

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“SIMULAÇÃO DO CRESCIMENTO DE FILMES SOBRE
METAIS. O CASO VOLTAMÉTRICO”**

Emerson Paulinho Boscheto*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Ventura D’Alkaine

*** bolsista CNPq**

**São Carlos - SP
2008**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

B742sc

Boscheto, Emerson Paulinho.

Simulação do crescimento de filmes sobre metais. O caso voltamétrico / Emerson Paulinho Boscheto. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

69 f.

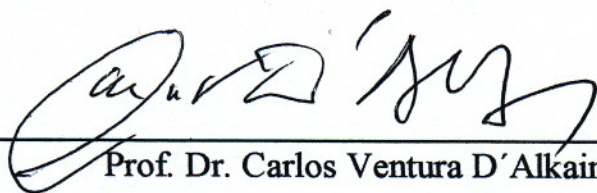
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Físico-química. 2. Modelagem. 3. Óxidos. 4. Voltametria. 5. Potencial de Flade. 6. Eletroquímica. I. Título.

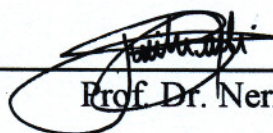
CDD: 541.3 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado

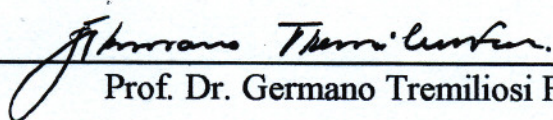
Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado do candidato Emerson Paulinho Boscheto realizado em 02 de julho de 2008:



Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine



Prof. Dr. Nerilso Bocchi



Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

“E eu pergunto aos economistas políticos, aos moralistas, se já calcularam o número de indivíduos que é forçoso condenar à miséria, ao trabalho desproporcionado, à desmoralização, à infâmia, à ignorância crapulosa, à desgraça invencível, à penúria absoluta, para produzir um rico?”

“cada homem rico, abastado, custa centos de infelizes, de miseráveis.”

Almeida Garret

“O homem criou mundos novos – da linguagem, da música, da poesia, da ciência; e o mais importante deles é o mundo das exigências morais, em prol da igualdade, em prol da liberdade, em prol do auxílio aos necessitados”

Karl Popper

“só sei que se tornou insuportável não saber”

José Saramago

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Euclides Laurindo Boscheto e Vani Maria Boscheto

À minha família

Ao professor Mauro Chierici Lopes

Ao professor Carlos Ventura D'Alkaine

Aos amigos do Grupo de Eletroquímica e Polímeros e do Departamento de Química da UFSCar

À Universidade Federal de São Carlos e seu Departamento de Química

Ao povo brasileiro que por meio do CNPq tornou possível este trabalho

À Joana

LISTA DE SÍMBOLOS

- a – distância inter-iônica no modelo de Verwey
 c – concentração de defeitos
 c_0 – concentração de nós na rede do filme
 i – densidade de corrente
 i_f° – densidade de corrente de troca dentro do filme
 i_{mf}° – densidade de corrente de troca na interface *metal/filme*
 $i_{mf}^{0,\circ}$ – densidade de corrente de troca padrão
 i_p – densidade de corrente de pico
 i_{pat} – densidade de corrente de patamar
 q_f – densidade de carga
 $q_{f,p}$ – densidade de carga de pico
 E – potencial aplicado
 \hat{E} – campo elétrico
 E_i – potencial inicial da varredura
 E_f – potencial final da varredura
 E_F – potencial de Flade
 E_F° – potencial de Flade padrão
 f – constante igual a F/RT
 F – constante de Faraday
 k_a – constante de velocidade da reação anódica
 k_d – constante de velocidade da reação de dissociação da sub-rede catiônica do filme
 k_r – constante de velocidade da reação de recombinação de defeitos
 l – espessura do filme
 $M^{z+}(m)$ – cátion metálico no metal
 $M^{z+}_i(f)$ – cátion metálico em posição intersticial no filme
 $M^{z+}(f)$ – cátion metálico na sub-rede catiônica do filme
 n – densidade superficial do número de mols de defeitos
 v – velocidade de varredura
 v_d – velocidade de deslocamento dos defeitos dentro do filme
 v_e – velocidade de espessamento do filme
 v_a – velocidade da reação anódica
 V_a – vacância aniônica no filme
 V_c – vacância catiônica no filme
 V_f – volume por unidade de carga no filme
 V_m – vacância metálica no metal

W_a – energia de ativação para um cátion metálico trocar sua posição no modelo de Troca Coletiva de Posições

W_f – diferença de potencial químico entre o cátion metálico nos estados ativado e fundamental da rede do filme

$W_{m/f}$ – diferença de potencial químico entre o cátion metálico nos estados ativado e fundamental da rede do metal

z – número de carga do íon

α_f – coeficiente de transferência de carga no filme

$\alpha_{m/f}$ – coeficiente de transferência de carga na interface *metal/filme*

$\Delta\phi_f$ – diferença de potencial interno no interior do filme

$\Delta\phi_{f/s}$ – diferença de potencial interno na interface *filme/solução*

$\Delta\phi_{m/f}$ – diferença de potencial interno na interface *metal/filme*

$\Delta\phi_{m/f}^e$ – diferença de potencial interno na interface *m/f* no equilíbrio

$\Delta\phi_{m/f}^{e,o}$ – diferença de potencial interno na interface *m/f* no equilíbrio e no estado

padrão

$\Delta\phi_{m/s}(ER)$ – diferença de potencial interno na interface *metal do eletrodo de referência/solução*

$\Delta G_a^{\sim, \circ, \neq}$ – energia livre eletroquímica padrão de ativação

$\Delta G_{a,q}^{\sim, \circ, \neq}$ – parte química de $\Delta G_a^{\sim, \circ, \neq}$

κ – fração da densidade de corrente que se destina à formação de defeitos

μ – mobilidade iônica

$\mu_{M_i^{z+}(f)}$ – mobilidade iônica dos cátions intersticiais no filme

μ_{V_c} – mobilidade iônica das vacâncias catiônicas no filme

$\tilde{\mu}_j^\alpha$ – é o potencial eletroquímico da espécie j na fase α

$\bar{\mu}_j^{-\alpha}$ – potencial químico

η – sobrepotencial total

η_f – sobrepotencial no interior do filme

$\eta_{f/s}$ – sobrepotencial na interface *filme/solução*

$\eta_{m/f}$ – sobrepotencial na interface *metal/filme*

ρ_f – resistividade iônica do filme

$\rho_{f,min}$ – resistividade iônica mínima do filme

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

- Figura 2.1** – Representação da estrutura de um filme e a correspondente energia potencial dos íons em função da posição para casos de campo elétrico (\hat{E}) nulo e maior do que zero. 08
- Figura 2.2** – Diagrama ilustrando o mecanismo de transporte iônico pelo modelo troca coletiva de posições. 11
- Figura 2.3** – Diagrama ilustrando gradientes de concentração num filme fino (a) e num filme ultrafino (b). 16
- Figura 2.4** – Representação esquemática do sistema *metal/filme/solução* sob estudo e das principais reações que nele ocorrem. $M^{z+}(m)$ representa o cátion metálico na fase metal, $M^{z+}_i(f)$ o cátion metálico em posição intersticial no filme, V_m a vacância metálica na fase metal, V_c a vacância catiônica na sub-rede catiônica do filme, $O^{2-}(f)$ o ânion oxigênio na sub-rede aniônica do filme e V_a a vacância aniônica na sub-rede aniônica do filme. 18
- Figura 2.5** – Representação esquemática do potencial interno contra a posição no sistema *metal/filme/solução* para $E = E_F (i = 0)$ e $E > E_F (i > 0)$ 24

CAPÍTULO 3

- Figura 3.1** – Ilustração do método de Euler. 32

CAPÍTULO 4

- Figura 4.1** – Curva simulada de i vs. E a ρ constante, $v = 100 \text{ mV/s}$. A curva pontilhada representa i vs. $E_{m/f} (= E - \eta_f)$. Ver no texto os dados para o

cálculo.	46
Figura 4.2 – Representação do sobrepotencial total e sua distribuição entre sobrepotenciais na interface m/f (η_{mf}) e no filme (η_f) em função do potencial aplicado. Ver no texto os dados para os cálculos.	47
Figura 4.3 – Curvas simuladas de i vs. E a ρ constante e diferentes velocidades de varredura. Também está representada (curva pontilhada) i vs. E_{mf} . Ver no texto os dados para os cálculos.	48
Figura 4.4 – Representação da densidade de corrente de patamar vs. raiz quadrada da velocidade de varredura. Dados obtidos da Figura 4.3.	49
Figura 4.5 – Curvas simuladas de q_f vs. E a diferentes velocidades de varredura e a ρ_f constante. Dados obtidos por integração das curvas da Figura 4.3.	50
Figura 4.6 – Curvas simuladas de densidade de corrente vs. potencial, a $v = 100$ mV/s , para condições de resistividade iônica do filme variável e constante. Por comparação se representa também a curva a ρ_f constante da Figura 4.3 à mesma velocidade de varredura. Ver no texto os dados para os cálculos.	51
Figura 4.7 – Simulação de curvas de densidade de corrente vs. potencial a diferentes velocidades de varredura. A curva pontilhada representa i vs. E_{mf} ($= E - \eta_f$). Círculos pretos marcam o potencial de pico de corrente e círculos brancos marcam i no potencial de mínimo de resistividade. Ver no texto os dados para os cálculos.	52
Figura 4.8 – Representação do logaritmo das densidades de corrente de pico apresentadas na Fig.4.7 vs. o potencial corrigido pela queda ôhmica no filme. Os círculos pretos marcam o logaritmo das densidades de corrente de pico. ...	53
Figura 4.9 – Representação das densidades de corrente de pico apresentadas na Fig.4.7 vs. raiz quadrada da velocidade de varredura.	54

Figura 4.10 – Curvas de densidade de carga obtidas por integração das curvas da Fig. 4.7 vs. potencial, simuladas a diferentes velocidades de varredura. Os círculos pretos marcam a densidade de carga de pico.	55
Figura 4.11 – Representação da densidade de carga de pico vs. a velocidade de varredura para o caso da Fig. 4.7.....	56
Figura 4.12 – Curvas de concentração de defeitos vs. potencial aplicado a diferentes velocidades de varredura. Os círculos pretos marcam a concentração de defeitos no potencial de pico e os círculos brancos a concentração no potencial de mínima resistividade. Dados correspondentes às experiências computacionais da Fig. 4.7.	57
Figura 4.13 – Curvas de resistividade iônica vs. potencial aplicado simuladas a diferentes velocidades de varredura. Dados correspondentes às experiências computacionais da Fig. 4.7.	58
Figura 4.14 – Curvas de potencial de Flade vs. potencial aplicado, obtidas nas simulações computacionais da Fig. 4.7, a diferentes velocidades de varredura.	59
Figura 4.15 – Curvas de densidade de corrente de troca vs. o potencial aplicado, obtidas nas simulações computacionais da Fig. 4.7, a diferentes velocidades de varredura.	59
Figura 4.16 – Representação da razão $\frac{v_l}{v_d}$ vs. potencial aplicado para diferentes velocidades de varredura. Dados obtidos das simulações computacionais da Fig. 4.7.	61
Figura 4.17 – Diferença entre os potenciais de pico de densidade de corrente e mínimo de resistividade para os resultados apresentados na Seção 4.3 (Figs. 4.7 e 4.13) em função das distintas velocidades de varredura utilizadas.	63

RESUMO

Neste trabalho estudou-se o crescimento anódico de filmes sobre metais, sob condições voltamétricas, via simulação. Admitiu-se que: a) os filmes são ultrafinos, isto é, as contribuições do gradiente de defeitos para o transporte iônico através do filme são muito menores que aquelas do campo elétrico; b) o transporte de cargas no interior do filme obedece a um modelo ôhmico, onde a resistividade iônica do filme varia durante o transiente em resposta à injeção e recombinação de defeitos pontuais recombinantes. Uma nova interpretação para o potencial de Flade como função da concentração de defeitos durante uma voltametria foi dada. As simulações conseguiram reproduzir alguns comportamentos observados experimentalmente em curvas de densidade de corrente vs. potencial, como o aumento da densidade de corrente de pico e seu deslocamento para potenciais mais anódicos à medida que a velocidade de varredura aumenta. As simulações também mostraram que a concentração de defeitos pontuais passa por um máximo e a resistividade por um mínimo durante uma voltametria. Com relação às hipóteses assumidas durante a aplicação do modelo ôhmico a resultados experimentais as simulações corroboraram uma, a saber, de que as curvas de densidade de corrente contra o potencial corrigido pela queda de potencial no filme caem em uma única curva para todas as velocidades de varredura, e não confirmaram outra, de que o potencial de mínimo de resistividade coincide com o potencial de pico de densidade de corrente.

ABSTRACT

In this work the anodic film growth on metals has been studied, under voltammetric conditions by simulation. It was supposed that: a) the films are ultra-thin, i.e., the concentration gradient contributions for the ionic transport throughout the film are much lower than those of the electric field; b) the ionic transport throughout the film obeys an ohmic model where the film ionic resistivity varies during the transient in response to the injection and recombination of recombinant point defects. A new interpretation was given for the Flade potential as a function of the point defect concentration during a voltammetry. The simulations were able to reproduce some behaviors observed experimentally in current density curves versus potential during a voltammetry, such as the peak current density increment and dislocation for more anodic potentials while the sweep rate increases. The simulations have also shown that the point defect concentration passes by a maximum and the resistivity by a minimum in the course of a voltammetry. As regards to the hypotheses assumed during the application of the ohmic model for experimental results the simulations corroborate one of them, namely, that the curves of current density against the potential corrected by the potential drop in the film fall in a single curve for all sweep rates, and do not confirm another, namely, that the potential of minimum of resistivity coincides with the potential of peak current density.

SUMÁRIO

1 – APRESENTAÇÃO	01
2 – REVISÃO DA LITERATURA	03
2.1 – Modelos cinéticos para o crescimento de filmes sobre metais	05
2.1.1 – Modelo de migração iônica por saltos	07
2.1.2 – Modelo de Troca Coletiva de Posições	10
2.1.3 – Modelo de Defeitos Pontuais (MDP) e Outros Modelos Propostos na Literatura	12
2.2 – Modelo Ôhmico	13
2.2.1 – Equações do Modelo Ôhmico	19
2.2.1.1 – Equações diferenciais para a resistividade iônica e concentração de defeitos	19
2.2.1.2 – Equações diferenciais para as densidades de corrente e de carga	23
2.2.2 – Sistema de equações diferenciais que modelam o crescimento de filmes sobre metais	28
2.3 – Objetivos	29
3 – METODOLOGIA	30
3.1 – Metodologia para a resolução das equações diferenciais do modelo	31
3.2 – Metodologia imaginada experimentalmente	34
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 – O potencial de Flade e a densidade de corrente de troca durante uma voltametria	36
4.1.1 – O potencial de Flade e sua dependência com a concentração de defeitos pontuais no filme	38
4.1.2 – A densidade de corrente de troca e sua dependência com a concentração de defeitos pontuais no filme	42

4.2 – Simulações a ρ_f constante	44
4.3 – Simulações a ρ_f variável	50
4.4 – Sobre o problema da não-coincidência entre o pico de densidade de corrente e o mínimo de resistividade iônica	61
5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	64
5.1 – Conclusões	65
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros	66
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

Capítulo 1

APRESENTAÇÃO

A maioria dos trabalhos propostos na literatura para modelar o crescimento de filmes sobre metais dedica-se às condições quase-estacionárias, considerando que as propriedades dos filmes sejam constantes durante o crescimento.

Este trabalho estuda o crescimento de filmes sobre metais desde as condições transientes via simulação. Para tanto utilizará um modelo ôhmico para a relação *sobrepotencial/densidade de corrente* no interior do filme e as idéias de que há injeção e recombinação de defeitos pontuais recombinantes no filme. O tratamento aqui será exemplificado para filmes de óxido, mas o modelo pode ser estendido para outros filmes.

A metodologia do trabalho consiste, basicamente, nos métodos numéricos aplicados para a resolução das equações diferenciais do modelo.

Visando uma apresentação clara, a dissertação foi dividida em seis capítulos como segue.

Este primeiro capítulo apresenta uma pequena introdução descrevendo o conteúdo dos demais capítulos.

No capítulo 2 será apresentada uma breve revisão dos modelos cinéticos para o crescimento de filmes sobre metais propostos na literatura, dando-se maior ênfase ao modelo ôhmico que é utilizado neste trabalho e está tratado numa seção à parte.

No capítulo 3 é apresentada a metodologia para resolução das equações diferenciais do modelo e a metodologia experimental imaginada.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados dos experimentos computacionais.

No capítulo 5 são enumeradas as principais conclusões do trabalho, bem como algumas sugestões para trabalhos futuros.

No capítulo 6 estão relacionadas as referências bibliográficas.

Capítulo 2

REVISÃO DA LITERATURA

A presença de filmes sobre metais possui importantes aplicações em proteção de superfícies, catálise, sensores e invenções eletrônicas.

Uma das classes mais conhecidas e importantes de filmes sobre metais é a dos filmes “passivos”. O sucesso do uso excessivo de metais em nossa civilização depende, muitas vezes, da formação de um filme de óxido “passivo” de espessura nanométrica que limita a reação do metal com o oxigênio do ambiente. Muitos destes metais (alumínio, ferro, cromo, níquel, zircônio, manganês, titânio, entre outros) são caracterizados por entalpias e energias livres de reação com oxigênio e água negativas, podendo até entrar em combustão se expostos à atmosfera num estado suficientemente fino. Deste modo, os metais estão num perpétuo estado de reversão para os óxidos a partir dos quais foram originalmente produzidos. Contudo, embora altamente reativos termodinamicamente, graças aos filmes passivos os metais comumente mostram uma elevada estabilidade cinética que lhes permite, inclusive, o emprego como materiais estruturais em contato com ambientes corrosivos (MACDONALD, 1999).

Uma das primeiras observações experimentais do fenômeno de passivação foi feita por Keir em 1790 (HACKERMAN, 1974). Ele obteve a chamada passivação química ao expor ferro a uma solução de ácido nítrico concentrado e verificar que não se repetia a reatividade apresentada em solução diluída do mesmo ácido. Em 1836, Schönbein (quem cunhou o termo *passividade*) mostrou que a inibição da reatividade do ferro poderia ser obtida de modo equivalente por meios eletroquímicos (passivação anódica). No mesmo ano, Faraday propôs que a passivação seria resultado da presença de um filme de óxido sobre o metal (HACKERMAN, 1974):

“... minha impressão é de que a superfície do metal está oxidada ou senão de que as partículas superficiais do

metal estão numa relação para o oxigênio do eletrólito equivalente a uma oxidação ...”¹

Passados 170 anos, os cientistas continuam buscando compreender as razões para a *passividade* dos metais reativos e, atualmente, é aceito que ela deve-se mesmo à formação de um filme fino de óxido sobre a superfície metálica (MACDONALD, 1999).

