



Propiedades semiconductoras del óxido de Ti sobre sustratos vidrio/Ti y chapa de Ti en contacto con una solución de 0,5 M de HClO_4

Semiconductive properties of Ti oxide on glass/Ti and Ti plate substrates in contact with a 0.5 M HClO_4 solution

Presentación: 16/07/2022

Aprobación: 08/11/2022

Santiago Décima

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca - Argentina
decimasantiago_23@hotmail.com

Eliseo Narciso Díaz

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca - Argentina
endiaz@exactas.unca.edu.ar

Ana Silvina Fuentes

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca - Argentina
asfuentes@exactas.unca.edu.ar

Francisco Ángel Filippin

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca - Argentina
fafilippin@exactas.unca.edu.ar

Resumen

El estudio de la interfase semiconductor/electrolito tiene aplicaciones en la producción de celdas solares fotoelectroquímicas. Las propiedades semiconductoras de un semiconductor de tipo n pueden ser evaluadas mediante el modelo de Mott-Schottky cuando se lo pone en contacto con un electrolito. El titanio (Ti) es un metal que presenta una película de óxido espontánea, dióxido de titanio (TiO_2), la cual puede ser crecida por anodización. En este trabajo se crecieron anódicamente películas de óxido de Ti, sobre los sustratos vidrio/Ti y chapa de Ti, y se aplicó el modelo de Mott-Schottky para evaluar sus propiedades semiconductoras en contacto con una solución de 0,5 M de HClO_4 a temperatura ambiente. Bajo

las condiciones descritas en este trabajo, los electrodos vidrio/Ti/TiO₂ y chapa de Ti/TiO₂ presentan el comportamiento de un semiconductor de tipo n con una concentración de donadores del orden de 10²¹ y 10²⁰ cm⁻³, respectivamente. Las películas de óxido fueron estables antes y después de los experimentos.

Palabras claves: celdas solares fotoelectroquímicas, propiedades semiconductoras, modelo de Mott-Schottky, dióxido de titanio.

Abstract

The study of the semiconductor/electrolyte interface has applications in the production of photoelectrochemical solar cells. The semiconductor properties of an n-type semiconductor can be evaluated by the Mott-Schottky model when it is brought into contact with an electrolyte. Titanium (Ti) is a metal that presents a spontaneous oxide film, titanium dioxide (TiO₂), which can be grown by anodizing. In this work, Ti oxide films were grown anodically on the glass/Ti and Ti plate substrates, and the Mott-Schottky model was applied to evaluate their semiconductor properties in contact with a 0.5 M HClO₄ solution at room temperature. Under the conditions described in this work, the glass/Ti/TiO₂ and Ti plate/TiO₂ electrodes exhibit the behavior of an n-type semiconductor with a concentration of donors of the order of 10²¹ and 10²⁰ cm⁻³, respectively. The oxide films were stable before and after the experiments.

Keywords: photoelectrochemical solar cells, semiconductor properties, Mott-Schottky model, titanium dioxide.

Introducción

En el Noroeste argentino el recurso solar aparece como candidato natural de energía renovable, por sus características de alta irradiación. Una de las formas de utilizarlo es mediante el uso de celdas fotovoltaicas que convierten directamente la radiación solar en energía eléctrica. Esta tecnología se obtiene a partir de semiconductores, generalmente de silicio (Si), siguiendo un procedimiento de elaboración extremadamente cuidadoso y costoso. Una alternativa para los dispositivos fotovoltaicos es emplear las celdas fotoelectroquímicas. Estas celdas se elaboran por el contacto de un material semiconductor con una solución electrolítica y, en cambio, tienen un proceso de producción más simple y de bajo costo. La comprensión de cómo funcionan estos dispositivos parte del funcionamiento de los semiconductores y de cómo estos materiales se comportan en contacto con una solución electrolítica. Por lo tanto, existen buenas razones tecnológicas para estudiar la interfase semiconductor/electrolito (Filippin, et al, 2021).

El titanio (Ti) es un metal intrínsecamente activo y exhibe considerable afinidad hacia el oxígeno, por lo que cada vez que la superficie del metal se expone al aire, o a cualquier ambiente que contiene oxígeno disponible, se forma una delgada película superficial de óxido. El óxido formado espontáneamente es amorfo a temperatura ambiente y tiene un espesor de 1 a 6 nm (Mantzila, et al, 2006).

Los óxidos metálicos presentan estructuras electrónicas que van desde aislantes a semiconductores, metales y superconductores. Además, se usan reacciones electroquímicas para la producción de semiconductores y, recientemente, han sido utilizadas para la construcción

de celdas fotoelectroquímicas. De los principales óxidos metálicos semiconductores, TiO_2 es un candidato distinguible debido a varios factores: su alta estabilidad química y óptica, su bajo costo y su resistencia a la corrosión (Santos, et al, 2011); (Henrich, 1995).

Una amplia variedad de métodos han sido utilizados para el crecimiento de las películas de TiO_2 . Estos incluyen deposición de capa atómica (Arik, et al, 1995), pulverización catódica (Ting, et al, 2000), técnica sol-gel (Sakkas, et al, 2004), evaporación térmica (Cacciafesta, et al, 2002), oxidación térmica y anodización (Velten, et al, 2002).

Respecto de esta última, el crecimiento de las películas de óxido por anodización puede realizarse empleando diversas técnicas. Una de estas consiste en una perturbación potenciodinámica para formar películas de óxido sobre el Ti y se basa en ciclos de potenciales repetitivos, dentro de un intervalo de potencial (Oliveira, et al, 2000); (Pan, et al, 1996).

Algunas publicaciones refieren al crecimiento de películas de óxido de Ti en contacto con soluciones electroquímicas, empleando estos barridos potenciodinámicos. Donde, luego de estos crecimientos, se aplicó el modelo de Mott-Schottky, para evaluar las propiedades semiconductoras de estas películas, las cuales presentaron el comportamiento de un semiconductor de tipo n (Acevedo-Peña, et al, 2009); (Schmidt, et al, 2006); (Filippin, et al, 2017).

El presente trabajo tiene como finalidad evaluar, mediante técnicas electroquímicas, las propiedades semiconductoras de películas de óxido de Ti; el potencial de banda plana (E_{fb}) y la concentración de donadores (N_D), formadas anódicamente en contacto con una solución ácida concentrada de 0,5 M de HClO_4 . Todo esto, bajo la premisa de corroborar que el modelo de Mott-Schottky se ajusta a las condiciones experimentales presentadas.

El modelo de Mott-Schottky

Para deducir el modelo, se pueden considerar diversas referencias para el estudio de los fenómenos que suceden en la interfase semiconductor-electrolito, logrando comprender el sistema y reconocer los fundamentos que permiten su obtención. Cuando el semiconductor es de tipo n, al establecerse el contacto entre ambas fases (sólida y líquida), se produce una transferencia de carga en la interfase para igualar el “nivel de Fermi” del semiconductor con el “potencial electroquímico” de la solución. Así, los electrones en el semiconductor de tipo n se transfieren al electrolito, dejando la superficie sólida cargada positivamente. Esto implica un doblamiento de las bandas de energía en la región superficial, donde existe un potencial constante en el bulk del semiconductor, el “potencial de banda plana”, E_{fb} , que se toma como el valor en que el nivel de Fermi es igual al potencial electroquímico y no hay doblamiento de bandas.

