

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

**“ESTUDO DE PROPRIEDADES DE FILMES DE ÓXIDOS ANÓDICOS  
CRESCIDOS EM DIFERENTES ELETRÓLITOS ÁCIDOS SOBRE O  
BIOMATERIAL Ti-50Zr at.%”**

**ELIVELTON ALVES FERREIRA\***

**Tese apresentada como parte dos requisitos  
para a obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIAS (área de concentração: FÍSICO-  
QUÍMICA)**

**Orientador: Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho**

**\*Bolsista FAPESP**

**SÃO CARLOS  
2008**

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

F383ep

Ferreira, Elivelton Alves.

Estudo de propriedades de filmes de óxidos anódicos crescidos em diferentes eletrólitos ácidos sobre o biomaterial Ti-50Zr at.% / Elivelton Alves Ferreira. -- São Carlos : UFSCar, 2008.  
138 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

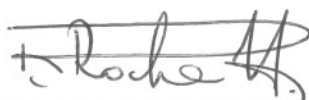
1. Eletroquímica. 2. Liga Ti-50Zr at.%. 3. Biomaterial. 4. Óxidos anódicos. 5. Fotoeletroquímica. 6. Espectroscopia de impedância eletroquímica. I. Título.

CDD: 541.37 (20<sup>a</sup>)

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

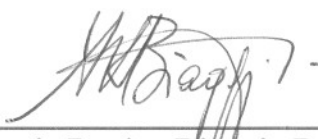
---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **Elivelton Alves Ferreira** realizado em 27 de maio de 2008:*



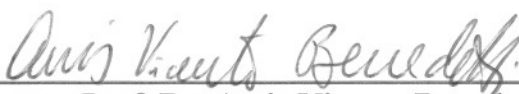
---

Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho



---

Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio Rocha



---

Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti



---

Prof. Dr. Biagio Fernando Giannetti



---

Prof. Dr. Marcos Antonio Coelho Berton

**Dedico esta tese aos meus pais, Verônica e Euclides, aos meus irmãos, Evander, Eraclides e Eliza e à Angela pelo apoio e incentivo**

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Romeu Cardozo Rocha Filho, pela orientação, pelos valiosos ensinamentos e apoio em todos os momentos;

Aos Professores Sonia Regina Biaggio e Nerilso Bocchi, pela colaboração na escolha do tema desta tese e por se disporem a participar ativamente nas discussões relacionadas a este trabalho;

Aos membros do grupo LaFTA / UNIP, em especial aos Professores Biagio F. Giannetti e Silvia H. Bonilla por permitirem a realização das caracterizações das propriedades semicondutoras dos filmes de óxido e pelas singulares discussões científicas que ajudaram na complementação deste trabalho;

À estudante de doutorado Laís Tereza Duarte, pelas importantes discussões e amizade;

A todos os amigos do Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica – LaPE (Adriana, Carla, Diogo, Fábio Amaral, Gabriel, João Pedro, José Mário, Kallyni, Karina, Kikuti, Leonardo, Lúcio César, Luiz Henrique, Ricardo, Rogério e Sheila) e aos amigos do LaFTA (Profa. Cecília, Luiz e a Rafaela), que sempre me incentivaram durante a realização deste trabalho;

Aos amigos Edcarlos, Gustavo e Helton pela amizade e apoio;

À FAPESP, pela bolsa concedida;

E a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

## Lista de tabelas

TABELA 2.1 – Elementos presentes na liga e suas procedências.....	46
TABELA 3.1 – Taxas de reconstrução dos óxidos crescidos até 8,0 V sobre a liga Ti-50Zr at.% em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e HNO <sub>3</sub> , após serem deixados em circuito aberto nas soluções de PBS e Ringer por 24 horas e com reconstrução feita novamente nos eletrólitos em que foram crescidos.....	71
TABELA 3.2 – Valores dos elementos do circuito mostrado na Figura 3.22 obtidos por meio dos ajustes de sua resposta aos dados experimentais de impedância para diferentes sistemas Ti-50Zr at.%-óxido / eletrólito.....	76
TABELA 3.3 – Análise dos elementos Ti, Zr, O, P e N em filme crescido galvanostaticamente (1,5 mA cm <sup>-2</sup> ) até 110 V, em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , após sua exposição por 55 dias à solução PBS.....	86
TABELA 3.4 – Análise dos elementos Ti, Zr, O, P e N em filme de óxido crescido galvanostaticamente (1,5 mA cm <sup>-2</sup> ) até 110 V, em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , após sua exposição por 55 dias à solução PBS, e erosão iônica do filme por 30 min.....	86

## Lista de figuras

- FIGURA 1.1 – Curva esquemática da variação da corrente em função do potencial, para um metal passivável ( $E_c$ : potencial crítico;  $I_c$ : corrente crítica).....7
- FIGURA 1.2 – Formação de bandas em sólidos pelo agrupamento de átomos isolados (caracterizados pelos orbitais da direita no eixo das abscissas) em uma rede (BARD & FAULKNER, 2000).....18
- FIGURA 1.3 – Modelo de bandas de um semicondutor. (A): Energia ( $U$ ) em função da densidade de estados permitidos  $N(U)$ ; (B): energia ( $U$ ) em função da distância ( $X$ ) ao longo do cristal (MORRISON, 1984).....19
- FIGURA 1.4 – Representação esquemática da região de carga espacial de um semicondutor do tipo n em contato com eletrólito, nas três situações distintas possíveis. Os respectivos desenhos superior e inferior mostram as distribuições de portadores de carga e as estruturas de bandas, respectivamente (GERISCHER, 1990; GRÄTZEL, 2001).....25
- FIGURA 1.5 – Possíveis posições dos níveis de energia das reações de aniquilação e injeção de buracos. Considerando  $U_T$  como sendo o nível de energia de uma reação de dissolução do semicondutor, tem-se que: A representa um semicondutor relativamente estável; B implica instabilidade se elétrons e buracos alcançam a superfície; C e D implicam instabilidades por buracos e elétrons, respectivamente (MORRISON, 1984).....31
- FIGURA 1.6 – Fotogeração de buracos em um semicondutor do tipo n (PLESKOV & GUREVICH, 1985; SCHMICKLER, 1996).....35
- FIGURA 2.1 - Perfis voltamétricos característicos de um semicondutor do tipo n com e sem iluminação.....44
- FIGURA 2.2 – Eletrodo de calomelano saturado, utilizado como eletrodo de referência.....47
- FIGURA 2.3 – Célula de vidro utilizada. CE – contra-eletrodo; ET – eletrodo de trabalho; ER – eletrodo de referência.....47

FIGURA 2.4 – Célula de vidro utilizada para as medidas de EIE de filmes de óxidos crescidos em diferentes eletrólitos e com diferentes espessuras.....	48
FIGURA 2.5 – Célula utilizada para as medidas de fotocorrente.....	49
FIGURA 2.6 – Programação (potencial vs. tempo) utilizada nos estudos de estabilidade dos filmes: 1) formação e crescimento do filme a $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; 2) envelhecimento do filme; 3) monitoramento do potencial de circuito aberto; 4) reconstrução de parte do filme que eventualmente tivesse sido dissolvido quando em potencial de circuito aberto.....	51
FIGURA 3.1 – Perfis voltamétricos para o Ti nos diferentes eletrólitos estudados (pH = 1), na faixa de potencial de -0,6 V a 8,0 V, a $50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	54
FIGURA 3.2 – Perfis voltamétricos para o Zr nos diferentes eletrólitos estudados (pH = 1), na faixa de potencial de -0,6 V a 8,0 V.....	55
FIGURA 3.3 - Perfis voltamétricos para a liga Ti-50Zr at.% nos diferentes eletrólitos estudados (pH = 1), na faixa de potencial de -0,6 V a 8,0 V.....	55
FIGURA 3.4 - Densidades de corrente estacionárias (a 500 s) dos filmes de óxido crescidos sobre Ti em diferentes eletrólitos (pH = 1), até diferentes valores de potencial máximo ( $E_f$ ).....	57
FIGURA 3.5 - Densidades de corrente estacionárias (a 500 s), dos filmes de óxidos crescidos sobre Zr em diferentes eletrólitos (pH = 1), até diferentes valores de potencial máximo ( $E_f$ ).....	58
FIGURA 3.6 - Densidades de corrente estacionárias (a 500 s), dos filmes de óxido crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.% em diferentes eletrólitos (pH = 1), até diferentes valores de potencial máximo ( $E_f$ ).....	59
FIGURA 3.7 - Potencial de circuito aberto em função do tempo para o sistema Ti-óxido, em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ , após envelhecimento dos óxidos crescidos a diferentes potenciais máximos $E_f$ (valores indicados na figura).....	60
FIGURA 3.8 - Potencial de circuito aberto em função do tempo para o sistema Zr-óxido, em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ , após envelhecimento dos óxidos crescidos a diferentes potenciais máximos $E_f$ (valores indicados na figura).....	61



- FIGURA 3.9 - Potencial de circuito aberto em função do tempo para o sistema Ti-50Zr at.-%-óxido, em solução de  $H_2SO_4$ , após envelhecimento dos óxidos crescidos a diferentes potenciais máximos  $E_f$  (valores indicados na figura).....61
- FIGURA 3.10 - Potenciais de circuito aberto em função do tempo para sistemas Ti-óxido, em diferentes eletrólitos (indicados na figura), após envelhecimento dos óxidos crescidos a  $E_f = 2,0$  V.....63
- FIGURA 3.11 - Potenciais de circuito aberto em função do tempo para sistemas Zr-óxido, em diferentes eletrólitos (indicados na figura), após envelhecimento dos óxidos crescidos a  $E_f = 2,0$  V.....63
- FIGURA 3.12 - Potenciais de circuito aberto em função do tempo para sistemas Ti-50Zr at.-%-óxido, em diferentes eletrólitos (indicados na figura), após envelhecimento dos óxidos crescidos a  $E_f = 2,0$  V.....64
- FIGURA 3.13 - Potenciais de circuito aberto em função do tempo para os diferentes sistemas metal-óxido (metais indicados na figura), em solução de  $H_3PO_4$ , após envelhecimento dos óxidos crescidos a  $E_f = 2,0$  V.....64
- FIGURA 3.14 - Taxas de reconstrução de filmes de óxidos crescidos sobre Ti, em diferentes eletrólitos (indicados na figura), em função do potencial máximo de crescimento.....65
- FIGURA 3.15 - Taxas de reconstrução de filmes de óxidos crescidos sobre Zr, em diferentes eletrólitos (indicados na figura), em função do potencial máximo de crescimento.....66
- FIGURA 3.16 - Taxas de reconstrução de filmes de óxidos crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.%, em diferentes eletrólitos (indicados na figura), em função do potencial máximo de crescimento.....66
- FIGURA 3.17 - Taxas de reconstrução de filmes de óxidos crescidos em  $H_3PO_4$  sobre os diferentes metais (indicados na figura) em função do potencial máximo de crescimento.....67
- FIGURA 3.18 - Potencial de circuito aberto em função do tempo para o sistema Ti-50Zr at.-%-óxido, em diferentes eletrólitos (indicados na figura), após envelhecimento dos óxidos crescidos a  $E_f = 8,0$  V.....69

- FIGURA 3.19 - Taxas de reconstrução de filmes de óxidos crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.%, em diferentes eletrólitos (indicados na figura), em função do potencial máximo de crescimento.....70
- FIGURA 3.20 – Diagramas de Nyquist para o sistema Ti-50Zr at.%-óxido, em diferentes eletrólitos (indicados na figura), após envelhecimento dos óxidos crescidos por via potenciodinâmica até  $E_f = 8,0$  V; potencial de polarização de 1,5 V.....73
- FIGURA 3.21 – Diagramas de Bode para os dados mostrados na figura anterior....73
- FIGURA 3.22 - Circuito equivalente cuja resposta foi usada para ajuste aos dados de impedância obtidos para os diferentes sistemas metal-óxido estudados.....74
- FIGURA 3.23 – Representação do ajuste da resposta do circuito representado na FIGURA 3.22 aos dados experimentais para o sistema Ti-50Zr at.%-óxido em solução de  $H_3PO_4$  por meio do diagrama de Nyquist.....75
- FIGURA 3.24 – Representação do ajuste da resposta do circuito representado na FIGURA 3.22 aos dados experimentais para o sistema Ti-50Zr at.%-óxido em solução de  $H_3PO_4$  por meio do diagrama de Bode.....76
- FIGURA 3.25 – Resistências dos filmes de óxido crescidos até distintas espessuras sobre a liga Ti-50Zr at.%, por diferentes métodos, nos eletrólitos estudados.....78
- FIGURA 3.26 – Diagramas de Nyquist, obtidos em  $E = 0$  V (potencial de circuito aberto), para o sistema Ti-50Zr at.%-óxido, após exposição à solução PBS por diferentes tempos (indicados na figura); óxido obtido por via galvanostática com potencial final de crescimento de 110 V.....79
- FIGURA 3.27 – Diagrama de Bode para os dados mostrados na figura anterior.....80
- FIGURA 3.28 – Espectro exploratório de XPS para o óxido crescido galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) sobre a liga Ti-50Zr at.% até 110 V em solução de  $H_2SO_4$ , após sua exposição por 55 dias à solução PBS.....82
- FIGURA 3.29 – Espectro de XPS referente a Ti 2p para o óxido crescido galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) sobre a liga Ti-50Zr at.% até 110 V em solução de  $H_2SO_4$ , após sua exposição por 55 dias à solução PBS.....83

- FIGURA 3.30 – Espectro de XPS referente a Zr 3d para o óxido crescido galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) sobre a liga Ti-50Zr at.% até 110 V em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , após sua exposição por 55 dias à solução PBS.....84
- FIGURA 3.31 – Espectro de XPS referente a P 2p para o óxido crescido galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) sobre a liga Ti-50Zr at.% até 110 V em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , após sua exposição por 55 dias à solução PBS.....85
- FIGURA 3.32 – Espectro de XPS referente a N 1s para o óxido crescido galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) sobre a liga Ti-50Zr at.% até 110 V em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , após sua exposição por 55 dias à solução PBS.....85
- FIGURA 3.33 - Capacidade de carga espacial (obtida na frequência de 1,0 kHz) em função do potencial de polarização, para filme de óxido crescido em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sobre a liga Ti-50Zr at.% pelo método potenciodinâmico até  $E_f = 8,0 \text{ V}$ .....88
- FIGURA 3.34 - Inverso do quadrado da capacidade de carga espacial em função do potencial de polarização, para filmes de óxido crescidos em diferentes eletrólitos (indicados no gráfico) sobre a liga Ti-50Zr at.% pelo método potenciodinâmico até  $E_f = 8,0 \text{ V}$ .....89
- FIGURA 3.35 - Variação do inverso do quadrado da capacidade de carga espacial com o potencial, em diferentes frequências, para filme de óxido crescido em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sobre a liga Ti-50Zr at.% pelo método potenciodinâmico até  $E_f = 8,0 \text{ V}$ ...90
- FIGURA 3.36 - Potenciais de banda plana obtidos por meio da relação de Mott-Schottky para os filmes de óxido crescidos nos diferentes eletrólitos.....92
- FIGURA 3.37 – Densidades de doadores de carga majoritários obtidos por meio da relação de Mott-Schottky para os filmes de óxido crescidos nos diferentes eletrólitos.....92
- FIGURA 3.38 - Perfis voltamétricos (a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ) dos filmes de óxido formados potenciodinamicamente até  $E_f = 8,0 \text{ V}$  sobre a liga Ti-50Zr at.%, sem e com iluminação com lâmpada de xenônio.....94
- FIGURA 3.39 - Potenciais de banda plana obtidos por medidas de fotocorrente para os filmes de óxido formados potenciodinamicamente até  $E_f = 8,0 \text{ V}$  sobre a liga Ti-50Zr at.%.....96

- FIGURA 3.40 - Potenciais de banda plana obtidos pelos dois métodos utilizados (indicados na FIGURA), nos diferentes eletrólitos.....97
- FIGURA 3.41 – Densidades de corrente, para o potencial de polarização de 5,6 V (vs. EPH), sem iluminação e com iluminação em diferentes comprimentos de onda, para o sistema liga Ti-50Zr at.-%-óxido (crescido em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, até 8,0 V).....99
- FIGURA 3.42 – Espectro de fotocorrente obtido no potencial de polarização de 5,6 V (vs. EPH) em filme crescido sobre a liga Ti-50Zr at.-% em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> até 8,0 V (FIGURA A) e determinação da energia da banda proibida (FIGURA B) a partir do espectro da densidade de fotocorrente (FIGURA A) e equação 3.2.....100
- FIGURA 3.43 – Energias de banda proibida de filmes de óxido crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.-% em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, até 8,0 V, nos diferentes eletrólitos.....102
- FIGURA 3.44 – Construção dos diagramas de energia.....103
- FIGURA 3.45 – Diagrama do nível de energia das interfaces filme/eletrólito dos filmes de óxidos da liga Ti-50Zr at.-% crescidos e expostos em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H e HNO<sub>3</sub>, com pH em torno de 1, e os níveis de energia termodinâmicos de várias reações.....103
- FIGURA 3.46 – Diagrama de nível de energia das interfaces filme/eletrólito dos filmes de óxidos da liga Ti-50Zr at.-% crescidos e expostos em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H e HNO<sub>3</sub>, com pH em torno de 1 e TiO<sub>2</sub> exposto em eletrólito, com pH igual a zero (BARD & WRIGHTON, 1977), e os níveis de energia termodinâmicos de várias reações.....105
- FIGURA 3.47 - Perfis voltamétricos (50 mV s<sup>-1</sup>), sem e com iluminação com lâmpada de xenônio, dos filmes formados potenciodinamicamente até 8,0 V sobre a liga Ti-50Zr at.-%, nos diferentes eletrólitos (indicados na figura).....106
- FIGURA 3.48 – Variações da espessura da camada de carga espacial dos diferentes filmes em função do potencial, calculadas a partir da equação 1.27.....108
- FIGURA 3.49 – Potencial necessário para que a camada de carga espacial apresente espessura igual à do filme de óxido, nos diferentes eletrólitos.....110
- FIGURA 3.50 – Diagrama do nível de energia da interface filme de óxido/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e os níveis de energia termodinâmicos de algumas reações.....111

- FIGURA 3.51 - Curvas de crescimento galvanostático ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) de filmes anódicos sobre a liga Ti-50Zr at.% em diferentes eletrólitos (indicados na FIGURA).....113
- FIGURA 3.52 – Micrografias de MEV da superfície da liga Ti-50Zr at.% recoberta com óxidos crescidos galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) em soluções de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH em torno de 1), depois do processo de ruptura.....113
- FIGURA 3.53 – Micrografias de MEV da superfície da liga Ti-50Zr at.% recoberta com óxido crescido galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) em solução de  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (pH em torno de 1), depois do processo de ruptura ( $E_F = 35 \text{ V}$ ).....114
- FIGURA 3.54 – Micrografia de MEV da superfície da liga Ti-50Zr at.% recoberta com óxido crescido galvanostaticamente em solução de  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  e mantida anodizando na região de ruptura por 1,5 min.....114
- FIGURA 3.55 – Micrografia de MEV da superfície da liga Ti-50Zr at.% recoberta com óxido crescido galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e mantida anodizando na região de ruptura por 1,5 min. Aumentos de 2500x (A) e 5000x (B).....115
- FIGURA 3.56 – Micrografia de MEV da superfície da liga Ti-50Zr at.% recoberta com óxido crescido galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e mantida anodizando na região de ruptura por 1,5 min. Aumentos de 2500x (A) e 5000x (B).....116
- FIGURA 3.57 – Micrografia de MEV da superfície da liga Ti-50Zr at.% recoberta com óxido crescido galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) em solução de  $\text{HNO}_3$  e mantida anodizando na região de ruptura por 1,5 min. Aumento de 2500x.....117
- FIGURA 3.58 - Curva de crescimento galvanostático ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) de filme anódico sobre a liga Ti-50Zr at.% em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  até 100 V e a imediata troca do eletrólito por  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , seguida de uma segunda anodização.....118
- FIGURA 3.59 - Curva de crescimento galvanostático ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) de filme anódico sobre a liga Ti-50Zr at.% em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  até 100 V e a imediata troca do eletrólito por  $\text{HNO}_3$ , seguida de uma segunda anodização.....118
- FIGURA 3.60 - Curva de crescimento galvanostático ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) de filme anódico sobre a liga Ti-50Zr at.% em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  até 100 V e a imediata troca do eletrólito pelo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , seguida de uma segunda anodização.....120

FIGURA 3.61 - Curva de crescimento galvanostático de filme anódico sobre a liga Ti-50Zr at.% em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  até 35 V e a imediata troca do eletrólito pelo  $\text{HNO}_3$ , seguida de uma segunda anodização.....120

FIGURA 3.62 - Curva de crescimento galvanostático ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) de filme anódico sobre a liga Ti-50Zr at.% em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  até 35 V e a imediata troca do eletrólito pelo  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , seguida por uma segunda anodização.....121

FIGURA 3.63 - Curva de crescimento galvanostático ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) de filme anódico sobre a liga Ti-50Zr at.% em  $\text{HNO}_3$  até a ruptura (mantida por 1,5 min) e a troca do eletrólito por  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , seguida por uma segunda anodização.....122

FIGURA 3.64 - Curva de crescimento galvanostático ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) de filme anódico sobre a liga Ti-50Zr at.% em  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  até a ruptura (mantida por 1,5 min) e a troca do eletrólito por  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , seguida por uma segunda anodização...122

## RESUMO

ESTUDO DE PROPRIEDADES DE FILMES DE ÓXIDOS ANÓDICOS CRESCIDOS EM DIFERENTES ELETRÓLITOS ÁCIDOS SOBRE O BIOMATERIAL Ti-50Zr at.% - Foram realizados estudos da influência da natureza do eletrólito de crescimento nas propriedades de filmes de óxido crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.%. Os resultados obtidos por meio das diferentes medidas realizadas (cronoamperometria, potencial de circuito aberto e taxas de reconstrução) mostraram que a incorporação de fosfato na matriz dos filmes de óxido crescidos em  $H_3PO_4$  provoca instabilidade dos mesmos, fazendo com que haja maior dissolução em relação aos crescidos em  $CH_3SO_3H$ ,  $H_2SO_4$  e  $HNO_3$ . As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que a incorporação de fosfato na matriz dos filmes de óxido crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.% por diferentes métodos e espessuras proporciona elevados valores de resistência elétrica quando comparados com os de filmes crescidos em  $CH_3SO_3H$ ,  $H_2SO_4$  e  $HNO_3$ . Foi observado que a natureza do eletrólito de crescimento afeta também as propriedades semicondutoras dos diferentes filmes de óxido crescidos sobre a liga, proporcionando diferentes perfis voltamétricos destes filmes quando iluminados com radiação de energia maior que a da banda proibida. Os estudos do efeito da troca da solução eletrolítica no crescimento por via galvanostática de filmes anódicos em duas etapas mostraram que os potenciais de ruptura são dependentes da natureza do eletrólito. Por outro lado, estas medidas também revelaram que a ruptura elétrica inicial do filme de óxido ou a natureza do eletrólito em que ele foi inicialmente crescido não alteraram a cinética de crescimento durante a segunda etapa, feita em um outro eletrólito.

## ABSTRACT

STUDY OF THE PROPERTIES OF ANODIC OXIDE FILMS GROWN IN DIFFERENT ACID ELECTROLYTES ON THE BIOMATERIAL Ti-50Zr at.% - Studies on the influence of the nature of the growth electrolyte on the properties of oxide films grown on the Ti-50Zr at.% alloy were carried out. The results obtained through the different measurements done (chronoamperometry, open circuit potentials, and reconstruction rates) showed that phosphate incorporation into the matrix of oxide films grown in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  make them unstable, bringing a greater dissolution compared to the ones grown in  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{HNO}_3$ . The electrochemical impedance spectroscopy measurements showed that the phosphate incorporation into the oxide films grown on the Ti-50Zr at.% alloy by different methods and thicknesses lead to high values of electrical resistance when compared with the ones of films grown in  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{HNO}_3$ . The nature of the growth electrolyte was observed to also affect the semiconducting properties of the different oxide films grown on the alloy, leading to different voltammetric profiles of these films when illuminated with radiation of energy greater than that of the band gap. The studies on the effect of the exchange of the electrolyte solution in the galvanostatic growth of anodic films in two steps showed that the breakdown potentials are dependent on the nature of the electrolyte. On the other hand, these measurements also revealed that the initial electrical breakdown of the film or the nature of the electrolyte in which it was initially grown do not alter the film growth kinetics during the second step, carried out in another electrolyte.



## SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS DA TESE.....	<b>1</b>
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	<b>3</b>
1.1 – Titânio, zircônio e suas ligas como biomateriais.....	<b>3</b>
1.2 - Conceitos básicos sobre passivação de metais.....	<b>6</b>
1.3 – Incorporação de espécies provenientes do eletrólito durante o crescimento de filmes de óxidos anódicos	<b>11</b>
1.4 - Modelo de bandas aplicado aos óxidos semicondutores.....	<b>17</b>
1.4.1 - A estatística de Fermi-Dirac e a densidade de elétrons e buracos.....	<b>17</b>
1.4.2 - A interface semicondutor / eletrólito.....	<b>23</b>
1.4.3 - A interação da luz com a interface semicondutor/eletrólito.....	<b>32</b>
CAPÍTULO 2 - MATERIAL E MÉTODOS.....	<b>37</b>
2.1 Técnicas eletroquímicas utilizadas.....	<b>37</b>
2.1.1 Voltametria linear.....	<b>37</b>
2.1.2 Cronopotenciometria.....	<b>37</b>
2.1.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	<b>38</b>
2.1.4 Medidas de capacidade de carga espacial e a equação de Mott-Schottky	<b>42</b>
2.1.5. Fotoeletroquímica.....	<b>43</b>
2.1.5.1 Determinação do potencial de banda plana.....	<b>43</b>
2.1.5.2 Determinação das energias de banda proibida.....	<b>44</b>
2.2 – Eletrodos, células e soluções.....	<b>46</b>
2.3 Equipamentos utilizados.....	<b>49</b>
2.4 Procedimentos experimentais.....	<b>50</b>

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	<b>53</b>
3.1 - Estabilidade de filmes de óxidos crescidos sobre Ti, Zr e liga Ti-50Zr at.%. .....	<b>53</b>
3.1.1 - Formação, crescimento e envelhecimento de filmes.....	<b>53</b>
3.1.2 - Análise dos potenciais de circuito aberto e taxas de reconstrução.....	<b>59</b>
3.1.2.1 - No próprio eletrólito de crescimento.....	<b>59</b>
3.1.2.2 - Em soluções que simulam o meio fisiológico.....	<b>70</b>
3.2 - Caracterização elétrica dos óxidos anódicos crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.%. .....	<b>72</b>
3.2.1 - Ajuste da resposta de circuitos elétricos equivalentes aos dados de impedância para os filmes de óxidos crescidos por diferentes métodos e em diferentes espessuras	<b>74</b>
3.3 - Ensaio prolongado de corrosão.....	<b>78</b>
3.3.1 - Caracterização por EIE.....	<b>78</b>
3.3.2 - Caracterização por XPS.....	<b>80</b>
3.4 – Estudo das propriedades semicondutoras de óxidos crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.%. .....	<b>87</b>
3.4.1 - Determinação dos potenciais de banda plana e densidades de doadores de carga por medidas de capacitância.....	<b>87</b>
3.4.2 - Determinação dos potenciais de banda plana por fotocorrente.....	<b>93</b>
3.4.3 - Comparação dos potenciais de banda plana obtidos pelos diferentes métodos.....	<b>96</b>
3.4.4 Determinação das energias de banda proibida dos filmes de óxidos crescidos nos diferentes eletrólitos.....	<b>98</b>
3.4.5 - Estabilidade termodinâmica dos filmes de óxidos crescidos nos diferentes eletrólitos	<b>102</b>

3.5 - Efeito da troca da solução eletrolítica no crescimento por via galvanostática de filmes anódicos.....	<b>112</b>
CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES.....	<b>123</b>
CAPÍTULO 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	<b>125</b>
APÊNDICE.....	<b>133</b>

## APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS DA TESE

A utilização de implantes para substituir ou reparar partes do corpo humano tem crescido muito nos últimos anos, principalmente devido ao aumento da expectativa de vida da população, e também ao aumento de acidentes relacionados aos meios de transporte e à proliferação dos chamados esportes radicais. Conseqüentemente, a demanda por biomateriais cresce na faixa de 5-15 % a cada ano. O uso de pinos, placas e parafusos de fixação de fraturas chega a 1,5 milhões de procedimentos anuais só nos Estados Unidos, onde se estima que sejam realizadas mais de 500 mil cirurgias anuais de substituição de articulações de quadril e de joelho.

Entre os materiais usados nesses implantes, estão o titânio e suas ligas, que possuem grande resistência à corrosão, superando, neste respeito, o aço inoxidável. Essa resistência deve-se à formação, na superfície destes metais, de uma película de óxido compacta e protetora. Se esta película não for dissolvida no meio ambiente, pode-se considerar estes materiais de uma resistência absoluta à corrosão. Contudo, se a película de óxido for solúvel em um dado meio, o emprego desses materiais neste meio não é admissível.

A estabilidade em sistemas biológicos de filmes de óxidos formados sobre superfícies metálicas é determinada pelas suas propriedades químicas, físico-químicas e eletrônicas. As propriedades eletrônicas estão diretamente relacionadas às reatividades eletroquímicas dos filmes de óxidos e às reações redox que podem ocorrer nas suas superfícies assim como às suas habilidades de regeneração quando expostos a um meio agressivo.

Entre as várias ligas binárias de titânio que têm sido investigadas para possível utilização para fins biomédicos (HANAWA *et al.*, 2002), destaca-se a liga Ti-Zr com igual teor atômico de cada elemento (comumente representada por Ti-50Zr at.%), pois apresenta os melhores valores de dureza e resistência à tensão máxima.

Considerando que:

- a) a resistência do titânio e suas ligas à corrosão deve-se à formação nas suas superfícies desse filme de óxido;
- b) a espessura desse filme pode ser aumentada via processos de anodização, o que, conseqüentemente, o torna mais resistente à corrosão;
- c) não há relatos na literatura de estudos sobre a influência da incorporação de espécies nas propriedades finais dos filmes de óxido anódicos crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.%, principalmente com relação à resistência dos mesmos à corrosão em diferentes meios, inclusive aqueles que simulam o meio fisiológico,

o objetivo desta tese é estudar a influência de eletrólitos ácidos nas propriedades de filmes de óxidos anódicos crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.% e verificar quais são as possíveis reações responsáveis pela dissolução dos filmes em diferentes eletrólitos.

Para uma melhor apresentação e discussão dos resultados obtidos, esta tese está subdividida como descrito a seguir:

- Capítulo 1, no qual é apresentada uma visão geral da literatura pertinente aos aspectos gerais sobre Ti, Zr e suas ligas biocompatíveis, conceitos básicos sobre a passivação de metais, incorporação de ânions dos eletrólitos em óxidos anódicos, mecanismos de formação e ruptura dos filmes de óxidos e a aplicação do modelo de bandas a estes óxidos;
- Capítulo 2, no qual é apresentado um breve resumo das principais técnicas eletroquímicas utilizadas e são descritos o material e a metodologia utilizados nas diferentes etapas deste trabalho;
- Capítulo 3, que contém os resultados obtidos, apresentados na forma de gráficos, tabelas e micrografias, interpretados e discutidos.
- Capítulo 4, que contém um resumo das principais conclusões desta tese.
- Capítulo 5, no qual são listadas as referências bibliográficas citadas nesta tese.

## Capítulo 1

### 1 – INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 1.1 – Titânio, zircônio e suas ligas como biomateriais

A utilização de implantes para substituir ou reparar partes do corpo humano tem crescido muito nos últimos anos (a demanda por biomateriais tem crescido de 5 a 15 % a cada ano), principalmente devido ao aumento da expectativa de vida da população, e também ao aumento de acidentes relacionados aos meios de transporte e à proliferação dos chamados esportes radicais. O uso de pinos, placas e parafusos de fixação de fraturas chega a 1,5 milhão de procedimentos anuais só nos Estados Unidos, onde se estima que sejam realizadas mais de 500 mil cirurgias anuais de substituição de articulações de quadril e de joelho (ORÉFICE *et al.*, 2006).

Entre os materiais usados na confecção de implantes destacam-se os materiais metálicos, principalmente usados devido a sua resistência mecânica compatível e elevada tenacidade, facilidade de fabricação e baixo custo. A maioria dos elementos metálicos usados na confecção de implantes, como Fe, Cr, Co, Ni, Ti, Ta e Mo, pode ser tolerada pelo corpo em quantidades limitadas, sendo alguns deles até essenciais para funções celulares e metabólicas. Entretanto, elementos metálicos não são aceitos pelo corpo em quantidades elevadas, o que torna a corrosão metálica, passível de ocorrer no ambiente fisiológico altamente agressivo, um dos tópicos essenciais no estudo de biomateriais metálicos. O potencial de corrosão e os produtos de corrosão são, portanto, os principais fatores que limitam o tipo de metal que poderá ser empregado como biomaterial. A corrosão pode ainda levar à deterioração das propriedades mecânicas do material, comprometendo o seu desempenho funcional (ORÉFICE *et al.*, 2006).

O titânio é particularmente adequado para o trabalho em ambientes corrosivos ou para aplicações em que seja fundamental a sua baixa densidade, apresentando alta razão resistência-massa e propriedades não-magnéticas. Devido à natureza altamente reativa do titânio na presença de oxigênio, a sua fundição deve ser feita em fornos a vácuo. Aplicadas já há bastante tempo na aeronáutica militar, as ligas de titânio atualmente resolvem problemas de equipamentos em diversas outras áreas, como em implantes cirúrgicos e em componentes dos equipamentos navais e químicos, além de corpos de compressores de válvulas (ORÉFICE *et al.*, 2006). Em implantes cirúrgicos, o titânio e sua liga Ti-6Al-4V são bastante empregados. Apesar desta liga ser muito empregada como biomaterial, estudos têm mostrado certa toxicidade neurológica associada à presença nela do alumínio e do vanádio.

Antes do estudo e aplicação do titânio e suas ligas como biomaterial, um dos materiais muito utilizados como tal era o aço inoxidável austenítico AISI 316, que apresenta a desvantagem de susceptibilidade à corrosão por pites, frestas e fadiga quando em contato com os tecidos e fluidos humanos (CHERN-LIN *et al.* 1995, 1996).

Para expandir a aplicação de ligas como biomateriais, é necessário desenvolver e estudar novas ligas que possuam resistência mecânica suficiente, estabilidade à corrosão e excelente biocompatibilidade, isto é, não apresentem toxicidade, rejeição etc. Para tal, o estudo de zircônio tem se tornado atraente dadas as suas propriedades químicas semelhantes às do titânio (KOBAYASHI *et al.*, 1995). A resistência à corrosão e a biocompatibilidade de certas ligas de Zr são tão boas quanto as das ligas de Ti, porém com propriedades mecânicas superiores às da já consagrada liga Ti-6Al-4V.

Embora a liga Ti-6Al-4V seja muito utilizada, próteses constituídas por esse material formam óxidos de vanádio em suas superfícies. Como esse óxido é termodinamicamente instável, há discussões sobre a sua toxicidade quando presente no organismo, pois, segundo algumas pesquisas, pode irritar o

sistema respiratório, chegando até mesmo a comprometer o funcionamento dos pulmões. Atualmente tem-se estudado a substituição de V por Nb (que é material inerte) nesta composição, resultando na liga Ti-Al-7Nb, com a expectativa de uma menor toxicidade. Outra tendência atual é o desenvolvimento de ligas “near  $\beta$ ”, nas quais o alumínio, que se suspeita estar envolvido com o mal de Alzheimer, não está presente. Exemplo de uma liga deste tipo é a Ti-13Zr-13Nb (ORÉFICE *et al.*, 2006).

Esta última liga metálica contendo zircônio, bem como a Zr-2,5Nb foram propostas para aplicação em implantes ortopédicos, dadas as suas propriedades mecânicas favoráveis, resistência à corrosão e compatibilidade com ossos e tecidos (YUN *et al.*, 1996). Investigações preliminares têm mostrado que Ti, Zr e Nb não estão associados a nenhuma atividade cancerígena ou toxicidade a células ou tecidos do corpo; portanto, podem ser utilizados com sucesso em diferentes próteses nos seres vivos.

Outras ligas em que se substituiu o vanádio foram estudadas, como, por exemplo, Ti-7Nb-6Al, Ti-13Nb-13Zr e Ti-15Zr-4Nb. Estas três ligas de titânio apresentaram baixos valores de densidade de corrente de corrosão, indicando um estado passivo que é estável com o tempo. Ademais, apresentaram diminuição da taxa de corrosão quando comparadas com a da liga Ti-6Al-4V. As ligas contendo Zr apresentaram baixos valores de densidade de corrente, quando se analisou a curva de polarização anódica, mostrando melhor comportamento em relação à liga Ti-7Nb-6Al (LÓPEZ *et al.*, 2002).

Ligas binárias Ti-Zr também têm sido estudadas de modo a avaliar sua possível utilização para fins biomédicos (HANAWA *et al.*, 2002). O zircônio e o titânio possuem propriedades químicas semelhantes e sistemas Zr-Ti apresentam completa solubilidade tanto a baixas como a altas temperaturas (HALLEY-DEMOULIN *et al.*, 1994). Por isso, várias ligas têm sido estudada, com diferentes porcentagens destes elementos. Testes de tensão e dureza revelaram que a liga Ti-Zr com igual teor atômico de cada elemento apresenta os melhores resultados, com dureza e resistência à tensão máxima cerca de 2,5 vezes maiores do que as do Zr e Ti puros (KOBAYASHI *et al.*, 1995).



## 1.2 - Conceitos básicos sobre passivação de metais

Nossa moderna sociedade industrial foi construída com base nos metais reativos, os quais reagem espontaneamente com oxigênio e água no meio terrestre. Estes metais incluem Fe, Ni, Cr, Zn, Al, Ti, Pb, Mg, U, Be, Sn e W, os quais ocorrem na natureza em uma forma oxidada e, portanto, são extraídos por redução. Reagindo com água e/ou oxigênio, possuem densidades de energia comparáveis às dos combustíveis comuns; por exemplo, as densidades de energia de Al, Be, Mg e Zn em suas reações com o oxigênio sob condições padrões são 21 994 W h/kg, 33 151 W h/kg, 6859 W h/kg e 9677 W h/kg, respectivamente, comparadas com 9741 W h/kg para o decano (simulação de gasolina). O alumínio pulverizado, por exemplo, é adicionado ao combustível sólido de foguetes para aumentar a densidade de energia do propulsor. Portanto, como é possível que nossa civilização possa ser baseada em metais reativos? A resposta a esta questão está no extraordinário fenômeno da passivação (MACDONALD, 1999).

O titânio possui grande resistência à corrosão, superando, neste respeito, o aço inoxidável. Essa resistência deve-se à formação, na superfície do metal, de uma película compacta protetora de óxido ( $\text{TiO}_2$ ). Se esta película não for dissolvida no meio ambiente, pode-se considerar o titânio de uma resistência absoluta à corrosão. Contudo, se a película de óxido de titânio for solúvel em um dado meio, o emprego do titânio neste meio não é admissível.

As curvas de polarização anódica são importantes auxiliares para o estudo e identificação de sistemas metal/meios passiváveis. Iniciando-se a polarização anódica a partir do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) do metal, evidencia-se na curva um processo de ativação (região (a) do gráfico representado na FIGURA 1.1). Com o posterior aumento do potencial, ocorre uma diminuição

relativamente acentuada na corrente. Continuando a aumentar o potencial, verifica-se que pouca ou nenhuma mudança ocorre na intensidade da corrente. Nestas condições, diz-se que o metal está no estado passivo.

Alguns metais válvula não possuem o pico relacionado ao processo de ativação (FIGURA 1.1) devido ao fato que, desde o potencial de corrosão, o metal já encontra-se passivado.

Os parâmetros de interesse na curva mostrada na FIGURA 1.1 são: a corrente crítica ( $I_c$ ) – corrente que precisa ser atingida durante a polarização para que o metal sofra passivação, sendo que quanto menor seu valor mais facilmente o metal se passiva; o potencial crítico de passivação ( $E_c$ ) – quanto mais próximo seu valor estiver do potencial de corrosão, menor a polarização que o metal necessita para se passivar (GENTIL, 1996).

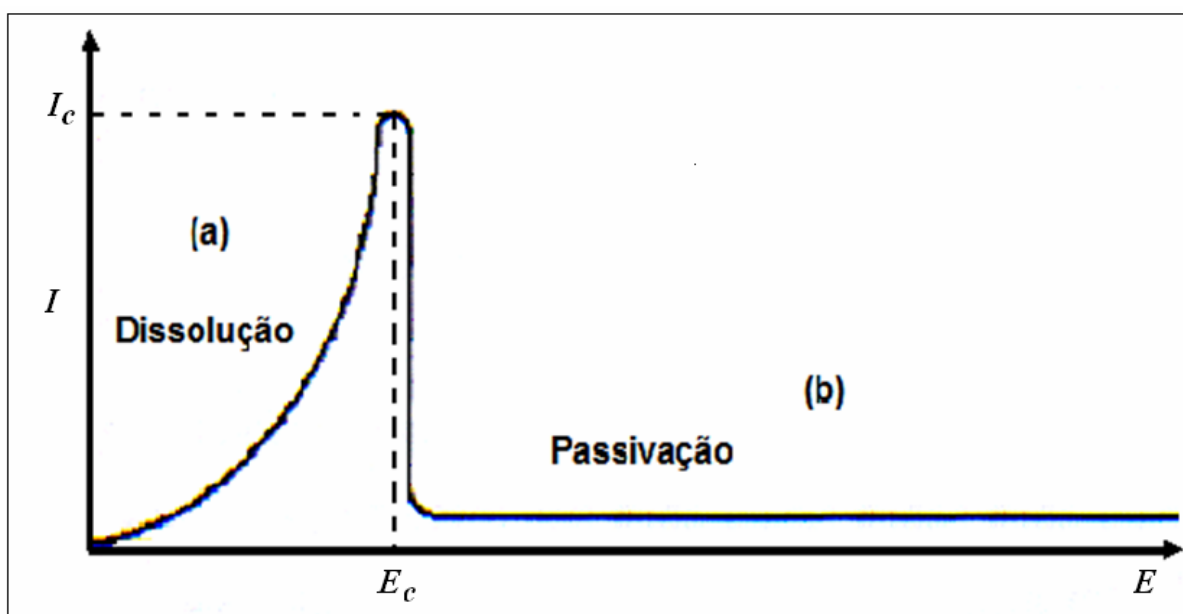


FIGURA 1.1 – Curva esquemática da variação da corrente em função do potencial, para um metal passivável ( $E_c$ : potencial crítico;  $I_c$ : corrente crítica).

A transição do estado ativo para o passivo requer, além da natureza do metal envolvido, que a corrente de corrosão no estado ativo atinja determinados níveis, necessários à formação de um filme protetor superficial. A corrente anódica necessária para que ocorra a transição do estado ativo para o passivo é a já apresentada corrente crítica ( $I_c$ ), que ocorre no potencial crítico ( $E_c$ ). Nesta condição, a transferência de cátions do metal para o eletrólito é inibida pela presença de um filme passivo superficial, reduzindo consideravelmente a sua taxa de dissolução.

O crescimento do filme passivo envolve a distribuição do sobrepotencial através das fases e interfaces e depende das taxas das reações de transferência iônica. Muitos estudos têm mostrado teórica e experimentalmente a ocorrência de uma distribuição do sobrepotencial anódico em três regiões: a interface metal/filme, o filme em si e a interface filme/solução (D'ALKAINE *et al.*, 1993; SUN & NOWAK, 2001).

A queda de potencial em cada uma destas regiões tem diferentes efeitos. Nas interfaces metal/filme e filme/solução, as quedas de potencial controlam as reações de transferência iônica. Dentro do filme, o alto campo elétrico acelera o transporte de cátions e/ou ânions. Portanto, à medida que se aumenta o potencial a partir do potencial crítico ( $E_c$ ), ocorre o aumento da velocidade das reações de transferência de carga nas interfaces e o aumento da espessura do filme devido à migração de cátions ( $M^{n+}$ ) da interface metal/filme em direção à interface filme/solução e de ânions ( $O^{2-}$ ) da interface filme/solução em direção à interface metal/filme. Nestas condições, a espessura do filme aumenta linearmente com o tempo e, simultaneamente, o potencial também aumenta linearmente, sendo que, conseqüentemente, o campo elétrico permanece constante ( $\sim 10^6 - 10^7 \text{ V cm}^{-1}$ ) durante o processo (YOUNG, 1962; CHAO *et al.*, 1981; SUN & NOWAK, 2001). Após certo tempo de crescimento do óxido, dependendo da natureza do eletrólito, oscilações de potencial podem ser observadas, acompanhadas ou não por faíscas e desprendimento de oxigênio

sobre o eletrodo. Isso decorre de um processo de ruptura elétrica do óxido anódico, o que limita seu crescimento (ALBELLA *et al.*, 1991; FERREIRA, 2003).

A ruptura elétrica ocorre quando portadores de carga, que são ejetados na interface óxido/solução sob ação de um campo elétrico, adquirem energia suficiente para excitar outros portadores da banda de valência para a banda de condução. Independentemente da intensidade do campo elétrico, os portadores percorrem uma distância  $\lambda$ , correspondente a um caminho livre médio, antes de colidir com a rede e dissipar a energia em excesso. Valores de  $\lambda$  na faixa de 50 Å a 100 Å são comuns. Portanto, se o campo elétrico for alto o bastante, os portadores de cargas podem adquirir a energia necessária,  $U_{BG}$ , e, desta forma, pode ocorrer a ruptura elétrica com emissão de faíscas. Por exemplo, para  $\lambda = 100$  Å e  $U_{BG} = 3$  eV, será necessário um campo elétrico de  $3 \times 10^8$  V/m para que a ruptura elétrica ocorra (MORRISON, 1984; ALBELLA *et al.*, 1991).

O aumento da densidade de corrente eletrônica ( $j_{el}$ ) com a distância ( $x$ ) no interior do filme, previsto pelo modelo de avalanche de elétrons, pode ser representado pela equação:

$$j_{el}(x) = j_{el}(0).P.\exp\left[\frac{\left(\frac{q E^0}{E_M}\right)}{\left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x_r}\right)}\right] \quad (1.1)$$

onde  $j_{el}(0)$  é a densidade de corrente eletrônica primária injetada na interface eletrólito/óxido (em  $x = 0$ ),  $q$  a carga do elétron,  $P$  a probabilidade de um elétron atingir um nível de energia excitado (condição necessária para que o elétron seja acelerado pelo campo aplicado),  $E^0$  o campo elétrico,  $x_r$  a distância de recombinação e  $E_M$  a energia média suficiente para que, após a colisão, ocorra a liberação do elétron de forma a promover o processo de multiplicação que origina a avalanche.

IKONOPISOV *et al.* (1979) desenvolveram um modelo que explica a dependência do potencial de ruptura ( $E_{rup}$ ) com a densidade de corrente ( $j$ ), ou seja,  $j$  aumenta exponencialmente com a espessura até atingir um valor crítico onde ocorre a destruição do filme, ou seja:

$$E_{rup} = \left( \frac{E_M}{rq} \right) (\ln j_{rup} - \ln j_0) \quad (1.2)$$

onde  $E_M$  é a energia média suficiente para liberar o elétron após a colisão, proporcionando, assim, a avalanche de elétrons,  $r$  é a constante de recombinação,  $q$  a carga do elétron,  $j_{rup}$  a densidade de corrente de ruptura na interface do filme e  $j_0$  a densidade de corrente na interface óxido / solução, ou seja, é a densidade de corrente primária e a fonte de injeção de elétrons provenientes de ânions do eletrólito. Como o modelo de IKONOPISOV *et al.* (1979) não inclui a influência da concentração do eletrólito, DI QUARTO *et al.* (1988) o modificaram, supondo entretanto que a fonte de elétrons primários é a oxidação de grupos MeOH ( $\text{MeOH} \rightarrow \text{MeO} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ ); com isso puderam analisar a dependência do potencial de ruptura da película com a concentração do eletrólito, quando não ocorre incorporação de ânions ao filme durante o crescimento.

$$E_{rup} = \left( \frac{E_M}{rq} \right) \left[ \ln B - \ln I_{O_2} - \left( \frac{\alpha'}{|Z|} \right) \ln c \right] \quad (1.3)$$

onde  $B$  é um parâmetro ajustável,  $I_{O_2}$  é a corrente associada à reação de desprendimento de  $\text{O}_2$ ,  $\alpha'$  o coeficiente de transferência da reação de oxidação de MeOH,  $|Z|$  a carga do íon e  $c$  a concentração do eletrólito.

