

**Centro de Investigación Científica y de  
Educación Superior de Ensenada**



**ELECTROQUIMICA Y MICROSCOPIA DE BARRIDO  
DE EFECTO TUNEL DE ELECTRODEPOSITOS DE  
Cu SOBRE Au(111) CON YODO PREADSORBIDO**

**TESIS**

**DOCTORADO EN CIENCIAS**

**ALEJANDRO MARTINEZ RUIZ**

**ENSENADA, B. C., DICIEMBRE DEL 2000.**









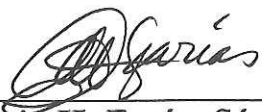


TESIS DEFENDIDA POR  
**Alejandro Martínez Ruíz**  
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ:



**Dr. Nikola Batina**

*Director del Comité*



**Dr. Mario H. Farías Sánchez**

*Miembro del comité*



**Dr. José Valenzuela Benavides**

*Miembro del Comité*



**Dr. Leonardo Morales de la Garza**

*Miembro del Comité*



**Dr. Leonel Susano Cota Araiza**

*Jefe del Departamento de Física  
de Materiales*



**Dr. Federico Graef Ziehl**

*Director de Estudios de Posgrado*

A 1 de Diciembre de 2000.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN  
SUPERIOR DE ENSENADA

CENTRO DE CIENCIAS DE LA MATERIA CONDENSADA  
UNAM

**ELECTROQUÍMICA Y MICROSCOPIA DE  
BARRIDO DE EFECTO TÚNEL DE  
ELECTRODEPÓSITOS DE Cu SOBRE Au(111)  
CON YODO PREADSORBIDO**

**TESIS**

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado  
de DOCTOR EN CIENCIAS presenta:

**ALEJANDRO MARTÍNEZ RUÍZ**

Ensenada, Baja California, México. 8 de Diciembre de 2000.



**R E S U M E N** de la Tesis de **ALEJANDRO MARTÍNEZ RUÍZ**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de **DOCTOR EN CIENCIAS en FÍSICA DE MATERIALES**. Ensenada, Baja California, México. Diciembre de 2000.

**ELECTROQUÍMICA Y MICROSCOPIA DE BARRIDO DE EFECTO TÚNEL DE ELECTRODEPÓSITOS DE Cu SOBRE Au(111) CON YODO PREADSORBIDO**

Resumen aprobado por:

*Batina Nikola*

**Dr. Nikola Batina**  
Director de Tesis

Mediante técnicas de voltamperometría cíclica (VC), cronoamperometría (CA) y microscopía de barrido de efecto túnel con potenciostato electroquímico (EC-STM), se realizaron estudios de caracterización electroquímica, cinética de nucleación- crecimiento y obtención de imágenes in situ, de electrodepositos a subpotencial (UPD) y sobrepotencial (OPD) de cobre sobre electrodos de I-Au(111) en soluciones de  $\text{CuSO}_4$  1 mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05M a pH 1 y pH 4.

La caracterización de los procesos de nucleación se realizó comparando los transitorios de corriente experimentales, seleccionados por voltamperometría cíclica en las regiones UPD y OPD de depósitos de cobre sobre I-Au(111), con los modelos teóricos correspondientes. Los resultados mostraron que para el proceso UPD de cobre sobre I-Au(111), la nucleación es principalmente del tipo 2Di-Li instantánea con menor contribución de nucleación 2Dp-Li progresiva. Para el proceso OPD, la nucleación es preferencialmente 3D-DC con una pequeña participación de nucleación 2Di-Li.

Los estudios EC-STM in situ revelaron diferentes estructuras dependientes del potencial. Antes de iniciar el proceso UPD, al potencial de inmersión de 0.350V versus electrodo de  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ , se caracterizó una estructura  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$ -I-Au(111) con  $p=2.7$ . Para potenciales menos positivos, la estructura  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$  se transforma en una estructura más compacta de  $(3 \times 3)$ , con dos variaciones: simétrica y asimétrica.

Al final del proceso UPD, se depositó aproximadamente 0.9 de monocapa de cobre, provocando la compactación de la capa de yodo debido a la formación de una bicapa de  $\text{CuI}$ , quedando el cobre entre el sustrato Au(111) y el yodo preadsorbido.

Al invertir el barrido del potencial en dirección positiva se produce la disolución del cobre (oxidación). Las imágenes observadas y las densidades de carga medidas fueron prácticamente las mismas a las obtenidas durante el barrido de potencial en la dirección negativo, demostrando con ello el carácter cíclico del proceso UPD y la estabilidad del yodo sobre la superficie de Au(111).

Referente al proceso OPD, las imágenes EC-STM, corroboran los resultados electroquímicos. El proceso de nucleación y crecimiento se da principalmente en los bordes de escalones y defectos. A bajos sobrepotenciales (menores de  $-0.030\text{V}$ ) el crecimiento es del tipo "Frank-van der Merwe". A sobrepotenciales mayores de  $-0.030\text{V}$ , el crecimiento del depósito es 3D del tipo "Stranski-Krastanov".

De acuerdo a estos resultados, la presencia del yodo en la superficie de Au(111) tiene influencias de carácter termodinámico y cinético en el proceso. El efecto termodinámico se observa en el desplazamiento de los máximos voltamperométricos a potenciales más catódicos, sobre todo en UPD. Incluso al final del proceso UPD no se alcanza a depositar una monocapa completa de cobre, como ocurre en las superficies de Au(111) sin yodo. El efecto cinético se observa al analizar los tiempos de los máximos cronoamperométricos, los cuales ocurren a tiempos mayores de los correspondientes a los depósitos de cobre sobre Au(111).

Finalmente es conveniente enfatizar, que los resultados aquí expuestos, son producto de un enfoque interdisciplinario, donde las técnicas electroquímicas se combinan con éxito con las técnicas de superficie como la microscopía de barrido de efecto túnel.

*Palabras clave:* electrodepuestos, microscopía de barrido de efecto túnel, cobre, oro, cinética electroquímica.



**A B S T R A C T** of the Thesis of **ALEJANDRO MARTÍNEZ RUÍZ**, presented as partial requirement to obtain the degree of **DOCTOR IN SCIENCES in PHYSICS OF MATERIALS**. Ensenada, Baja California, México. December 2000.

**ELECTROCHEMISTRY AND THE SCANNING TUNNELING MICROSCOPY OF  
THE POTENTIAL DEPOSITION OF Cu ON Au(111) WITH PREADSORBED  
IODINE**

**ABSTRACT**

The kinetics of underpotential (UPD) and the overpotential deposition (OPD) of copper on bare Au(111) and Au(111) covered with a monolayer of iodine were investigated by cyclic voltametry (CV), chronoamperometry (CA) and electrochemical scanning tunneling microscopy (EC-STM) techniques. The identification and characterization of the deposition process were based on a quantitative analysis of the current transients curves. For copper UPD the nucleation mechanism is characterized as a 2D-Li process, where as a 3D-DC process is suggested for copper OPD. It was found that the shape of the Cu deposition voltamogram is a sensitive function on the structure of iodine layer, and that the kinetic electrodeposition of copper on the iodine-modified Au(111) electrode is a slower process than for copper on bare Au(111) for pH 1 and pH 4. Analysis of the cyclic voltamograms shows a great stability of the iodine layer during the UPD and OPD processes.

In situ EC-STM studies reveal different iodine adlayer structures before and during the underpotential deposition (UPD) of copper. Before initiating the UPD process, a  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$  structure of the iodine adlayer is observed on wide terraces as reported in similar studies. For more negative potentials the  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$  structure transforms to a more compact  $(3 \times 3)$  structure with two observed variations, depending on their relative position to the underlying substrate and sometimes coexisting in the same terrace. During UPD a variety of different iodine structures are observed as a function of deposited copper, which promotes an additional compression of the iodine layer until it forms CuI bilayer, in agreement with previously reported X-ray diffraction data. At the end of the UPD process a Cu  $(1 \times 1)$  monolayer is formed with a lattice parameter equal to that of the gold substrate with no clearly defined iodine structure on top of the Cu adlayer. The same structures are also observed during the anodic cycle where the stripping of the copper layer takes place, returning to the initial iodine  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$  structure. Our results strongly suggest that the iodine adlayer is present as the top layer during the process of electrodeposition and stripping of Cu. A qualitative description is given for the observed structural transition in terms of iodine-substrate and iodine-iodine interactions.

For OPD process a 3D growth takes place on top of the 2D phase of the UPD modified substrate following either a Frank-van der Merwe (low overpotential) or Stranski-Krastanov growth mode (high overpotential).

*Keywords:* electrochemical methods, scanning tunneling microscopy, chemisorption, surface structure, copper, gold, iodine, solid-liquid interfaces.



*Con todo mi amor a:*

*Juanita,*

*Blanca Margarita,*

*Nina Alejandra,*

*Giovanna,*

*Valeria.*

*Agradezco a:*

*Dr. Nikola Batina,*

*Dr. José Valenzuela Benavides,*

*Dr. Leonel S. Cota Araiza,*

*Dr. Mario H. Farias Sánchez,*

*Dr. Leonardo Morales de la Garza,*

*Dr. Manuel Palomar Pardavé,*

*M.C. Oscar Aguirre L.*

*Excelentes personas y brillantes científicos.*

*Agradezco también a:*

*Dra. María T. Ramírez Silva (UAM-I),  
M.C. Eloisa Aparicio Ceja (CCMC-UNAM),  
Alejandro Tiznado V. (CCMC-UNAM),  
L.C.C. Margot Sainz Romero (CCMC-UNAM),  
Carlos Carballo B. (CICESE),  
Guadalupe Morales Carrillo (CICESE),  
Giovanna Martínez Arellano (F.C.-UABC).*

