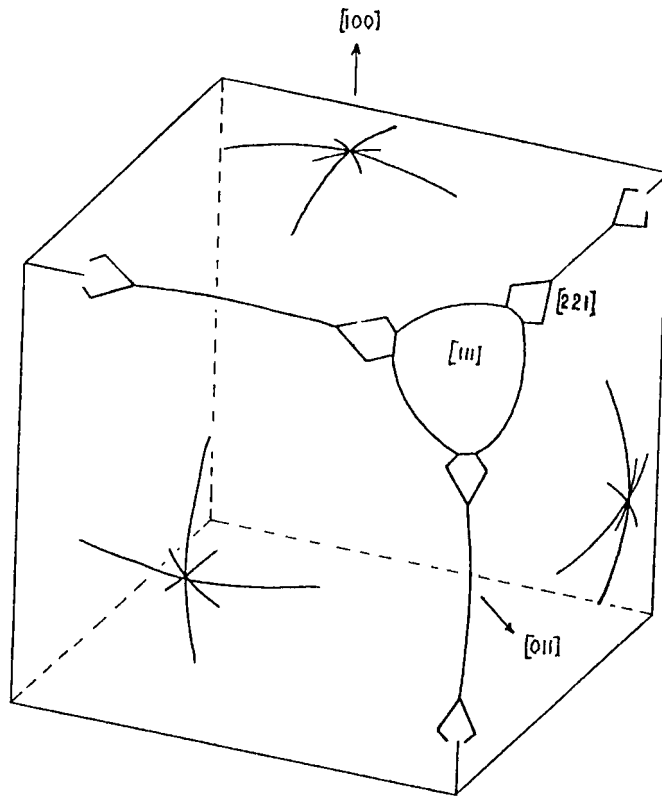
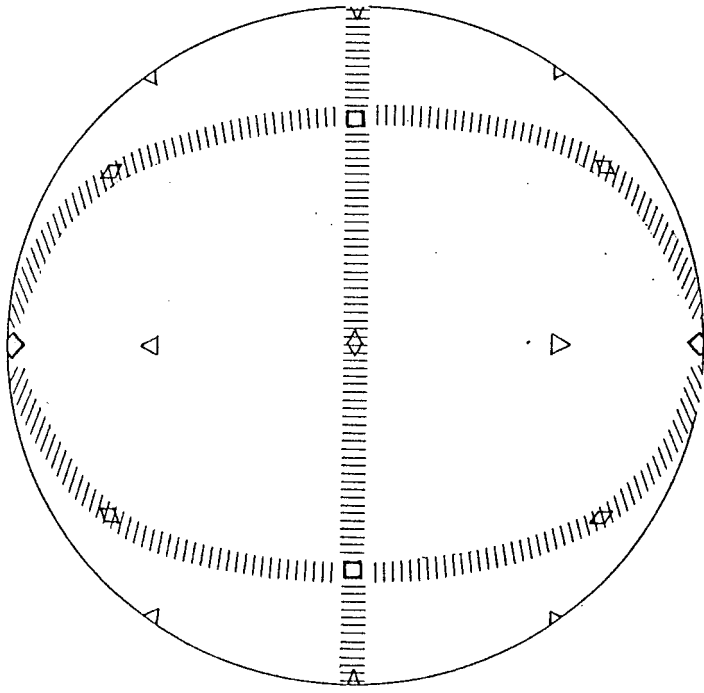


Fig. 127. Esquema idealizado donde se muestra la posición de los planos polares $\{221\}$ en una esfera monocristalina en los estadios iniciales del tallado por tratamiento de monorientación.

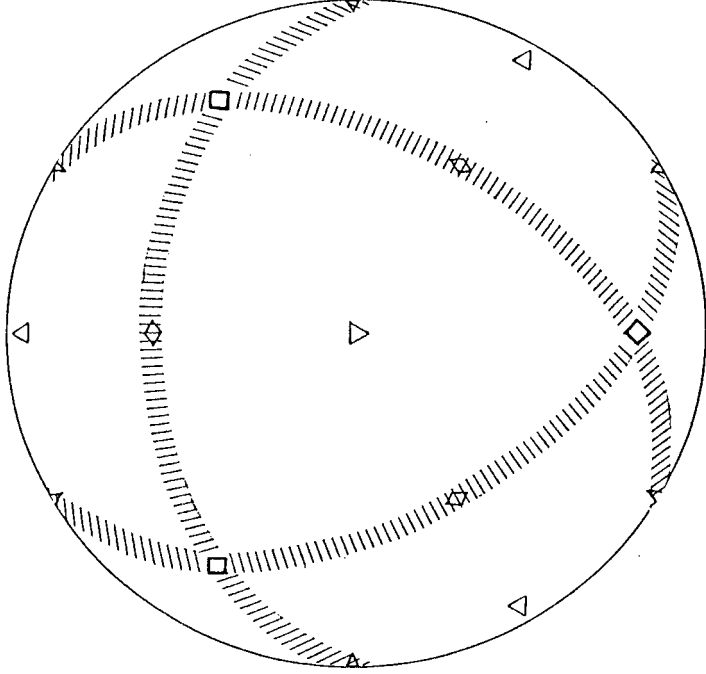
Sección II:

Patrones cristalinos generados por
facetado electroquímico

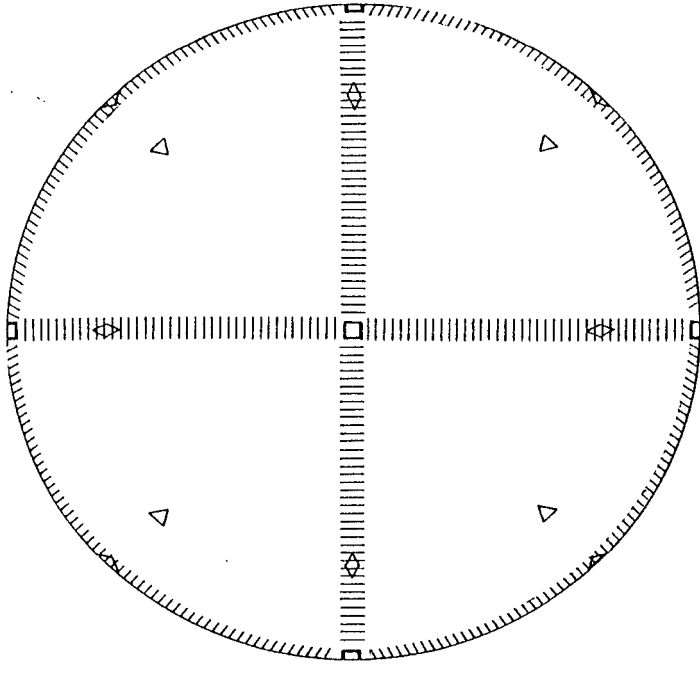
[110]



[111]

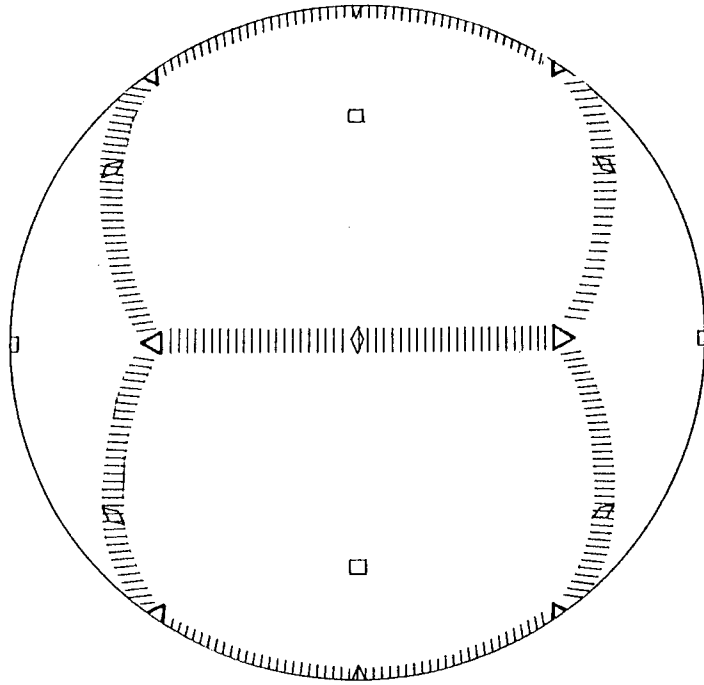


[100]

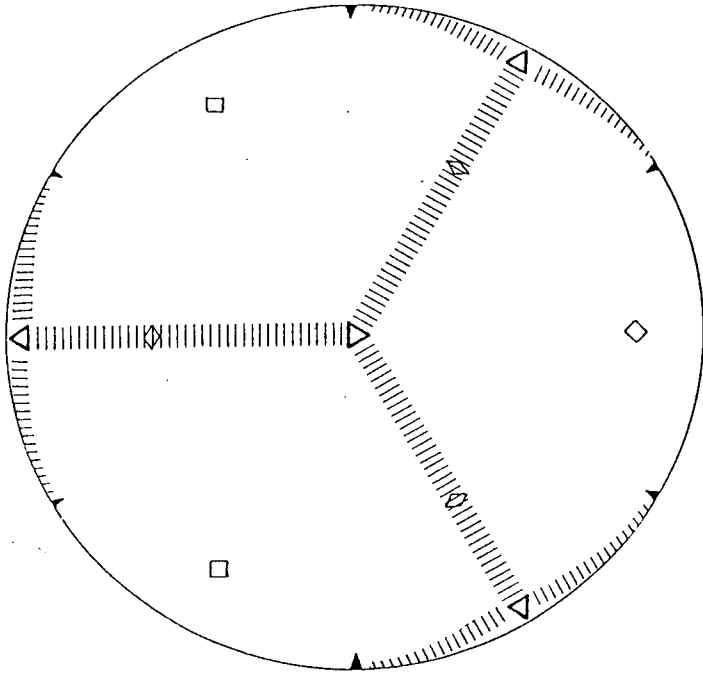


Monorientación (100)