2.1 – Modelos cinéticos para o crescimento de filmes sobre metais

Nesta seção pretende-se apresentar uma visão geral sobre as teorias e modelos cinéticos propostos ao crescimento de filmes sobre metais.

O desenvolvimento de um modelo cinético consiste na tradução de fenômenos físicos em termos matemáticos. No caso do crescimento de filmes tais fenômenos podem incluir aparição e consumo de defeitos, fluxo de corrente, variação de potencial, entre outros. Cada um destes possui uma velocidade de mudança (derivada) e, conseqüentemente, podem ser formulados em termos de equações diferenciais. A equação diferencial torna-se um modelo matemático do fenômeno (BOYCE e DIPRIMA, 2000).

Deve-se ter em mente que diferentes condições experimentais podem resultar em diferentes mecanismos de crescimento e que, por isso, a aplicação de modelos a resultados experimentais deve ser cuidadosa, a fim de evitar interpretações equivocadas (D'ALKAINE, 1993). Também se deve ter em conta que, inevitavelmente, os modelos envolvem simplificações que limitam sua validade.

O crescimento de filmes sobre metais pode ocorrer na interface *m/f* (filme cresce para dentro do metal), na interface *f/s* (filme cresce na direção da

¹ “... my impression is that the surface of the metal is oxidized or else that the superficial particles of the metal are in such relation to the oxygen of the electrolyte as to be equivalent to an oxidation ...”

solução) ou em ambas. Nenhum transporte iônico através do filme é requerido quando o crescimento dá-se apenas pela incorporação de espécies já presentes em solução. Em todos os outros casos para que haja crescimento deve haver transporte iônico através do filme.

Os filmes sobre metais podem ser classificados quanto a sua estrutura em dois grupos (KORYTA e DVORAK, 1987):

Filmes Descontínuos – não recobrem todo o eletrodo, são porosos, pouco protetores e podem chegar a espessuras de até 1 milímetro;

Filmes Contínuos (também conhecidos como *filmes barreira*) – recobrem toda a superfície metálica, são não porosos, possuem alta resistividade ($\geq 10^6 \Omega\text{cm}$) e espessura máxima de 1 micrômetro.

Neste trabalho, as simulações aplicam-se a casos de filmes contínuos. Parte-se do pressuposto de que, na condição inicial para o crescimento anódico há, previamente à polarização anódica, a formação de um filme contínuo que recobre todo o eletrodo. Isto é possivelmente o caso em soluções aquosas, onde os metais reativos não nobres encontram-se recobertos por um filme de óxido previamente formado.

Esta suposição também simplifica o tratamento matemático, pois exime o modelo de preocupações com os processos de nucleação e formação do filme. Assim, as atenções voltam-se apenas ao problema de crescimento do filme na direção perpendicular à superfície metálica.

De acordo com Vetter (VETTER, 1967), a distribuição de potencial num sistema *metal/filme/solução* é dada por:

$$E = \eta_{m/f} + \eta_f + \eta_{f/s} + E_F \quad (2.1)$$

onde E é o potencial aplicado, $\eta_{m/f}$ o sobrepotencial na interface *metal/filme*, η_f o sobrepotencial no filme, $\eta_{f/s}$ o sobrepotencial na interface *filme/solução* e E_F o potencial de Flade.

A eq.(2.1) sugere que os sobrepotenciais nas interfaces e através do filme podem ser tratados separadamente.

As diferenças básicas entre os vários modelos propostos na literatura foram discutidas por D'Alkaine (D'ALKAINE, 1990; D'ALKAINE, 1993; D'ALKAINE *et al.*, 1993) tanto no que se refere ao mecanismo quanto às etapas determinantes. Na sequência é apresentada uma breve revisão dos principais modelos, sendo dados maiores detalhes ao modelo ôhmico que é usado neste trabalho.

2.1.1 – Modelo de migração iônica por saltos

Em 1935, Verwey (VERWEY, 1935) propôs este modelo para o crescimento de filmes de óxido sobre alumínio. Segundo ele, o filme cresce devido a saltos de íons através da sua rede. A força motriz para o transporte de cargas no filme é considerada ser um alto campo elétrico e, por isso, este modelo é conhecido também como modelo de alto campo. Este mecanismo de transporte está ilustrado na Fig. 2.1, onde a estrutura do filme é representada como sendo composta de uma sub-rede aniônica e outra catiônica, também está representada a energia potencial dos íons em função da posição para casos de campo elétrico nulo e maior que zero.

A energia de um íon na rede do filme é vista como uma função periódica da distância inter-iônica em que, o mínimo desta função corresponde a posições “estáveis” na rede e o máximo a posições “instáveis”. A diferença entre as energias de máximo e mínimo corresponde à barreira de energia (energia de ativação U_a) que um íon necessita vencer para efetuar um salto. Quando se aplica um campo elétrico,

$$\hat{E} = \frac{\Delta\phi_f}{l}$$

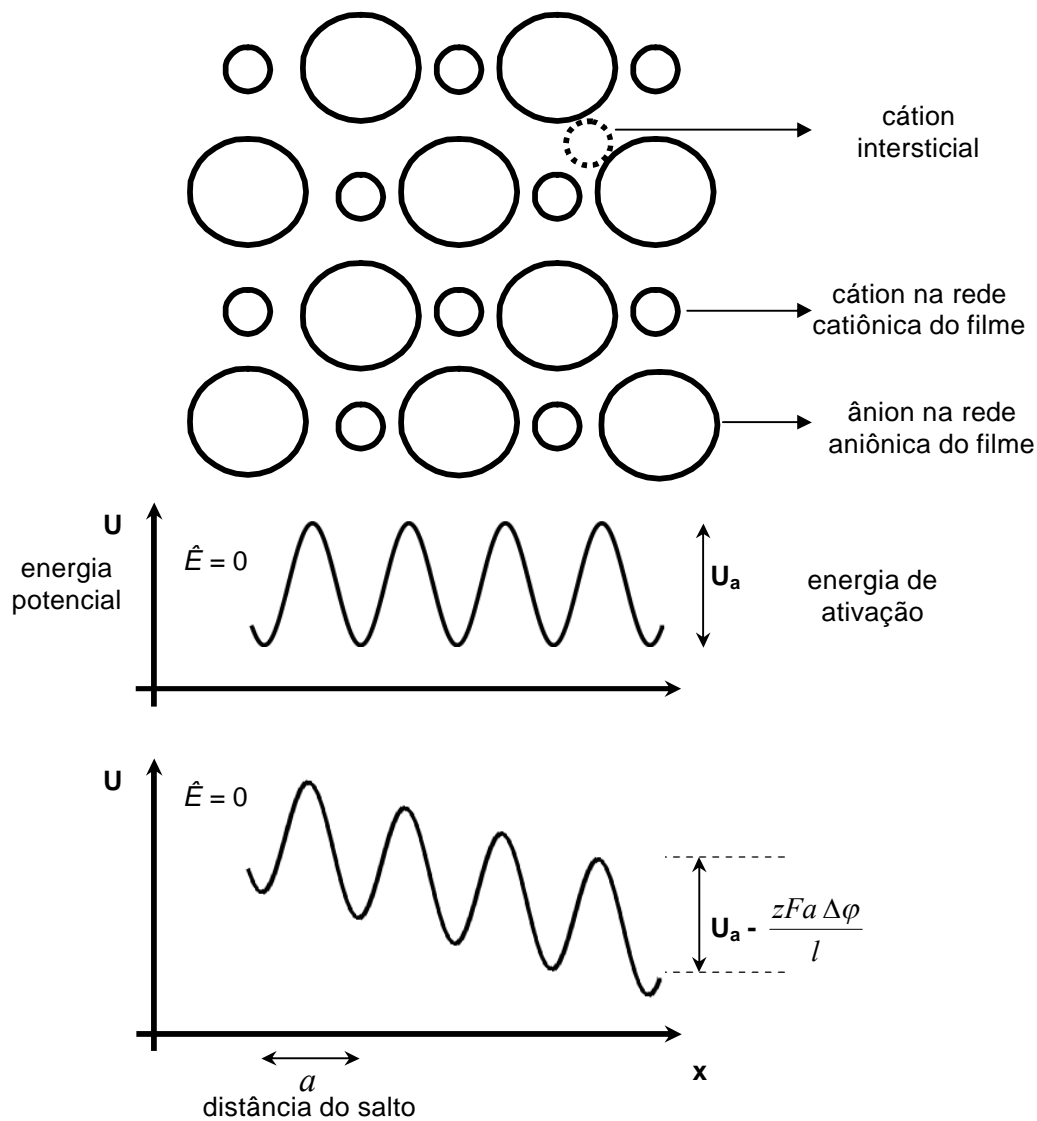


Figura 2.1 – Representação da estrutura de um filme e a correspondente energia potencial dos íons em função da posição para casos de campo elétrico (\hat{E}) nulo e maior do que zero.

ao filme, onde $\Delta\varphi_f$ é a diferença de potencial dentro do filme e l a espessura do filme, uma diferença de energia potencial é formada entre dois íons vizinhos

$$\Delta U = \frac{zFa \Delta\varphi_f}{l}$$

onde z é o número de carga do íon, F é a constante de Faraday e a é a distância entre os dois. Em presença do campo elétrico a barreira de energia para saltos de cátions na direção do campo é baixada por $\Delta U/2$.

Verwey supôs que a etapa determinante para o crescimento do filme era a migração iônica no interior do filme, o que é razoável para casos de filmes espessos e baixas densidades de corrente, onde os sobrepotenciais interfaciais tornam-se pequenos quando comparados à queda de potencial dentro do filme. Isto não pode ser o caso para filmes finos e/ou altas densidades de corrente, pois o sobrepotencial dentro do filme, η_f , não é grande o suficiente a ponto de justificar desprezar a contribuição dos sobrepotenciais interfaciais.

A relação entre sobrepotencial no filme (η_f), densidade de corrente (i) e espessura (l) pode ser expressada por (D'ALKAINE, 1993):

$$\eta_f = \frac{l}{af\alpha_f} \ln \left(\frac{i}{i_f^\circ} \right) \quad (2.2)$$

onde i_f° é a densidade de corrente de troca dentro do filme, f é igual a F/RT , α_f o coeficiente de transferência de carga no filme e a é a distância do salto.

Para casos de filmes homogêneos com espessura uniforme, esta pode ser relacionada com a densidade de carga (q_f) pelo volume por unidade de carga no filme (V_f), isto é:

$$l = V_f q_f \quad (2.3)$$

Neste trabalho esta aproximação será adotada, bem como a suposição de que V_f não varia durante o transiente voltamétrico.

Mais tarde, Cabrera e Mott (CABRERA e MOTT, 1948) propuseram que, para filmes finos e condições de alto campo elétrico, o crescimento do filme é determinado pela transferência de cátions do metal ao

filme em m/f e a queda de potencial através do filme é constante e independente da espessura.

2.1.2 – Modelo de Troca Coletiva de Posições

Sato e Cohen (SATO e COHEN, 1964) assumiram que o transporte iônico, nas interfaces e dentro do filme, ocorre por uma simultânea troca de posições entre cátions metálicos e íons oxigênio, possivelmente por rotação de pares $M^{z+} - O^{2-}$, como ilustrado na Fig. 2.3.

Os autores dividiram a energia de ativação para a troca em uma parte química e outra eletrostática. A energia de ativação para um cátion metálico trocar sua posição na superfície metálica por uma posição na primeira camada do óxido é:

$$W_a = W_{m/f} - \alpha F \Delta \varphi_{m/f} \quad (2.4)$$

onde $W_{m/f}$ é a diferença de potencial químico entre o cátion metálico nos estados ativado e fundamental da rede do metal, α o coeficiente de transferência de carga, F a constante de Faraday e $\Delta \varphi_{m/f}$ a diferença de potencial interno na interface *metal/filme*.

De acordo com esta proposta, a probabilidade P_1 de uma troca de posições na interface m/f é:

$$P_1 = \exp\left(-\frac{W_a}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{W_{m/f} - \alpha F \Delta \varphi_{m/f}}{RT}\right) \quad (2.5)$$

Simultaneamente, os pares ($M^{z+} - O^{2-}$) existentes no óxido também trocam de posição. A probabilidade de cada troca destas ocorrer é dada por:

$$P_n = \exp\left(-\frac{W_f - \alpha Fa \hat{E}_n}{RT}\right) \quad (2.6)$$

onde W_f é a diferença de potencial químico entre o cátion metálico nos estados ativado e fundamental da rede do filme, a é distância entre as duas posições e \hat{E}_n o campo elétrico local na n -ésima camada.

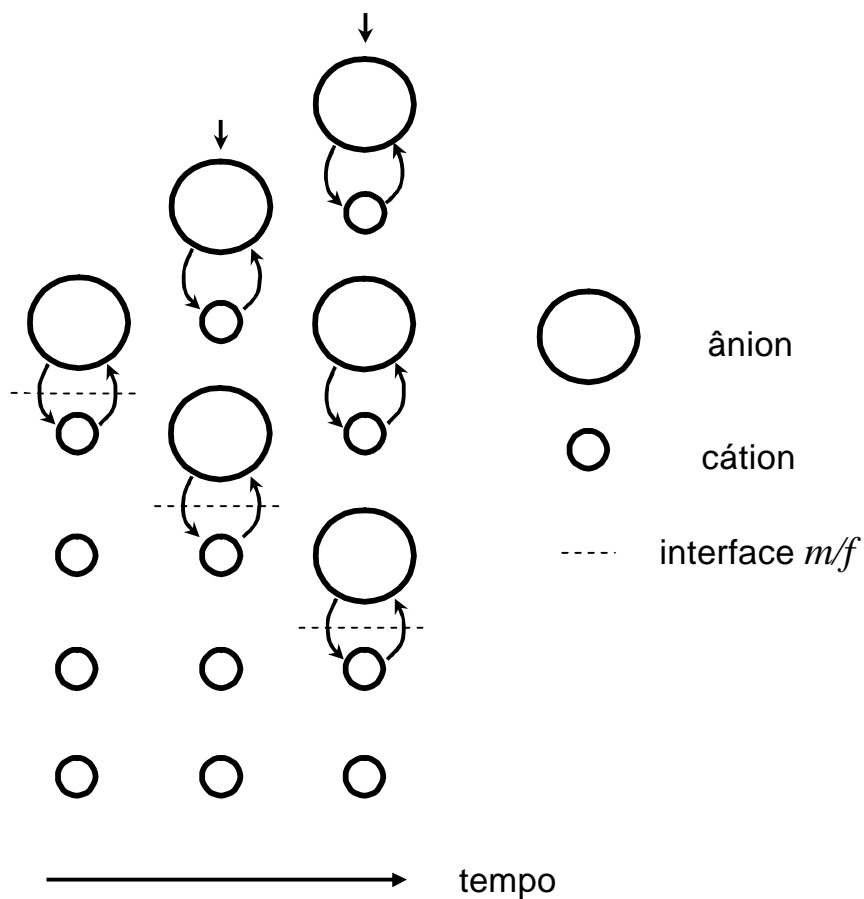


Figura 2.2 – Diagrama ilustrando o mecanismo de transporte iônico pelo modelo de troca coletiva de posições.

A probabilidade P de todas as trocas ocorrerem ao mesmo tempo é:

$$P = P_1 \times P_2 \times P_3 \times \dots \times P_n$$

Com o avanço do transiente, o número de pares que trocam de posição simultaneamente aumenta e com ele a energia de ativação W_a para este processo, que é diretamente proporcional à espessura do filme. Assim, o limite de aplicação deste mecanismo restringe-se ao crescimento das primeiras monocamadas do filme.

Mais tarde, Fromhold (FROMHOLD, 1980) propôs que a troca de posições pode ser não simultânea. D'Alkaine *et al.* (D'ALKAINE; SOUZA e NART, 1993) baseados no mecanismo de troca de posições, obtiveram a seguinte relação entre densidade de corrente (i), densidade de carga (q_f) e sobrepotencial no interior do filme (η_f):

$$\eta_f = \frac{V_f W_f}{a F \alpha_f} q_f + \frac{1}{f \alpha_f} \ln \left(\frac{i}{i_f^\circ} \right) \quad (2.7)$$

2.1.3 – Modelo de Defeitos Pontuais (MDP) e Outros Modelos Propostos na Literatura

Desenvolvido por Macdonald e colaboradores (CHAO *et al.*, 1981; MACDONALD e URQUIDI-MACDONALD, 1990; MACDONALD, 1992; MACDONALD e ZHANG, 1998; MACDONALD *et al.*, 1998; MACDONALD, 1999), o MDP enfatiza o papel de defeitos pontuais carregados

móveis na condução de corrente através do filme. As principais suposições do MDP incluem: a) o filme de óxido possui concentrações elevadas de defeitos pontuais não-recombinantes ($>10^{20}$ defeitos cm^{-3}); b) os defeitos considerados são vacâncias aniônicas, V_a , (que são injetadas na interface m/f e consumidas em f/s) e vacâncias catiônicas, V_c , (que são injetadas na interface f/s e consumidas em m/f); c) o transporte iônico no filme é considerado ocorrer por difusão e migração; d) o filme sustenta um alto campo elétrico, considerado constante e independente do potencial aplicado e da espessura; e) a diferença de potencial interno na interface f/s é função linear do potencial aplicado e do pH superficial. É importante ressaltar que o MDP aplica-se a condições de crescimento quase-estacionárias.

Outros modelos propostos na literatura incluem os trabalhos de Battaglia e Newman (BATTAGLIA e NEWMAN, 1995) e White *et al.* (WHITE *et al.*, 2001; WHITE *et al.*, 2002a; WHITE *et al.*, 2002b) que propuseram extensões do MDP; de Chen e Cahan (CHEN e CAHAN, 1982a; CHEN e CAHAN, 1982b; CHEN e CAHAN, 1982c) que levaram em conta a estrutura eletrônica do filme de óxido, o transporte iônico e mudanças na composição do filme para propor um modelo para a passivação do ferro; de Kirchheim *et al.* (KIRCHHEIM, 1987; KIRCHHEIM, 1989; KIRCHHEIM *et al.*, 1990) que também desenvolveram um modelo assumindo um alto campo elétrico dentro do filme; e de Jansen e Beck (JANSEN e BECK, 1995) que propuseram um modelo para passivação do zinco em soluções ácidas ou salinas concentradas.