*Su apoyo incondicional contribuyó para hacer posible este  
trabajo.*



***Mi agradecimiento a las siguientes instituciones por su  
valioso apoyo:***

***Universidad Autónoma de Baja California***

***Centro de Investigación Científica y de Educación  
Superior de Ensenada***

***Universidad Nacional Autónoma de México***

***Universidad Autónoma Metropolitana***

***Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología***

# Contenido

Página

|                                                                                          |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>I. Introducción.....</b>                                                              | <b>1</b>  |
| <b>II. Aspectos Teóricos Fundamentales.....</b>                                          | <b>5</b>  |
| II.1 Fundamentos de electroquímica.....                                                  | 5         |
| II.1.1. El proceso óxido-reducción.....                                                  | 5         |
| II.1.2. La doble capa electroquímica.....                                                | 10        |
| II.1.3. Transferencia de carga.....                                                      | 12        |
| II.1.4. Transporte de masa.....                                                          | 18        |
| II.1.4.1. Difusión.....                                                                  | 19        |
| II.1.5. Electroquímica analítica.....                                                    | 21        |
| II.1.5.1. Mediciones potenciométricas.....                                               | 21        |
| II.1.5.2. Mediciones galvanostáticas y potencioestáticas.....                            | 23        |
| II.1.5.2.1. Mediciones galvanostáticas.....                                              | 24        |
| II.1.5.2.2. Mediciones potencioestáticas.....                                            | 26        |
| II.1.6. Convenciones electroquímicas.....                                                | 27        |
| II.1.7. Técnicas electroquímicas utilizadas en este trabajo.....                         | 29        |
| II.1.7.1. Voltamperometría.....                                                          | 29        |
| II.1.7.2. Cronoamperometría.....                                                         | 32        |
| II.1.8. Aspectos fundamentales de la electrocristalización.....                          | 35        |
| II.1.8.1. Nucleación 2D limitada por la incorporación de<br>ad-átomos a la red.....      | 43        |
| II.1.8.2. Nucleación 3D limitada por la difusión de<br>la especie activa.....            | 44        |
| II.2 Aspectos Fundamentales de STM.....                                                  | 46        |
| II.2.1. El efecto túnel.....                                                             | 46        |
| II.2.2. Microscopía de barrido de efecto túnel.....                                      | 51        |
| II.2.3. Electroquímica y microscopía de barrido de efecto<br>Túnel in situ (EC-STM)..... | 55        |
| <b>III. Materiales y Métodos.....</b>                                                    | <b>59</b> |
| III.1. Preparación del electrodo de trabajo.....                                         | 59        |
| III.1.1 Horneado de la película de Au.....                                               | 59        |
| III.1.2. PreadSORCIÓN de yodo.....                                                       | 61        |
| III.2. Voltamperometría cíclica (VC) y Cronoamperometría (CA)....                        | 61        |
| III.3 Electroquímica y Microscopía de barrido de efecto túnel<br>in situ.....            | 61        |

|                                                                                                                                              |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>IV. Resultados y Discusión.....</b>                                                                                                       | <b>63</b> |
| IV.1 Depósito de Cu/I-Au(111)/ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en la región de subpotencial (UPD).....                                        | 63        |
| IV.1.1. pH 1.....                                                                                                                            | 63        |
| IV.1.1.1. Voltamperometría cíclica .....                                                                                                     | 63        |
| IV.1.1.1.1. Estabilidad UPD de la película de yodo.....                                                                                      | 71        |
| IV.1.1.1.2. Evaluación de la densidad de carga a partir de datos voltamperométricos.....                                                     | 74        |
| IV.1.1.2. Cronoamperometría.....                                                                                                             | 78        |
| IV.1.1.2.1. Transitorios potencioestáticos de Cu sobre I-Au(111) a pH 1.....                                                                 | 78        |
| IV.1.2. pH 4.....                                                                                                                            | 90        |
| IV.1.2.1. Voltamperometría cíclica.....                                                                                                      | 90        |
| IV.1.2.2. Transitorios potencioestáticos de corriente.....                                                                                   | 93        |
| IV.2. Depósito de Cu sobre I-Au(111) en la región de sobrepotencial (OPD).....                                                               | 103       |
| IV.2.1. pH 1.....                                                                                                                            | 104       |
| IV.2.1.1. Voltamperometría cíclica.....                                                                                                      | 104       |
| IV.2.1.2. Estabilidad de la película de yodo.....                                                                                            | 108       |
| IV.2.1.3. Cronoamperometría: transitorios potencioestáticos a pH 1.....                                                                      | 110       |
| IV.2.1.4. Análisis de la densidad de carga a partir de los transitorios de corriente.....                                                    | 115       |
| IV.2.1.5. Parámetros cinéticos.....                                                                                                          | 119       |
| IV.2.2. pH 4.....                                                                                                                            | 123       |
| IV.2.2.1. Voltamperometría cíclica.....                                                                                                      | 123       |
| IV.2.2.2. Cronoamperometría: transitorios potencioestáticos a pH 4.....                                                                      | 127       |
| IV.2.2.3. Análisis de densidad de carga a partir de los transitorios de corriente.....                                                       | 133       |
| IV.2.2.4. Parámetros cinéticos.....                                                                                                          | 136       |
| IV.3. Electroquímica y microscopía de barrido de efecto túnel In situ EC-STM UPD y OPD de Cu/I-Au(111)/ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ..... | 142       |
| IV.3.1. Análisis e interpretación de imágenes UPD y OPD.....                                                                                 | 142       |
| IV.3.1.1. Región de subpotencial (UPD).....                                                                                                  | 143       |
| IV.3.1.1.1. Panorámica general del proceso.....                                                                                              | 143       |
| IV.3.1.1.2. Análisis seccional UPD.....                                                                                                      | 155       |
| IV.3.1.1.3. Análisis detallado del proceso UPD de Cu sobre I-Au(111).....                                                                    | 168       |
| IV.3.1.2. Región de sobrepotencial.....                                                                                                      | 186       |

|                             |            |
|-----------------------------|------------|
| <b>V. Conclusiones.....</b> | <b>199</b> |
|-----------------------------|------------|

|                               |            |
|-------------------------------|------------|
| <b>Literatura Citada.....</b> | <b>204</b> |
|-------------------------------|------------|

**Apéndices:**

|                                                                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Modelos teóricos que describen los procesos de nucleación<br>2D y 3D.....                                      | 211 |
| 2. Diagrama de existencia predominio para las especies solubles<br>e insolubles de Cu(II) en ácido sulfúrico..... | 222 |



# Lista de Figuras

## Página

|                                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Celda electroquímica básica de dos electrodos.....                                                                                                                                                                                                              | 6  |
| Figura 2. Doble capa eléctrica en solución acuosa (Vasos y Ewing, 1987).....                                                                                                                                                                                              | 11 |
| Figura 3. Diagrama esquemático de una celda electroquímica con tres electrodos (Oropeza M.T., <i>et al.</i> , 1995).....                                                                                                                                                  | 14 |
| Figura 4. Ley de Fick para la difusión lineal: a) difusión de reactivo y producto. b) concentración vs. distancia perpendicular a la superficie del electrodo. c) balance del flujo perpendicular a la superficie del electrodo (Oropeza M.T., <i>et al.</i> , 1995)..... | 20 |
| Figura 5. Dos tipos de mediciones de potencial. a) potenciómetro; el voltaje $E_p$ se ajusta manualmente hasta que sea exactamente igual a $E_{celda}$ . b) seguidor electrónico de voltaje (Vasos y Ewing, 1987).....                                                    | 22 |
| Figura 6. Un galvanostato de tres electrodos. Los compartimentos A, B y C, pueden contener soluciones de diferente composición (Vasos y Ewing, 1987).....                                                                                                                 | 25 |
| Figura 7. Un potenciostato de tres electrodos (Vasos y Ewing, 1987).....                                                                                                                                                                                                  | 26 |
| Figura 8. Voltamograma típico de barrido lineal para un sistema reversible (Vasos y Ewing, 1987).....                                                                                                                                                                     | 30 |
| Figura 9. Voltamperograma cíclico para un sistema reversible (Vasos y Ewing, 1987).....                                                                                                                                                                                   | 31 |
| Figura 10. Voltamograma cíclico de un sistema quasi-reversible comparado con uno reversible, (Brett y Oliveira, 1996).....                                                                                                                                                | 32 |
| Figura 11. Evolución de la corriente con el tiempo al aplicar un pulso de potencial (transitorio de corriente) (Brett y Oliveira, 1996).....                                                                                                                              | 33 |
| Figura 12. Principales etapas de un proceso de electrocristalización.....                                                                                                                                                                                                 | 35 |
| Figura 13. Iones solvatados colocados en distintos sitios de la superficie del sustrato y sus valores(m) de coordinación cúbica, (Bockris y Reddy, 1980).....                                                                                                             | 37 |
| Figura 14. Barrera rectangular de potencial con ancho $d$ y altura $V$ superior a la energía $E$ del electrón, (Wiesendanger R., 1994).....                                                                                                                               | 46 |

## Lista de figuras (continuación)

## Página

|                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 15. Diferencia entre la teoría clásica y la teoría cuántica, (Bleaney B., 1984).....                                                                                                                                                                                                   | 47 |
| Figura 16. Barrera de potencial entre dos electrodos. a) Dos electrodos separados por el vacío. b) Los dos electrodos con el mismo nivel de Fermi. c) La aplicación de un voltaje posibilita el efecto túnel, ( Tersoff y Lang, en Stroscio y Kaiser, 1993).....                              | 48 |
| Figura 17. Fabricación de puntas o tips por disolución electroquímica.....                                                                                                                                                                                                                    | 52 |
| Figura 18. Modos de operación del STM. a) Modo de corriente constante. b) Modo de altura constante, (Hansma y Tersoff, 1987).....                                                                                                                                                             | 53 |
| Figura 19. Sistema de control mecánico-electrónico para la aguja de tunelamiento (tip), llamado también sistema Feedback Loop (Dunphy J., 1995).....                                                                                                                                          | 54 |
| Figura 20. Sistema que acopla un Microscopio de Efecto Túnel con un Potenciostato para la obtención de imágenes in situ de reacciones electroquímicas de superficie (Siegenthaler H. and Christoph R., 1980).....                                                                             | 56 |
| Figura 21. Microcelda típica para estudios EC-STM (Siegenthaler H. and Christoph R., 1980).....                                                                                                                                                                                               | 57 |
| Figura 22. Imagen STM de 180nm x 180nm en la que se observan granos de Au(111) antes de hornear en flama de hidrógeno.....                                                                                                                                                                    | 59 |
| Figura 23. Imagen STM de 120nm x 120nm en la que se observan amplias terrazas de Au(111) después de hornear.....                                                                                                                                                                              | 60 |
| Figura 24. Espectro de difracción de rayos X de las películas de Au(111) utilizadas como sustrato.....                                                                                                                                                                                        | 60 |
| Figura 25. Voltamperogramas cíclicos correspondientes al depósito y disolución de cobre sobre: (a) electrodo de Au(111). (b) electrodo de I-Au(111). En una solución de CuSO <sub>4</sub> 0.05mM en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M, pH 1. Velocidad de barrido 10mVs <sup>-1</sup> ..... | 64 |
| Figura 26. Transferencia de carga durante los procesos UPD de Cu sobre Au(111) y I-Au(111) a pH 1.....                                                                                                                                                                                        | 65 |
| Figura 27. Voltamperograma cíclico del proceso UPD de cobre sobre un electrodo de I-Au(111), pH 1. Velocidad de barrido 15 mVs <sup>-1</sup> .....                                                                                                                                            | 66 |