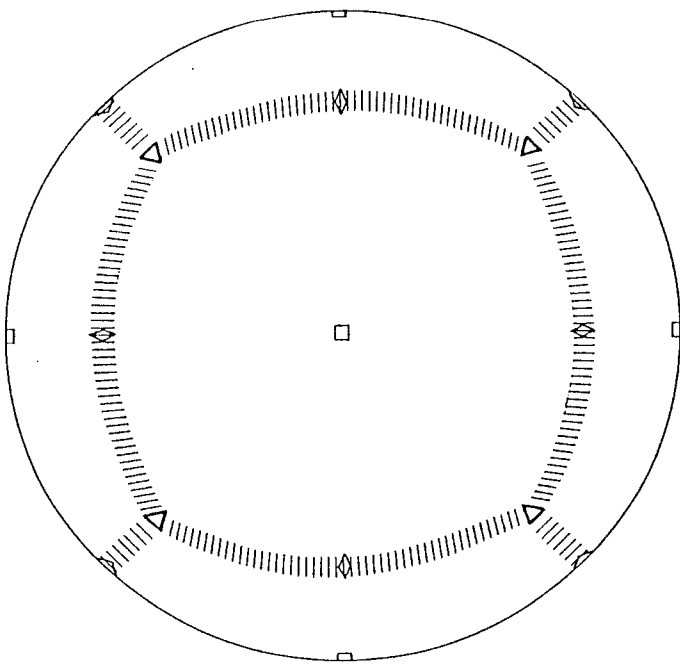
[110]



[111]

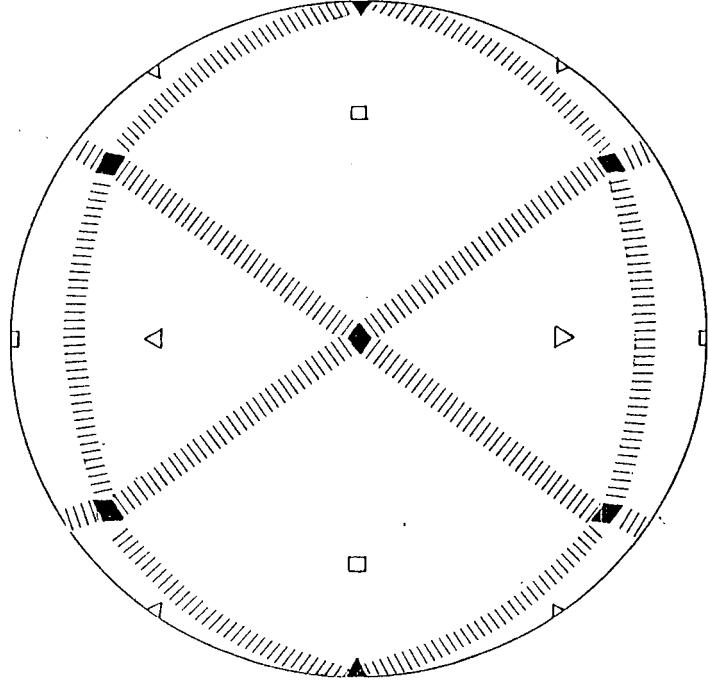


[100]

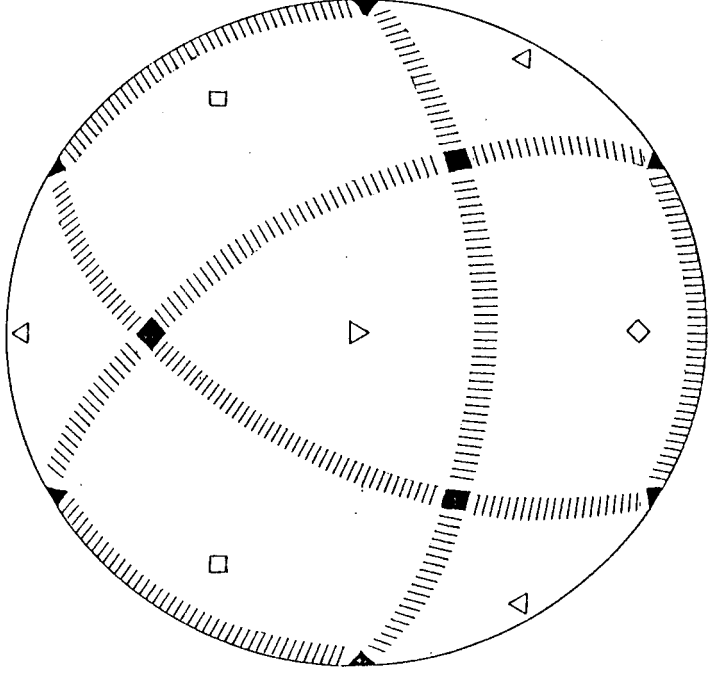


Monorientación (111)

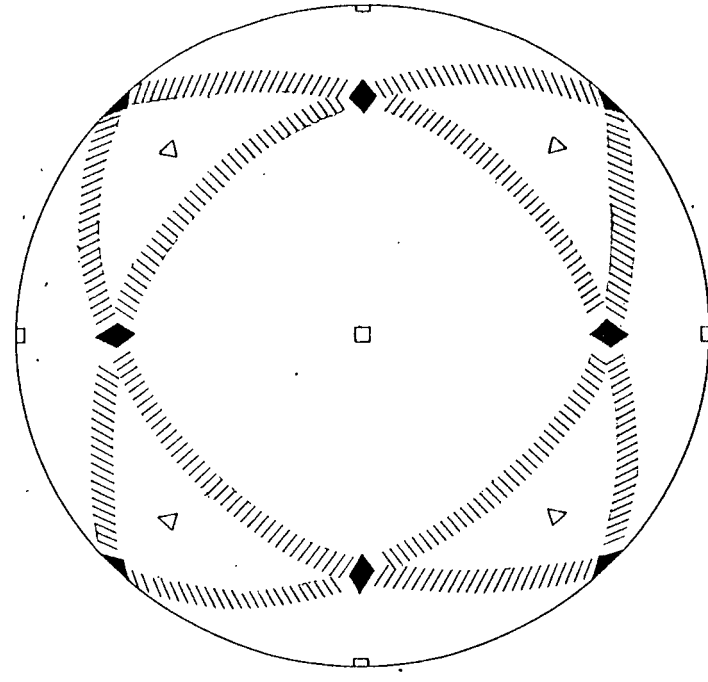
[110]



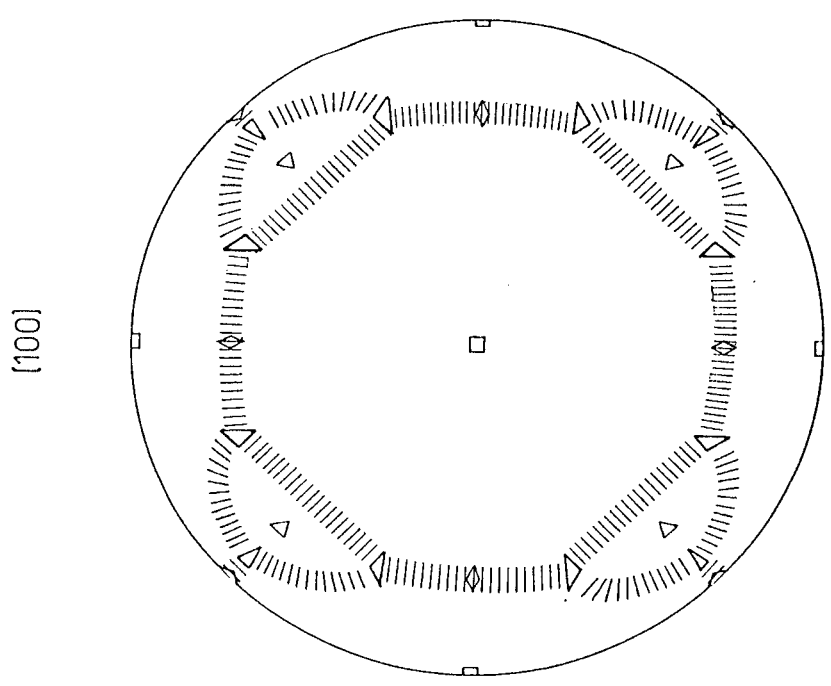
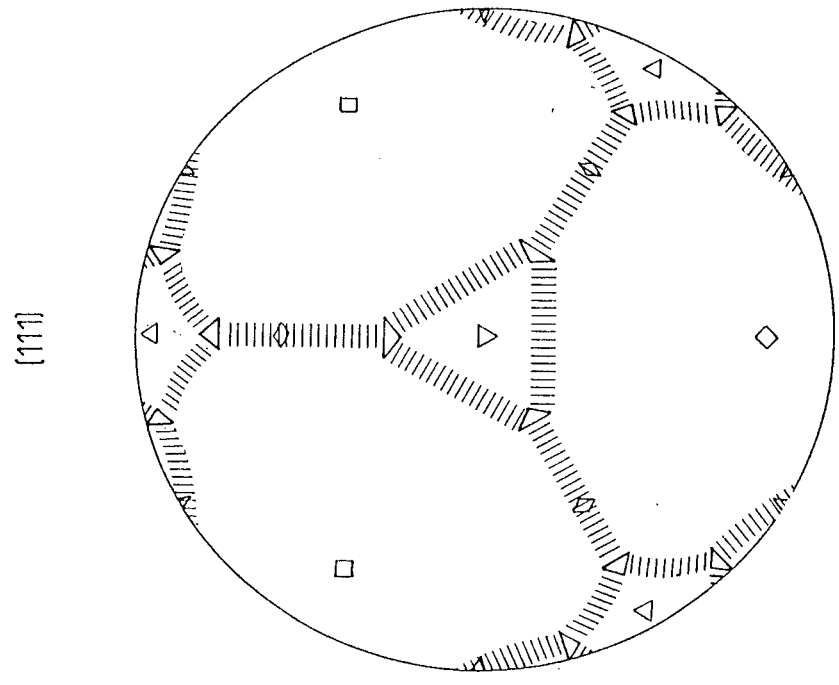
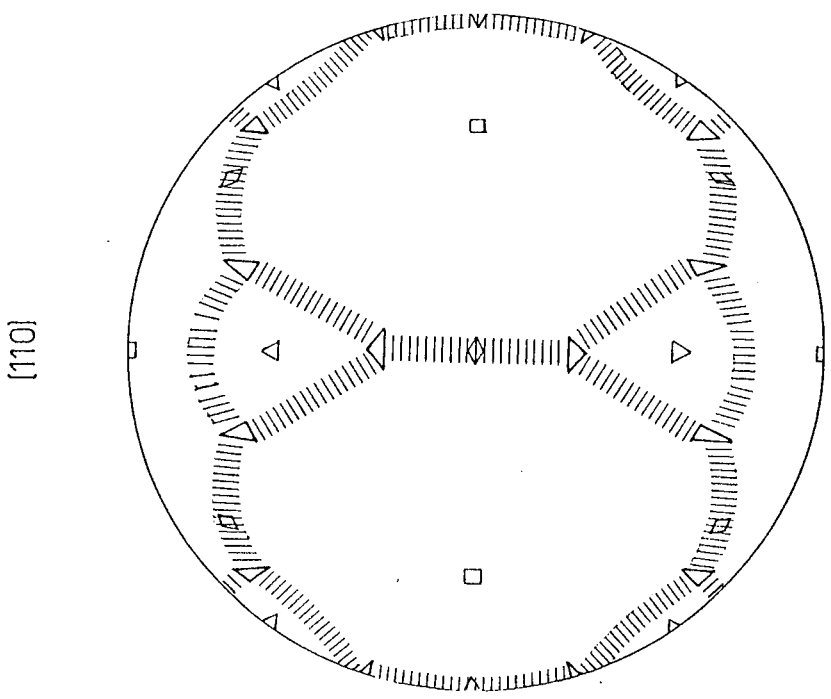
[111]