2.2 – Modelo ôhmico

Neste modelo o filme é visto como um meio contínuo, uma solução sólida ideal, em que os transportadores de carga são defeitos que se movem

através do filme pela ação do campo elétrico, resultando em uma relação linear entre o campo elétrico (\hat{E}) e a densidade de corrente (i) no filme (LOPES, 2000):

$$\hat{E} = \rho_f i \quad (2.8)$$

onde ρ_f é a resistividade iônica do filme.

O crescimento de filmes sobre metais ativos em soluções onde a dissolução do filme não ocorre ou é muito lenta tem sido satisfatoriamente interpretado através deste modelo (D'ALKAINE e BOUCHERIT, 1997; D'ALKAINE, 2002; D'ALKAINE *et al.*, 2002; D'ALKAINE *et al.*, 2003; D'ALKAINE *et al.*, 2004). Pela aplicação de suas equações é possível, a partir dos dados experimentais, calcular a variação de ρ_f ao longo de transientes galvanostáticos (D'ALKAINE; BERTON e TÚLIO, 2003), voltamétricos (D'ALKAINE; BERTON e TÚLIO, 2004) e potenciostáticos (D'ALKAINE e BOUCHERIT, 1997). Os resultados experimentais demonstram, de modo geral, o seguinte comportamento: ρ_f diminui até alcançar um valor mínimo; então, observa-se ou a formação de um patamar seguido do aumento de ρ_f ou o aumento imediato de ρ_f .

Esta variação é esperada uma vez que ρ_f é uma propriedade do filme que está em crescimento e, portanto, está em contínua transformação. Mas como explicar esta variação?

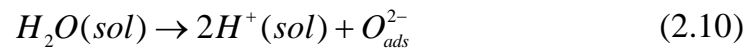
A variação de ρ_f tem sido explicada qualitativamente com base na variação da concentração de defeitos pontuais recombinantes (c) no interior do filme, cátions intersticiais ($M_i^{z+}(f)$) e vacâncias catiônicas (V_c).

A passagem de corrente para fazer crescer o filme ocorre através da injeção de defeitos nas interfaces m/f e f/s . No início do crescimento a relação superfície/volume é altamente favorável à primeira vista que a espessura do filme é da ordem de uma monocamada. Nestas condições, os defeitos têm um elevado grau de colapso nas interfaces e, em razão disso, a concentração inicial

de vacâncias catiônicas é bastante reduzida e o único lugar que o íon metálico $M^{z+}(m)$, no processo de oxidação na interface m/f , pode passar é a uma posição intersticial $M^{z+}_i(f)$, deixando uma vacância metálica no metal, V_m :



Na interface *filme/solução*, por sua vez, o ânion formador do filme proveniente da solução se incorporará à superfície do filme em crescimento fazendo avançar a interface f/s em direção à solução. No caso do filme ser um óxido há dissociação da água e adsorção de ânion oxigênio na superfície do filme, O_{ads}^{2-} :



e, logo, imediata incorporação deste ânion ao filme:



O aparecimento de um novo ponto na sub-rede aniônica fará com que apareça um novo ponto na rede catiônica nesta interface. Assim, através da passagem de corrente, vacâncias catiônicas, V_c , são introduzidas no filme pela interface f/s , contribuindo também para a diminuição da resistividade iônica.

Como consequência geral, ocorre introdução de cátions intersticiais catiônicos na interface m/f e vacâncias catiônicas na interface f/s que, sob efeito do campo elétrico, migrarão uns na direção dos outros.

É adequado aqui assinalar a distinção entre filmes finos e ultrafinos. Aqueles filmes como os da Fig.2.3a, que apresentam pronunciado gradiente de concentração são chamados de filmes finos e neles a difusão pode contribuir ao transporte iônico de modo comparável àquele da migração. Já em

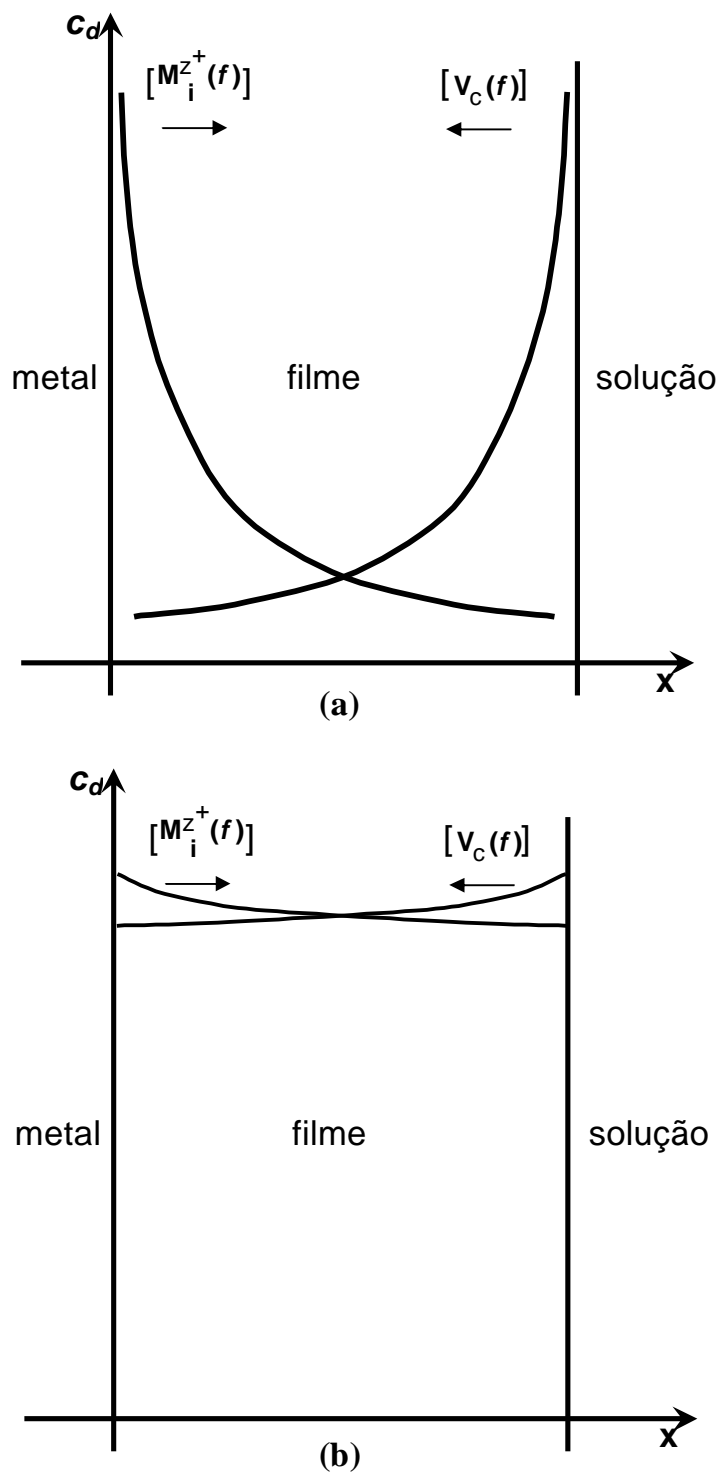
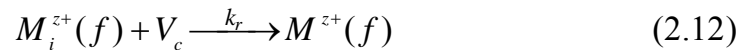


Figura 2.3 – Diagrama ilustrando gradientes de concentração num filme fino (a) e num filme ultrafino (b).

filmes ultrafinos, como os da Fig.2.3b, o gradiente de concentração é suficientemente pequeno para que a contribuição ao transporte iônico por difusão possa ser desprezada, quando comparada à contribuição da migração.

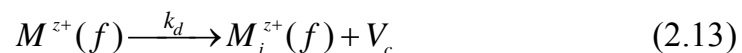
Neste trabalho não é levado em conta o gradiente de concentração nas equações e os filmes são considerados ser ultrafinos. Isto equivale a dizer que ambos os defeitos possuem mobilidade alta o suficiente para, uma vez injetados nas interfaces, quase que instantaneamente distribuírem-se pelo filme, de modo a manter a concentração homogênea.

O deslocamento dos cátions intersticiais para a solução e das vacâncias catiônicas para o metal, fazem com que eles se encontrem no filme e possam sofrer a reação de recombinação:



onde $M^{z+}(f)$ é um cátion intersticial em posição normal na sub-rede catiônica do filme. Esta reação faz com que diminuam as concentrações de defeitos pontuais e aumente a resistividade iônica. Por esta reação, foi introduzido o conceito de defeitos pontuais recombinantes e é oportuno dizer que foi D'Alkaine *et al.* (D'ALKAINE; SOUZA e NART, 1993) quem primeiro associaram a idéia de defeitos pontuais recombinantes a crescimentos transientes. É a injeção de defeitos pela passagem de corrente e a reação (2.12) que geram um mínimo na evolução da resistividade durante o crescimento transiente, em condições potencioestáticas, voltamétricas ou galvanostáticas.

Outra reação possível no interior do filme é a de dissociação da sub-rede catiônica do filme em defeitos:



Os processos envolvidos no sistema *metal/filme/solução*, para o caso de um filme de óxido, são ilustrados no diagrama da Fig.2.4. As linhas contínuas verticais nesta figura representam fronteiras entre fases. O retângulo maior (linhas pontilhadas) delimita as fronteiras do sistema. O retângulo menor (linhas pontilhadas) representa o crescimento do filme para o interior da fase metal.

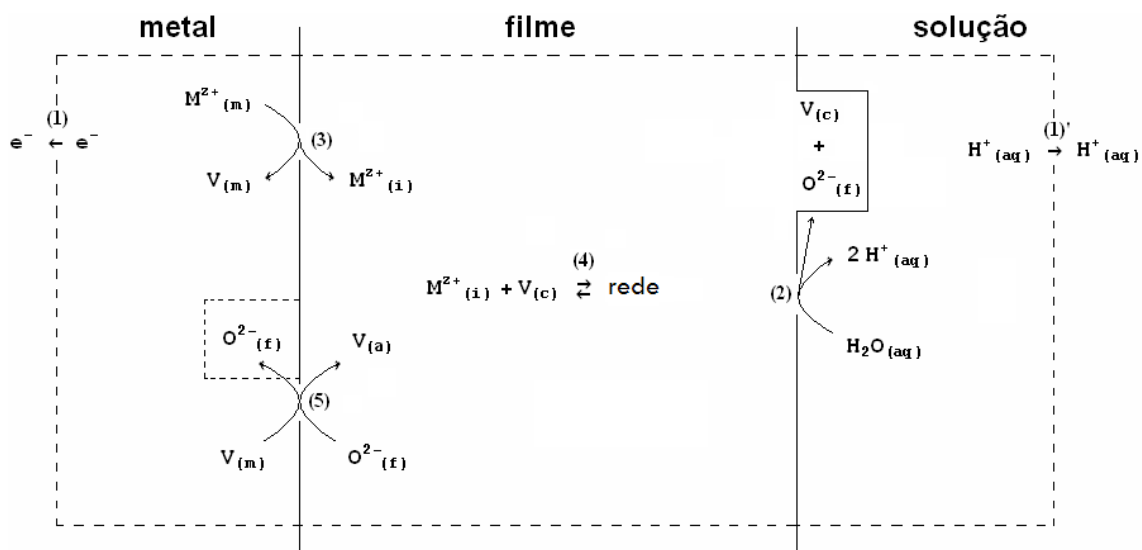


Figura 2.4 – Representação esquemática do sistema *metal/filme/solução* sob estudo e das principais reações que nele ocorrem. $M^{z+}(m)$ representa o cátion metálico na fase metal, $M^{z+}_i(f)$ o cátion metálico em posição intersticial no filme, V_m a vacância metálica na fase metal, V_c a vacância catiônica na sub-rede catiônica do filme, $O^{2-}(f)$ o ânion oxigênio na sub-rede aniônica do filme e V_a a vacância aniônica na sub-rede aniônica do filme.

Os processos (1), (1') e (5) representadas na Fig.2.4 são comentados, brevemente, a seguir.

Processos (1) e (1') – São reações que transferem carga entre o sistema e o ambiente. A reação (1) ocorre na fase metal e representa a perda de cargas negativas do sistema, via saída de elétrons. A reação (1') ocorre na fase solução

e representa a perda de carga positiva do sistema, via difusão de íons H^+ para o interior da solução.

Processo (5) – Reação de crescimento do filme para dentro do metal via ocupação de vacâncias metálicas na fase metal por ânions oxigênio da rede do filme. Esta reação é mais provável em estágios avançados de crescimento, quando há acúmulo de vacâncias metálicas na fase metal da interface m/f .

Ademais, a reação (5) provê condições para que a entrada de carga no filme resulte em injeção de defeitos não recombinantes, o que pode levar ρ_f e i , que caracterizam o filme, a valores estacionários.

2.2.1 – Equações do modelo ôhmico

2.2.1.1 – Equações diferenciais para a resistividade iônica e concentração de defeitos

Para descrever a dependência com o potencial do crescimento de filmes sobre metais é preciso conhecer a dependência de ρ_f com E . Esta relação pode ser obtida da dependência de c com o E , pois, a comportar-se o filme como uma solução sólida ideal, tem-se que:

$$\rho_f = \frac{1}{z_{M_i^{z+}} F \mu_{M_i^{z+}} c_{M_i^{z+}} + z_{V_c} F \mu_{V_c} c_{V_c}} \quad (2.14)$$

onde $\mu_{M_i^{z+}}$ é a mobilidade iônica dos cátions intersticiais no filme, $c_{M_i^{z+}}$ a concentração dos cátions intersticiais no filme, μ_{V_c} a mobilidade iônica das vacâncias catiônicas no filme e c_{V_c} a concentração de vacâncias catiônicas no

filme. Neste trabalho admitir-se-á que a concentração de ambos os defeitos é numericamente igual durante todo o transiente, isto é, a injeção de cada cátion intersticial na interface m/f é acompanhada, simultaneamente, pela injeção de uma vacância catiônica na interface f/s . Ademais, supondo que $\mu = \mu_{M_i^{z+}(f)} = \mu_{V_c}$, tem-se:

$$\rho_f = \frac{1}{2zF\mu c} \quad (2.15)$$

onde c é a concentração de $M_i^{z+}(f)$ ou de V_c .

A velocidade de mudança da resistividade com o potencial é estabelecida pela derivada da eq.(2.15) com respeito a E :

$$\frac{d\rho_f}{dE} = -2zF\mu\rho_f^2 \frac{dc}{dE} \quad (2.16)$$

onde $\frac{dc}{dE}$ é a velocidade de mudança da concentração de defeitos com o potencial, a qual pode ser obtida a partir da tradução em termos matemáticos dos fenômenos que influenciam a variação de c .

A ver a concentração dos defeitos como a razão entre a densidade superficial do número de mols de defeitos ($n / mol\ cm^{-2}$) no filme e sua espessura (l), c pode ser expressa como:

$$c = \frac{n}{l} = \frac{n}{V_f q_f} \quad (2.17)$$

Derivando a eq.(2.17) em relação ao potencial tem-se:

$$\frac{dc}{dE} = \left(\frac{\partial c}{\partial n} \right)_{q_f} \frac{dn}{dE} + \left(\frac{\partial c}{\partial q_f} \right)_n \frac{dq_f}{dE}$$

$$\frac{dc}{dE} = \frac{1}{V_f q_f} \frac{dn}{dE} + \left(-\frac{n}{V_f q_f^2} \right) \frac{dq_f}{dE}$$

chega-se à eq.(2.18), abaixo, que relaciona a velocidade de mudança de concentração $\frac{dc}{dE}$ com a velocidade de mudança da densidade de número de mols de defeitos $\frac{dn}{dE}$:

$$\frac{dc}{dE} = \frac{1}{V_f q_f} \frac{dn}{dE} - \frac{c}{q_f} \frac{i}{v} \quad (2.18)$$

Três fatores podem alterar a concentração superficial do número de mols de defeitos (n): a) injeção de defeitos devido à passagem de corrente, reações (2.9) e (2.11); b) recombinação de defeitos, reação (2.12); c) dissociação da sub-rede catiônica em defeitos, reação (2.13). Cada um destes envolve uma velocidade de mudança (derivada) com o potencial aplicado que pode ser expressa matematicamente por equações diferenciais:

$$a) \left(\frac{dn}{dE} \right)_{injeção} = \left(\frac{\kappa}{zF} i \right) \frac{1}{v}$$

onde, κ é a fração de corrente que se destina à formação de defeitos no filme e zF é a carga de um mol de defeitos;

$$\text{b) } \left(\frac{dn}{dE} \right)_{\text{recombinação}} = V_f q_f (-k_r c^2) \frac{1}{v}$$

onde k_r é a constante de velocidade da reação de recombinação (reação (4) no sentido direto na Fig.2.4), c é a concentração de defeitos e v a velocidade de varredura $\left(= \frac{dE}{dt} \right)$;

$$\text{c) } \left(\frac{dn}{dE} \right)_{\text{dissociação}} = V_f q_f (k_d (c_0 - c)) \frac{1}{v}$$

onde k_d é a constante de velocidade da reação de dissociação (reação (4) no sentido inverso na Fig.2.4) e c_0 é concentração de nós em cada sub-rede do filme.

Como conseqüência destes processos, a correspondente equação diferencial para a evolução de n com o potencial é:

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dE} &= \left(\frac{dn}{dE} \right)_{\text{injeção}} + \left(\frac{dn}{dE} \right)_{\text{recombinação}} + \left(\frac{dn}{dE} \right)_{\text{dissociação}} \\ \frac{dn}{dE} &= \left(\frac{\kappa}{zF} i + V_f q_f k_d (c_0 - c) - V_f q_f k_r c^2 \right) \frac{1}{v} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Substituindo a eq.(2.19) na eq.(2.18) obtém-se a equação diferencial para a concentração de defeitos:

$$\frac{dc}{dE} = \frac{1}{V_f q_f} \left(\left(\frac{\kappa}{zF} i + V_f q_f k_d (c_0 - c) - V_f q_f k_r c^2 \right) \frac{1}{v} \right) - \frac{c}{q_f} \frac{i}{v}$$

$$\frac{dc}{dE} = \left(\frac{\kappa}{zFV_f} \frac{i}{q_f} + k_d(c_0 - c) - k_r c^2 - \frac{i}{q_f} c \right) \frac{1}{v} \quad (2.20)$$

onde o termo $\left(\frac{i}{q_f} c \right)$ está vinculado a mudanças em c devido à variação do volume do filme (variação da espessura).

2.2.1.2 – Equações diferenciais para as densidades de corrente e de carga

Para obter a equação diferencial para a densidade de corrente é preciso entender a distribuição do potencial aplicado no sistema *metal/filme/solução*. O potencial aplicado que não causa passagem de corrente pelo sistema é chamado de potencial de Flade (E_F). Assim, para potenciais maiores que E_F há crescimento do filme e para potenciais menores que E_F há redução do filme.