Figura 28. Voltamperogramas cíclicos que muestran la dependencia de los máximos catódicos y anódicos de la velocidad de barrido.....67

Figura 29. Muestra los mismos VC de la figura 28 normalizados respecto a la velocidad de barrido.....68

Figura 30. Muestra las magnitudes de variación de las densidades de corriente y las posiciones de los máximos catódicos respecto de la velocidad de barrido.....69

Figura 31. Variación de los máximos catódico/anódico respecto de la velocidad de barrido.....70

Figura 32. Presenta un conjunto de VC consecutivos que muestran el límite anódico de estabilidad de la capa de yodo durante el depósito y disolución de cobre sobre I-Au(111).....72,73

Figura 33. Variación de la densidad de carga total transferida durante la reducción UPD de Cu sobre Au(111), respecto a la velocidad de barrido del potencial.....75

Figura 34. Porcentaje de densidad de carga de reducción en tres regiones del VC de Cu/I-Au(111) y su dependencia de la velocidad de barrido del potencial.....76

Figura 35. Cobertura de Cu en tres regiones del VC de Cu/I-Au(111) y su dependencia de la velocidad de barrido del potencial.....77

Figura 36. Familia de transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos durante el depósito a subpotencial de Cu sobre I-Au(111) dentro de las regiones II y III.....79

Figura 37. Transitorio de corriente a 0.098V. Se observa claramente el proceso de descarga de la doble capa seguido de un máximo de corriente que aparece a los 3.8 segundos para luego decaer de manera monotónica. ....80

Figura 38. Gráfica que relaciona el potencial del pulso y la densidad de carga total del transitorio del depósito de Cu/I-Au(111).....81

Figura 39. Comparación entre transitorios teóricos y experimentales. Cada gráfica muestra las distintas contribuciones a la densidad de corriente total. a) 0.120V, b) 0.080V y c) 0.060V.....83

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 40. Variación con el potencial de $\log I_m$ y $\log t_m$ . UPD de Cu <sup>2+</sup> /I-Au(111)pH 1.                                                                                                                                                                                             | 85  |
| Figura 41. Variación con el potencial de $\log k_2$ , $\log k_4$ y $\log k_6$ .                                                                                                                                                                                                                        | 86  |
| Figura 42. Comparación de las densidades de carga entre los procesos de adsorción y nucleación en relación al potencial. a) Densidad de carga del proceso de adsorción y los procesos de nucleación 2D. b) Porcentaje de contribución de los procesos de adsorción y total de nucleación.              | 88  |
| Figura 43. Voltamogramas cíclicos UPD de cobre sobre Au(111): a) pH 1, b) pH 2.5 y c) pH 4.                                                                                                                                                                                                            | 92  |
| Figura 44. Familia de transitorios potencioestáticos de corriente del depósito UPD pH 4 de Cu sobre I/Au(111).                                                                                                                                                                                         | 94  |
| Figura 45. Muestra las gráficas que relacionan el potencial del pulso con la densidad de carga total del transitorio (figura 45a) y la cobertura (figura 45b).                                                                                                                                         | 95  |
| Figura 46. Comparación entre transitorios teóricos y experimentales, UPD pH 4. Cada gráfica muestra las distintas contribuciones a la densidad de corriente total. a) 0.040V, b) 0.020V y c) 0.00V.                                                                                                    | 97  |
| Figura 47. Comportamiento lineal de los logaritmos de los máximos de: a) densidad de corriente, b) tiempo, c) constante de adsorción $k_2$ , todos respecto al subpotencial.                                                                                                                           | 99  |
| Figura 48. Comparación en UPD pH 4, de las densidades de carga entre los procesos de adsorción y nucleación en relación al potencial. a) Densidad de carga del proceso de adsorción y los procesos de nucleación 2D, b) Porcentaje de contribución de los procesos de adsorción y total de nucleación. | 101 |
| Figura 49. Voltamperogramas cíclicos del proceso OPD de cobre sobre: a) electrodo de Au(111). b) electrodo de I-Au(111). pH 1. Velocidad de barrido $15\text{mVs}^{-1}$ .                                                                                                                              | 105 |
| Figura 50. Voltamperogramas cíclicos consecutivos en la región OPD para cobre sobre I-Au(111). Velocidad de barrido $15\text{mVs}^{-1}$ .                                                                                                                                                              | 108 |
| Figura 51. Estabilidad de la capa de yodo sobre Au(111). VC típico de cobre UPD sobre I-Au(111), obtenido después de cincuenta y cinco diferentes ciclos OPD. Velocidad de barrido $15\text{mVs}^{-1}$ .                                                                                               | 109 |



|                                                                                                                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 52. Familia de transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante el depósito a sobrepotencial (OPD) de cobre sobre I-Au(111) pH 1.....                                                                      | 110 |
| Figura 53. Gráfica de $-I$ contra $t^{-1/2}$ correspondiente al transitorio 0.350V a $-0.100V$ . La relación lineal de estos parámetros evidencia el control difusional en el proceso OPD de Cu/I-Au(111) pH 1.....            | 112 |
| Figura 54. Comparación entre tres transitorios de corriente experimentales obtenidos a: a) $-0.080V$ , b) $-0.100V$ y c) $-0.200V$ y sus correspondientes transitorios teóricos. OPD, Cu/I-Au(111) pH 1.....                   | 114 |
| Figura 55. Variación de la densidad de carga total de reducción en el proceso OPD de Cu sobre I-Au(111), pH 1, como función del pulso potencioestático.....                                                                    | 117 |
| Figura 56. Contribución de los procesos de adsorción y nucleaciones 2Di-Li y 3D-DC, a la densidad de carga total del transitorio OPD de Cu sobre I-Au(111), pH 1. a) densidad de carga b) porcentaje de densidad de carga..... | 117 |
| Figura 57. Contribución de los procesos de adsorción y nucleación (2Di-Li + 3D-DC), a la densidad de carga total del transitorio OPD de Cu sobre I-Au(111), pH 1. a) densidad de carga b) porcentaje de densidad de carga..... | 118 |
| Figura 58. Gráfica de $\log k_2$ contra el sobrepotencial ( $-E$ ) para el proceso OPD de Cu sobre I-Au(111), pH 1.....                                                                                                        | 120 |
| Figura 59. Gráfica de $\log A$ contra el sobrepotencial ( $-E$ ) para el proceso OPD de Cu sobre I-Au(111), pH 1.....                                                                                                          | 121 |
| Figura 60. Voltamperograma cíclico del proceso OPD de cobre sobre un electrodo de I-Au(111), pH 4. Velocidad de barrido $10mVs^{-1}$ .....                                                                                     | 124 |
| Figura 61. Voltamperogramas cíclicos del proceso OPD de cobre sobre un electrodo de I-Au(111), pH 4, como función del límite del potencial catódico. Velocidad de barrido $10mVs^{-1}$ .....                                   | 125 |
| Figura 62. Familia de transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante el depósito a sobrepotencial de Cu sobre I-Au(111) a pH 4.....                                                                             | 127 |
| Figura 63. Gráfica de $-I$ contra $t^{-1/2}$ (Cottrell) correspondiente al transitorio OPD de Cu sobre I-Au(111), pH4, con pulso de 0.350V a $-0.080V$ .....                                                                   | 128 |

|                                                                                                                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 64. Comparación de tres transitorios de corriente experimentales obtenidos a: a) -0.060V, b) -0.080V y c) -0.100V y sus correspondientes transitorios teóricos. OPD, pH 4.....                                          | 131 |
| Figura 65. Variación de la densidad de carga total de reducción en el proceso OPD de Cu sobre I-Au(111), pH 4, como función del pulso potencioestático.....                                                                    | 133 |
| Figura 66. Contribución de los procesos de adsorción y nucleaciones 2Di-Li y 3D-DC, a la densidad de carga total del transitorio OPD de Cu sobre I-Au(111), pH 4. a) densidad de carga b) porcentaje de densidad de carga..... | 134 |
| Figura 67. Contribución porcentual de los procesos de adsorción y nucleación (2Di-Li + 3D-DC), a la densidad de carga total del transitorio OPD de Cu sobre I-Au(111), pH 4.....                                               | 135 |
| Figura 68. Gráfica de $\log k_2$ contra el sobrepotencial (-E) para el proceso OPD de Cu sobre I-Au(111), pH 4.....                                                                                                            | 136 |
| Figura 69. Gráfica de $\log A$ contra el sobrepotencial (-E) para el proceso OPD de Cu sobre I-Au(111), pH 4.....                                                                                                              | 138 |
| Figura 70. Influencia del pH en: a) velocidad de nucleación y b) densidad de sitios activos, en el proceso OPD de Cu sobre I-Au(111).....                                                                                      | 140 |
| Figura 71. Imágenes EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111), a los subpotenciales: a) 0.350V, b) 0.350V, c) 0.350V a 0.250V y c) 0.350V. $E_{tip} = 0.022V$ y $I_t = 17nA$ .....                             | 142 |
| Figura 72. Imágenes EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111), a los subpotenciales: e) 0.250V, f) 0.200V, g) 0.150V y h) 0.150V. $E_{tip} = 0.022V$ y $I_t = 17nA$ .....                                      | 145 |
| Figura 73. Imágenes EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111), a los subpotenciales: i) 0.150V, j) 0.050V, k) 0.010V y l) 0.350V. $E_{tip} = 0.022V$ y $I_t = 17nA$ .....                                      | 147 |
| Figura 74. Imágenes EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111), a los subpotenciales: m) 0.320V, n) 0.310V, o) 0.300V y p) 0.280V. $E_{tip} = 0.022V$ y $I_t = 17nA$ .....                                      | 149 |
| Figura 75. Imágenes EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111), a los subpotenciales: q) 0.270V, r) 0.260V, s) 0.250V y t) 0.240V. $E_{tip} = 0.022V$ y $I_t = 17nA$ .....                                      | 150 |



## Lista de figuras (continuación)

## Página

Figura 76. Imágenes EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111), a los subpotenciales: u) 0.200V, v) 0.140V, w) 0.120V y x) 0.090V.  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ .....152