### 1.3 – Incorporação de espécies provenientes do eletrólito durante o crescimento de filmes de óxidos anódicos

A incorporação de elementos químicos (N, S, P, Si etc.) do eletrólito nos filmes de óxidos anódicos foi sugerida para explicar alguns fenômenos detectados durante a anodização, como, por exemplo, o aumento da eficiência elétrica, o desvio da linearidade nas curvas cinéticas, as transformações estruturais do filme de óxido e a formação de camadas porosas. Porém, análises que provam a presença destas impurezas são raramente especificadas do ponto de vista quantitativo (DELPLANCKE & WINAND, 1988; FERDJANI *et al.*, 1993; KHALIL & LEACH, 1996).

A incorporação de impurezas do eletrólito em filmes de  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Ta_2O_5$  e  $Nb_2O_5$  tem sido apontada como a causa para alterações da constante dielétrica, do campo elétrico, da eficiência de crescimento, do índice de refração e das propriedades químicas e mecânicas dos filmes (RANDALL *et al.*, 1965; LEACH & PEARSON, 1984).

Segundo LEACH & PEARSON (1988), a cristalização na presença de impurezas é lenta e isto se deve ao fato de que a presença de impurezas é mais facilmente tolerada por materiais vítreos do que por cristalinos.

SHIMIZU *et al.* (1996), utilizando uma camada fina de bismuto depositada por “sputtering” em uma cobertura de óxido de um substrato plano de alumínio e usando microscopia eletrônica de transmissão, estudaram uma seção de um óxido anódico do bismuto obtida por ultramicrotomia. Algumas características importantes foram observadas neste filme de óxido anódico formado em solução de fosfato de amônio: uma estrutura duplex, composta de uma região externa contendo espécies de fosfato incorporadas e uma camada interna de óxido relativamente puro. Concluíram-se que o efeito da incorporação de fósforo na condutividade iônica do óxido é consideravelmente maior do que nos óxidos amorfos crescidos em tântalo e nióbio.

BIAGGIO *et al.* (1994) relataram que óxido de tungstênio, crescido em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , apresentou valor mais baixo de permissividade relativa ( $\epsilon_r = 27$ ) quando comparado com os de filmes obtidos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\epsilon_r = 31$ ),  $\text{HClO}_4$  ( $\epsilon_r = 33$ ) e  $\text{HNO}_3$  ( $\epsilon_r = 45$ ). Segundo estes autores, o baixo valor apresentado pelo óxido de tungstênio tem sido atribuído à incorporação dos íons fosfato, sendo que resultados semelhantes foram encontrados para outros metais válvula.

A ruptura mecânica do filme de óxido pode ser afetada por variáveis críticas tais como a natureza e concentração do eletrólito (ânion e pH) e as condições de anodização (corrente aplicada, potencial limite e velocidade de varredura de potenciais) (ARCHIBALD & LEACH, 1977; DI QUARTO *et al.*, 1984 e 1988). DELPLANCKE *et al.* (1994) e FERDJANI *et al.* (1993) mostraram que a incorporação de espécies faz surgir tensões nos filmes de óxidos de Ti, as quais aceleram o processo de ruptura mecânica. Sabendo que o eletrólito influencia no processo de ruptura dos filmes, PATRITO E MACAGNO (1994) estudaram a estabilidade dos óxidos de zircônio formados galvanostaticamente em diferentes eletrólitos e, assim, analisaram a influência de diferentes espécies em solução. Concluíram que o meio afeta a estrutura do filme de óxido, ou seja, os óxidos crescidos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apresentaram camadas isotrópicas enquanto que os crescidos em  $\text{NaOH}$  apresentaram-se anisotrópicas. Já em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ , os óxidos crescidos eram do tipo bi-camada.

Pesquisas realizadas por ROGERS *et al.* (1968) mostraram que a quantidade de enxofre incorporado ao filme de óxido de zircônio é alta quando comparada àquelas em filmes formados sob condições similares em tântalo, nióbio e tungstênio. Porém, para o zircônio, a razão de impurezas por íon do óxido é várias ordens de magnitude menor do que a razão de ânions do soluto por íons  $\text{OH}^-$  na solução.

Quantidades significativas dos íons do eletrólito são incorporadas a  $\text{ZrO}_2$  durante a anodização, particularmente em soluções ácidas ou soluções em que os ânions são fortemente adsorvidos na superfície do óxido. A densidade de

corrente e a concentração da solução ou seu pH influenciam a taxa de adsorção de íons do eletrólito na superfície anódica, mas sua incorporação ao retículo do  $ZrO_2$  depende do seu tamanho e carga. Por exemplo, por causa do seu tamanho, o íon  $F^-$  pode facilmente substituir o íon  $O^{2-}$  no sítio reticular (ARCHIBALD & LEACH, 1977; VALAND & NILSSON, 1977), mas parece improvável que espécies tais como carbonato, borato e sulfato possam substituir  $O^{2-}$  no retículo na forma de ânions complexos tais como  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HB_4O_7^-$ ,  $B_4O_7^{2-}$  e  $SO_4^{2-}$ . Uma possibilidade para a incorporação dos íons destes eletrólitos seria o alto campo elétrico presente no óxido ( $10^6$  V/cm), que faria com que pelo menos um dos componentes destes ânions pudesse ser quebrado em cátion ou ânion e, assim, tornar-se parte do retículo do óxido (LEACH & PEARSON, 1984).

Uma comparação dos raios dos cátions  $C^{4+}$ ,  $B^{3+}$  e  $S^{6+}$  com os de  $Zr^{4+}$  e  $O^{2-}$  revela que eles são bastante pequenos, possibilitando que ocupem os sítios dos cátions ou sítios intersticiais. Assim, a influência destes íons nas concentrações de defeitos do retículo não depende somente da carga, mas também da sua posição dentro da estrutura do  $ZrO_2$  (tipo fluorita). Os cátions do eletrólito incorporados em posições intersticiais requerem a criação de cargas negativas para manter a neutralidade elétrica. Isto pode acontecer por meio da formação de vacâncias catiônicas ou pela destruição de vacâncias aniônicas. O mesmo efeito pode ser esperado se cátions de valência maior que quatro forem incorporados em posições substitucionais. Cátions de valência quatro substituindo o zircônio no retículo têm o efeito de neutralidade elétrica, mas cátions de valência menor que quatro levam à criação de vacâncias aniônicas (LEACH & PEARSON, 1984).

WOOD *et al.* (1996) desenvolveram um modelo semiquantitativo de incorporação de espécies derivadas de ânions do eletrólito na camada compacta e amorfa (camada barreira) do filme de óxido formado sobre alumínio em eletrólito aquoso, a temperatura ambiente. Segundo este modelo, durante o crescimento do filme, novas monocamadas de filmes são adicionadas a uma taxa



constante nas interfaces metal/filme e filme/eletrólito e, para cada monocamada de filme adicionada na interface filme/eletrólito, é suposta a ocorrência do consumo de ânions do eletrólito adsorvidos, os quais são imediatamente substituídos por uma nova adsorção de ânions na nova camada formada. Portanto, durante o crescimento do filme, os ânions adsorvidos são incorporados ao filme diretamente ou por meio de transformações para uma nova forma (espécies do eletrólito). As espécies provenientes do eletrólito presentes no filme podem ter cargas positivas, negativas ou sem cargas efetivas; portanto, estas espécies, sob a influência do campo elétrico, podem ser imóveis, migrarem para o interior do filme ou migrarem para fora do filme. Por outro lado, a concentração das espécies do eletrólito no filme depende do tipo e concentração dos ânions adsorvidos, da direção de migração das espécies eletrolíticas no filme e da eficiência faradaica de crescimento do filme.

Estudos realizados por HABAZAKI *et al.* (2002) em filmes de óxido de titânio estabilizado por meio da incorporação de silício proveniente da liga Ti-6Si at.% durante a sua anodização mostraram que íons fosfato provenientes do eletrólito estão incorporados na camada externa em 62 % da espessura do filme. Esses íons fosfato incorporados migram para o interior do filme a uma taxa 0,34 vezes a taxa de migração dos íons  $O^{2-}$ .

Estudos realizados por HABAZAKI *et al.* (2003) em ligas de Ti-62,5Zr at.% por meio de tratamento anódico da superfície em solução de pentaborato de amônio 0,1 mol/L mostraram que há a formação de filmes de óxido com uma camada externa de  $TiO_2$  (menos que 6 % da espessura total) essencialmente livre de Zr e uma camada interna contendo Ti e Zr. Esses autores mostraram também que as espécies de Zr migram na direção da interface filme/solução durante o crescimento do filme, a uma taxa de aproximadamente 0,75 vezes a de migração das espécies de titânio. A lenta migração das espécies de Zr é explicada como decorrente da alta energia de interação entre  $Zr^{4+}$  e  $O^{2-}$  em relação àquela entre  $Ti^{4+}$  e  $O^{2-}$ , formando, desta forma, um filme com duas

camadas. Espécies de boro provenientes do eletrólito são também incorporadas ao filme anódico; estas espécies migram em direção à interface filme/solução a uma taxa de 0,5 vezes aquela das espécies de titânio. Por outro lado, as taxas de migração de espécies de zircônio e boro são quase independentes da composição do filme.

HABAZAKI *et al.* (2005) realizaram estudos estruturais e composicionais de filmes anódicos formados sobre Zr e sobre ligas de Ti-Zr depositadas por "sputtering" em pentaborato de amônio 0,1 mol/L. Estes autores mostraram que espécies de boro, provenientes do eletrólito, estão presentes na parte externa do filme (5 % da espessura do filme) na região onde ocorre o crescimento do filme por meio da migração de cátions em direção à interface filme / solução. A presença de boro nas regiões externas dos filmes sugere que os filmes estão livres de defeitos. Segundo estes mesmos autores, as permissividades, assim como as capacitâncias, dos filmes cristalinos sobre as ligas de Ti-Zr aumentam com o aumento do teor de Ti na liga, devido principalmente à mudança de suas estruturas cristalinas de monoclinicas para cúbicas.

A partir dos estudos de formação e crescimento de óxidos sobre o zircônio, MOGODA *et al.* (1992) mostraram que as taxas de dissolução dos filmes anódicos crescidos sobre o Zr são maiores quando os filmes têm espécies incorporadas; esses autores atribuem as altas taxas de dissolução das camadas externas dos filmes anódicos crescidos sobre Zr em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à incorporação de íons provenientes do eletrólito.

Em investigações realizadas em nosso laboratório sobre as estabilidades de filmes crescidos pela via potenciodinâmica sobre Ti em soluções ácidas de tampão fosfato ( $1 \leq \text{pH} \leq 5$ ), MARINO *et al.* (2001) mostraram que a variação do pH não leva a uma diferença significativa nas taxas de crescimento e espessamento de filmes de óxidos finos. Estes filmes anódicos apresentaram, em soluções fosfóricas ácidas de diferentes pHs, taxas de

reconstrução que variam de 1,5 a 8,0 %, quando deixados em circuito aberto por aproximadamente 24 min. Estudos posteriores realizados por MARINO *et al.* (2004) mostraram que os filmes de óxidos obtidos por via galvanostática a  $1,52 \text{ mA cm}^{-2}$ , em solução de tampão fosfato (pH 1 e 5), apresentam fosfato incorporado nos seus interiores.

Mais recentemente, OLIVEIRA *et al.* (2006) realizaram investigações sobre a resistência à corrosão das ligas Ti-50Zr at.% e Ti-13Nb-13Zr em distintos eletrólitos simulando ou não o meio fisiológico. Análises dos valores de potencial de circuito aberto indicaram que ambas as ligas apresentam a mesma tendência espontânea de formar um filme de óxido sobre a sua superfície e que os óxidos crescidos em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  apresentam melhores características protetoras do que aquelas formadas em tampão fosfato, de Ringer e fosfato salino (PBS), respectivamente.

As medidas de voltametria cíclica obtidas nas soluções de Ringer e PBS mostram que as ligas Ti-13Nb-13Zr não transpassivam em potenciais até 8 V ( $\times$  SCE). Já a liga Ti-50Zr at.% apresenta processo de corrosão a potenciais menores que 2 V ( $\times$  SCE), indicando, portanto, ser menos resistente à corrosão nas soluções que simulam as condições fisiológicas. Ambas as ligas não apresentaram transpassivação em potenciais até 8 V ( $\times$  SCE) em soluções de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , com pH em torno de 1. Porém, a liga Ti-50Zr at.% sofreu corrosão por pites quando imersa na solução de  $\text{HClO}_4$ . Por outro lado, nesta faixa de potencial, a liga Ti-13Nb-13Zr mostrou-se resistente à corrosão mesmo em solução de  $\text{HClO}_4$  (OLIVEIRA *et al.*, 2006).

Finalmente, FERREIRA *et al.* (2006) realizaram caracterizações composicionais de filmes crescidos nos diferentes eletrólitos ácidos de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , com pH em torno de 1, sobre a liga Ti-50Zr at.% para verificar se espécies do eletrólito eram incorporadas durante a formação do óxido. Independentemente do eletrólito utilizado, observaram o enriquecimento de Ti sobre a superfície da liga; este enriquecimento foi mais pronunciado quando o filme foi crescido em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Estes estudos revelaram também que somente os filmes crescidos em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  incorporam espécies provenientes deste eletrólito.

## 1.4 - Modelo de bandas aplicado aos óxidos semicondutores

### 1.4.1 - A estatística de Fermi-Dirac e a densidade de elétrons e buracos

Muitas substâncias que ocorrem naturalmente, em particular os filmes de óxidos que se formam espontaneamente em alguns metais, são semicondutoras. Além disso, reações eletroquímicas são usadas na produção de chips semicondutores e estes têm sido usados na construção de fotocélulas eletroquímicas. Assim, há boas razões tecnológicas para se estudar a interface entre um semicondutor e um eletrólito (SCHMICKLER, 1996). Nosso principal interesse, porém, é entender como a estrutura eletrônica do semicondutor afeta suas reações eletroquímicas de dissolução.

Nos semicondutores, os níveis eletrônicos ocorrem em bandas, que são regiões de energias de estados permitidos. Estas bandas surgem quando os átomos isolados, que são caracterizados por orbitais ocupados e vazios, são reunidos em uma rede contendo  $\sim 5 \times 10^{22}$  átomos/cm<sup>3</sup>, formando novos orbitais moleculares. Os orbitais de ligação preenchidos formam a banda de valência e os orbitais antiligantes vazios, a banda de condução (FIGURA 1.2). Entre estas regiões ocorre uma faixa de energias proibidas (em Inglês: “energy gap”); em semicondutores ideais (sem estados superficiais), nela não existem elétrons ou buracos. A banda de condução é caracterizada pela existência de elétrons livres, enquanto que a banda com energia potencial mais negativa, a banda de valência, é basicamente cheia de elétrons, mas contendo alguns sítios nos quais os elétrons podem estar ausentes (buracos). Porém, quando  $U_{BG} \ll kT$ , ou quando as bandas de valência e de condução se sobrepõem, o material passa a ser um bom condutor de eletricidade (FIGURA 1.2). Se estes materiais apresentarem densidades de elétrons ( $n_i$ ) na banda de condução e de lacunas ( $p_i$ ) na banda de valência dadas pela expressão

$$n_i = p_i \approx 2,5 \times 10^{19} \exp(-U_{BG}/2kT) \text{ cm}^{-3} \text{ (próximo de } 25^\circ\text{C)}$$

eles são chamados de semicondutores intrínsecos. Mas, quando elétrons são introduzidos na banda de condução e lacunas na banda de valência por meio da adição de espécies receptoras e doadoras (chamadas de dopantes), eles passam a ser chamados de semicondutores extrínsecos. Desta forma, materiais dopados com átomos doadores são os semicondutores do tipo n e os dopados com átomos receptores, são os semicondutores do tipo p (BARD & FAULKNER, 2000).

Nos filmes passivos, geralmente a banda de valência origina-se dos orbitais 2p do oxigênio e a banda de condução, dos orbitais externos dos íons metálicos (SCHULTZE & LOHRENGEL, 2000).

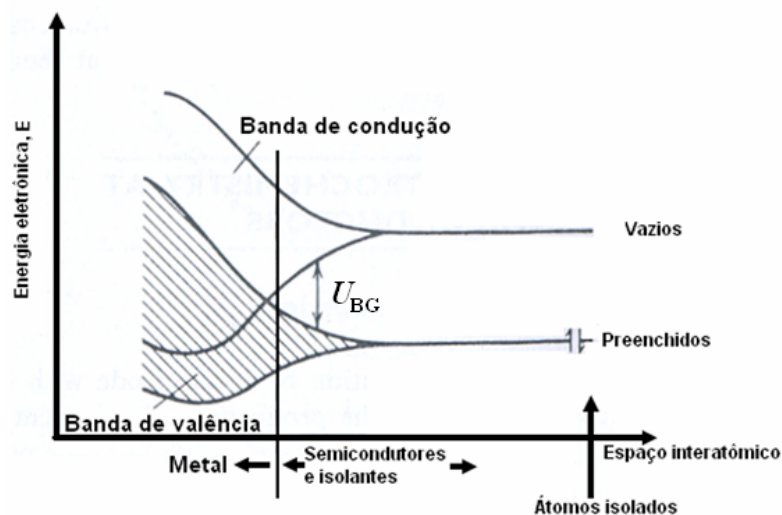


FIGURA 1.2 – Formação de bandas em sólidos pelo agrupamento de átomos isolados (caracterizados pelos orbitais da direita no eixo das abscissas) em uma rede (BARD & FAULKNER, 2000).

Na FIGURA 1.3 é ilustrado o modelo de bandas. Na FIGURA 1.3(A) é mostrado um esboço da densidade de níveis de energia permitidos (ou também densidades de estados permitidos),  $N(U)$ , na abscissa, em função da energia do elétron,  $U$ , na ordenada. Somente as duas bandas de interesse são mostradas: a

banda de condução, normalmente não ocupada por elétrons; e a banda de valência, normalmente completamente ocupada por elétrons de valência do sólido. Na FIGURA 1.3(B) é mostrada a forma mais útil do modelo de bandas, a qual é uma representação da energia do elétron em função da distância ao longo do cristal. Nesta representação, devido ao fato da distância ser representada na abscissa, a superfície pode ser indicada no lado esquerdo do diagrama. Os parâmetros principais são a energia da base da banda de condução ( $U_{BC}$ ), a energia do topo da banda de valência ( $U_{BV}$ ) e a energia de banda proibida ( $U_{BG}$ ) (MORRISON, 1984).

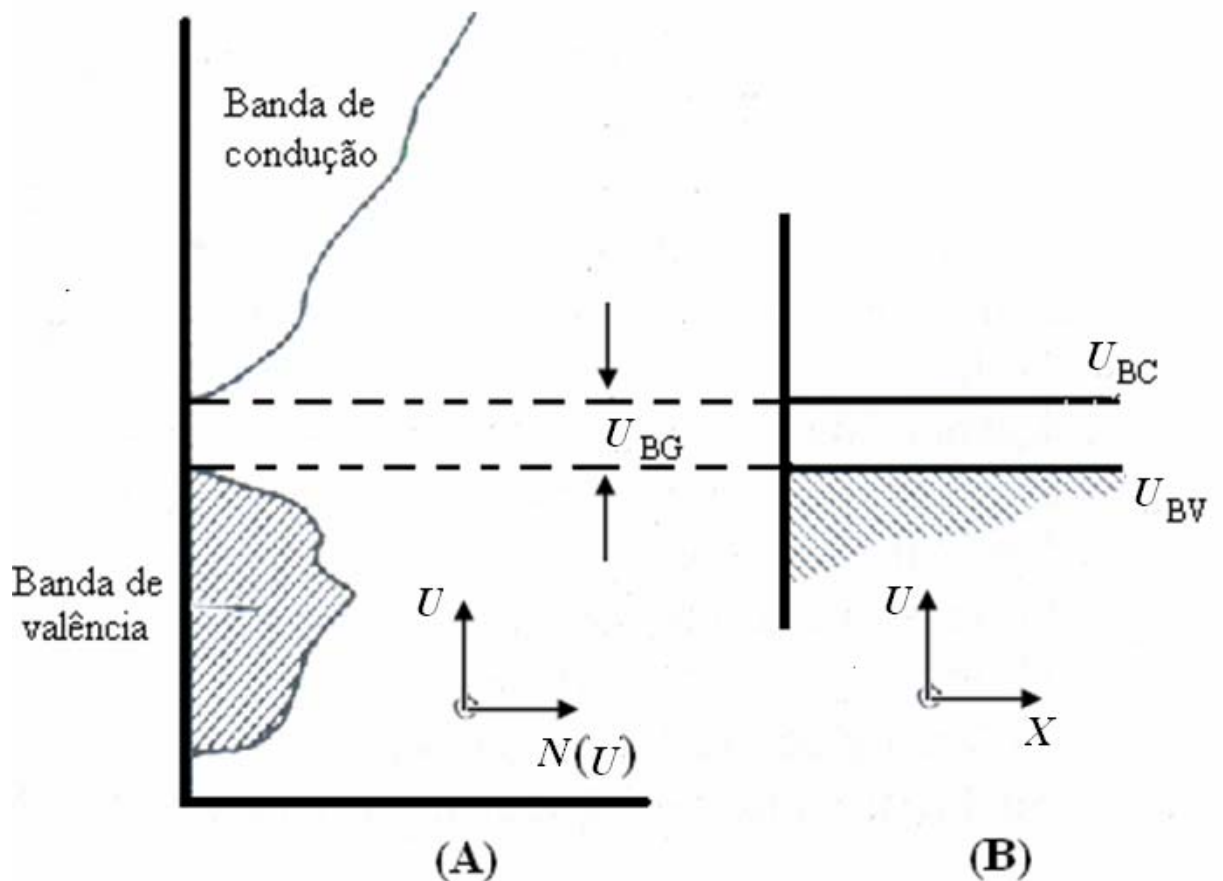


FIGURA 1.3 – Modelo de bandas de um semicondutor. (A): Energia ( $U$ ) em função da densidade de estados permitidos  $N(U)$ ; (B): energia ( $U$ ) em função da distância ( $X$ ) ao longo do cristal (MORRISON, 1984).

O nível de Fermi e a função de distribuição de Fermi-Dirac descrevem a distribuição de elétrons e buracos entre os níveis de energia permitidos nos sólidos. Numa primeira aproximação, todos os níveis de energia abaixo da energia de Fermi são ocupados por elétrons e todos os níveis acima não são ocupados por elétrons. Portanto, mais precisamente, a função de Fermi  $f$ , que representa a probabilidade do nível de energia  $U$  estar ocupado por um elétron, é dada por (MORRISON, 1984):

$$f_{\text{FD}}(U) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{U - U_{\text{F}}}{kT}\right)} \quad (1.4)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta e  $U_{\text{F}}$  o nível de Fermi. Se o nível de energia  $U$  é igual ao nível de Fermi, a probabilidade de ocupação é exatamente  $1/2$ , e a probabilidade decresce para níveis acima de  $U_{\text{F}}$  e aumenta para os níveis abaixo de  $U_{\text{F}}$ .

Do ponto de vista químico, a energia de Fermi é o potencial eletroquímico de elétrons no sólido. Assim, do ponto de vista estatístico, o movimento de elétrons do sólido para os íons em solução origina-se com uma energia livre  $U_{\text{F}}$ . Do ponto de vista físico, o potencial elétrico é uma medida (via um voltímetro) das diferenças entre os níveis de Fermi dos condutores metálicos. No equilíbrio, todos os materiais eletronicamente condutores em contato apresentam o mesmo potencial eletroquímico de elétrons tendo, portanto, a mesma energia de Fermi. Desta forma, vislumbra-se que uma medida de potencial representa a diferença de energias de Fermi entre dois eletrodos em solução, sendo que há um caminho de condução eletrônica contínuo entre cada um dos eletrodos e o voltímetro (MORRISON, 1984).

Nos semicondutores não degenerados, a energia de Fermi convencionalmente descreve a densidade de elétrons na banda de condução e a densidade de buracos na banda de valência. Como foi descrito anteriormente, os elétrons na banda de condução se acomodam na base da banda; como  $f$  varia

exponencialmente com a energia, há interesse em conhecer a densidade de estados na faixa de energia de um ou dois  $kT$  da base da banda. Assim, a banda de condução será descrita como níveis de energia  $N_C$  na energia  $U$  (veja FIGURA 1.3), onde  $N_C$  é a densidade efetiva de níveis de energia (aproximadamente  $10^{25} \text{ m}^{-3}$ ) nesta região da banda de condução. Similarmente é introduzido o parâmetro  $N_{BV}$ , que é a densidade efetiva dos níveis de energia da banda de valência para uma energia  $U_{BV}$  (MORRISON, 1984).

Se a energia de Fermi se encontra dentro da faixa de energia da banda proibida, mais do que  $2kT$  abaixo de  $U_{BC}$  ou mais do que  $2kT$  acima de  $U_{BV}$ , então os valores  $(U_{BC} - U)$  ou  $(U - U_{BV})$  excedem  $2kT$ ; logo, tem-se que  $U - U_F \gg kT$  e a função de Fermi-Dirac se reduz à equação de Boltzmann (eq.1.5).

$$f_{FD}(U) = \frac{1}{\exp\left(\frac{U - U_F}{kT}\right)} \quad (1.5)$$

A partir da equação acima, com algumas simplificações, obtém-se as equações correspondentes à densidade de elétrons na banda de condução ( $n$ ) e à densidade de buracos ( $p$ ) na banda de valência:

$$n = N_c \exp\left(\frac{U_F - U_{BC}}{kT}\right) \quad (1.6)$$

$$p = N_v \exp\left(\frac{U_{BV} - U_F}{kT}\right) \quad (1.7)$$

Combinando-se as equações 1.6 e a 1.7, obtém-se:

$$np = N_c N_v \exp\left(-\frac{(U_{BV} - U_{BC})}{kT}\right) = np = N_c N_v \exp\left(-\frac{(U_{BG})}{kT}\right) \quad (1.8)$$

Nesta equação, se o valor de  $U_{BG}$  é alto, o produto  $np$  é pequeno, indicando, portanto, que no equilíbrio os valores de  $n$  e  $p$  não podem ser altos. Entretanto, se o valor de  $n$  é alto, devido a uma alta densidade de doadores de



carga, mas o de  $U_{BG}$  também é alto, então  $p$  deve ser muito pequeno (MORRISON, 1984).

Deve ser enfatizado que, em semicondutores com altas energias de banda proibida ( $U_{BG} \geq 1$  eV), a concentração de equilíbrio de portadores minoritários é muito pequena. Desta forma, para os semicondutores do tipo n, por exemplo, as reações que precisam de buracos são limitadas pela taxa de fornecimento dos portadores minoritários na interface. Logo, para o caso de uma reação de corrosão do semicondutor que aniquila buracos, a taxa de corrosão no escuro é muito baixa (PLESKOV & GUREVICH, 1985).

A energia de Fermi descreve a ocupação dos níveis de energia no equilíbrio termodinâmico. No entanto, existem casos em que o equilíbrio não é atingido. Em particular, quando a amostra é iluminada com fótons de energia maior do que a da banda proibida. Então os elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução, fazendo com que se tenha um excesso de elétrons e buracos.

Um conceito que é usado para descrever as condições de não equilíbrio é a “quasi-energia de Fermi”. Por exemplo, se a amostra é iluminada conduzindo a um excesso de buracos e elétrons fotoproduzidos, uma quasi-energia de Fermi para elétrons,  ${}_nU_F$ , e uma quase-energia de Fermi para buracos,  ${}_pU_F$ , são usadas para descrever a densidade de elétrons na banda de condução e a densidade de buracos na banda de valência, respectivamente. Em outras palavras  ${}_nU_F$  substitui  $U_F$  na equação 1.6 para descrever a densidade de elétrons que não está em equilíbrio na banda de condução, e  ${}_pU_F$  substitui  $U_F$  na equação 1.7 para descrever a densidade de buracos que não está em equilíbrio na banda de valência. Em geral, a densidade de portadores majoritários não é apreciavelmente aumentada pela iluminação; desta forma, a quase-energia de Fermi para os portadores de carga majoritários é semelhante à energia de Fermi no equilíbrio,  $U_F$ . Porém, é fácil mudar substancialmente a densidade de

portadores minoritários. Por exemplo, com um semicondutor do tipo n sob iluminação, a densidade de buracos (a qual é pequena quando não iluminado) pode ser aumentada muitas ordens de magnitude; logo,  ${}_pU_F$  será afetada. De fato, o valor de  ${}_pU_F$  pode estar muito próximo do da banda de valência do semicondutor, sendo que num semicondutor do tipo n a energia de Fermi no equilíbrio,  $U_F$ , é próxima da banda de condução.

### 1.4.2 - A interface semicondutor / eletrólito

Quando um semicondutor é colocado em contato com um eletrólito, correntes elétricas inicialmente fluem através da junção até ser alcançado o equilíbrio eletrônico, onde a energia de Fermi dos elétrons no sólido é igual ao nível de energia do par redox no eletrólito ( $U_{\text{redox}}$ ). A transferência de cargas eletrônicas produz uma região em cada lado da junção onde a distribuição de cargas difere daquela no interior do material; esta região é conhecida como a camada de carga espacial. No lado do eletrólito, a camada de carga espacial corresponde à familiar dupla camada elétrica, isto é, a camada compacta camada (ou camada de Helmholtz) seguida da camada difusa (ou camada de Gouy-Chapman) (GRÄTZEL, 2001).

A condutividade de um semicondutor moderadamente dopado é usualmente bem menor do que a de uma solução eletrolítica; assim, na interface eletrodo-solução, praticamente toda a queda de potencial ocorre no eletrodo e muito pouco na solução, sendo esta queda de potencial oposta à que ocorre com um eletrodo metálico (SCHMICKLER, 1996).

Se o eletrodo é um semicondutor com uma condutividade não muito alta, a camada de carga espacial pode dominar todo o comportamento capacitivo do eletrodo. Os três tipos de situação para a região de carga espacial de um semicondutor do tipo n são mostrados na FIGURA 1.4: inexistência de região de

carga espacial; região de carga espacial decorrente de depleção; região de carga espacial decorrente de acumulação. Na parte superior desta figura, são mostradas as correspondentes distribuições de cargas na interface e no semicondutor. Os desenhos do lado esquerdo da figura correspondem à interface sem um excesso de cargas no semicondutor (inexistência de região de carga espacial); nesta situação, tem-se o potencial de carga zero (*pzc*) para o eletrodo, pois as cargas positivas dos doadores imóveis no semicondutor são compensadas pela carga negativa dos elétrons móveis. Os desenhos do centro da figura correspondem a um excesso positivo de cargas dos doadores no semicondutor compensadas pelas cargas negativas na dupla camada elétrica, isto é, uma situação de depleção de elétrons (daí a região de carga espacial ser conhecida como camada de depleção). Finalmente, os desenhos do lado direito, correspondem a um semicondutor com um excesso de elétrons, acumulados próximos à interface, compensados pelas cargas positivas de íons na dupla camada elétrica (neste caso a região de carga espacial é conhecida como camada de acumulação).

Na parte inferior da FIGURA 1.4, observa-se, para os três casos, a posição das energias de borda das bandas do semicondutor. Na interface sem excesso de cargas (*pcz*), as bandas são planas. No meio, o excesso de cargas positivas na camada de depleção se estende para o interior do semicondutor, causando a curvatura para cima da borda das bandas na interface. Por outro lado, no lado direito, a situação de excesso de cargas negativas tem extensão menor no interior do semicondutor e resulta em curvatura para baixo das bordas das bandas na interface (GERISCHER, 1990).

Não há como medir diretamente a distribuição de cargas na interface. Porém, pode-se obter informações sobre a variação da distribuição de cargas a partir de medidas de capacidade da região de carga espacial.

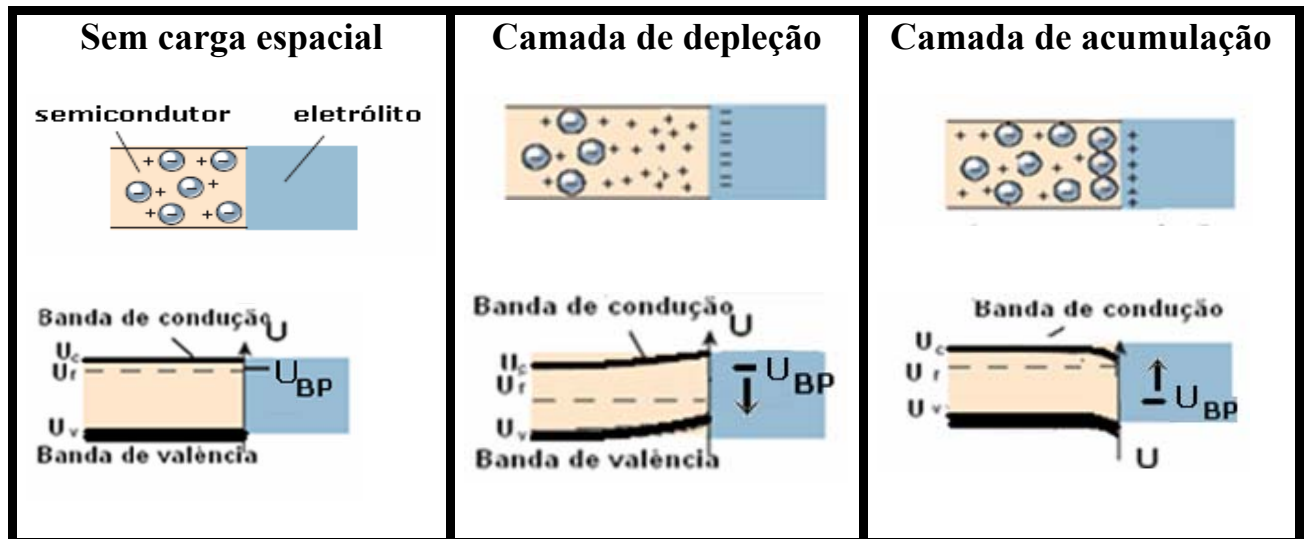


FIGURA 1.4 – Representação esquemática da região de carga espacial de um semiconductor do tipo n em contato com eletrólito, nas três situações distintas possíveis. Os respectivos desenhos superior e inferior mostram as distribuições de portadores de carga e as estruturas de bandas, respectivamente (GERISCHER, 1990; GRÄTZEL, 2001).

A capacidade da região de carga espacial,  $C_{sc}$  pode ser deduzida a partir da carga acumulada nesta região,  $Q_{sc}$ , considerando-se a região de carga espacial como um condensador de placas paralelas com espessura  $W_{sc}$ . Nestas condições,  $Q_{sc} = C_{sc}E_{sc}$ ; diferenciando-se obtém-se a variação da carga  $Q_{sc}$  em função do potencial  $E_{sc}$ , denominada de capacidade diferencial:

$$C_{sc} = \frac{dQ_{sc}}{dE_{sc}} \quad (1.9)$$

A distribuição do potencial na interface semiconductor/eletrólito,  $E_{sc/el}$ , leva em conta o potencial da região de carga espacial,  $E_{sc}$  e o potencial na camada de Helmholtz,  $E_H$  (PLESKOV & GUREVICH, 1985; MORRISON, 1984; KIKUTI, 2006):

$$E_{sc/el} = E_{sc} + E_H \quad (1.10)$$

Para determinar a distribuição do potencial na interface semiconductor/eletrólito em função do potencial na região de carga espacial,  $E_{sc}$ , torna-se necessária a determinação do potencial da camada de Helmholtz,  $E_H$ , em função de  $E_{sc}$ . Esta relação pode ser obtida a partir da resolução unidimensional da equação de Poisson:

$$\frac{d^2 E(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (1.11)$$

onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $\varepsilon$  a permissividade relativa e  $\rho(x)$  a densidade de cargas na posição  $x$ , dada por:

$$\rho(x) = e[-n(x) + p(x) + N_d(x) - N_a(x)] \quad (1.12)$$

sendo  $e$  é a carga do elétron,  $N_d$  a densidade de doadores e  $N_a$  a densidade de aceptores.

Levando-se em conta que um semiconductor do tipo  $n$  se caracteriza por ter  $N_d \gg N_a$  e  $n(x) \gg p(x)$ , a densidade de cargas torna-se unicamente função da concentração dos elétrons e da densidade de doadores  $N_d(x)$ . Além disso, os níveis doadores encontram-se em geral próximos das bordas da banda de condução. Desta maneira, desde que a temperatura aumente, os níveis doadores ionizam-se fornecendo elétrons para a banda de condução. Se à temperatura ambiente todos os doadores estão ionizados,  $N_d$  é igual à concentração de equilíbrio em volume do semiconductor. Nestas condições e substituindo a eq. 1.6 na eq. 1.12, com  $U_F = -eE_b$  e  $U_{BC}(x) = -eE(x)$ , a densidade de cargas na posição  $x$  é expressa por:

$$\rho(x) = -eN_d \left[ 1 - \exp\left( e \frac{E(x) - E_b}{kT} \right) \right] \quad (1.13)$$

e a equação de Poisson por:

$$\frac{d^2 E(x)}{dx^2} = -\frac{eN_d}{\varepsilon\varepsilon_0} \left[ 1 - \exp\left( e \frac{E(x) - E_b}{kT} \right) \right] \quad (1.14)$$

Integrando a equação de Poisson tem-se:

$$\left( \frac{dE(x)}{dx} \right)^2 = \frac{2eN_d}{\varepsilon\varepsilon_0} \left\{ E_b - E(x) - \frac{kT}{e} \left[ 1 - \exp\left( e \frac{E(x) - E_b}{kT} \right) \right] \right\} \quad (1.15)$$

O campo elétrico na superfície do semiconductor,  $E_s$ , e a carga acumulada na região de carga espacial,  $Q_{sc}$ , podem ser deduzidas a partir da integração da eq. 1.15:

$$E_s = \frac{Q_{sc}}{\varepsilon\varepsilon_0} = \left[ \frac{dE(x)}{dx} \right]_{x=0} = \left( \frac{2eN_d}{\varepsilon\varepsilon_0} \right)^{1/2} \left( E_{sc} - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad (1.16)$$

$$Q_{sc} = \varepsilon\varepsilon_0 E_s = (2\varepsilon\varepsilon_0 eN_d)^{1/2} \left( E_{sc} - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad (1.17)$$

A carga acumulada na camada de Helmholtz é igual a  $Q_{sc}$  em valor absoluto, isto é:

$$|Q_H| = Q_{sc} = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{dE(x)}{dx} \quad (1.18)$$

Não havendo adsorção, a variação de potencial é linear através da camada de Helmholtz; assim:

$$\frac{dE(x)}{dx} = \text{const.} = \frac{E_H}{d_H} \quad (1.19)$$

O gradiente de potencial é constante e a variação de potencial na camada de Helmholtz é dada por:

$$E_H = \frac{d_H}{\varepsilon_0 \varepsilon_H} Q_{sc} = \frac{d_H}{\varepsilon_0 \varepsilon_H} (2\varepsilon\varepsilon_0 eN_d)^{1/2} \left( E_{sc} - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad (1.20)$$

Esta equação mostra que a queda de potencial na camada de Helmholtz depende da queda de potencial na região de carga espacial, sendo que sempre tem-se  $E_H < E_{sc}$ . Assim, de acordo com a eq. 1.10 a distribuição do potencial na interface semiconductor/eletrólito obedece à seguinte relação:

$$E_{sc/el} = E_{sc} + \frac{d_H}{\varepsilon_0 \varepsilon_H} (2\varepsilon\varepsilon_0 e N_d)^{1/2} \left( E_{sc} - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad (1.21)$$

Para semicondutores moderadamente dopados, a diferença entre as quedas de potencial  $E_{sc}$  e  $E_H$  é elevada, podendo-se desprezar a contribuição da camada de Helmholtz frente à da região de carga espacial. À medida que a dopagem aumenta, a espessura da região de carga espacial diminui, podendo-se atingir uma situação em que a queda de potencial torna-se importante em ambos os lados da interface semiconductor/eletrólito.

Para um semiconductor do tipo  $n$ , a capacidade diferencial pode ser obtida diferenciando-se a eq. 1.17 (KIKUTI, 2006):

$$C_{sc} = \left( \frac{\varepsilon\varepsilon_0 e N_d}{2} \right)^{1/2} \left( E_{sc} - \frac{kT}{e} \right)^{-1/2} \quad (1.22)$$

Fazendo-se  $E_{sc} = E - E_{BP}$ , onde  $E$  é o potencial de polarização aplicado e  $E_{BP}$  o potencial de banda plana, obtém-se a chamada relação de Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left( \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e N_d} \right) \left( E - E_{BP} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1.23)$$

Esse modelo prevê que um gráfico do inverso do quadrado da capacidade da camada espacial em função do potencial aplicado seja linear. Assim, do coeficiente angular desse gráfico pode-se calcular o número de

portadores de carga; já, do coeficiente linear, obtém-se o valor do potencial de banda plana.

Embora a equação de Mott-Schottky possa ser aplicada freqüentemente da forma que é representada, às vezes podem ocorrer desvios deste comportamento. Por exemplo, desvios do potencial de banda plana podem ocorrer quando o semicondutor é altamente dopado, levando a um pequeno valor de espessura da camada de carga espacial; então, de acordo com as equações 1.22 e 1.23, o valor de  $C_{sc}$  será alto. Desta forma, a capacidade da camada de Helmholtz,  $C_H$ , não poderá ser negligenciável (DE GRUYSE *et al.*, 1975). Portanto, neste caso, levando em consideração a influência da camada de Helmholtz, a equação de Mott-Schottky é representada da seguinte forma:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{1}{C_H^2} + \left( \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_d} \right) \left( E - E_{BP} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1.24)$$

Para o  $TiO_2$ , o valor de  $C_H$  é aproximadamente  $50 \mu F \text{ cm}^{-2}$  (TOMKIEWICZ, 1979). Segundo COPPER *et al.* (1982), para eletrodos obtidos de um simples cristal de  $TiO_2$ , depois de um procedimento especial de preparação superficial, o termo de correção foi somente de 20 mV para o eletrodo com mais alta dopagem, não tendo este efeito influência nos gráficos de Mott-Schottky e não afetando os valores de potenciais de banda plana.

Geralmente, semelhante ao efeito da camada de Helmholtz, alguma fonte de potencial localizada fora da região de carga espacial do semicondutor ocasiona desvios do potencial de banda plana; por exemplo, a queda de potencial provocada pela resistência da solução pode ter este efeito. Uma outra fonte comum de potencial pode surgir em decorrência de uma fase separada, um filme, na superfície do semicondutor (MORRISON, 1984).

O potencial de banda plana é muito útil quantitativamente em estudos fotoeletroquímicos, pois é por meio deste parâmetro que são localizadas



as posições de energia das bordas das bandas de valência e de condução de um dado semicondutor na escala de referência de energia do hidrogênio (GRÄTZEL, 2001). Os valores de potencial de banda plana possibilitam o cálculo da energia do nível de Fermi do semicondutor,  $U_F$ , em relação à energia no vácuo (TRASATTI, 1974):  $U_F = -(E_{BP}/V + 4,7)$  eV. Supondo que a separação entre o nível de Fermi e a banda de condução seja de  $\sim 0,1$  eV, valor muito comum nos semicondutores do tipo n, consegue-se estimar a energia da banda de condução. A partir do valor da energia da banda proibida é possível calcular a energia da banda de valência e, portanto, construir diagramas de energia e analisar a estabilidade termodinâmica do semicondutor com e sem iluminação (MORRISON, 1984; GIANNETTI *et al.*, 2001) (FIGURA 1.5).

Alguns pesquisadores (BARD & WRIGHTON, 1977; GERISHER, 1977, 1978) demonstraram a importância dos diagramas de energia e desenvolveram critérios para prever a estabilidade de materiais semicondutores. Essencialmente, estes critérios consistem em comparar o nível de energia de uma provável reação eletroquímica,  $U_T$ , com os valores de  $U_{BC}$  e  $U_{BV}$  de um semicondutor (FIGURA 1.5). Quando  $U_{BC} \leq U_T \leq U_{BV}$  é possível a ocorrência da reação, sendo  $U_T$  calculado a partir do potencial nernstiano:  $U_T = (E_T/V + 4,7)$  eV (TRASATTI, 1974). Esta abordagem é bastante simplificada, porque supõe que o nível de energia das espécies oxidadas e reduzidas da reação é o mesmo. Esta suposição não leva em conta, por exemplo, que as interações entre a solução e as diferentes espécies iônicas de uma reação não são iguais. Entretanto, para desenvolver uma discussão qualitativa, sob o ponto de vista termodinâmico, é bastante satisfatório o emprego de  $U_T$  (MORRISON, 1984).

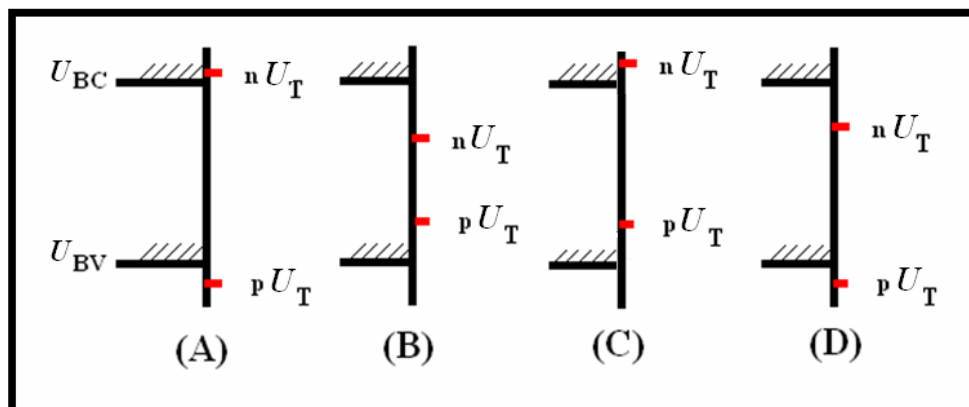


FIGURA 1.5 – Possíveis posições dos níveis de energia das reações de aniquilação e injeção de buracos. Considerando  $U_T$  como sendo o nível de energia de uma reação de dissolução do semicondutor, tem-se que: A representa um semicondutor relativamente estável; B implica instabilidade se elétrons e buracos alcançam a superfície; C e D implicam instabilidades por buracos e elétrons, respectivamente (MORRISON, 1984).

Os filmes de óxidos crescidos sobre Zr e Ti puros são semicondutores do tipo n; portanto, apresentam valores de densidade de doadores de carga superiores aos valores de densidade de aceptores de carga. Os doadores de carga nos filmes de óxido crescidos em Ti e Zr são os íons  $Ti^{3+}$  e  $Zr^{3+}$  intersticiais e também as vacâncias aniônicas; já os aceptores de carga são as vacâncias catiônicas (MORRISON, 1984; FONSECA *et al.*, 1994; CHEN *et al.*, 2006), geradas durante o crescimento do filme (CHAO *et al.*, 1981).

As mudanças de coeficiente angular das curvas de Mott-Schottky podem indicar mudanças nas propriedades do interior do semicondutor (próximo à superfície). Elas usualmente surgem devido às mudanças de  $N$  com o tempo ou com a distância da superfície (MORRISON, 1984). Tais mudanças, segundo DI QUARTO *et al.* (1981), em estudos realizados com filmes de óxidos anódicos crescidos sobre tungstênio em diferentes eletrólitos e a diferentes densidades de corrente, podem estar associadas às seguintes hipóteses: aumento da camada de carga espacial até o ponto de inflexão, onde esta se torna igual à espessura do

filme; a existência de níveis de doadores que são ionizados a potenciais anódicos maiores; uma distribuição não uniforme de doadores em uma região interna perto da interface metal-óxido.

Uma eventual dependência da capacidade com a frequência é outro sinal de que a equação de Mott-Schottky não é válida para descrever o sistema. Os fatores que podem provocar a dependência da capacidade com a frequência são: a) um circuito equivalente não adequado (este fato pode auxiliar na escolha de um circuito equivalente adequado); b) captura e liberação de elétrons próximo do período do sinal ac; c) movimentações de íons, particularmente a baixas frequências (MORRISON, 1984).

### **1.4.3 - A interação da luz com a interface semicondutor/eletrólito**

O estudo das reações de fotoprodução de portadores em semicondutores é de grande importância na caracterização das reações portador/íons por causa da possibilidade de criação de portadores reativos. Por causa desta habilidade, uma grande fração do conhecimento sobre a eletroquímica dos semicondutores surgiu dos estudos de fotocorrente (MORRISON, 1984).