Para filmes contínuos, o comportamento dos potenciais internos no sistema *m/f/s* para os casos de polarização anódica ($E > E_F$) e polarização nula ($E = E_F$) pode ser esquematicamente representado pelo diagrama da Fig.2.5.

O potencial aplicado distribui-se em diferenças de potencial interno nas interfaces e fases compreendidas entre a fase metal do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência: $\Delta\phi_{m/f}$ é a diferença de potencial interno na interface *m/f*, $\Delta\phi_f$ é a diferença de potencial interno no interior do filme (entre uma posição adjacente à interface *m/f* e uma adjacente à interface *f/s*), $\Delta\phi_{f/s}(cte)$ é a diferença de potencial interno, considerada constante, na interface *f/s* e

$\Delta\varphi_{m/s}(ER)$ é a diferença de potencial interno entre o metal do eletrodo de referência (ER) e a solução:

$$E = \Delta\varphi_{m/f} + \Delta\varphi_f + \Delta\varphi_{f/s}(cte) - \Delta\varphi_{m/s}(ER) \quad (2.21)$$

Quando o potencial aplicado é igual ao potencial de Flade, estas diferenças de potencial interno estão em equilíbrio:

$$E_F = \Delta\varphi_{m/f}^e(i=0) + \Delta\varphi_f^e(i=0) + \Delta\varphi_{f/s}(cte) - \Delta\varphi_{m/s}(ER) \quad (2.22)$$

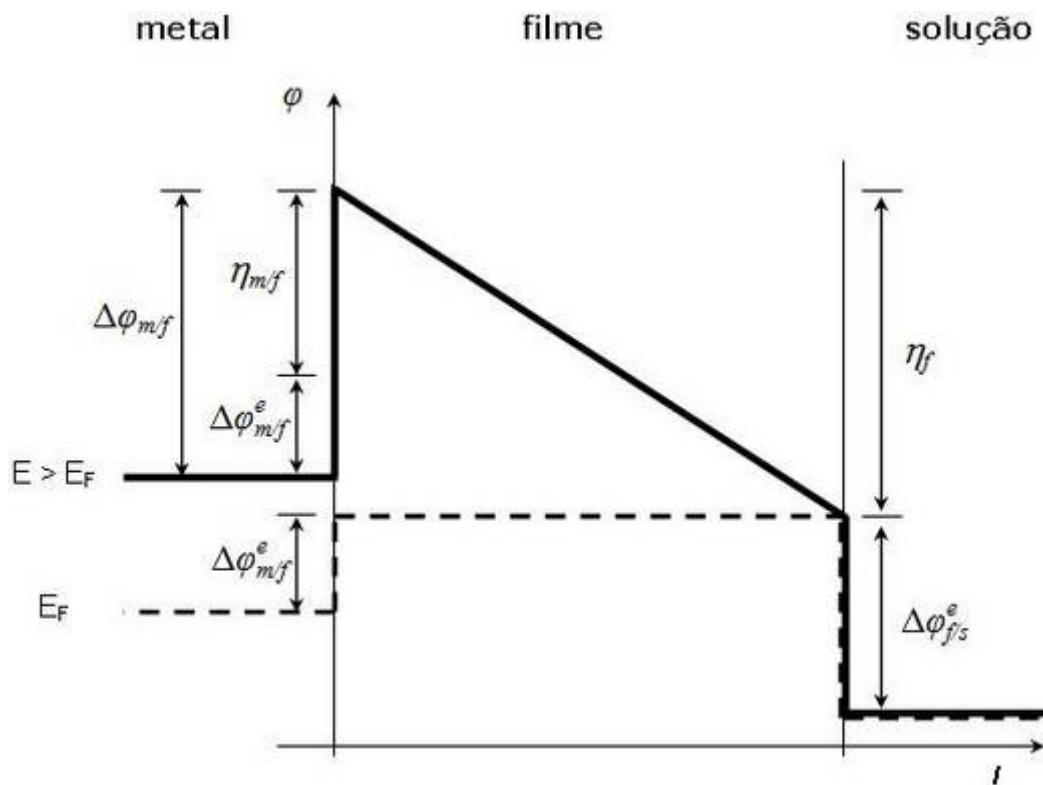


Figura 2.5 – Representação esquemática do potencial interno no sistema *metal/filme/solução* para $E = E_F(i = 0)$ e $E > E_F(i > 0)$.

Subtraindo a eq.(2.21) da eq.(2.22) encontra-se a eq.(2.1) dada por Vetter, com $\eta_{f/s} = 0$ porque se está considerando que a interface f/s não se polariza

$$E - E_F = \eta_{m/f} + \eta_f \quad (2.23)$$

em que os sobrepotenciais na interface m/f ($\eta_{m/f}$) e no filme (η_f) são dadas por

$$\eta_{m/f} = \Delta\varphi_{m/f} - \Delta\varphi_{m/f}^e(i=0) \quad (2.24)$$

$$\eta_f = \Delta\varphi_f - \cancel{\Delta\varphi_f^e(i=0)} = \Delta\varphi_f \quad (2.25)$$

Para a interface m/f a densidade de corrente (i) é proporcional à probabilidade de que o cátion metálico salte da estrutura do metal para uma posição adjacente no filme, seguindo uma estatística de Boltzmann. Quando a reação inversa pode ser desconsiderada isto conduz a uma relação de Tafel entre densidade de corrente e sobrepotencial:

$$\eta_{m/f} = \frac{1}{f \alpha_{m/f}} \ln \left(\frac{i}{i_{m/f}^0} \right) \quad (2.26)$$

onde $\eta_{m/f}$ é o sobrepotencial na interface m/f , $\alpha_{m/f}$ o coeficiente de transferência de carga na interface m/f , $i_{m/f}^0$ a densidade de corrente de troca na interface m/f e $f = F/RT$.

Uma razão para desprezar a reação inversa de (2.9), vinculada a uma nova interpretação para o potencial de Flade durante uma voltametria, é dada no item 4.1.

Para o transporte de cargas no interior do filme admite-se um comportamento ôhmico, em que a relação (2.8) é válida. Supõe-se que os efeitos de carga espacial devidos à carga iônica presente no interior do filme são desprezíveis quando comparados às densidades de carga líquidas nas interfaces

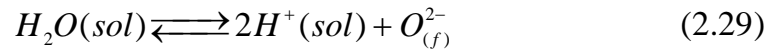
m/f e f/s . No caso da Fig.2.5, a interface m/f está com excesso de carga positiva e a interface f/s com excesso de carga negativa. Expressando o campo elétrico através do filme pela razão entre a queda ôhmica no filme e a espessura:

$$\hat{E} = \frac{\eta_f}{l} = \frac{\eta_f}{V_f q_f} \quad (2.27)$$

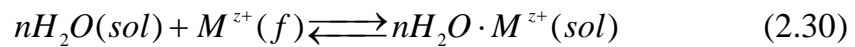
e substituindo a eq.(2.27) na eq.(2.8) é estabelecida a relação entre o sobrepotencial no filme e a densidade de corrente:

$$\eta_f = \rho_f V_f q_f i \quad (2.28)$$

A diferença de potencial interno na interface f/s é determinada, no caso do filme ser um óxido, pelo equilíbrio da reação (2.29) abaixo, onde $O^{2-}(f)$ simboliza um ânion na sub-rede aniônica do filme



e, quando há dissolução do filme, também pela reação de perda de cátions do filme, $M^{z+}(f)$, para a solução, $nH_2O \cdot M^{z+}(sol)$, e sua inversa:



A concentração do íon solvatado na solução depende da capacidade que esta solução tem para dissolver o filme presente sobre a superfície metálica. Como neste trabalho o interesse principal está no estudo do crescimento do filme, supõe-se que o filme não se dissolve frente à solução e que esta não possui íons metálicos inicialmente. Em casos reais, contudo, o filme sempre

apresenta alguma velocidade de dissolução, mesmo que a solução seja escolhida de modo a evitar este processo.

A densidade de corrente de troca da reação (2.29) é proporcional às atividades de seus reagentes e produtos, ânion oxigênio no filme, água e íon H^+ na solução. Quando a dissolução do filme é baixa os valores destas atividades são muito maiores que o valor da atividade do produto da reação (2.30), $nH_2O \cdot M^{z+}(sol)$, que, por isso, possui densidade de corrente de troca muito menor. Isto significa que, nestas condições, a diferença de potencial interno na interface f/s é determinada pela reação (2.29) e, ademais, se o pH superficial for mantido constante durante o crescimento, $\Delta\phi_{f/s}$ será constante.

Finalmente, supondo que há continuidade da corrente:

$$i = i_{m/f} = i_f \quad (2.31)$$

isto é, que a corrente que circula pela interface m/f é a mesma que circula pelo filme, uma equação diferencial para a densidade de corrente pode ser obtida substituindo-se as eqs.(2.26) e (2.28) em (2.23):

$$E = \frac{1}{f \alpha_{m/f}} \ln \left(\frac{i}{i_{m/f}^0} \right) + \rho_f V_f q_f i + E_F \quad (2.32)$$

Derivando a eq.(2.32) em relação ao potencial:

$$1 = \frac{1}{\alpha_{m/f} f i} \frac{di}{dE} - \frac{1}{\alpha_{m/f} f i_{m/f}^0} \frac{di_{m/f}^0}{dE} + \rho_f V_f q_f \frac{di}{dE} + \rho_f V_f i \frac{dq_f}{dE} + q_f V_f i \frac{d\rho_f}{dE} + \frac{dE_F}{dE} \quad (2.33)$$

e resolvendo para $\frac{di}{dE}$, encontra-se a equação diferencial para a densidade de corrente:

$$\frac{di}{dE} = \frac{1 - \frac{\rho_f V_f i^2}{v} - q_f V_f i \frac{d\rho_f}{dE} + B}{\frac{1}{\alpha f} + \rho_f V_f q_f i} i \quad (2.34)$$

onde foi utilizada a definição de velocidade de varredura $v = \frac{dE}{dt}$ e B é dado por

$$B = \frac{1}{\alpha f i_{m/f}^0} \frac{di_{m/f}^0}{dE} - \frac{dE_F}{dE} \quad (2.35)$$

Um dos resultados deste trabalho é uma nova interpretação para o potencial de Flade durante uma voltametria. Ela será apresentada na seção 4.1 onde será mostrado que $B = 0$.

A densidade de carga do filme durante o transiente é igual à densidade de carga do filme inicial, $q_{f,0}$, mais a densidade de carga fornecida ao filme durante o crescimento pela passagem de corrente:

$$q_f = q_{f,0} + \frac{1}{v} \int i dE \quad (2.36)$$

Esta equação pode ser expressa numa forma diferencial equivalente a:

$$\frac{dq_f}{dE} = \frac{i}{v} \quad (2.37)$$

2.2.2 – Sistema de equações diferenciais que modelam o crescimento de filmes sobre metais

As eqs.(2.16), (2.20), (2.34) e (2.37) formam o sistema de equações necessárias para a descrição da dependência com o potencial do crescimento de filmes sobre metais.

2.3 – Objetivos

Este trabalho tem como objetivo estudar via simulação o crescimento de filmes sobre metais sob condições voltamétricas, usando para isto um modelo ôhmico para a relação *densidade de corrente/sobrepotencial* no filme e assumindo que a contribuição de gradientes de concentração de defeitos para o transporte iônico no interior do filme é desprezível quando comparada à contribuição da migração (caso de filmes ultrafinos).

A abordagem através de simulação é apropriada, pois permitirá: i) comprovar se o modelo qualitativo é correto; e ii) calcular grandezas inacessíveis experimentalmente. A partir do modelo podem se realizar os chamados “experimentos computacionais”, que equivalem a um experimento idealizado, no qual todos os fatores experimentais são perfeitamente controlados e os resultados obtidos revelam a “natureza” de um sistema teórico que se comporta exatamente como descrito pelo modelo. A comparação entre os resultados simulados e os experimentais permite ampliar o entendimento do modelo proposto e do sistema investigado.

Capítulo 3

METODOLOGIA

3.1 – Metodologia para a resolução das equações diferenciais do modelo

Apesar da simplificação de se ter desconsiderado os gradientes de concentração de defeitos no interior do filme, mesmo assim, até a formulação mais simples (consideração de ρ_f constante) já resulta em equações diferenciais sem solução analítica. Isto é, não se consegue resolver as equações por métodos analíticos e explicitar as funções desconhecidas (c , ρ_f , i e q_f) em termos do potencial.

Nestes casos, a integração numérica é a única maneira de obter informações sobre as curvas de c , ρ_f , i e q_f vs. E .

O processo de solução numérica envolve a discretização da variável independente das equações diferenciais, o que permite transformá-las em equações algébricas. Então, o valor da função desconhecida é obtido por aproximação em cada potencial.

O procedimento pode ser ilustrado pela aplicação do método mais simples, o de Euler (BOYCE e DIPRIMA, 2000). Dada uma equação diferencial:

$$\frac{dy}{dt} = f(x, y) \quad (3.1)$$

e uma condição inicial

$$y(x_0) = y_0 \quad (3.2)$$

sabe-se pela eq.(3.2) que a solução passa pelo ponto inicial (y_0 , x_0) e pela eq.(3.1) que sua inclinação neste ponto é $f(x_0, y_0)$. Assim, conhecida a solução $y(x_0)$ no valor x_0 da variável independente torna-se possível estimar a solução $y(x_1)$ num outro ponto, $x_1 (= x_0 + \Delta x)$, ou seja:

$$y_1 = y_0 + hf(x_0, y_0) + O(h^2)$$

onde h é o tamanho do passo Δx da variável independente e $O(h^2)$ o erro local associado a cada iteração (o expoente p de h em $O(h^p)$ está associado à *ordem* do método, quanto maior ela seja (maior p) maior é a precisão do método). De modo geral, se $y(x_n)$, também denotado por y_n e $x_n (= x_0 + nh)$ são conhecidos é possível calcular y_{n+1} em $x_{n+1} (= x_0 + (n+1)h)$:

$$y_{n+1} = y_n + hf(x_n, y_n) + O(h^2) \quad (3.3)$$

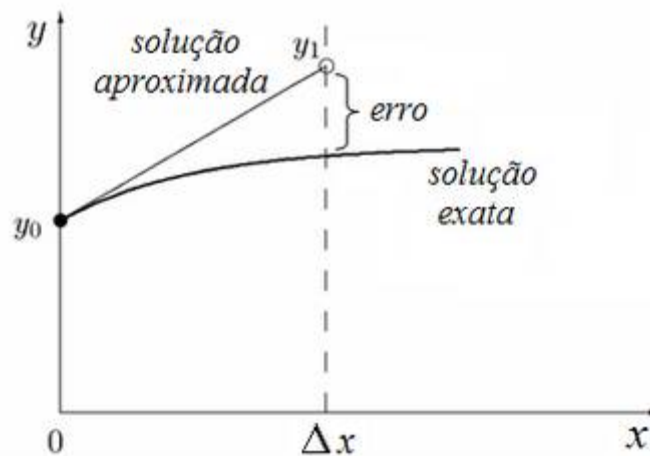


Figura 3.1 – Ilustração do método de Euler (BRITZ, 2005).

Assim, de acordo com a eq.(3.3), conhecidos os valores de concentração, resistividade, densidade de corrente e densidade de carga num potencial inicial E_0 é possível aproximar os valores de c , ρ_f , i e q_f num outro valor de potencial $E_1 = E_0 + \Delta E$:

Condição Inicial em E_0 Aproximação em E_1

$$c(E_0) = c_0$$

$$c(E_1) \approx c_1 = c_0 + \Delta E \left(\frac{dc}{dE} \right)_0$$

$$\rho_f(E_0) = \rho_{f,0}$$

$$\rho_f(E_1) \approx \rho_{f,1} = \rho_{f,0} + \Delta E \left(\frac{d\rho_f}{dE} \right)_0$$

$$i(E_0) = i_0$$

$$i(E_1) \approx i_1 = i_0 + \Delta E \left(\frac{di}{dE} \right)_0$$

$$q_f(E_0) = q_{f,0}$$

$$q_f(E_1) \approx q_{f,1} = q_{f,0} + \Delta E \left(\frac{dq_f}{dE} \right)_0$$

Esta operação pode ser repetida (iterada) agora para encontrar o valor aproximado de c , ρ_f , i e q_f em um outro potencial $E_2 = E_1 + \Delta E$, a partir dos valores encontrados $c(E_1)$, $\rho_f(E_1)$, $i(E_1)$ e $q_f(E_1)$. Tal procedimento pode ser repetido até se encontrar o valor aproximado de c , ρ_f , i e q_f no potencial final da varredura, E_f .

Existem outros métodos numéricos com erro local e global menor (maior p) que o associado ao método de Euler. Os métodos de integração numérica mais comumente utilizados são aqueles da família de métodos Runge-Kutta (VERNER, 1991).

No presente trabalho foi implementado o algoritmo do método de Runge-Kutta-Fehlberg (BURDEN e FAIRES, 2000), um método de quarta ordem ($p = 4$) com tamanho de passo variável. A variação do tamanho do passo (h) é bastante interessante dado que pode economizar o tempo de cálculo (aumentando h quando a função desconhecida não varia repentinamente) e manter as aproximações dentro de uma precisão previamente estabelecida (diminuindo h quando a função desconhecida varia repentinamente).

Uma vez solucionado o problema de resolver as equações diferenciais, a próxima tarefa foi encontrar valores adequados dos parâmetros e das condições iniciais que fornecessem resultados que reproduzem o comportamento das curvas experimentais. Isto foi feito por tentativa, atribuindo a eles valores dentro de um intervalo tal que preservassem o sentido físico. Em todas as investigações a carga inicial foi mantida fixa num valor correspondente a uma monocamada.

3.2 – Metodologia imaginada experimentalmente

A metodologia experimental imaginada foi a seguinte: o eletrodo de trabalho possui sua superfície recoberta por um filme ultrafino de uma monocamada de espessura (densidade de carga da ordem de 0.5 mC cm^{-2}). Este é, possivelmente, o caso para eletrodos de metais não nobres que apresentam naturalmente um filme de óxido após uma preparação normal da superfície, desde que não estejam em solução suficientemente ácida. Para o sistema *metal/filme/solução* foi considerada uma solução frente a qual o filme apresente solubilidade bastante baixa, a ponto de se desprezar o processo de dissolução. A imersão do eletrodo em solução foi imaginada com ele já polarizado no potencial inicial E_i contra um eletrodo de referência e imediatamente submetido a uma varredura de potencial crescente em uma velocidade v (para evitar qualquer processo de envelhecimento em E_i), durante a qual o filme cresce. E_i foi escolhido anódico com relação ao potencial de Flade, E_F , o potencial de corrente zero do filme.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos resultados das simulações referentes ao crescimento de filmes de óxido sobre metais, realizadas de acordo com as teorias desenvolvidas nos últimos anos e descritas na Sec.2.2.