Figura 77. Imágenes EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111), a los subpotenciales: a') 0.350V, b') 0.260V, c') 0.260V y d') 0.350V.  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ .....153

Figura 78. Imágenes EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111), todas al subpotencial de 0.260V.  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ .....155

Figura 79. Imágenes EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111) a 0.350V. a) terrazas y escalón, b) z de 79a, c) imagen tridimensional de 79a, d) imagen sin filtrar del acercamiento en una terraza, e) z de 79d, f) imagen tridimensional de 79d..  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ .....157-158

Figura 80. Imagen EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111) que presenta una estructura que se observa entre 0.330V y 0.240V, siempre y cuando el  $\Delta E$  sea a partir de 0.350V y menor a 0.100V. a) imagen sin filtrar, b) z, c) imagen tridimensional de 80a.  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ .....160

Figura 81. Imagen EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111) a 0.0260V. a) imagen sin filtrar, b) z, c) imagen tridimensional de 81a.  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ .....162

Figura 82. Imagen EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111) a 0.150V. a) imagen sin filtrar, b) z, c) imagen tridimensional de 82a, d) imagen tridimensional y filtrada de una sección de la imagen (82d).  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ .....164-165

Figura 83. Imagen EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111), tridimensional y filtrada de la original obtenida a 0.050V.  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ .....166

Figura 84. Imagen EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111) a 0.010V. a) imagen sin filtrar, b) z, c) imagen tridimensional.  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ .....167

Figura 85. Imagen EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111) 7.2nm x 7.2nm, no filtrada, grabada a 0.350V y que presenta átomos de yodo sobre Au(111) en una estructura  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$ .  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ .....169



Figura 86. Modelo de esferas de la estructura  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$  de I-Au(111) en ácido sulfúrico al potencial de 0.350V vs. Cu/Cu<sup>2+</sup> .....170

Figura 87. a) Imagen EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111), área 7.2nm x 7.2nm, no filtrada, grabada a 0.320V y que presenta átomos de yodo sobre Au(111) en una estructura (3x3) asimétrica.  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ . b) modelo de esferas.....171

Figura 88. a) Imagen EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111), área 7.2nm x 7.2nm, no filtrada, grabada a 0.260V y que presenta átomos de yodo sobre Au(111) en una estructura (3x3) simétrica.  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ . b) modelo de esferas.....172

Figura 89. Imágenes EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111), filtradas de la original grabada a 0.120V. a) área de 7.2nm x 7.2nm mostrando hoyos, b) acercamiento a la misma superficie, área de 2.8nm x 2.8nm mostrando una estructura hexagonal de CuI sobre Au(111).  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ .....177

Figura 90. Gráfica que muestra la magnitud de  $d_{I-I}$  versus el potencial del electrodo.....182

Figura 91. Imagen EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111), filtrada de la original grabada a 0.010V, área 7.2nm x 7.2nm.,  $\theta_{Cu} \approx 0.7$ .  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ .....183

Figura 92. a) imagen EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111), no filtrada de 7.2nm x 7.2nm, grabada a 0.005V. Límite de los procesos UPD y OPD. Presenta una estructura de Cu (1x1) con un parámetro de red igual al de Au(111).  $\theta_{Cu} \approx 0.9$ .  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ . b) modelo de esferas .....184

Figura 93. Serie de imágenes EC-STM del proceso OPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111). a) -0.005V, b) -0.020V, c)-0.020V y d) -0.030V.  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ .....188

Figura 94. Análisis seccional de la imagen OPD de Cu/I-Au(111) en ácido sulfúrico, grabada a -0.005V.....190

Figura 95. Serie de imágenes EC-STM del proceso OPD de Cu/I-Au(111) en ácido sulfúrico. a) -0.040V, b) -0.050V, c)-0.050V y d) -0.060V.  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ .....191

Figura 96. a) Análisis seccional de la imagen grabada a -0.050V, b) z, c) presentación tridimensional.....192

## Lista de figuras (continuación)

## Página

Figura 97. Serie de imágenes EC-STM del ,proceso OPD de Cu/I-Au(111) en ácido sulfúrico. a)  $-0.070\text{V}$ , b)  $0.450\text{V}$ , c)  $0.450\text{V}$  y d)  $0.450\text{V}$ .  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ .....194

Figura 98. Serie de imágenes EC-STM del ,proceso OPD de Cu/I-Au(111) en ácido sulfúrico, grabadas a  $0.450\text{V}$ . Muestran la disolución del cobre.  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ .....196

Figura 99. Serie de imágenes EC-STM del ,proceso OPD de Cu/I-Au(111) en ácido sulfúrico. a)  $0.450\text{V}$ , b)  $-0.020\text{V}$ , c)  $-0.020\text{V}$  y d)  $0.450\text{V}$ .  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ .....197

Figura 100. Serie de imágenes EC-STM del ,proceso OPD de Cu/I-Au(111) en ácido sulfúrico, grabadas todas a un sobrepotencial de  $0.450\text{V}$ . Muestran la disolución del cobre depositado y la recuperación de la superficie I-Au(111) c(p x  $\sqrt{3}R-30^\circ$ ).  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ .....198

## Lista de Tablas

### Página

|                                                                                                                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabla I. Valores de los parámetros de ajuste de los transitorios teóricos (ecuación 67), a los transitorios experimentales de UPD de Cu/I-Au(111) en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 1..... | 84  |
| Tabla II. Densidades de carga de los tres procesos que contribuyen al depósito UPD de Cu/I-Au(111) en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 1 y su dependencia del pulso potencioestático.....    | 89  |
| Tabla III. Valores de los parámetros de ajuste de los transitorios teóricos (ec. 67), a los transitorios experimentales UPD de Cu/I-Au(111) en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 4.....       | 98  |
| Tabla IV. Densidades de carga de los mecanismos involucrados en el proceso UPD de Cu/I-Au(111) en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 4, como función del potencial.....                        | 100 |
| Tabla V. Parámetros cinéticos y densidades de carga de los procesos de adsorción y nucleación OPD de cobre sobre I- Au(111), pH 1.....                                                        | 116 |
| Tabla VI. Parámetros cinéticos de adsorción y coeficiente de transferencia, como función del sobrepotencial para OPD de Cu/I-Au(111) en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 1.....              | 120 |
| Tabla VII. Parámetros cinéticos y densidades de carga de los procesos de adsorción y nucleación OPD de cobre sobre I-Au(111), pH 4.....                                                       | 132 |
| Tabla VIII. Tabla comparativa de los parámetros A y N <sub>0</sub> en los procesos OPD de cobre sobre Au(111) y I-Au(111) a pH 1 y pH 4.....                                                  | 137 |
| Tabla IX. Distancias interatómicas Cu-Cu y I-I reportadas en la literatura.....                                                                                                               | 180 |



## I. INTRODUCCIÓN

El depósito electroquímico de la primera monocapa de un metal sobre un sustrato metálico con función trabajo mayor, sucede a potenciales más positivos que el potencial de Nernst. Este fenómeno se conoce como depósito a subpotencial (UPD, under potential deposition). En los últimos años, la atención se ha concentrado en los depósitos (UPD y OPD, over potential deposition) de metales sobre monocristales o películas monocristalinas, así como en superficies metálicas cristalinas modificadas con adsorbatos.

La aparición de la microscopía de efecto túnel (STM, Scanning Tunneling Microscopy) en 1982 (Binnig y Rohrer, 1982) y sus aplicaciones en electroquímica in situ en 1986 (Sonnenfeld y Hansma, 1986), coadyuva a un importante avance de la electroquímica de superficies (Gewirth y Niece, 1997). En 1988 se produjeron los primeros resultados de aplicar las técnicas EC-STM. Kolb, D. M., *et al.*, 1988, por primera vez estudiaron los cambios que un potencial produce en la superficie de Au. Observaron grandes terrazas de varios cientos de angstroms en una superficie de Au(111) y aunque no lograron resolución atómica en estas terrazas, pudieron diferenciar escalones monoatómicos de 2.5Å. Al agregar  $\text{Cl}^-$  los autores obtuvieron imágenes con alteración de la superficie al adsorber y desorber el  $\text{Cl}^-$ , esto lo relacionaron con la movilidad del oro siguiendo al  $\text{Cl}^-$ . Uno de los aspectos importantes de los procesos a subpotencial, es la fuerte dependencia que éstos presentan con el tipo de anión en el electrolito. Se han observado diversas estructuras en determinados sustratos, producto de la coadsorción del adsorbato y el anión. Shi, Z. *et al.*, 1994, estudiaron el Au(111) en la presencia de  $\text{Cl}^-$  y otros aniones, incluso el depósito a subpotencial de Cu en presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$ .

Para el caso del  $\text{Cl}^-$ , reportaron que al incrementar la concentración de  $\text{Cl}^-$  en la superficie, la cantidad de Cu que se adsorbe es más de una monocapa, presentando la formación de aglomerados.

Cu sobre Au(111) en solución de sulfato ( $\text{SO}_4^{=}$ ), es un ejemplo muy claro de comportamiento a subpotencial. En depósitos metal-metal realizados en ultra alto vacío (UHV), nunca se observan estructuras abiertas, excepto en la formación de aleaciones. En ambiente electroquímico estas estructuras son muy comunes. En el caso UPD de Cu sobre Au(111) en presencia de  $\text{SO}_4^{=}$ , las imágenes de EC-STM muestran una estructura de  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$  que sugieren 1/3 de monocapa de Cu adsorbida. Sin embargo, estudios de dispersión superficial por rayos-X (SXS) reportados por Toney *et al.*, 1995, y Zhang *et al.*, 1996, demuestran que los ad-átomos de Cu forman una red en forma de panal (honeycomb), colocándose un Cu sobre tres átomos de Au (simetría tres), mientras los aniones sulfato ocupan los centros del panal. En otras palabras, 1/3 de monocapa de sulfato forma una estructura de  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-1SO}_4$ , mientras que los átomos de Cu están arreglados en forma de panal con un recubrimiento de 2/3 de monocapa.

Recientemente, Itaya *et al.*, 1997 y Batina *et al.*, 1997, entre otros, han caracterizando la influencia del yodo (I) preadsorbido en electrodos monocristalinos. I sobre Au y Pt, forma una capa estable que protege la superficie del medio ambiente aéreo, incluso electrolítico, actuando en este último activamente en el proceso de electrodeposición. Estudios de I/Au(111) en ultra alto vacío revelan entre otras, una estructura de  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ , que en medio electrolítico de  $\text{HClO}_4$  tiene un comportamiento  $c(p \times \sqrt{3}\text{R-}30^\circ)$ ,

donde  $p$  varía de 3.0 a 2.49 según el potencial impuesto (Itaya *et al.*, 1997 y Batina *et al.*, 1997).