Luego de la transferencia de carga, se produce una “región de carga espacial” en el lado del semiconductor, que presenta una “capacidad por unidad de superficie” y un “ancho total” C_{sc} y L_{sc} , respectivamente. Además, un potencial electrostático $\phi(x)$ que es negativo en la superficie del semiconductor. Al considerar todo el sistema, se pueden establecer las condiciones de frontera que podrán usarse en la "ecuación autoconsistente de Poisson-Boltzmann" (Santos, et al, 2010); (Van De Krol, et al, 2012),

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{e_0 N_D}{\epsilon_{sc} \epsilon_0} \left(1 - e^{\frac{e_0 \phi(x)}{k_B T}} \right) \quad (1)$$

para llegar al modelo buscado. En la ecuación (1) e_0 es la “magnitud de la carga eléctrica

del electrón”, N_D es la “concentración de impurezas donadoras”, ϵ_{SC} es la “constante dieléctrica del semiconductor”, ϵ_0 es la “permitividad eléctrica del vacío”, k_B es la “constante de Boltzmann” y T es la “temperatura absoluta” [K].

Empleando la ecuación (1) y reconociendo los fenómenos presentes en el sistema, se puede llegar a una aproximación explícita entre $1/C_{SC}^2$ con algún potencial, E , aplicado a todo el sistema. Esta ecuación tiene la forma de:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e_0 N_D \epsilon_{SC} \epsilon_0} \left(E - E_{fb} - \frac{k_B T}{e_0} \right) \quad (2)$$

Lleva el nombre de “ecuación de Mott-Schottky”, utilizada en estudios fotoelectroquímicos. Las “gráficas de Mott-Schottky” permiten caracterizar electroquímicamente las interfaces semiconductor-electrolito, pues el valor del potencial de banda plana coincide, prácticamente, con la energía del borde inferior de la banda de conducción, en semiconductores de tipo n, y con el borde superior de la banda de valencia para un tipo p (González Velasco, 2010).

Un gráfico de $1/C_{SC}^2$ vs E da una línea recta con pendiente positiva para un semiconductor de tipo n (ver figura 1). El potencial E_{fb} se puede determinar de la intersección con el eje E , lo cual se deduce de la ecuación (2) cuando $1/C_{SC}^2 = 0$. Si se conoce ϵ_{SC} , la concentración N_D se puede medir a partir de la pendiente de la recta.

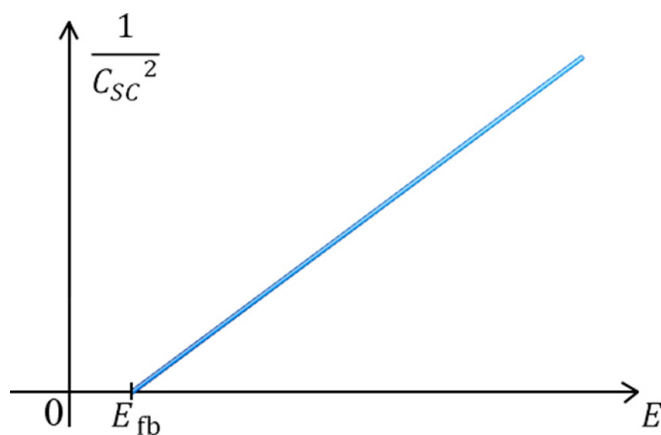


Fig. 1: Gráfico de Mott-Schottky para un semiconductor de tipo n. Los datos se extrapolan a $E_{fb} + k_B T/e_0$.

El ancho total de la región de carga espacial, L_{SC} , puede ser determinado a partir de la ecuación:

$$L_{SC} = \sqrt{\frac{2 \epsilon_{SC} \epsilon_0}{e_0 N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{k_B T}{e_0} \right)} \quad (3)$$

Métodos y materiales

A continuación se aplicará el modelo de Mott-Schottky para evaluar las propiedades

semiconductoras de las películas de óxido de Ti sobre los sustratos vidrio/Ti y chapa de Ti, determinando E_{fb} y N_D , cuando se colocan en contacto con una solución de 0,5 M de $HClO_4$ a temperatura ambiente.

En la experiencia se utilizó una celda de vidrio de borosilicato con compartimiento para tres electrodos y una entrada adicional para el sistema de desoxigenación que permite el paso de gas a través de la solución, para evitar que el sistema interactúe con aire o impurezas que perturban las mediciones. Esta celda se muestra y se esquematiza en la figura 2.

Para cada experimento realizado, la solución fue desoxigenada mediante burbujeo continuo de nitrógeno (N_2) gaseoso de alta pureza (99,999%, AGA), a temperatura ambiente.

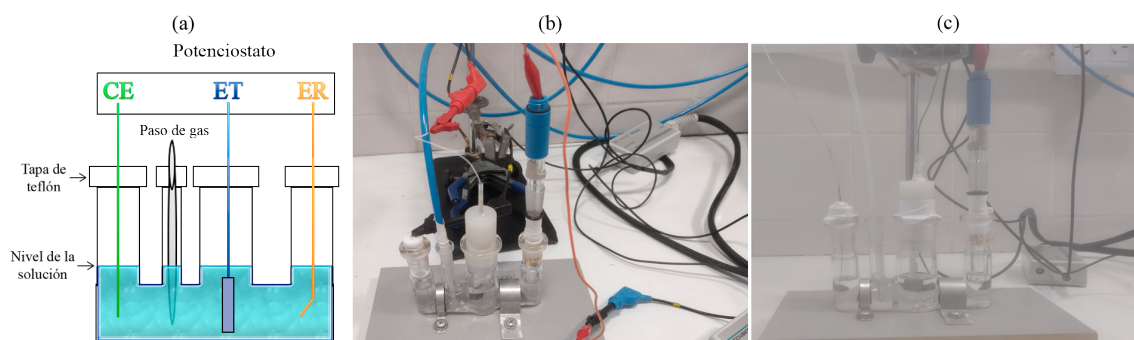


Fig. 2: Celda electroquímica de tres compartimientos: (a) representación esquemática, donde ET es el electrodo de trabajo, ER el electrodo de referencia y CE el contra electrodo, (b) fotografía con el vidrio/Ti como ET, y (c) fotografía con la chapa de Ti como ET, durante la experiencia.

Se utilizaron dos ET. El primero consiste en un vidrio recubierto con una lámina delgada de titanio (Ti) de 2 μm de espesor, con una pureza del 99,8%, suministrado por la compañía Mateck, cuyas dimensiones rectangulares son de 10×30×1 mm. El segundo ET consiste en una chapa de Ti cuyas dimensiones son 10×11×1 mm y una pureza del 99,8%, la cual fue oxidada térmicamente a 450 °C en una de sus caras a fin de "pasivar" la superficie. Posterior a ello, una de sus caras se sometió a un tratamiento de pulido mecánico, proceso que se describe más adelante. El vidrio/Ti y la chapa de Ti fueron cubiertos con un soporte de teflón dejando expuesta un área geométrica de trabajo de 1 cm².