Das discussões sobre a relação entre *densidade de corrente* (i) e *sobrepotencial* ($\eta_{m/f}$) na interface *metal/filme* (m/f), e as possíveis reações a aí ocorrer, surge uma nova visão sobre o comportamento do potencial de Flade durante uma voltametria (ver item 4.1).

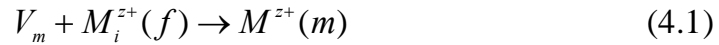
Segundo o modelo ôhmico a queda de potencial através do filme é linear e a resistividade iônica média do filme (ρ_f) varia durante o crescimento do óxido, passando por um mínimo, o que explicaria o pico de densidade de corrente em transientes voltamétricos. Porém, antes, das simulações feitas com (ρ_f) variável (ver item 4.3), para efeitos de comparação, serão apresentadas simulações com (ρ_f) constante (ver item 4.2).

Quando o modelo ôhmico é aplicado a resultados experimentais supõe-se que o potencial de pico de corrente coincide com o potencial de mínimo de resistividade. Entretanto, esta suposição não foi completamente confirmada pelos resultados de simulação. Resultados e discussão sobre este problema serão apresentados na seção 4.4.

4.1 – O potencial de Flade e a densidade de corrente de troca durante uma voltametria

Como já ressaltado no Capítulo 2, os defeitos pontuais recombinantes, *cátions metálicos intersticiais* ($M^{z+}_i(f)$) e *vacâncias na rede catiônica do filme* (V_c), no filme prévio tem alto grau de colapso nas interfaces próximas. Isto confere ao filme inicial baixa concentração de defeitos c e, por conseqüência, elevada resistividade iônica média ρ_f . Ademais, como a concentração de vacâncias metálicas no metal (V_m), provavelmente, é bastante

reduzida antes da polarização anódica, pode-se inferir que, por carência de reagentes, a reação catódica de transferência de carga em m/f :



é desfavorecida em relação à reação de injeção de defeitos no filme em m/f :



Contudo, ao avançar do transiente, a reação direta (4.2) de transferência de carga na interface m/f vai produzindo cátions intersticiais no filme e vacâncias metálicas no metal. O acúmulo destes propiciaria condições à ocorrência, em magnitude não desprezível, da reação catódica (4.1).

Portanto, faz-se necessário investigar até onde esta reação não adquire importância ou encontrar as razões teóricas de porque ela não deve ser tida em conta durante o crescimento.

Segundo a teoria cinética de reações de eletrodo, quando o processo de transferência de carga é controlado por ativação, a densidade de corrente está vinculada ao sobrepotencial de acordo com a equação de Butler-Volmer:

$$i = i_0(e^{\alpha f \eta_{m/f}} - e^{-(z-\alpha)f \eta_{m/f}}) \quad (4.3)$$

onde i_0 é a densidade de corrente de troca, α ($= \beta z$, onde β é o coeficiente de simetria) o coeficiente de transferência de carga, z a carga dos defeitos, f igual a F/RT e $\eta_{m/f}$ o sobrepotencial na interface *metal/filme*.

Analisando a eq.(4.3) para valores dos parâmetros adequados ao sistema em estudo ($\alpha = 1$, $z = 2$ e $T = 298,15$ K), vê-se que o termo catódico contribui com menos de 1% para a densidade de corrente total para um sobrepotencial anódico de, aproximadamente, 60 mV:

$$\frac{e^{-(z-\alpha)f\eta}}{e^{\alpha f\eta}} = e^{-zf\eta} \leq 0,01 \quad (4.4)$$

Então, embora, por um lado, a reação catódica (4.1) tenha baixa concentração de seus reagentes no início do crescimento, por outro, ela pode ser favorecida a baixos sobrepotenciais (para $0 < \eta_{m/f} < 60 \text{ mV}$ a reação catódica poderia dar contribuição não desprezível à densidade de corrente total). Porém, existem razões teóricas a mostrar que mesmo no início do crescimento o sobrepotencial na interface m/f pode ser maior do que 60 mV . Isto será melhor entendido após a discussão seguinte sobre o comportamento do potencial de Flade (E_F) durante uma voltametria.

4.1.1 – O potencial de Flade e sua dependência com a concentração de defeitos pontuais no filme

Conforme dito no Capítulo 2, o potencial de Flade é aquele potencial que, quando aplicado ao sistema $m/f/s$, não causa passagem de corrente e foi definido pela eq.(2.22):

$$E_F = \Delta\varphi_{m/f}^e(i=0) + \Delta\varphi_{f/s}(cte) - \Delta\varphi_{m/s}(ER)$$

Entretanto, a diferença de potencial interno de equilíbrio em m/f , $\Delta\varphi_{m/f}^e(i=0)$, não se mantém constante durante um experimento voltamétrico. Esta diferença de potencial interno é determinada pelo equilíbrio entre as reações (4.1) e (4.2), que por sua vez é determinado pela seguinte igualdade de potenciais eletroquímicos:

$$\tilde{\mu}_{M^{z+}}^m = \tilde{\mu}_{M_i^{z+}}^f + \tilde{\mu}_V^m \quad (4.5)$$

onde $\tilde{\mu}_j^\alpha$ é o potencial eletroquímico da espécie j na fase α , definido em termos do potencial químico $\bar{\mu}_j^\alpha$ e do potencial interno φ^α da fase α como:

$$\tilde{\mu}_j^\alpha = \bar{\mu}_j^\alpha + z_j F \varphi^\alpha \quad (4.6)$$

Utilizando esta definição na eq.(4.5) pode-se proceder o seguinte desenvolvimento:

$$\left(\bar{\mu}_{M^{z+}}^m + z_{M^{z+}} F \varphi^m \right) = \left(\bar{\mu}_{M_i^{z+}}^f + z_{M_i^{z+}} F \varphi^f \right) + \left(\bar{\mu}_V^m + z_V F \varphi^m \right) \quad (4.7)$$

Dado que dentro de metais não há cargas, o número de carga das vacâncias metálicas é nulo, $z_V = 0$, e a eq.(4.7) reduz-se a:

$$\left(\bar{\mu}_{M^{z+}}^m + z_{M^{z+}} F \varphi^m \right) = \left(\bar{\mu}_{M_i^{z+}}^{f,\circ} + RT \ln c_{M_i^{z+}} + z_{M_i^{z+}} F \varphi^f \right) + \bar{\mu}_V^m$$

em que usou-se a definição de potencial químico para uma espécie j , isto é:

$$\bar{\mu}_j^\alpha = \bar{\mu}_j^{\alpha,\circ} + RT \ln c_j$$

onde $\bar{\mu}_j^{\alpha,\circ}$ inclui o potencial químico padrão e o termo relacionado ao coeficiente de atividade, γ_j .

Finalmente, isolando os potenciais internos encontra-se a dependência da diferença de potencial interno de equilíbrio da interface m/f com a concentração de defeitos $c_{M_i^{z+}(f)}$:

$$\Delta\varphi_{m/f}^e = \Delta\varphi_{m/f}^{e,o} + \frac{1}{zf} \ln c_{M_i^{z+}(f)} \quad (4.8)$$

onde,

$$\Delta\varphi_{m/f}^e = \varphi^m - \varphi^f \quad \text{e} \quad \Delta\phi_{m/f}^{e,o} = \frac{\mu_{M_i^{z+}}^{-f,o} + \mu_V^{-m} - \mu_{M^{z+}}^{-m}}{zF}$$

$\Delta\phi_{m/f}^{e,o}$ é a diferença de potencial interno na interface m/f no equilíbrio e no estado padrão (para $c_{M_i^{z+}(f)}$ em uma solução sólida ideal padrão).

Então, substituindo a eq.(4.8) em (2.22) encontra-se que o potencial de Flade possui uma dependência logarítmica com a concentração de defeitos no filme:

$$E_F = E_F^\circ + \frac{1}{zf} \ln c_{M_i^{z+}(f)} \quad (4.9)$$

com E_F° dado por:

$$E_F^\circ = \Delta\varphi_{m/f}^{e,o} + \Delta\varphi_{f/s}(cte) - \Delta\varphi_{m/s}(ER) \quad (4.10)$$

Na dedução acima assumiu-se que $z_{M_i^{z+}(f)} = z_{M^{z+}(m)} = z$ e que as concentrações de vacâncias metálicas e de cátions metálicos no metal são constantes.

Como durante uma voltametria a injeção de defeitos produz variação da concentração de $M_i^{z+}(f)$, há uma variação de E_F com o potencial aplicado, E . A derivação da eq.(4.9) fornece a taxa de variação de E_F com E :

$$\frac{dE_F}{dE} = \frac{1}{zf} \frac{1}{c_{M_i^{z+}(f)}} \frac{dc_{M_i^{z+}(f)}}{dE} \quad (4.11)$$

A variação de E_F num experimento voltamétrico é muito importante para explicar porque há numa mesma região de potencial, densidade de corrente anódica durante o crescimento anódico do filme e densidade de corrente catódica durante a redução do filme por uma varredura catódica. A razão é que o potencial de Flade está variando numa maneira correspondente porque, para se ter densidades de corrente anódica ou catódica, o potencial E deve estar anódico ou catódico com relação a E_F , e o potencial de Flade está variando durante uma voltametria. Este raciocínio também é válido para reações de pares redox em solução, onde E_F pode ser identificado pelo potencial reversível.

Como a concentração de defeitos em função do potencial passa por um máximo (ver item 4.3) o potencial de Flade, pela eq.(4.9), também deve fazê-lo.

Como será visto na seção seguinte a variação de E_F não tem efeito sobre a curva de densidade de corrente versus potencial. Isto acontece porque a densidade de corrente de troca (i_0) também varia durante uma voltametria de maneira tal que cancela os efeitos da variação de E_F sobre i/E .

Deve-se notar, contudo, que E_F interfere na parcela de contribuição dos componentes anódico e catódico à densidade de corrente total. Pela eq.(2.1) pode-se ver que o sobrepotencial em m/f aumenta com a diminuição de E_F :

$$\eta_{m/f} = E - \eta_f - E_F$$

e pela eq.(4.3) vê-se que o crescimento de $\eta_{m/f}$ desfavorece o termo catódico da corrente. Assim, desde que E_F seja suficientemente negativo, o termo catódico pode ser desprezado, como o fazem os modelos de alto campo.

4.1.2 – A densidade de corrente de troca e sua dependência com a concentração de defeitos pontuais no filme

A variação do potencial de Flade implica também na variação da densidade de corrente de troca i_0 , já que esta é definida neste potencial. É possível afirmar, usando a teoria do complexo ativado, a seguinte seqüência de equações, por exemplo, para o caso anódico:

$$\begin{aligned} i_{m/f}^0 &= zFv_a = zFk_a = zFA \exp\left(\frac{\Delta \tilde{G}_a^{\circ, \neq}}{RT}\right) \\ &= zFA \exp\left(\frac{\Delta \tilde{G}_{a,q}^{\circ, \neq}}{RT}\right) \exp(\alpha_a f \Delta \phi_{m/f}^e) \end{aligned} \quad (4.12)$$

onde v_a é a velocidade da reação anódica (em $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), k_a a constante de velocidade desta reação, A o termo pré-exponencial da teoria do complexo ativado, $\Delta \tilde{G}_a^{\circ, \neq}$ a energia livre padrão de ativação para a reação anódica eletroquímica correspondente à eq.(4.2), $\Delta \tilde{G}_{a,q}^{\circ, \neq}$ é a parte química de $\Delta \tilde{G}_a^{\circ, \neq}$ e $\alpha_a f \Delta \phi_{m/f}^e$ é a parte elétrica de $\Delta \tilde{G}_a^{\circ, \neq}$, no complexo ativado. No potencial de Flade este último termo torna-se $\alpha_a f \Delta \phi_{m/f}^e$. Isto implica, segundo a eletroquímica tradicional, que:

$$\Delta \tilde{G}_a^{\circ, \neq} = \Delta \tilde{G}_{a,q}^{\circ, \neq} + \alpha_a f \Delta \phi_{m/f}^e \quad (4.13)$$

Quando a eq.(4.8) é levada em conta na eq.(4.12) a densidade de corrente de troca pode ser expressada como:

$$i_{m/f}^0 = zFA \exp\left(\frac{\Delta \tilde{G}_{a,q}^{\circ, \neq}}{RT}\right) \exp\left(\alpha_a f \left(\Delta \phi_{m/f}^{e,o} + \frac{1}{zf} \ln c_{M_i^{z+}(f)}\right)\right)$$

$$i_{m/f}^0 = i_{m/f}^{0,o} c_{M_i^{z+}(f)}^{\frac{\alpha_a}{z}} \quad (4.14)$$

onde $i_{m/f}^{0,o}$ é a densidade de corrente de troca padrão (para $c_{M_i^{z+}(f)}$ padrão) dada por:

$$i_{m/f}^{0,o} = zFA \exp\left(\Delta \tilde{G}_{a,q}^{\circ,\neq}\right) \exp\left(\alpha_a f \Delta \varphi_{m/f}^{e,o}\right)$$

A eq.(4.14) também pode ser obtida da expressão de i_0 de uma reação eletroquímica catódica.

A taxa de variação de i_0 com E durante uma voltametria é dada pela derivação da eq.(4.14):

$$\frac{di_{m/f}^0}{dE} = zFA \exp\left(\Delta \tilde{G}_{a,q}^{\circ,\neq}\right) \exp\left(\alpha_a f \Delta \varphi_{m/f}^{e,o}\right) \frac{\alpha_a}{z} c_{M_i^{z+}(f)}^{\frac{\alpha_a}{z}-1} \frac{dc_{M_i^{z+}(f)}}{dE}$$

$$\frac{di_{m/f}^0}{dE} = i_{m/f}^0 \frac{\alpha_a}{z} \frac{1}{c_{M_i^{z+}(f)}} \frac{dc_{M_i^{z+}(f)}}{dE} \quad (4.15)$$

A substituição das eqs.(4.11) e (4.15) em (2.35) comprova que B se anula durante o transiente voltamétrico:

$$B = \frac{1}{\alpha f i_{m/f}^0} \left(i_{m/f}^0 \frac{\alpha_a}{z} \frac{1}{c_{M_i^{z+}(f)}} \frac{dc_{M_i^{z+}(f)}}{dE} \right) - \left(\frac{1}{zf} \frac{1}{c_{M_i^{z+}(f)}} \frac{dc_{M_i^{z+}(f)}}{dE} \right) = 0$$

e a equação diferencial para a densidade de corrente reduz-se a:

$$\frac{di}{dE} = \frac{1 - \frac{\rho_f V_f i^2}{v} - q_f V_f i \frac{d\rho_f}{dE}}{\frac{1}{\alpha f} + \rho_f V_f q_f i} i \quad (4.16)$$

A eq.(4.16) é válida quando a reação (4.1) pode ser desprezada em relação à reação (4.2). Nestas condições a relação entre densidade de corrente e sobrepotencial na interface m/f é do tipo Tafel

$$i = i_{m/f}^0 e^{\alpha f \eta_{m/f}} \quad (4.17)$$

Pela discussão acima este é o caso quando $\eta_{m/f} > 60 \text{ mV}$, o que pode ser atingido já no potencial E_i para baixas concentrações dos defeitos que conduzam a um E_F suficientemente catódico.

4.2 Simulações para ρ_f constante

As simulações a ρ_f constante podem ser aplicadas à modelação de casos em que o crescimento do filme dá-se sem injeção de defeitos recombinantes. É o que acontece, por exemplo, em condições estacionárias, onde o transporte iônico no interior do filme é feito através de vacâncias catiônicas, V_c , e vacâncias aniônicas, V_a .

Quando não há variação da resistividade iônica do filme, $\frac{d\rho_f}{dE} = 0$,

a equação diferencial (4.16) para a densidade de corrente reduz-se a:

$$\frac{di}{dE} = \frac{1 - \frac{\rho_f V_f i^2}{v}}{\frac{1}{\alpha f} + \rho_f V_f q_f i} i \quad (4.18)$$

Um transiente de densidade de corrente vs. potencial, simulado a ρ_f constante, é apresentado na Fig.4.1. Os valores de densidade de corrente e de carga iniciais utilizados foram, respectivamente, $10^{-1} \mu A \text{ cm}^{-2}$ e $0,5 \text{ mC cm}^{-2}$, a resistividade iônica foi mantida constante ao valor de $5,2 \cdot 10^9 \Omega \text{ cm}$ (que corresponde, pela eq.(2.15), a uma concentração de $5 \cdot 10^5 \text{ mol cm}^{-3}$) e os parâmetros foram $c_0 = 0.1 \text{ mol cm}^{-3}$, $V_f = 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$, $E_F^\circ = -1,14 \text{ volts}$, $\alpha = 1$, $z = 2$ e $f = 38,92 \text{ V}^{-1}$.

Durante uma varredura anódica, ao se aumentar o potencial, a densidade de corrente aumenta devido ao crescimento do sobrepotencial, η ($= E - E_F$). Para cada potencial aplicado parte do sobrepotencial é gasto na interface m/f ($\eta_{m/f}$) e parte no interior do filme (η_f). Inicialmente, devido à baixa espessura pouca queda ôhmica é requerida para a passagem de corrente no filme e η cai praticamente todo em $\eta_{m/f}$, o que se traduz num crescimento inicial quase exponencial da densidade de corrente. Porém, à medida que a corrente aumenta a velocidade de espessamento do filme também aumenta e, conseqüentemente, cada vez a queda ôhmica dentro do filme se torna maior. Com o avançar do crescimento anódico chega-se a um momento em que o sobrepotencial passa a ser consumido mais no filme do que na interface *metal/filme*, então, $\eta_{m/f}$ atinge um máximo (e também a densidade de corrente pela eq.(2.26)) e a partir daí toda polarização adicional posterior gasta-se em η_f (ver Fig.4.2).