[100]

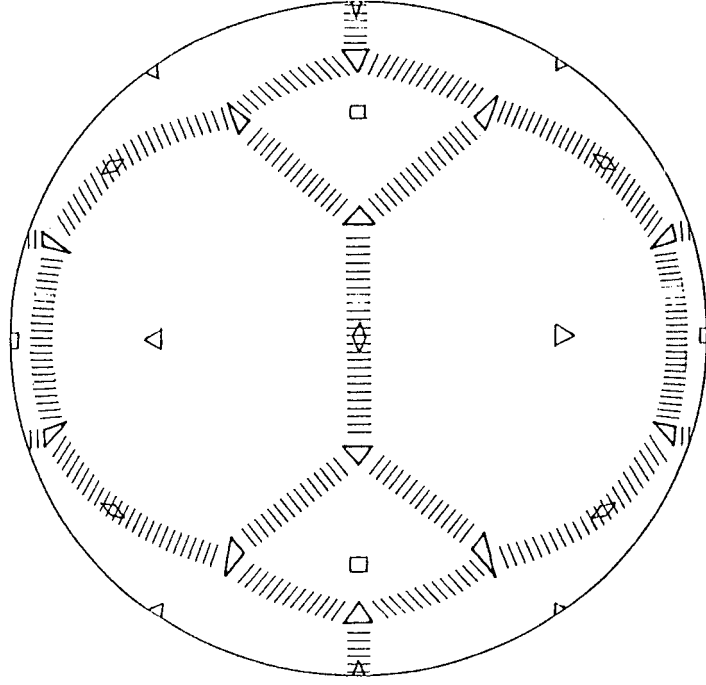


Monorientación (110)

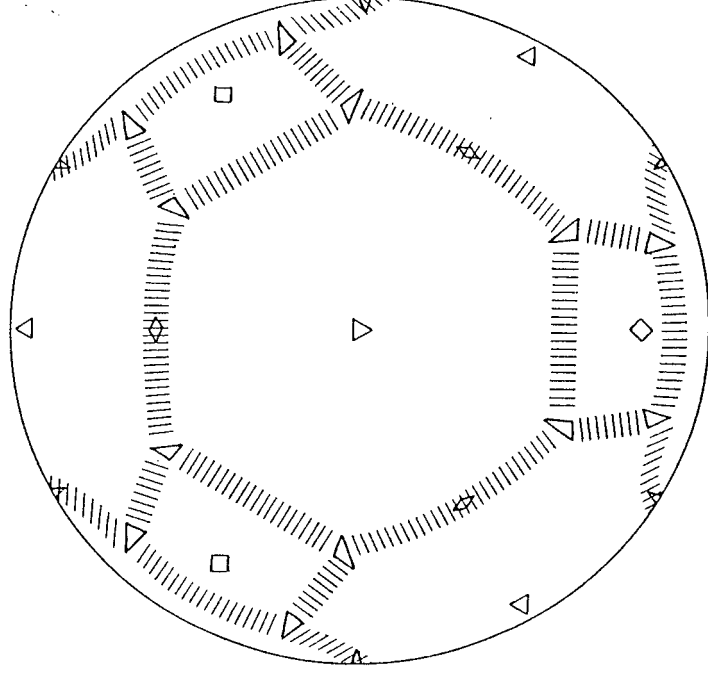


Monorientación en la zona $[1\bar{1}0]$

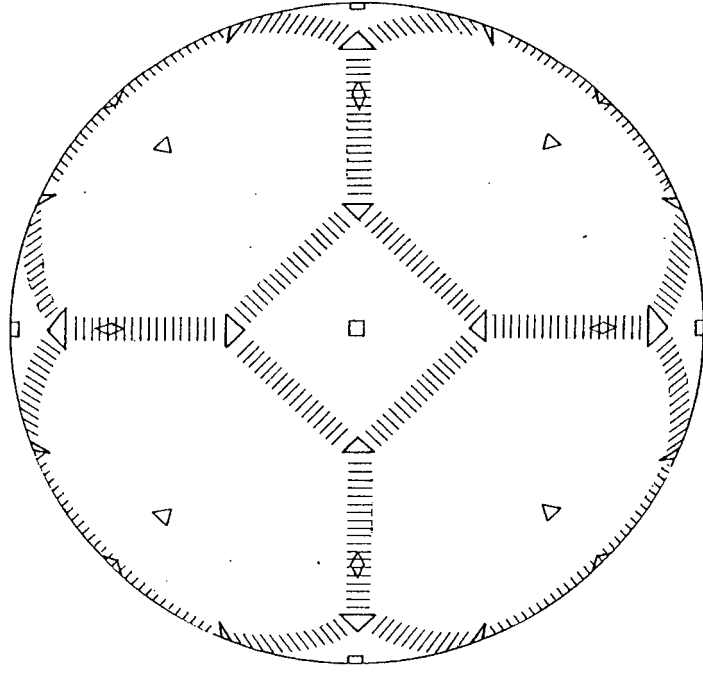
[110]



[111]

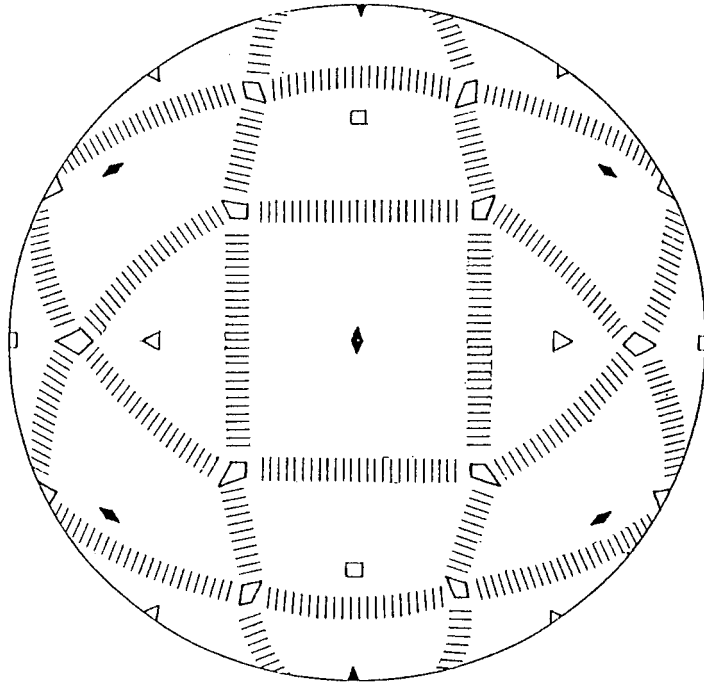


[100]

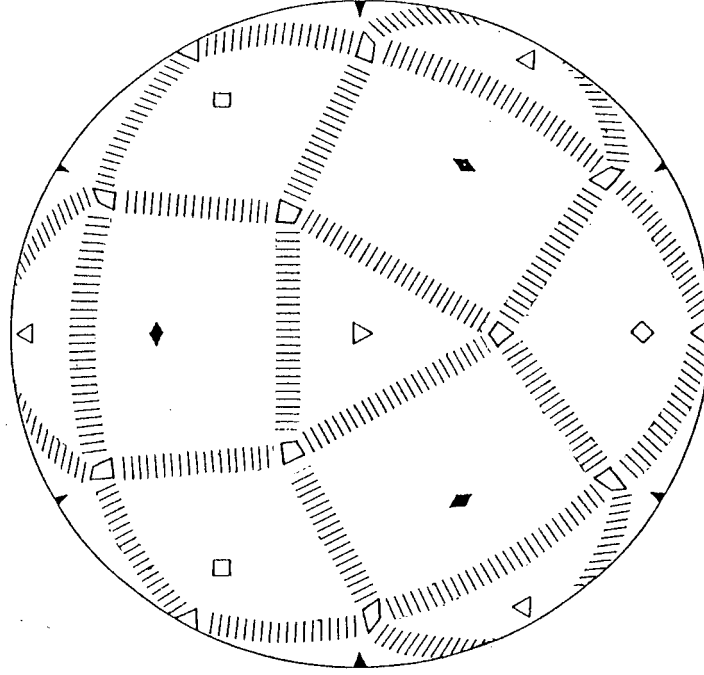


Monorientación en la zona [001]