Se utilizó un CE de alambre de platino (Pt), con 10 cm de largo y 0,5 mm de diámetro con una pureza del 99,99%, y un ER de Calomel (Hg/Hg_2Cl_2) saturado en KCl ($E_{Hg/Hg_2Cl_2} = +0,244 V$ vs ENH). La solución de trabajo fue de 0,5 M de $HClO_4$ (pH=2). Todas las escalas de potenciales fueron normalizadas respecto al ENH (Electrodo Normal de Hidrógeno).

Con el fin de conseguir una superficie limpia y reproducible, los materiales electrodos y la celda electroquímica se trataron siguiendo un proceso riguroso y cuidadoso a temperatura ambiente. Este se detalla a continuación:

- La celda electroquímica se enjuagó con agua destilada hervida y luego con agua ultra-pura Milli-Q, se repitió este proceso cinco veces y se la envolvió con papel film para preservar la limpieza hasta su uso.
- El primer ET, el vidrio/Ti, se limpió introduciéndolo en un recipiente con alcohol etílico, con una pureza del 96%, durante 3 minutos y luego se lo enjuagó con agua ultra-pura Milli-Q. Este proceso se repitió tres veces y se lo guardó en un recipiente envuelto con papel film hasta su uso.

- El segundo ET, la chapa de Ti, se pulió durante 1 h, aproximadamente, en la cara no oxidada con lijas de granos 350, 600, 1200, 1500, 2000 y 2500 (en ese orden) y agua ultra-pura Milli-Q, para producir una superficie lisa y limpia. Posteriormente, se continuó puliendo la chapa de Ti con alumina de 1 μm , hasta lograr una superficie espejada. Luego, se realizó el tratamiento de limpieza por ultrasonido con el sonicador “Digital ultra-sonic cleaner (stainless steel)” modelo MK-2000A de la marca MICKEN, ver figura 2 (a). Para este paso, el recipiente pequeño contenía primero agua ultra-pura Milli-Q, luego alcohol con una pureza del 96% y finalmente acetona de la marca CICARELLI. Estos líquidos tapaban la chapa de Ti; la figura 2 (b) y (c) muestra y esquematiza esta situación. El sonicador funcionó durante 5 min para cada caso y los contenidos líquidos mencionados fueron usados 2 veces antes de pasar al siguiente, es decir, que estuvo en funcionamiento durante 30 min (5 min por líquido). Finalmente, la chapa de Ti se guardó en un recipiente envuelto con papel film hasta su uso.
- El ER y CE fueron enjuagados con agua ultra-pura Milli-Q. Además, el CE fue flameado con un soplete antes de introducirlo a la celda; esto se hizo para eliminar todas las impurezas que puedan estar adsorbidas sobre la superficie del platino.



Fig. 3: Sonicador: Digital ultra-sonic cleaner (stainless steel) modelo MK-2000A de la marca MICKEN: (a) fotografía detallada del equipo, (b) fotografía durante su funcionamiento en los 180 s restantes, con el recipiente de vidrio inmerso, el cual contiene la chapa de Ti y su respectivo líquido, y (c) esquema de la situación mostrada en (b). Los líquidos empleados van en el orden: agua ultra-pura, alcohol y acetona (5 min y 2 veces cada uno).

Posteriormente al proceso de limpieza, se introdujeron los electrodos dentro de la celda junto con la solución empleada. Se realizaron las conexiones pertinentes para las mediciones y se introdujo el sistema de desoxigenación con burbujeo continuo de nitrógeno (N_2). El primer ET usado en la celda fue el vidrio/Ti y luego de los experimentos se hizo lo propio con la chapa de Ti. Las celdas conectadas y listas para las mediciones electroquímicas se muestran en la figura 2 (b) para el vidrio/Ti y (c) para la chapa de Ti.

La voltamperometría cíclica se realizó con un Potenciostato – Galvanostato de Metrohm – Autolab, modelo PGSTAT302/302N (ver figura 4), controlado por computadora con el programa NOVA 2.1.5. La velocidad de barrido empleada fue de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para todos los casos. Los valores de la inversa cuadrada de la capacidad también se obtuvieron con este programa a través del comando Mott-Schottky, el cual propone un circuito equivalente de la forma $RS-C_{SC}$, como una conexión en serie de componentes eléctricos. Donde R_s es la “resistencia en la solución” y C_{SC} la “capacidad de la película de óxido”.



Fig. 4: Potenciostato – Galvanostato Metrohm- Autolab modelo PGSTAT302/302N.

Resultados y discusiones

Una vez conectada la celda al potenciostato de la figura 4, se procedió a oxidar anódicamente el sustrato vidrio/Ti en 0,5 M de HClO_4 bajo las condiciones potenciodinámicas ya mencionadas. Esto mismo se realizó para la chapa de Ti, una vez finalizado los ensayos para el vidrio/Ti. La figura 5 (a) muestra el voltamograma cíclico (VC) obtenido para el electrodo vidrio/Ti/ TiO_2 , mientras que la figura 5 (b) lo hace para la chapa de Ti/ TiO_2 . En ambos VC, se observa el parámetro electroquímico, E_{onset} , que representa el potencial en el cual empieza a crecer la película de óxido de Ti (TiO_2). Los VC se realizaron en un intervalo de potencial entre 0,014 V y 1,864 V vs ENH a temperatura ambiente (298 K) y empleando la velocidad de barrido de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

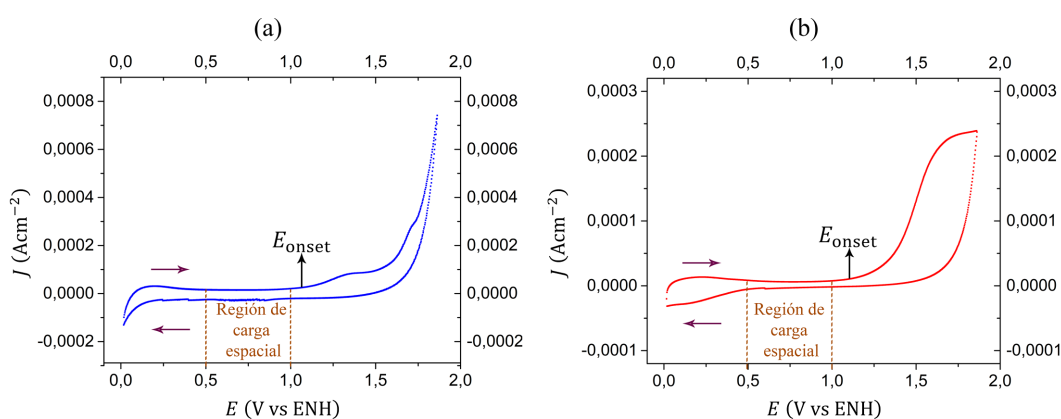


Fig. 5: Los VC, a una velocidad de barrido de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ y en contacto con 0,5 M de HClO_4 saturado con N_2 a temperatura ambiente (298 K), para los electrodos: (a) vidrio/Ti/ TiO_2 , y (b) chapa de Ti/ TiO_2 . Ambos con un área geométrica de 1 cm^2 . Aquí E_{onset} es el potencial en que empieza a crecer la película de óxido, las flechas representan el sentido del barrido y la región de carga espacial ocupa el intervalo estimado de [0,5;1,0] V vs ENH para ambos VC.