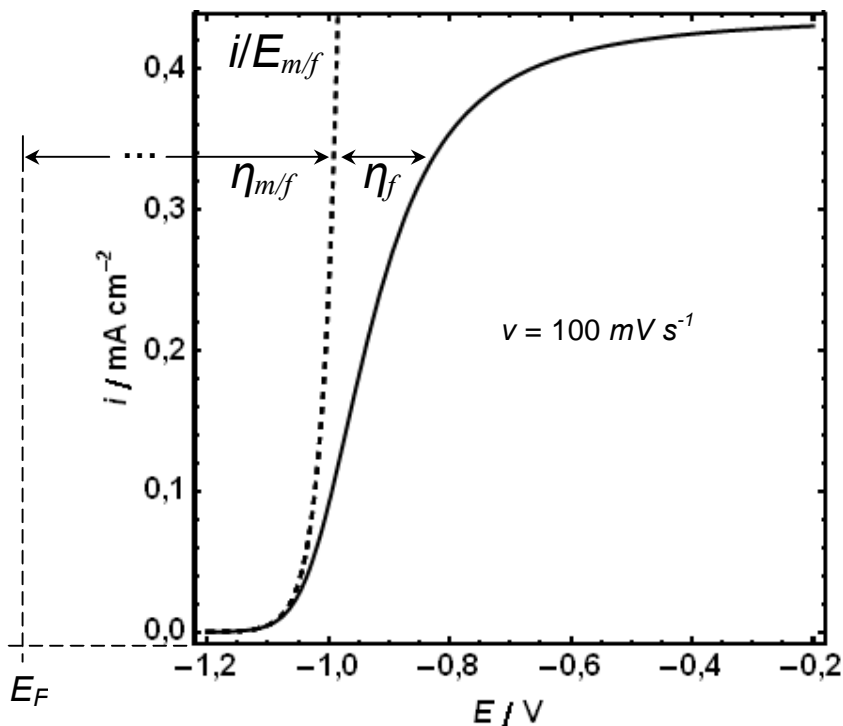


Figura 4.1 – Curva simulada de i vs. E a ρ constante, $v = 100 \text{ mV/s}$. A curva pontilhada representa i vs. $E_{m/f} (= E - \eta_f)$. Ver no texto os dados para o cálculo.

O patamar de corrente pode ser entendido também por análise da eq.(4.18). A derivada de i é diretamente proporcional à diferença $\left(1 - \frac{\rho_f V_f i^2}{v}\right)$; isto significa que à medida que i aumenta menor se torna esta diferença e, conseqüentemente, a velocidade de aumento de i . Assim, com o avançar do transiente voltamétrico a densidade de corrente cresce cada vez mais lentamente e tende assintoticamente a um patamar.

Desse modo, a considerar os parâmetros do filme constantes, a resposta do sistema $m/f/s$ em um transiente voltamétrico é uma curva polarográfica. Como se verá na seção seguinte a aparição de picos em transientes voltamétricos pode estar vinculada à variação da resistividade iônica do filme.

A curva pontilhada na Fig.4.1 é uma representação da densidade de corrente i vs. o potencial corrigido pela queda ôhmica no filme, $E_{mf} (= E - \eta_f)$. Esta curva permite determinar a queda ôhmica no filme, pela distância entre a curva i/E e a curva i/E_{mf} , e o sobrepotencial na interface m/f pela distância entre o potencial de Flade e a curva i/E_{mf} .

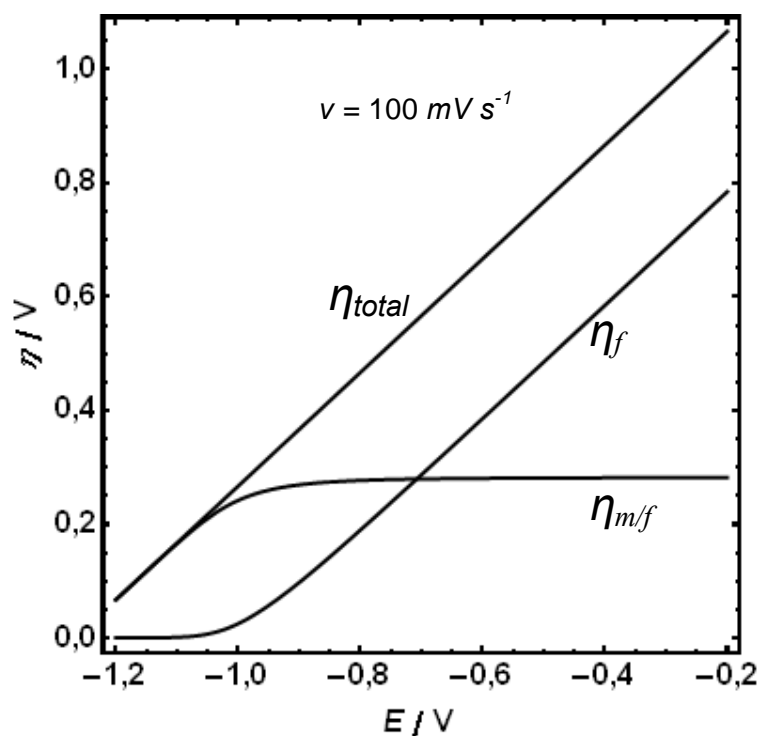


Figura 4.2 – Representação do sobrepotencial total e sua distribuição entre sobrepotenciais na interface m/f ($\eta_{m/f}$) e no filme (η_f) em função do potencial aplicado. Ver no texto os dados para os cálculos.

As simulações mostraram que, para os mesmos valores das condições iniciais e dos parâmetros, as curvas i/E_{mf} produzidas a diferentes taxas de varredura se sobrepõem, isto é, a curva i/E_{mf} é única, como pode ser visto na Fig. 4.3. Este resultado é uma das suposições consideradas quando se

aplica o modelo ôhmico a resultados experimentais(D'ALKAINE e SANTANNA, 1998; D'ALKAINE; BERTON e TÚLIO, 2004).

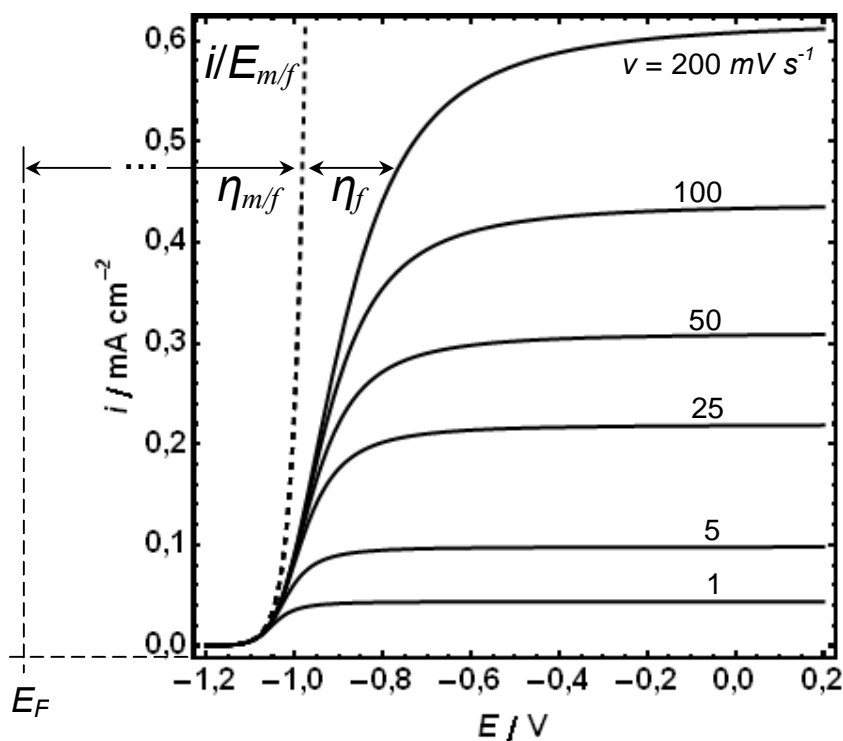


Figura 4.3 – Curvas simuladas de i vs. E a ρ constante e diferentes velocidades de varredura. Também está representada (curva pontilhada) i vs. $E_{m/f}$. Ver no texto os dados para os cálculos.

No caso em que não há mudanças na resistividade iônica do filme ρ_f (concentração de defeitos constante), o potencial de Flade e a densidade de corrente de troca mantém-se invariáveis durante o transiente voltamétrico.

Vê-se que as curvas têm um crescimento inicial comum e que as correntes de patamar (i_{pat}) aumentam com a velocidade de varredura. Pela eq.(4.18), é previsto que a ρ_f constante, i_{pat} varie linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura e passe por zero. Isto é confirmado pela representação de i_{pat} vs. $v^{1/2}$ apresentada na Fig.4.4.

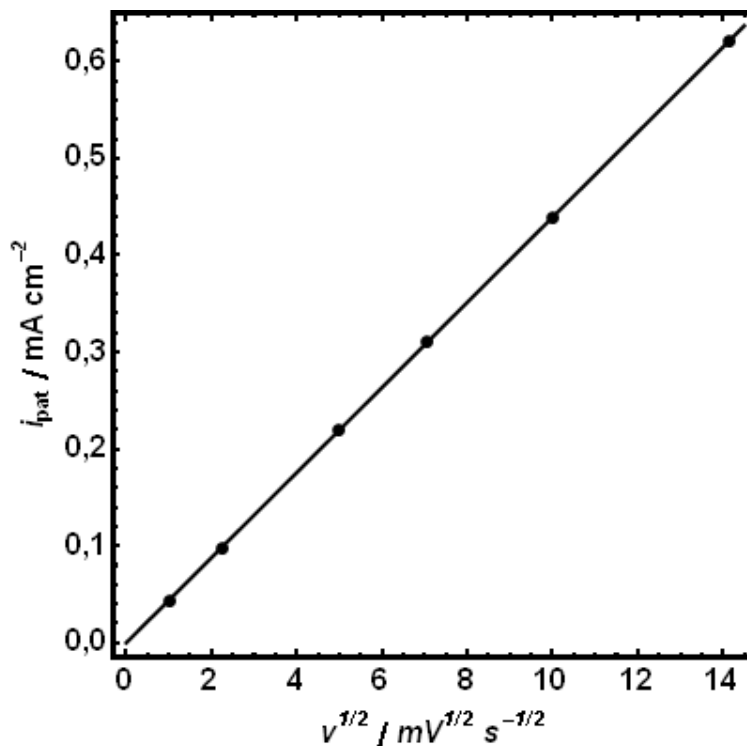


Figura 4.4 – Representação da densidade de corrente de patamar vs. raiz quadrada da velocidade de varredura. Dados obtidos da Figura 4.3.

As densidades de carga correspondentes às curvas de corrente da Fig.4.3 estão representadas na Fig.4.5. Vê-se que na região em que a densidade de corrente atinge o patamar a densidade de carga passa a crescer linearmente com o potencial, como esperado. À medida que a velocidade de varredura aumenta, a velocidade de aumento de q (e da espessura, pela eq.(2.3)) diminui. Este comportamento é interpretado em termos de tempo de envelhecimento. A Fig.4.5 é importante porque a partir dos valores de densidade de carga pode-se encontrar a espessura do filme pela eq.(2.3).

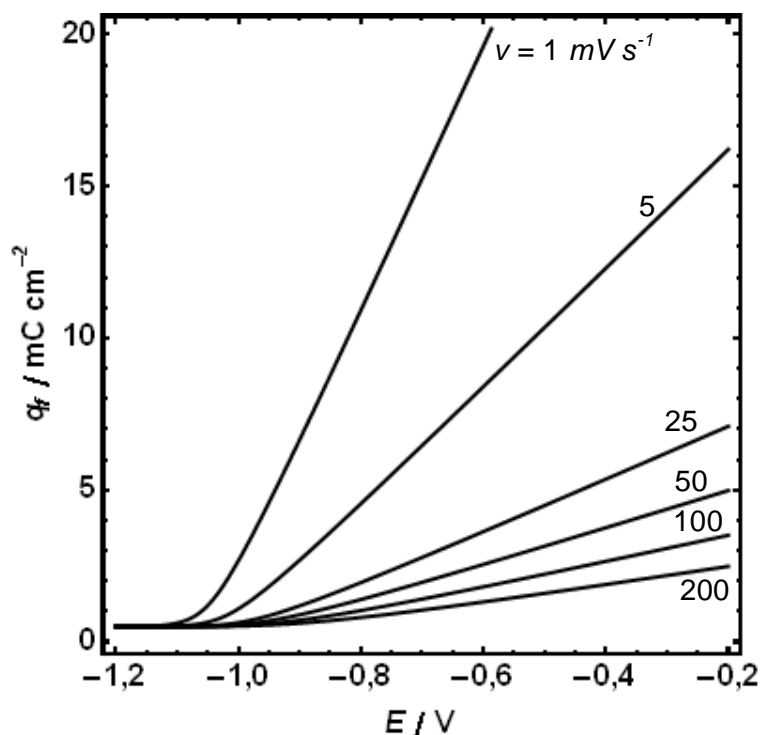


Figura 4.5 – Curvas simuladas de q_f vs. E a diferentes velocidades de varredura e a ρ_f constante. Dados obtidos por integração das curvas da Figura 4.3.

4.3 – Simulações para ρ_f variável

Ao se levar em conta mudanças na resistividade iônica do filme durante um crescimento voltamétrico espera-se conseguir reproduzir curvas i/E experimentais. Buscou-se simular curvas i/E que apresentassem picos de densidade de corrente entre o potencial inicial de varredura, $E_i = -1,2 \text{ V}$, e o potencial final, $E_f = -0,2 \text{ V}$. A fim de obter tais curvas foram variados os parâmetros das equações diferenciais e as condições iniciais (valores iniciais da concentração de defeitos, resistividade iônica e densidade de corrente). A densidade de carga inicial foi mantida sempre a mesma, correspondente a uma monocamada de filme, para todos os experimentos computacionais. Um conjunto destes valores que propicia curvas i/E com as características

supracitadas é o seguinte: $k_r = 4,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_d = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\mu = 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\kappa = 0,1$, $c_0 = 0,1 \text{ mol cm}^{-3}$, $V_f = 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$, $E_F^\circ = -1,14 \text{ volts}$, $\alpha = 1$, $z = 2$, $f = 38,92 \text{ V}^{-1}$, $\rho_f(E_i) = 5,2 \cdot 10^9 \Omega \text{ cm}$, $c(E_i) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$, $i(E_i) = 10^{-1} \mu\text{A cm}^{-2}$, $q_f(E_i) = 0,5 \text{ mC cm}^{-2}$. Todas as curvas desta seção serão produzidas com este conjunto de valores.

A Fig. 4.6 exibe duas curvas de densidade de corrente vs. potencial simuladas com este conjunto de parâmetros a 100 mVs^{-1} , contudo, uma simulada a ρ_f constante (Seção 4.2) e outra simulada levando em conta a variação da resistividade iônica do filme.

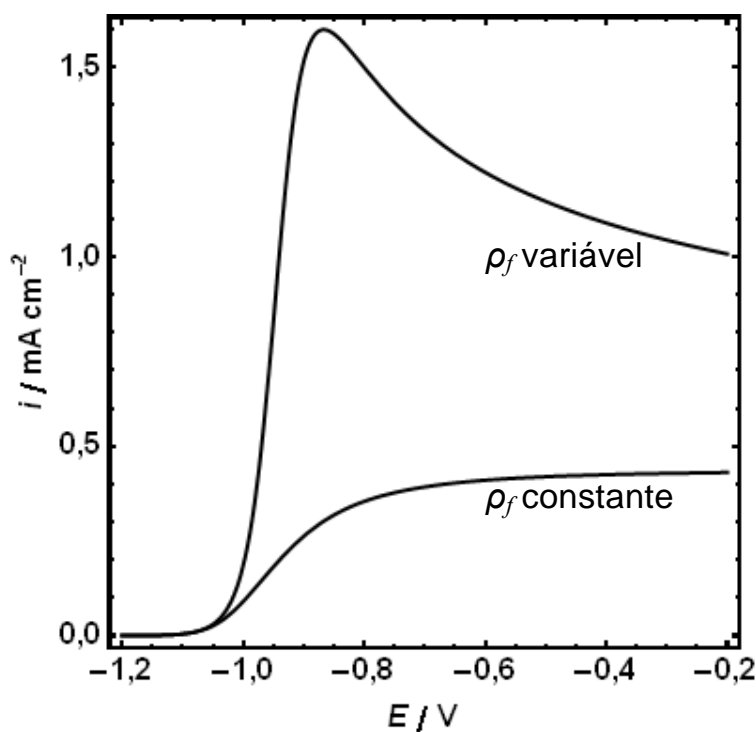


Figura 4.6 – Curvas simuladas de densidade de corrente vs. potencial, a $v = 100 \text{ mV/s}$, para condições de resistividade iônica do filme variável e constante. Por comparação se representa também a curva a ρ_f constante da Figura 4.3 à mesma velocidade de varredura. Ver no texto os dados para os cálculos.

No início do crescimento as duas curvas coincidem. Contudo, à medida que os defeitos vão sendo injetados no filme, a resistividade iônica e, portanto, a queda ôhmica no filme, diminuem proporcionando maior aumento da

densidade de corrente, comparativamente ao caso de resistividade constante. A concentração de defeitos cresce até um determinado valor de potencial, em que a velocidade da reação de recombinação supera as velocidades de injeção de defeitos, passa por um máximo e começa a diminuir. Como resultado, a resistividade iônica no filme passa por um mínimo e cresce, causando diminuição na densidade de corrente que, então, exibe um pico.

Quando se colocam num mesmo gráfico (Fig.4.7) curvas simuladas a diferentes velocidades de varredura pode-se observar a reprodução de alguns aspectos também encontrados experimentalmente: o deslocamento do potencial de pico para valores mais anódicos à medida que v aumenta; o crescimento da densidade de corrente de pico com v e o crescimento inicial comum das curvas de densidade de corrente.

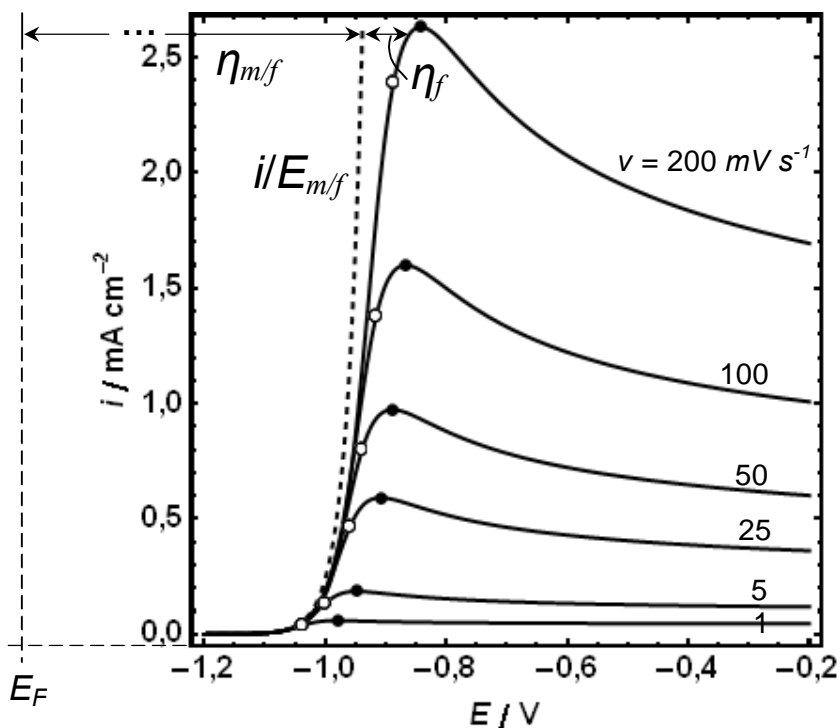


Figura 4.7 – Simulação de curvas de densidade de corrente vs. potencial a diferentes velocidades de varredura. A curva pontilhada representa i vs. $E_{m/f}$ ($= E - \eta_f$). Círculos pretos marcam o potencial de pico de corrente e círculos brancos marcam i no potencial de mínimo de resistividade. Ver no texto os dados para os cálculos.