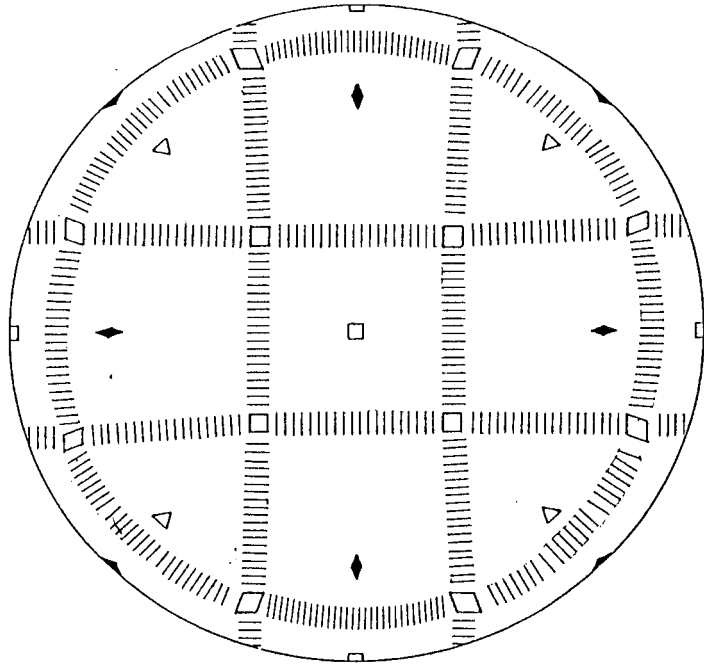
[110]



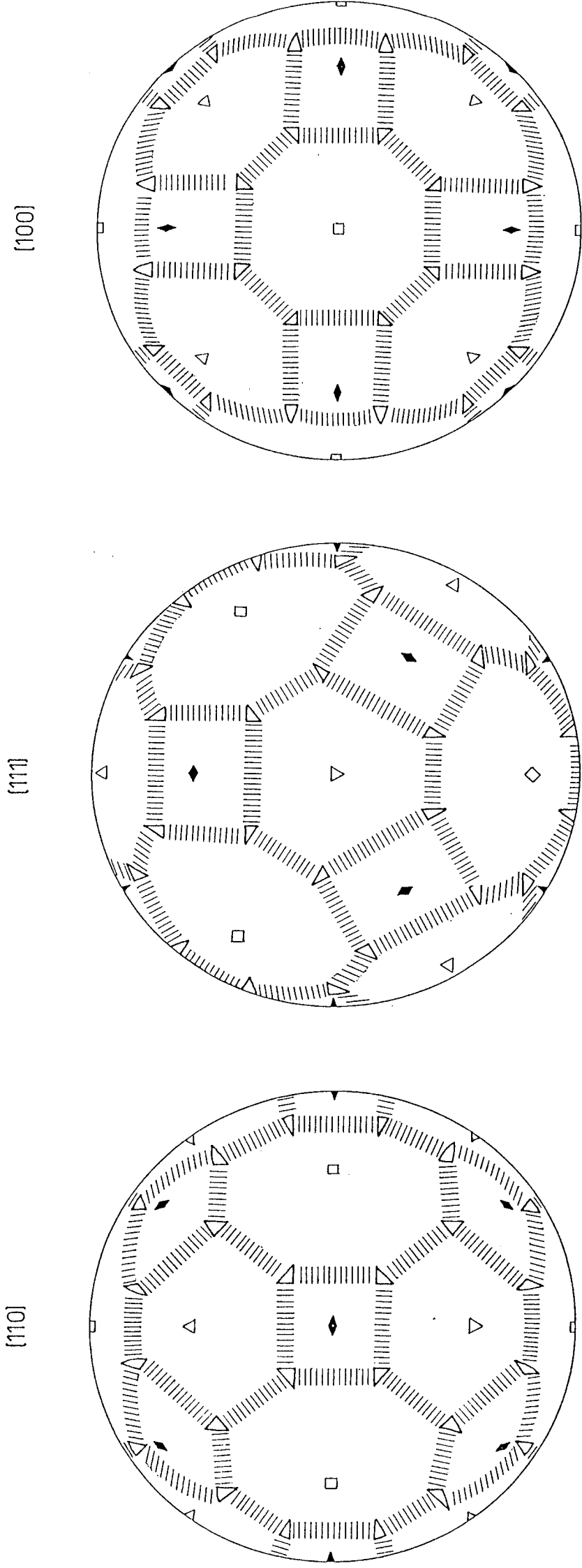
[111]



[100]



Monorientación en la zona $[01\bar{1}]$



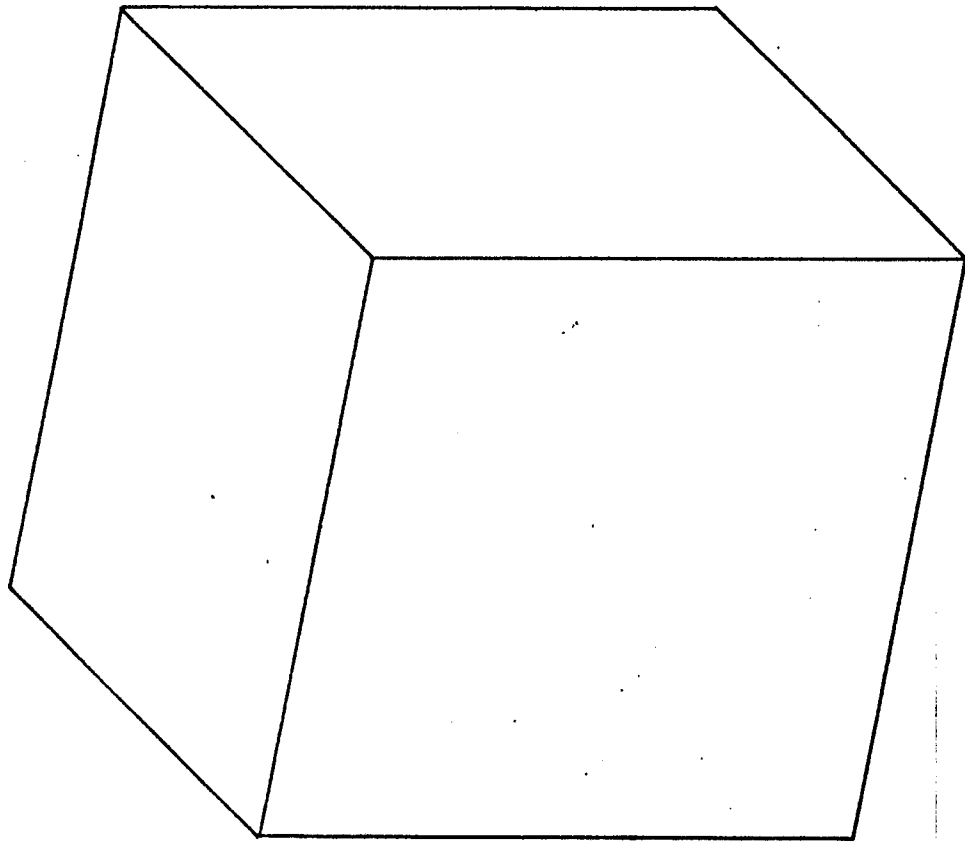
Monorientación en la región central del triángulo cristalográfico.

Sección III:

Patrones cristalinos generados por tallado electroquímico

M 6

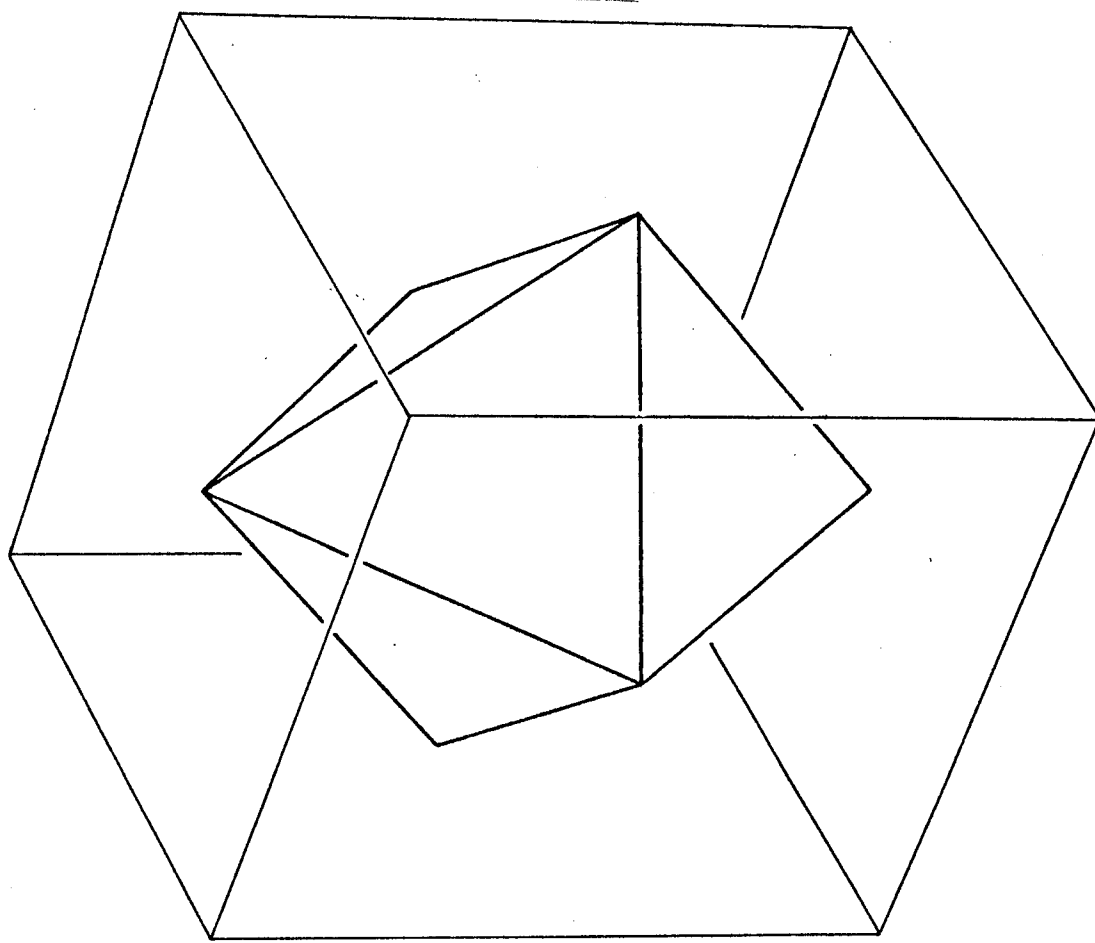
Sección III: A



Monorientación (100)