La medición de ambos VC se inició a partir de 0,602 V vs ENH en una dirección de barrido hacia potenciales positivos decrecientes, donde la densidad de corriente (J) disminuye lentamente hasta alcanzar el límite inferior catódico en 0,014 V vs ENH. A continuación, se invierte el sentido del barrido hacia la dirección de valores de potenciales positivos crecientes. Para ambos VC, en el intervalo desde 0,500 V hasta 1,000 V, la J es baja y se observa la región de carga espacial, donde solamente toman lugar los procesos capacitivos. Luego, J asciende abruptamente hacia valores positivos donde tiene lugar el crecimiento del óxido anódico. Una vez alcanzado el límite superior anódico en el valor 1,864 V vs ENH, la dirección del barrido se invierte hasta los 0,602 V vs ENH. El óxido se forma irreversiblemente en el intervalo de potenciales estudiados y se obtienen los electrodos de trabajo vidrio/Ti/TiO₂ y chapa de Ti/TiO₂.

En la figura 5 se logra observar que el intervalo de la densidad de corriente, J , es más amplio para el electrodo vidrio/Ti/TiO₂ que para la chapa de Ti/TiO₂, para el mismo intervalo de potenciales (entre 0,014 V y 1,864 V vs ENH) y bajo las mismas condiciones. Esto coincide con un estudio realizado para los mismos electrodos, bajo las mismas condiciones, pero empleando una solución de 0,01 M de HClO₄ y para un intervalo de potenciales entre -0,65 V y 1,85 V vs ENH (Díaz De Rosa, et al, 2019).

Se puede obtener más información expresando la densidad de corriente en función del tiempo. La figura 6 muestra los perfiles J vs t para los electrodos empleados en cada celda electroquímica.

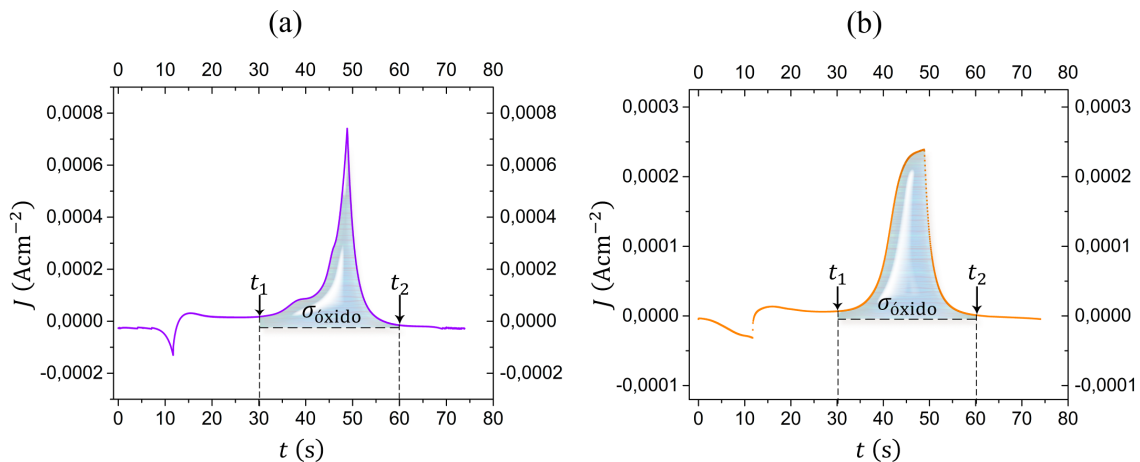


Fig. 6: Perfil de J vs t a temperatura ambiente (298 K), con el intervalo de tiempo $[t_1, t_2]$ del crecimiento de la película de óxido y densidad de carga, $\sigma_{\text{óxido}}$ para los electrodos: (a) vidrio/Ti/TiO₂ y (b) chapa de Ti/TiO₂.

Según la figura 6, para ambos electrodos, el crecimiento de la película de óxido ocurre en el mismo intervalo de tiempo estimado, entre 30 a 60 s. Sin embargo, el pico anódico ocurre en un intervalo de tiempo más pequeño para el vidrio/Ti/TiO₂ que para la chapa de Ti/TiO₂; esto se aprecia en el ancho de la región pintada de azul. Lo cual supone, una reacción de oxidación más rápida para el vidrio/Ti/TiO₂.

Suponiendo la formación del óxido anódico con una eficiencia de la corriente del 100%, se puede estimar el valor del “espesor del óxido anódico”, $d_{\text{óxido}}$, por la siguiente ecuación (Filippin, et al, 2014),

$$\sigma_{\text{óxido}} = \int_{t_1}^{t_2} J \, dt \quad (4)$$

y una forma alternativa de la “primera ley de Faraday de la electrólisis”,

$$d_{\text{óxido}} = \frac{M_{\text{óxido}} \sigma_{\text{óxido}}}{zF \rho_{\text{óxido}}} \quad (5)$$

donde $\sigma_{\text{óxido}}$ es la “densidad de carga del óxido” ($\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), J es la “densidad de corriente” ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), t es el “tiempo transcurrido” (s), $M_{\text{óxido}}$ la “masa molar del óxido” ($79,87 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), z es el “número de electrones”, F es la “constante de Faraday” ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) y $\rho_{\text{óxido}}$ la densidad del óxido ($3,44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) (Filippin, et al, 2014).

La $\sigma_{\text{óxido}}$ fue calculada por la integración numérica del perfil de J vs t , desde el inicio del crecimiento del óxido anódico, en t_1 , hasta el momento cuando se completa el crecimiento del mismo, en t_2 (ver figura 6). Asimismo, la densidad de carga σ_{sc} asociada a los procesos capacitivos de la región de carga espacial se puede sustraer del valor de $\sigma_{\text{óxido}}$. Finalmente, el espesor fue obtenido suponiendo una perfecta estequiometría y $z = 4$ electrones (Filippin, et al, 2014), como indica la ecuación,



El valor del potencial, E_{onset} , estimado por la figura 5, de la densidad de carga del óxido, $\sigma_{\text{óxido}}$, obtenida de la ecuación (4), y del espesor del óxido anódico, $d_{\text{óxido}}$, obtenido de la ecuación (5) se muestran en la tabla 1.