Quando se aplica o modelo ôhmico a resultados experimentais faz-se a suposição de que o pico de densidade de corrente acontece no mesmo potencial em que a resistividade iônica do filme é mínima (potencial de pico de corrente, $E_{i,p}$, igual ao potencial de mínimo de resistividade, $E_{\rho,min}$). Porém, tal coincidência não foi obtida nas simulações. Na Fig.4.7, a densidade de corrente de pico é assinalada por um círculo preto e a densidade de corrente no potencial de mínimo de resistividade é assinalada por um círculo branco. Esta associação, círculos pretos para denotar variáveis medidas no potencial de pico e círculos brancos para denotar variáveis medidas no potencial de mínimo de resistividade será usada em outras figuras neste capítulo. Na seção 4.4 este problema de não-coincidência entre $E_{i,p}$ e $E_{\rho,min}$ será abordado.

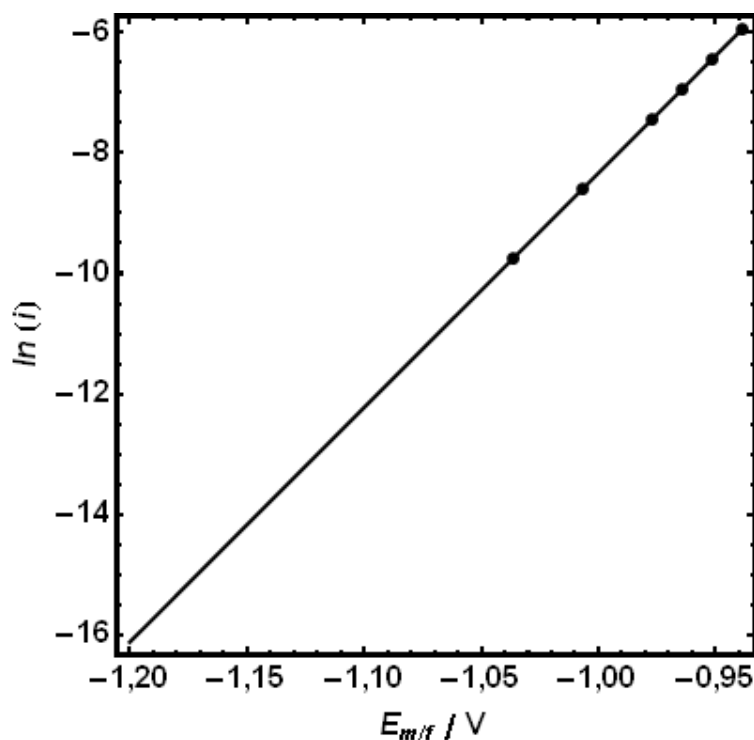


Figura 4.8 – Representação do logaritmo das densidades de corrente de pico apresentadas na Fig.4.7 vs. o potencial corrigido pela queda ôhmica no filme. Os círculos pretos marcam o logaritmo das densidades de corrente de pico.

Nos experimentos a ρ_f variável também se constatou que a curva i vs. $E_{m/f}$ é única para todas as velocidades de varredura. A comprovação de que esta segue a lei de Tafel pode ser verificada pela reta, com inclinação igual ao produto αf ($= 38,92$), exibida na Fig.4.8, onde se representa o logaritmo da densidade de corrente vs. o potencial na interface m/f .

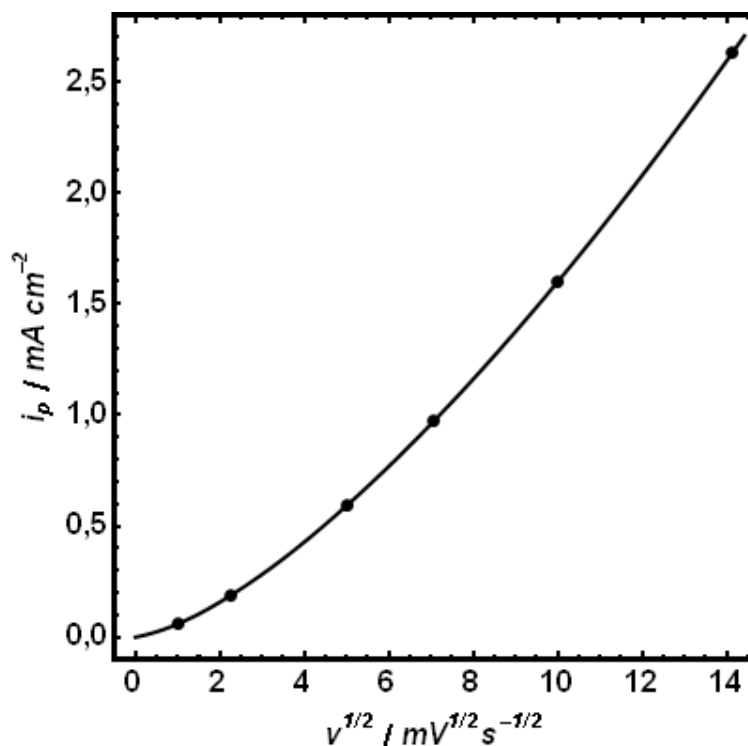


Figura 4.9 – Representação das densidades de corrente de pico apresentadas na Fig.4.7 vs. raiz quadrada da velocidade de varredura.

Quando se representa a densidade de corrente de pico (i_p) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura observa-se que o gráfico é linear apenas para altas velocidades de varredura. Isto indica que a resistividade mínima na região de baixas velocidades está variando de velocidade para velocidade, provavelmente porque há maior tempo para envelhecimento devido à recombinação. Este resultado também é encontrado experimentalmente

quando se aplica o modelo ôhmico a resultados experimentais(D'ALKAINE e SANTANNA, 1998).

As curvas de densidade de carga (Fig.4.10) correspondentes às curvas de densidade de corrente apresentadas na Fig.4.7 concordam também com os resultados experimentais.

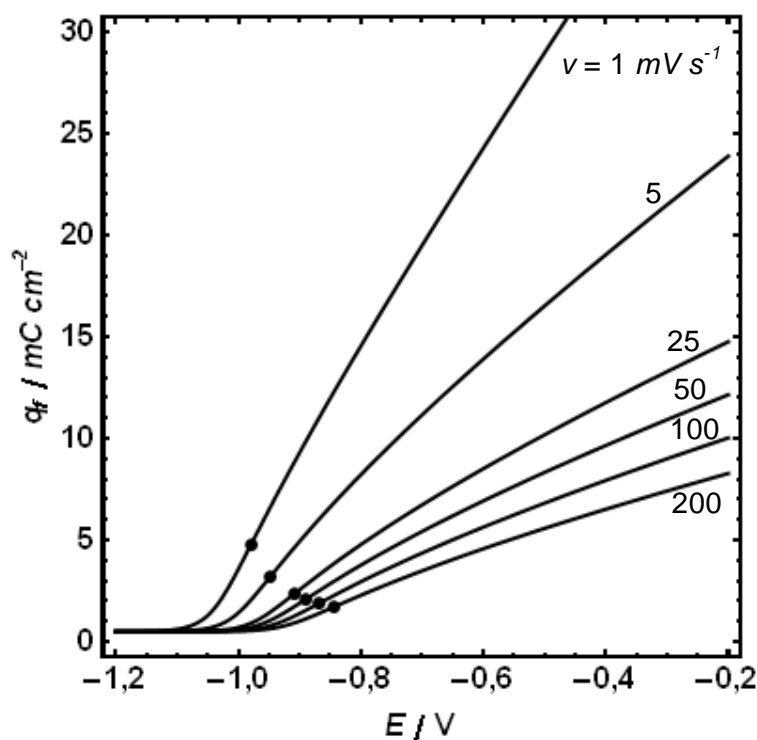


Figura 4.10 – Curvas de densidade de carga obtidas por integração das curvas da Fig. 4.7 vs. potencial, simuladas a diferentes velocidades de varredura. Os círculos pretos marcam a densidade de carga de pico.

À medida que a velocidade de varredura aumenta a densidade de carga diminui. Como q_f está diretamente ligada à espessura, esta também

diminui com v . Isto acontece porque em altas taxas de varredura o tempo para o processo de recombinação dos defeitos é baixo.

Outro resultado experimental típico reproduzido pelas simulações é o comportamento da densidade de carga de pico $q_{f,p}$ vs. a velocidade de varredura (Fig.4.11).

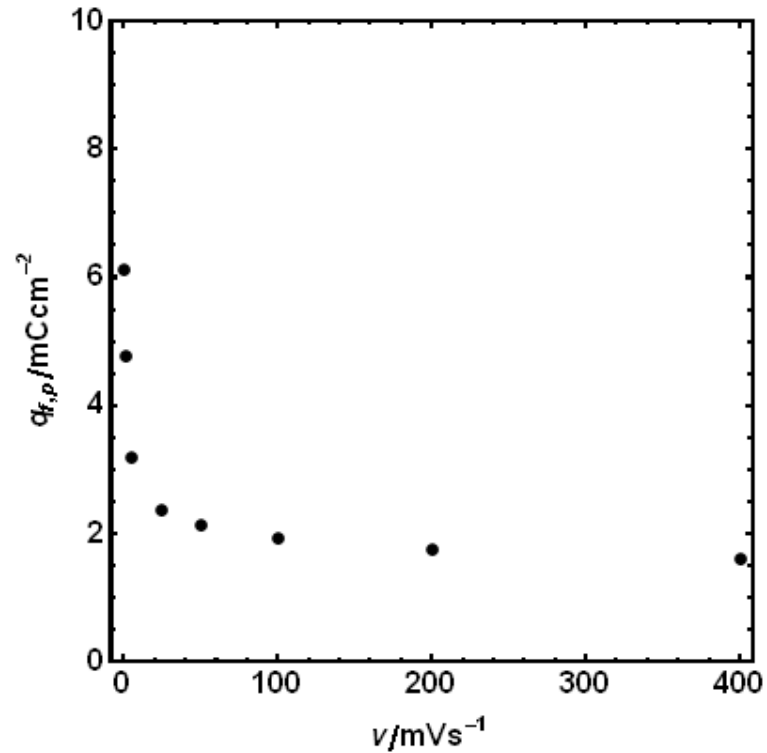


Figura 4.11 – Representação da densidade de carga de pico vs. a velocidade de varredura para o caso da Fig. 4.7.

Vê-se que $q_{f,p}$ diminui com v e tende a um valor constante, indicando que o filme a altas velocidades permanece o mesmo no pico.

As curvas de concentração de defeitos vs. potencial aplicado são representadas na Fig.4.12. Este resultado é muito importante desde que não pode ser obtido experimentalmente. No início do transiente, a velocidade de injeção de defeitos supera a velocidade de consumo deles pela reação de recombinação.

Entretanto, o aumento da concentração de defeitos leva ao aumento da velocidade da reação de recombinação e chega um momento em que esta se torna maior do que a velocidade de injeção, aí a concentração de defeitos passa por um máximo e diminui.

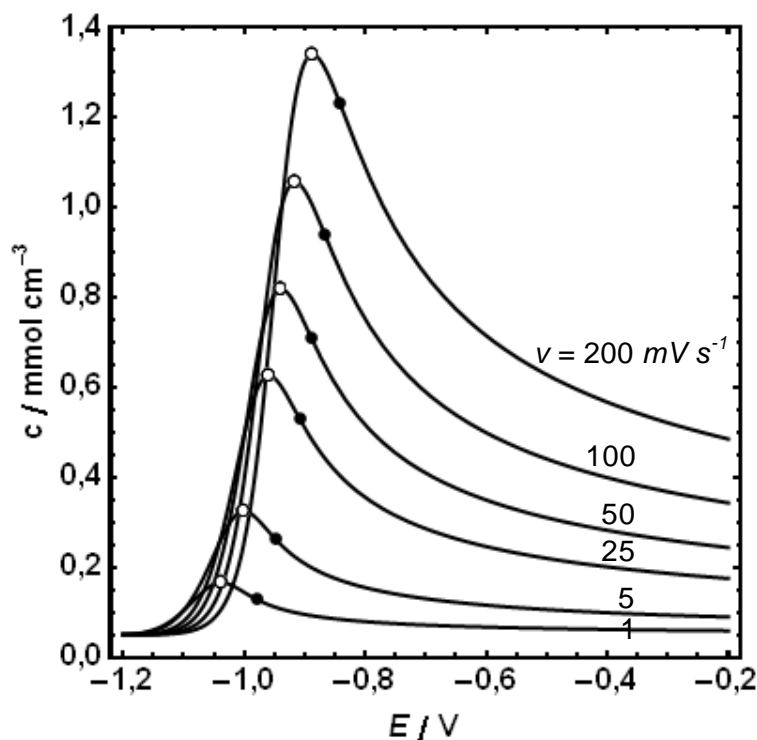


Figura 4.12 – Curvas de concentração de defeitos vs. potencial aplicado a diferentes velocidades de varredura. Os círculos pretos marcam a concentração de defeitos no potencial de pico e os círculos brancos a concentração no potencial de mínima resistividade. Dados correspondentes às experiências computacionais da Fig. 4.7.

As curvas de resistividade iônica vs. potencial aplicado correspondentes são apresentadas na Fig.4.13. Como esperado pelas idéias de injeção e recombinação já discutidas, ρ_f passa por um mínimo durante uma voltametria. Vê-se que à medida que a velocidade de varredura aumenta a

resistividade iônica de mínimo tende a um valor constante, corroborando à idéia de que a altas velocidades de varredura o filme no pico é o mesmo.

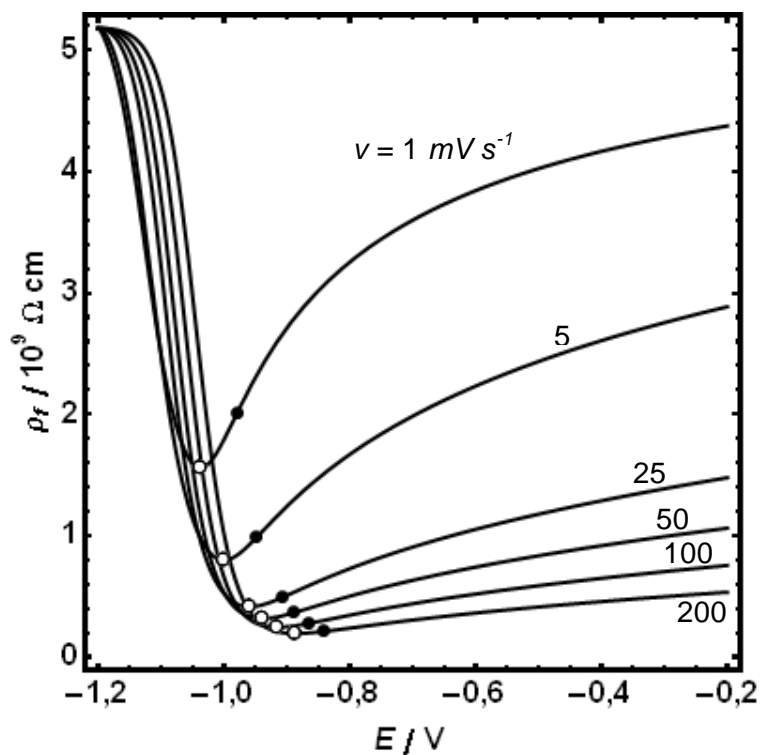


Figura 4.13 – Curvas de resistividade iônica vs. potencial aplicado simuladas a diferentes velocidades de varredura. Dados correspondentes às experiências computacionais da Fig. 4.7.

O potencial de Flade como esperado da eq.(4.8) e dos resultados das curvas c/E , passa por um máximo durante uma voltametria. As curvas de E_F vs. E estão representadas na Fig. 4.14.

As curvas de densidade de corrente de troca correspondentes estão a seguir na Fig.4.15.

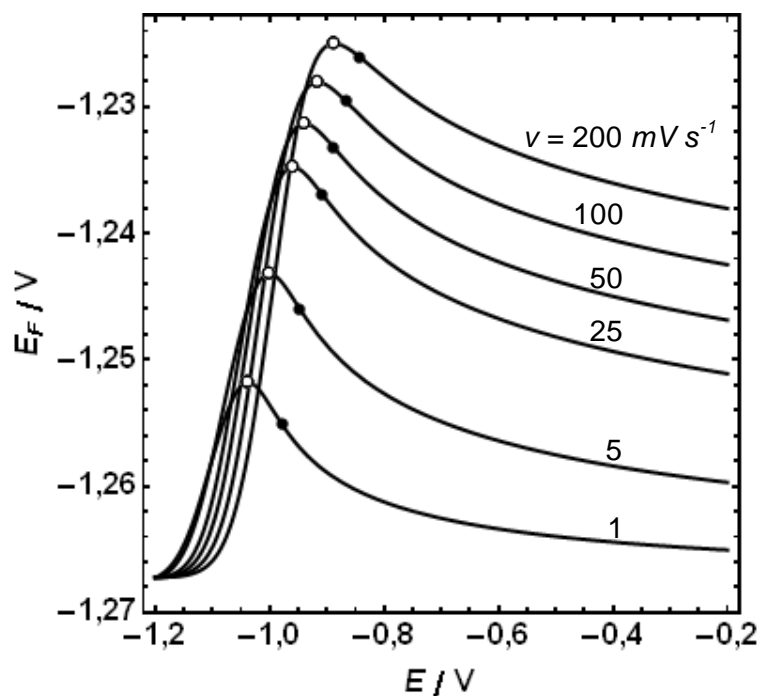


Figura 4.14 – Curvas de potencial de Flade vs. potencial aplicado, obtidas nas simulações computacionais da Fig. 4.7, a diferentes velocidades de varredura.