M 8

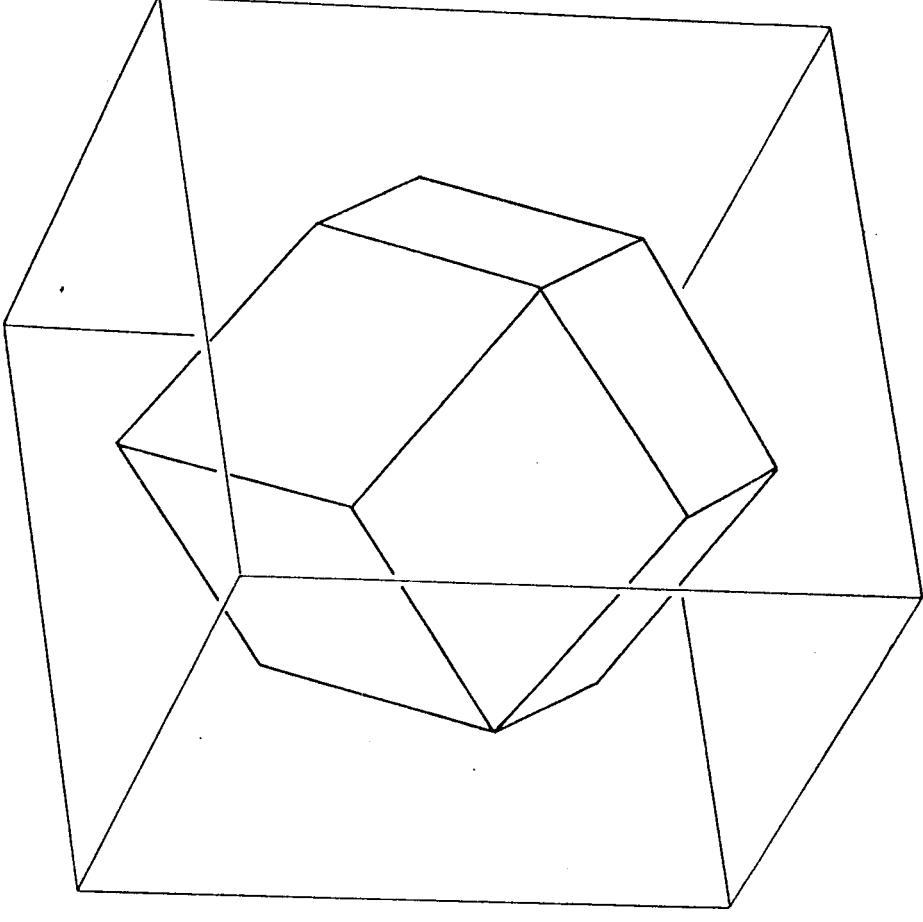
Sección III: B



Monorientación (111)

M 12

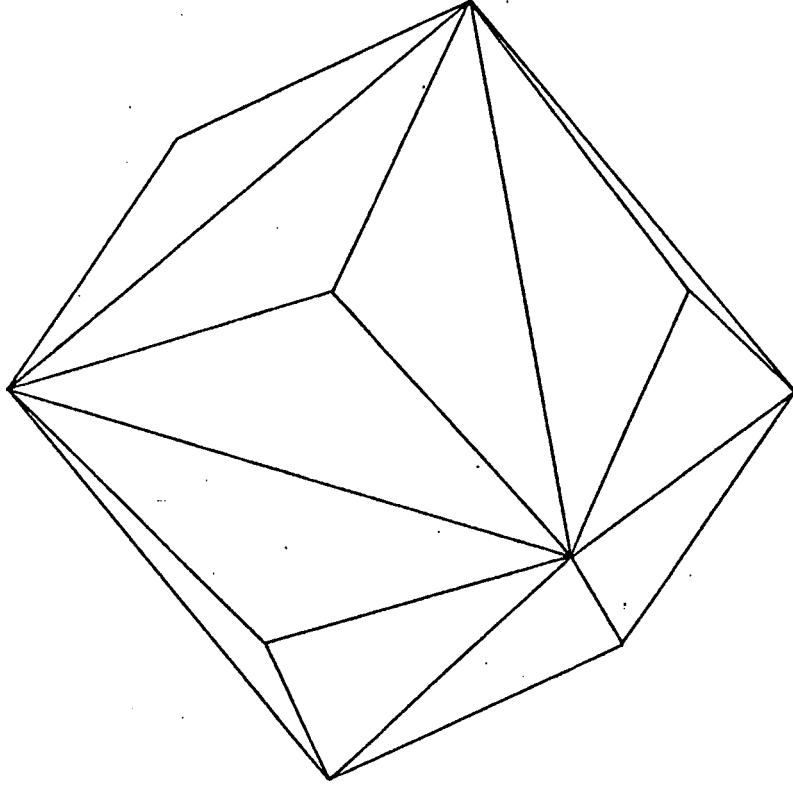
Sección III: C



Monorientación (110)

Tabla de distancias angulares
respecto de la dirección [111]

Planos	Dist. ang. (grad.)
(991)	30.7
(441)	25.2
(331)	22.0
(773)	18.4
(221)	15.7
(332)	10.0
(443)	7.32
(998)	3.11



Monorientación en zona $[1\bar{1}0]$

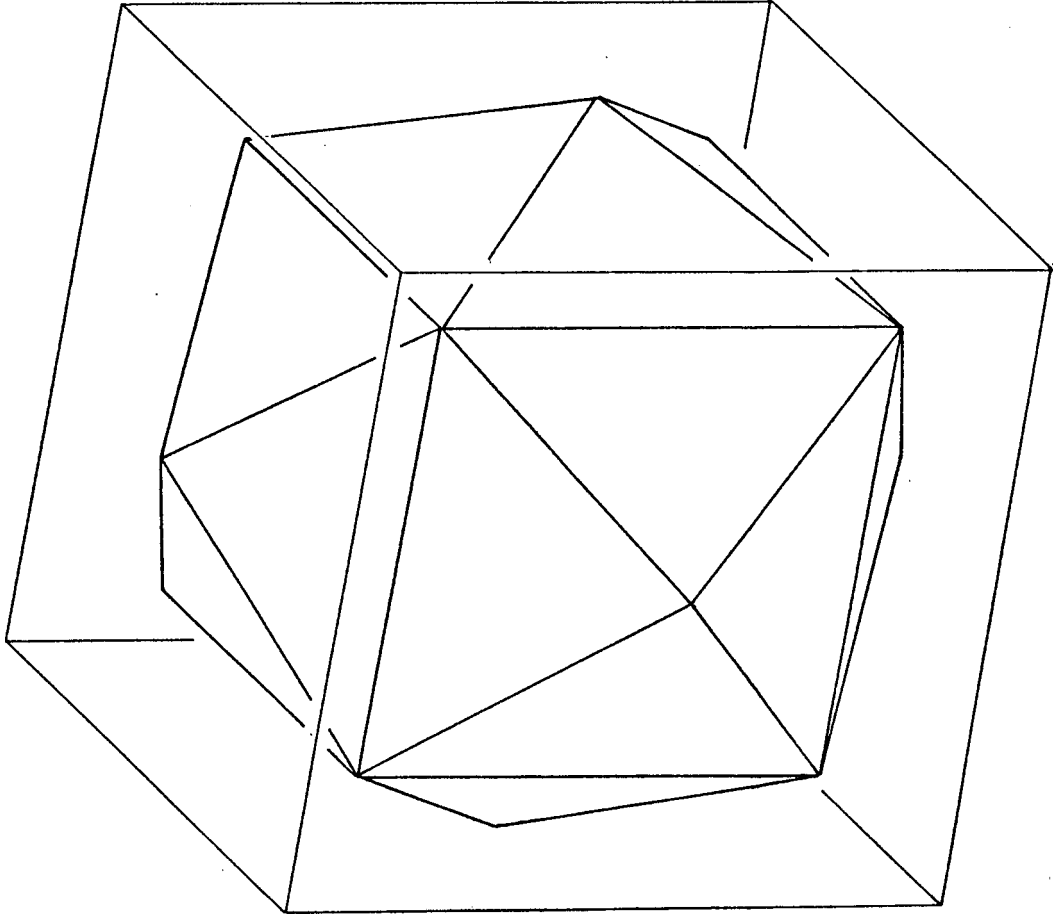


Tabla de distancias angulares
respecto de la dirección [100]

Planos	Dist. ang. (grad.)
(910)	6.34
(610)	9.46
(410)	14.0
(310)	18.4
(210)	26.5
(320)	33.6
(430)	36.8
(540)	38.6

Monorientación en la zona [001]