Na descrição das propriedades ópticas de semicondutores, é possível esquematizar os vários tipos de absorções ópticas. Formalmente a faixa óptica do comprimento de onda da radiação eletromagnética é de 0,01  $\mu\text{m}$  a 2000  $\mu\text{m}$ , sendo subdivida em ultravioleta (de 0,01  $\mu\text{m}$  a 0,4  $\mu\text{m}$ ), visível (de 0,4  $\mu\text{m}$  a 0,8  $\mu\text{m}$ ) e infravermelho (de 0,8  $\mu\text{m}$  a 2000  $\mu\text{m}$ ).

A absorção de radiação na região do infravermelho (região de menores frequências) pelos semicondutores é relativamente pequena e ocorre principalmente através da interação da luz com as oscilações da rede (fônons). A próxima região corresponde à visível, sendo bastante interessante nos estudos

dos fenômenos fotoeletroquímicos, pois pode provocar transições eletrônicas nos semicondutores. Os tipos de transições que podem ocorrer nos semicondutores são: transições intra-bandas provocadas pela ocorrência de absorção por portadores livres dentro das bandas, sendo a energia da irradiação eventualmente convertida em calor (efeito Joule); transição de portadores de carga de impurezas do estado fundamental para o estado excitado (ionização de impurezas); finalmente, transição entre bandas, quando a energia do fóton é usada para criar um par elétron - buraco.

A fotocorrente gerada por meio da irradiação de um semicondutor pode depender de vários fatores, que são (SCHMICKLER, 1996):

- 1) geração de portadores no semicondutor;
- 2) migração de portadores na região de carga espacial;
- 3) difusão de portadores que são gerados fora da região de carga espacial;
- 4) perda de portadores por recombinação tipo elétron-buraco ou pela captura destes portadores por estados localizados na faixa de energia de banda proibida ou pela superfície;
- 5) taxa da reação eletroquímica que consome os portadores.

Quando todos estes fatores contribuem à fotocorrente, a situação torna-se complicada. O caso mais simples e realístico é quando os fotoportadores são gerados na região de carga espacial e migram para a superfície, onde eles são imediatamente consumidos pela reação eletroquímica. Supondo-se que luz de frequência  $\nu$ , com  $h\nu > U_{BG}$ , incide em um eletrodo semicondutor do tipo n com área superficial unitária sob condições de depleção, a uma distância  $x$  da superfície, o fluxo de fótons decresce de acordo com a relação  $I_0 \exp(-\alpha x)$ , onde  $I_0$  representa o fluxo de fótons incidente e  $\alpha$  o coeficiente de absorção do semicondutor na frequência  $\nu$ . Logo, a taxa de geração de portadores é dada por:

$$g(x) = I_0 \alpha \exp(-\alpha x) \quad (1.25)$$

A esta equação está associada a suposição de que cada fóton absorvido cria um par elétron-buraco. A taxa total de geração de portadores minoritários é obtida por meio da integração da equação 1.25 sobre a região de carga espacial:

$$\int_0^{W_{sc}} I_0 \alpha \exp(-\alpha x) dx = I_0 [1 - \exp(-\alpha W_{sc})] \quad (1.26)$$

onde o comprimento  $W_{sc}$  da região de carga espacial é dado por:

$$W_{sc} = W_0 (E - E_{BP})^{\frac{1}{2}}, \text{ sendo } W_0 = \left( \frac{\epsilon \epsilon_0}{e_0 N_d} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.27)$$

Desta forma, a geração de fotocorrente na camada de carga espacial é dada pela equação:

$$i_{ph} = e_0 I_0 \left\{ 1 - \exp \left[ -\alpha W_0 (E - E_{BP})^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad (1.28)$$

Se o valor de  $\alpha$  for bastante pequeno, então  $\alpha W_{sc} \ll 1$  e a exponencial pode ser expandida, podendo-se determinar o potencial de banda plana por meio de um gráfico do quadrado da fotocorrente em função do potencial, pois:

$$i_{ph}^2 = (e_0 I_0 \alpha W_0)^2 (E - E_{BP}) \quad (1.29)$$

Por outro lado, quando a luz penetra no interior do semiconductor (FIGURA 1.6), os portadores minoritários que são gerados podem difundir-se em direção à camada de carga espacial e contribuir para a fotocorrente. Neste caso a equação 1.28 pode ser substituída pela equação de GÄRTNER (1959):

$$i_{\text{ph}} = e_0 I_0 \left\{ 1 - \frac{\exp\left[-\alpha W_0 (E - E_{\text{BP}})^{\frac{1}{2}}\right]}{1 + \alpha L_p} \right\} \quad (1.30)$$

a qual descreve a dependência da fotocorrente com a densidade de portadores de carga, distância de difusão, potencial aplicado, potencial de banda plana e comprimento de onda da luz incidente.

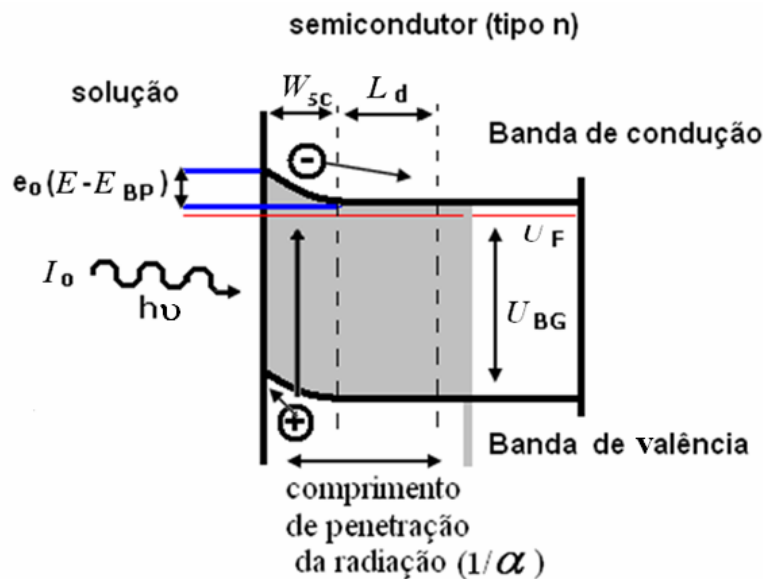


FIGURA 1.6 – Fotogeração de buracos em um semicondutor do tipo n (PLESKOV & GUREVICH, 1985; SCHMICKLER, 1996).

Para a camada de depleção, o modelo ideal de Gärtner-Butler conduz a uma expressão para a fotocorrente na qual a fotocorrente depende do potencial, mas é independente da espessura do semicondutor, pois esta é maior, em geral, do que  $W_{sc} + L_p$  (BUTLER, 1977).

Segundo BERTON (1999), é conhecido que durante o crescimento de filmes de óxidos anódicos o campo elétrico se estende por toda a espessura do filme. Devido a isso, na maioria dos estudos fotoeletroquímicos de filmes passivos, os filmes são crescidos até atingir uma condição de estado quase-

estacionário (com sua espessura sendo dependente do potencial aplicado), e são estudados num potencial mais negativo do que o potencial usado no seu crescimento, de tal forma que  $W_{sc} + L_p$  seja menor que a espessura do filme. Sob estas condições, o campo elétrico não vai se estender através de toda a espessura do filme e a aproximação da camada de depleção poderá então se tornar válida. Em outras palavras, em certos casos poder-se-ia supor que a espessura da camada de depleção é mais fina do que a do filme de óxido, de modo que o modelo de Gärtner-Butler poderia ser usado para estudar filmes de óxidos passivantes.

Se a profundidade de penetração da luz ( $1/\alpha$ ) é maior do que  $W_{sc} + L_p$ , isto é, se  $\alpha W_{sc} \ll 1$  e  $\alpha L_p \ll 1$ , então a equação de Gärtner-Butler se transforma em:

$$i_{ph} = e_0 I_0 \alpha (W_{sc} + L_p) \quad (1.31)$$

Substituindo a equação 1.27 na equação 1.30, obtém-se a dependência da fotocorrente com o potencial aplicado:

$$i_{ph} = e_0 I_0 \alpha \left[ L_p + \left( \frac{2\epsilon\epsilon_0}{e_0 N_d} \right)^{\frac{1}{2}} (E - E_{BPF})^{\frac{1}{2}} \right] \quad (1.32)$$

As fotocorrentes obtidas a partir de filmes de óxidos anódicos são inferiores às de filmes formados por oxidação térmica. Porém, segundo TAMURA *et al.* (1977), a qualidade do eletrodo produzido anodicamente pode ser substancialmente melhorada (quase no nível de um eletrodo de um monocristal) por aquecimento em uma atmosfera inerte a 600-700 °C por uma hora. Este tratamento, de acordo com estudos de raios X, causa modificação do TiO<sub>2</sub> de amorfo para cristalino, com uma estrutura do tipo rutilo, a qual é caracterizada por apresentar altos valores de fotocorrente.

## Capítulo 2

### 2 - MATERIAL E MÉTODOS

O presente capítulo trata da metodologia escolhida para o estudo das propriedades dos sistemas Ti/eletrólito, Zr/eletrólito e liga Ti-50Zr at.% /eletrólito. Uma visão geral das principais técnicas eletroquímicas utilizadas é dada inicialmente. Na seqüência são descritos os detalhes experimentais, tais como material e equipamentos utilizados, preparação de eletrodos e soluções e procedimentos experimentais.

#### 2.1 Técnicas eletroquímicas utilizadas

##### 2.1.1 Voltametria linear

A obtenção dos óxidos anódicos sobre Ti, Zr e liga Ti-50Zr at.% foi feita por via potenciodinâmica (voltametria de varredura linear). Este procedimento foi adotado por fornecer uma série de informações como potencial de formação, cargas envolvidas nos processos de construção e reconstrução dos filmes, identificação de reações paralelas às reações de crescimento do filme, entre outras.

##### 2.1.2 Cronopotenciometria

Uma limitação da técnica de crescimento de filmes por via potenciodinâmica, utilizando-se a configuração normal do potenciostato, é o fato que só se pode obter filmes finos, com no máximo cerca de 25 nm de espessura (MEISTERJAHN *et. al.* 1987; MARINO *et al.*, 2001). Os potenciostatos comuns, na atualidade, não oferecem um intervalo de potencial superior a 10 V para



voltametrias, sendo necessário, para a obtenção de filmes mais espessos, o crescimento dos filmes por via galvanostática ou potenciostática.

O método galvanostático consiste na aplicação de uma corrente anódica ou catódica constante, observando-se como resposta a variação do potencial em função do tempo.

No caso dos metais válvula, dependendo da solução eletrolítica utilizada, o método galvanostático permite a obtenção de filmes espessos de óxidos, pois o potencial pode atingir altos valores, da ordem de 300 V. A cronopotenciometria associada ao método galvanostático permite que se estime a espessura do óxido, bem como que se investigue a estabilidade do óxido crescido em diferentes soluções eletrolíticas, determinando se apresentam ruptura elétrica e em que potencial.

### **2.1.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)**

O fenômeno da passividade é bastante importante na Ciência da Corrosão e em Engenharia, sendo ele o responsável pela taxa de corrosão relativamente baixa de metais e ligas. Não é surpresa, portanto, que a passividade tenha sido estudada extensivamente usando uma variedade de técnicas, inclusive a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

A EIE é uma poderosa técnica de caracterização que pode ser usada para investigar a dinâmica de interação ou mobilidade de cargas no interior ou em regiões interfaciais de diferentes tipos de materiais (sólidos ou líquidos), os quais podem ser iônicos, semicondutores, eletrônico-iônicos e isolantes (MACDONALD, 1987).

A teoria de impedância eletroquímica é uma área bem desenvolvida da teoria ac que descreve a resposta de um circuito a uma corrente ou potencial alternada em função da frequência.

Na teoria ac (EG & G - PAR, AC-1), onde a frequência não é zero, a equação análoga à equação de resistência definida pela lei de Ohm é:

$$E = Z.I \quad (2.1)$$

onde  $E$  e  $I$  são definidos como potencial e corrente ac, respectivamente, e  $Z$  como impedância.

Em uma célula eletroquímica, quando a cinética de eletrodo é lenta, as reações químicas homogêneas precedentes e a difusão também são lentas, podendo impedir o fluxo de elétrons e podem ser considerados análogos a resistores, capacitores e indutores que impedem o fluxo de elétrons em um circuito ac.

Uma perturbação de potencial ac é representada pela equação:

$$E(t) = A.\text{sen}(\omega.t) \quad (2.2)$$

Quando o sistema é perturbado pela forma representada acima, ele responderá com uma outra onda senoidal, porém defasada por um ângulo  $\theta$ .

$$I(t) = A.\text{sen}(\omega.t + \theta) \quad (2.3)$$

onde  $A$  é a amplitude máxima,  $I(t)$  a corrente instantânea,  $\omega$  a frequência angular,  $t$  o tempo e  $\theta$  o ângulo de defasagem. Usando a convenção de números complexos, um vetor de corrente ac pode ser definido como a soma das componentes real ( $I'$ ) e imaginária ( $I''$ ):

$$I_{\text{total}} = I' + I''j \quad (2.4)$$

onde  $j = (-1)^{1/2}$ . Usando a equação 2.4 pode-se calcular o vetor impedância como o quociente dos vetores potencial e corrente:

$$Z_{\text{total}} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} \quad (2.5)$$

A expressão de vetor resultante para a impedância ac é a soma das coordenadas real e imaginária, isto é:

$$Z_{\text{total}} = Z' + Z''j \quad (2.6)$$

Para determinar a impedância total de uma combinação de elementos simples, são utilizados os valores de impedância de cada componente individualmente. Portanto, para dois circuitos simples em série, a impedância total é a soma vetorial dos valores de impedância individual:

$$Z_s = Z_1 + Z_2 \quad (2.7)$$

Para um sistema composto de um resistor e um capacitor em paralelo, a expressão de impedância torna-se mais complicada. Para circuitos elementares em paralelo, os valores de admitância (admitância sendo o inverso de impedância) devem ser somados. Assim, para dois valores de impedância em paralelo, tem-se

$$\frac{1}{Z_p} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad (2.8)$$

Em uma representação usando números complexos, as partes reais devem ser somadas juntas para formarem a componente real da série e a partes imaginárias devem ser adicionadas para formarem a componente imaginária, ou seja:

$$Z_s' + jZ_s'' = (Z_1' + Z_2') + j(Z_1'' + Z_2'') \quad (2.9)$$

Os dados de impedância, depois de coletados, podem ser visualizados numa variedade de gráficos, sendo que cada formato oferece vantagens específicas para as características de interesse de um determinado sistema sob estudo. Os dois formatos mais comuns são o diagrama de Nyquist

ou do plano complexo ( $Z''$  vs.  $Z'$ ), e o diagrama de Bode ( $\log |Z|$  vs.  $\log \omega$  ou  $\log |Z|$  vs.  $\theta$ ), onde

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (2.10)$$

e o ângulo de fase  $\theta$  é definido como

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (2.11)$$

Uma simples inspeção dos dados de impedância eletroquímica não revela necessariamente se os dados são válidos ou foram distorcidos por algum artefato experimental. No entanto, se o sistema obedecer às condições fundamentais de linearidade, causalidade e estabilidade, seguramente os dados de impedância serão decorrentes do experimento realizado usando um sinal ac e não de condições espúrias ao sistema. A primeira condição fundamental é a manutenção da linearidade da resposta com o tempo do processo eletroquímico em estudo. Experimentalmente, pode-se manter a linearidade empregando sinais de pequena amplitude (5 mV a 10 mV), isto para que o sistema permaneça inalterado eletroquimicamente (MACDONALD, 1987). É importante também que a resposta seja exatamente referente à perturbação, ou seja, um único estímulo deve corresponder a um único tipo de resposta do sistema (causalidade). Por fim, o sistema deve ser estável no tempo, isto é, as suas propriedades físico-químicas não devem variar durante o tempo de aquisição dos dados. Desta maneira, se o sistema obedece às condições fundamentais, os resultados e dados obtidos via a espectroscopia de impedância eletroquímica possuem alta credibilidade (URQUIDI-MACDONALD *et al.*, 1987 e 1990).

### 2.1.4 Medidas de capacidade de carga espacial e a equação de Mott-Schottky

A estabilidade termodinâmica de filmes passivantes pode depender de suas propriedades semicondutoras, as quais podem ser determinadas por fotocorrente e por medidas de capacitância na região de carga espacial em função do potencial aplicado (equação de Mott-Schottky).

Valores de capacidade foram obtidos por medidas de EIE realizadas a uma dada frequência (a altas frequências) e potencial variável. Nas medidas de EIE, um sinal de potencial alternado de pequena amplitude (10 mV, por exemplo) é imposto ao eletrodo de trabalho polarizado num potencial dc,  $U$ . A resposta do sistema (corrente) é comparada à variação do potencial  $\Delta U$  com o tempo, defasada de  $\Delta\phi$  e  $\Delta\phi + \pi/2$ , onde  $\phi$  é a diferença de fase entre os sinais. Os valores de capacidade,  $C$ , são calculados a partir da componente imaginária da impedância,  $Z''$ , usando a equação  $C = -1/(2\pi fZ'')$  supondo-se um circuito RC em paralelo, sendo a resistência ( $R$ ) associada com a resistência da solução.

O modelo de Mott-Schottky prevê que o gráfico do inverso do quadrado da capacidade da região de carga espacial em função do potencial aplicado seja linear (equação 1.23). Assim, do coeficiente angular desse gráfico pode-se calcular a densidade de doadores de carga e do coeficiente linear, o potencial de banda plana.

## 2.1.5 Fotoeletroquímica

### 2.1.5.1 Determinação do potencial de banda plana

Além do método de Mott-Schottky, medidas de fotocorrente também pode ser utilizadas para a determinação do potencial de banda plana. Se um feixe de luz de frequência  $\nu$ , com  $h\nu \geq U_{BG}$ , incide em um eletrodo semiconductor, ele pode excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução formando um par elétron-buraco. Na região de carga espacial, o par pode ser separado pelo campo elétrico, com impedimento de recombinação. Dependendo da direção do campo, um dos portadores migrará para o interior do semiconductor, e o outro para a superfície, onde ele pode reagir com um par redox conveniente. Para um semiconductor do tipo n, a dependência da fotocorrente com o potencial é mostrada na FIGURA 2.1. Nela pode ser observado que o potencial de banda plana também pode ser determinado como igual ao potencial em que as correntes registradas sem e com iluminação se cruzam, no gráfico corrente vs. potencial. Para valores de potencial maiores que o de banda plana, a fotocorrente aumenta até a ocorrência do encurvamento da banda de forma que todas as lacunas geradas pela incidência de luz alcancem a superfície do eletrodo, onde reagem com um par redox conveniente. Se a reação com o sistema redox é suficientemente rápida, a geração de portadores de carga será a etapa determinante da reação e a corrente será constante nesta região (SCHMICKLER, 1996).

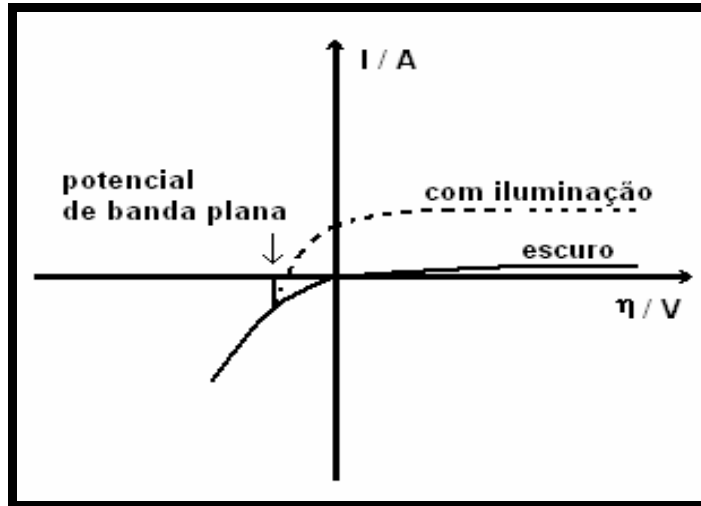


FIGURA 2.1 - Perfis voltamétricos característicos de um semicondutor do tipo n com e sem iluminação.

### 2.1.5.2 Determinação das energias de banda proibida

A partir da equação que correlaciona a fotocorrente com o potencial aplicado,

$$i_{\text{ph}} = e_0 I_0 \alpha \left[ L_p + \left( \frac{2\epsilon\epsilon_0}{e_0 N_d} \right)^{\frac{1}{2}} (E - E_{\text{BP}})^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.12)$$

e introduzindo a expressão do coeficiente de absorção da irradiação no semicondutor,

$$\alpha = A \frac{(h\nu - U_{\text{BG}})^n}{h\nu} \quad (2.13)$$

o recíproco do coeficiente de absorção ( $1/\alpha$ ) é definido como a distância de penetração da irradiação no semicondutor.

Com  $n = \frac{1}{2}$  para uma transição ótica direta,  $n = 2$  para uma transição ótica indireta,  $U_{BG}$  sendo a energia da banda proibida, e  $A$  uma constante, obtém-se:

$$\left( \frac{i_{ph}}{e_0 I_0} h\nu \right)^{\frac{1}{n}} = (W_{sc} + L_p)^{\frac{1}{n}} (h\nu - U_{BG}) \quad (2.14)$$

Existem dois tipos de transições óticas que podem ocorrer no processo de absorção em um semiconductor cristalino, a direta e a indireta. Os dois tipos de transição envolvem a interação de uma onda eletromagnética com um elétron na banda de valência, promovendo-o para a banda de condução através da banda proibida. Entretanto, as transições indiretas ocorrem com interação simultânea com vibrações de rede, isto é, com fônons da rede. Assim, o vetor de onda do elétron pode mudar na transição ótica indireta e o momento muda, com absorção ou emissão de fônons (PLESKOV & GUREVICH, 1985; BERTON, 1999). Nos semicondutores puramente cristalinos, as transições indiretas são menos prováveis do que as diretas; por outro lado, num semiconductor altamente dopado, a probabilidade de ocorrer a transição indireta é maior devido à interação entre os elétrons e os dopantes (PLESKOV & GUREVICH, 1985).

A partir da equação 2.14, os valores de energia da banda proibida dos filmes passivos podem ser estimados por meio de uma análise dos espectros de fotocorrente, de acordo com a equação:

$$(i_{ph} h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - U_{BG}) \quad (2.15)$$



## 2.2 – Eletrodos, células e soluções

O eletrodo de trabalho de zircônio foi construído a partir de uma barra cilíndrica, com pureza de 99,2 cg/g, com 13 mm de diâmetro; o eletrodo de titânio foi construído a partir de uma placa com pureza de 99,7 cg/g. Ambos os metais eram procedentes da Alfa Aesar.

O eletrodo de trabalho da liga Ti-50Zr at.% foi obtido de uma barra da liga equiatômica produzida por OLIVEIRA (2000) no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE). As análises metalográficas da liga, realizadas por OLIVEIRA (2000), mostraram que, com relação à microestrutura, a liga apresenta grãos que estão distribuídos com boa homogeneidade e com pequeno tamanho médio (500-700  $\mu\text{m}$ ). Na TABELA 2.1 estão os elementos presentes na liga e suas procedências.

TABELA 2.1 – Elementos presentes na liga e suas procedências.

<b>Metal</b>	<b>Procedência</b>
Zircônio (99,8 cg/g)	Johnson Matthey – EUA
Titânio (99,7 cg/g)	Müller Metais

Discos dos dois metais e da liga foram cortados e conectados em um fio de cobre para conexão externa. Em seguida, eles foram embutidos em um tubo de vidro, com resina epóxi de cura lenta (Araldite).

O eletrodo de referência utilizado foi um de calomelano saturado (ECS),  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat.}}$ , construído em nosso próprio laboratório, conforme o esquema mostrado na FIGURA 2.2.

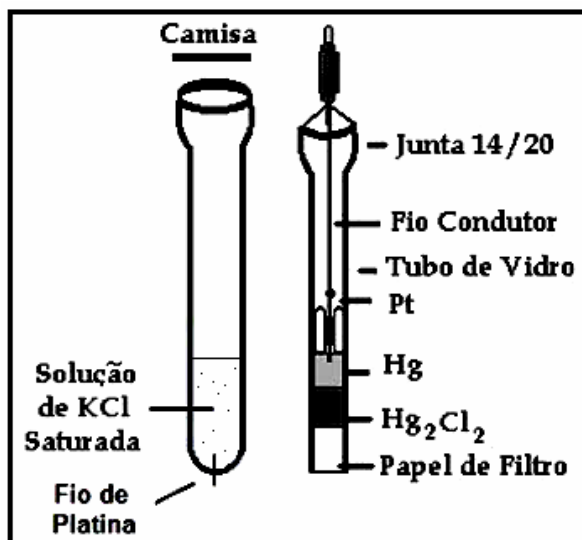


FIGURA 2.2 – Eletrodo de calomelano saturado, utilizado como eletrodo de referência.

O eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo utilizado era de platina, com área suficientemente grande e formato adequado para cada tipo de experimento.

As medidas de cronoamperometria, potenciais de circuito aberto, capacidade de carga espacial, perfis voltamétricos de construção e reconstrução e envelhecimento dos filmes de óxido foram realizadas utilizando-se uma célula eletroquímica convencional para três eletrodos (FIGURA 2.3).

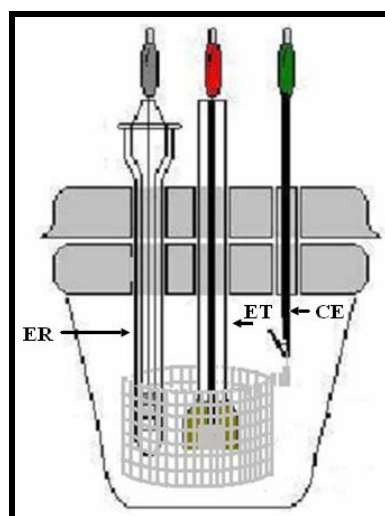


FIGURA 2.3 – Célula de vidro utilizada. CE – contra-eletrodo; ET – eletrodo de trabalho; ER – eletrodo de referência.

Para evitar possíveis problemas relacionados com a infiltração de eletrólitos na interface resina epóxi/metal e para evitar, portanto, o preparo de novos eletrodos, durante as medidas de EIE foi utilizada uma célula com um compartimento para o encaixe do metal (FIGURA 2.4), o qual é conectado e vedado ao corpo da célula por um “o-ring”. Esta célula foi utilizada para as medidas de EIE de filmes de óxidos crescidos em diferentes eletrólitos e com diferentes espessuras.

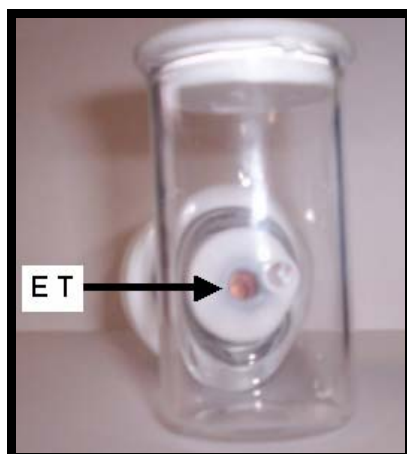


FIGURA 2.4 – Célula de vidro utilizada para as medidas de EIE de filmes de óxidos crescidos em diferentes eletrólitos e com diferentes espessuras.

A célula usada nas medidas de fotocorrente foi confeccionada com uma janela de quartzo, de modo que o eletrodo de trabalho ficasse bem próximo dela para não haver interferência no caminho ótico da luz durante o experimento (FIGURA 2.5).

Os eletrólitos utilizados para os estudos de crescimento e estabilidade dos filmes foram:

a) soluções ácidas (com pH em torno de 1) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 mol/L,  $\text{HNO}_3$  0,1 mol/L,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  0,1 mol/L e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,5 mol/L;

b) soluções fisiológicas de Ringer ( $\text{NaCl}$  8,61 g/L;  $\text{CaCl}_2$  0,49 g/L;  $\text{KCl}$  0,30 g/L; pH 6,4) e de tampão salino de fosfato – PBS (*phosphate buffered saline*:  $\text{NaCl}$  8,77 g/L;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  3,58 g/L;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1,36 g/L; pH 6,8).

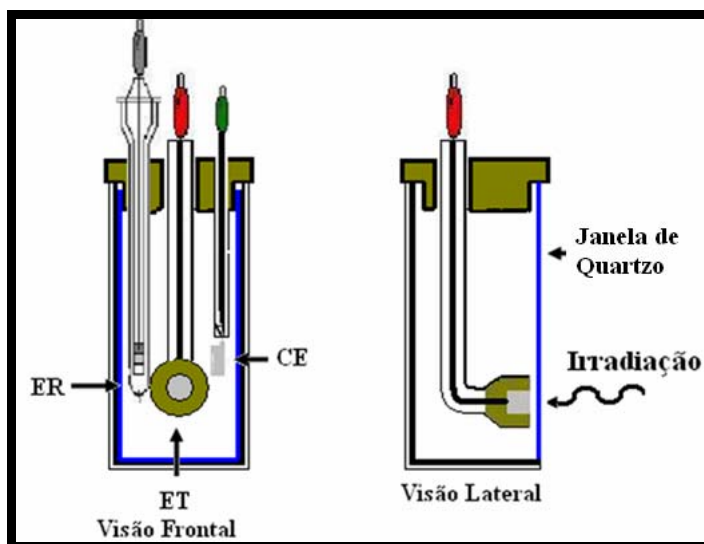


FIGURA 2.5 – Célula utilizada para as medidas de fotocorrente.

### 2.3 Equipamentos utilizados

As medidas eletroquímicas de crescimento, estabilidade, capacidade de carga espacial, espectroscopia de impedância eletroquímica e de fotocorrente dos filmes de óxidos foram realizadas utilizando-se um sistema eletroquímico da marca Ecochemie, modelo Autolab – PGSTAT-20, interfaciado a um micro-computador para a aquisição e registro dos dados. As medidas galvanostáticas foram realizadas usando-se uma fonte Kepco, modelo APH 2000M (0-2000 V e 0-10 mA) e os registros das curvas cronopotenciométricas foram feitos utilizando-se um registrador XYt, marca ECB, modelo RB 400.

As medidas de fotocorrente consistiram na análise da resposta do sistema eletroquímico quando submetido a um feixe incidente de fótons emitido por uma lâmpada de arco de xenônio de 150 W (livre de ozônio), conectada a um acomodador universal da Oriel Instruments (modelo 66901) com uma fonte

de potência (40-200W) para lâmpada de arco da Oriel Instruments (modelo 68907). Os comprimentos de onda da radiação produzida pela lâmpada de xenônio foram separados por meio de um monocromador da Oriel Instruments MS257 (modelo 7700).

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram feitas empregando-se um espectrômetro da Kratos Analytical, modelo XSAM HS, sob ultra-vácuo (na faixa de  $5 \times 10^{-9}$  Torr). Como fonte de excitação foi usada a radiação  $K\alpha$  do magnésio, com energia  $h\nu = 1253,6$  eV e potência de 195 W (emissão de 15 mA e voltagem de 13 kV).

O equipamento utilizado para as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) era um microscópio de varredura digital da Zeiss, modelo DSM 960.

## 2.4 Procedimentos experimentais

Antes do crescimento dos filmes de óxidos, o eletrodo de trabalho foi polido com lixa de granulação 600 e enxaguado com água destilada e deionizada.

Os filmes de óxidos foram crescidos pelo método voltamétrico com taxa de varredura de potencial de 50 mV/s, iniciando-se em um potencial na região de desprendimento de hidrogênio (-0,6 V *vs.* ECS) e varrendo-se para potenciais até um potencial máximo  $E_f$ . BLACKWOOD *et al.* (1988) mostraram que a estabilidade do óxido anódico formado por via potenciodinâmica depende da velocidade de varredura; desta forma, uma velocidade de varredura fixa (50 mV/s) foi escolhida para os estudos de estabilidade destes filmes. Este filme foi envelhecido mantendo-se o potencial  $E_f$  constante até que a corrente atingisse o estado estacionário. O envelhecimento dos filmes diminui os defeitos superficiais, fazendo com que os filmes sejam mais compactos e, portanto, mais resistentes à corrosão (MARINO *et al.*, 2001). Em seguida, o circuito era aberto e

a variação espontânea do potencial com o tempo era registrada, nas diferentes soluções ácidas por 30 minutos e nas soluções fisiológicas de Ringer e PBS por 24 horas, à temperatura ambiente. Finalmente, a varredura anódica era repetida para obter o perfil potenciodinâmico para o recrescimento de algum óxido que eventualmente tivesse sido dissolvido (MARINO *et al.*, 2001) (FIGURA 2.6).

A partir dos perfis voltamétricos para a formação e reconstrução dos óxidos foram obtidas suas cargas de formação e de reconstrução através da integração das correspondentes curvas voltamétricas (MARINO *et al.*, 2001). Portanto, por meio da razão entre a carga de reconstrução ( $Q_{rec}$ ) e a carga de construção ( $Q_{total}$ ) do filme de óxido, denominada taxa de reconstrução, pode-se analisar a estabilidade de um determinado filme, verificando se houve dissolução (e quanto) deste filme.

As medidas de capacidade de carga espacial, EIE e fotocorrente foram realizadas após o envelhecimento dos filmes (FIGURA 2.6).

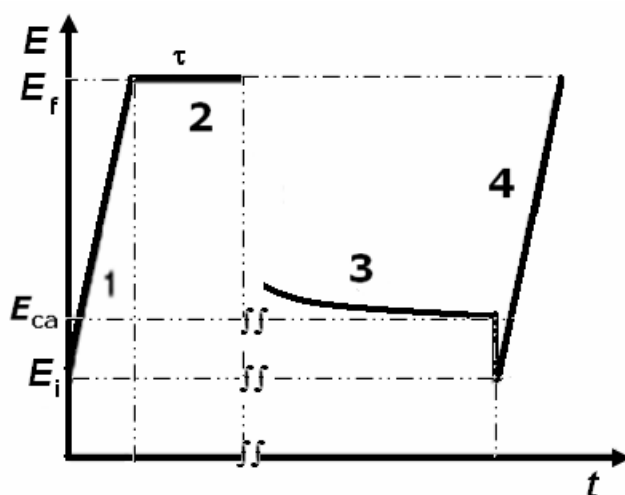


FIGURA 2.6 – Programação (potencial vs. tempo) utilizada nos estudos de estabilidade dos filmes: 1) formação e crescimento do filme a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; 2) envelhecimento do filme; 3) monitoramento do potencial de circuito aberto; 4) reconstrução de parte do filme que eventualmente tivesse sido dissolvido quando em potencial de circuito aberto.

Os estudos de ruptura elétrica dos filmes crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.% foram feitos nos diferentes eletrólitos ácidos por via galvanostática, a  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Para garantir a reprodutibilidade dos diferentes experimentos foram realizadas, no mínimo, duas réplicas de cada experimento. Aqueles com mais de duas réplicas foram representados por meio de médias aritméticas e desvios padrões.

Utilizando-se micrografias de MEV, foram feitas caracterizações morfológicas das superfícies dos óxidos crescidos galvanostaticamente sobre a liga, nos diversos eletrólitos ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ).

Foram realizadas também as análises por XPS para os óxidos da liga Ti-Zr obtidos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  até 110 V e expostos à solução de PBS por 55 dias. O objetivo deste ensaio foi investigar se haveria a formação de uma camada porosa sobre o filme com a incorporação dos ânions do eletrólito a que o eletrodo foi exposto por 55 dias. Os espectros exploratórios foram obtidos com energia de passagem do analisador de 80 eV e os espectros de alta resolução, com energia de passagem do analisador de 20 eV. Os espectros foram ajustados para o componente do pico referente a C-C e C-H (C 1s) a 284,8 eV. O ajuste dos picos foi feito usando o *software* disponível no equipamento. O bombardeio iônico das amostras foi efetuado a 4 keV, com emissão de 10 mA, corrente na amostra de  $4 \mu\text{A}$ , pressão parcial de argônio de  $2 \times 10^{-7}$  Torr.

## Capítulo 3

### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 - Estabilidade de filmes de óxidos crescidos sobre Ti, Zr e liga Ti-50Zr at.%

##### 3.1.1 - Formação, crescimento e envelhecimento de filmes

Nas FIGURAS 3.1 a 3.3 estão apresentados os perfis voltamétricos de formação e crescimento de filmes de óxidos sobre Ti, Zr e liga Ti-50Zr at.%. Os perfis voltamétricos obtidos para o Ti nos diferentes eletrólitos foram divididos em quatro regiões, assinaladas na FIGURA 3.1. A região A, onde a corrente é catódica, abrange a varredura desde o potencial de início da polarização, -0,6 V, até o potencial de inversão da corrente de catódica para anódica. A região B abrange a varredura desde o potencial de inversão até o potencial de pico de corrente anódica. Nessa região ocorre a oxidação do Ti, sendo que a corrente aumenta exponencialmente em função do potencial aplicado devido à injeção de defeitos no óxido previamente formado em circuito aberto. Portanto, nessa região ocorre o crescimento do óxido anódico, basicamente  $TiO_2$  e  $Ti_3O_5$ , por migração de íons (PAN *et al.*, 1994).

Para potenciais mais positivos que o correspondente ao pico de corrente anódica, esta diminui indicando que o óxido formado possui características protetoras, isto é, o metal encontra-se no estado passivo. Conseqüentemente, como pode ser observado região c da FIGURA 3.1, a corrente permanece praticamente constante com o aumento do potencial, ocorrendo o aumento da espessura do filme de óxido.



Na região D, o fenômeno da decomposição da água com desprendimento de  $O_2$  é evidente nas soluções que contém os eletrólitos  $H_2SO_4$ ,  $CH_3SO_3H$  e  $HNO_3$ , sendo mais intenso em  $H_2SO_4$ .

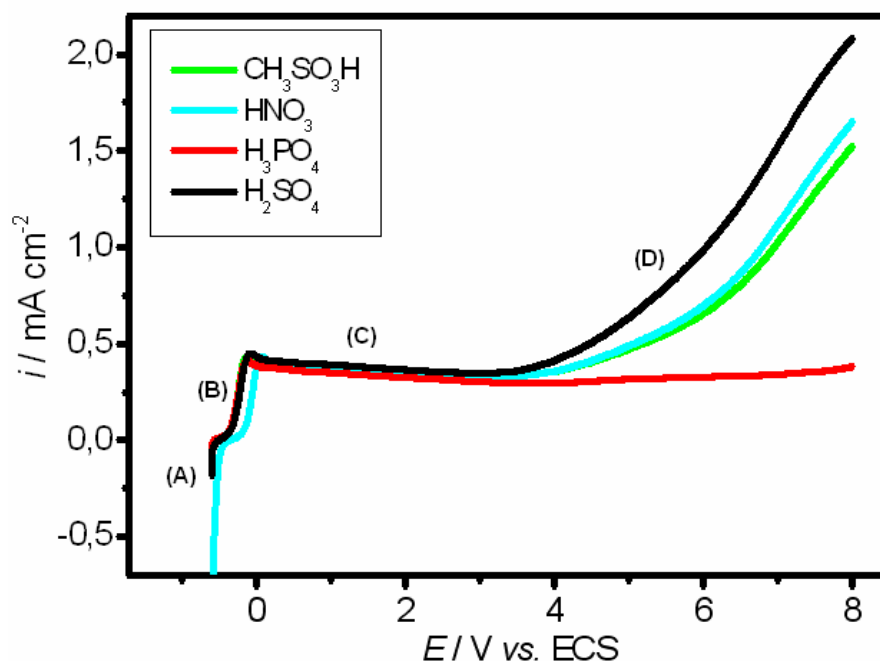


FIGURA 3.1 – Perfis voltamétricos para o Ti nos diferentes eletrólitos estudados (pH = 1), na faixa de potencial de -0,6 V a 8,0 V, a  $50\ mV\ s^{-1}$ .

Ao se analisar o perfil voltamétrico para o Zr nos diversos eletrólitos (FIGURA 3.2), nota-se que os sistemas Zr/ $HNO_3$  e Zr/ $CH_3SO_3H$  apresentam picos anódicos adicionais entre aproximadamente 2 V e 3 V, que, possivelmente, correspondem à oxidação preferencial de certas faces cristalográficas (KUDELKA *et al.*, 1996; SCHWEINSBERG *et al.*, 1997). Já nos perfis voltamétricos para a liga Ti-50Zr at.% nos diferentes eletrólitos (FIGURA 3.3), também ocorrem picos anódicos adicionais de pequena intensidade, em aproximadamente 2 V. Na faixa de potencial analisada percebe-se também a ocorrência da diminuição da densidade de corrente com o potencial. Perfis voltamétricos similares foram obtidos por OLIVEIRA *et al.* (2006) para esta liga nos eletrólitos  $HNO_3$ ,  $H_3PO_4$  e  $CH_3SO_3H$ , com pH em torno de 1. Portanto, sobre o Zr ou a liga Ti-50Zr at.%, não se evidencia o fenômeno da decomposição da água com desprendimento de  $O_2$ .

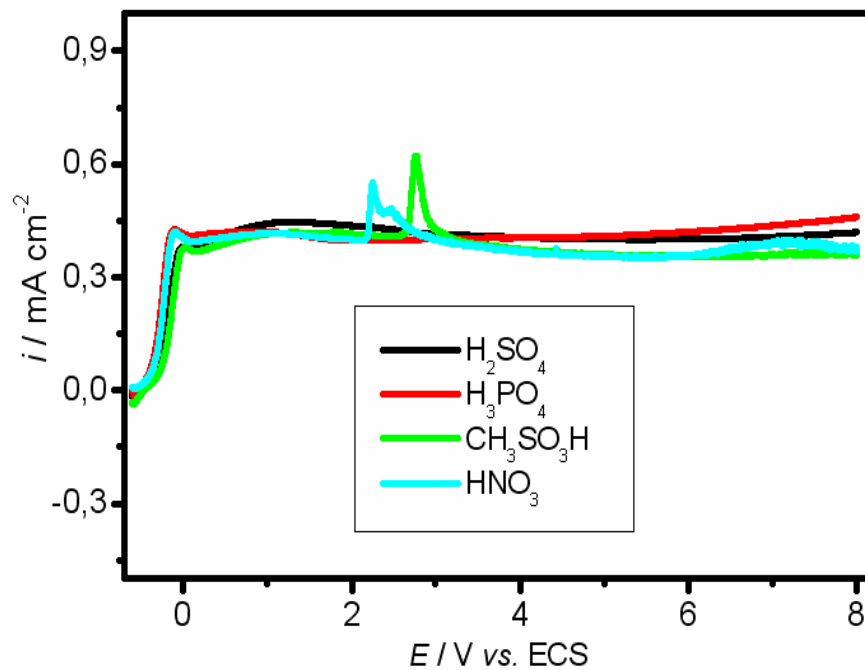


FIGURA 3.2 – Perfis voltamétricos para o Zr nos diferentes eletrólitos estudados (pH = 1), na faixa de potencial de -0,6 V a 8,0 V.

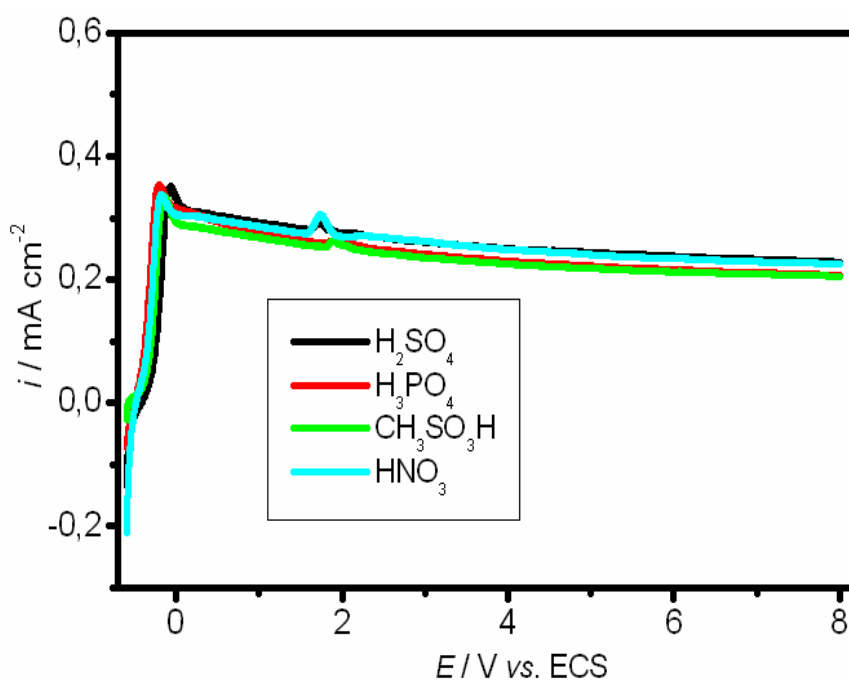


FIGURA 3.3 - Perfis voltamétricos para a liga Ti-50Zr at.% nos diferentes eletrólitos estudados (pH = 1), na faixa de potencial de -0,6 V a 8,0 V.

Após a formação do filme de óxido até um potencial máximo  $E_f$ , este potencial foi mantido constante até que a corrente atingisse o estado estacionário (envelhecimento do filme de óxido). Nas FIGURAS 3.4 a 3.6 estão representados os valores de densidade de corrente final (densidades de corrente estacionária obtidas após 500 s em potencial de circuito aberto) em função de  $E_f$ , podendo-se observar que para o titânio o aumento do valor de  $E_f$  provoca um aumento nas densidades de corrente estacionária.

Os estudos realizados por NOWAK & SUN (2001) por meio da polarização potencioestática da liga Ti-6Al-4V em solução de NaCl 0,2 M por 10 a 15 minutos mostraram que a corrente anódica decai exponencialmente com o tempo, sendo dependente também do potencial aplicado. Segundo estes autores, esta dependência está associada com as quedas de potencial nas interfaces metal/filme e filme/solução devido às reações de transferência de carga nestas interfaces. Portanto, assim como ocorre no caso dos filmes crescidos sobre a liga Ti-6Al-4V, a dependência da densidade de corrente anódica estacionária com o potencial para os filmes crescidos sobre Ti, Zr e a liga Ti-50Zr at.% pode estar associada às reações de transferência de carga nas interfaces metal/filme e filme/solução.

Nos potenciais maiores que 3,0 V, nota-se um aumento mais pronunciado da densidade de corrente com o potencial, para todos os filmes crescidos nos diferentes eletrólitos, devido à ocorrência da reação paralela de desprendimento de oxigênio.

Entretanto, a escala ampliada da FIGURA 3.4 pode ser observado que na faixa de potencial de 0,5 V a 1,5 V os filmes de óxido crescidos em  $H_3PO_4$  apresentam valores de densidade de corrente estacionária maiores que as dos filmes crescidos em  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  e  $CH_3SO_3H$ . A incorporação de fósforo proveniente do eletrólito no interior do filme de óxido (FERREIRA *et al.*, 2006) pode estar provocando instabilidade deste filme, fazendo com que ocorra maior

dissolução do mesmo em relação aos filmes crescidos em outros eletrólitos quando esse é submetido a um potencial constante.

Para os filmes de óxidos crescidos sobre o zircônio (FIGURA 3.5) percebe-se também o aumento da corrente de envelhecimento com o potencial.

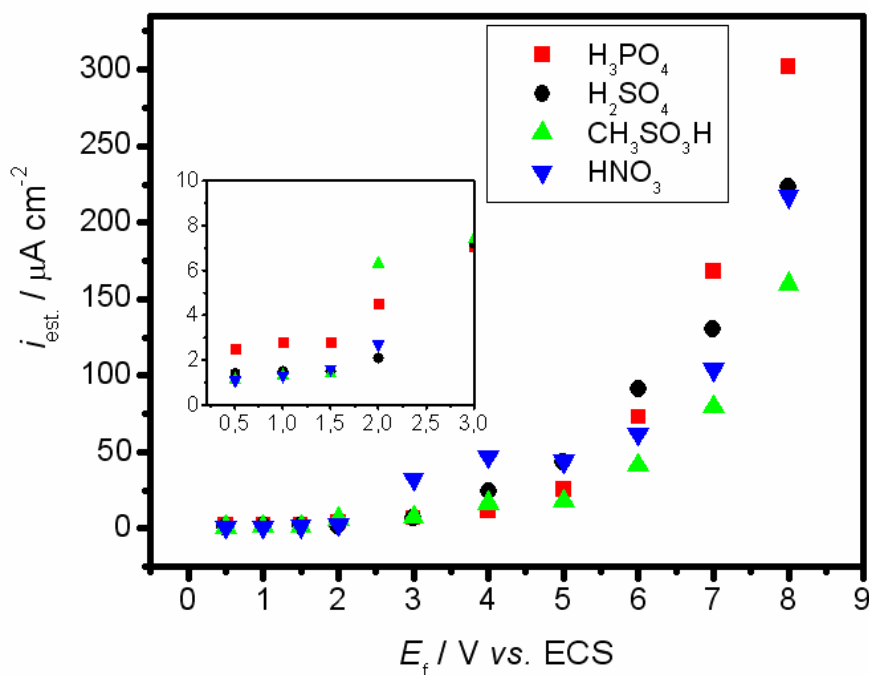


FIGURA 3.4 - Densidades de corrente estacionárias (a 500 s) dos filmes de óxido crescidos sobre Ti em diferentes eletrólitos (pH = 1), até diferentes valores de potencial máximo ( $E_f$ ).