Electrodo	Concentración	E_{onset} (V vs ENH)	$\sigma_{\text{óxido}}$ (mC/cm^2)	$d_{\text{óxido}}$ (nm)
vidrio/Ti/TiO ₂	0,5 M de HClO ₄	1,060	3,781	2,27
chapa de Ti/TiO ₂	0,5 M de HClO ₄	1,100	2,345	1,41

Tabla 1: Parámetros electroquímicos del vidrio/Ti/TiO₂ y la chapa de Ti/TiO₂ en 0,5 M de HClO₄: Espesor del óxido anódico, $d_{\text{óxido}}$, densidad de carga del óxido, $\sigma_{\text{óxido}}$, y potencial en que empieza el crecimiento del óxido, E_{onset} .

El espesor de películas de TiO₂, crecidas en el modo galvanostático, en una solución de 0,5 M de H₂SO₄ está entre los 23 y 62 nm, conforme aumenta el potencial de formación de 5 a 20 V aplicado al electrodo (Pouilleau, et al, 1997).

Los parámetros E_{onset} , $\sigma_{\text{óxido}}$ y $d_{\text{óxido}}$ toman los valores: (1,238±0,009) V vs ENH, (4,7±0,2) mC/cm² y (2,8±0,4) nm, respectivamente, para el vidrio/Ti/TiO₂ cuando se trabaja bajo las mismas condiciones potenciodinámicas y de pre-tratamiento pero en contacto con 0,01 M de HClO₄ (Filippin, et al, 2017).

La densidad de carga del óxido, $\sigma_{\text{óxido}}$, se interpreta como la densidad de carga consumida durante el crecimiento del óxido anódico, empleando la técnica potenciodinámica (Díaz De Rosa, et al, 2019). Según la tabla 1, tanto la densidad de carga consumida como el espesor del óxido anódico, $d_{\text{óxido}}$, son ligeramente mayores para el electrodo vidrio/Ti/TiO₂ que para la chapa de Ti/TiO₂. No obstante, el crecimiento de la película de óxido comienza prácticamente al mismo valor de E_{onset} .

Para el intervalo de -0,65 V y 1,85 V vs ENH los resultados para $\sigma_{\text{óxido}}$ y $d_{\text{óxido}}$, bajo las mismas condiciones pero a 0,01 M de HClO₄, también son mayores para el vidrio/Ti/TiO₂ que para la chapa de Ti/TiO₂. Sin embargo, el parámetro E_{onset} cambia notablemente: para el electrodo vidrio/Ti/TiO₂ toma el valor de 1,170 V vs ENH, mientras que para la chapa de Ti/TiO₂ es de 0,630

V vs ENH (Díaz De Rosa, et al, 2019).

Después del crecimiento de las películas de óxido anódico sobre los sustratos, se estabilizaron sosteniendo el potencial de los ET durante 15 minutos al valor 1,864 V vs ENH, a veces denominado “potencial de formación” puesto que es el valor con el cual se concluye la formación irreversible de la capa óxido luego del tiempo establecido (se adquiere el comportamiento semiconductor). Luego, se realizó un ciclo potenciodinámico para ambos electrodos a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 0,014 V y 1,864 V vs ENH (ver figura 7), para corroborar dicha estabilización.

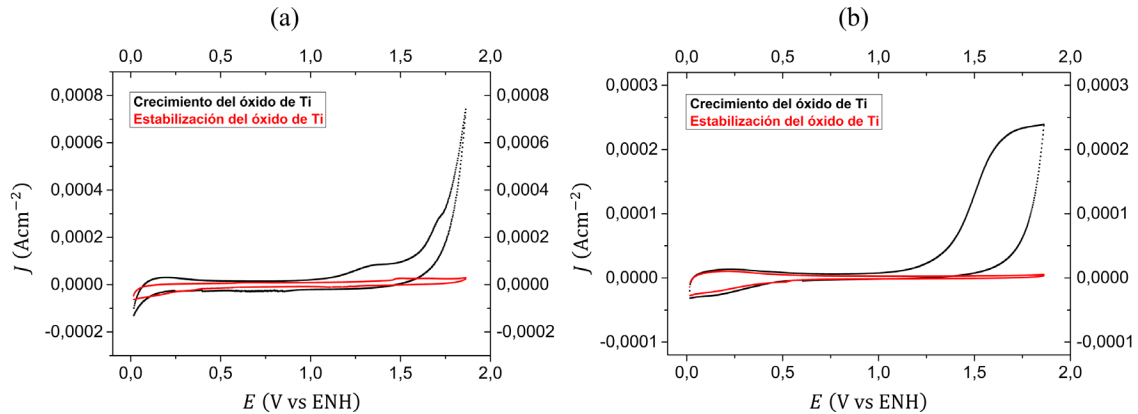


Fig. 7: Dos VC a una velocidad de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para los electrodos: (a) vidrio/Ti/TiO₂ y (b) chapa de Ti/TiO₂. Ambos con área de trabajo de 1 cm^2 y en $0,5 \text{ M}$ de HClO₄ saturado con N₂ a temperatura ambiente (298 K). Crecimiento del óxido anódico de Ti (línea negra) y registro luego de la estabilización durante 15 minutos (línea roja).

Luego de la estabilización, se aplicó el modelo a las películas. La figura 8 muestra las gráficas de Mott-Schottky obtenidas para los electrodos vidrio/Ti/TiO₂ y chapa de Ti/TiO₂ en contacto con $0,5 \text{ M}$ de HClO₄. El mismo fue realizado dentro del intervalo de potenciales donde se encuentra la región de carga espacial según la figura 5.

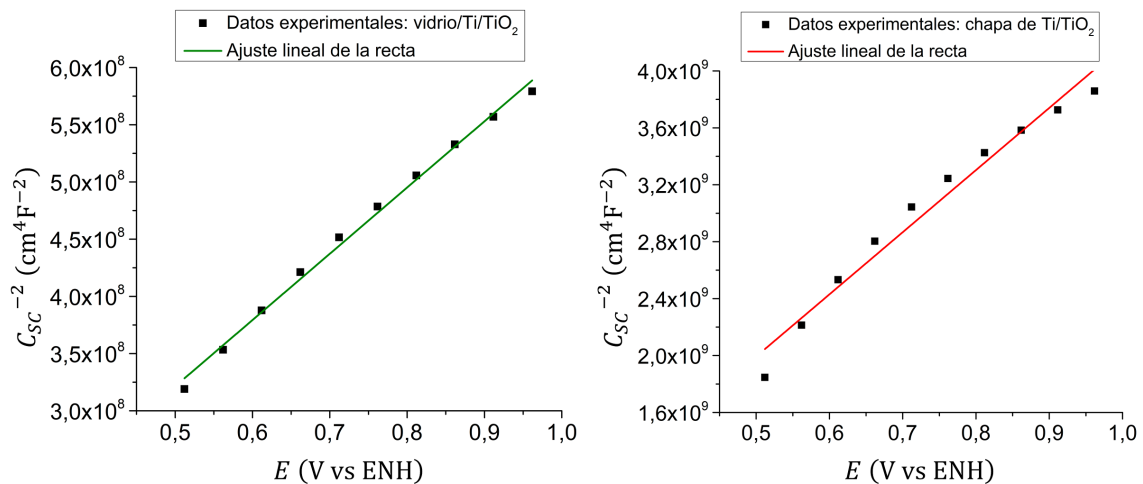


Fig. 8. Gráficos de Mott-Schottky, dentro del intervalo estimado $[0,5;1,0]$ V vs ENH de la región de carga espacial, para los electrodos vidrio/Ti/TiO₂ y chapa de Ti/TiO₂. Ambos con área de trabajo de 1 cm^2 y en $0,5 \text{ M}$ de HClO₄ saturado con N₂ a temperatura ambiente (298 K).