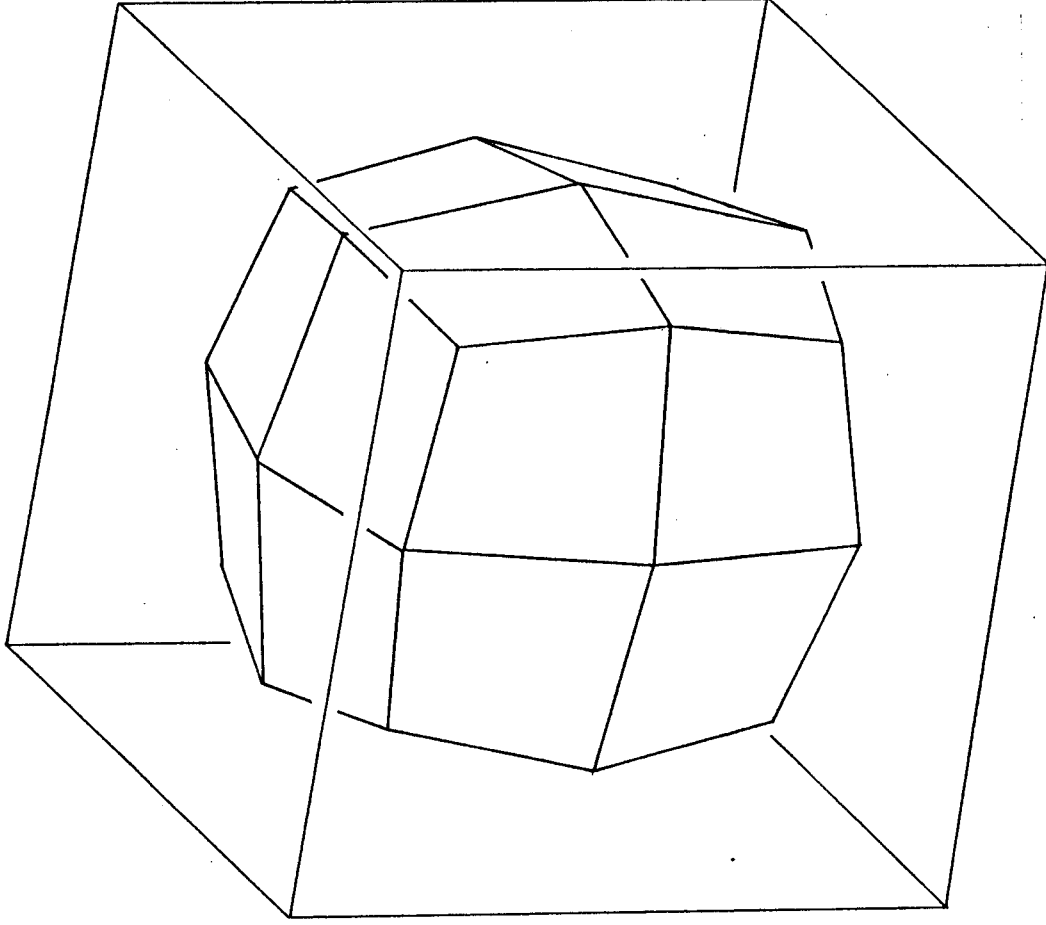
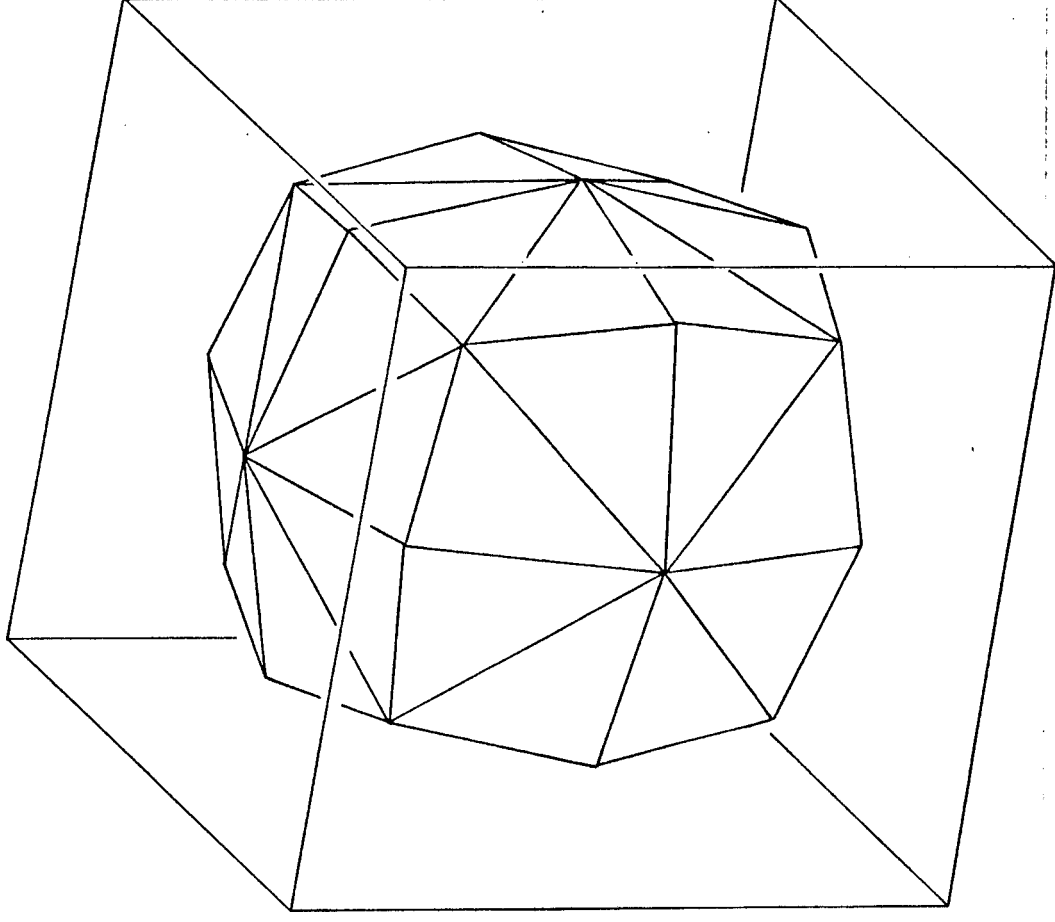


Tabla de distancias angulares
respecto de la dirección [100]

Planos	Dist. ang. (grad.)
(988)	51.4
(433)	46.6
(322)	43.3
(211)	36.2
(733)	31.2
(311)	25.2
(411)	19.4
(611)	13.2
(911)	8.93

Monorientación en la zona $[01\bar{1}]$



Monorientación en la región central del triángulo cristalográfico.

REFERENCIAS

- 1.- R.M. Cerviño, W.E. Triaca y A.J. Arvía; J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 266.
- 2.- R.M. Cerviño, W.E. Triaca y A.J. Arvía; Electrochimica Acta, Vol. 30 (1985) 1323.
- 3.- R.M. Cerviño, W.E. Triaca y A.J. Arvía; J. Electroanal. Chem., 182 (1985) 51.
- 4.- A.T. Hubbard, R.M. Ishikawa y J. Katekaru; J. Electroanal. Chem., 86 (1978) 289.
- 5.- P. N. Ross, Jr., J. Electroanal. Chem. 76, (1977) 139.
- 6.- F. E. Woodward, C. L. Scortichini y C. M. Reilly, J. Electroanal Chem. 151, (1983) 109.
- 7.- K. Yamamoto, D. M. Kolb, R. Kötzt y G. Lehmpfuhl, J. Electroanal. Chem. 36 (1979) 233.
- 8.- E.P.M. Leiva, E. Santos, R.M. Cerviño, M.C. Giordano y A.J. Arvía, Electrochimica Acta Vol. 30 (1985) 1111.
- 9.- E.P.M. Leiva, E. Santos, M.C. Giordano, R.M. Cerviño y A.J. Arvía; J. Electrochem. Soc., Vol. 133, (1986) 1660.
- 10.- J.C. Canullo, W.E. Triaca y A.J. Arvía; J. Electroanal. Chem; 175 (1984)337.
- 11.- W.E. Triaca, T. Kessler, J.C. Canullo y A.J. Arvía; J. Electrochem. Soc., Vol. 134, (1987) 1165.
- 12.- E. Custidiano, A.C. Chialvo y A.J. Arvía; J. Electroanal. Chem., 196 (1985) 423; A.Egli, A.Visintin, W. E. Triaca y A. J. Arvía, Appl.Surf. Sci., a publicar.
- 13.- C.L. Perdiel, W.E. Triaca y A.J. Arvía; J. Electroanal. Chem., 205 (1986) 279.
- 14.- H.G. Heide, Ultramicroscopy 6 (1981) 115.
- 15.- T. Hsu and J. M. Cowley, Ultramicroscopy 11 (1983) 239.
- 16.- T. Hsu, Ultramicroscopy 11 (1983) 167.
- 17.- Y. Uchida, G. Lehmpfuhl y J. Jager, Ultramicroscopy 15 (1984) 119.
- 18.- G. Lehmpfuhl y W.C.T. Dowell, Acta Cryst. A42 (1986) 569.
- 19.- J.C. Canullo, Y. Uchida, G. Lehmpfuhl, T. Twomey y D.M. Kolb, Surface Science 188 (1987) 350.
- 20.- J.C. Canullo, W.E. Triaca y A.J. Arvía, J. Electroanal. Chem. 200 (1986)397.
- 21.- Surface Science, 97 (1980) L 320.
- 22.- K. M. Ho, B. N. Harmon, y S. H. Liu, Phys. Rev. Lett., 44, (1980)1531.
- 23.- A. M. Brodskii y L. I. Daikhin, Elektrokimiya, 19, (1983)235.
- 24.- G. V. Korshin y M. S. Sharpnik, Soviet Electrochemistry, 20, (1985) 935.
- 25.- Informe Técnico-Científico Convenio CNPq/CONICET Proc. N°91.0530/1987.
- 26.- D.M. Kolb, R. Kotz y K. Yamamoto, Surface Science 87 (1979) 20.
- 27.- Allan T. Gwathmey y R.E. Cunningham. Advances in Catálisis 10 (1958) 57.