Na faixa de potencial de 0,5 V a 4,0 V, os filmes de óxido crescidos em  $H_2SO_4$  apresentaram valores de densidade de corrente estacionária maiores que os crescidos em  $H_3PO_4$ ,  $CH_3SO_3H$  e  $HNO_3$ , respectivamente. A partir de 3,0 V, os filmes de óxido crescidos em  $CH_3SO_3H$  e  $HNO_3$  (ao contrário dos crescidos em  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$ ) não apresentaram aumento pronunciado nos valores de densidade de corrente estacionária e é justamente nestes eletrólitos que ocorrem nos perfis voltamétricos de crescimento picos anódicos (associados à oxidação preferencial de certas faces cristalográficas) entre aproximadamente 2,0 V e 3,0 V. Portanto, a ocorrência destes picos pode ter efeito sobre a

densidade de corrente estacionária a partir de 3,0 V. A partir de 5,0 V, pode ser observado também que os filmes de óxido crescidos em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  apresentaram valores de corrente de envelhecimento maiores que os crescidos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  e  $\text{HNO}_3$ , respectivamente.

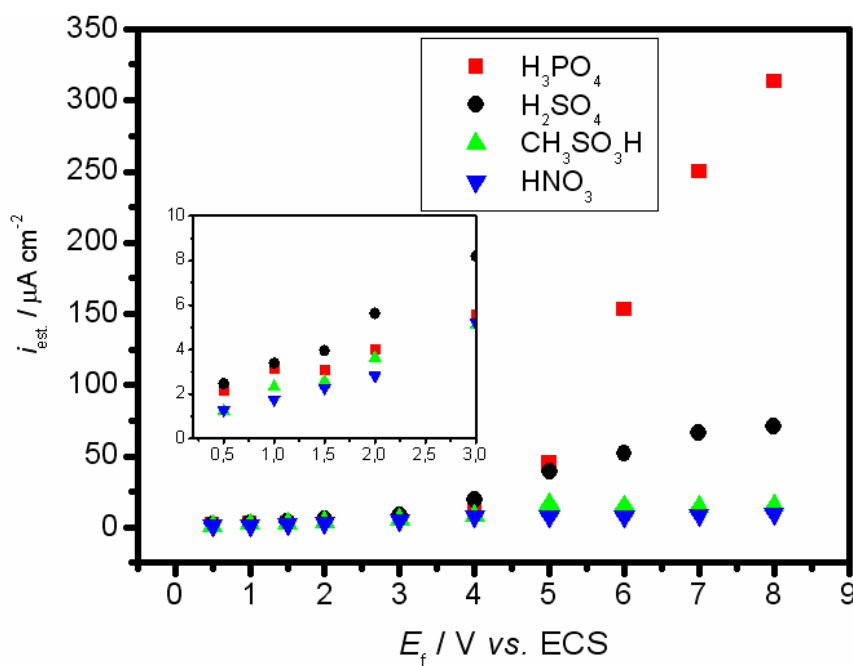


FIGURA 3.5 - Densidades de corrente estacionárias (a 500 s), dos filmes de óxidos crescidos sobre Zr em diferentes eletrólitos (pH = 1), até diferentes valores de potencial máximo ( $E_f$ ).

Finalmente, para os filmes de óxido crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.% (FIGURA 3.6), pode ser observado que o aumento de  $E_f$  também provoca um aumento nas densidades de corrente estacionária na faixa de potencial de 0,5 V a 8,0 V. Assim como ocorreu para o Ti, na faixa de potencial de 0,5 V a 1,5 V, os filmes de óxido crescidos sobre a liga em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  apresentaram maiores valores de densidade de corrente estacionária.

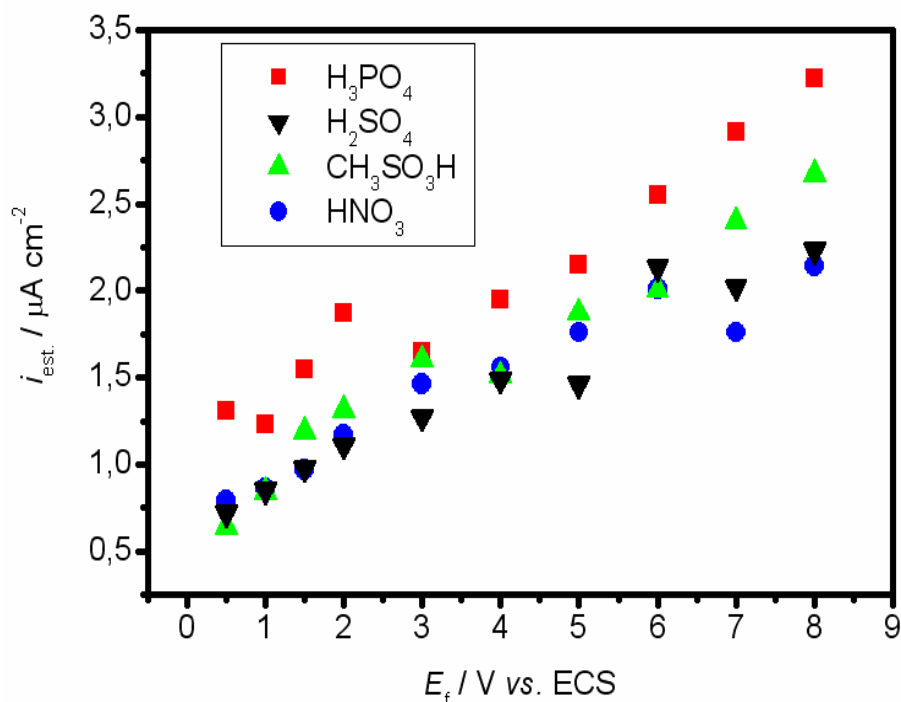


FIGURA 3.6 - Densidades de corrente estacionárias (a 500 s), dos filmes de óxido crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.% em diferentes eletrólitos (pH = 1), até diferentes valores de potencial máximo ( $E_f$ ).

### 3.1.2 - Análise dos potenciais de circuito aberto e taxas de reconstrução

#### 3.1.2.1 - No próprio eletrólito de crescimento

Depois da construção e envelhecimento dos filmes de óxidos em diferentes valores de  $E_f$  e em diferentes eletrólitos, o circuito era aberto e a variação do potencial com o tempo era acompanhada. Nas FIGURAS 3.7 e 3.8 (solução de  $H_2SO_4$ ) pode ser observado para os diferentes valores de  $E_f$  estudados que os potenciais decaem com o tempo. Estes resultados atestam a estabilidade eletroquímica dos filmes de óxido formados, visto que não ocorrem transições nos perfis de potencial que poderiam indicar uma ruptura dos filmes, como relatado por BLACKWOOD *et al.* (1988) em meios mais ácidos a temperaturas mais altas. Resultados bastante similares foram obtidos em nosso laboratório para filmes de óxido de titânio (MARINO *et al.*, 2001).

Os filmes de óxidos crescidos sobre Ti (FIGURA 3.7) apresentaram aumento do potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) com o aumento do valor de  $E_f$  (aumento da espessura) até 6,0 V. Em potenciais maiores que 6,0 V, os filmes apresentaram valores de  $E_{ca}$  semelhantes aos obtidos para o filme crescido para  $E_f = 6,0$  V. Os filmes de óxidos crescidos sobre Zr (FIGURA 3.8) também apresentaram aumento dos valores de  $E_{ca}$  com o aumento de  $E_f$ , mas este aumento ocorreu até  $E_f = 7,0$  V. Segundo EL-TAIB HEAKAL *et al.* (1987), quanto mais positivo for o valor de  $E_{ca}$  mais nobre é o filme formado devido a rearranjos estruturais que tornam o filme de óxido mais protetor contra a corrosão. Porém, os filmes de óxidos crescidos sobre Ti e Zr, e sobre a própria liga (FIGURA 3.9), não apresentam variações significativas nos valores de  $E_{ca}$  com  $E_f$  a partir de  $E_f = 6,0$  V; além disso, tendem a apresentar uma diminuição na variação de  $E_{ca}$  com o tempo para valores constantes, indicando que os filmes crescidos nestes metais tendem, a partir destes potenciais, a serem mais estáveis.

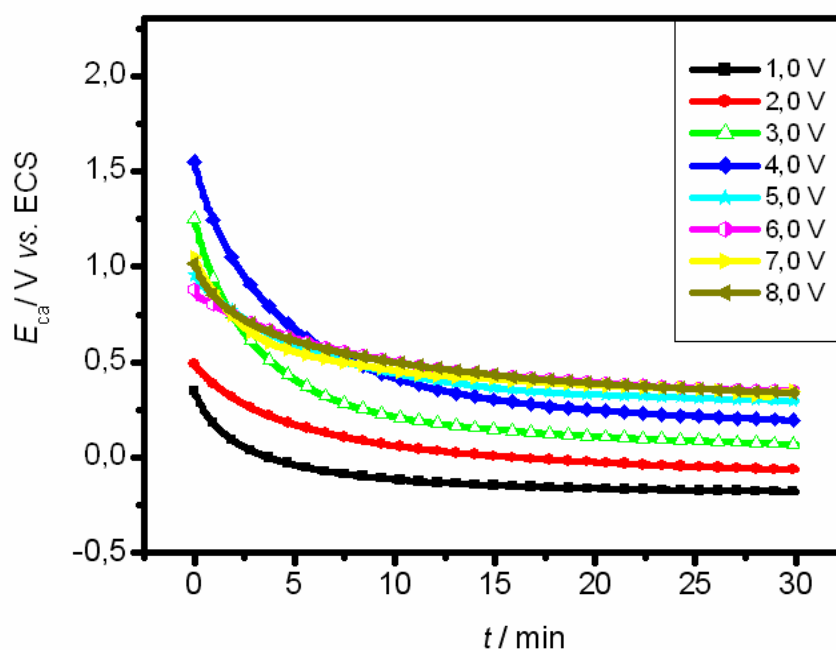


FIGURA 3.7 - Potencial de circuito aberto em função do tempo para o sistema Ti-óxido, em solução de  $H_2SO_4$ , após envelhecimento dos óxidos crescidos a diferentes potenciais máximos  $E_f$  (valores indicados na figura).

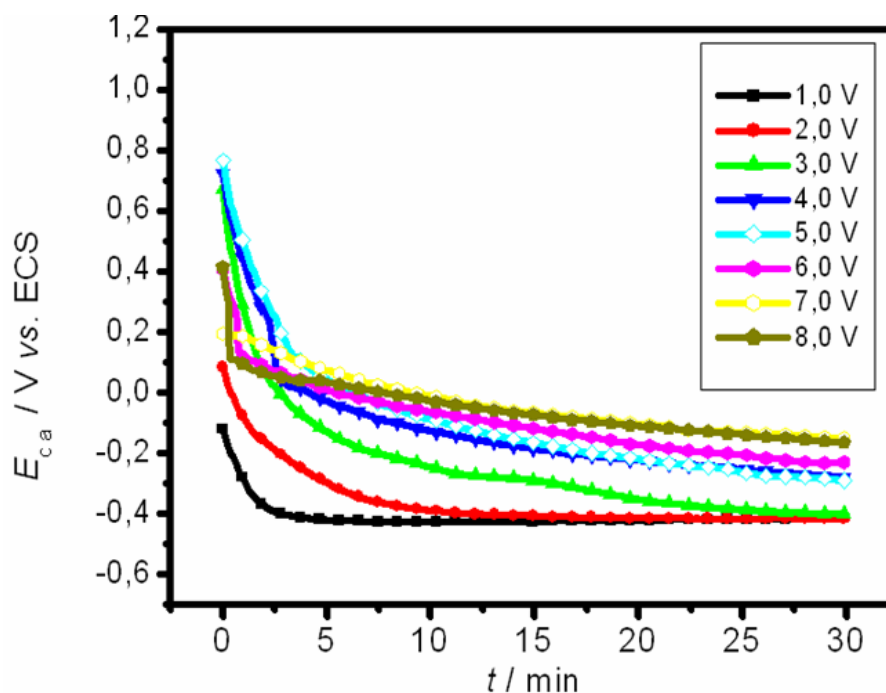


FIGURA 3.8 - Potencial de circuito aberto em função do tempo para o sistema Zr-óxido, em solução de  $H_2SO_4$ , após envelhecimento dos óxidos crescidos a diferentes potenciais máximos  $E_f$  (valores indicados na figura).

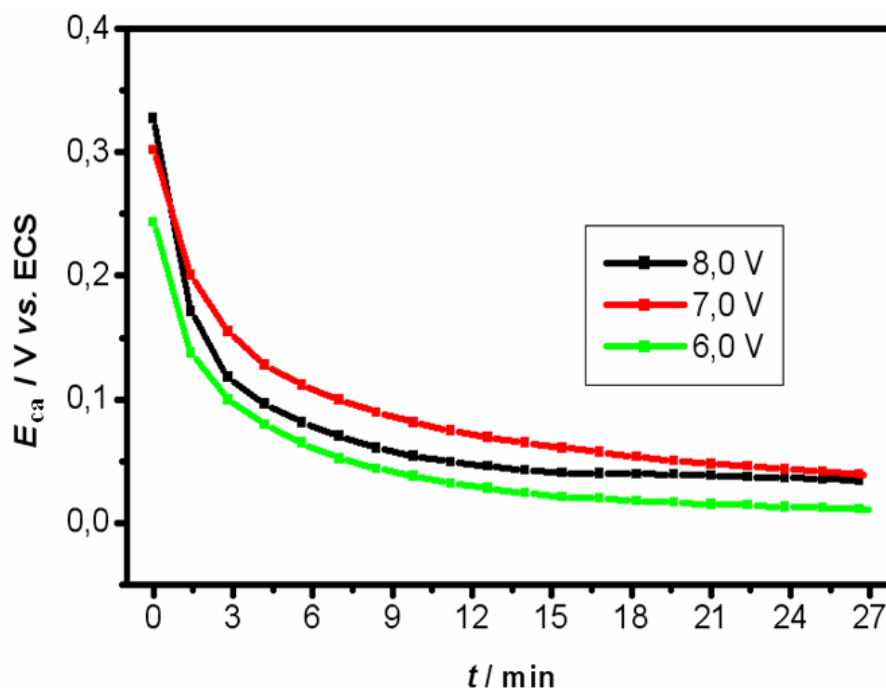


FIGURA 3.9 - Potencial de circuito aberto em função do tempo para o sistema Ti-50Zr at.%-óxido, em solução de  $H_2SO_4$ , após envelhecimento dos óxidos crescidos a diferentes potenciais máximos  $E_f$  (valores indicados na figura).



Após a realização dos estudos de variação de  $E_{ca}$  com o tempo, foi realizada uma nova varredura de potencial para a reconstrução de algum filme que eventualmente tivesse sido dissolvido. A faixa de potencial utilizada para estes estudos foi de -0,6 V a 2,0 V. Desta forma, uma vez que os estudos de taxa de reconstrução devem abarcar apenas as cargas de formação e de reconstrução destes filmes, evita-se as regiões onde ocorrem as reações paralelas à formação dos filmes, tais como a de desprendimento de oxigênio, que sobre o sistema Ti-óxido ocorre a potenciais maiores que 2,5 V (FIGURA 3.1), ou a de oxidação preferencial de certas faces cristalográficas sobre o Zr, que ocorre a potenciais maiores que 2,0 V em  $\text{HNO}_3$  e  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (FIGURA 3.2).

Inicialmente, comparando-se os valores de  $E_{ca}$  para óxidos crescidos nos diferentes metais até o valor de  $E_f$  (2,0 V) em que não ocorrem reações paralelas ao crescimento do filme e em diferentes soluções eletrolíticas (FIGURAS 3.10 a 3.12), verifica-se que  $E_{ca}$  para os óxidos formados em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  tende para valores mais negativos quando comparado com  $E_{ca}$  para os filmes crescidos nos outros eletrólitos, sugerindo, portanto, que os filmes crescidos em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  são mais instáveis.

Comparando-se os valores de  $E_{ca}$  para os óxidos crescidos até  $E_f = 2,0$  V e envelhecidos sobre os diferentes metais em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (FIGURA 3.13), percebe-se que o sistema Ti-óxido, depois de 15 min em potencial de circuito aberto, apresenta valores de  $E_{ca}$  superiores aos dos sistema Ti-50Zr at.% e Zr-óxido, respectivamente.

A taxa de reconstrução ( $TR$ ) do filme de óxido anódico é definida como:

$$TR = \left( \frac{Q_r}{Q_t} \right) \times 100 \%$$

onde  $Q_r$  e  $Q_t$  são, respectivamente, as cargas associadas à reconstrução e à formação do filme de óxido, para um dado valor de  $E_f$ .

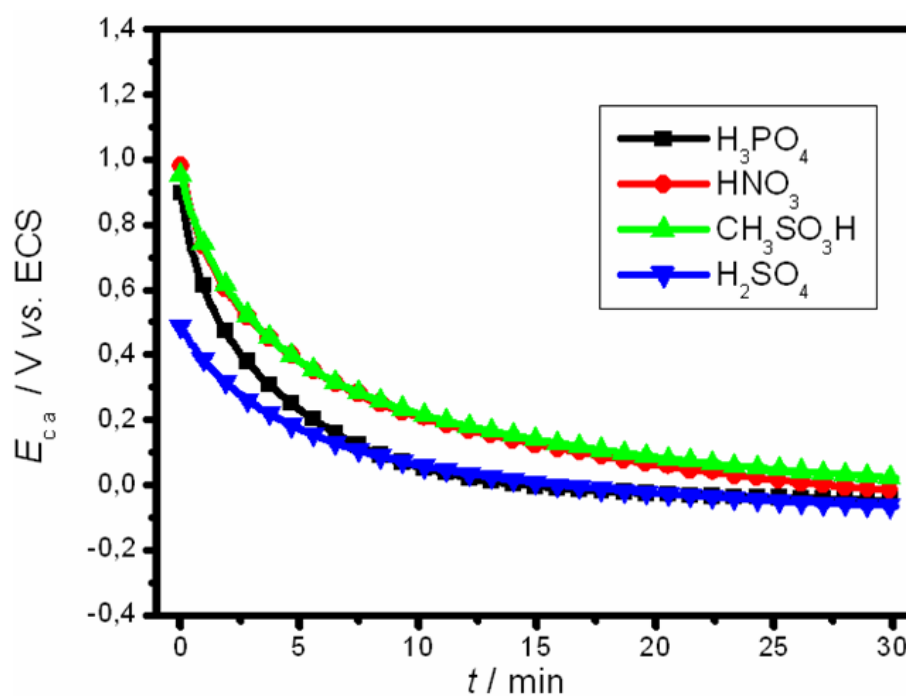


FIGURA 3.10 - Potenciais de circuito aberto em função do tempo para sistemas Ti-óxido, em diferentes eletrólitos (indicados na figura), após envelhecimento dos óxidos crescidos a  $E_f = 2,0$  V.

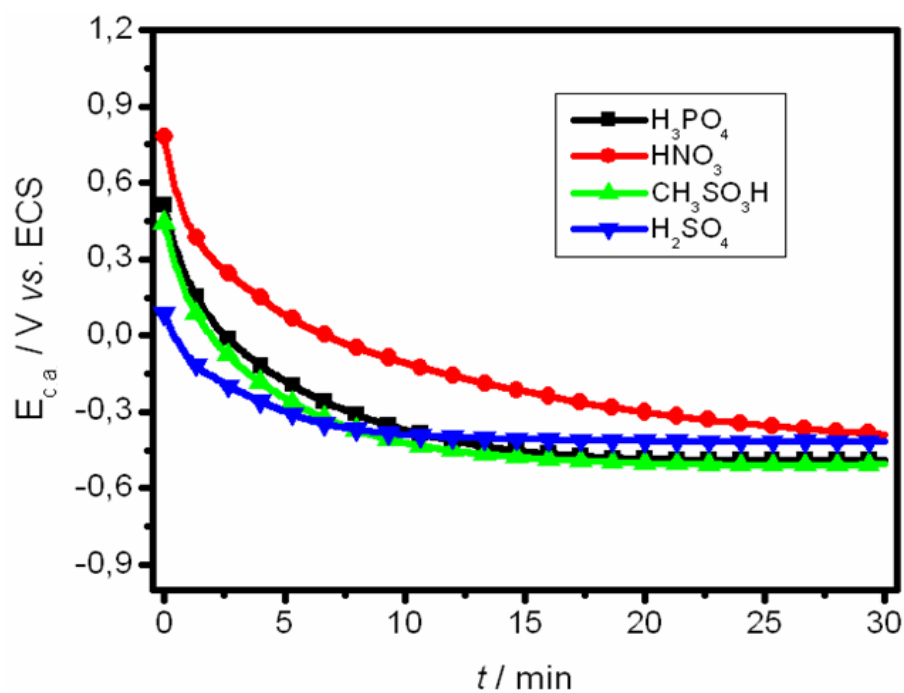


FIGURA 3.11 - Potenciais de circuito aberto em função do tempo para sistemas Zr-óxido, em diferentes eletrólitos (indicados na figura), após envelhecimento dos óxidos crescidos a  $E_f = 2,0$  V.

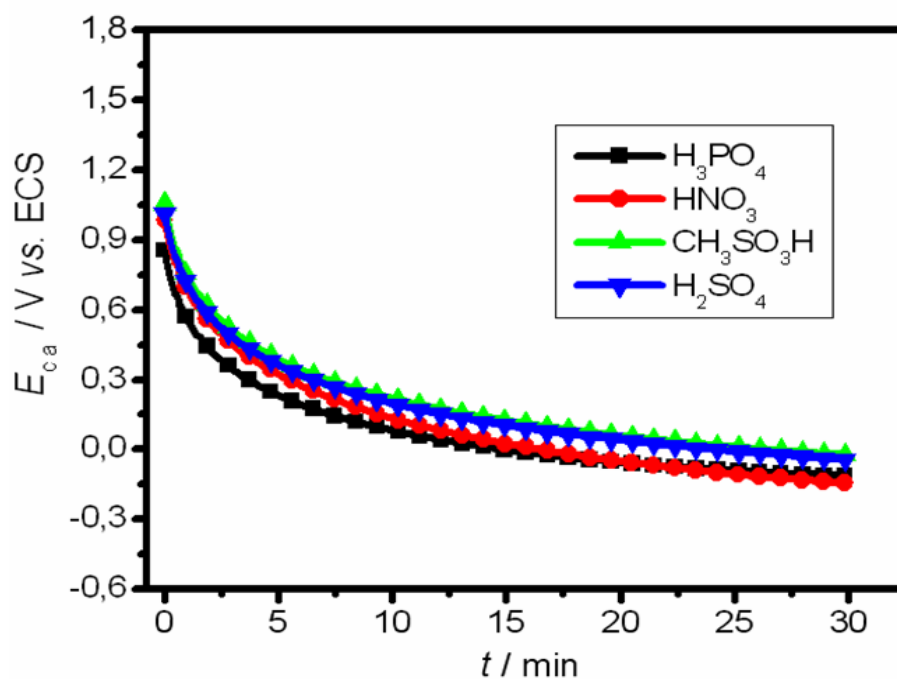


FIGURA 3.12 - Potenciais de circuito aberto em função do tempo para sistemas Ti-50Zr at.-%-óxido, em diferentes eletrólitos (indicados na figura), após envelhecimento dos óxidos crescidos a  $E_f = 2,0$  V.

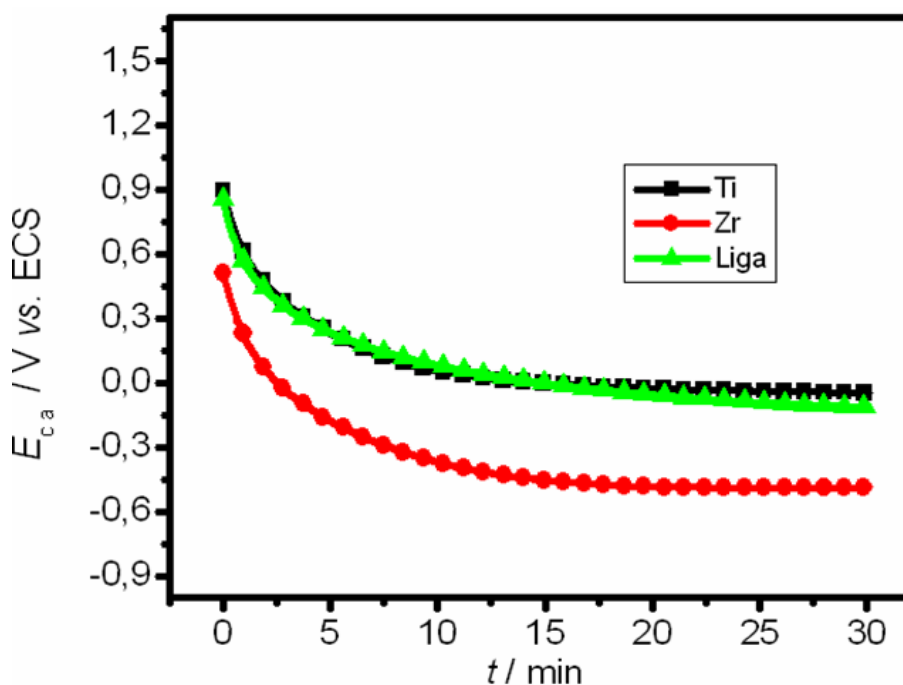


FIGURA 3.13 - Potenciais de circuito aberto em função do tempo para os diferentes sistemas metal-óxido (metais indicados na figura), em solução de  $H_3PO_4$ , após envelhecimento dos óxidos crescidos a  $E_f = 2,0$  V.

As FIGURAS 3.14 a 3.16 mostram como  $TR$  variou com o valor de  $E_f$ , para os diferentes metais estudados. Os filmes de óxido crescidos sobre o Zr (FIGURA 3.15) nos diferentes eletrólitos apresentaram valores de  $TR$  distribuídos em torno de 0,35 %, sem uma dependência definida com o potencial, enquanto que os filmes de óxidos crescidos sobre o Ti (FIGURA 3.14) e a liga Ti-50Zr at.% (FIGURA 3.16) apresentaram um decréscimo nos valores de  $TR$  com o aumento do valor de  $E_f$  (aumento da espessura), indicando que os filmes mais espessos crescidos sobre estes metais apresentam maior resistência à corrosão. Cabe destacar ainda que os filmes de óxido crescidos em  $H_3PO_4$  apresentaram valores de taxa de reconstrução ligeiramente maiores do que os filmes crescidos nos outros eletrólitos ácidos, indicando que os filmes de óxidos crescidos nesse eletrólito tendem a ser menos resistentes à corrosão.

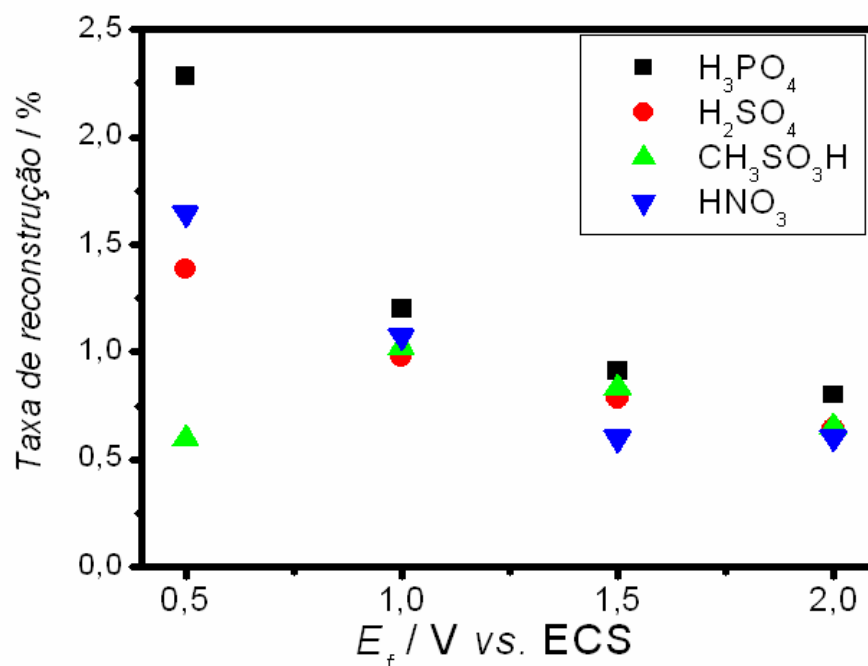


FIGURA 3.14 - Taxas de reconstrução de filmes de óxidos crescidos sobre Ti, em diferentes eletrólitos (indicados na figura), em função do potencial máximo de crescimento.

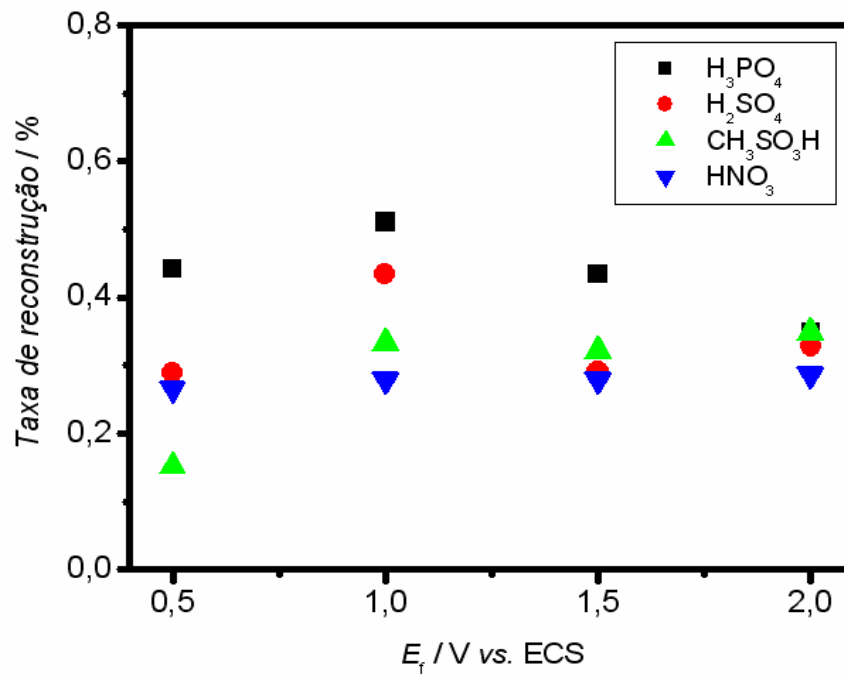


FIGURA 3.15 - Taxas de reconstrução de filmes de óxidos crescidos sobre Zr, em diferentes eletrólitos (indicados na figura), em função do potencial máximo de crescimento.

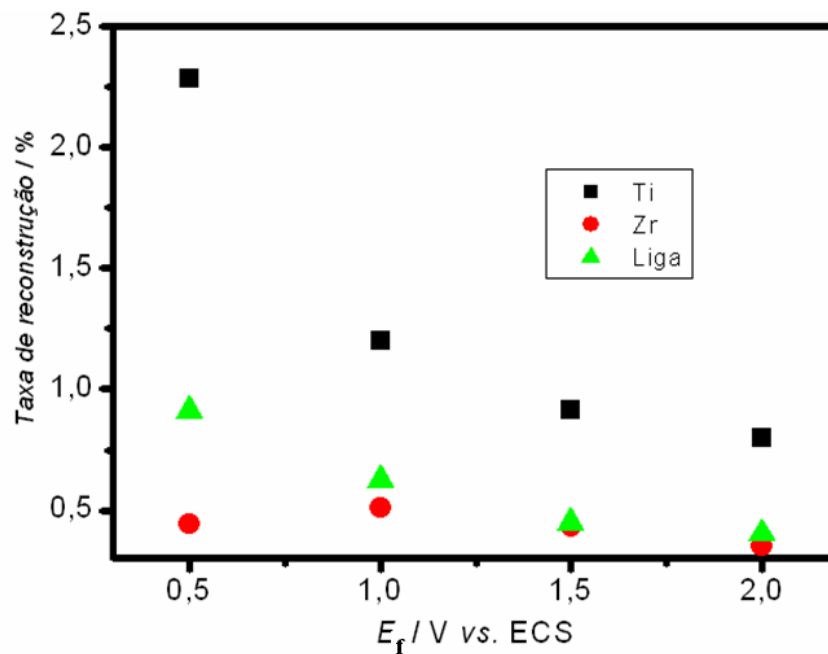


FIGURA 3.16 - Taxas de reconstrução de filmes de óxidos crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.%, em diferentes eletrólitos (indicados na figura), em função do potencial máximo de crescimento.

Em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , na faixa de valores de  $E_f$  estudada (FIGURA 3.17), os filmes de óxidos crescidos sobre o Zr e a liga apresentaram valores de  $TR$  semelhantes e menores que os dos crescidos sobre o Ti, indicando novamente a influência desse elemento da liga nas propriedades dos óxidos superficiais sobre ela crescidos. Porém, segundo BLACKWOOD *et al.* (1988) e MARINO *et al.* (2001), a queda no valor de  $E_{ca}$  com o tempo está associada à estabilidade do filme de óxido formado, sendo que se constata que, depois de 15 min em potencial de circuito aberto (FIGURA 3.13), o filme de óxido crescido sobre Ti apresenta um valor de  $E_{ca}$  mais positivo (indicando maior estabilidade) que os apresentados pelos filmes de óxido crescidos sobre Ti-50Zr at.% e Zr, respectivamente. Este resultado com Ti, aparentemente contraditório, será analisado na seqüência.

EL KADER *et al.* (1981) realizaram estudos de variação do valor de  $E_{ca}$  com o tempo para um eletrodo de titânio (previamente polido), em diferentes eletrólitos ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{WO}_4^{2-}$ ), até que valores de estado estacionário fossem atingidos. Em todos os casos, imediatamente após a imersão do titânio, o valor de  $E_{ca}$  mudou para valores mais positivos, indicando

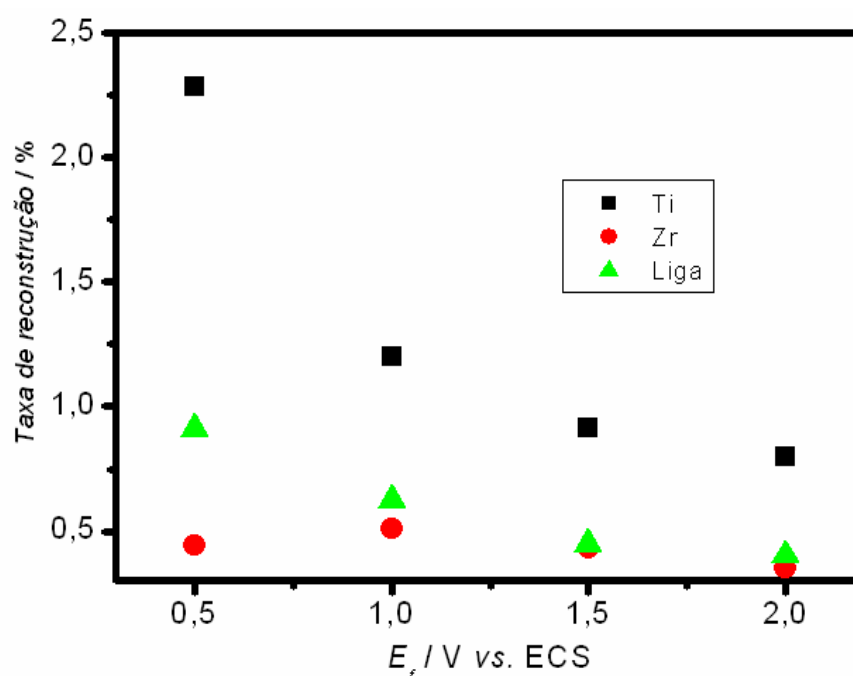


FIGURA 3.17 - Taxas de reconstrução de filmes de óxidos crescidos em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sobre os diferentes metais (indicados na figura) em função do potencial máximo de crescimento.

a ocorrência de um espessamento do filme de óxido previamente formado ao ar, sendo que seu valor continuou aumentando com o passar do tempo, até atingir um estado estacionário. Segundo os autores, esse aumento, além de estar relacionado à taxa de espessamento do filme de óxido, também está relacionado a parâmetros associados à natureza do próprio filme de óxido. Tendo em conta essas idéias, para os filmes de óxidos crescidos até 2,0 V sobre os diferentes metais, a queda do potencial de circuito aberto com o tempo (FIGURA 3.13), além de estar associada à dissolução do filme, possivelmente também está associada à natureza dos filmes formados (por serem crescidos em diferentes metais). Neste caso, a influência da natureza do filme de óxido seria uma possível explicação para os resultados discordantes obtidos por meio das medidas de circuito aberto e de taxas de reconstrução para os diferentes metais.

Sabendo-se que, para a liga Ti-50Zr at.%,

- a) durante o crescimento de filmes de óxidos até 8,0 V, não há ocorrência de reações paralelas;
- b) ocorre um decréscimo na taxa de reconstrução com o aumento do potencial (aumento da espessura);
- c) quanto mais positivo for o valor de  $E_{ca}$ , mais nobre é o filme formado devido a rearranjos estruturais que tornam os filmes de óxido mais protetores contra a corrosão,

foram realizados estudos de potencial de circuito aberto e taxas de reconstrução de filmes formados sobre a liga para valores de  $E_f > 2,0$  V.

Comparando-se as curvas  $E_{ca}$  vs.  $t$  para óxidos crescidos até 8,0 V em diferentes soluções eletrolíticas (FIGURA 3.18), pode-se verificar que o óxido formado em solução de  $HNO_3$  apresentou valores de  $E_{ca}$  ligeiramente mais positivos que os formados nas outras soluções ácidas. Por outro lado, o valor de  $E_{ca}$  obtido para o filme de óxido crescido em  $H_3PO_4$  tende para valores mais negativos que os dos filmes crescidos nas outras soluções, sugerindo que os filmes crescidos em  $H_3PO_4$  são mais instáveis.

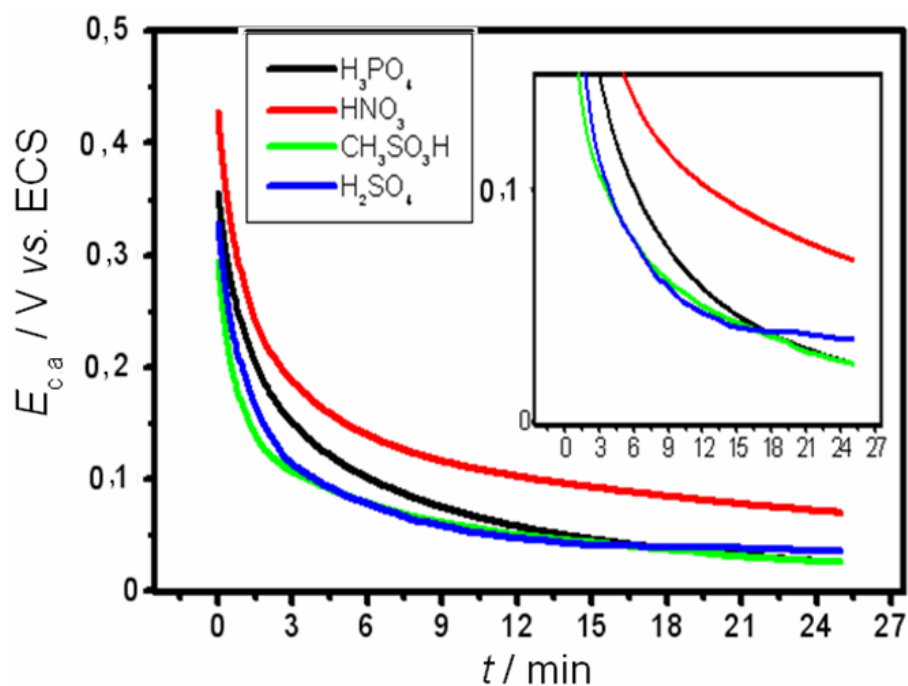


FIGURA 3.18 - Potencial de circuito aberto em função do tempo para o sistema Ti-50Zr at.-%-óxido, em diferentes eletrólitos (indicados na figura), após envelhecimento dos óxidos crescidos a  $E_f = 8,0$  V.

Conforme pode ser visto na FIGURA 3.19, para valores de  $E_f > 3,0$  V, os filmes de óxido crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.% em diferentes eletrólitos apresentaram valores baixos ( $\sim 0,3$  %) e estáveis de  $TR$  no próprio eletrólito de crescimento. Os filmes de óxido crescidos em  $H_3PO_4$  apresentaram valores de  $TR$  ligeiramente maiores do que os filmes crescidos em  $H_2SO_4$ ,  $CH_3SO_3H$  e  $HNO_3$  nos potenciais menores que 2,5 V e maiores que 6,0 V indicando, desta forma, que os filmes de óxidos crescidos neste eletrólito tendem a ser menos resistentes à corrosão.



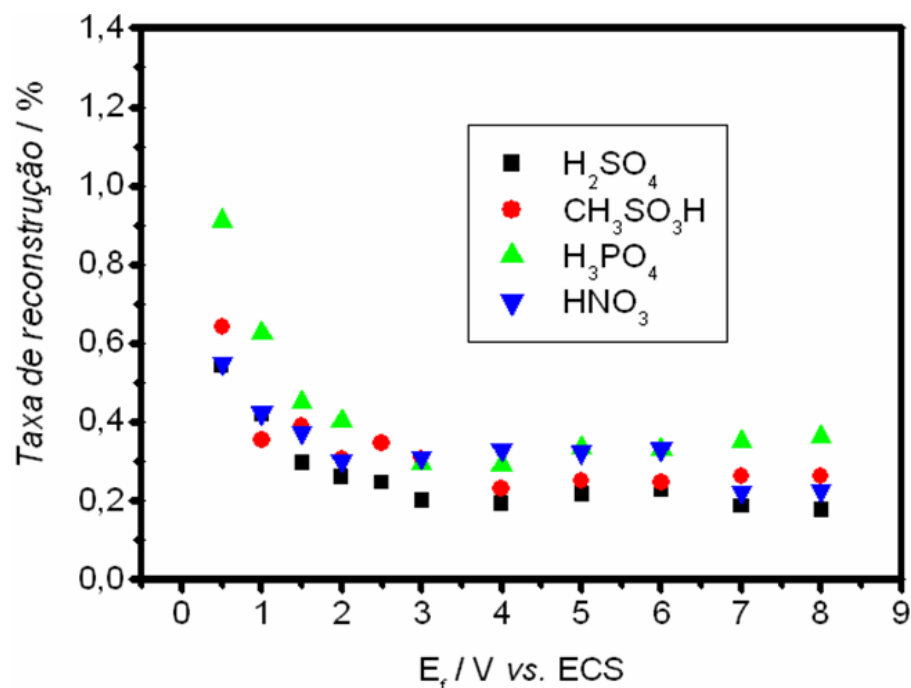


FIGURA 3.19 - Taxas de reconstrução de filmes de óxidos crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.%, em diferentes eletrólitos (indicados na figura), em função do potencial máximo de crescimento.

### 3.1.2.2 - Em soluções que simulam o meio fisiológico

Sabendo-se por meio dos valores das taxas de reconstrução e dos potenciais de circuito aberto que os filmes de óxidos crescidos até 8,0 V sobre a liga Ti-50Zr at.% nos diferentes eletrólitos parecem ser mais resistentes à corrosão, também foram realizados estudos de estabilidade nas soluções fisiológicas de Ringer e PBS de filmes de óxidos crescidos nos diferentes eletrólitos.

Na TABELA 3.1 são apresentados os valores das taxas de reconstrução dos óxidos crescidos até  $E_f = 8,0$  V sobre a liga Ti-50Zr at.% em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub>, após serem deixados em circuito aberto nas soluções de Ringer e PBS por 24 horas e com reconstrução feita novamente nos eletrólitos em que foram crescidos. Quando expostos aos dois eletrólitos que simulam o meio fisiológico, os filmes de óxidos crescidos em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

apresentaram valores de taxa de reconstrução maiores que os crescidos em  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; isto confirma, portanto, que os filmes crescidos em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  são efetivamente menos estáveis que os crescidos nos outros eletrólitos. Por outro lado, o filme de óxido crescido em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e exposto à solução PBS apresentou taxa de reconstrução maior que as dos crescidos em  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  e  $\text{HNO}_3$ , respectivamente. Já o filme de óxido crescido em  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  e exposto à solução de Ringer apresentou taxa de reconstrução maior que as dos crescidos em  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , respectivamente. Portanto, além do meio utilizado no crescimento dos filmes, a natureza dos meios que simulam o meio fisiológico, nos quais os óxidos foram expostos, também tem influência na estabilidade dos mesmos.

TABELA 3.1 – Taxas de reconstrução dos óxidos crescidos até 8,0 V sobre a liga Ti-50Zr at.% em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ , após serem deixados em circuito aberto nas soluções de PBS e Ringer por 24 horas e com reconstrução feita novamente nos eletrólitos em que foram crescidos.

Solução	Taxas de reconstrução (em %)			
	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	$\text{HNO}_3$
PBS	0,80	0,40	0,24	0,20
Ringer	0,52	0,13	0,27	0,26

### 3.2 - Caracterização elétrica dos óxidos anódicos crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.%

A caracterização das propriedades elétricas dos óxidos anódicos crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.% foi feita por meio de medidas de EIE. O potencial de polarização escolhido para a realização destas medidas foi de 1,5 V (*vs.* ECS) a fim de evitar as regiões de potenciais associadas a reações faradaicas (BIAGGIO *et al.*, 1997).

Os dados obtidos (FIGURAS 3.20 e 3.21, bem como no Apêndice 1) mostram que, independentemente do método de crescimento do filme de óxido ou da sua espessura, os filmes crescidos em  $H_3PO_4$  possuem comportamento elétrico mais resistivo que os crescidos em  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  e  $CH_3SO_3H$ .

Os filmes crescidos nas diferentes espessuras e por diferentes métodos nos eletrólitos  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  e  $CH_3SO_3H$  apresentaram perfis semelhantes de ângulo de fase e módulo de impedância (vide FIGURA 3.21). À medida que a frequência diminui ocorre o aumento do valor em módulo do ângulo de fase, associado à presença de respostas de elementos capacitivos, sendo que em um extenso intervalo de frequências intermediárias, o valor em módulo do ângulo de fase permanece próximo de  $90^\circ$ , indicando a predominância de resposta capacitiva. Nas frequências menores que 10 Hz, o valor em módulo do ângulo de fase decresce, indicando, assim, o surgimento de uma contribuição da resposta de elementos resistivos. O filme de óxido crescido em  $H_3PO_4$  também apresentou perfis semelhantes de ângulo de fase e módulo de impedância para valores intermediários de frequências, mas estes perfis diferem

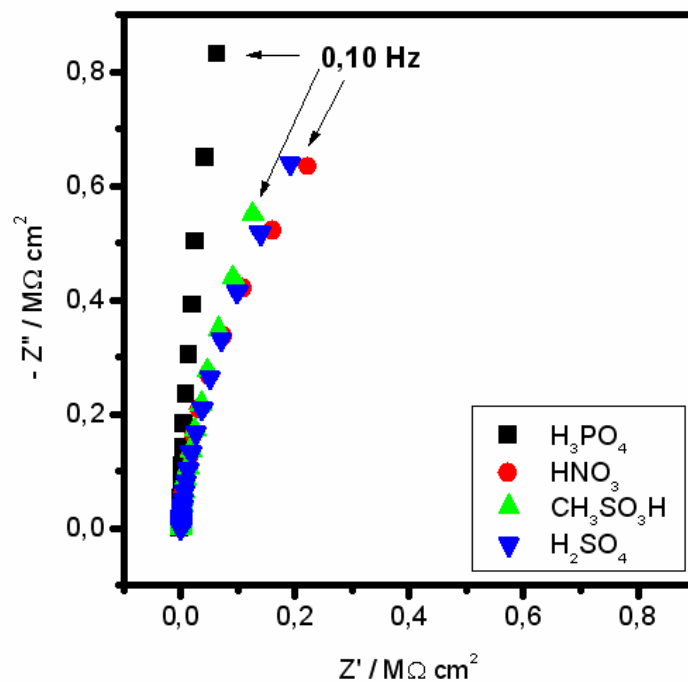


FIGURA 3.20 – Diagramas de Nyquist para o sistema Ti-50Zr at.%-óxido, em diferentes eletrólitos (indicados na figura), após envelhecimento dos óxidos crescidos por via potenciodinâmica até  $E_f = 8,0 \text{ V}$ ; potencial de polarização de 1,5 V.