Precisamente, los valores extremos del potencial en la figura 8 son 0,512 y 0,962 V vs ENH para ambos electrodos de trabajo. Para medir los parámetros E_{fb} y N_D se ha realizado un ajuste lineal en dicha zona de potenciales.

Los valores de la “pendiente de la recta”, α , y la “ordenada al origen”, β , para el electrodo vidrio/Ti/TiO₂, según la regresión lineal, son los siguientes,

$$\alpha = (5,7 \pm 0,1) \times 10^8 \text{ Vcm}^4 \text{C}^{-2}, \quad \beta = (3,2 \pm 0,1) \times 10^7 \text{ cm}^4 \text{F}^{-2} \quad (7)$$

con un valor alto para el coeficiente de correlación lineal (elevado al cuadrado), $R^2=0,994$. Mientras que para el electrodo chapa de Ti/TiO₂, son:

$$\alpha = (4,4 \pm 0,3) \times 10^9 \text{ Vcm}^4 \text{C}^{-2}, \quad \beta = (-1,9 \pm 0,2) \times 10^8 \text{ cm}^4 \text{F}^{-2} \quad (8)$$

con un valor $R^2=0,968$.

El E_{fb} fue estimado para ambos electrodos mediante los ajustes lineales, considerando la ecuación (2) y los valores de α y β dados por las ecuaciones (7) y (8). A su vez, N_D fue determinado a partir de la siguiente ecuación:

$$N_D = \frac{2}{\alpha e_0 \epsilon_{SC} \epsilon_0} \quad (9)$$

donde ϵ_{SC} corresponde a la “constante dieléctrica del óxido de Ti”, cuyo valor es $\epsilon_{SC}=56$ (Hurlen, et al, 1991). Las constantes e_0 y ϵ_0 son conocidas: tienen los valores de $1,602 \times 10^{-19}$ C y $8,854 \times 10^{-14}$ F·cm⁻¹, respectivamente.

Los valores de E_{fb} y N_D se tabularon en la tabla 2, donde las incertidumbres asociadas a estos parámetros fueron estimadas mediante la propagación de errores de α y β .

Electrodo	Concentración	N_D (cm ⁻³)	E_{fb} (V vs ENH)
vidrio/Ti/TiO ₂	0,5 M de HClO ₄	$(4,23 \pm 0,07) \times 10^{21}$	$-0,082 \pm 0,003$
chapa de Ti/TiO ₂	0,5 M de HClO ₄	$(5,7 \pm 0,4) \times 10^{20}$	$0,017 \pm 0,008$

Tabla 2. Parámetros semiconductores del vidrio/Ti/TiO₂ y la chapa de Ti/TiO₂ en 0,5 M de HClO₄: Concentración de donadores, N_D , y potencial de banda plana, E_{fb} .

Para valores de $E > E_{fb}$, los gráficos lineales de la figura 8 tienen una pendiente positiva, confirmando que las películas crecidas anódicamente, sobre los sustratos vidrio/Ti y chapa de Ti, se comportan como un semiconductor tipo n en el intervalo de potencial donde se estima la región de carga espacial.

Las concentraciones de donadores, determinadas a partir de las regresiones lineales, se encuentran en el intervalo de los reportados en la literatura (entre 10^{18} y 10^{23} cm⁻³) (Azumi, et al, 2001); (Fonseca, et al, 1994); (Shin-Ichi, et al, 2013); (Filippin, et al, 2017).

La concentración de donadores (N_D) y el potencial de banda plana, (E_{fb}), dependen fuertemente del espesor de la capa de óxido, cuando aumenta el espesor disminuye N_D y aumenta

E_{fb} (Schneider, et al, 2009); (Kudelka, et al, 1996). Así mismo, para las películas formadas anódicamente sobre el electrodo de Ti, en soluciones reguladoras de pH, E_{fb} y N_D son dependientes del potencial de formación, del espesor del óxido y del pH de la solución (Schmidt, et al, 2006).

Los defectos más comunes en la película de óxido de Ti son vacancias de oxígeno que provienen de un ion O^{2-} faltante. Estos defectos que se encuentran energéticamente muy por debajo de la banda de conducción, ceden electrones a esta banda y son, por lo tanto, defectos donadores (Filippin, et al, 2017).

Según la tabla 2, bajo las mismas condiciones de trabajo, el electrodo de vidrio/Ti/TiO₂ presenta una mayor concentración de donadores, con un orden de magnitud prácticamente por encima de aquel de la chapa de Ti/TiO₂. Esta información puede ser considerada en la producción de celdas solares, puesto que los semiconductores de tipo n aumentan su conductividad eléctrica a medida que poseen mayor concentración de donadores.

Se realizó una medición indirecta del ancho total de la región de carga espacial, L_{sc} , a partir de la ecuación (3) y según los resultados obtenidos en la tabla 2. Estas medidas se detallan en la siguiente tabla,

Electrodo	Concentración	L_{sc} (nm)
vidrio/Ti/TiO ₂	0,5 M de HClO ₄	$1,21 \cdot \sqrt{E + 0,056}$, con $E \in [0,5;1,0]$ V vs ENH
chapa de Ti/TiO ₂	0,5 M de HClO ₄	$3,29 \cdot \sqrt{E - 0,043}$, con $E \in [0,5;1,0]$ V vs ENH

Tabla 3. Mediciones indirectas del ancho total de la región de carga espacial, L_{sc} , para las películas de óxido de Ti presentes en los electrodos vidrio/Ti/TiO₂ y chapa de Ti/TiO₂ en contacto con 0,5 M de HClO₄.

Como L_{sc} depende del potencial aplicado, E , el cual se considera dentro del intervalo de la región de carga espacial, como se muestra en la tabla 3, se puede realizar los gráficos L_{sc} vs E y analizar el comportamiento para ambos electrodos. La figura 9 presenta estos gráficos dentro del intervalo mencionado.