En relación a la cinética de los procesos UPD y OPD de Cu sobre Au(111), el trabajo ha sido escaso. Hölzle *et al.*, 1993 y Pardavé *et al.*, 2000, reportaron que para el proceso UPD la nucleación es bidimensional e instantánea, limitada por la incorporación de ad-átomos a la red (2D-Li), mientras que para OPD, Pardavé *et al.*, 2000, reporta una nucleación de tipo tridimensional limitada por la difusión (3D-DC). En la literatura no se encuentran reportados estudios de cinética electroquímica para depósitos UPD y OPD de Cu sobre I-Au(111), por lo que su estudio arrojaría información valiosa a electroquímica del cobre y al conocimiento de la influencia que tienen los aniones en los procesos de electrodeposición.

El interés por conocer mejor el proceso de formación de monocapas metálicas y orgánicas, y la adquisición de mayor información sobre los primeros estados de electrodeposición y la catálisis, son aspectos que motivan fuertemente los estudios en las regiones de subpotencial y sobrepotencial.

Partiendo de lo anterior, el objetivo de este trabajo consiste en el estudio de electrodeposiciones de Cu sobre electrodos de Au(111) con I preadsorbido. Se pretende identificar claramente la influencia del yodo en monocapa sobre el depósito de Cu, respecto a: potenciales de pico, densidades de corriente, transferencia de carga, formas de adsorción-nucleación y estructuras de la superficie debidas al potencial, al electrolito y al pH, y a la cantidad de Cu depositado.

Se presentan resultados de voltamperometría cíclica que caracterizan los procesos a subpotencial y sobrepotencial, tanto a pH 1 como a pH 4. Una película de Au(111)



monocristalino con yodo preadsorbido, posee un voltamperograma característico durante los depósitos de Cu en las regiones de subpotencial y sobrepotencial, por lo que es posible identificar los potenciales de pico, densidad de carga y la dependencia de éstos con la velocidad de barrido. Se presentan, también, los resultados cronoamperométricos que identifican el comportamiento cinético de los procesos UPD y OPD a pH 1 y a pH 4.

Finalmente, se presentan imágenes de EC-STM UPD y OPD con resolución atómica a distintos potenciales, que muestran las diferentes estructuras de la superficie y la gran sensibilidad de éstas a la forma y magnitud de la variación del potencial.

## II. ASPECTOS TEÓRICOS FUNDAMENTALES

### II.1. Fundamentos de electroquímica.

#### II.1.1. El proceso óxido-reducción.

Las reacciones electroquímicas son reacciones heterogéneas, es decir se llevan a cabo en la interfase electrodo/electrolito. De esta forma las especies electroactivas, iones o moléculas, son oxidadas o reducidas (proceso redox) sobre la superficie del electrodo, la cual actúa como fuente o receptor de electrones.

La importancia de una reacción redox, está en el hecho de que se puede hacer que la transferencia de electrones del reductor al oxidante, tenga lugar en un par de electrodos sumergidos en un medio electrolítico y conectados a un circuito controlador externo. En un electrodo (el ánodo) el reductor transfiere uno o más electrones, que para mantener un equilibrio eléctrico total, un número igual de electrones deberá abandonar dicho electrodo y pasar a través del circuito externo. Simultáneamente, el otro electrodo (cátodo) cede un número igual de electrones al oxidante. Esto constituye un circuito eléctrico completo y el alcance del proceso redox puede controlarse por medio de operaciones electrónicas en la parte externa del circuito. Es esta capacidad de controlar el alcance y la dirección de una reacción por medios eléctricos, lo que constituye la importante característica única de la electroquímica.

En la figura 1, se representa una celda electroquímica básica de dos electrodos. Este sistema está formado por una celda de dos compartimentos separados por un diafragma poroso, a fin de que no se mezclen las soluciones electrolíticas de sulfato de cinc y sulfato de cobre. Los electrodos, uno de cobre y otro de cinc cierran el circuito al conectarse a un

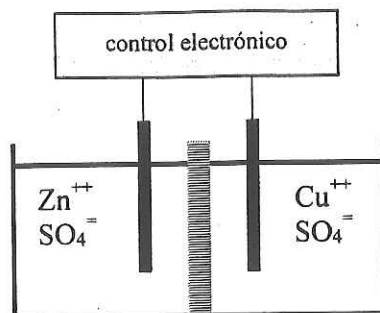
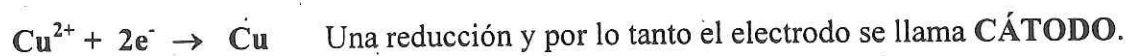
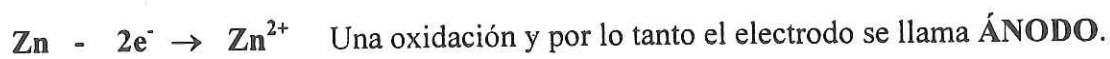


Figura 1 Celda electroquímica básica de dos electrodos.

instrumento de control. Por su naturaleza, el sistema de manera espontánea lleva a cabo las reacciones:



El sentido de las reacciones anteriores se puede invertir si el instrumento controlador aplica una diferencia de potencial ligeramente mayor a la diferencia de potencial natural del sistema.

Durante la oxidación, los electrones pasan de la solución al ánodo, o sea, la especie electroactiva se oxida.

Durante la reducción, los electrones pasan del cátodo a la solución, o sea, la especie electroactiva se reduce.

La velocidad de las reacciones electroquímicas puede expresarse en términos de la ley de Faraday: La cantidad de materia transformada electroquímicamente  $n$  (moles), es equivalente a la energía eléctrica  $Q$ , que pasa a través del electrodo:

$$n = \frac{Q}{zF} \quad (1)$$



en donde  $z$  es la cantidad de electrones intercambiada,  $F$  es la constante de Faraday (estimada como 96486.332 culombios/mol),  $n$  son los moles de la especie activa y  $Q$  la carga transferida. La carga  $Q$  se define como la integral de la corriente con respecto al tiempo:

$$Q = \int_0^t I dt \quad (2)$$

para el caso particular de una corriente constante:

$$Q = it \quad (3)$$

así, la ecuación (1) se convierte a:

$$n = \frac{it}{zF} \quad (4)$$

La derivada de esta ecuación con respecto al tiempo da una expresión para la velocidad de la reacción electroquímica:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{i}{zF} \quad (5)$$

donde  $-(dn/dt)$  representa la pérdida de reactante y es de signo opuesto a la velocidad de formación del producto. Las unidades de la ecuación son:  $\text{mol s}^{-1}$ .

Considerando que la reacción se lleva a cabo en la superficie de un electrodo, es conveniente relacionar la velocidad de reacción con el área del electrodo ( $A$ , en  $\text{cm}^2$ ):

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = \frac{I}{zF} \quad (6)$$

electrodo/electrólito entre el flujo de materia y el flujo de electrones por el circuito externo donde  $I$  es la densidad de corriente ( $I = i/A$ ). Las unidades en ambos lados de la ecuación (6) son:  $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , y la ecuación representa un balance en la interfase.

En la práctica, la dirección de la reacción y, por tanto, los electrodos que actúan como ánodo y los que actúan como cátodos, dependen de la naturaleza del instrumento externo. Si el instrumento es pasivo, cuando sólo permite o impide el flujo de los electrones, la celda presentará un ánodo y cátodo espontáneo. Por el contrario, en muchos experimentos electroanalíticos, se utiliza una instrumentación activa con el fin de controlar el flujo de los electrones. En este caso, los electrones se pueden forzar a que se muevan ya sea en la dirección espontánea o en la opuesta, e incluso es posible hacer que se muevan rápidamente en direcciones alternas, de manera que el ánodo y el cátodo se intercambien periódicamente.

Si se deja a la celda sin un instrumento externo de control, mostrará una diferencia de potencial  $E$ , entre sus electrodos, indicando la tendencia de los electrones a circular fuera de la celda. Este potencial, a su vez, es una medida de la energía libre,  $\Delta G$ , de la reacción:

$$E = -\frac{\Delta G}{zF} \quad (7)$$

en donde el signo negativo indica que, para una reacción espontánea,  $\Delta G$ , es negativa. El potencial de una celda electroquímica se toma siempre como positivo y representa la diferencia de potencial que se puede medir en forma física entre los electrodos.

La ecuación (7) es estrictamente válida sólo si no pasa corriente alguna a través de la celda. Esto se debe a que el paso de la corriente causa no sólo cambios en la concentración, sino también caídas de voltaje y efectos calóricos. Por fortuna, con las

corrientes muy pequeñas que necesitan los modernos dispositivos de medición, normalmente el error no es muy importante y se puede medir  $E$ , y por tanto  $\Delta G$ , con gran exactitud.

Para que la corriente eléctrica pase a través de la celda, deberán ocurrir los procesos redox (farádico) en ambos electrodos, hasta el grado de un mol por cada  $zF$  culombios. Por tanto, se puede escribir:

En los sistemas reversibles y de acuerdo con la ecuación (7), para cada valor de  $\Delta G$  existe un valor correspondiente del potencial  $E$  de la celda. Esta relación también es válida en el sentido inverso, de manera que si se impone un potencial  $E$  en una celda, la energía libre de la reacción cambiará la cantidad necesaria para que la reacción  $\Delta G = -zFE$  siga manteniéndose para corrientes insignificantes. Un valor más negativo de  $\Delta G$  hará que la reacción siga hacia adelante, mientras que un valor positivo invertirá la dirección. El sistema seguirá con un método que lo lleve a la condición de equilibrio. Este proceso se efectúa por cambios en las actividades (y por tanto, en las concentraciones), ya que  $\Delta G$  depende de las actividades de las especies en relación:

$$\Delta G = \Delta G^0 + \sum_i RT \ln a_i \quad (8)$$

en donde  $\Delta G^0$  es una constante que depende del estado de referencia, mientras que las variables simbolizadas por  $a_i$  son las actividades de las diferentes especies incluídas.

Al cambiar el potencial, las actividades en la ecuación (8) empezarán a cambiar hasta que  $\Delta G$  llegue a cero. Esto ocurre por medio de procesos redox, los cuales cambian las concentraciones relativas. Finalmente, se alcanza una forma de equilibrio en donde ya no ocurre ningún cambio adicional. No se trata de un verdadero equilibrio químico en el



sentido convencional, puesto que al retirar el potencial aplicado las reacciones volverán a ocurrir. Los equilibrios químicos y electroquímicos tendrán las mismas propiedades, incluyendo la reversibilidad, mientras se esté aplicando el potencial.