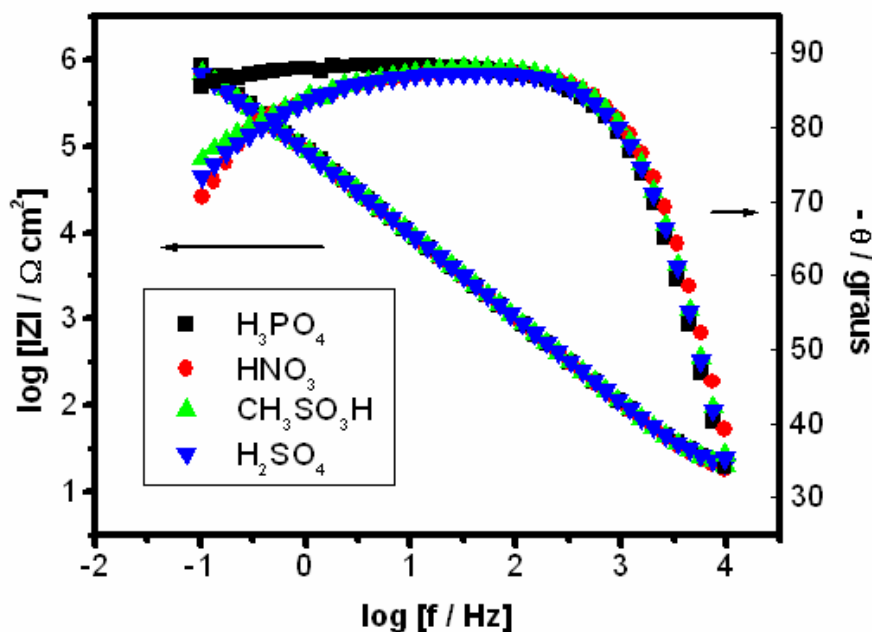


FIGURA 3.21 – Diagramas de Bode para os dados mostrados na figura anterior.

para valores menores que 10 Hz, mostrando que, neste caso, quando comparado com os filmes de óxidos crescidos em outros eletrólitos, a contribuição da resposta de elementos resistivos surge em valores menores da frequência; isto, por outro lado, pode estar associado a valores menores da capacitância associada aos elementos capacitivos, o que faz que suas respostas predominem até uma faixa de frequências menores.

### 3.2.1 - Ajuste da resposta do circuito elétrico equivalente aos dados de impedância para os filmes de óxidos crescidos por diferentes métodos e em diferentes espessuras

A resposta do circuito equivalente proposto foi ajustada aos dados experimentais para os diferentes sistemas metal-óxido usando o método dos mínimos quadrados não-linear por meio de um programa computacional desenvolvido por BOUKAMP (1986). Conseguiu-se ajustar aos dados de impedância obtidos por diferentes métodos e em diferentes espessuras as respostas do circuito equivalente representado na FIGURA 3.22. A heterogeneidade dos sistemas estudados leva a respostas capacitivas não ideais e, portanto, foi necessária a inclusão no circuito do chamado elemento de fase constante (CPE) (MACDONALD, 1987).

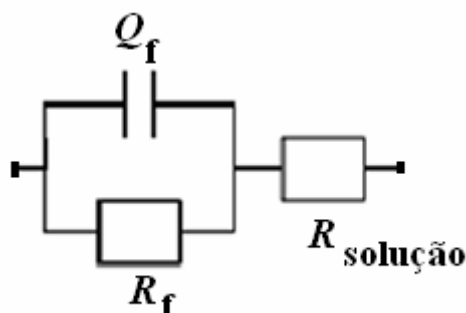


FIGURA 3.22 - Circuito equivalente cuja resposta foi usada para ajuste aos dados de impedância obtidos para os diferentes sistemas metal-óxido estudados.

Nas FIGURAS 3.23 e 3.24 é mostrado em diagrama de Nyquist e de Bode, respectivamente, o ajuste aos dados de impedância para os filmes de óxidos crescidos pelo método potenciodinâmico até  $E_f = 8,0$  V em  $H_3PO_4$ . Independentemente do método e da espessura dos filmes, para os dados de impedância obtidos para os diferentes filmes, obteve-se bons ajustes com a resposta do circuito representado na FIGURA 3.22. Para ambos circuitos, os ajustes apresentaram valores de  $\chi^2$  na faixa de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$ , o que indica ajustes bastante bons.

A TABELA 3.2 mostra os valores para os diferentes elementos do circuito elétrico equivalente (FIGURA 3.22), resultantes dos ajustes de sua resposta aos dados obtidos para os filmes crescidos em diferentes eletrólitos e por distintos métodos. Os valores de resistências elétricas associáveis aos filmes de óxido ( $R_f$  - resistência do filme de óxido) e de CPEs são da ordem de  $M\Omega$  e  $\mu F\ cm^{-2}\ s^{n-1}$ , respectivamente.

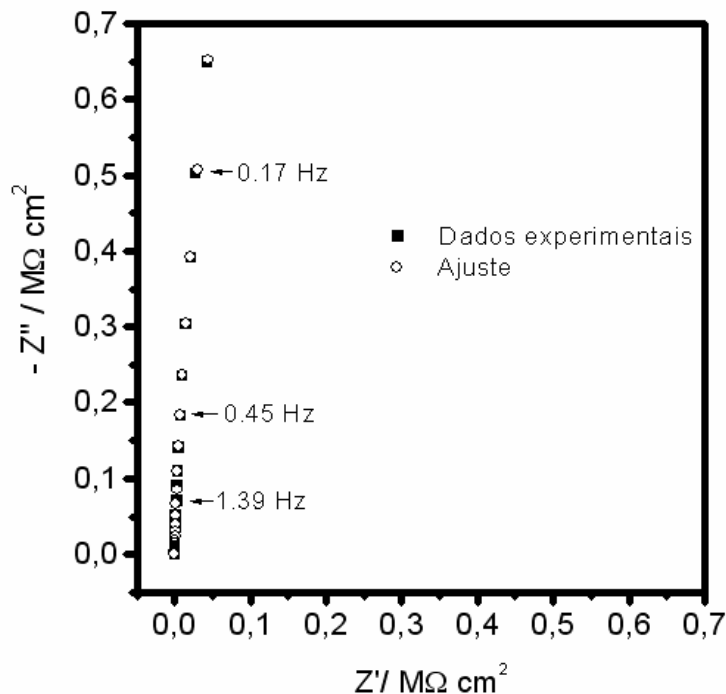


FIGURA 3.23 – Representação do ajuste da resposta do circuito representado na FIGURA 3.22 aos dados experimentais para o sistema Ti-50Zr at.-%-óxido em solução de  $H_3PO_4$  por meio do diagrama de Nyquist.

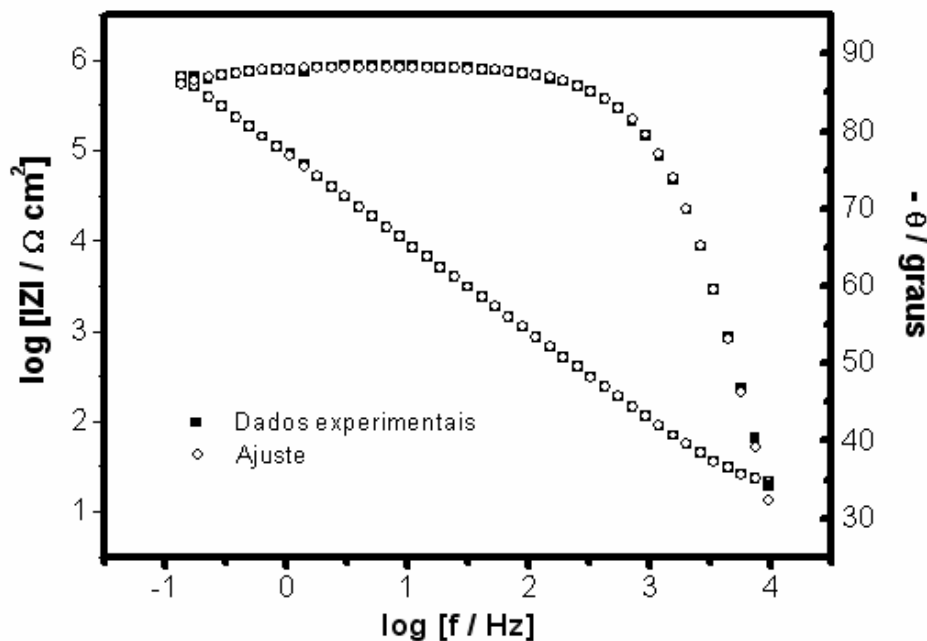


FIGURA 3.24 – Representação do ajuste da resposta do circuito representado na FIGURA 3.22 aos dados experimentais para o sistema Ti-50Zr at.-%-óxido em solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> por meio do diagrama de Bode.

TABELA 3.2 – Valores dos elementos do circuito mostrado na FIGURA 3.22 obtidos por meio dos ajustes de sua resposta aos dados experimentais de impedância para diferentes sistemas Ti-50Zr at.-%-óxido / eletrólito.

Método de crescimento do filme de óxido	Eletrólitos	R <sub>s</sub> / Ω	R <sub>f</sub> / MΩ cm <sup>2</sup>	Q <sub>f</sub> / μF cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup>	n	χ <sup>2</sup>
Potenciodinâmico (E <sub>f</sub> = 8,0 V)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	17,4	16,4	1,8	0,98	2,7 × 10 <sup>-4</sup>
	HNO <sub>3</sub>	14,0	2,2	1,9	0,97	1,4 × 10 <sup>-3</sup>
	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	16,0	2,8	1,9	0,97	1,6 × 10 <sup>-3</sup>
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16,0	2,3	1,9	0,96	1,4 × 10 <sup>-3</sup>
Galvanostático (crescido até 8,0 V)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	18,7	6,6	1,6	0,98	1,1 × 10 <sup>-4</sup>
	HNO <sub>3</sub>	15,0	2,1	1,7	0,98	2,0 × 10 <sup>-3</sup>
	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	15,9	2,0	1,4	0,97	9,8 × 10 <sup>-4</sup>
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25,0	2,1	1,9	0,96	7,6 × 10 <sup>-4</sup>
Galvanostático (crescido até 35,0 V)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	17,2	36,4	0,4	0,98	7,0 × 10 <sup>-5</sup>
	HNO <sub>3</sub>	12,8	2,3	0,5	0,97	2,2 × 10 <sup>-3</sup>
	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	15,2	5,1	0,4	0,98	6,3 × 10 <sup>-3</sup>
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,1	5,1	0,5	0,96	6,8 × 10 <sup>-3</sup>

Na FIGURA 3.25 é observado que o método de crescimento pode influenciar nas resistências dos filmes crescidos em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sendo o filme crescido (até 8,0 V) pela via potenciodinâmica mais resistente que o crescido por via galvanostática. O crescimento do filme por via potenciodinâmica até 8,0 V na velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  é mais lento do que o crescido por via galvanostática a  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , sendo 160 s o tempo gasto para a formação do filme crescido potenciodinamicamente e 90 s o para a formação do crescido galvanostaticamente. Portanto, as taxas de formação destes filmes podem ter influência na incorporação de espécies provenientes do eletrólito no filme e conseqüentemente nas propriedades elétricas dos mesmos.

A relação de proporcionalidade entre a resistência e a espessura dos filmes formados sobre diferentes metais indica que essas resistências obtidas por EIE são devidas ao transporte de íons dentro do filme de óxido (PATRITO *et al.*, 1990; PATRITO & MACAGNO, 1994; BIAGGIO *et al.*, 1997; SCHMIDT *et al.*, 2006). Portanto, para o sistema Ti-50Zr at.%, a resistência do filme de óxido pode estar associada ao transporte de íons metálicos da interface metal/filme em direção à interface filme/solução e de íons  $\text{O}^{2-}$  da interface filme/solução em direção à interface metal/filme através do óxido.

Os filmes crescidos por via galvanostática até  $E_f = 35,0 \text{ V}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  apresentam valores de resistência superiores aos crescidos até  $E_f = 8,0 \text{ V}$  (FIGURA 3.25 e TABELA 3.2). Possivelmente, o comportamento diferente do valor de resistência para o filme crescido em  $\text{HNO}_3$  (que permanece aproximadamente constante) pode estar associado a mudanças estruturais ocorridas a altos potenciais ( $E_f = 35,0 \text{ V}$ ) em decorrência do início dos processos de ruptura elétrica (vide seção 1).



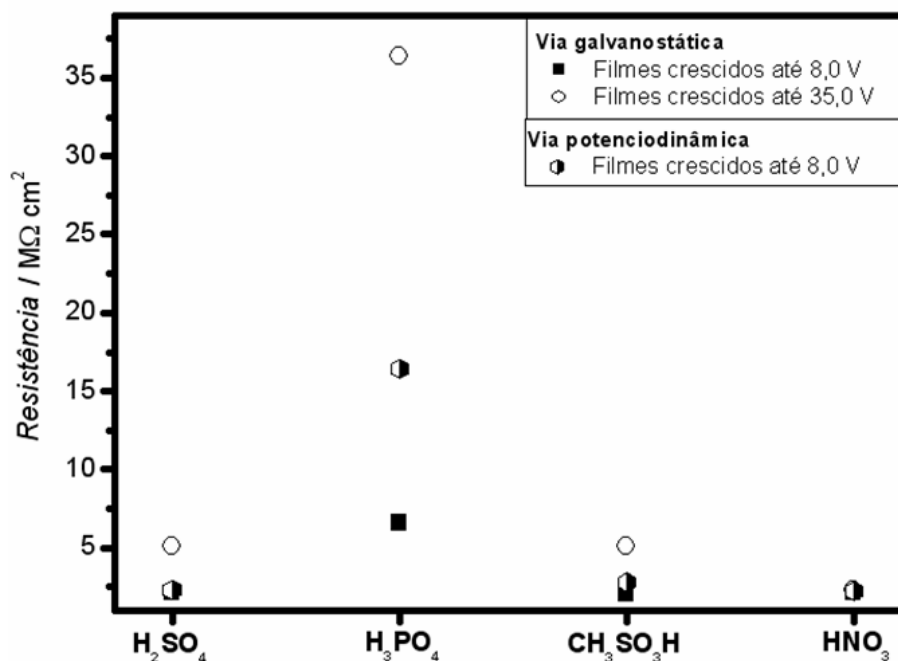


FIGURA 3.25 – Resistências dos filmes de óxido crescidos até distintas espessuras sobre a liga Ti-50Zr at.%, por diferentes métodos, nos eletrólitos estudados.

### 3.3 - Ensaio prolongados de corrosão

#### 3.3.1 - Caracterização por EIE

Depois da realização de estudos de estabilidade e de EIE para obtenção de dados referentes à resistência à corrosão de filmes de óxido no próprio meio em que foram crescidos, foram realizados estudos de corrosão em solução PBS por um período de 55 dias, de filmes crescidos galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) até 110 V em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Os diagramas de Nyquist e Bode (FIGURAS 3.26 e 3.27) mostram que o filme de óxido exposto por 55 dias em circuito aberto à solução PBS apresentou valores de resistência elétrica menores do que quando exposto por somente 70 min à mesma solução.

No diagrama de Nyquist (FIGURA 3.26) para os dados de impedância obtidos logo após a estabilização do filme de óxido em solução PBS por 70 min, fica evidente a predominância de um comportamento capacitivo em todo o intervalo de freqüências estudado. Isto é confirmado ao se analisar o correspondente diagrama de Bode (FIGURA 3.27), pois na região de altas freqüências pode ser observado que, à medida que a freqüência diminui, ocorre um aumento do valor em módulo do ângulo de fase, que está associado a uma resposta capacitiva, a qual continua predominando para toda a faixa de freqüências estudada (valores de  $|\theta| > 80^\circ$ ). Para o filme de óxido exposto à solução PBS por 55 dias, em ambos os diagramas (FIGURAS 3.26 e 3.27) percebe-se um perfil diferente daquele para o filme exposto à solução PBS por somente 70 min. Neste caso, surge um mínimo no valor do módulo do ângulo de fase em freqüência em torno de 2 Hz (vide Fig. 3.27), o que pode indicar que o filme de óxido sofreu dissolução, surgindo uma camada externa porosa cuja resistência é mais de uma ordem de magnitude inferior à da camada interna.

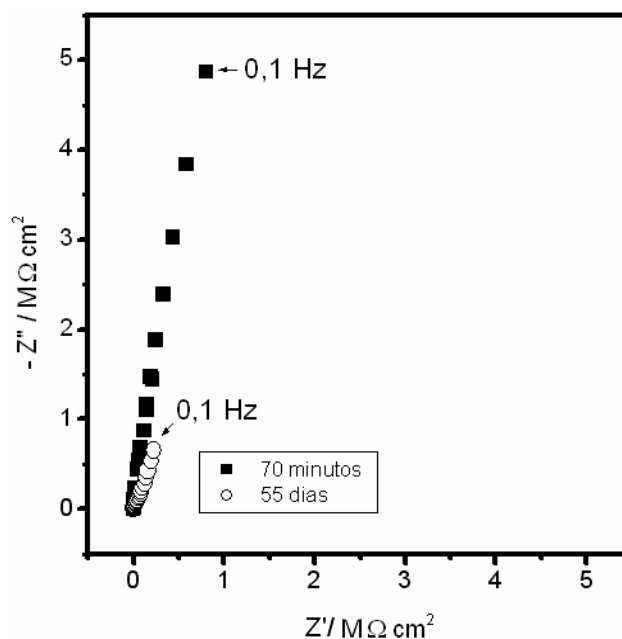


FIGURA 3.26 – Diagramas de Nyquist, obtidos em  $E = 0$  V (potencial de circuito aberto), para o sistema Ti-50Zr at.-%-óxido, após exposição à solução PBS por diferentes tempos (indicados na FIGURA); óxido obtido por via galvanostática com potencial final de crescimento de 110 V.

Em toda a faixa de frequência, observa-se que os valores de  $|Z|$  para o filme exposto à solução PBS por 55 dias são menores que aqueles obtidos quando o filme tinha sido exposto à solução PBS por somente 70 min, o que é um indicativo da ocorrência de dissolução do filme de óxido durante a sua longa exposição ao meio fisiológico simulado.

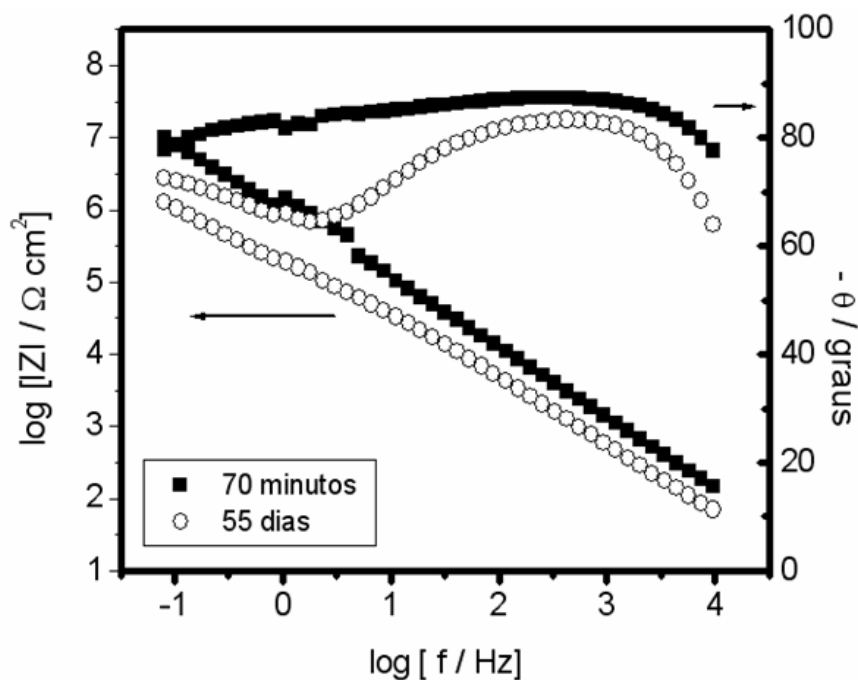


FIGURA 3.27 – Diagrama de Bode para os dados mostrados na FIGURA anterior.

### 3.3.2 - Caracterização por XPS

De acordo com estudos realizados por PAN *et al.* (1994) com filmes de óxidos formados a circuito aberto sobre o Ti em solução PBS com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a presença de impurezas provenientes do eletrólito no interior dos filmes crescidos sobre a liga pode comprovar se o filme, depois de exposto à solução PBS por 55 dias, apresenta uma camada externa porosa, uma vez que as impurezas ou espécies provenientes do eletrólito podem penetrar nestes poros.

A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação correspondentes aos

picos discretos. A intensidade destes picos fornece informação semi-quantitativa sobre a composição da superfície, enquanto que a posição exata de cada pico indica o estado químico do átomo emissor. São estas duas características que fazem com que a técnica de XPS também seja conhecida pela designação ESCA (“electron spectroscopy for chemical analysis”).

Os óxidos crescidos sobre Ti e Zr puros já estão bem caracterizados por XPS (MEISTERJAHN *et al.*, 1987; LAUSMAA *et al.*, 1990; HANAWA & OTA, 1992; FONSECA *et al.*, 1994; KHALIL & LEACH, 1996; POUILLEAU *et al.*, 1997; FERREIRA *et al.*, 2006). Por outro lado, pesquisas realizadas em óxidos crescidos sobre ligas de Ti em diferentes condições indicam a presença do TiO<sub>2</sub>, além dos subóxidos TiO e Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ASK *et al.* 1989; HERNANDEZ *et al.*, 1993; PHAM *et al.*, 1997). Assim, foram realizadas as análises por XPS do óxido da liga Ti-50Zr at.%, crescido galvanostaticamente (1,5 mA cm<sup>-2</sup>) até 110 V em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e exposto à solução PBS por um período de 55 dias. Com isto pretendeu-se determinar a composição do óxido e investigar se ele continha espécies incorporadas, provenientes da solução fisiológica simulada. A FIGURA 3.28 apresenta o espectro exploratório de XPS para o óxido submetidos a essas condições. Pode-se observar os picos correspondentes a Ti 2s, Ti 2p, Ti 3s, Zr 3p, Zr 3d, Zr 4s, C 1s, O 1s, O 2s, N 1s, P 2p, Si 2p, Na 1s e Na 2s. Em uma primeira análise, pode-se concluir que a amostra possuía em sua superfície os elementos da liga (Ti e Zr), impurezas originadas do eletrólito (Na e P) e impurezas como o Si e principalmente o C devido a vários fatores, dentre eles a preparação da amostra antes da polarização, sua exposição ao ar e manuseio.

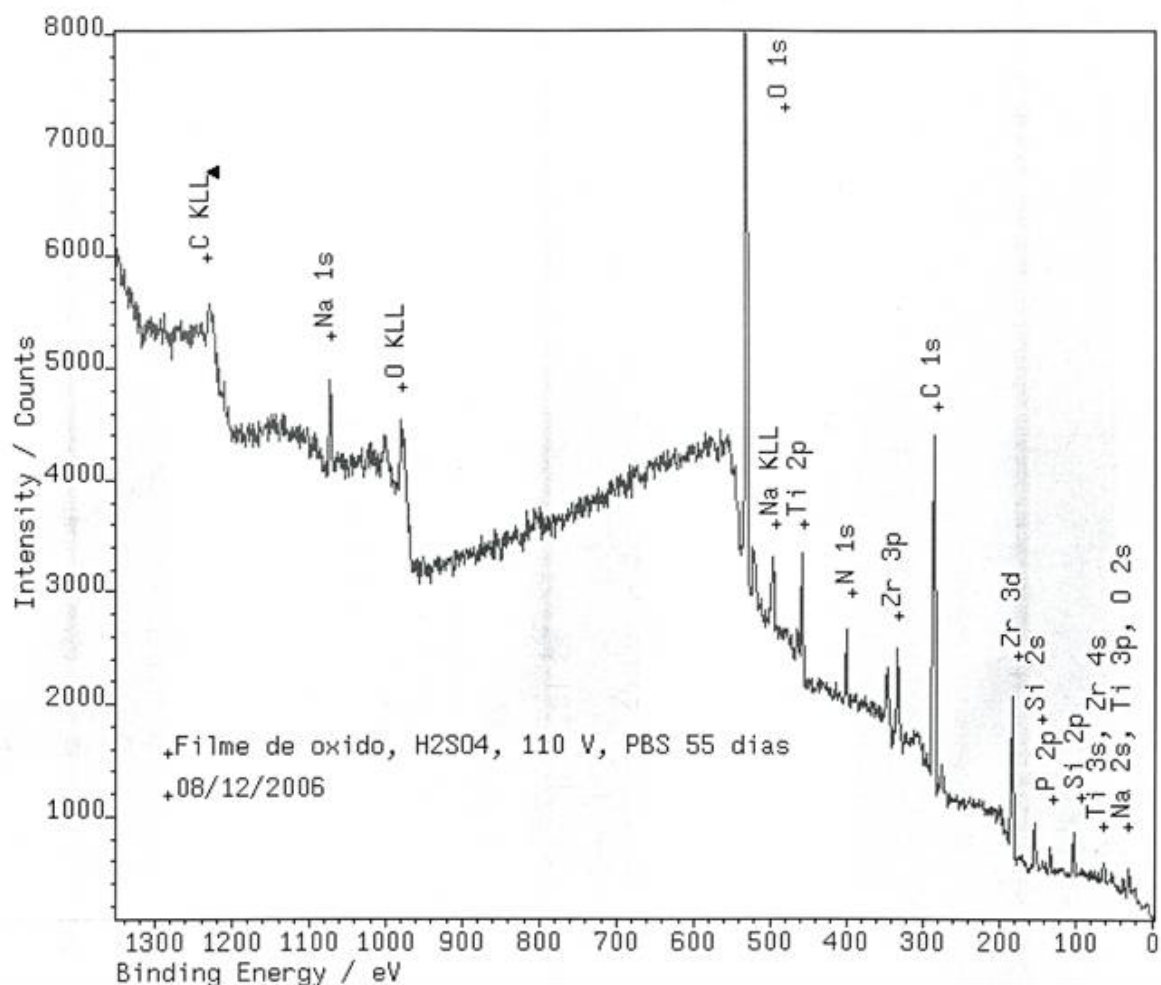


FIGURA 3.28 – Espectro exploratório de XPS para o óxido crescido galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) sobre a liga Ti-50Zr at.% até 110 V em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , após sua exposição por 55 dias à solução PBS.

As FIGURAS 3.29 a 3.32 apresentam os espectros de alta resolução para os picos referentes a Ti 2p, Zr 3d, P 2p e N 1s, mostrando, nos valores de energia de 458,2 eV, 182,0 eV, 133,0 eV e 400,0 eV, respectivamente, a presença de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e C-N. Os dupletos associados aos picos em 458,2 eV (Ti 2p<sub>3/2</sub>) e 182,0 eV (Zr 3d<sub>5/2</sub>) (TABELA 3.3) caracterizam a presença dos óxidos  $\text{TiO}_2$  (FRAUCHIGER *et al.*, 1997; MILOSEV *et al.*, 2000; MARINO *et al.*, 2003) e  $\text{ZrO}_2$  (MEISTERJAHN *et al.*, 1987; KHALIL & LEACH, 1996), respectivamente.

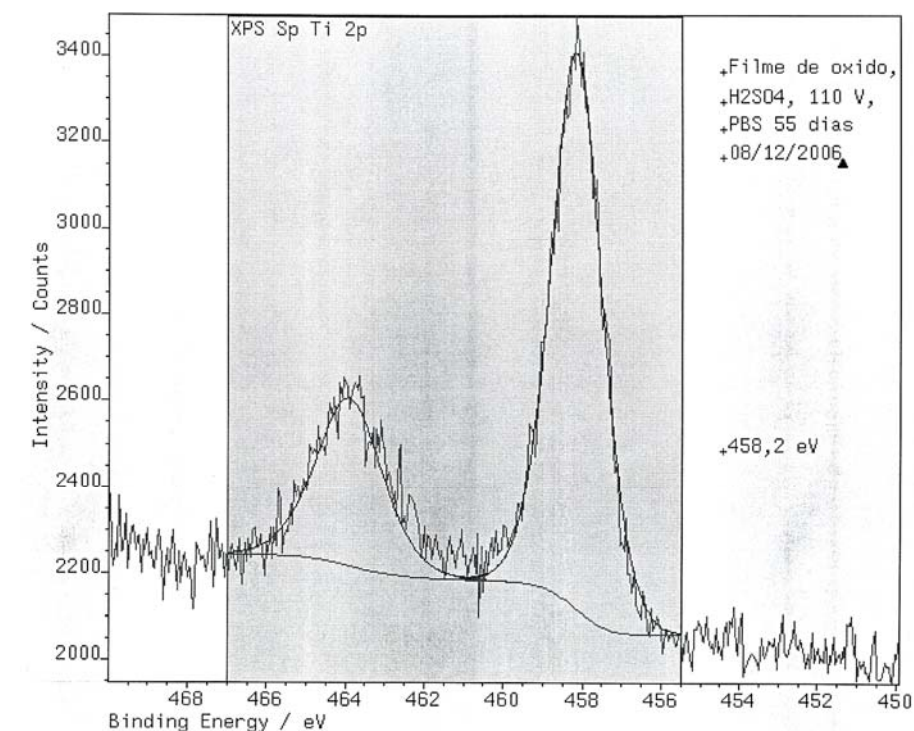


FIGURA 3.29 – Espectro de XPS referente a Ti 2p para o óxido crescido galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) sobre a liga Ti-50Zr at.% até 110 V em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , após sua exposição por 55 dias à solução PBS.

Os resultados das análises referentes aos elementos Ti, Zr, O, P e N no filme de óxido, antes e depois de sua erosão iônica por 30 min, estão apresentados nas TABELAS 3.3 e 3.4, respectivamente. O pico referente a N 1s em 398,2 eV está associado a Ti-N. Antes da erosão iônica do filme (TABELA 3.3), os picos referentes a P  $2p_{3/2}$  e N 1s, em 133,0 eV e 400,0 eV, respectivamente, estão associados a  $\text{PO}_4^{3-}$  e a presença de nitrogênio. A presença de N antes da erosão iônica e depois da erosão iônica nos óxidos crescidos nos diferentes eletrólitos pode ser devida à contaminação durante o pré-tratamento do eletrodo de trabalho ou a impurezas do próprio substrato metálico.

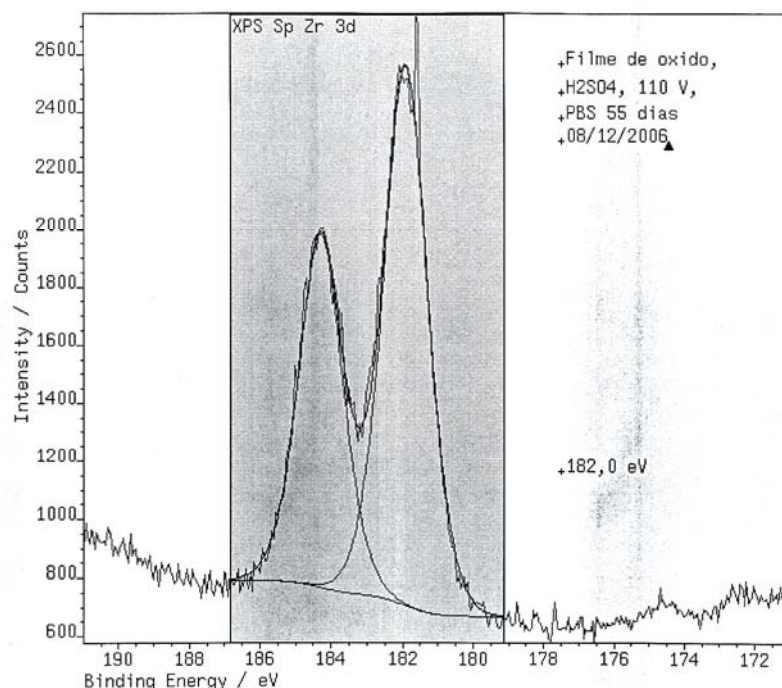


FIGURA 3.30 – Espectro de XPS referente a Zr 3d para o óxido crescido galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) sobre a liga Ti-50Zr at.% até 110 V em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , após sua exposição por 55 dias à solução PBS.

De acordo com os dados mostrados nas TABELAS 3.3 e 3.4, após 30 min de erosão iônica, não foi mais detectada a presença de fosfato proveniente da solução fisiológica incorporado ao filme de óxido crescido galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) até 110 V em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e exposto por 55 dias à solução PBS. É possível que este filme de óxido apresente uma camada porosa menos espessa que a obtida por PAN *et al.* (1994), os quais usaram como eletrólito, além da solução PBS, um forte oxidante (peróxido de hidrogênio), fazendo com que a camada externa fosse mais espessa e porosa, facilitando, desta forma, a penetração de espécies provenientes do eletrólito em regiões mais interiores do filme e a identificação destas espécies por XPS.

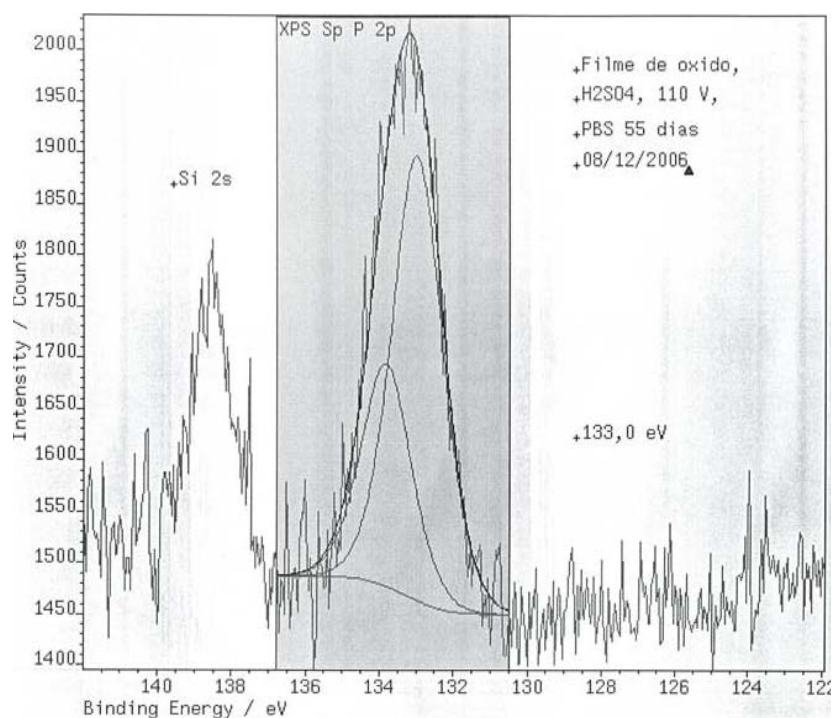


FIGURA 3.31 – Espectro de XPS referente a P 2p para o óxido crescido galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) sobre a liga Ti-50Zr at.% até 110 V em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , após sua exposição por 55 dias à solução PBS.

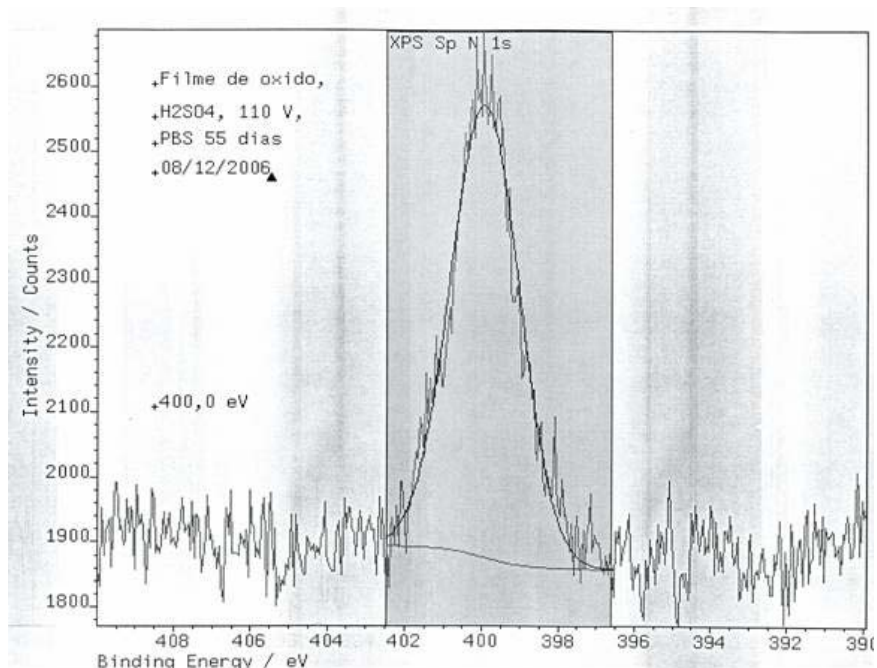


FIGURA 3.32 – Espectro de XPS referente a N 1s para o óxido crescido galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) sobre a liga Ti-50Zr at.% até 110 V em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , após sua exposição por 55 dias à solução PBS.



TABELA 3.3 – Análise dos elementos Ti, Zr, O, P e N em filme crescido galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) até 110 V, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , após sua exposição por 55 dias à solução PBS.

<b>Energia de ligação / eV</b>				
<b>Ti 2p<sub>3/2</sub></b>	<b>Zr 3d<sub>5/2</sub></b>	<b>O 1s</b>	<b>P 2p<sub>3/2</sub></b>	<b>N 1s</b>
458,2	181,9	529,7	133,0	399,9
463,9	184,3	531,4	133,8	
		532,5		

TABELA 3.4 – Análise dos elementos Ti, Zr, O, P e N em filme de óxido crescido galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) até 110 V, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , após sua exposição por 55 dias à solução PBS, e erosão iônica do filme por 30 min.

<b>Energia de ligação / eV</b>				
<b>Ti 2p<sub>3/2</sub></b>	<b>Zr 3d<sub>5/2</sub></b>	<b>O 1s</b>	<b>P 2p<sub>3/2</sub></b>	<b>N 1s</b>
455,6	181,7	529,6	-	395,4
456,8	184,1	531,3	-	398,2
458,1		532,7		400,0
461,1				
462,5				
463,9				

### 3.4 – Estudo das propriedades semicondutoras de óxidos crescidos sobre a liga Ti-50Zr at. %

#### 3.4.1 - Determinação dos potenciais de banda plana e densidades de doadores de carga por medidas de capacitância

Os valores de capacitância calculados a partir dos espectros de impedância na região de altas frequências (1,0 kHz, por exemplo), variando-se sucessivamente o potencial contínuo de polarização, correspondem à capacidade de carga espacial,  $C_{sc}$ . A FIGURA 3.33 mostra como a capacidade de carga espacial para o filme de óxido crescido em  $H_2SO_4$  varia com o potencial; comportamento semelhante foi obtido para os filmes de óxido crescidos nos outros eletrólitos. Estes gráficos apresentam um máximo, associado a mudanças de condutividade dos filmes em potenciais próximos a -0,7 V. Isto indica que os filmes crescidos sobre a liga nos diferentes eletrólitos apresentam camadas de óxidos com distintas propriedades elétricas. Estas camadas podem ter sido geradas durante o crescimento do filme de óxido devido a diferenças nas taxas de migração dos íons  $Zr^{4+}$  e  $Ti^{4+}$  no interior do mesmo.

A partir dos valores de capacidade de carga espacial, é possível construir um gráfico do inverso do quadrado de  $C_{sc}$  em função do potencial de polarização (gráfico de Mott-Schottky – FIGURAS 3.34 e 3.35). Para semicondutores não degenerados, este gráfico deve ser linear; da extrapolação da região linear ao eixo das abscissas obtém-se o valor do potencial de banda plana e do seu coeficiente angular, a densidade de doadores de carga majoritários.

Na FIGURA 3.34 são apresentados os gráficos de Mott-Schottky obtidos para os filmes de óxido formados pelo método potenciodinâmico, até  $E_f = 8,0$  V, nos diferentes eletrólitos. Pode-se observar que as curvas apresentam desvio padrão máximo de  $\pm 0,02 \times 10^{12} F^{-2} cm^4$ , para o filme de óxido crescido sobre  $HNO_3$ .

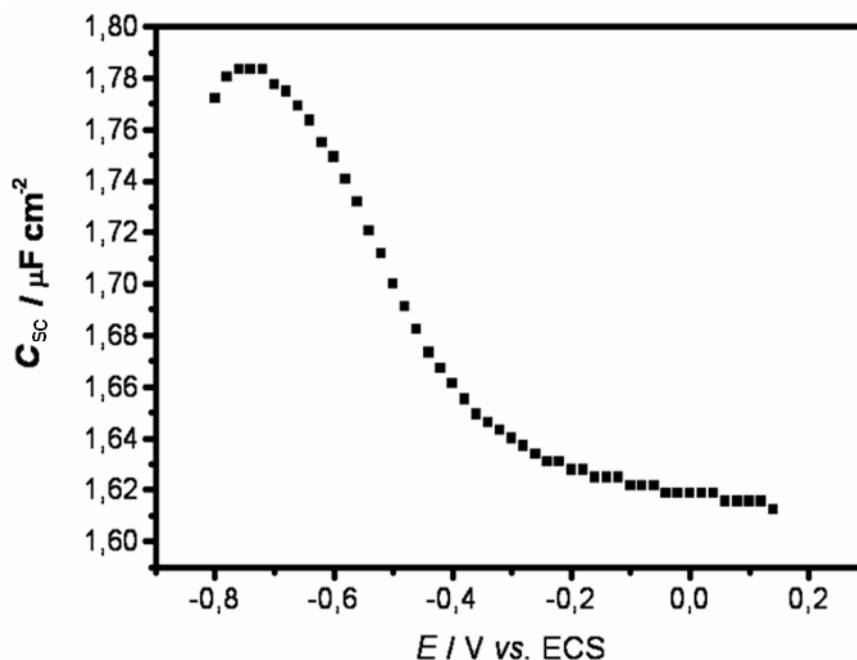


FIGURA 3.33 - Capacidade de carga espacial (obtida na frequência de 1,0 kHz) em função do potencial de polarização, para filme de óxido crescido em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sobre a liga Ti-50Zr at.% pelo método potenciodinâmico até  $E_f = 8,0$  V.

Para potenciais maiores que os de inversão da condutividade (porção da curva responsável pela semicondutividade do tipo n), pode-se observar no gráfico a mudança do coeficiente angular, com a existência de duas regiões com distintos valores de coeficientes angulares; assim, as regiões localizadas a baixos potenciais (a partir dos potenciais de inversão da condutividade) apresentam

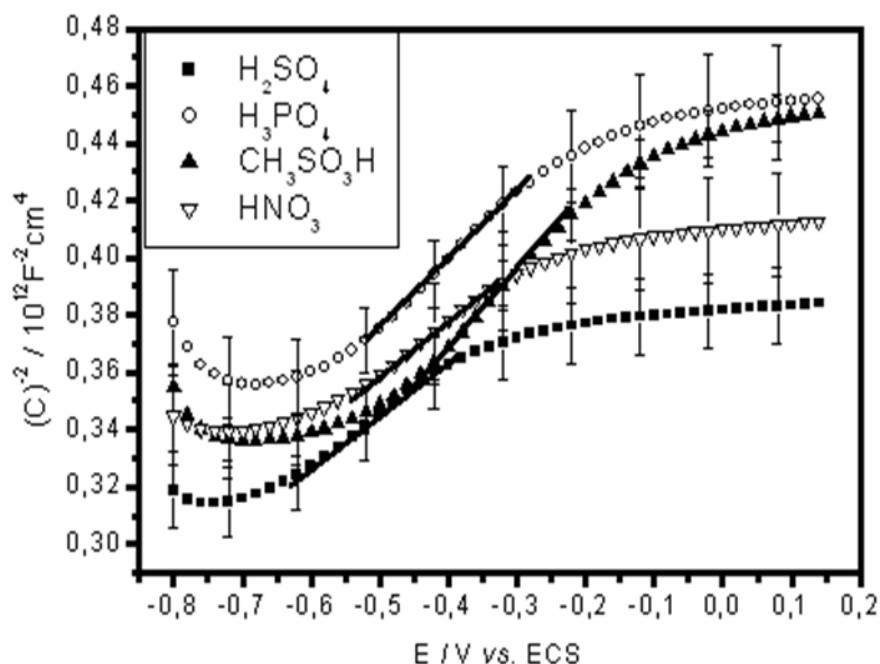


FIGURA 3.34 - Inverso do quadrado da capacidade de carga espacial em função do potencial de polarização, para filmes de óxido crescidos em diferentes eletrólitos (indicados no gráfico) sobre a liga Ti-50Zr at.% pelo método potenciodinâmico até  $E_f = 8,0$  V.

maiores valores de coeficientes angulares. DI QUARTO *et al.* (1981) obtiveram dados semelhantes para filmes de óxido de tungstênio e propuseram que a mudança de linearidade na relação  $C^{-2}$  vs.  $E$  pode ser devida ao aumento da espessura da camada espacial até atingir a espessura de todo o filme (com propriedade semicondutora do tipo n).

Portanto, em princípio, utilizando a primeira porção linear dos gráficos é possível a aplicação da equação de Mott-Schottky para a obtenção dos valores de potencial de banda plana e de número de portadores de carga para os diferentes filmes de óxidos. Para confirmar esta possibilidade de aplicação do modelo de Mott-Schottky, faz-se necessário analisar se há ou não dependência de  $C_{sc}^{-2}$  com a frequência (seção 1). Conforme mostrado na FIGURA 3.35, a dispersão das curvas

$C_{sc}^{-2}$  vs.  $E$  obtidas nas diferentes frequências está dentro do erro experimental, com desvio padrão semelhante ao obtido para os filmes crescidos em  $HNO_3$  ( $0,02 \times 10^{12} F^{-2} cm^4$ ), na faixa de frequências analisadas; assim, dado que não há dependência de  $C_{sc}^{-2}$  com a frequência, conclui-se ser possível a aplicação do modelo.

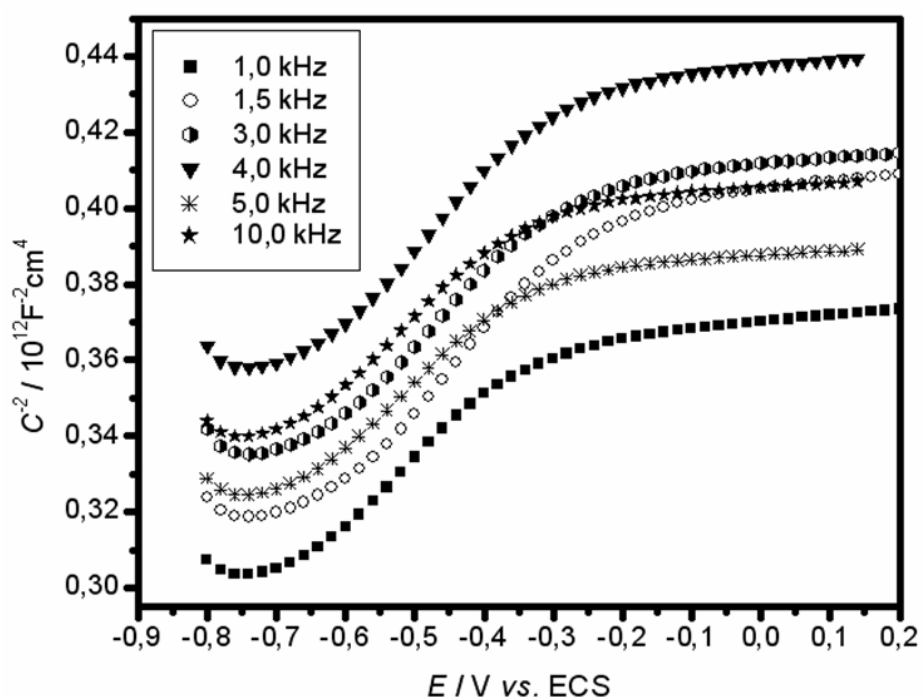


FIGURA 3.35 - Variação do inverso do quadrado da capacidade de carga espacial com o potencial, em diferentes frequências, para filme de óxido crescido em  $H_2SO_4$  sobre a liga Ti-50Zr at.% pelo método potenciodinâmico até  $E_f = 8,0$  V.