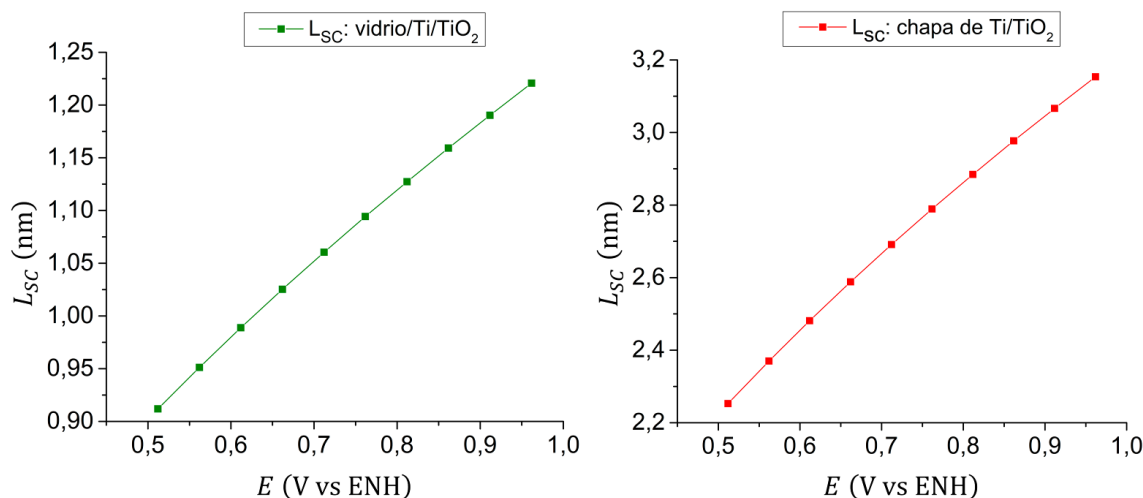


Fig. 9. Gráficos de L_{sc} , dentro del intervalo estimado [0,5;1,0] V vs ENH de la región de carga espacial, para los electrodos vidrio/Ti/TiO₂ y chapa de Ti/TiO₂. Ambos con área de trabajo de 1 cm², en 0,5 M de HClO₄ saturado con N₂ y a temperatura ambiente (298 K).

Como ya se mencionó, el óxido formado espontáneamente es amorfo a temperatura ambiente y tiene un espesor de 1 a 6 nm (Mantzila, et al, 2006). Ahora, para las películas de óxido de Ti sobre sustratos de vidrio/Ti, el “espesor del óxido espontáneo”, d_0 , es independiente del sustrato y depende principalmente del Ti metálico y del pre-tratamiento del electrodo, con y sin control atmosférico, siendo $d_0=(1,7\pm 0,6)$ nm. Además, el espesor total de la capa de óxido, d , puede ser estimada por la suma entre $d_{\text{óxido}}$ y d_0 .

Lo anterior implica una consecuencia lógica: la región de carga espacial, que ocupa el ancho L_{SC} , está contenida dentro de la capa de óxido de Ti. Es decir que L_{SC} no debe ser mayor que el espesor total de la capa de óxido, d .

Según las ecuaciones para L_{SC} presentadas en la tabla 3, y que se grafican en la figura 9, la región de carga espacial para el electrodo chapa de Ti/TiO₂ ocupa un ancho total que es mayor que para el vidrio/Ti/TiO₂, dentro del intervalo de potenciales estudiados. Lo cual, si consideramos la expresión de L_{SC} dada por la ecuación (3), es consecuencia directa del orden de magnitud de las concentraciones N_D que están dentro de la raíz.

Luego de aplicar el modelo de Mott-Schottky, se realizaron los últimos VC para confirmar la estabilización de las películas de óxido formadas potenciodinámicamente antes y después de realizar los experimentos electroquímicos. La figura 10 muestra dicha estabilidad de los estados iniciales y finales, con la cual se deduce que permanecieron sin cambios.

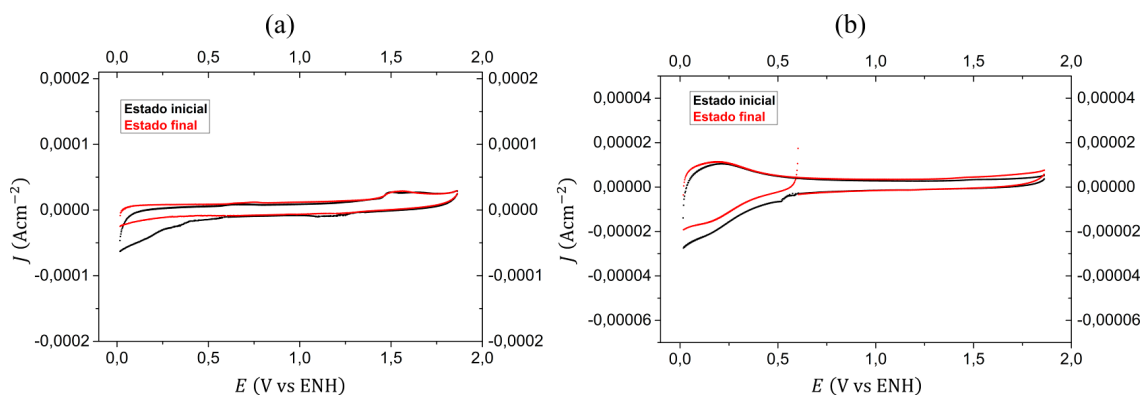


Fig. 10. Dos VC a una velocidad de 50 mV·s⁻¹ para los electrodos: (a) vidrio/Ti/TiO₂ y (b) chapa de Ti/TiO₂. Ambos con área de trabajo de 1 cm² y en 0,5 M de HClO₄ saturado con N₂ a temperatura ambiente (298 K). Estados iniciales (negro) y estados finales (rojo).

El modelo de Mott-Schottky fue aplicado con éxito a los sistemas constituidos por un semiconductor de tipo n (la película de óxido de titanio, TiO₂) y un electrolito (solución ácida de 0,5 M de HClO₄). La ecuación de Mott-Schottky nos da efectivamente una línea recta con pendiente positiva, como lo indica la figura 8, la cual fue realizada para la región de carga espacial según la figura 5.

Conclusiones

Se lograron crecer anódicamente las películas de óxido de Ti sobre los electrodos vidrio/Ti y chapa de Ti, en contacto con 0,5 M de HClO₄ saturado con N₂ a temperatura ambiente, empleando la técnica de voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 50 mV·s⁻¹ y a un potencial de formación de 1,864 V vs ENH.

Se destacan los procedimientos de pre-tratamiento de los electrodos vidrio/Ti y chapa de Ti, obteniendo una superficie limpia y reproducible para el posterior estudio de las

propiedades semiconductoras. Además, las películas de óxido crecidas potenciodinámicamente resultaron ser estable, es decir, no mostraron modificaciones al comparar la respuesta electroquímica antes y después de los experimentos.

Basándose en el análisis de Mott-Schottky, se corroboró que las películas de óxido de Ti formadas anódicamente se comportan como un semiconductor de tipo n, con una concentración de donadores, N_D , del orden de 10^{21} cm^{-3} y 10^{20} cm^{-3} y un potencial de banda plana, E_{fb} , de $(-82 \pm 3) \text{ mV vs ENH}$ y $(17 \pm 8) \text{ mV vs ENH}$, para los electrodos vidrio/Ti/TiO₂ y chapa de Ti/TiO₂, respectivamente.

A su vez, se logró estimar las medidas del ancho total de la región de carga espacial, L_{sc} , para las películas semiconductoras de óxido de Ti, que subyacen en los electrodos vidrio/Ti/TiO₂ y chapa de Ti/TiO₂, y las cuales no superan los 6 nm presentado en la bibliografía para el espesor del óxido espontáneo, d_0 , y por lo tanto, tampoco lo hacen para el espesor total de la capa de óxido, d .