El control de  $\Delta G$  por medios eléctricos, como se anota anteriormente, es único en la química, ya que en medios exclusivamente químicos existe poco o ningún control sobre la energía libre de una reacción, una vez que se hayan mezclado los reactivos.

### II.1.2. La doble capa electroquímica.

La existencia de acumulaciones de carga en ambos lados de la interfase (electrodo/solución), ha sido reconocida durante mucho tiempo y se describe como una doble capa eléctrica. Con las investigaciones más recientes se ha demostrado que es de una estructura más compleja de lo que al principio se creyó, pero el término continúa en uso, aun cuando no describe fielmente la verdadera estructura de la interfase. El modelo presente es, en lo fundamental, el modelo propuesto por Stern en 1924, con algunas modificaciones de poca importancia (Vasos y Ewing, 1987).

Supóngase que el electrodo metálico tiene un exceso de cargas,  $q_m$ , ya sean de signo positivo o negativo. Para compensar electrónicamente dicho exceso, se forman tres zonas iónicas en la solución (figura 2). Una capa de iones, que en realidad tocan la superficie del electrodo, definen el plano de la “mayor aproximación”, que pasa por los centros de dichos iones, llamado *plano interior de Helmholtz* (PIH)..

La siguiente capa de iones se define como el *plano exterior de Helmholtz* (PEH). Este es el plano donde se encuentran la mayoría de los cationes y algunos aniones.

Finalmente, existe una capa difusa de cargas mixtas que se extienden dentro del cuerpo de la solución. La suma de todas las cargas en las tres capas de la solución,  $q_i$ , debe ser igual y de signo opuesto a la carga en el metal,  $q_m$ . El PIH y el PEH juntos, constituyen la *capa compacta* de cargas. La misma está sujeta con fuerza por el electrodo y puede sobrevivir aun cuando se saque al electrodo de la solución.

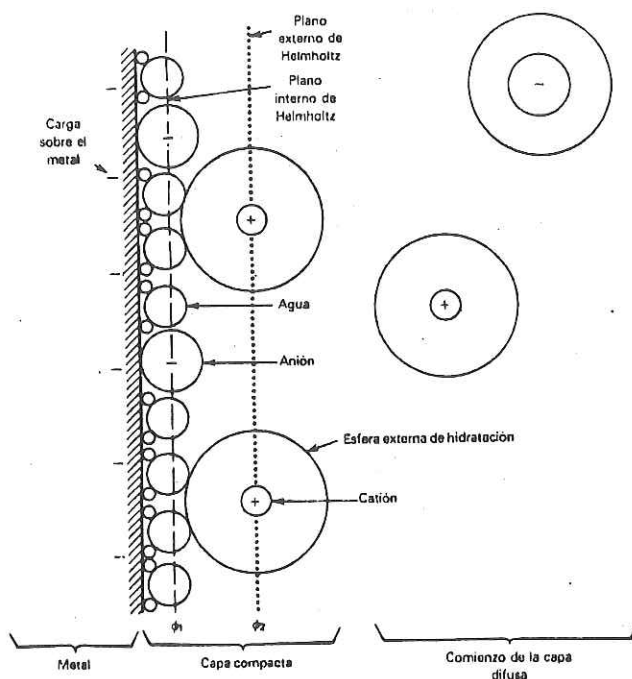


Figura 2. Doble capa eléctrica en solución acuosa (Vasos y Ewing, 1987).

La región PIH, contiene, en su mayoría, moléculas de solvente. Algunos iones, especialmente si no se hallan fuertemente solvatados y bajo condiciones apropiadas de potencial, pueden desplazar moléculas de los solventes y penetrar el PIH como *iones específicamente adsorbidos*. En la mayoría de los casos, se trata de aniones, pero a veces

pueden ser cationes y hasta pares de iones. Las fuerzas que los retienen dependen de la naturaleza del ión, así como del potencial. Por el contrario, los iones de la capa siguiente, el PEH, conservan sus esferas de solvatación y actúan recíproca y electrostáticamente con las demás especies cargadas y dentro del campo del electrodo.

La capacitancia de la doble capa consiste en la combinación de la capacitancia de la capa compacta en serie con la de la capa difusa. De las dos, la capa difusa depende de la cantidad de soluto y cambia notablemente en su espesor con la concentración. Por ejemplo, en una solución 0.1 M, podría extenderse sólo hasta unos 10 nm del electrodo, mientras que en una solución diluída podría llegar hasta  $10^{-3}$  mm.

En cambio, la capa compacta tiene sólo  $5 \times 10^{-7}$  mm de espesor y es bastante independiente de la concentración. Además de su efecto sobre la capacitancia, la variación en el espesor también afecta a la caída del potencial a través de la capa difusa. Para evitar las complicaciones que causan estos efectos, es costumbre emplear un *electrólito de soporte* con una concentración de por lo menos 0.1 M. Este es un electrólito inerte que contribuye al transporte de la electricidad a través de la solución, pero que es farádicamente inactivo. La capacitancia diferencial medida (9), muestra una dependencia bastante firme respecto del voltaje y de la naturaleza del electrólito especialmente sobre el anión.

$$C_{dl} = \frac{dQ}{dE} \quad (9)$$

### II.1.3. Transferencia de Carga.

Las reacciones óxido-reducción son llevadas a cabo únicamente cuando las especies electroactivas se encuentran a distancias moleculares de la superficie del electrodo, por lo que es necesario considerar las concentraciones en la superficie. Dichas especies deben



desplazarse del centro de la solución hacia el electrodo. Una vez llevada a cabo la reacción en la superficie de éste, las especies deben viajar nuevamente al centro de la solución, a fin de permitir que otras especies ocupen la superficie del electrodo y reaccionen. Esta continua conversión de reactivos en productos puede esquematizarse en los siguientes pasos, para una reacción del tipo:  $O + ne^- \rightleftharpoons R$ : (9b)

- a)  $O_{\text{solución}} \xrightarrow{\text{transferencia de masa}} O_{\text{electrodo}}$
- b)  $O_{\text{electrodo}} \xrightarrow{\text{transferencia electrónica}} R_{\text{electrodo}}$
- c)  $R_{\text{electrodo}} \xrightarrow{\text{transferencia de masa}} R_{\text{solución}}$

En donde la velocidad del proceso total depende del paso más lento. El sistema presentado aquí es el más simple, sin embargo el proceso puede complicarse si existe adsorción de reactivos o productos, reacciones químicas en el electrolito o en la superficie del electrodo, formación de fase o transferencia multielectrónica.

Las reacciones electroquímicas no son diferentes de las reacciones químicas ordinarias (homogéneas), en cuanto a que deben satisfacer condiciones termodinámicas y cinéticas para que se lleven a cabo. Sin embargo, las reacciones electroquímicas tienen, como se anotó anteriormente, una variable adicional —el potencial aplicado— que bajo ciertas condiciones puede usarse para superar impedimentos termodinámicos y/o cinéticos.

Consideremos un sistema de tres electrodos, uno de trabajo, otro auxiliar y un electrodo de referencia (este último no está en el sistema de la figura 1), sumergidos en una solución desoxigenada (para evitar evolución de oxígeno) que contiene bajas

concentraciones de las especies O y R, así como altas concentraciones de una sal inerte como KCl o KNO<sub>3</sub> (figura 3) (Oropeza M T., *et al.*, 1995).

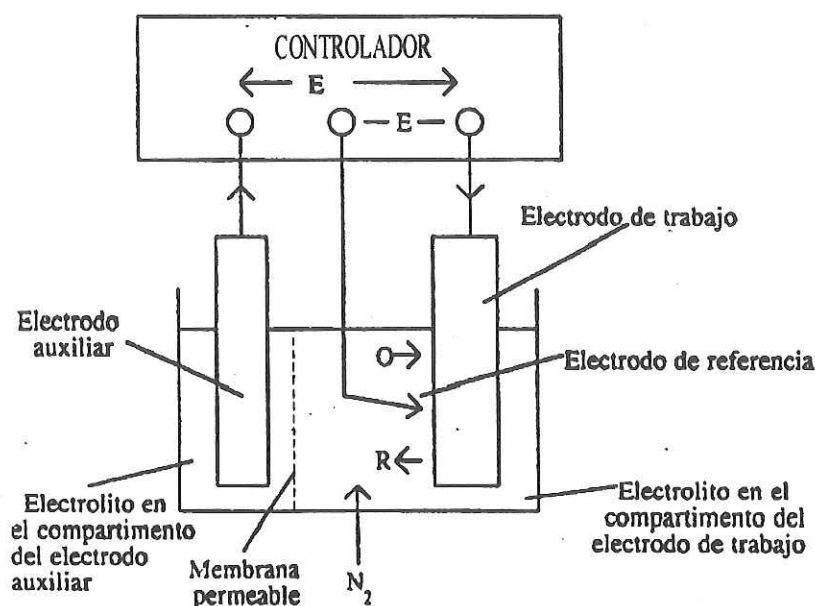


Figura 3. Diagrama esquemático de una celda electroquímica con tres electrodos (Oropeza M T., *et al.*, 1995).

La única reacción posible es (9b):  $O + ne^- \leftrightarrow R$

En el equilibrio, es decir cuando no existe una corriente neta entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, las concentraciones de O y R ( $C_O$ ,  $C_R$ ) permanecen sin cambio y el electrodo de trabajo asume un potencial de equilibrio  $E_e$  respecto al electrodo de referencia, descrito por la siguiente ecuación de Nernst:

$$E_e = E_e^o + \frac{2.3RT}{zF} \log \frac{c_O}{c_R} \quad (10)$$

donde  $E_e^o$  es el potencial formal de equilibrio cuando  $C_O=C_R$ . Más correctamente, esta ecuación debe escribirse en términos de sus actividades ( $a_O$ ,  $a_R$ ):

$$E_e = E_e^o + \frac{2.3RT}{zF} \log \frac{(a_O)}{(a_R)} \quad (11)$$

donde  $E_e^o$  es el potencial estándar, es decir el potencial de equilibrio cuando reactivos y productos están en estado estándar. Cuando la corriente total es cero, existe un equilibrio dinámico en la superficie del electrodo: la reducción de O a R y la oxidación de R a O ocurren simultáneamente y con la misma rapidez, es decir la corriente de reducción  $I_{red}$  es igual pero de signo contrario a la corriente de oxidación  $I_{ox}$ :

$$I_{total} = I_{red} + I_{ox} = 0 \quad (12)$$

La magnitud de esta corriente parcial es un importante parámetro cinético que caracteriza a un par óxido/reductor, que se conoce como la corriente de intercambio  $I_0$ , o la densidad de corriente de intercambio  $I_0$ . Este parámetro es una medida de la cantidad de transferencia electrónica, que se lleva acabo en el equilibrio:

Suponiendo que se aplica un potencial positivo E respecto al potencial de equilibrio  $E_e^o$ :

$$E > E_e^o + \frac{2.3RT}{zF} \log \frac{a_O}{a_R} \quad (13)$$

la relación  $a_O/a_R$  aumentará para satisfacer la ecuación de Nernst, y una corriente anódica fluirá debido a la oxidación de R a O.