A partir dos dados apresentados na FIGURA 3.34 na região de potencial entre o de inversão da condutividade e o potencial de inflexão nas curvas  $C_{sc}^{-2}$  vs.  $E$ , foram feitas regressões lineares e obtidas as correspondentes equações. De posse delas, foram calculados os valores de potencial de banda plana e da densidade de doadores de carga (FIGURAS 3.36 e 3.37). As densidades de doadores de carga (FIGURA 3.37) dos diferentes filmes foram calculadas a partir dos valores de

coeficientes angulares levando em conta que a camada externa é formada basicamente por  $\text{TiO}_2$  e considerando que a permissividade elétrica relativa dos filmes de óxido crescidos nos diferentes eletrólitos é igual a 92. Este valor foi obtido por OHTSUKA & OTSUKI (1998) para filme crescido sobre Ti potenciodinamicamente a aproximadamente  $50 \text{ mV s}^{-1}$  até 4,26 V, em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

O filme de óxido crescido em  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  apresentou um valor de potencial de banda plana maior que os crescidos em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ , respectivamente (FIGURA 3.36). Analisando os valores de densidades de doadores de carga obtidos (FIGURA 3.37), conclui-se que os filmes de óxido crescidos nos diferentes eletrólitos apresentaram densidades de doadores de carga inferiores às de filmes de  $\text{TiO}_2$  obtidos por OHTSUKA & OTSUKI (1998) potenciodinamicamente a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  até 4,26 V (vs. EPH) ( $N_D \cong 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) e superiores às de filmes de  $\text{ZrO}_2$  obtidos por CHEN *et al.* (2006) potenciodinamicamente a  $25 \text{ mV s}^{-1}$  até 0,3 V (vs. EPH) ( $N_D \cong 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Os menores valores de densidade de doadores de carga dos filmes crescidos sobre a liga em relação ao crescido sobre o Ti podem estar associados à diferença de espessura, pois quanto maior é a espessura do filme menor será a quantidade de defeitos e, portanto, menor a densidade de doadores de carga destes filmes (OHTSUKA & OTSUKI, 1998).

Os filmes de óxido crescidos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  apresentaram valores de densidade de doadores de cargas semelhantes entre si e superiores aos crescidos em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , respectivamente, comprovando a influência da natureza do eletrólito nas propriedades semicondutoras destes filmes (FIGURA 3.37).

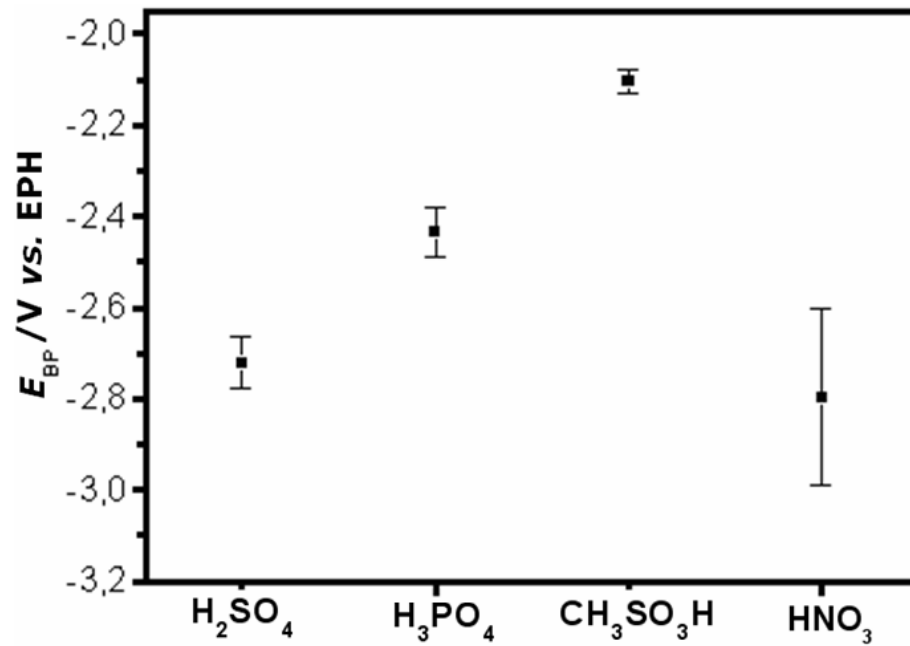


FIGURA 3.36 - Potenciais de banda plana obtidos por meio da relação de Mott-Schottky para os filmes de óxido crescidos nos diferentes eletrólitos.

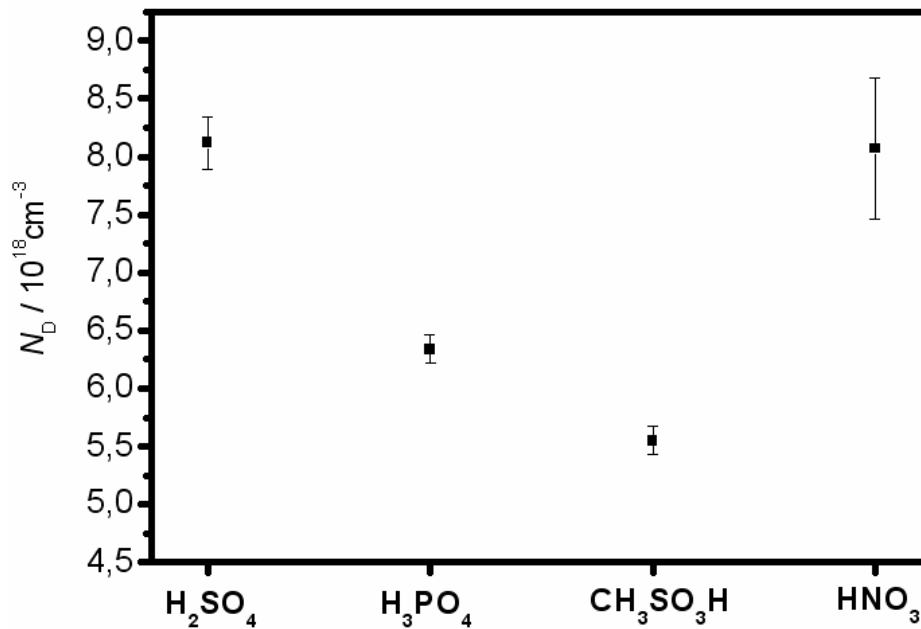


FIGURA 3.37 – Densidades de doadores de carga majoritários obtidos por meio da relação de Mott-Schottky para os filmes de óxido crescidos nos diferentes eletrólitos.

### 3.4.2 - Determinação dos potenciais de banda plana por fotocorrente

Além do método de Mott-Schottky para a determinação do potencial de banda plana, também foram utilizadas medidas de fotocorrente para a obtenção deste parâmetro. Neste caso, os potenciais de banda plana foram determinados a partir dos potenciais em que as curvas com e sem iluminação se separaram (começo da fotocorrente) – vide FIGURA 3.38.

No intervalo de potencial de  $-0,6$  V a aproximadamente  $-0,3$  V, sem iluminação, os filmes de óxidos apresentaram diminuição da corrente catódica (FIGURA 3.38). A diminuição exponencial da corrente catódica para valores de potencial maiores que  $-0,6$  V está associada à diminuição da velocidade da reação de desprendimento de hidrogênio. Para valores maiores que  $-0,3$  V, a corrente manteve-se em valores próximos a zero. Quando os filmes de óxido não estão iluminados, em valores de potencial mais positivos que os potenciais de banda plana essencialmente não há fluxo de corrente, porque há apenas alguns buracos no semicondutor para aceitar elétrons da forma reduzida de espécies na interface óxido/eletrólito localizadas em potenciais dentro da faixa de energia da banda proibida (BARD & FAULKNER, 2000).

Quando a interface de um semicondutor do tipo n é irradiada com luz de energia maior que a da banda proibida, ocorre um aumento da densidade de corrente para valores de potencial maiores que o de banda plana; este aumento da densidade de corrente está associado à formação de pares elétron-buraco devido à iluminação do eletrodo (BARD & FAULKNER, 2000).



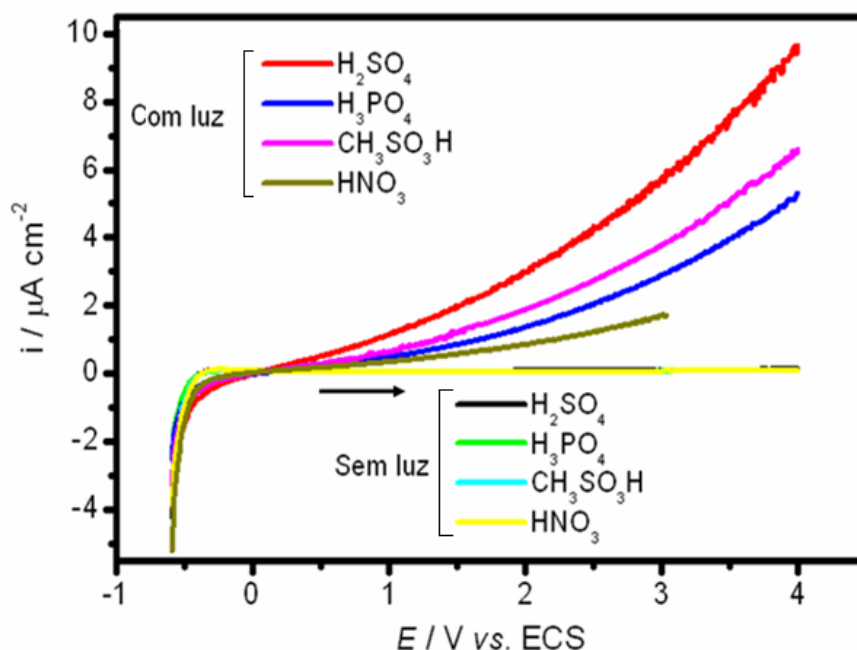


FIGURA 3.38 - Perfis voltamétricos (a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ) dos filmes de óxido formados potenciodinamicamente até  $E_f = 8,0 \text{ V}$  sobre a liga Ti-50Zr at.%, sem e com iluminação com lâmpada de xenônio.

Pode-se observar na FIGURA 3.38 que não houveram efeitos da irradiação em potenciais menores que o de banda plana, sendo esta uma das características dos semicondutores do tipo n; ou seja, as bandas são encurvadas para baixo e, portanto, os portadores de carga majoritários tendem a acumular próximo à superfície (formando a camada de acumulação), e o semiconductor comporta-se aproximadamente como um eletrodo de metal inerte (BARD & FAULKNER, 2000). Estes resultados mostram que a irradiação não afeta as propriedades elétricas dos filmes internos os quais apresentam, de acordo com as medidas de Mott-Schottky, indícios de uma camada interna com condutividade do tipo p. Se a irradiação afetasse as propriedades elétricas dos filmes internos do óxido crescido sobre a liga, na região catódica, o campo elétrico na região de carga espacial moveria elétrons para a superfície e buracos para o interior do

semicondutor (BARD & FAULKNER, 2000). Assim, com a irradiação do filme com camadas com diferentes tipos de condutividade (n e p), ocorreria o aumento do fluxo de corrente tanto catódica como anódica com a iluminação do eletrodo. Possivelmente a intensidade de irradiação que penetra nesta camada é muito pequena para provocar um aumento significativo na densidade de corrente catódica, o que caracterizaria a presença de um semicondutor do tipo p.

Os óxidos obtidos nos diferentes eletrólitos ácidos apresentaram valores distintos de potencial de banda plana (FIGURA 3.39), o que indica que o meio usado para a obtenção do óxido influencia suas propriedades semicondutoras. O filme de óxido formado em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  apresentou valor de potencial de banda plana mais positivo que os formados em  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , respectivamente. Sabendo-se que os potenciais de banda plana do óxido de titânio estão na faixa de 0 V a 0,3 V (vs. EPH) e a do óxido de zircônio em 0,8 V (vs. EPH) (SCHULTZE & LOHRENGEL, 2000), constatou-se que os filmes de óxidos crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.% nos diferentes eletrólitos apresentaram valores de potencial de banda plana semelhantes ao do óxido de titânio; isto ocorreu possivelmente porque a camada externa desses filmes é formada basicamente por  $\text{TiO}_2$ . Os filmes de óxidos crescidos sobre ligas Ti-Zr apresentam altos teores de Ti em suas regiões externas (interface óxido/eletrólito), decorrentes da diferença entre as energias de interação dos pares  $\text{Zr}^{4+} - \text{O}^{2-}$  e  $\text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-}$  (bem mais alta, para o par  $\text{Zr}^{4+} - \text{O}^{2-}$ ), o que faz que a migração dos íons  $\text{Ti}^{4+}$  seja facilitada em relação à dos íons  $\text{Zr}^{4+}$ , levando à camada externa rica em titânio (HABAZAKI *et al.*, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2006).

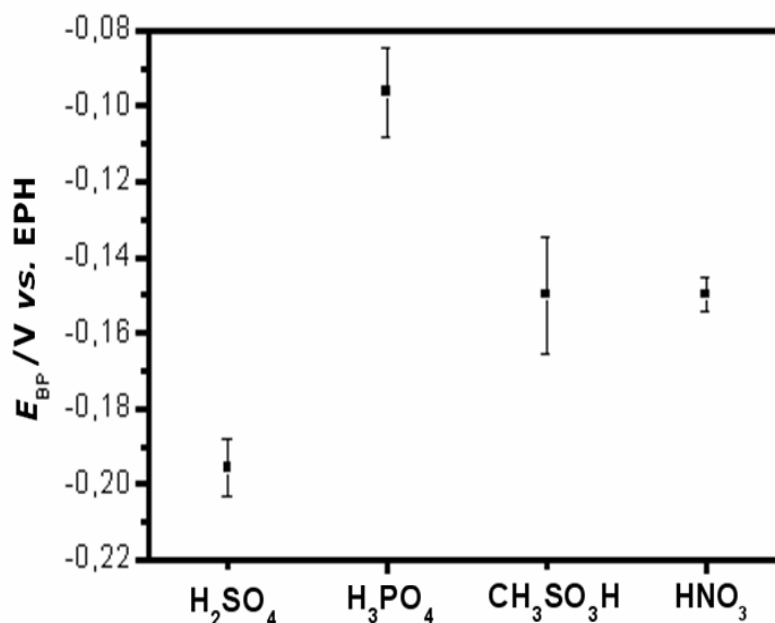


FIGURA 3.39 - Potenciais de banda plana obtidos por medidas de fotocorrente para os filmes de óxido formados potenciodinamicamente até  $E_f = 8,0$  V sobre a liga Ti-50Zr at.%.

### 3.4.3 - Comparação dos potenciais de banda plana obtidos pelos diferentes métodos

Os valores dos potenciais de banda plana obtidos pelo método de Mott-Schottky foram significativamente menores que os obtidos por medidas de fotocorrente. As diferenças nos valores encontrados foram de 2,50 V para o filme de óxido crescido em  $H_2SO_4$ , 2,33 V para o crescido em  $H_3PO_4$ , 1,95 V para o crescido em  $CH_3SO_3H$  e 2,64 V para o crescido em  $HNO_3$  (FIGURA 3.40).

MEISTERJAHN *et al.* (1987), por meio de medidas de fotocorrente, obtiveram um valor de potencial de banda plana (-0,8 V vs. EHS), para um filme de óxido de zircônio crescido em  $H_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}$  até 27 nm de espessura pelo método potenciodinâmico (10  $mV s^{-1}$ ), concordante com outros experimentos

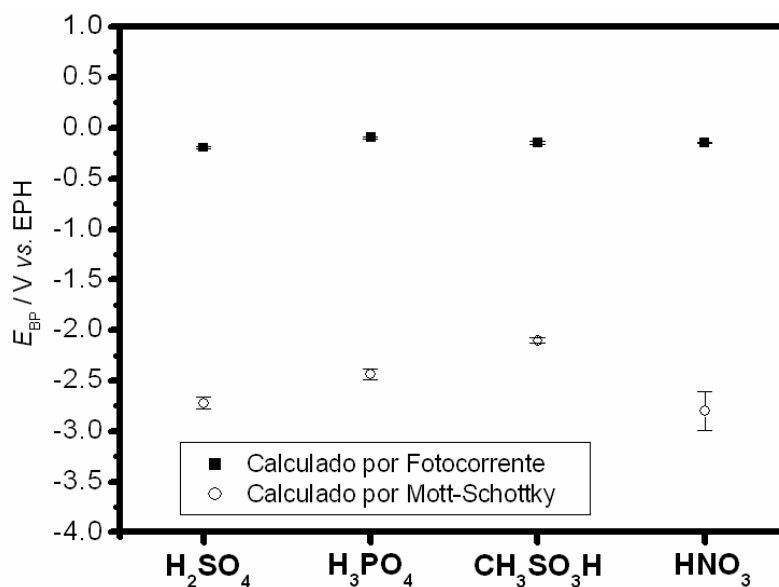


FIGURA 3.40 - Potenciais de banda plana obtidos pelos dois métodos utilizados (indicados na FIGURA), nos diferentes eletrólitos.

fotoeletroquímicos (CLECHET *et al.*, 1976), porém superior ao determinado pela análise de Mott-Schottky (-1,5 V vs. EHS). Medidas realizadas por COOPER *et al.* (1982), com eletrodos de um monocristal de TiO<sub>2</sub>, depois de um procedimento especial de preparação superficial, mostraram que as medidas de capacitância apresentaram dispersão com a frequência e o correspondente potencial de banda plana ( $E_{BP}$ ) obtido pela relação de Mott-Schottky não se correlacionou com o obtido no começo da curva de fotocorrente anódica. Segundo COOPER *et al.* (1982), estes resultados mostram que a possibilidade do cálculo de  $E_{BP}$  por Mott-Schottky, por si só, não garante que o seu valor seja correto ou significativo. Por outro lado, determinações de  $E_{BP}$  por meio da relação de Mott-Schottky realizadas para filmes de óxido de Ti em solução fisiológica por SCHMIDT *et al.* (2006) revelam que o valor de  $E_{BP}$  muda para valores mais negativos à medida que a espessura do filme aumenta.

Geralmente, semelhante ao efeito da camada de Helmholtz, alguma fonte de potencial localizada fora da região de carga espacial do semicondutor, como, por exemplo, a queda de potencial provocada pela resistência da solução, ocasiona desvios no valor de  $E_{BP}$ . Uma fase separada na superfície do semicondutor

pode ser devida a uma outra fonte comum de potencial (MORRISON, 1984). Possivelmente, nos filmes de óxido anódicos, esta nova fase é formada durante o crescimento do filme via a hidrólise de cátions ejetados do filme formando, portanto, uma camada porosa de precipitado (MACDONALD, 1999).

Finalmente, a diferença nos valores de  $E_{BP}$  obtidos pelo método de Mott-Schottky e por medidas de fotocorrente para os filmes de óxido crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.% nos diferentes eletrólitos pode ser devida à formação desta nova fase sem apreciáveis propriedades semicondutoras sobre os filmes. Portanto, supondo que os valores de  $E_{BP}$  obtidos por fotocorrente não são afetados por esta nova fase, visto que esta fase provavelmente não possui propriedades semicondutoras e a irradiação possivelmente pode atravessá-la e atingir o filme de óxido com propriedades semicondutoras, eles foram usados na construção dos diagramas de energia, os quais indicam a estabilidade termodinâmica do semicondutor com relação à sua decomposição.

#### **3.4.4 Determinação das energias de banda proibida dos filmes de óxidos crescidos nos diferentes eletrólitos**

A partir dos valores de  $E_{BP}$  e de energias de banda proibida, é possível estabelecer a posição das bandas de energia do semicondutor em relação aos potenciais redox das espécies eletroativas no eletrólito. Assim, para estabelecer estas posições, faz-se necessário determinar os valores de energias de banda proibida para os filmes crescidos até 8,0 V nos diferentes eletrólitos.

Na FIGURA 3.41 são mostrados os valores de densidade de corrente sem iluminação e com iluminação em diferentes comprimentos de onda para o sistema liga Ti-50Zr at.%-óxido (crescido em  $H_2SO_4$ ). A fim de se obter valores de fotocorrente mensuráveis e sabendo que o aumento do potencial de polarização (na região anódica) na faixa de potencial de 1,6 V a 5,6 V (vs. EPH) não provoca

alterações significativas nas medidas de energias de banda proibida (OLIVEIRA *et al.*, 2004), o potencial de polarização escolhido foi o de 5,6 V.

A partir dos dados mostrados na FIGURA 3.41, foi obtido o espectro de fotocorrente (em eletronsvolts) por meio da subtração das densidades de corrente com iluminação (nos diferentes comprimentos de onda) e sem iluminação:

$$i_{\text{fotocorrente}} = i_{\text{comluz}}(\lambda) - i_{\text{semiluz}} \quad (3.1)$$

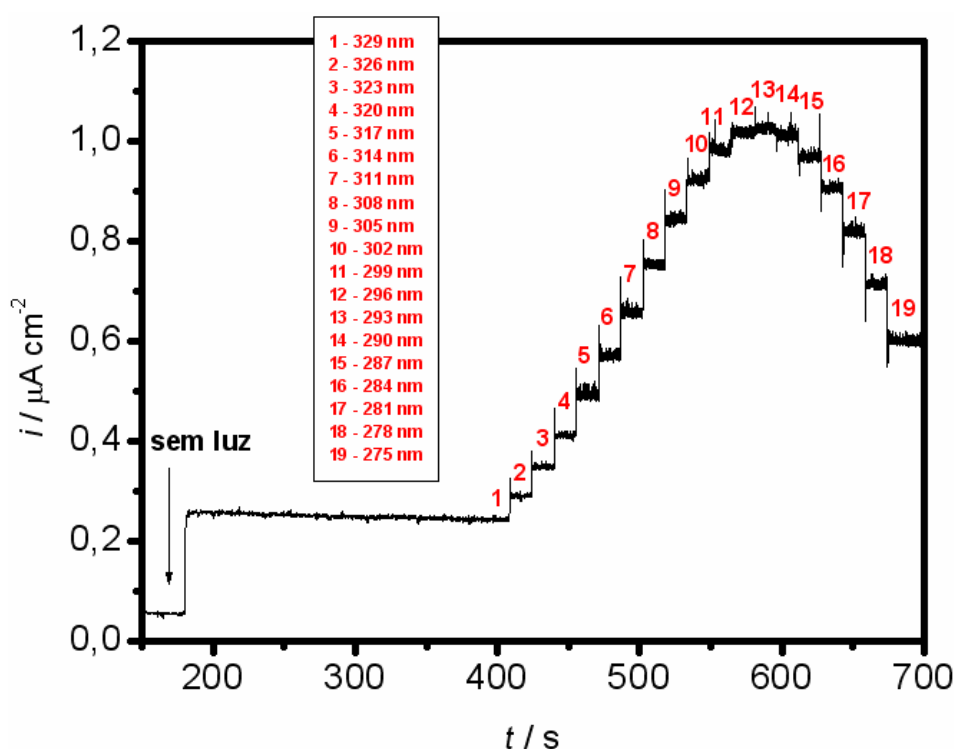
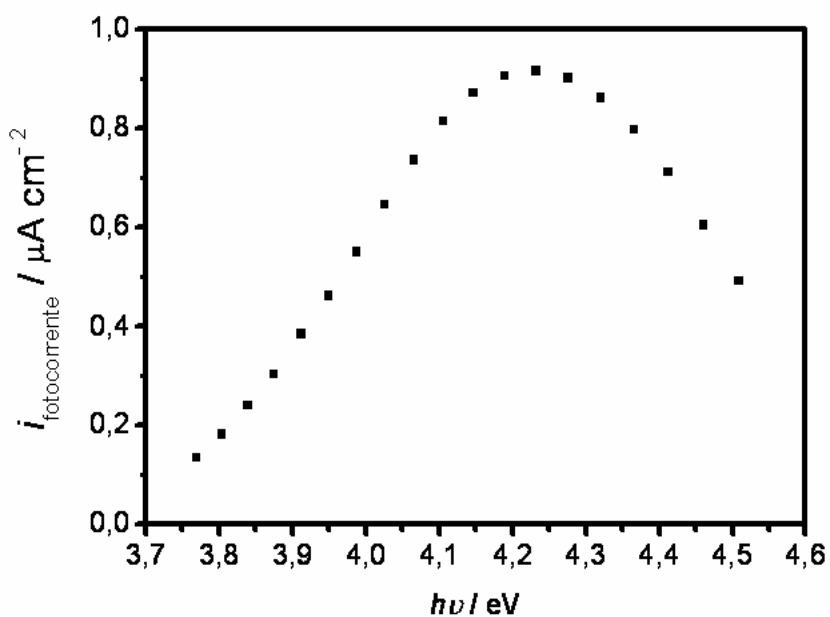
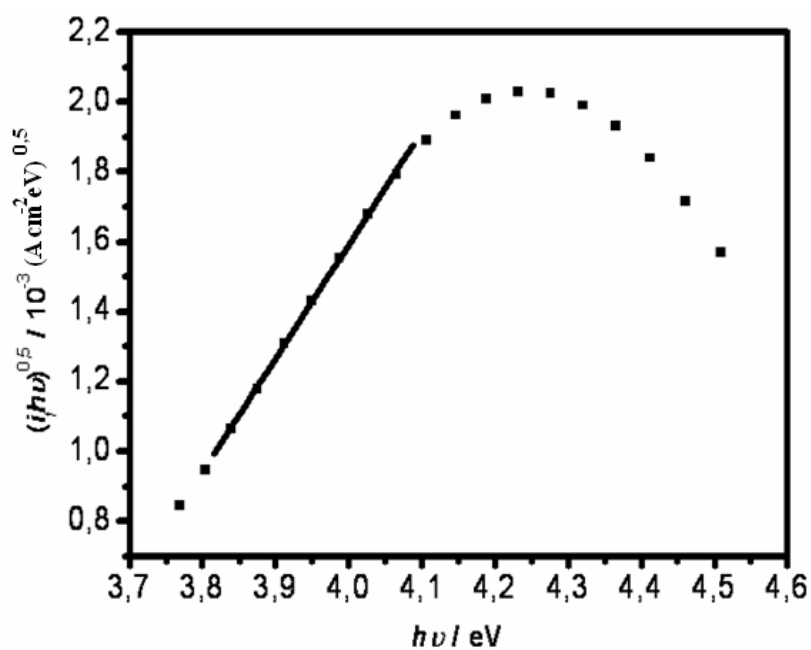


FIGURA 3.41 – Densidades de corrente, para o potencial de polarização de 5,6 V (vs. EPH), sem iluminação e com iluminação em diferentes comprimentos de onda, para o sistema liga Ti-50Zr at.-%-óxido (crescido em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, até 8,0 V).

O espectro de fotocorrente revela (FIGURA 3.42) um aumento exponencial da fotocorrente com o aumento da energia de fóton, a baixas energias. Esse comportamento tem sido observado em filmes amorfos e é conhecido como cauda de Urbach (TANG *et al.*, 1995). A presença da cauda de Urbach é observada sempre em materiais amorfos, mas também pode ser encontrada, embora raramente, em semicondutores cristalinos (STIMMING, 1986).



(A)



(B)

FIGURA 3.42 – Espectro de fotocorrente obtido no potencial de polarização de 5,6 V (vs. EPH) em filme crescido sobre a liga Ti-50Zr at.% em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> até 8,0 V (FIGURA A) e determinação da energia da banda proibida (FIGURA B) a partir do espectro da densidade de fotocorrente (FIGURA A) e da equação 3.2.

Para energias muito altas, a fotocorrente diminui com o aumento da energia. Esse comportamento tem sido observado em vários sistemas estudados (LEITNER *et al.*, 1986; BERTON, 1999; OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Supondo uma transição ótica indireta entre os estados eletrônicos das bandas de valência e de condução no filme, o valor de energia da banda proibida do filme passivo da liga Ti-50Zr at.% crescido em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi estimado a partir da análise do espectro de fotocorrente de acordo com a seguinte relação (GÄRTNER, 1959; BUTLER, 1977):

$$(i_{\text{foto}}h\nu)^{0,5} \propto (h\nu - E_{\text{BG}}) \quad (3.2)$$

onde  $i_{\text{foto}}$  é a fotocorrente.

Usando a equação 3.2 é possível encontrar o valor de  $U_{\text{BG}}$  do filme de óxido pela extrapolação da região linear para quando  $(i_{\text{foto}}h\nu)^{0,5} = 0$ , como mostrado na FIGURA 3.43. Na FIGURA 3.43 estão representados os valores de  $U_{\text{BG}}$  dos filmes crescidos nos diferentes eletrólitos; o filme de óxido crescido em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> apresentou valor de  $U_{\text{BG}}$  semelhante ao crescido em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e superior aos crescidos em HNO<sub>3</sub> e CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H. Estes resultados mostram que a incorporação de fósforo não leva a propriedades semicondutoras significativamente diferentes.

Sabendo-se que a energia de banda proibida de filmes de óxido de titânio está na faixa de 3,2 eV a 3,8 eV e a de filmes de óxido de zircônio na faixa de 4,6 eV a 8,0 eV (SCHULTZE & LOHRENGEL, 2000), constata-se que os filmes de óxidos crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.% nos diferentes eletrólitos apresentaram valores de energia de banda proibida (FIGURA 3.43) semelhantes aos dos óxidos de titânio.

Os valores de  $E_{\text{BP}}$  possibilitam o cálculo da energia do nível de Fermi do semicondutor,  $U_{\text{F}}$ , em relação à energia no vácuo (TRASATTI, 1974):

$$U_{\text{F}} = - (E_{\text{BP}}/V + 4,7) \text{ eV}$$



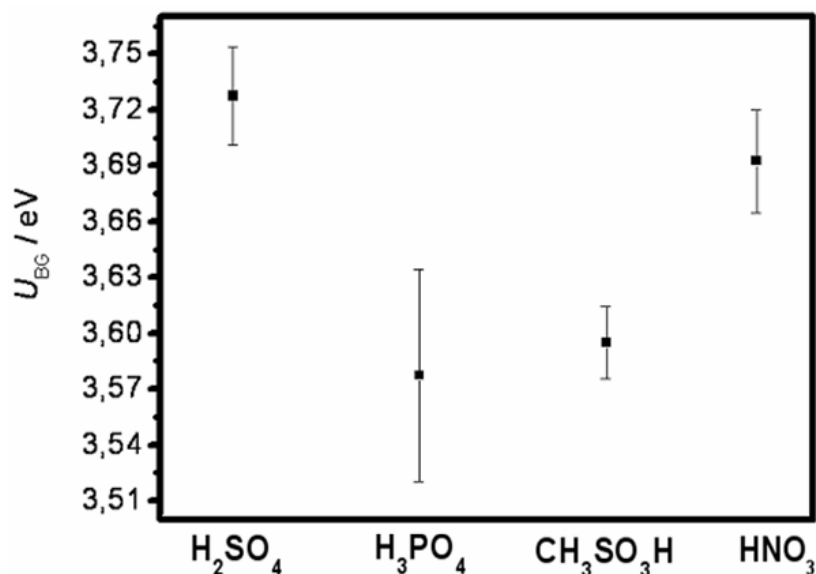


FIGURA 3.43 – Energias de banda proibida de filmes de óxido crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.% em  $H_2SO_4$ , até 8,0 V, nos diferentes eletrólitos.

Supondo que a separação entre o nível de Fermi e a banda de condução seja de  $\sim 0,1$  eV, valor muito comum nos semicondutores do tipo n, consegue-se estimar a energia da banda de condução. A partir do valor de  $U_{BG}$  (FIGURA 3.43), é possível calcular a energia da banda de valência e, portanto, construir diagramas de energia (FIGURA 3.44) e analisar a estabilidade termodinâmica do semicondutor com e sem iluminação.

### 3.4.5 - Estabilidade termodinâmica dos filmes de óxidos crescidos nos diferentes eletrólitos

Na FIGURA 3.45 é mostrado o diagrama do nível de energia das interfaces filme de óxido/eletrólitos e os níveis de energia termodinâmicos de várias reações. Para a construção do diagrama, as reações utilizadas foram as mesmas descritas por POURBAIX (1974), considerando-se apenas as reações de dissolução eletroquímica do  $TiO_2$ , uma vez que neste intervalo de energia não há a possibilidade termodinâmica de dissolução eletroquímica do  $ZrO_2$ . Nos cálculos dos potenciais nerstianos das possíveis reações considerou-se, como é de hábito na literatura, uma concentração de  $10^{-3}$  mol/L para as espécies solúveis (POURBAIX, 1974).

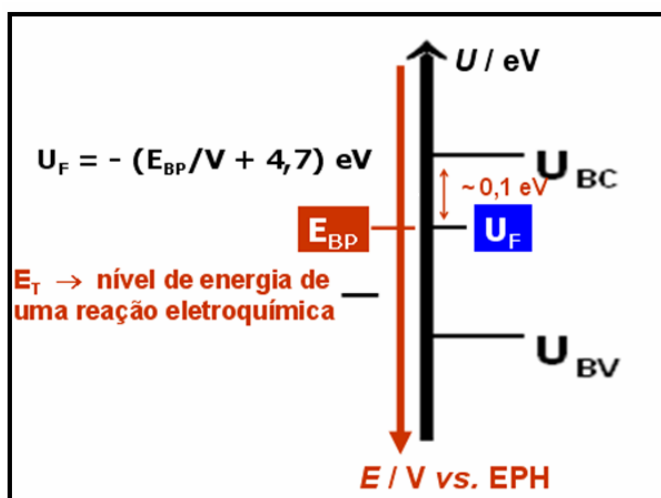


FIGURA 3.44 – Construção dos diagramas de energia.

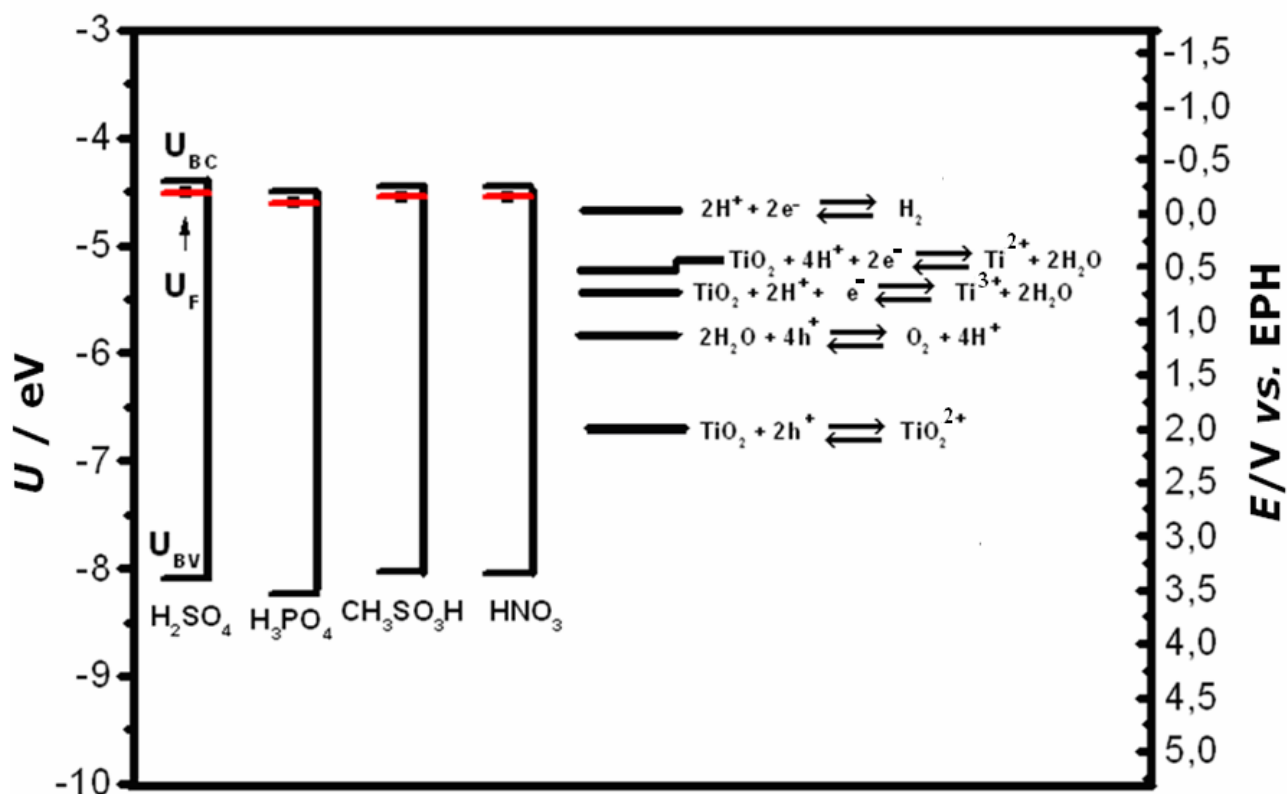


FIGURA 3.45 – Diagrama do nível de energia das interfaces filme/eletrólito dos filmes de óxidos da liga Ti-50Zr at.% crescidos e expostos em  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $CH_3SO_3H$  e  $HNO_3$ , com pH em torno de 1, e os níveis de energia termodinâmicos de várias reações.

Na FIGURA 3.45 são apresentadas as reações eletroquímicas previstas termodinamicamente nas interfaces filme/solução, as quais são: a de redução dos íons  $H^+$ ; as de dissolução dos filmes de óxidos e a reação de oxidação da água. Porém, mesmo havendo a possibilidade termodinâmica de ocorrência das reações catódicas de dissolução do filme, cineticamente a reação de desprendimento de hidrogênio ocorre mais rapidamente que elas; portanto, o filme é estável até mesmo a baixos potenciais (GERSTNER, 1979; SCHULTZE & LOHRENGEL, 2000).

As reações de aniquilação de buracos pelo  $TiO_2$  e pela água, cujos níveis de energia se situam no intervalo de energia de banda proibida, podem ocorrer somente quando iluminados com irradiação de energia maior que a energia da banda proibida,  $U_{BG}$ , assim como ocorre com os eletrodos de  $TiO_2$  puros (BARD & WRIGHTON, 1977; GERSTNER, 1979) (FIGURAS 3.46 e 3.47).

As reações de dissolução eletroquímica dependem, portanto, da densidade de buracos na banda de valência. Estas concentrações podem ser estimadas a partir dos valores de densidade de doadores de carga,  $N_D$ , calculados por meio da equação de Mott-Schottky.

A densidade de portadores de carga negativos ( $n$ ) e positivos ( $p$ ) obedecem à relação  $np = n_i^2$ , onde  $n_i$ , a densidade de portadores de elétrons (ou buracos) em semiconductor intrínseco, pode ser determinada aproximadamente pela seguinte expressão (MYAMLIN & PLESKOV, 1967):

$$n_i = p_i \approx 2,5 \times 10^{19} \exp(-U_{BG}/2kT) \text{ cm}^{-3} \text{ (próximo de } 25 \text{ }^\circ\text{C)} \quad (3.3)$$

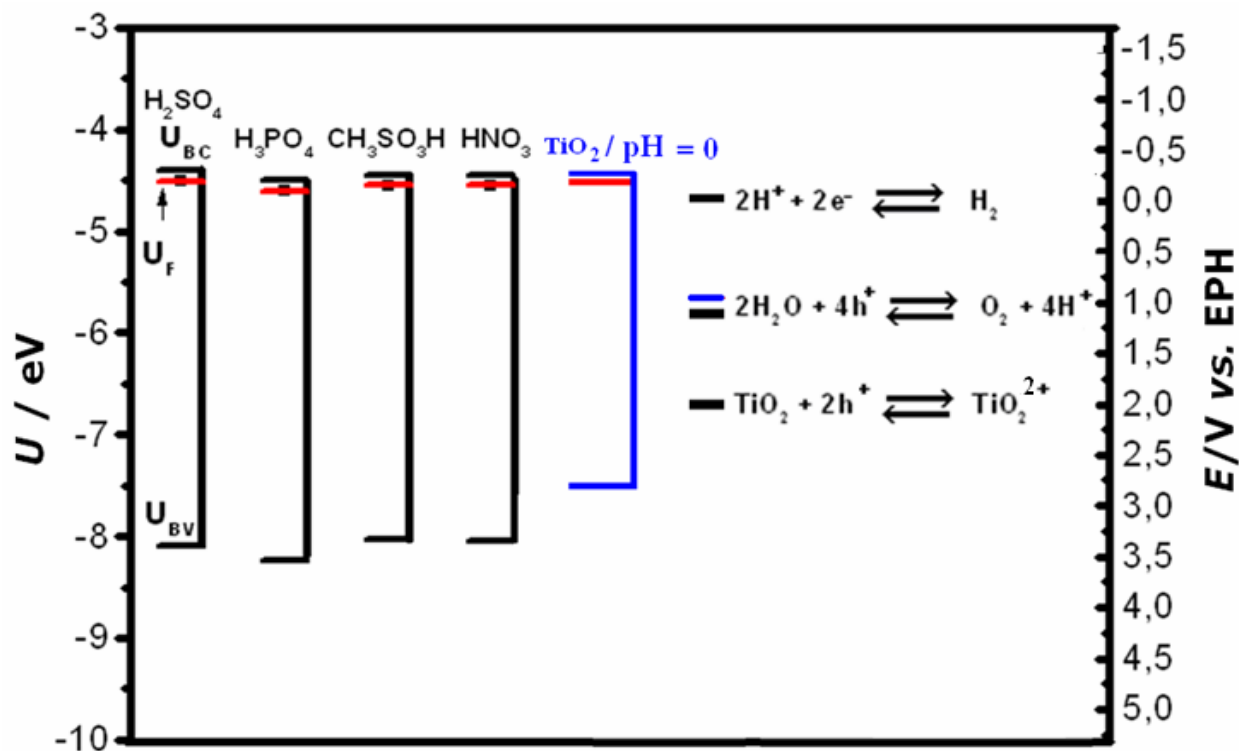


FIGURA 3.46 – Diagrama de nível de energia das interfaces filme/eletrólito dos filmes de óxidos da liga Ti-50Zr at.% crescidos e expostos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  e  $\text{HNO}_3$ , com pH em torno de 1 e  $\text{TiO}_2$  exposto em eletrólito, com pH igual a zero (BARD & WRIGHTON, 1977), e os níveis de energia termodinâmicos de várias reações.

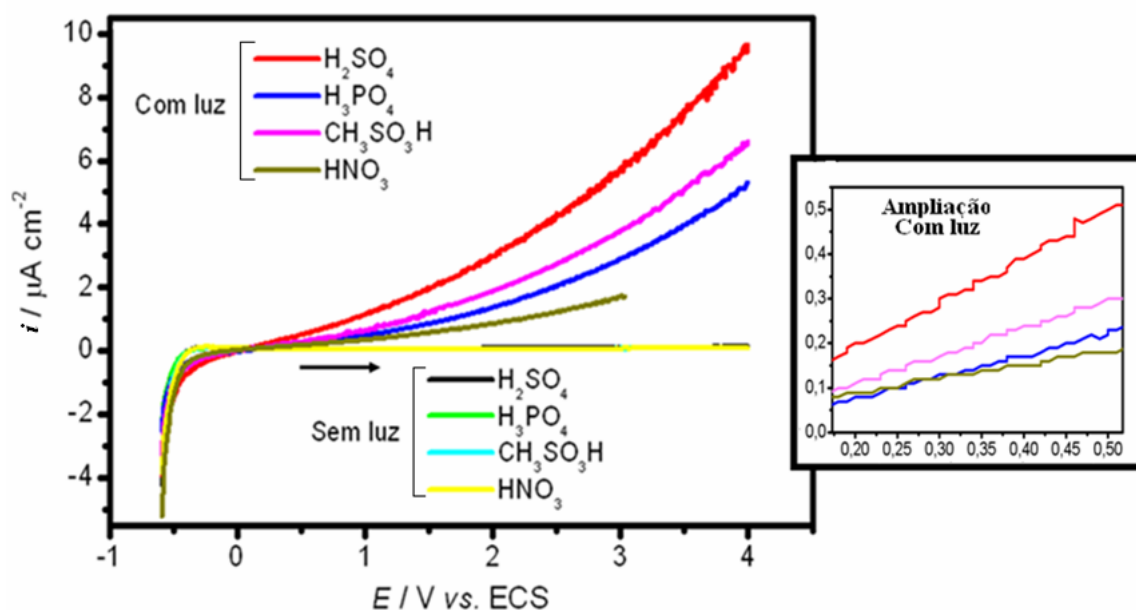


FIGURA 3.47 - Perfis voltamétricos ( $50 \text{ mV s}^{-1}$ ), sem e com iluminação com lâmpada de xenônio, dos filmes formados potenciodynamicamente até  $8,0 \text{ V}$  sobre a liga Ti-50Zr at.%, nos diferentes eletrólitos (indicados na figura).

A relação  $np = n_i^2$  é válida para semicondutores não degenerados, sendo independente da concentração de doadores e aceptores, embora os valores de  $n$  e  $p$  variem consideravelmente com a densidade de dopagem.

Partindo-se do fato que a densidade de doadores de elétron,  $n$ , na banda de condução é essencialmente igual à densidade de elétrons, a densidade de buracos,  $p$ , pode ser estimada por meio da relação (BARD & FAULKNER, 1980):

$$p = \frac{n_i^2}{N_D} \quad (3.4)$$

Nos filmes crescidos sobre a liga, quando não iluminados, as dissoluções não são influenciadas pelas propriedades elétricas do semicondutor devido aos valores desprezíveis de portadores de buracos na banda de valência. Isto mostra que, em semicondutores com altas energias de banda proibida ( $U_{BG} \cong 3,6$

eV) e moderadamente dopados (com densidades de doadores na faixa de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), as concentrações de equilíbrio de portadores minoritários são nulas. Desta forma, as reações que precisam de buracos são limitadas pela velocidade de fornecimento dos portadores minoritários na interface. Portanto, possivelmente as dissoluções dos filmes crescidos nos diferentes eletrólitos ocorrem por meio das seguintes reações químicas (POURBAIX, 1974):



A injeção de buracos na banda de valência por meio da iluminação da interface dos filmes de óxido com irradiação de energia maior que a da banda proibida possibilita, portanto, a ocorrência das reações de aniquilação de buracos pelo  $\text{TiO}_2$  e pela água (FIGURA 3.46 e FIGURA 3.47). Quando o eletrodo é polarizado em potenciais maiores que o de banda plana, o campo elétrico na região de carga espacial promove a separação de elétrons e buracos. Os buracos, liberados na superfície devido à aplicação de potenciais maiores que o de banda plana, causam a oxidação de espécies presentes na interface óxido/solução, enquanto os elétrons se movem para o circuito externo. Como pode ser observado na FIGURA 3.47, o filme de óxido crescido em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apresentou valores de densidade de fotocorrente, nos diferentes potenciais anódicos, maiores que os crescidos nos outros eletrólitos.

As densidades de fotocorrente são dependentes da espessura da camada de carga espacial porque maior parte da luz é absorvida dentro desta camada (MACDONALD, 1987). Portanto, quanto maior é esta camada maior serão os valores de fotocorrente, a qual é aumentada por meio da polarização do eletrodo em potenciais maiores que o de banda plana e por meio da diminuição da densidade de doadores de carga (diminuição da dopagem).

A partir dos potenciais de banda plana determinados por fotocorrente, das densidades de doadores de carga determinadas por meio da equação de Mott-Schottky e da equação 1.27, é possível determinar a variação das espessuras das camadas de carga espacial dos diferentes filmes com o potencial.

Apesar do desconhecimento da espessura do filme com propriedades semicondutoras do tipo n, foi analisada a variação da espessura da camada de carga espacial até próximo à espessura (aproximada) de todo o filme crescido sobre a liga; para tal, esta espessura foi considerada como sendo igual à encontrada para os filmes crescidos sobre o Ti e o Zr até 8,0 V ( $\cong$  20 nm) (MEISTERJAHN *et al.* 1987; MARINO *et al.*, 2001). Conforme pode ser visto na FIGURA 3.48, observa-se que os filmes de óxido apresentam diferentes variações dos valores de espessura da camada de carga espacial com o potencial; esse comportamento decorre dos diferentes valores de densidade de doadores de carga e potenciais de banda plana associados a cada filme.

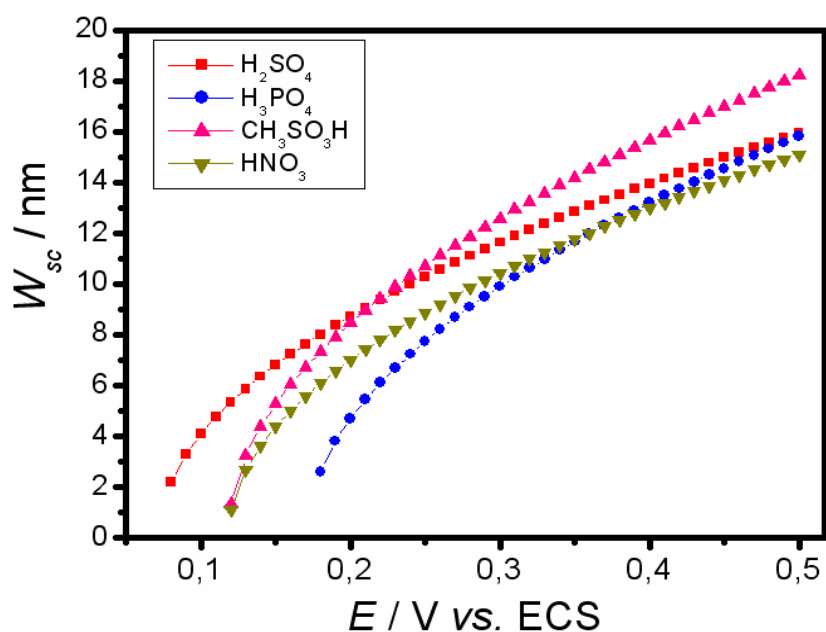


FIGURA 3.48 – Variações da espessura da camada de carga espacial dos diferentes filmes em função do potencial, calculadas a partir da equação 1.27.