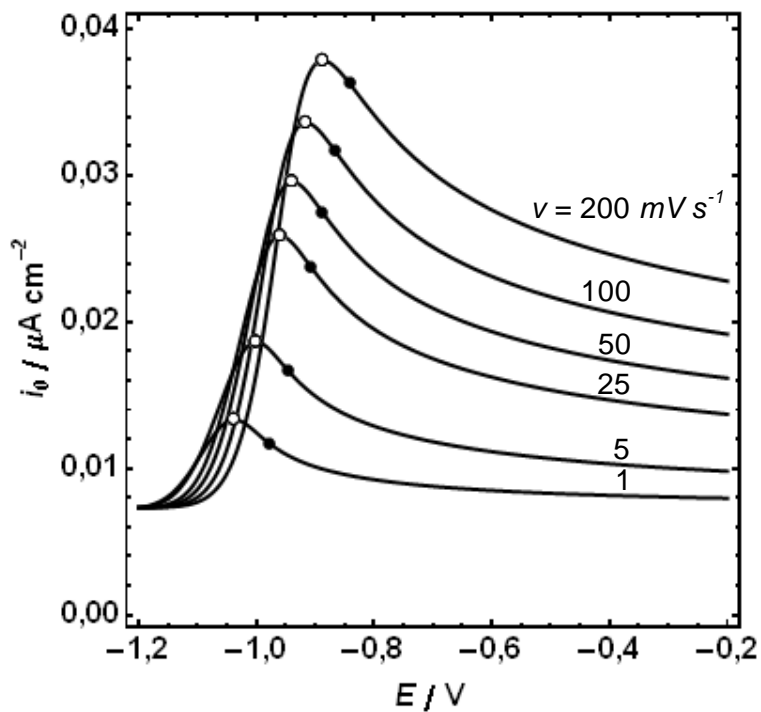


Figura 4.15 – Curvas de densidade de corrente de troca vs. o potencial aplicado, obtidas nas simulações computacionais da Fig. 4.7, a diferentes velocidades de varredura.

Uma das principais suposições deste modelo é a de que o gradiente de concentração de defeitos no filme, se existente, é suficientemente baixo para ser desprezado. Isto é razoável se a velocidade de deslocamento dos defeitos dentro do filme (v_d) for muito maior do que a velocidade de espessamento do filme (v_l):

$$v_d \gg v_l \quad (4.19)$$

A velocidade de deslocamento pode ser expressa pelo produto entre a mobilidade e o campo elétrico:

$$v_d = \mu \hat{E} = \mu \frac{\eta_f}{l} = \mu \frac{\rho_f V_f q_f i}{V_f q_f} = \mu \rho_f i \quad (4.20)$$

E a velocidade de aumento da espessura é dada por:

$$v_l = \frac{dl}{dt} = V_f \frac{dq_f}{dt} = V_f i \quad (4.21)$$

Da divisão da eq.(4.21) pela eq.(4.20) obtém-se:

$$\frac{v_l}{v_d} = \frac{V_f}{\mu} \frac{1}{\rho_f} \quad (4.22)$$

Na Fig. 4.16 está representada esta razão (4.22) para diferentes velocidades de varredura. Pode se ver durante os transientes que, para todas as velocidades, a condição (4.19) é cumprida.

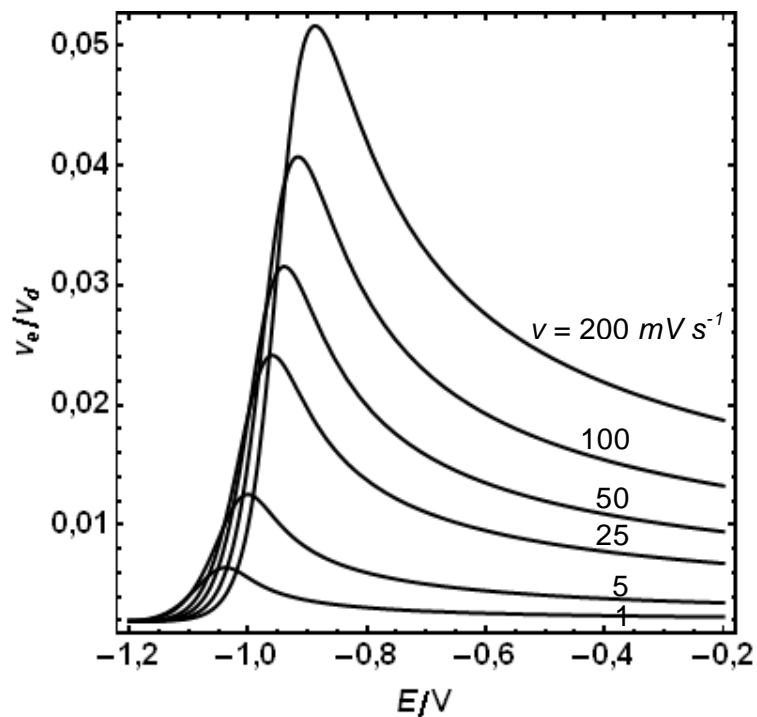


Figura 4.16 – Representação da razão $\frac{v_i}{v_d}$ vs. potencial aplicado para diferentes velocidades de varredura. Dados obtidos das simulações computacionais da Fig. 4.7.

4.4 – Sobre o problema da não-coincidência entre o pico de densidade de corrente e o mínimo de resistividade iônica

Para que o mínimo de resistividade se dê no mesmo potencial de pico de densidade de corrente as derivadas de i e ρ_f devem se anular quando avaliadas no potencial de pico, E_p :

$$\left(\frac{di}{dE}\right)_{E_p} = \left(\frac{d\rho_f}{dE}\right)_{E_p} = 0 \quad (4.23)$$

Substituindo (4.23) em (4.16) obtém-se uma condição para esta coincidência, que é:

$$\frac{V_f \rho_f i^2}{v} = 1 \quad (4.24)$$

Se o termo à esquerda da eq.(4.24) é identificado por uma função $\theta(E)$:

$$\theta = \frac{V_f \rho_f i^2}{v}$$

a derivada desta função em relação ao potencial avaliada em E_p é:

$$\left(\frac{d\theta}{dE}\right)_{E_p} = 2V_f \rho_f i \left(\frac{di}{dE}\right)_{E_p} + V_f i^2 \left(\frac{d\rho_f}{dE}\right)_{E_p} = 0$$

Então, um método para obter a igualdade $E_{i,p} = E_{\rho,min}$ seria investigar a resposta da curva θ/E a variações no valor de algum parâmetro até que se cumpram as seguintes condições:

$$\theta(E^*) = 1 \quad (4.25)$$

$$\frac{d\theta(E^*)}{dE} = 0 \quad (4.26)$$

O potencial E^* que satisfizer as condições (4.25) e (4.26) será o potencial de pico, (E_p), que por sua vez será igual ao potencial de mínimo de resistividade,

($E_{\rho,min}$). De acordo com este procedimento poder-se-ia, por exemplo, encontrar um valor de k_r para cada velocidade de varredura que resultasse na coincidência entre o pico de densidade de corrente e o mínimo de resistividade.

A diferença entre $E_{i,p}$ e $E_{\rho,min}$ para cada velocidade de varredura nos resultados apresentados na seção 4.3 estão na Fig.4.17:

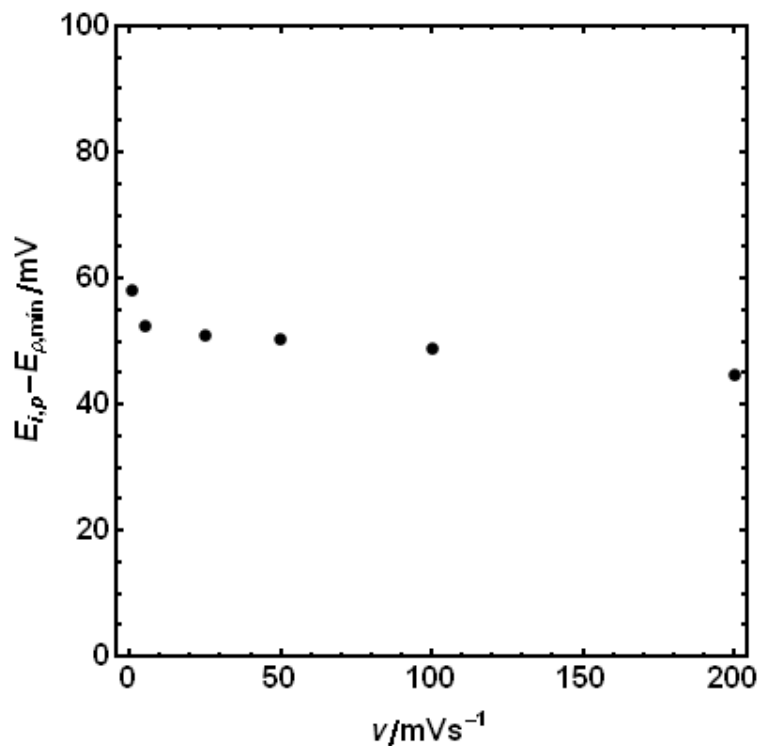


Figura 4.17 – Diferença entre os potenciais de pico de densidade de corrente e mínimo de resistividade para os resultados apresentados na Seção 4.3 (Figs. 4.7 e 4.13) em função das distintas velocidades de varredura utilizadas.

Capítulo 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 – Conclusões

Com base nos resultados apresentados as principais conclusões do presente trabalho são as seguintes:

Para o caso de crescimento de filmes ultrafinos sobre metais, sob condições voltamétricas, quando se considera a variação da resistividade iônica do filme os voltamogramas simulados apresentam picos de densidade de corrente. Quando não se considera a variação da resistividade iônica os voltamogramas simulados apresentam curvas polarográficas.

Ao se aumentar a velocidade de varredura os picos de densidade de corrente dão-se em valores maiores e mais anódicos, reproduzindo os resultados experimentais.

Quando se considera a injeção de defeitos recombinantes, e sua recombinação, durante o crescimento de filmes sobre metais, em transientes voltamétricos, a concentração de defeitos passa por um máximo e a resistividade iônica do filme varia e passa por um mínimo. É interessante ressaltar que as curvas c/E são inacessíveis experimentalmente.

O potencial de Flade possui uma dependência logarítmica com a concentração de defeitos durante um experimento voltamétrico.

A interpretação do potencial de Flade como um valor dependente da concentração de defeitos permite entender porque a relação entre densidade de corrente e sobrepotencial em m/f é do tipo Tafel.

A densidade de corrente de troca também depende da concentração de defeitos e varia numa tal forma que anula os efeitos da variação do potencial de Flade sobre as curvas de densidade de corrente.

A curva de densidade de corrente vs. potencial na interface m/f , $E_{m/f}$ ($= E - \eta_f$) é única para todas as velocidades de varredura, como suposto na aplicação do modelo ôhmico a resultados experimentais.

Os filmes no pico de densidade de corrente parecem tender a serem os mesmos, tanto em espessura quanto em resistividade iônica, à medida que a velocidade de varredura aumenta.

Para o caso de filmes ultrafinos não foi confirmada a hipótese, adotada na aplicação do modelo ôhmico a resultados experimentais, de que o mínimo de resistividade se dá no potencial de pico de corrente.

5.2 – Sugestões para trabalhos futuros

Entender melhor como passa ao filme a fração de corrente que não injeta defeitos.

Investigar se a coincidência entre o pico de densidade de corrente e o mínimo de resistividade pode ser obtida pelo ajuste de parâmetros a cada velocidade (seção 4.4), e se isto leva ou não a contradições com os resultados experimentais.

Levar em conta o gradiente de concentração de defeitos durante o crescimento dos filmes

Capítulo 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BATTAGLIA, V. & NEWMAN, J. "Modeling of a Growing Oxide Film: The Iron/Iron Oxide System". *Journal of Electrochemical Society*. **142**(5): 1423, 1995.
- BOYCE, W.E. & DIPRIMA, R.C., *Elementary Differential Equations and Boundary Value Problems*. 2000, Nova Iorque: John Wiley & Sons. 745.
- BRITZ, D., *Digital Simulation in Electrochemistry*. 2005, Berlin: Springer. 338.
- BURDEN, R.L. & FAIRES, J.D., *Numerical Analysis*. 7 ed. 2000: Brooks Cole. 864.
- CABRERA, N. & MOTT, N.F. "Theory of the oxidation of metals". *Reports on Progress in Physics*: 163, 1948.
- CHAO, C.Y., LIN, L.F. & MACDONALD, D.D. "A Point Defect Model for Anodic Passive Films. I. Film Growth Kinetics". *Journal of the Electrochemical Society*. **128**(6): 1187, 1981.
- CHEN, C.-T. & CAHAN, B.D. "The Nature of the Passive Film on Iron III. The Chemi-Conductor Model and Further Supporting Evidence". *Journal of Electrochemical Society*. **129**(5): 921, 1982a.
- CHEN, C.-T. & CAHAN, B.D. "The Nature of the Passive Film on Iron II. A-C Impedance Studies". *Journal of Electrochemical Society*. **129**(3): 474, 1982b.
- CHEN, C.-T. & CAHAN, B.D. "The Nature of the Passive Film on Iron I. Automatic Ellipsometric Spectroscopy Studies". *Journal of Electrochemical Society*. **129**(1): 17, 1982c.
- D'ALKAINE, C.V. *Cinética de crescimento de óxido em filmes passivantes*. in *Anais IX Congresso Iberoamericano de Eletroquímica*. 1990. Laguna, Tenerife.
- D'ALKAINE, C.V. "The growth kinetics of passivating films through the Hopping Motion model". *Trends in Corrosion Research*. **1**: 91, 1993.
- D'ALKAINE, C.V., SOUZA, L.M.M. & NART, F.C. "The anodic behaviour of niobium - III. Kinetics of anodic film growth by potentiodynamic and galvanostatic techniques - general models, equations an their applications". *Corrosion Science*. **34**(1): 129, 1993.
- D'ALKAINE, C.V. & BOUCHERIT, M.N. "Potentiostatic Growth of ZnO on Zn. The Application of the Ohmic Model". *Journal of the Electrochemical Society*. **144**: 3331, 1997.
- D'ALKAINE, C.V. & SANTANNA, M.A. "Passivating films on nickel in alkaline solutions II. Ni(II) anodic film growth: quantitative treatment and the influence of the OH concentration". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **457**: 13, 1998.
- D'ALKAINE, C.V. *Transientes na Passivação, Sistemas Dinâmicos e Simulações*. in *XIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*. 2002. Araraquara, SP.
- D'ALKAINE, C.V., TÚLIO, P.C., BRITO, G.A.O. & SALVADOR, J.A. "Simulation of Ionic Resistivity of Ultra-Thin Passivating Films on Metals During Galvanostatic Transient Growth". *Journal of Brazilian Chemical Society*. **13**(4): 535, 2002.
- D'ALKAINE, C.V., BERTON, M.A.C. & TÚLIO, P.C. "Galvanostatic Growth of Passivating Films Under transient Conditions. I. Model and Quantitative Analysis for the Zn/ZnO System". *Portugaliae Electrochimica*. **21**: 15, 2003.
- D'ALKAINE, C.V., BERTON, M.A.C. & TÚLIO, P.C. "Quantitative Ohmic model for transient growths of passivating films. The voltammetric case". *Electrochimica Acta*. **49**(12): 1989, 2004.
- FROMHOLD, A.T. "Nonsimultaneous Place Exchange: A Microscopic High Field Transport Mechanism in Solids". *Journal of Electrochemical Society*. **127**(2): 411, 1980.
- HACKERMAN, N. "On Passivity". *Proceedings of the American Philosophical Society*. **118**(4): 334, 1974.
- JANSEN, R. & BECK, F. "A kinetic model for the potentiodynamic passivation of zinc in acids or concentrated salt solutions". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **384**: 93, 1995.

- KIRCHHEIM, R. "Growth kinetics of passive films". *Electrochimica Acta*. **32**(11): 1619, 1987.
- KIRCHHEIM, R. "The growth kinetics of passive films and the role of defects". *Corrosion Science*. **29**(2/3): 183, 1989.
- KIRCHHEIM, R., HEINE, B., HOFMANN, S. & HOFSSÄSS, H. "Compositional changes of passive films due to different transport rates and preferential dissolution". *Corrosion Science*. **31**: 573, 1990.
- KORYTA, J. & DVORAK, J., *Principles of Electrochemistry*. Second Edition. 1987, Inglaterra: John Wiley & Sons. 486.
- LOPES, M.C. (2000). *Modelagem e Simulação do Crescimento de Filmes de Passivação sobre Metais*. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- MACDONALD, D.D. & URQUIDI-MACDONALD, M. "Theory of Steady-State Passive Films". *Journal of the Electrochemical Society*. **137**(8): 2395, 1990.
- MACDONALD, D.D. "The Point Defect Model for the Passive State". *Journal of the Electrochemical Society*. **139**(12): 3434, 1992.
- MACDONALD, D.D. & ZHANG, L. "On the transport of point defects in passive films". *Electrochimica Acta*. **43**(7): 679, 1998.
- MACDONALD, D.D., ZHANG, L., SIKORA, E. & SIKORA, J. "On the Kinetics of Growth of Anodic Oxide Films". *Journal of Electrochemical Society*. **145**(3): 898, 1998.
- MACDONALD, D.D. "Passivity - the key to our metals-based civilization". *Pure Applied Chemistry*. **71**(6): 951, 1999.
- SATO, N. & COHEN, M. "The Kinetics of Anodic Oxidation of Iron in Neutral Solution I. Steady Growth Region". *Journal of the Electrochemical Society*. **111**(5): 512, 1964.
- VERNER, J.H. "Some Runge-Kutta formula pairs". *SIAM J. Numer. Anal.* **28**(2): 496, 1991.
- VERWEY, E.J.W. "Electrolytic conduction of a solid insulator at high fields. The formation of the anodic oxide film on aluminium". *Physica*. **2**: 1059, 1935.
- VETTER, K.J., *Electrochemical Kinetics, Theoretical and Experimental Aspects*. 1967, Nova Torque: Academic Press.
- WHITE, R.E., KRISHNAMURTHY, B. & PLOEHN, H.J. "Non-equilibrium point defect model for time-dependent passivation of metal surfaces". *Electrochimica Acta*. **46**: 3387, 2001.
- WHITE, R.E., KRISHNAMURTHY, B. & PLOEHN, H.J. "Simplified point defect model for growth of anodic passive films on iron". *Electrochimica Acta*. **47**: 3375, 2002a.
- WHITE, R.E., KRISHNAMURTHY, B. & PLOEHN, H.J. "Electric field strength effects on time-dependent passivation of metal surfaces". *Electrochimica Acta*. **47**: 2505, 2002b.