Agradecimientos

Queremos agradecer el apoyo recibido a las siguientes instituciones: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Consejo Interuniversitario Nacional (Becas EVC-CIN), Universidad Nacional de Catamarca y a la Universidad Tecnológica Nacional.

Referencias

- Acevedo-Peña, P.; Vázquez, G.; Laverde, D.; Pedraza-Rosas, J. E. y González, I. (2009). "Propiedades semiconductoras de películas anódicas de Ti: influencia de las transformaciones estructurales". *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 30 (N°2), 201-209.
- Arik, J.; Aidla, A.; Uustare, T. and Sammelselg, V. (1995). "Morphology and structure of TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition". *Journal of Crystal Growth*, 148 (N°3), 268-275.
- Azumi, K. And Seo, M. (2001). "Changes in electrochemical properties of the anodic oxide film formed on titanium during potential sweep". *Corrosion Science*, 43 (N°3), 533-546.
- Cacciafesta, P.; Hallam, K. R.; Oyedepo, C. A.; Humphris, A. D. L.; Miles, M. J. and Jandt, K. D. (2002). "Characterization of Ultraflat Titanium Oxide Surfaces". *Chemistry of Materials*, 14 (N°2), 777-789.
- Díaz De Rosa, V. L.; Fuentes, A. S.; Avalle, L. V.; Díaz, E. N. y Filippin, F. A. (2019). "Estudio electroquímico de electrodos de óxido de titanio en solución ácida". *ReTyCA (Revista de Tecnología y Ciencias Aplicadas)*, 4 (N°1), 1-8.
- Filippin, F. A. y Fasoli, H. J. (2021). "Sistemas fotofísico y fotoquímico con semiconductores para la conversión de energía solar. Una actualización". *Anales AFA*, 32 (N° 1), 22-31.
- Filippin, F. A.; Linarez Pérez, O. E.; López Teijelo, M.; Bonetto, R. D., Trincavelli, J. y Avalle, L. B. (2014). "Thickness determination of electrochemical titanium oxide (Ti/TiO₂) formed in HClO₄ solutions". *Electrochimica Acta*, 129, 266-275.
- Filippin, F. A.; Santos E. y Avalle, L. B. (2017). "Evaluación de la propiedades semiconductoras de la película de óxido de titanio sobre el sustrato vidrio/Ti/TiO₂ en una solución ácida diluida". *Anales AFA*, 28 (N°2), 45-49.
- Fonseca, C.; Boudin, S. and Belo, M. C. (1994). "Characterisation of titanium passivation films by in situ ac impedance measurements and XPS analysis". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 379 (N°1-2), 173-180.
- González Velasco, J. (2010). *Fotoelectroquímica de semiconductores, su aplicación a la conversión y almacenamiento de energía solar*. Barcelona, España: Editorial Reverté. S.A.
- Henrich, V. E. (1995). "Metal-oxide surfaces". *Progress in Surface Science*, 50 (N°1-4), 77-90.
- Hurlen, T. and Hornkjøl, S. (1991). "Anodic growth of passive films on titanium". *Electrochimica Acta*, 36 (N°1), 189-195.
- Kudelka, S.; Michaelis, A. and Schultze, J.W. (1996). "Effect of texture and formation rate on ionic and electronic properties of passive layers on Ti single crystals". *Electrochimica Acta*, 41 (N°6), 863-870.
- Mantzila, A. G. and Prodromidis, M. I. (2006). "Development and study of anodic Ti/TiO₂ electrodes and their potential use as impedimetric immunosensors". *Electrochimica Acta*, 51

(N°17), 3537-3542.

Oliveira, E. M.; Marino, C. E. B.; Biaggio, S. R. and Rocha-Filho, R. C. (2000). "Reactivation of passive titanium: the enhancement of O₂ evolution after potentiodynamic cyclings". *Electrochemistry Communications*, 2 (N°4), 254-258.

Pan, J.; Thierry, D. and Leygraf, C. (1996). "Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application". *Electrochimica Acta*, 41 (N°7-8), 1143-1153.

Pouilleau, J.; Devilliers, D.; Garrido, F.; Durand-Vidal, S. and Mahé, E. (1997). "Structure and composition of passive titanium oxide films". *Materials Science and Engineering*, 47 (N°3), 235-243.

Sakkas, V. A.; Arabatzis, I. M.; Konstantinou, I. K.; Dimou, A. D.; Albanis, T. A. and Falaras, P. (2004). "Metolachlor photocatalytic degradation using TiO₂ photocatalysts". *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (N°3), 195-205.

Santos, E. and Schmickler, W. (2011). *Electrocatalysis: From Fundamental Aspects to Fuel Cells*. Hoboken, New Jersey: Wiley.

Santos, E. and Schmickler, W. (2010). *Interfacial Electrochemistry, 2nd ed.* Heidelberg, Berlin: Springer.

Schmidt, A. M.; Azambuja, D. S. and Martini, E. M. A. (2006). "Semiconductive properties of titanium anodic oxide films in McIlvaine buffer solution". *Corrosion Science*, 48 (N°10), 2901-2912.

Schneider, M.; Schroth, S.; Schilm, J. and Michaelis, A. (2009). "Micro-EIS of anodic thin oxide films on titanium for capacitor applications". *Electrochimica Acta*, 54 (N°9), 2663-2671.

Shin-Ichi, T.; Fukushima, Y.; Nakamura, I.; Tanaki, T. and Jerkiewicz, G. (2013). "Preparation and Characterization of Microporous Layers on Titanium by Anodization in Sulfuric Acid with and without Hydrogen Charging". *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (N°8), 3340-3347.

Ting, C. C. and Chen; S. Y. (2000). "Structural evolution and optical properties of TiO₂ thin films prepared by thermal oxidation of sputtered Ti films". *Journal of Applied Physics*, 88, 4628.

Van De Krol, R. and Grätzel, M. (2012). *Photoelectrochemical Hydrogen Production*. United States: Springer US.

Velten, D.; Biehl, V.; Aubertin, F.; Valeske, B.; Possart, W.; Breme, J. and Biomed, J. (2002). "Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization". *Journal of Biomedical Materials Research*, 59 (N°1), 18-28.

Contribución de los Autores

Nombres y Apellidos del autor	Colaboración Académica													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Santiago Décima			x	x	x	x	x			x	x			x
Eliseo Narciso Díaz	x							x	x		x			x
Ana Silvina Fuentes	x								x					x
Francisco Ángel Filippin	x	x	x	x		x	x	x	x		x	x	x	x

1-Administración del proyecto, 2-Adquisición de fondos, 3-Análisis formal, 4-Conceptualización, 5-Curaduría de datos, 6-Escritura - revisión y edición, 7-Investigación, 8-Metodología, 9-Recursos, 10-Redacción - borrador original, 11-Software, 12-Supervisión, 13-Validación, 14-Visualización.