Conforme mostrado na FIGURA 3.47, a densidade de fotocorrente também varia com o potencial aplicado. Por outro lado, comparando-se os resultados mostrados nas FIGURAS 3.47 (FIGURA Ampliada) e 3.48, pode-se concluir que, para os filmes crescidos em  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ , há uma correlação entre as respectivas dependências da variação de espessura da camada de carga espacial e da densidade de fotocorrente com o potencial, confirmando a dependência entre estas duas grandezas. Porém, para o filme crescido em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  isto não ocorre, pois as densidades de fotocorrente são superiores às obtidas em outros eletrólitos, não havendo, portanto, correlação com a respectiva variação de espessura da camada de carga espacial. Isto se deve ao fato de que a ocorrência de oxidação do eletrólito ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) com formação da espécie  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  pode possivelmente transferir elétrons para a banda de condução (NOUFI *et al.*, 1978), fazendo com que a densidade de corrente seja superior às obtidas em filmes crescidos em outros eletrólitos.

Na FIGURA 3.49 são mostrados os valores mínimos de potencial necessários para que a espessura da camada de carga espacial iguale-se à do óxido (supondo-a como igual a 20 nm, sem levar em conta que existe uma camada interna com outro tipo de condutividade). Levando em conta estes valores, os resultados apresentados na FIGURA 3.47 mostram também que, mesmo após espessura da camada de carga espacial igualar-se à do óxido, a fotocorrente continua dependente do potencial de polarização em relação ao potencial de banda plana e parece depender também do teor de dopagem do óxido.



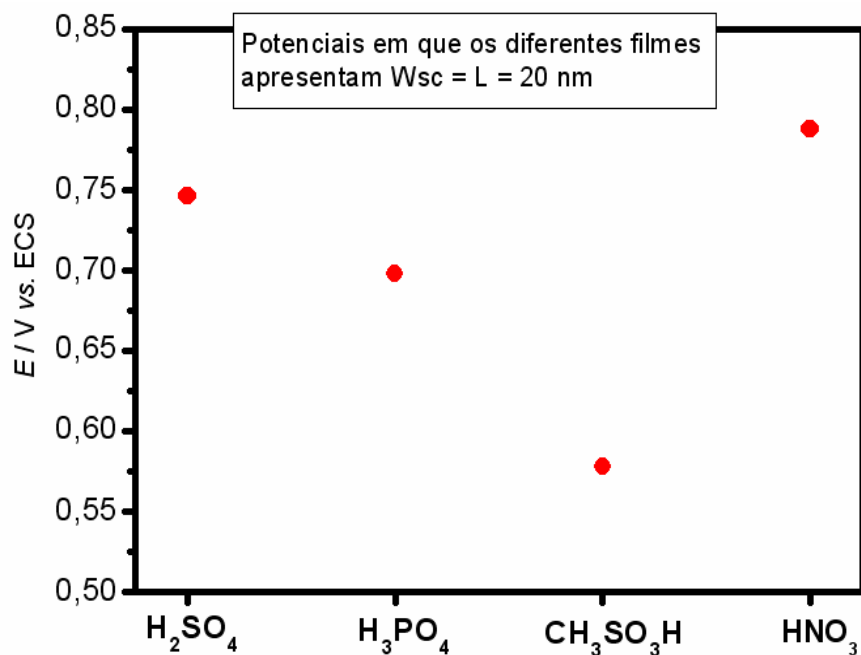


FIGURA 3.49 – Potencial necessário para que a camada de carga espacial apresente espessura igual à do filme de óxido, nos diferentes eletrólitos.

Finalmente, os filmes de óxido crescidos sobre a liga possivelmente são altamente estáveis quando iluminados com lâmpada de xenônio assim como o  $\text{TiO}_2$  puro. Segundo HARRIS & WILSON (1976) e HARRIS *et al.* (1977), o potencial para a fotodecomposição do  $\text{TiO}_2$  puro é mais positivo que o da oxidação da água (FIGURA 3.46); isto pode proteger filmes de  $\text{TiO}_2$  puro contra a fotocorrosão, se a solução não for fortemente ácida. Nos filmes crescidos sobre a liga e o Ti e expostos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , esta proteção pode ser maior ainda visto que os íons sulfato podem aniquilar buracos competindo ou até mesmo impedindo a reação de dissolução eletroquímica do filme de óxido (GERSTNER, 1979) (FIGURA 3.50).

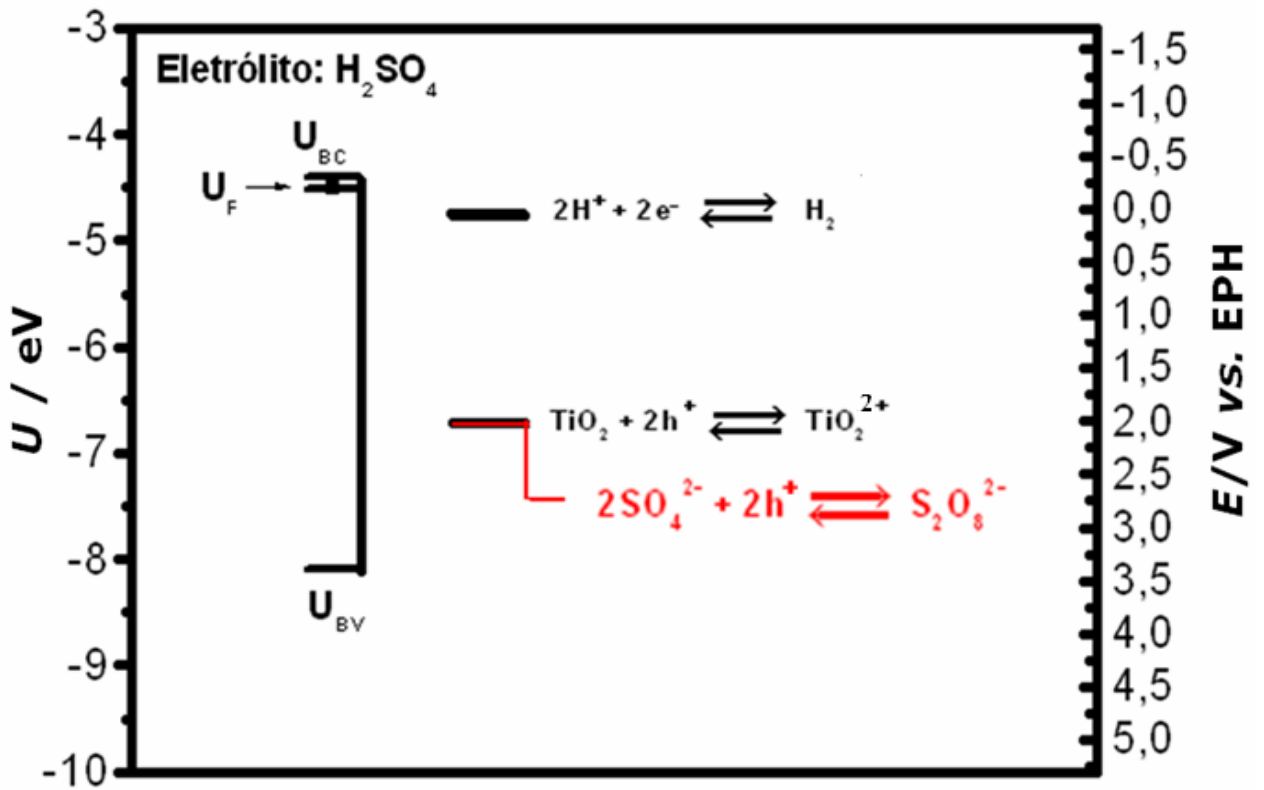


FIGURA 3.50 – Diagrama do nível de energia da interface filme de óxido/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  e os níveis de energia termodinâmicos de algumas reações.

### 3.5 - Efeito da troca da solução eletrolítica no crescimento por via galvanostática de filmes anódicos

Na FIGURA 3.51 são mostradas as curvas de crescimento galvanostático ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) de filmes anódicos sobre a liga Ti-50Zr at.% nos diferentes eletrólitos ácidos. Os valores constantes dos coeficientes angulares dessas curvas de crescimento indicam que a maior parte da corrente foi utilizada para o crescimento do óxido. Como pode ser depreendido desta FIGURA, os óxidos da liga crescidos nos eletrólitos  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  e  $\text{HNO}_3$  apresentaram valores de potencial de ruptura de 160 V, 180 V, 35 V e 50 V, respectivamente. Portanto, até o potencial de ruptura, o óxido da liga crescido em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi o que apresentou maior espessura, seguido pelos óxidos crescidos em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  e  $\text{HNO}_3$ , respectivamente. Durante a ruptura elétrica, o filme crescido em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apresentou aumento do potencial de ruptura juntamente com oscilações deste potencial com o tempo. O filme de óxido crescido em  $\text{HNO}_3$  apresentou potencial de ruptura constante com o tempo, enquanto que os filmes de óxidos crescidos em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  apresentaram oscilações do potencial de ruptura com tempo, mas sem apresentar uma tendência de aumento.

As micrografias de filmes de óxidos crescidos sobre a liga, logo após a ruptura elétrica (FIGURAS 3.52 e 3.53 – FERREIRA, 2003), mostram que os filmes crescidos nos diferentes eletrólitos apresentaram morfologias uniformes e compactas. Nas FIGURAS 3.54, 3.55, 3.56 e 3.57 são mostradas as micrografias de filmes análogos, porém deixados anodizando na região de ruptura por 1,5 min. Neste caso, percebe-se que os filmes expostos à ruptura em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apresentaram modificações nas suas morfologias. O filme crescido em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  passou de compacto e uniforme para poroso sobre toda a sua superfície, enquanto que os filmes crescidos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apresentaram dois tipos de regiões, com distintas morfologias (porosas e uniformes).

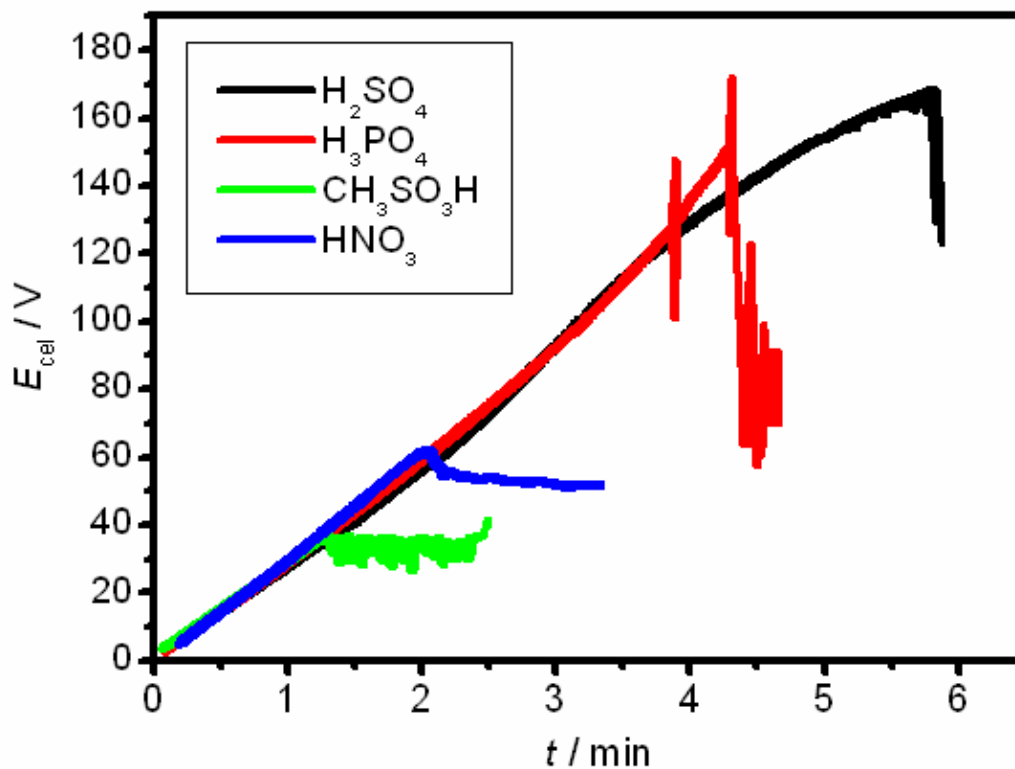
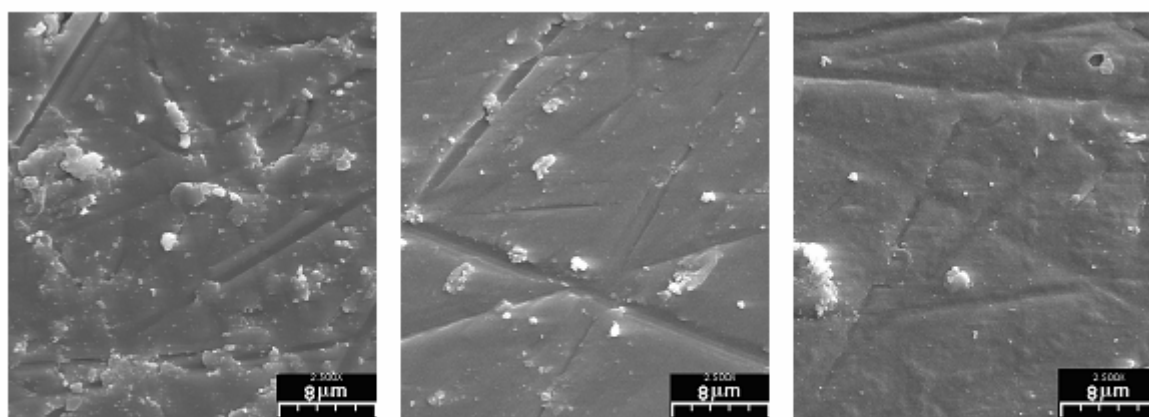


FIGURA 3.51 - Curvas de crescimento galvanostático ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) de filmes anódicos sobre a liga Ti-50Zr at.% em diferentes eletrólitos (indicados na FIGURA).



A) Eletrólito:  $\text{H}_3\text{PO}_4$

$E_F = 160 \text{ V}$

B) Eletrólito:  $\text{HNO}_3$

$E_F = 53 \text{ V}$

C) Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$E_F = 180 \text{ V}$

FIGURA 3.52 – Micrografias de MEV da superfície da liga Ti-50Zr at.% recoberta com óxidos crescidos galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) em soluções de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH em torno de 1), depois do processo de ruptura.

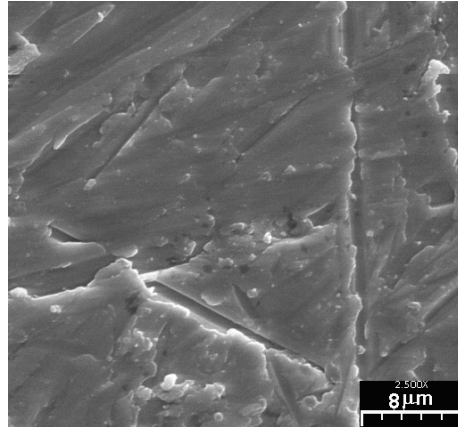


FIGURA 3.53 – Micrografias de MEV da superfície da liga Ti-50Zr at.% recoberta com óxido crescido galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) em solução de  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (pH em torno de 1), depois do processo de ruptura ( $E_F = 35 \text{ V}$ ).

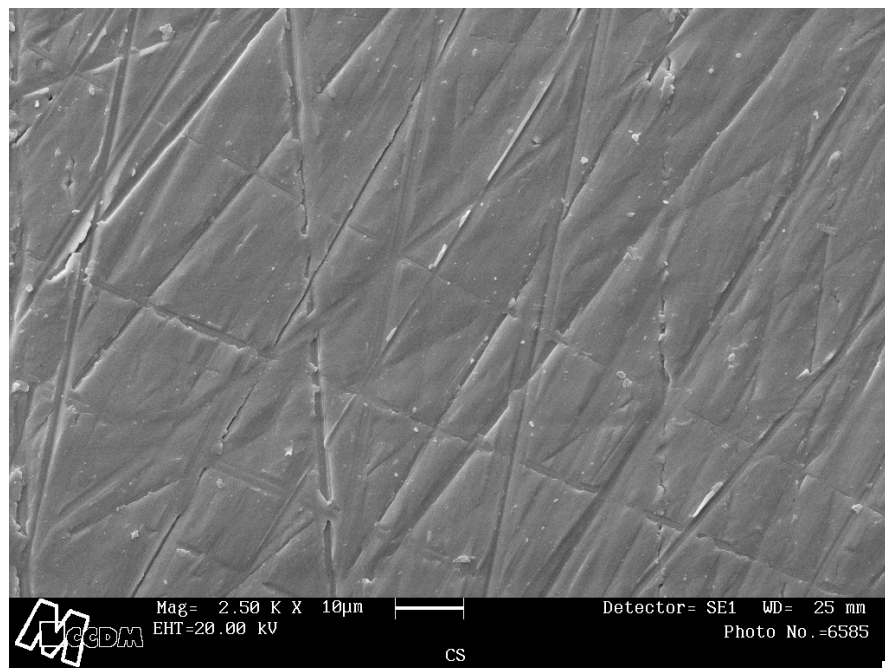
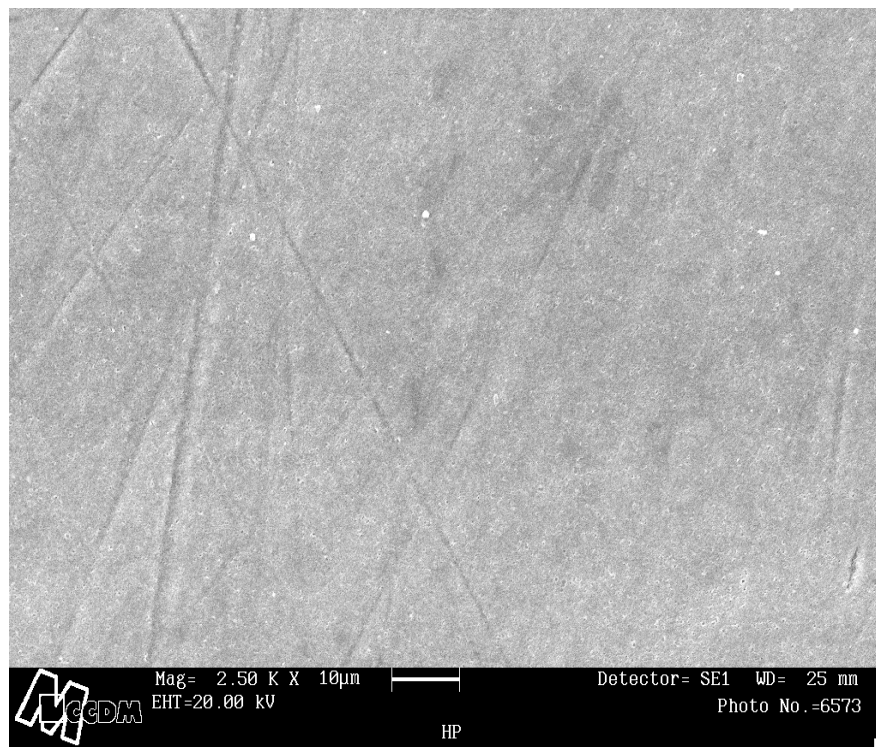
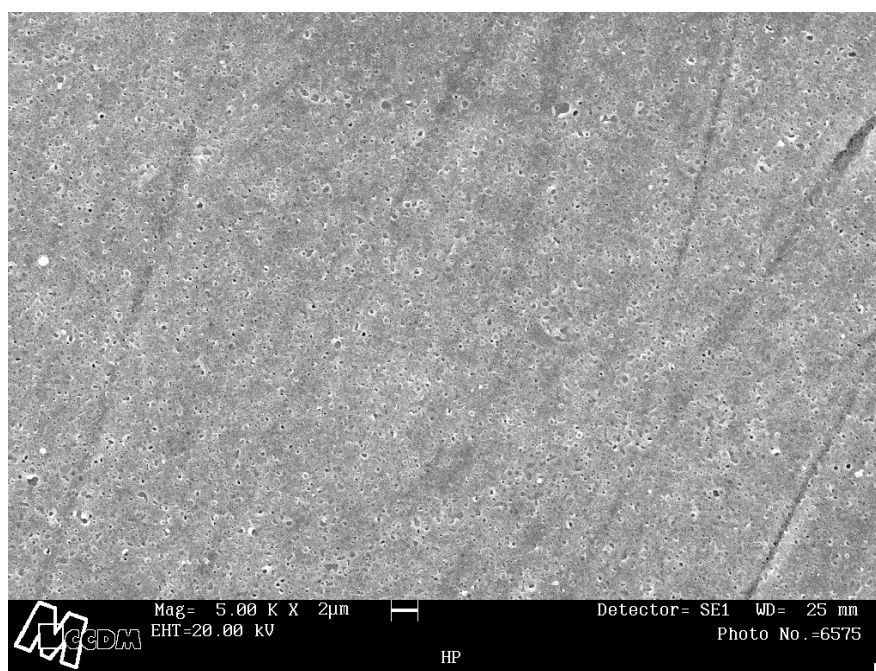


FIGURA 3.54 – Micrografia de MEV da superfície da liga Ti-50Zr at.% recoberta com óxido crescido galvanostaticamente em solução de  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  e mantida anodizando na região de ruptura por 1,5 min.

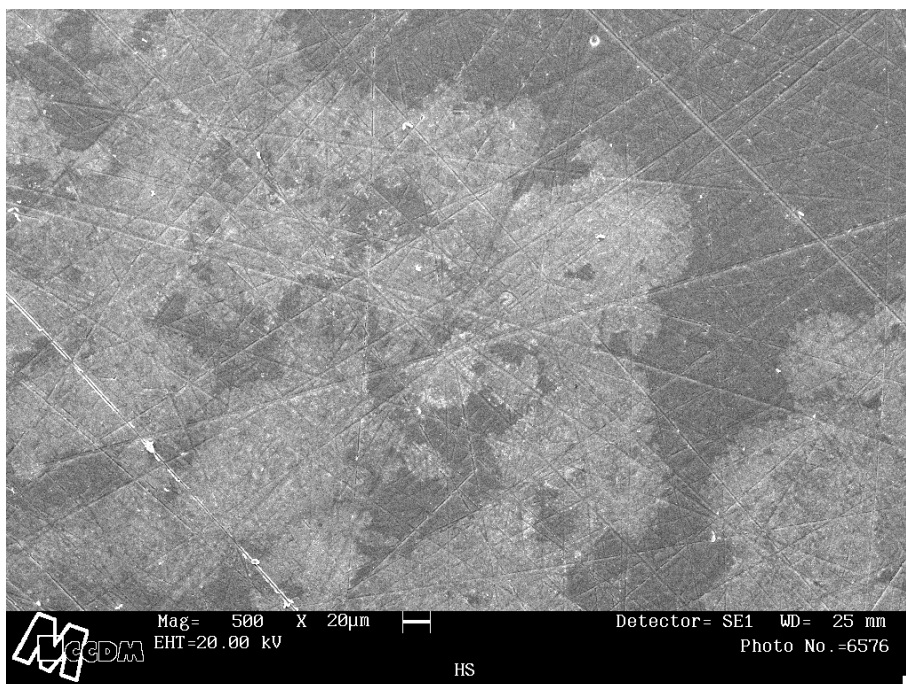


(A)

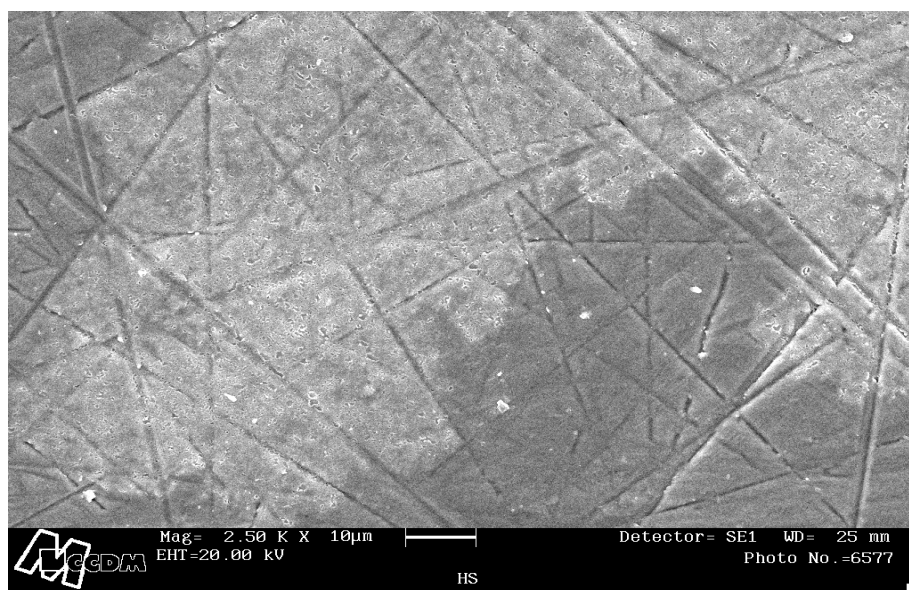


(B)

FIGURA 3.55 – Micrografia de MEV da superfície da liga Ti-50Zr at.% recoberta com óxido crescido galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e mantida anodizando na região de ruptura por 1,5 min. Aumentos de 2500x (A) e 5000x (B).



(A)



(B)

FIGURA 3.56 – Micrografia de MEV da superfície da liga Ti-50Zr at.% recoberta com óxido crescido galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e mantida anodizando na região de ruptura por 1,5 min. Aumentos de 2500x (A) e 5000x (B).

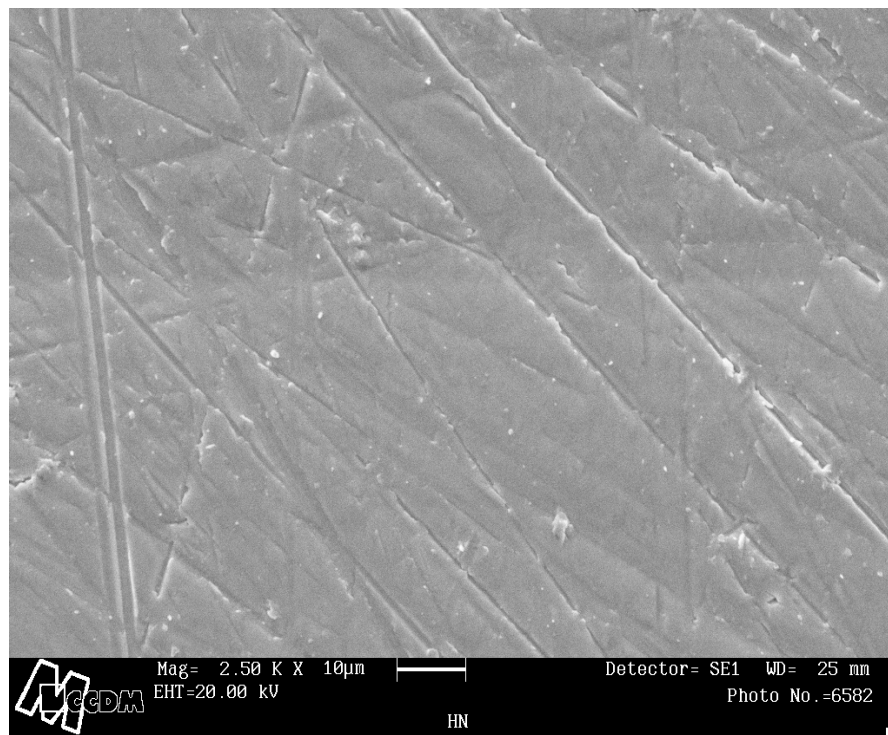


FIGURA 3.57 – Micrografia de MEV da superfície da liga Ti-50Zr at.% recoberta com óxido crescido galvanostaticamente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) em solução de  $\text{HNO}_3$  e mantida anodizando na região de ruptura por 1,5 min. Aumento de 2500x.

Segundo IKONOPISOV *et al.* (1979), a fonte de injeção de elétrons responsável pela ruptura elétrica do filme são os ânions do eletrólito; daí que a ruptura depende da natureza dos mesmos. Isto pode ser comprovado crescendo o filme de óxido em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  até o potencial de célula de 100 V, interrompendo a anodização, trocando o eletrólito por  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  ou  $\text{HNO}_3$  e dando seqüência à anodização (FIGURAS 3.58 e 3.59). Depois da troca do eletrólito, as curvas cronopotenciométricas desses filmes apresentaram quedas bruscas dos potenciais de célula, os quais passaram a ser os potenciais de ruptura característicos destes eletrólitos (vide FIGURA 3.51): em torno de 35 V, para o filme em  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , e 50 V, para o filme em  $\text{HNO}_3$ .



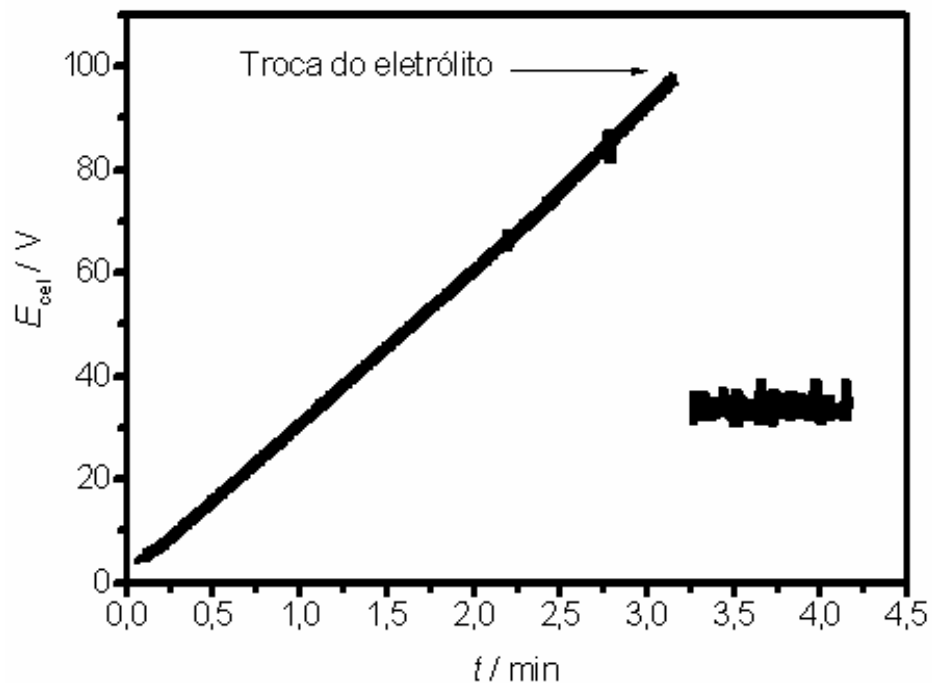


FIGURA 3.58 - Curva de crescimento galvanostático ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) de filme anódico sobre a liga Ti-50Zr at.% em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  até 100 V e a imediata troca do eletrólito por  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , seguida de uma segunda anodização.

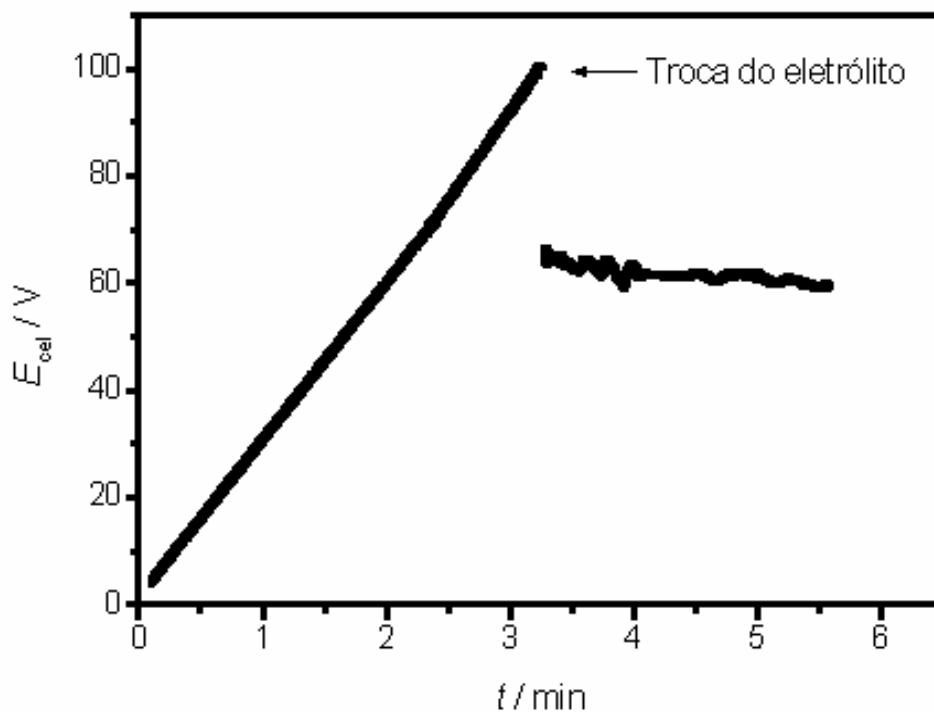


FIGURA 3.59 - Curva de crescimento galvanostático ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) de filme anódico sobre a liga Ti-50Zr at.% em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  até 100 V e a imediata troca do eletrólito por  $\text{HNO}_3$ , seguida de uma segunda anodização.

Para investigar este efeito em maior profundidade, e também analisar se a incorporação do eletrólito altera a cinética de crescimento destes filmes, outros experimentos foram feitos, sempre crescendo o filme inicial de óxido em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Inicialmente, mais uma vez, o crescimento do filme de óxido foi interrompido no potencial de célula de 100 V, o eletrólito foi trocado para  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e em seguida o processo de anodização foi retomado. Neste caso, o que se observou foi que o crescimento do filme continuou até o potencial de ruptura característico do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : cerca de 180,0 V (vide FIGURA 3.60).

Posteriormente, novos experimentos foram realizados, mas interrompendo o crescimento inicial do filme de óxido no potencial de célula de 35 V, trocando-se então o eletrólito por  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  ou  $\text{HNO}_3$ . Quando o eletrólito foi trocado para  $\text{HNO}_3$  (FIGURA 3.61), o filme continuou a crescer até a ruptura elétrica (por volta de 50 V). Já quando o eletrólito foi trocado para  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (FIGURA 3.62), o potencial simplesmente passou a ser o potencial de ruptura, oscilando em torno de 35 V.

Estes resultados mostram que quando a liga é anodizada inicialmente em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , nem a cinética de crescimento nem o potencial de ruptura elétrica são alterados quando a anodização é retomada em outros eletrólitos. Isto indica que a incorporação de fósforo nos filmes previamente formados não altera a cinética de crescimento destes filmes. Por outro lado, comprova que a ruptura elétrica é dependente da natureza do eletrólito.

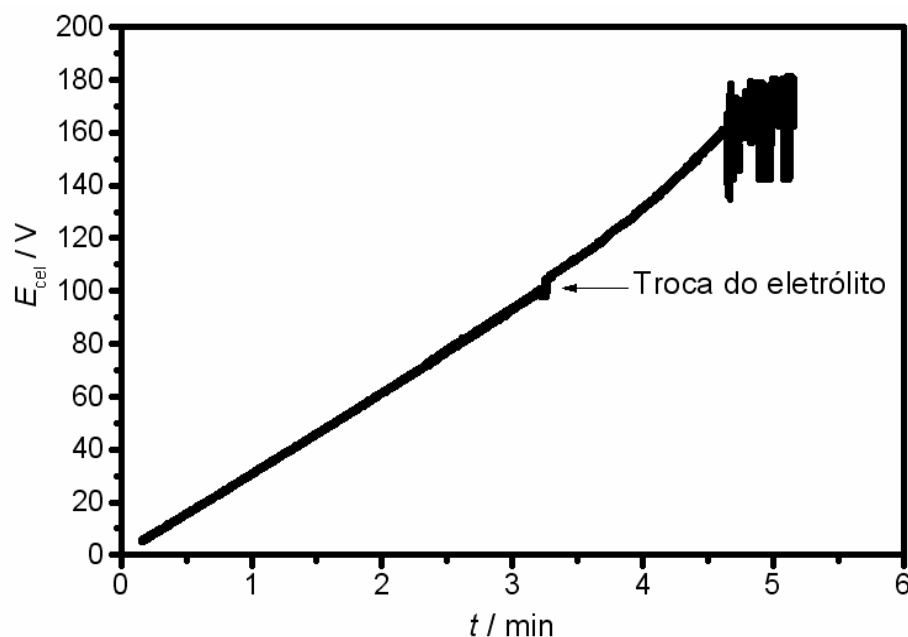


FIGURA 3.60 - Curva de crescimento galvanostático ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) de filme anódico sobre a liga Ti-50Zr at.% em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  até 100 V e a imediata troca do eletrólito pelo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , seguida de uma segunda anodização.

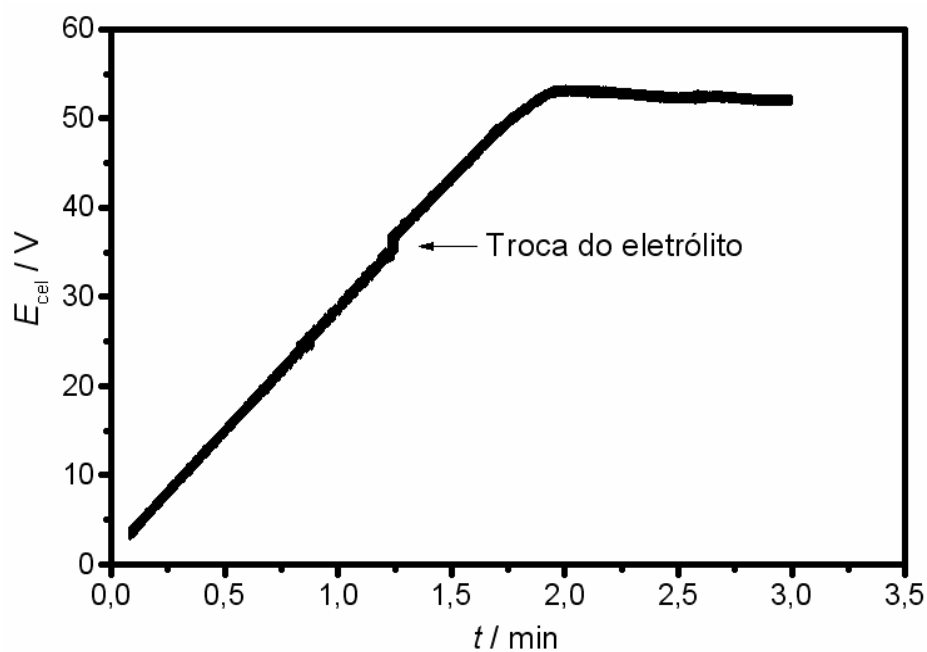


FIGURA 3.61 - Curva de crescimento galvanostático de filme anódico sobre a liga Ti-50Zr at.% em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  até 35 V e a imediata troca do eletrólito pelo  $\text{HNO}_3$ , seguida de uma segunda anodização.

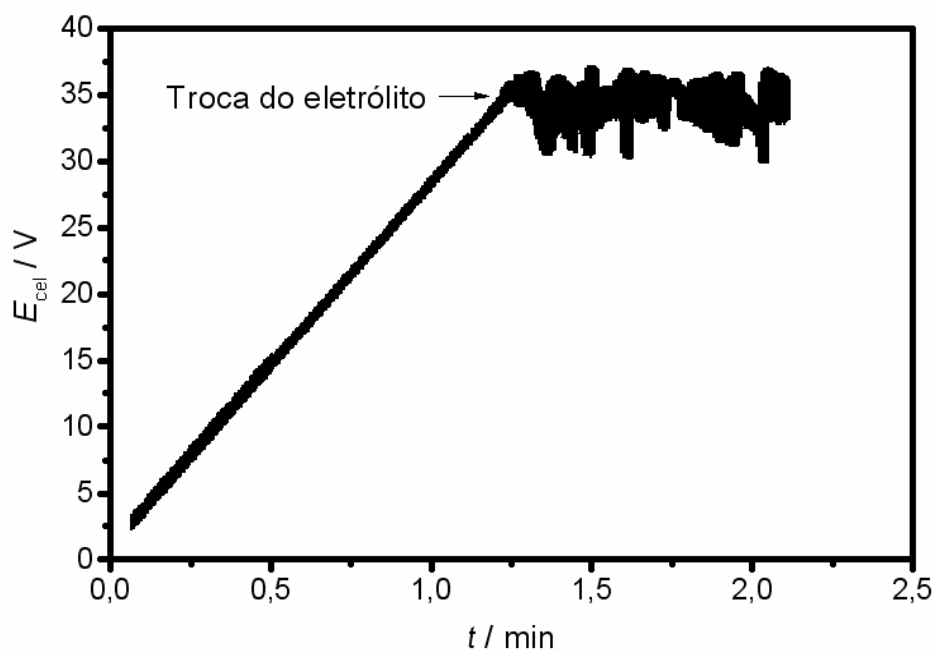


FIGURA 3.62 - Curva de crescimento galvanostático ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) de filme anódico sobre a liga Ti-50Zr at.% em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  até 35 V e a imediata troca do eletrólito pelo  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , seguida por uma segunda anodização.

Finalmente, filmes de óxidos foram crescidos até o potencial de ruptura em  $\text{HNO}_3$  e  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  e aí mantidos anodizando por 1,5 min. Em seguida, o eletrólito foi trocado para  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e as anodizações foram retomadas. Conforme pode ser visto nas FIGURAS 3.63 e 3.64, nem a ruptura elétrica inicial do filme de óxido nem a natureza do eletrólito em que ele foi crescido alteraram a cinética de crescimento em um segundo eletrólito.

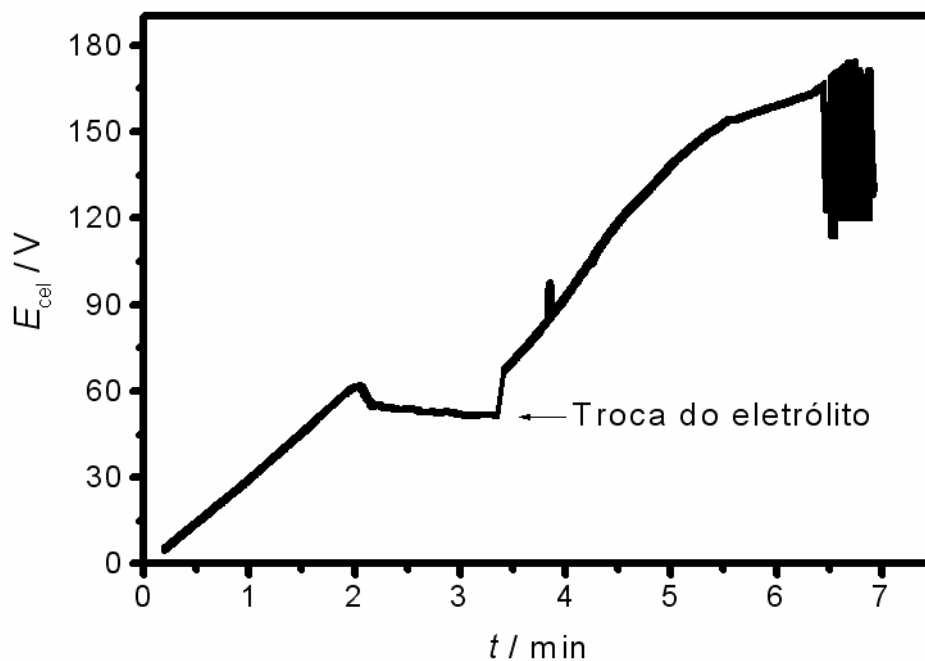


FIGURA 3.63 - Curva de crescimento galvanostático ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) de filme anódico sobre a liga Ti-50Zr at.% em  $\text{HNO}_3$  até a ruptura (mantida por 1,5 min) e a troca do eletrólito por  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , seguida por uma segunda anodização.

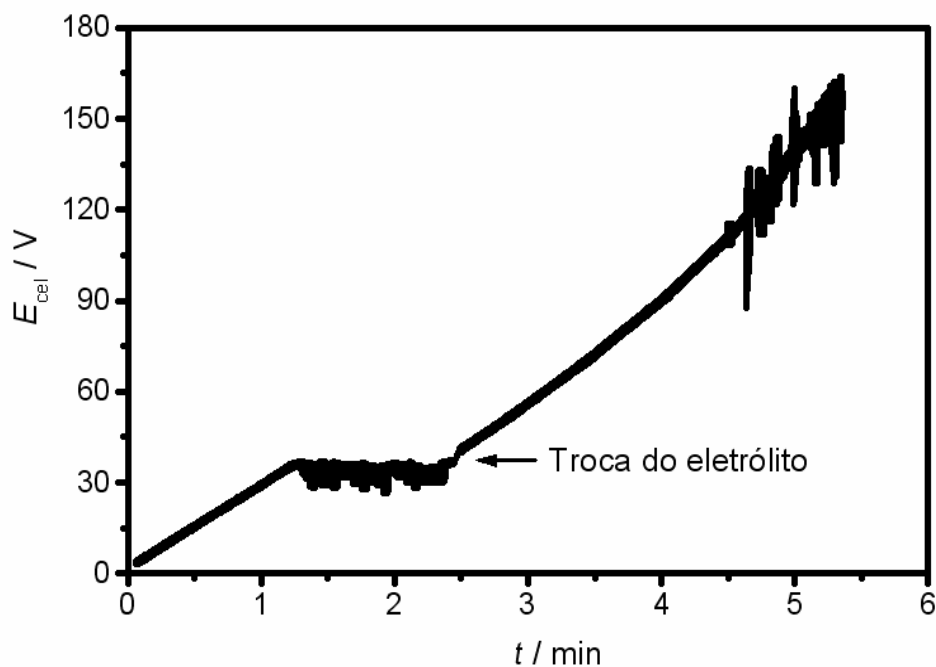


FIGURA 3.64 - Curva de crescimento galvanostático ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) de filme anódico sobre a liga Ti-50Zr at.% em  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  até a ruptura (mantida por 1,5 min) e a troca do eletrólito por  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , seguida por uma segunda anodização.

## Capítulo 4

### 4 – CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por meio das diferentes medidas realizadas (cronoamperometria, potencial de circuito aberto e taxas de reconstrução) mostraram que os filmes de óxido crescidos em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sobre Ti, Zr e Ti-50Zr at.% são mais instáveis que os crescidos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  e  $\text{HNO}_3$ . Isso ocorre devido à incorporação de fósforo proveniente do eletrólito na matriz destes filmes, provocando instabilidade e, portanto, fazendo com que haja maior dissolução do mesmo em relação aos crescidos em outros eletrólitos.

Os filmes de óxido crescidos em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sobre o Zr e a liga Ti-50Zr at.% apresentaram taxas de reconstrução semelhantes e menores que as dos crescidos sobre o Ti, na faixa de potencial estudada. Isto mostra que, mesmo havendo elevados teores de  $\text{TiO}_2$  nas superfícies dos filmes crescidos sobre liga, a presença de  $\text{ZrO}_2$  estabiliza o filme crescido sobre a liga proporcionando uma diminuição nos valores das taxas de reconstrução destes filmes quando comparadas com as dos de  $\text{TiO}_2$  puro. Este resultado explica o interesse ou a viabilidade de usar esta liga como biomaterial.

As medidas de EIE mostraram que a incorporação de fosfato na matriz dos filmes de óxido crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.% em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  por diferentes métodos e espessuras leva a elevados valores de resistência elétrica quando comparados com os de filmes crescidos em  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ .

As determinações de potencial de banda plana, densidade de doadores de carga e energia da banda proibida mostraram que os filmes de óxido crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.% apresentam propriedades semicondutoras semelhantes às do  $\text{TiO}_2$  puro; isto ocorre possivelmente porque a camada externa desses filmes é

formada basicamente por  $\text{TiO}_2$ . Estas medidas revelaram também que a natureza do eletrólito de crescimento afeta as propriedades semicondutoras dos filmes crescidos sobre a liga Ti-50Zr at.%, o que é explicitado pelos diferentes perfis voltamétricos sob iluminação com irradiação de energia maior que a da banda proibida.