Si se aplica un potencial negativo respecto al potencial de equilibrio  $E_e^o$ :

$$E < E_e^o + \frac{2.3RT}{zF} \log \frac{a_o}{a_R} \quad (14)$$

ocurrirá una reducción,  $a_o/a_R$  disminuirá y la corriente fluirá debido a la reducción de O a R.

La rapidez a la que la reacción ocurre (corriente) puede obtenerse considerando que es proporcional a la concentración del reactivo en el lugar donde la reacción está ocurriendo, es decir en la superficie del electrodo:

$$\text{Velocidad de reducción} = \bar{k}(c_O)_x = 0 \quad (15)$$

$$\text{Velocidad de oxidación} = \bar{k}(c_R)_x = 0 \quad (16)$$

donde la velocidad de conversión tiene unidades de:  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  y  $\bar{k}$ ,  $\bar{k}$  son las constantes de velocidad. Estas constantes dependen del potencial del electrodo en la forma:

$$\bar{k} = \bar{k}_o \exp\left(\frac{-\alpha_c nFE}{RT}\right) \quad (17)$$

$$\bar{k} = \bar{k}_o \exp\left(\frac{\alpha_a nFE}{RT}\right) \quad (18)$$

donde  $\bar{k}_o$  y  $\bar{k}_o$  son las constantes de velocidad estándar y,  $\alpha_a$  y  $\alpha_c$  son los coeficientes de transferencia anódica y catódica, respectivamente. Estas ecuaciones son empíricas y asumen que la energía libre de activación de la reacción electroquímica depende linealmente del potencial del electrodo. Los valores de  $\alpha_a$  y  $\alpha_c$  varían de 0 a 1 y cumplen  $\alpha_a + \alpha_c = 1$ , normalmente se encuentra que  $\alpha_a = \alpha_c = 0.5$ .

Suponiendo que la concentración en la superficie del electrodo es la misma que en el centro de la solución, las velocidades de los procesos de oxidación y reducción en la superficie del electrodo pueden convertirse a densidades parciales de corriente, multiplicando las ecuaciones (15) y (16) por  $zF$  y sustituyendo (18) y (19) tenemos:

$$\bar{I} = zF c_o \bar{k}_o \exp\left(\frac{-\alpha_c nFE}{RT}\right) \quad (19)$$

$$\bar{I} = zF c_R \bar{k}_o \exp\left(\frac{\alpha_a nFE}{RT}\right) \quad (20)$$

la corriente neta estará dada por la ecuación:

$$I = \bar{I} + \bar{I} \quad (21)$$

Las ecuaciones (19) y (20) describen las densidades de corriente como una función del potencial de electrodo, medido respecto a un electrodo de referencia. Es común escribir dichas ecuaciones introduciendo el **sobrepotencial**  $\eta$ :

$$\eta = E - E_e \quad (22)$$

el cual representa la desviación del potencial, respecto al potencial de equilibrio del par O/R. Substituyendo la definición del sobrepotencial en las ecuaciones (20) y (21), y usando la expresión para la corriente total (12), se obtiene la ecuación de Butler-Volmer:

$$I = I_o \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a zF\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c zF\eta}{RT}\right) \right\} \quad (23)$$

donde

$$I_o = zF \bar{k}_o c_R \exp\left(\frac{\alpha_a zFE_e}{RT}\right) = -zF \bar{k}_o c_o \exp\left(\frac{-\alpha_c zFE_e}{RT}\right) \quad (24)$$

La ecuación de Butler-Volmer es importante para la determinación de  $I_0$  y de los coeficientes de transferencia  $\alpha_a$  y  $\alpha_c$ .

#### II.1.4. Transporte de masa.

El movimiento de las especies electroactivas hacia y fuera de la superficie del electrodo constituye una parte esencial en los procesos electroquímicos. Generalmente, se escoge que todo el proceso esté controlado por la velocidad a la que las especies llegan al electrodo, es decir por el transporte de masa, ya que de esta manera se alcanza una mayor conversión del reactivo bajo ciertas condiciones hidrodinámicas. Sin embargo, este no es siempre el caso ya que, algunas veces, el control de la reacción es mixto, es decir parcialmente controlado por la transferencia de carga.

En general, existen tres contribuciones al transporte de masa originados por cambios graduales de concentración, velocidad o potencial, cerca de la superficie del electrodo:

- 1.- **Difusión.** Es el movimiento de las especies debido a cambios de concentración  $dc/dx$ , tal como la conversión de O a R en la capa cercana a la superficie del electrodo ( $10^{-2}\text{cm}$ ).
- 2.- **Convección.** Es el movimiento de las especies originado por un gradiente de velocidad. Existen dos tipos de convección: la natural, que es causada por diferencias en la densidad (debido a cambios químicos o a cambios locales de temperatura) y la convección forzada, en la cual se induce el movimiento del electrodo o del electrolito.
- 3.- **Migración.** Es el movimiento de las especies cargadas originado por un gradiente de potencial entre el ánodo y el cátodo. Este tipo de transporte de masa no contribuye en gran medida al transporte de las especies electroactivas cuando existe una alta concentración de



iones inertes en el electrolito (electrolito soporte). La migración no distingue entre tipos de ión, sólo su tamaño y carga.

En los experimentos electroquímicos, normalmente, se usa un exceso de electrolito soporte a fin de asegurar que la migración no contribuye al transporte de las especies electroactivas. De esta manera, el transporte de las especies se lleva a cabo por difusión, convección o ambos.

Por la naturaleza de este trabajo es conveniente ampliar el conocimiento del fenómeno de difusión.

#### II.1.4.1. Difusión

Si la difusión es la única forma de transporte de masa, la primera ley de Fick para la difusión establece que el flujo de cualquier especie  $i$  a través de un plano paralelo al electrodo está dado por (Oropeza M.T., *et al.*, 1995) :

$$flujo = N = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (25)$$

donde las unidades en ambos lados son:

$$(\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}) = (\text{m}^2\text{s}^{-1})(\text{molm}^{-3}\text{m}^{-1})$$

y  $D_i$  es el coeficiente de difusión de la especie  $i$ . A pesar de que la primera ley de Fick considera únicamente el paso de una especie de una zona de mayor concentración a una más diluída a través de un plano perpendicular, el comportamiento de varios diseños de electrodo se aproxima bien a este modelo.

Para una reacción del tipo (9b):  $O + ne^- \rightleftharpoons R$ , la figura 4 muestra el flujo de electrones así como el flujo de las especies electroactivas. Usando la ecuación (25), el balance de masa puede expresarse como:

$$D_O \left( \frac{dc_O}{dx} \right)_{x=0} = \frac{I}{nF} = D_R \left( \frac{dc_R}{dx} \right)_{x=0} \quad (26)$$

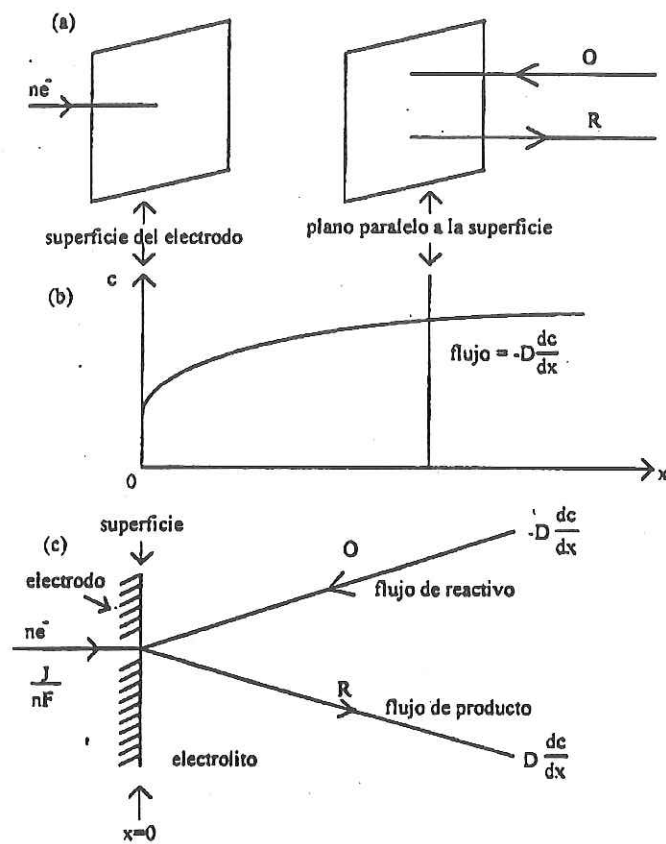


Figura 4. Ley de Fick para la difusión lineal: a) difusión de reactivo y producto. b) concentración vs. distancia perpendicular a la superficie del electrodo. c) balance del flujo perpendicular a la superficie del electrodo (Oropeza M.T., *et al.*, 1995)

así, para la reacción de reducción, la última ecuación puede escribirse como:

$$I = -zFD_0 \left( \frac{dc_0}{dx} \right)_{x=0} \quad (27)$$

lo cual muestra que el perfil de concentración cambia linealmente con la distancia, como se muestra en la figura 4.

### **II.1.5. Electroquímica analítica.**

La electroquímica analítica se ocupa de las pequeñas corrientes a bajos voltajes (raras veces de algunos miliamperes, quizá hasta 2 voltios). Esta es precisamente la magnitud que se puede controlar fácilmente con la moderna electrónica de circuitos integrados, permitiendo utilizar directamente el vasto conjunto de técnicas electrónicas de medición y control. Así, se explica la facilidad con que la química electroanalítica ha evolucionado para llegar a constituir un grupo altamente sofisticado de técnicas instrumentales (Vasos y Ewing, 1987).