- 28.- R. R. Adzic, A. V. Tripkovic y V. B. Vesovic, J. Electroanal. Chem., 204 (1986) 329.
- 29.- N. Furuya y S. Koide, Surface Science 220 (1989) 18.
- 30.- J. Clavilier, D. Armand, S.G. Sun y M. Petit. J. Electroanal. Chem., 205 (1986) 261.
- 31.- R. Thom, "Stabilité structurelle et morphogénese" Inter Editions, Paris, 1977.
- 32.- R. Caracciolo y L.D. Schmidt. J. Electrochem. Soc. 130, (1983) 603.
- 33.- M. Flytzani-Stephanopoulos, , S. Wong y L.D. Schmidt. Journal of Catalysis 49 (1977) 51.
- 34.- M. Flytzani-Stephanopoulos y L.D. Schmidt, Progress in Surface Science 9 (1979) 83.
- 35.- J. C. Canullo, E. Custidiano, R. C. Salvarezza y A. J. Arvía, Electrochimica Acta, Vol. 32 (1987) 1649.
- 36.- S. Crowley, N. Flytzanis y V. Celli; J. Phys. Chem. Solids, 41 (1980) 63.
- 37.- N. Flytzanis y V. Celli, J. Appl. Phys. 43 (1972) 3301.
- 38.- S. Crowley, N. Flytzanis y V. Celli, J. Phys. Chem. Solids 39 (1978) 1083
- 39.- N. Flytzanis en "Solitons and Condensed Matter Physics". Ed. Bishop y T. Schneider; Springer-Verlag, Berlín, (1978).
- 40.- A. Fujimori y N. Tneda, Surf. Science 100 (1980) L445.
- 41.- R. N. Barnett y R. Bass, J. Chem. Phys. 67 (1977) 4620
- 42.- T. Hidaka, Phys. Rev. B20 (1979) 2769.
- 43.- R. Reiger, J. Prade, U. Schröder, W. Kress y F. W. Dewette, Surf. Science 189/190 (1987) 704
- 44.- N. Goldamer y W. Ludwig, Surf. Science 211/212 (1989) 368.
- 45.- W. Goldamer, W. Ludwig, W. Zuran y C. Falter, Surf. Science 141(1984) 139
- 46.- W. Goldamer, J. Backhaus y W. Ludwig, Phys. Scripta 38 (1988) 155
- 47.- J. G. Sanz y G. Armand, Surf. Science 118 (1982) 291.
- 48.- G. Armand y P. Masri, Surf. Science 130 (1983) 89.
- 49.- J. W. Chung, K. S. Shin, D. H. Baek, C. Y. Kim, S. K. Lee, C. Y. Park, S. C. Hong, T. Kinoshita, M. Watanabe, A. Kakizaki y T. Ishii, Phys. Rev. Lett. 69, (1992) 2228
- 50.- C. Z. Wang, A. Fasolino y E. Tosatti, Surface Science 211/212 (1989) 323
- 51.- C. Z. Wang, E. Tosatti, A. Fasolino y A. M. Parrinello, Surface Science 189/190 (1987) 679.
- 52.- B. Hillebrands, S. Lee, G. J. Stegeman, H. Cheng, J. E. Potts y F. Nizzoli, Surf. Science 211/212 (1989) 387.
- 53.- R. London y J. R. Sandercock, J. Phys. C13 (1980) 2609
- 54.- L. Bassoli, F. Nizzoli y J. R. Sandercock, Phys. Rev. B34 (1986) 1296

- 55.- K. Kern, R. David, R. L. Palmer, T. S. Rahman y G. Comsa, Phys. Rev. B33 (1986) 4334.
- 56.- C. Tatarek, G. Bracco, F. Tommasini, A. Franchini, V. Bortolini, G. Santoro y R. F. Wallis, Surf. Science 211/212 (1989) 314.
- 57.- E. Semerad, Surf. Science 211/212 (1989) 343.
- 58.- B. Fenerbacher y R. F. Wallis, Phys. Rev. Letters 47 (1981) 526.
- 59.- V. Bortolani, A. Franchini, F. Nizzoli y G. Santoro; Phys. Rev. Letters 52 (1984) 429.
- 60.- V. Bortolani, G. Santoro, U. Harten y J. P. Toennies; Surf. Science 148 (1984) 82.
- 61.- G. Santoro, A. Franchini, V. Bortolani, U. Harten, J. P. Toennies y Ch. Wöll Surface Science 183 (1987) 180.
- 62.- D. Mc. K. Paul, R. A. Cowley y B. W. Lucas; J. Phys. F: Metal Phys. Vol. 9 (1979) 39.
- 63.- G. Bracco, m. D'Avanzo, C. Salvo, R. Tatarek, S. Terreni y F. Tommasini Surface Science 189/190 (1987) 684.
- 64.- P. A. Thiry, M. Liehr, J. J. Pireaux y R. Caudano; Surf. Sci. 189/190 (1987) 373
- 65.- M. Czajkowski, M. Drozdowski y M. Kozielski; Phys. Stat. Sol. (a) 110 (1988) 437.
- 66.- C. Woll, Appl. Phys. A, Solids Surf., A53 Nro.5 (1991) 377
- 67.- J. A. Leiro y M. Person, Surf. Science 207 (1989) 473
- 68.- J. A. Leiro y M. Person; Surf. Science 211/212 (1989) 350.
- 69.- O. M. Braun, Surf. Science 213 (1989) 336
- 70.- K. Lonngren y A. Scott, Eds., "Solitons in Action" (Academic Press, New York, 1978)
- 71.- J. E. Black, D. L. Mills, W. Daum, C. Stuhlmann y H. Ibach; Surf. Science 217 (1989) 529.
- 72.- G. Vayssilov y R. Tsekov, Surf. Science 255 (1991) 355.
- 73.- C. Jedrzejek, K. F. Feed, E. Hood y H. Metin; J. Chem. Phys. 81 (1984) 3277
- 74.- H. J. Kreuzer y D. N. Loney, Chem Phys. Lett. 78 (1981) 50.
- 75.- A. Ben Ephraim, M. Folman, J. Heidberg y N. Moiseyev; J. Chem. Phys. 89 (1988) 3840.
- 76.- E. J. Heilweil, M. P. Casassa, R. R. Cavanagh y J. C. Stephenson, Chem. Phys. Lett. 117 (1985) 185.
- 77.- E. J. Heilweil, R. R. Cavanagh y J. C. Stephenson; J. Chem. Phys 89 (1988) 5342.
- 78.- R. Larsson, J. Catal. 107 (1987) 568
- 79.- G. Wolken, Jr., J. Chem. Phys. 60 (1974) 2210.

- 80.- M. Shugard y J. C. Tully, J. Chem. Phys. 66 (1977) 2534.
- 81.- N. J. Persson; J. Phys. C 17 (1984) 4741.
- 82.- M. Hutchinson y T. F. George; Chem. Phys. Lett. 124 (1986) 211.
- 83.- I. Benjamin y P. Reinhardt; Chem. Phys. Lett. 135 (1987) 16.
- 84.- Yeng-Wei Lin y G. Wolken, Jr.; J. Chem. Phys. 65 (1976) 3729.
- 85.- Y. Guan, J. T. Muckerman y T. Uzer ; J. Chem. Phys. 93 (1990) 4400
- 86.- S. A. Adelman y J. D. Doll; J. Chem. Phys. 61 (1974) 4244; 64 (1976) 2375
- 87.- S, A. Adelman y B. J. Garrison , J. Chem. Phys. 65 (1976) 375.
- 88.- J. D. Doll y D. R. Doin, J. Chem. Phys. 65 (1976) 3762
- 89.- Y. Guan, J. T. Muckerman y T. Uzer; J. Chem. Phys. 93 (1990) 4383.
- 90.- T. S. Rahman y H. Ibach, en Proc. 2nd. Intern. Conf. on Phonon Physics
Budapest, Agosto 1985.
- 91.- W. Daum, S. Lehwald y H. Ibach; Surf. Science 178 (1986) 528.
- 92.- R. Franchy, M. Wuttig, H. Ibach, T. S. Rahman y J. He; Surf. Science
187 (1987) 58.
- 93.- J. A. Kash, J. C. Tsang y J. M. Hvam; Phys. Rev. Letters 54 (1985) 2151.
- 94.- W. E. Bron, J. Kuhl y B. K. Rhee; Phys. Rev. B34 (1986) 6961.
- 95.- B. K. Rhee y W. E. Bron; Phys. Rev. B34 (1986) 7107
- 96.- L. Min y R. J. Miller, Appl. Phys. Letters 56 (1990) 524.
- 97.- R. Scholz y A. Stahl; Phys. Stat. Sol. (b) 168 (1991) 123
- 98.- Y. M. Tyurin, V. I. Naumov y L. A. Smirnova; Elektrokhimiya 26 (11) (1978)
1022
- 99.- G. V. Valincius y V. J. Skucas; Elektrokhimiya 20 (1984) 1561.
- 100.- T. R. Agladze, A. N. Podobaev e Y. M. Kolotyrkin; Elektrokhimiya
24 (1988) 640.
- 101.- T. R. Agladze y A. Podobayev; Electrochimica Acta 36 (5/6) (1991) 859.
- 102.- R. J. Needs, M. J. Godfrey y M. Mansfield; Surf. Science 242 (1991) 215.
- 103.- W. Daum, C. Stuhlmann y H. Ibach; Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 2741.
- 104.- S. Lechwald, F. Wolf, H. Ibach, B. M. Hall y D. L. Mills; Surf. Science
192 (1987) 131.
- 105.- K. P. Bohnen y K. M. Ho, Surf. Sci. 207 (1988) 105.
- 106.- J. Garnaes, S. A. C. Gould, P. K. Hansma y R. V. Coleman; J. Vac.
Science Technol. B9 (1991) 1032.
- 107.- P. Glansdorff e I. Prigogine. "Thermodynamic Theory of Structure, Stability
and Fluctuations" - Wiley - Interscience Londres (1971).
- 108.- G. Nicolis e I. Prigogine, "Self -Organization in Nonequilibrium Systems:
from dissipative structures to order through fluctuations", - Wiley -
Interscience, New York (1977).
- 109.- M. Peuckert, F.P. Coenen y H.P. Bonzel. Electrochim. Acta 29
N°10(1984)1305.

- 110.- H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway y W.B.A. Sharp. J Electroanal. Chem. and Interfac. Electrochem. 43 (1973) 9.
- 111.- J.B. Benziger, F.A. Pascal, S.L. Bernasek, M.P. Soriaga y A.T. Hubbard, J. Electroanal. Chem. 198 (1986) 65.
- 112.- A.K.N. Reddy, M.A. Genshau y J.O'M. Bockris, J. Chem. Phys., 48 (1968) 671.
- 113.- A. Visintin, J.C. Canullo, W.E. Triaca y A.J. Arvía, J. Electroanal. Chem. , 239 (1988) 67.
- 114.- A. Visintin, J.C. Canullo, W.E. Triaca y A.J. Arvía, J. Electroanal. Chem., 267 (1989) 191.
- 115.- A. N. Chemodanov, Y. M. Kolotyzkin, M. A. Dembrovskii y T. V. Kudryavina; Dokl. Akad. Nauk SSRR, 171 (1966) 1384
- 116.- A. N. Chemodanov, Y. M. Kolotyarkin y M. A. Dembrovskii, Elektrokhimiya, 6 (1970) 460.
- 117.- D. A. J. Rand y R. Woods, J. Electroanal Chem. 35 (1972) 209
- 118.- J. Budimir, M. S. Jhon y J. S. Dahler; Surf. Sci. 93 (1980) 175.
- 119.- E. Custidiano, T. Kessler, W. E. Triaca y A. J. Arvía, Electrochim. Acta Vol. 31 (1986) 1671.
- 120.- M. A. Van Hove y G. A. Somorjai, Surface Science 92 (1980) 489.
- 121.- J. C. Canullo, H. L. Tignanelli, A. Plastino y A. J. Arvía ;Langmuir.7 (1991) 1269.