Os estudos de estabilidade dos filmes de óxido crescidos até 8,0 V sobre a liga Ti-50Zr at.% nos diferentes eletrólitos, sem iluminação, mostraram que as reações de dissolução dos filmes podem ocorrer por meio de reações de dissolução química. Com a iluminação dos eletrodos, além da dissolução química, pode ocorrer também dissolução por meio da reação eletroquímica de aniquilação de buracos produzidos por meio da irradiação dos eletrodos.

A troca da solução eletrolítica durante o crescimento por via galvanostática de filmes anódicos em duas etapas mostraram que os potenciais de ruptura são dependentes da natureza do eletrólito. Por outro lado, estas medidas também revelaram que a ruptura elétrica inicial do filme de óxido ou a natureza do eletrólito em que ele foi inicialmente crescido não alteraram a cinética de crescimento durante a segunda etapa, quando esta é feita em um segundo eletrólito.

Finalmente, as análises morfológicas por meio de micrografias de MEV demonstraram que os óxidos da liga apresentam mudanças morfológicas após a ruptura elétrica em soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . O filme crescido em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  passou de compacto e uniforme para poroso em toda a sua superfície, enquanto que os filmes crescidos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apresentaram dois tipos de regiões, com distintas morfologias.

## Capítulo 5

### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBELLA, J. M.; MONTERO, I.; MARTINEZ-DUART, J. M. & PARKHUTIK, V. "Dielectric breakdown processes in anodic Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and related oxides. A review". *J. Mater. Sci.*, **26**: 3422, 1991.
- ARCHIBALD, L. C. & LEACH, J. S. L. "The anodic oxidation of zirconium – II. Growth and morphology of anodic ZrO<sub>2</sub> films". *Electrochim. Acta*, **22**: 21, 1977.
- ASK, M.; LAUSMAA, J. & KASEMO, B. "Preparation and surface spectroscopy characterization of oxide film on Ti6Al4V". *Appl. Surf. Sci.*, **35**: 283, 1989.
- BARD, A. J. & FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods*. 2<sup>a</sup> ed. Nova Iorque, Wiley, 2000.
- BARD, A. J. & WRIGHTON, M. S. "Thermodynamic potential for the anodic dissolution of n-type semiconductors". *J. Electrochem. Soc.*, **124**: 1706, 1977.
- BERTON, M. A. C. *Fotoeletroquímica de Filmes de Passivação. Os Casos dos Sistemas Zinco/Óxido de Zinco e Nióbio/Óxido de Nióbio*. São Carlos - SP, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1999. Tese de doutorado.
- BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C.; VILCHE, J. R.; VARELA, F. E. & GASSA, L. M. "Semiconducting properties of thin anodic WO<sub>3</sub> films grown in different electrolytes". *J. Braz. Chem. Soc.*, **5**: 123, 1994.
- BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C.; VILCHE, J. R.; VARELA, F. E. & GASSA, L. M. "Study of thin anodic WO<sub>3</sub> films by electrochemical impedance spectroscopy". *Electrochim. Acta*, **42**: 1751, 1997.
- BLACKWOOD, D. J.; PETER, L. M. & WILLIAMS, D. E. "Stability and open circuit breakdown of the passive oxide film on titanium". *Electrochim. Acta*, **33**: 1143, 1988.
- BOUKAMP, B. A. "A package for impedance admittance data-analysis". *Solid State Ionics*, **18**: 136, 1986.
- BUTLER, M. A. "Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO<sub>2</sub>". *J. Appl. Phys.* **48**: 1914, 1977.
- CHAO C. -Y.; LIN L. F. & MACDONALD D. D. "A point defect model for anodic passive films. I. Film growth kinetics." *J. Electrochem. Soc.*, **128**: 1187, 1981.
- CHEN, Y.; URQUIDI-MACDONALD, M. & MACDONALD, D. D. "The electrochemistry of zirconium in aqueous solutions at elevated temperatures and pressures". *J. Nucl. Mater.*, **348**: 133, 2006.



- CHERN-LIN J.H.; LO S.J. & JU C.P. "Biocorrosion study of titanium-cobalt alloys" *J. Oral Rehab.*, **22**: 331, 1995.
- CHERN-LIN J.H.; LO S.J. & JU C.P. "Biocorrosion study of titanium-nickel alloys" *J. Oral Rehab.*, **23**: 129, 1996.
- CLECHET, P.; MARTIN, J. R.; OLIER, R. & VALLOUY, C. "Photoelectrochemical effect on several transition-metal oxides". *C. R. Acad. Sci., Ser. C.*, **282**: 887, 1976.
- COOPER, G; TURNER, J. A. & NOZIK, A. J. "Mott-Schottky plots and flat-band potentials for single-crystal rutile electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, **129**: 1973, 1982.
- D'ALKAINE, C. V.; DE SOUZA, L. M. M. & NARI, F. C. "The anodic behaviour of niobium-III. Kinetics of anodic film growth by potentiodynamic and galvanostatic techniques-general models, equations and their applications". *Corrosion Sci.*, **34**, 129, 1993.
- DE GRYSSE, R. D.; GOMES, W. P.; CARDON, F. & VENNIK, V. "Interpretation of Mott-Schottky plots determined at semiconductor-electrolyte systems". *J. Electrochem. Soc.*, **122**: 711, 1975.
- DELPLANCKE, J. L. & WINAND, R. "Galvanostatic anodization of titanium – 1. Structures and compositions of the anodic films". *Electrochim. Acta*, **33**: 1539, 1988.
- DELPLANCKE, J. L.; GARNER, A.; MASSIANI, Y. & WINAND, R. "Influence of the anodizing procedure on the structure and the properties of titanium oxide films and its effect on copper nucleation". *Electrochim. Acta*, **39**: 1281, 1994.
- DI QUARTO, F; DI PAOLA, A. & SUNSERI, C. "Semiconducting properties of anodic WO<sub>3</sub> amorphous films". *Electrochim. Acta.*, **26**: 1177, 1981.
- DI QUARTO, F.; PIAZZA, S. & SUNSERI, C. "Breakdown phenomena during the growth of anodic oxide films on zirconium metal". *J. Electrochem. Soc.*, **131**: 2901, 1984.
- DI QUARTO, F.; PIAZZA, S. & SUNSERI, C. "Electrical and mechanical breakdown of anodic films on tungsten in aqueous electrolytes". *J. Electroanal. Chem.*, **248**: 99, 1988.
- EL KADER, J. M. A.; EL WAHAB, F. M. A.; EL SHAYED & KHEDR, M. G. A. "Oxide film thickening on titanium in aqueous solutions in relation to anion type and concentration". *Br. Corros. J.*, **16**: 111, 1981.
- EL-TAIB HEAKAL, F.; MOGODA, A. S.; MAZHAR, A. A. & EL-BASIOUNY, M. S. "Kinetic studies on the dissolution of the anodic oxide film on titanium in phosphoric acid solutions". *Corros. Sci.*, **27**: 453, 1987.
- FERDJANI, S.; DAVID, D.; BERANGER, G.; HUGOTTEGOFF, A.; HILD, S. & GARCIA, E. A. "Anodic oxidation of titanium in

- phosphoric acid baths: phosphorous incorporation into the oxide”. *J. Alloys Compd.*, **200**: 191, 1993.
- FERREIRA, E. A.; OLIVEIRA, N. T. C.; BIAGGIO, S. R.; NASCENTE, P. A. P.; ROCHA-FILHO, R. C. & BOCCHI, N. “XPS characterization of anodic oxides grown on biocompatible Ti-50Zr alloy in different acid electrolytes”. *Surf. Interface Anal.*, **38**: 417, 2006.
- FERREIRA, E. A. *Crescimento e Caracterização de Óxidos Anódicos de Titânio, Zircônio e Liga Biocompatível Ti-Zr em Diferentes Eletrólitos Ácidos*. São Carlos - SP, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2003. Dissertação de mestrado.
- FONSECA, C.; BOUDIN, S. & BELO, M. C. “Characterization of titanium passivation films by in situ ac impedance measurements and XPS analysis”. *J. Electroanal. Chem.*, **379**: 173, 1994.
- FRAUCHIGER, L.; TABORELLI, M. & DESCOUTS, P. “Structural characterization of Ti6Al4V alloy and sulfur segregation”. *Appl. Surf. Sci.*, **115**: 232, 1997.
- GÄRTNER, W. W. “Depletion-layer photoeffects in semiconductors”. *Phys. Rev.*, **116**: 84, 1959.
- GENTIL, V. *Corrosão e Proteção dos Metais*. 3<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996. p. 345.
- GERISCHER, H. “Stability of semiconductor electrodes against photodecomposition”. *J. Electroanal. Chem.*, **82**: 133, 1977.
- GERISCHER, H. “Electrolytic decomposition and photo-decomposition of compound semiconductors in contact with electrolytes”. *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**: 1422, 1978.
- GERISCHER, H. “The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry”. *Electrochim. Acta*, **35**: 1677, 1990.
- GERSTNER, M. E. “An examination of the corrosion suppression mechanism on n-titanium dioxide photoanodes”. *J. Electrochem. Soc.* **126**: 944, 1979.
- GIANNETTI B. F.; BONILLA S. H.; ZINOLA C. F. & RABOCZKAY T. “A study of the main oxidation products of natural pyrite by voltammetric and photoelectrochemical responses”. *Hydrometallurgy*, **60**: 41, 2001.
- GRÄTZEL, M. “Photoelectrochemical cells”. *Nature*. **414**: 338, 2001.
- HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; NAGATA, S.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E. & WOOD, G. C. “Ionic transport in amorphous anodic titania stabilized by incorporation of silicon species”. *Corr. Sci.* **44**: 1047, 2002.
- HABAZAKI, H.; UOZUMI, M.; KONNO, H.; SHIMIZU, K.; NAGATA, S.; ASAMI, K.; MATSUMOTO, K.; TAKAYAMA, K.; ODA, Y.; SKELDON, P. & THOMPSON, G. E. “Influences of structure and

- composition on growth of anodic oxide films on Ti-Zr alloys". *Electrochim. Acta*, **48**: 3257, 2003.
- HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; NAGATA, S.; ASAMI, K.; TAKAYAMA, K.; ODA, Y.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E. "Inter-relationship between structure and dielectric properties of crystalline anodic zirconia". *Thin Solid Films*, **479**: 144, 2005.
- HALLEY-DEMOULIN, I.; VALOT, C.; CIOSMAK, D.; LALLEMANT, M.; HEIZMANN, J. J. & LARUELEE C. "Oxidation of titanium, zirconium and their alloys. Texture of their oxide scales". *Mater. Sci. Forum*, **157**: 521, 1994.
- HANAWA, T. & OTA, M. "Characterization of surface film formed on titanium in electrolyte using XPS". *J. Appl. Surf. Sci.*, **55**: 269, 1992.
- HANAWA, T.; HIROMOTO, S.; ASAMI, K.; OKUNO, O. & ASAOKA, K. "Surface oxide films on titanium alloys regenerated in Hanks' solution". *Materials Transactions*, **43**: 3000, 2002.
- HARRIS, L. A.; CROSS, D. R. & GERSTNER, M. E. "Corrosion suppression on rutile anodes by high energy redox reactions". *J. Electrochem. Soc.*, **124**: 839, 1977.
- HARRIS, L. A. & WILSON, R. H. "Aging effects in single-crystal reduced rutile anodes". *J. Electrochem. Soc.*, **123**: 1010, 1976.
- HERNANDEZ, N. L.; JONES, G. L. & GARDELLA, J. A. "Surface characterization of titanium alloys sterilized for biomedical applications". *Appl. Surf. Sci.*, **68**: 107, 1993.
- IKONOPISOV, S.; ELENKOV, N.; KLEIN, E. & ANDREEVA, L. "Electrical breaking down of barrier anodic films during their formation". *Electrochim. Acta*, **24**: 451, 1979.
- KHALIL, N. & LEACH, J. S. L. "Anodic oxidation of zirconium: effect of fluoride contamination on oxide structure and transport processes". *J. Appl. Electrochem.*, **26**: 231, 1996.
- KIKUTI, E. *Estudo das Propriedades Químicas e Elétricas da Microestrutura de Filmes de Óxidos Coloridos Crescidos sobre Aço Inoxidável por Processos Químico e Eletroquímicos*. São Carlos - SP, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2006. Tese de doutorado.
- KOBAYASHI, E.; MATSUMOTO, S.; YONEYAMA, T. & HAMANAKA, H. "Mechanical properties of the binary titanium-zirconium alloys and their potential for biomedical materials". *J. Biomed. Mater. Res.*, **29**: 943, 1995.
- KUDELKA, S.; MICHAELIS, A. & SCHULTZE, J. W. "Effect of texture and formation rate on ionic and electronic properties of passive layers on Ti single crystals". *Electrochim. Acta*, **41**: 863, 1996.

- LAUSMAA, J.; KASEMO, B. & MATTSSON, H. "Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials". *Appl. Surf. Sci.*, **44**: 133, 1990.
- LEACH, J. S. L. & PEARSON, B. R. "The effect of foreign ions upon the electrical characteristics of anodic ZrO<sub>2</sub> films". *Electrochim. Acta*, **29**: 1271, 1984.
- LEACH, J. S. L. & PEARSON, B. R. "Crystallization in anodic oxide-films". *Corr. Sci.*, **28**: 43, 1988.
- LEITNER K.; SCHULTZE J. W. & STIMMING U. "Photoelectrochemical investigations of passive films on titanium electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, **133**: 1561, 1986.
- LÓPEZ, M. F.; GUTIÉRREZ, A. & JIMÉNEZ, J. A. "In vitro corrosion behavior of titanium alloys without vanadium". *Electrochim. Acta*, **47**: 1359, 2002.
- MACDONALD, D. D. *Impedance Spectroscopy*. Nova Iorque: Plenum Press, 1987.
- MACDONALD, D. D. "Passivity – The key to our metals-based civilization". *Pure Appl. Chem.*, **71**: 951, 1999.
- MACDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy. Emphasizing Solid Materials and Systems*. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1987.
- MARINO, C. E. B.; OLIVEIRA, E. M.; ROCHA-FILHO, R. C. & BIAGGIO, S. R. "On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media". *Corros. Sci.*, **43**: 1465, 2001.
- MARINO, C. E. B.; NASCENTE, P. A. P.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C. & BOCCHI, N. "XPS characterization of anodic titanium oxide films grown in phosphate buffer solutions". *Thin Solid Films*, **468**: 109, 2004.
- MEISTERJAHN, P.; KONIG, U. & SCHULTZE, J. W. "Electrochemical and XPS measurements on thin oxide films on zirconium". *J. Electroanal. Chem.*, **271**: 159, 1987.
- MILOSEV, I.; METIKOS, M-H. & STREHBLOW, H-H. "Passive film on orthopaedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy". *Biomaterials*, **21**: 2103, 2000.
- MOGODA, A. S.; EL-TAIB HEAKAL F. & GHONEIM, A. A. "Formation and dissolution of ZrO<sub>2</sub> film in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> acid solutions". *Thin Solid Films*, **219**: 146, 1992.
- MORRISON, S. R. *Electrochemistry of Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*. Nova Iorque: Plenum Press, 1984.
- MYAMLIN, V. A. & PLESKOV, Y. V. *Electrochemistry of Semiconductors*. Nova Iorque: Consultants Bureau, New York, 1967.
- NOUFI, R. N.; KOHL, P. A.; FRANK, S. N.; BARD, A. J. "Semiconductor electrodes. 14. Electrochemistry and

- electroluminescence at n-type TiO<sub>2</sub> in aqueous-solutions". *J. Electrochem. Soc.*, **125**: 246, 1978.
- NOWAK, W. B. & SUN, E. X. "Electrochemical characteristics of Ti-6Al-4V alloy in 0.2 N NaCl solution II. Kinetic behaviors and electric field in passive film". *Corr. Sci.*, **43**: 1817, 2001.
- OHTSUKA, T. & OTSUKI, T. "The influence of the growth rate on the semiconductive properties of titanium anodic oxide films". *Corr. Sci.*, **40**: 951, 1998.
- OLIVEIRA, N. T. C. *Estudos Eletroquímicos Sobre Zircônio e suas Ligas Biocompatíveis*. São Carlos - SP, Programa de Pós-graduação em Química – UFSCar, 2000. Dissertação de mestrado.
- OLIVEIRA, N. T. C.; BIAGGIO, S. R.; PIAZZA, S.; SUNSERI, C. & DI QUARTO, F. "Photo-electrochemical and impedance investigation of passive layers grown anodically on titanium alloys". *Electrochim. Acta*, **49**: 4563, 2004.
- OLIVEIRA, N. T. C.; FERREIRA, E. A.; DUARTE, L. T.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C. & BOCCHI, N. "Corrosion resistance of anodic oxides on the Ti-50Zr and Ti-13Nb-13Zr alloys". *Electrochim. Acta*, **51**: 2068, 2006.
- OLIVEIRA, N.T.C.; BIAGGIO, S.R.; NASCENTE, P.A.P.; PIAZZA, S.; SUNSERI, C. & DI QUARTO, F. "The effect of thickness on the composition of passive films on a Ti-50Zr at% alloy" *Electrochim. Acta*, **51**: 3506, 2006.
- ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M. & MANSUR, H. S. *Biomateriais: Fundamentos & Aplicações*. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.
- PAN, J.; THIERRY, D. & LEYGRAF, C. "Electrochemical and XPS studies of titanium for biomaterial applications with respect to the effect of hydrogen-peroxide". *J. Biomed. Mater. Res.*, **28**: 113, 1994.
- PATRITO, E. M.; TORRESI, R. M.; LEIVA, E. P. M. & MACAGNO, V. A. "Potentiodynamic and ac impedance investigation of anodic zirconium-oxide films". *J. Electrochem. Soc.*, **137**: 524, 1990.
- PATRITO, E. M. & MACAGNO, V. A. "Influence of the forming electrolyte on the optical properties of anodic zirconium oxide films". *J. Electroanal. Chem.*, **371**: 59, 1994.
- PHAM, M. T.; ZUGANOV, I.; MATZ, W.; REUTHER, H.; OSWALD, S.; RICHTER, E. & WIESER, E. "Corrosion behaviour and microstructure of titanium implanted with  $\alpha$  and  $\beta$  stabilizing elements". *Thin Solid Films*, **310**: 251, 1997.
- PLESKOV, Y. V. & GUREVICH, Y. Y. *Semiconductor Photoelectrochemistry*. Nova Iorque: Consultants Bureau, 1986.
- POUILLEAU, J.; DEVILLIERS, D.; GARRIDO, F. & DURANDVIDAL, S. "Structure and composition of passive titanium oxide films". *Mater. Sci. Eng.*, **B47**: 235, 1997.

- POURBAIX M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Houston: Nace Cebelcor, 1974.
- RANDALL, J. J.; BERNARD, W. J. & WILKINSON, R. R. "A radiotracer study of the composition and properties of anodic oxide films on tantalum and niobium". *Electrochim. Acta*, **10**: 183, 1965.
- ROGERS, G. T.; DRAPER, P. H. G. & WOOD, S. S. "Anion impurities in anodic oxide films on zirconium". *Electrochim. Acta*, **13**: 251, 1968.
- SHIMIZU, K.; KOBAYASHI, K.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E. & WOOD, G. C. "The direct observation of anodic Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formed on bismuth in ammonium dihydrogen phosphate solution". *Corr. Sci.*, **38**: 431, 1996.
- SCHMICKLER, W. *Interfacial Electrochemistry*. Nova Iorque: Oxford University Press, 1996.
- SCHMIDT, A. M.; AZAMBUJA, D. S. & MARTINI, E. M. A. "Semiconductive properties of titanium anodic oxide films in McIlvaine buffer solution". *Corr. Sci.*, **48**: 2901, 2006.
- SCHULTZE, J. W. & LOHRENGEL, M. M. "Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research". *Electrochim. Acta*, **45**, 2499, 2000.
- SCHWEINSBERG, M.; MICHAELIS A. & SCHULTZE J. W. "Growth of oriented anodic films on single grains of Zr: structure and epitaxy from anisotropy-micro-ellipsometry". *Electrochim. Acta*, **42**: 3303, 1997.
- STIMMING, U. "Photoelectrochemical studies of passive films". *Electrochim. Acta*, **31**: 415, 1986.
- SUN, E. X. & NOWAK, W. B. "Electrochemical characteristics of Ti-6Al-4V alloy in 0.2 N NaCl solution. I. Tafel slopes in quasi-passive state". *Corr. Sci.*, **43**: 1801, 2001.
- TANG, H; LÉVY, F.; BERGER, H. & SCHMID, P. E. "Urbach tail of anatase TiO<sub>2</sub>". *Phys. Rev. B*, **52**: 7771, 1995.
- TAMURA, H.; YONEYAMA, H; IWAKURA, C & MURAI, T. "Effect of heat-treatment on activity of titanium-dioxide film electrodes for photosensitized oxidation of water". *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**: 753, 1977.
- TOMKIEWICZ, M. "Potential distribution at the TiO<sub>2</sub> aqueous-electrolyte interface". *J. Electrochem. Soc.*, **126**: 1505, 1979.
- TRASATTI, S. "Concept of absolute electrode potential an attempt at a calculation". *J. Electroanal. Chem.*, **52**: 313, 1974.
- URQUIDI-MACDONALD, M.; REAL, S. & MACDONALD, D. D. "Application of Kramers-Kronig transforms in the validation of electrochemical impedance spectroscopy". *Electrochim. Acta*, **133**: 2018, 1986.
- URQUIDI-MACDONALD, M.; REAL, S. & MACDONALD, D. D. "Application of Kramers-Kronig transforms in the analysis of

- electrochemical impedance data. 3. Stability linearity". *Electrochim. Acta*, **35**: 1559, 1990.
- VALAND, T. & NILSSON, G. "Influence of F<sup>-</sup> ions on electrochemical reactions on oxide-covered Al". *Corr. Sci.*, **17**: 449, 1977.
- WOOD, G. C.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E. & SHIMIZU, K. "A model for the incorporation of electrolyte species into anodic alumina". *J. Electrochem. Soc.*, **143**: 74, 1996.
- YOUNG, L. *Anodic Oxide Films*. Londres: Academic Press, 1962.
- YUN, Y. H.; TURITTO, V. T.; DAIGLE K. P.; KOVACS P.; DAVIDSON J. A. & SLACK S. M. "Initial hemocompatibility studies of titanium and zirconium alloys: Prekallikrein activation, fibrinogen adsorption, and their correlation with surface electrochemical properties". *J. Biomed. Mater. Res.*, **32**: 77, 1996.

Apêndice – Medidas de EIE

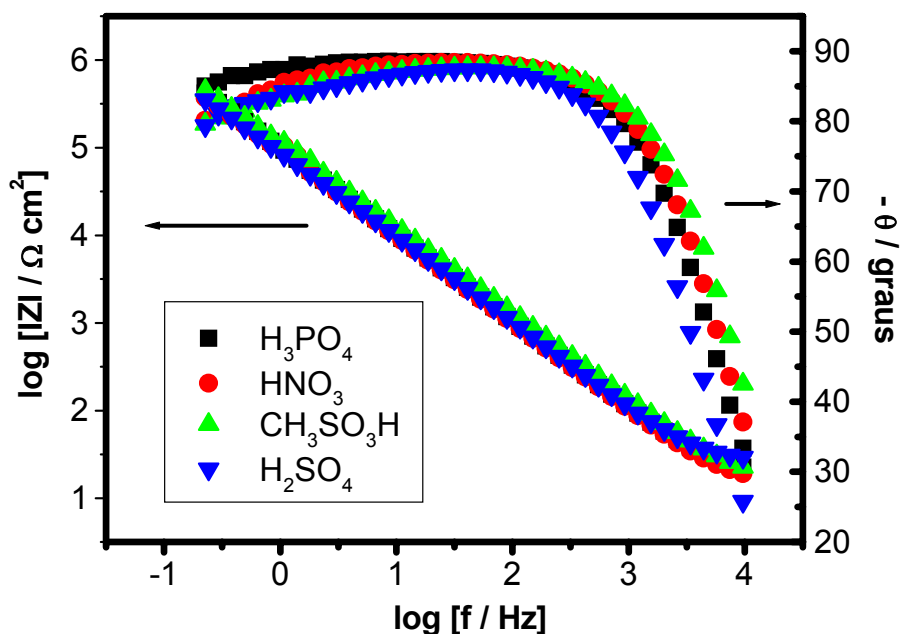


FIGURA 1 – Diagrama de Bode para o sistema Ti-50Zr at.%-óxido nos diferentes eletrólitos estudados, após envelhecimento dos óxidos crescidos por via potenciodinâmica até  $E_f = 8,0 \text{ V}$ ; potencial de polarização de 1,5 V.

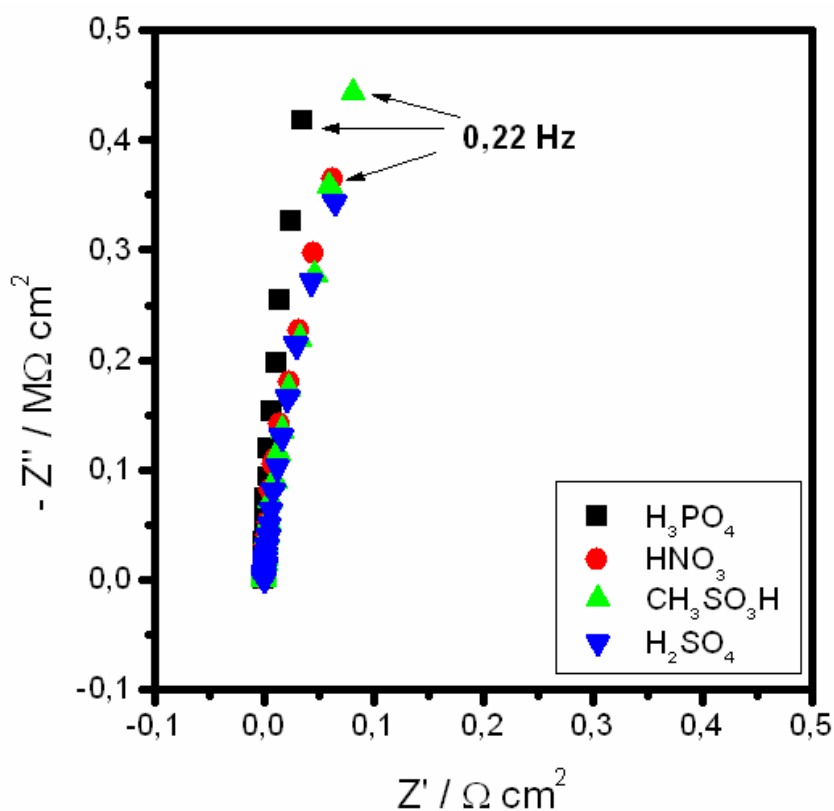


FIGURA 2 – Diagrama de Nyquist para o sistema Ti-50Zr at.%-óxido nos diferentes eletrólitos estudados, após envelhecimento dos óxidos crescidos por via potenciodinâmica até  $E_f = 8,0 \text{ V}$ ; potencial de polarização de 1,5 V.



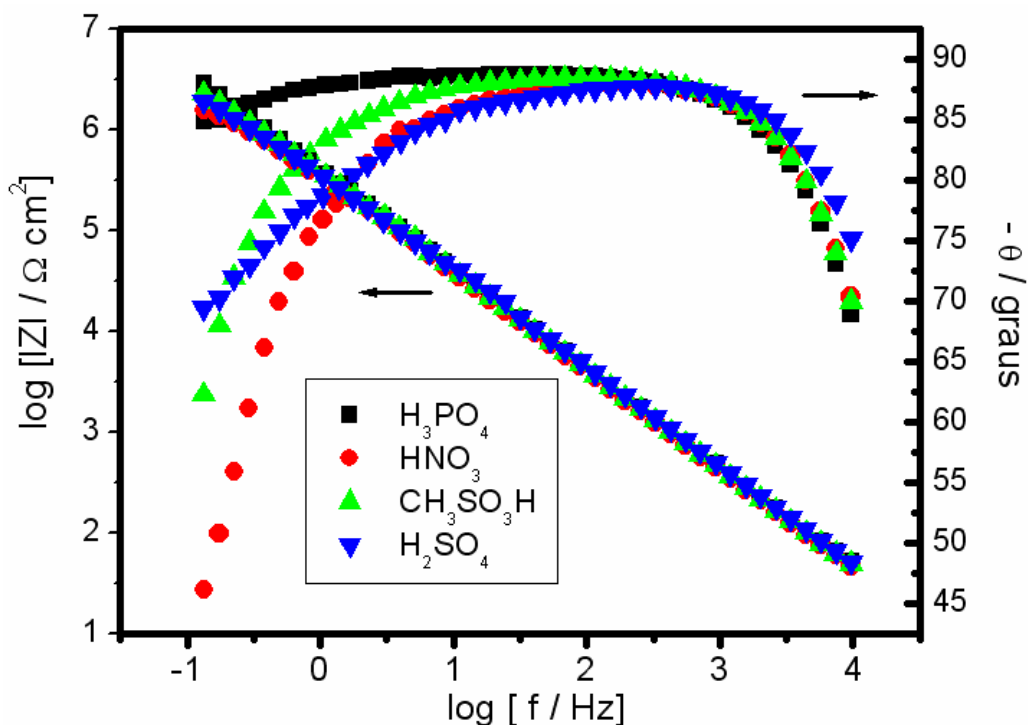


FIGURA 3 – Diagrama de Bode para o sistema Ti-50Zr at.-%-óxido nos diferentes eletrólitos estudados, após envelhecimento dos óxidos crescidos por via galvanostática até  $E_f = 35,0 \text{ V}$ ; potencial de polarização de  $1,5 \text{ V}$ .

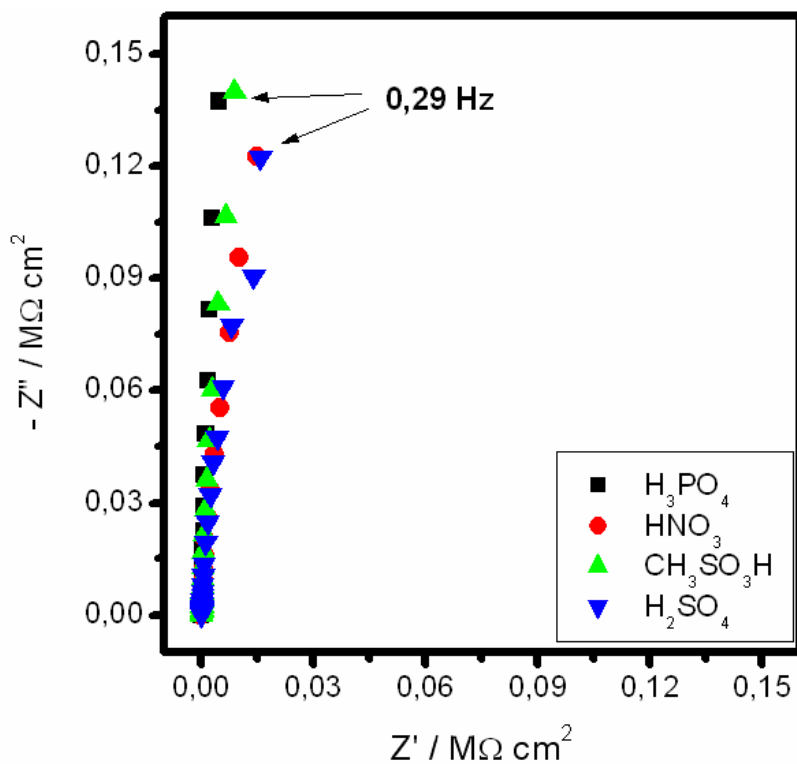


FIGURA 4 – Diagrama de Nyquist para o sistema Ti-50Zr at.-%-óxido nos diferentes eletrólitos estudados, após envelhecimento dos óxidos crescidos por via galvanostática até  $E_f = 35,0 \text{ V}$ ; potencial de polarização de  $1,5 \text{ V}$ .

### Ajuste da resposta do circuito equivalente aos dados de impedância representados nas FIGURAS 1, 2, 3 e 4.

Filmes de óxidos crescidos até 8,0 V por via galvanostática:

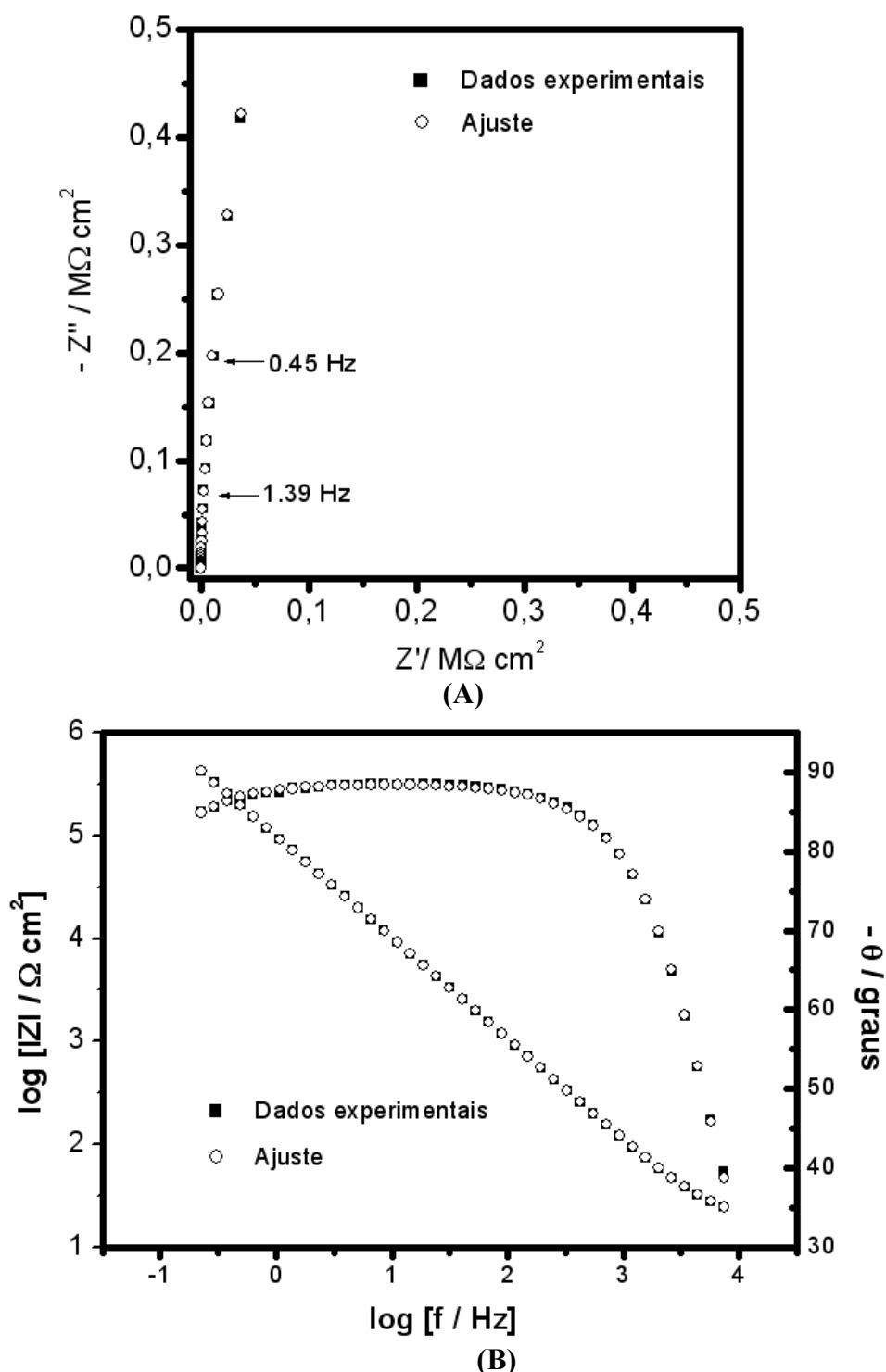


FIGURA 5 - Ajustes aos dados experimentais (digramas de Nyquist (A) e de Bode (B)) do circuito representado na FIGURA 3.22 para o sistema Ti-50Zr at.-%-óxido em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

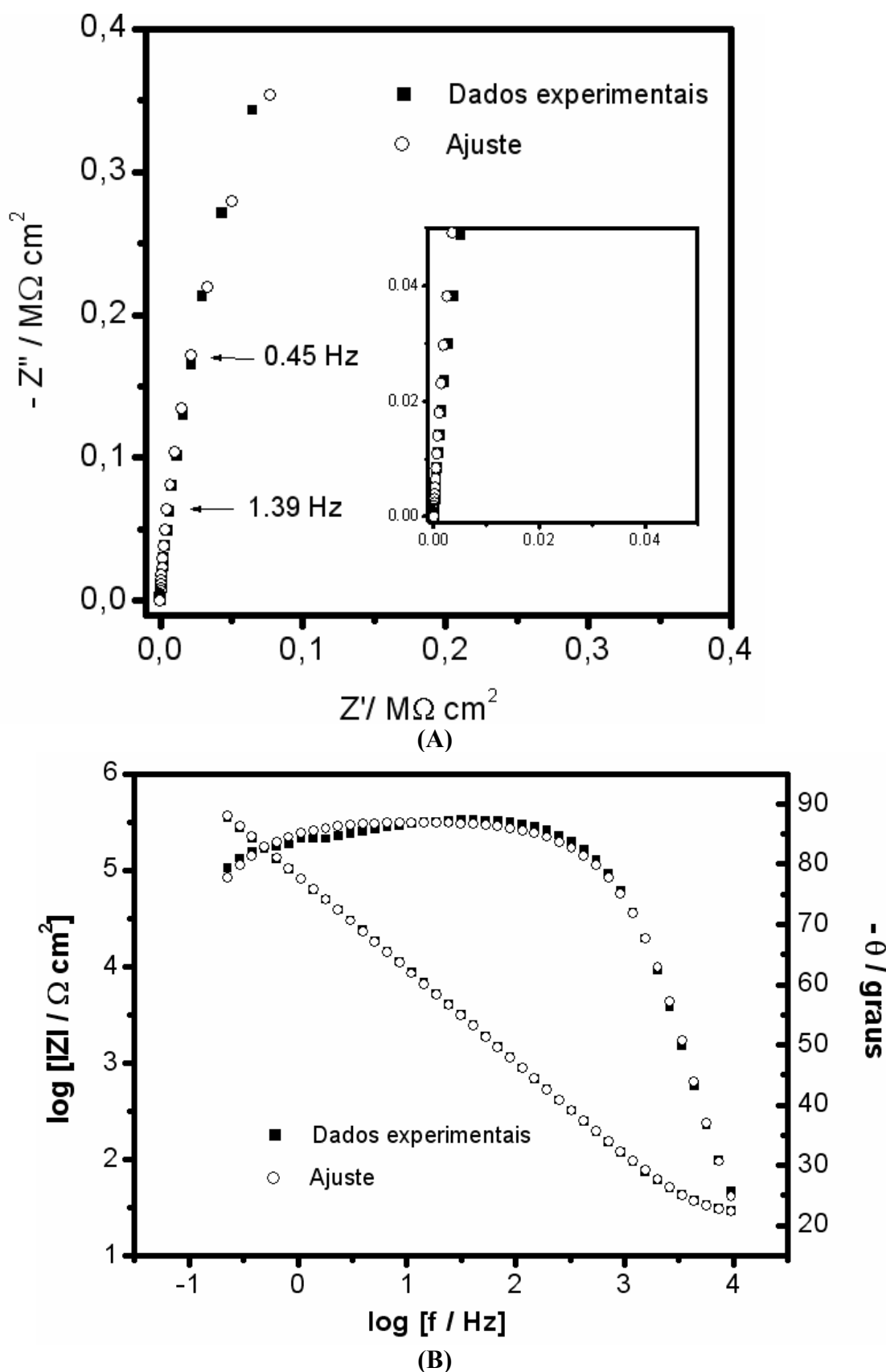


FIGURA 6 - Ajustes aos dados experimentais (digramas de Nyquist (A) e de Bode (B)) do circuito representado na FIGURA 3.22 para o sistema Ti-50Zr at.%-óxido em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

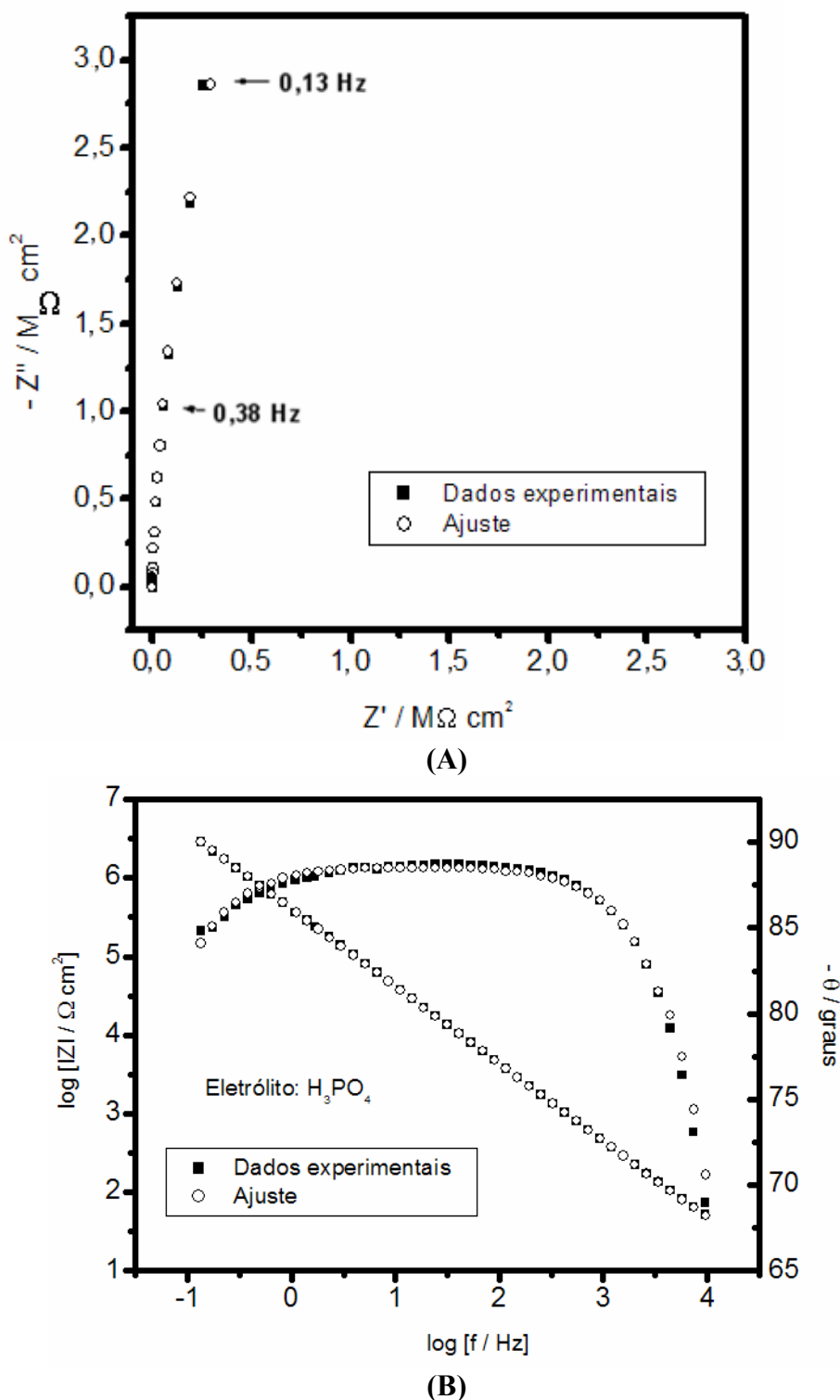
**Filmes de óxidos crescidos até 35,0 V por via galvanostática:**

FIGURA 7 - Ajustes aos dados experimentais (digramas de Nyquist (A) e de Bode (B)), do circuito representado na FIGURA 3.22 para o sistema Ti-50Zr at.%-óxido em solução de  $H_3PO_4$ . Para poder realizar o ajuste, pontos ruidosos, na faixa de frequência 1 Hz a  $\sim 3$  Hz, que não seguiam a tendência indicada pelos dados como um todo (vide FIGURAS 3 e 4), foram substituídos por pontos obtidos por interpolação polinomial.

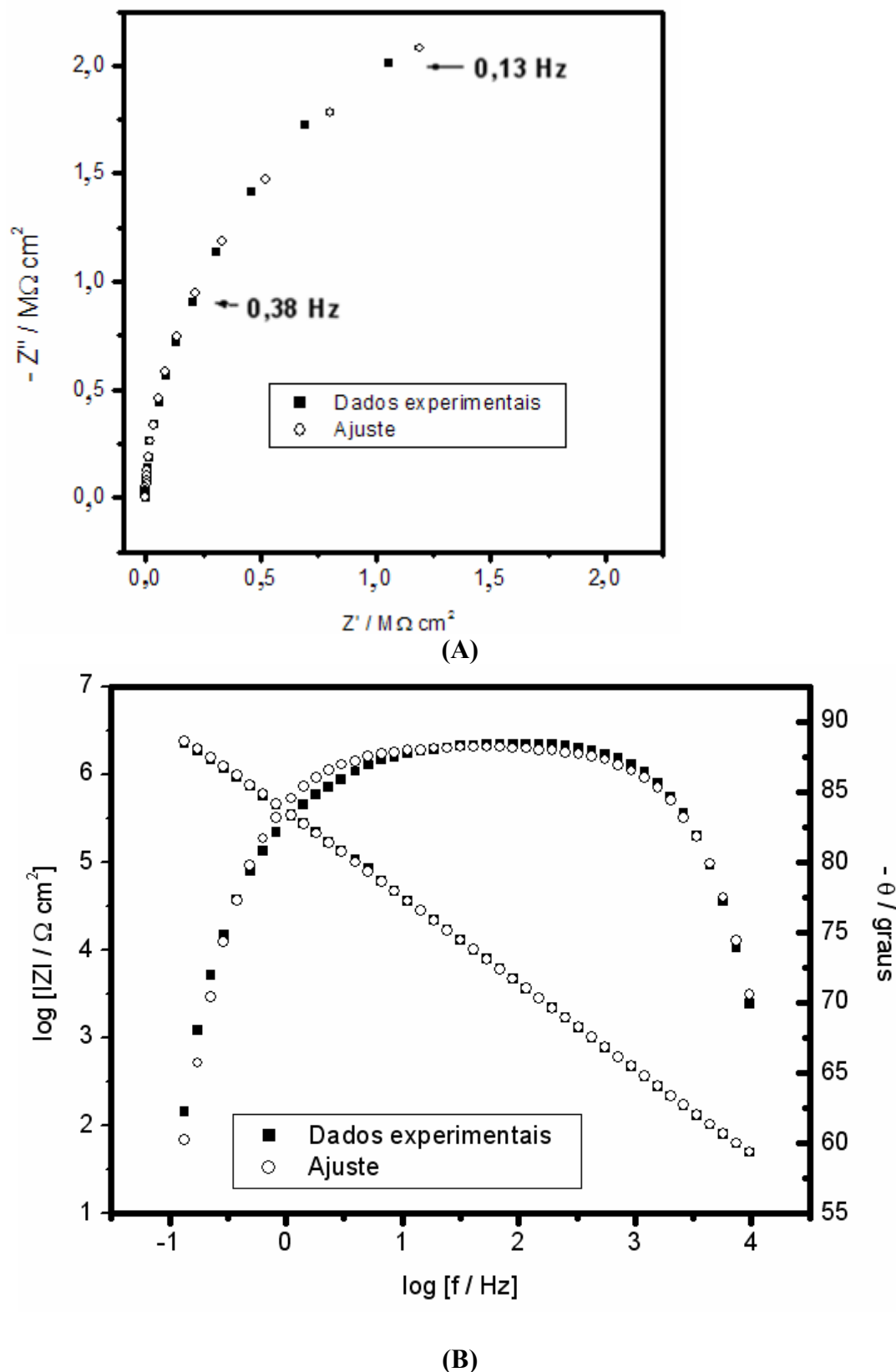


FIGURA 8 - Ajustes aos dados experimentais (digramas de Nyquist (A) e de Bode (B)), do circuito representado na FIGURA 3.22 para o sistema Ti-50Zr at.-%-óxido em solução de  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ . Para poder realizar o ajuste, pontos ruidosos, na faixa de frequência 1 Hz a  $\sim 3$  Hz, que não seguiam a tendência indicada pelos dados como um todo (vide FIGURAS 3 e 4), foram substituídos por pontos obtidos por interpolação polinomial.