Capítulo IV

Conclusiones

CONCLUSIONES

Se presentan a continuación las principales conclusiones y aportes desarrollados en esta Tesis. Los mismos fueron agrupados siguiendo su vinculación temática, resaltándose los resultados más destacados en cada uno de los aspectos estudiados.

- Los estudios electroquímicos y ópticos del fenómeno de la monorientación, condujeron a definirlo como: **el proceso que ocurre por aplicación de perturbaciones de potencial repetitivas a una interfase metal-solución durante la cual se conforma un monoestado especial e independiente de la misma que tiende a transformar la superficie del sustrato conductor en una estructura única consistente en la repetición de un patrón cristalino mínimo en toda la superficie**. En los procesos que implique inserción atómica o crecimiento cristalino por deposición, el patrón estructural se repite tridimensionalmente (pág. 162-163).

- Se demuestra que el fenómeno de la monorientación se produce independientemente de la frecuencia de la perturbación electroquímica aplicada, aunque exista una dependencia de los procesos electroquímicos involucrados con la frecuencia (pág. 129-135).

- Los resultados del tratamiento de monorientación son sensibles a variaciones del orden del milivoltio en los límites de potencial, E_i y E_s , de la perturbación aplicada (pág. 145-147).

- Las experiencias de Asimetría Controlada pusieron en evidencia que el ajuste de los potenciales E_s y E_i de la perturbación electroquímica, implica en realidad el adecuado ajuste de la amplitud \underline{W} y del promedio \underline{Pr} .

La obtención de las ecuaciones III-9, III-10 y III-11 permitieron cumplir estas condiciones (pág. 148/9).

El conjunto de las experiencias presentadas muestran que no puede explicarse el fenómeno monorientador exclusivamente por medio de los procesos electroquímicos involucrados (pág. 127-157).

- Se demuestra que el tipo de orientación cristalina resultante es independiente de la presencia del hidrógeno durante el hemiperíodo catódico de la perturbación electroquímica (pág. 210-215).

- Se determinó la ley que describe la vinculación entre los parámetros de la perturbación electroquímica y el patrón de simetría cristalina de las distintas orientaciones desarrolladas, la cual se expresa a través de las ecuaciones (III-19), (III-20) y (III-21) (pág. 150-153).

- Se determina que sólo el escalón de potencial hacia valores catódicos es el promotor de la monorientación (pág. 156/7).

- Las fórmulas (III-19 a 21) expresan que toda vez que con un electrolito y un sustrato conductor dados se pueda realizar un proceso de disolución / deposición con determinados límites de potencial, entonces existe una ley de monorientación (pág. 144).

- La ley de monorientación rige tanto para los tratamientos con electrodisolución neta como para los de electrodeposición, pues en las fórmulas no se establecen condiciones para el flujo neto de materia en la interfase (pág. 154).

- Si para un sustrato y un electrolito dados, a través de tratamientos de monorientación, se puede obtener un determinado plano cristalino, entonces también se pueden obtener todos los planos cristalinos (hkl) del sustrato. Del mismo modo, si la presencia de un adsorbato extra no perturba el desarrollo de un plano cristalino dado, entonces tampoco perturba el desarrollo de los demás planos cristalinos (hkl). (La inversa es también válida) (pág. 155).

- Para cada adsorbato o intermediario que permita la disolución y deposición de los átomos del sustrato existirán tantas leyes o regiones de monorientación como estados de oxidación tengan el sustrato y el intermediario (pág. 210).

- Fueron propuestas tres secuencias de reacción en función del potencial final ecs. (III-23 a 25) para escalones de potencial desde un valor inicial E_i ubicado en la región I o V hasta distintos valores finales E_f , y otras tres para escalón de potencial inverso desde E_i ubicado en la Región IV hasta E_f en las Regiones II, I o V ecs. (III-26 a 28) (página 205-207)

- Se propone un modelo explicativo para la formación de estructuras globulares de Pt en base a que estas estructuras crecen fundamentalmente por extracción de átomos de Pt de la red en un proceso alternativo de formación de OH e inserción de H en la zona de $Pt(OH)_4$ hidratada y no por electrodeposición. Se descarta la posibilidad de que la formación globular sea del tipo dendrítico (pág. 218-224).

- Se relaciona la duración de los modos vibracionales en la red en cada ciclo, con el grado de monorientación obtenido y la estructura emergente resultante, proponiéndose en cada caso un modelo explicativo basado fundamentalmente en la electrodeposición del Pt (225-237).

- Se realiza un análisis detallado de los voltamperogramas y de las características cristalográficas resultantes de monocristales facetados o tallados por monorientación electroquímica (pág. 158-184).

- Se propone un modelo explicativo del mecanismo fundamental de reordenamiento cristalino superficial a través de la presencia en la red interfacial de fonones longitudinales, estacionarios y monocromáticos generados por la perturbación electroquímica (pág. 187-201)

- En presencia de fonones monorientadores en la red superficial, el modelo predice la imposibilidad del crecimiento de tipo dendrítico. Esta conclusión fue corroborada por experiencias electroquímicas a bajas frecuencias. ($f=5\text{Hz}$ y $E_S < 1,23\text{V}$; redes limpias de atenuadores), donde a pesar del mayor camino difusional permitida por los hemiperíodos, el crecimiento dendrítico no se produce (pág. 225/6, 199, 134/5).

- El modelo predice que las fórmulas empíricas para la monorientación de cristales bcc y sc deben responder al orden de las distancias interplanares mostradas en las páginas 193/4.

- La coincidencia de la dependencia de la fórmula general con las facetas fundamentales y el hecho de que los fonones sólo se propagan en los tres modos fundamentales (100), (111) y (110) es otra prueba más en favor de la presencia de los fonones como generadores de la monorientación (pág. 150, 189).

- Si por medio de una perturbación electroquímica se genera una onda estacionaria de longitud diferente a las tres distancias interplanares fundamentales, la superficie del cristal se comporta como un analizador de Fourier descomponiendo el vector de onda generado en las tres direcciones fundamentales. Así, los vectores de onda componentes en las tres direcciones

fundamentales, determinarán la presencia y proporción de las facetas (111), (110) y (100) en la conformación del patrón cristalino repetitivo que constituye el plano (hkl) (pág. 201).

-La monorientación produce en monocristales esféricos un patrón de simetría cristalográfico unívoco, lo que revela que su superficie esta formada atómicamente por una sola familia {hkl} (pág. 158-163).

- Del análisis de las estructuras cristalinas desarrolladas luego del tratamiento de monorientación surge que : todas las estructuras cristalinas de la superficie de la esfera se transforman en una única estructura cristalina , esto es, la totalidad de los índices de Miller emergentes en la superficie esférica son transformados en un único índice cristalino (hkl) (pág. 162).

- Se presenta un Atlas Cristalográfico donde fueron agrupados todos los patrones cristalinos que se pueden desarrollar por facetado y/o por tallado de esferas monocristalinas de metales con estructura sc, fcc o bcc. En el mismo se aportan elementos para la interpretación de imágenes de superficies cristalinas facetadas y de cristales tallados, como también para la identificación de los planos polares desarrollados.

Este Atlas resulta de utilidad general para el estudio de superficies monorientadas (pág. 238).

- Se concluye que durante el proceso de monorientación la interfase actúa como una estructura disipativa que puede pasar de un estado de orden a otro a través de perturbaciones. Este procedimiento consiste en llevar al sistema interfacial Pt-electrolito lejos del equilibrio (temperatura y volumen constantes), en la región de la termodinámica lineal de no equilibrio, a través de un flujo constante de energía introducido por medio de una onda eléctrica en la interfase metal-solución, creando un estado espacio-temporal de alta coherencia (pág. 202/3).

- Desde el punto de vista de la energía de la estructura cristalina superficial, todos los estados energéticos superficiales son llevados a un único estado, siendo el resultado una superficie monoenergizada.

Esto significa que se puede elegir la estructura cristalina (hkl) a lograr por el tratamiento de monorientación independientemente del estado del sustrato y (a diferencia de los facetados químicos), con los mismos adsorbatos. De esto se concluye que el principio que rige el fenómeno de la monorientación no se relaciona con la estructura del sustrato o del adsorbato sino con la dinámica del proceso (pág. 162).

- El proceso de monorientación siempre genera un sólo estado superficial y nunca múltiples estados cristalinos (pág. 162/3).

Cabe mencionar como otros resultados interesantes de esta tesis, los siguientes:

- Se realizó un aporte a la interpretación de los llamados picos agudos y anchos de la adsorción de H sobre Pt, esclareciendo el tema mediante un encuadre generalizado del mismo. Se analizó exhaustivamente el pico anómalo de adsorción de H sobre Pt(111) demostrando su relación con la presencia de defectos superficiales del tipo vacancias o microescalones.

Como resultado de estos análisis se puede afirmar que en superficies de Pt(111) atómicamente lisas no debería ocurrir adsorción de H y de OH a subpotenciales pues ello sólo se produce a partir de bordes o defectos superficiales (pág. 89-111).

- Se diseñó y construyó un equipo goniométrico para orientar esferas monocristalinas mediante el uso de un laser (pág. 42-52).



FACULTAD DE
CIENCIAS EXACTAS
BIBLIOTECA DEL DEPARTAMENTO
DE FÍSICA

Supresión

~1 JUL 1993

Graciela N. Sabonido
GRACIELA N. SABONIDO
BIBLIOTECARIA