Existen tres tipos principales de experimentos electroquímicos y tres clases de dispositivos de control o medición para ponerlos en práctica. Estas tres clases de experimentos son: potenciométricos, galvanostáticos y potencioestáticos. A continuación se describen.

#### **II.1.5.1. Mediciones potenciométricas.**

Se trata de un tipo de medición donde el dispositivo de control se destina, principalmente, a asegurar que no se extraiga de la celda ninguna cantidad significativa de



corriente. El voltaje se mide convenientemente con cualquiera de las dos alternativas de instrumento: 1) el *potenciómetro*, un instrumento que utiliza un voltaje igual y opuesto para compensar el voltaje de la celda y 2) el *seguidor de voltaje*, que reproduce simplemente el voltaje de la celda por medios electrónicos. El seguidor de voltaje se ha convertido en el dispositivo dominante; el potenciómetro se utiliza ocasionalmente en las mediciones de alta precisión. Los principios en que se basan los dos métodos se muestran en la figura 5.

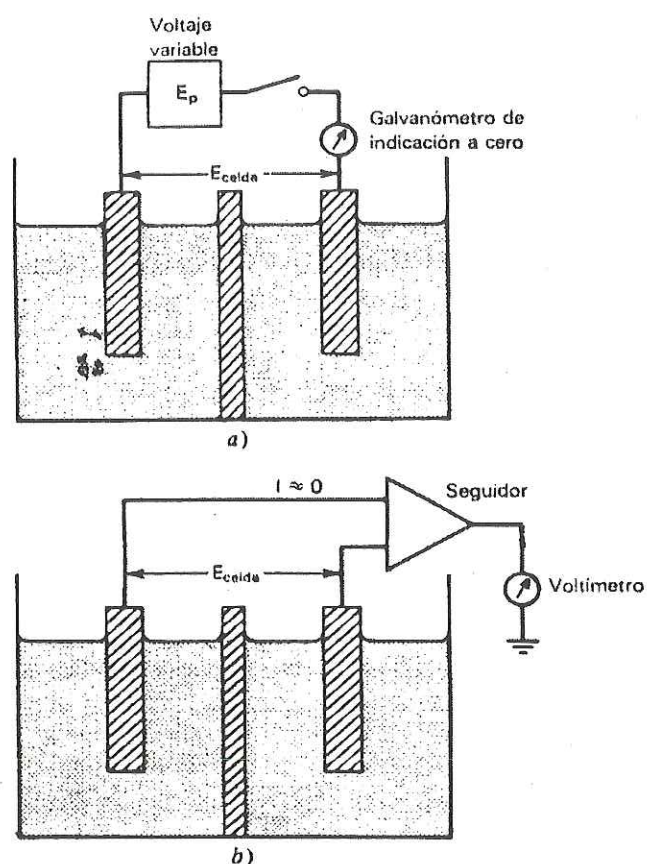


Figura 5. Dos tipos de mediciones de potencial. a) El potenciómetro; el voltaje  $E_p$  se ajusta manualmente hasta que sea exactamente igual a  $E_{celda}$ . b) El seguidor electrónico de voltaje (Vasos y Ewing, 1987).

En ambos casos, se extrae de la celda una corriente diminuta. En el caso del potenciómetro, esta es la corriente necesaria para activar el galvanómetro que sirve para indicar si los dos voltajes opuestos son iguales. En el seguidor de voltaje, se necesita corriente para hacer funcionar el circuito electrónico. En cualesquiera de los dos casos, la medición extrae menos de  $10^{-9}$  A durante el breve período necesario para hacer una lectura. Esto corresponde a quizá  $10^{-9}$  culombios o aproximadamente  $10^{-14}$  moles de materia oxidada o reducida. Esta cantidad es tan pequeña que no se afectan las concentraciones y el potencial obtenido es, con mucha precisión, el potencial de equilibrio deseado.

Para obtener mediciones analíticas válidas en potenciometría, uno de los electrodos deberá estar a potencial constante y que no sufran cambios entre experimentos. El electrodo que cumple esta condición se conoce como *electrodo de referencia*. Debido al carácter invariante del electrodo de referencia, cualquier cambio en el potencial de la celda se deberá a la contribución del otro electrodo, llamado *electrodo indicador o de trabajo*. Un buen electrodo de referencia deberá ser estable con respecto al tiempo y temperatura. Su potencial no debe experimentar cambios cuando la corriente necesaria para efectuar una medición pasa por el electrodo. Los electrodos de referencia se pueden obtener comercialmente en una unidad de construcción que incluya la membrana porosa requerida.

#### **II.1.5.2. Mediciones galvanostáticas y potencioestáticas.**

En estas mediciones se permite el flujo de una corriente mayor. En la medición galvanostática la corriente se mantiene constante o se programa mientras se mide el voltaje;

en la operación potenciostática, el voltaje se mantiene constante o se programa mientras se mide la corriente.

Para emplear estos métodos, es necesario utilizar una celda que contenga tres electrodos (un ánodo, un cátodo y un electrodo de referencia), conectados de tal manera que el electrodo de referencia no pueda dejar pasar ninguna cantidad apreciable de corriente. El electrodo de trabajo, donde ocurre el proceso electroquímico que se trata de observar, puede ser el ánodo o el cátodo. El electrodo restante se conoce, normalmente, como el electrodo auxiliar y, por lo general, no parecen ser importantes las reacciones que ocurren alrededor.

#### **II.1.5.2.1. Mediciones galvanostáticas**

Si la corriente que pasa a través de una celda electroquímica está especificada, la extensión de todo el proceso redox siempre estará determinada. La única condición que se requiere de la especie química, es que esté presente en suficiente cantidad en el electrodo que se va a oxidar o reducir a la tasa requerida por la corriente. La disposición experimental para este tipo de operación se muestra esquemáticamente en la figura 6. El electrodo indicador cambia su potencial a medida que se realiza la electrólisis y para seguir este cambio se efectúa una medición potenciométrica entre los electrodos indicadores y de referencia. La precisa determinación de este potencial se facilita con el hecho de que existe muy poca corriente en la rama potenciométrica (AB), ya que la corriente pasa entre A y C, principalmente.



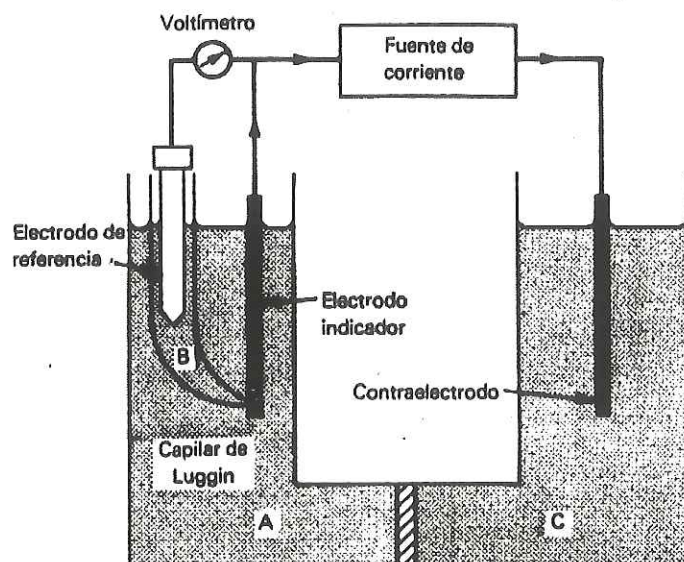


Figura 6. Un galvanostato de tres electrodos. Los compartimentos A, B y C, pueden contener soluciones de diferente composición (Vasos y Ewing, 1987).

El electrodo de trabajo es el único sensor químico que hay en el sistema, puesto que las sustancias presentes en el compartimento C no influyen sobre la medición del potencial y el voltaje del electrodo de referencia es constante. La membrana separadora puede ser de vidrio poroso. El compartimento de referencia termina en una abertura muy fina (el *capilar de Luggin*), cerca de la superficie del electrodo indicador. Si la punta del capilar de Luggin estuviera más separada de la superficie, respondería no sólo el potencial del indicador, sino también al voltaje generado por la resistencia de la solución. (De acuerdo con la ley de Ohm, cuando una corriente  $I$  pasa a través de un medio que ofrezca una resistencia  $R$ , genera una caída de voltaje  $E=IR$ .)

La información obtenida de las mediciones galvanostáticas se presenta generalmente en forma de una gráfica del voltaje contra la corriente o contra el tiempo. Esta curva sirve para determinar concentraciones.

#### II.1.5.2.2. Mediciones potenciostáticas

Los experimentos potenciostáticos se pueden realizar utilizando el equipo que se muestra en la figura 7. La disposición es muy semejante a la del control galvanostático. La diferencia básica está en que el potenciostato controla automáticamente el voltaje real y lo mantiene al valor deseado mediante el ajuste de la corriente. La información se obtiene convenientemente en la forma de una gráfica de la corriente como una función

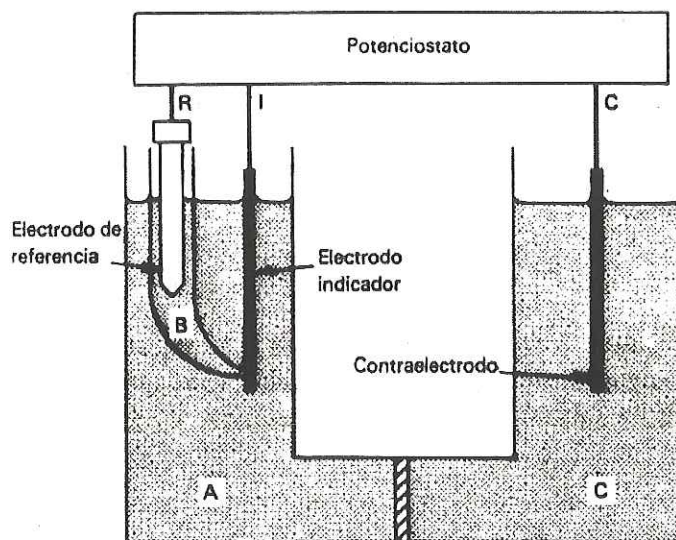


Figura 7. Un potenciostato de tres electrodos (Vasos y Ewing, 1987).

del voltaje o del tiempo; a partir de la curva, es posible calcular la concentración analítica.

Como un potencióstato sólo puede mantener el voltaje deseado con el control de la corriente, deberá existir un límite más allá del cual no puede funcionar, simplemente porque la corriente está restringida por la capacidad del suministro de energía. Este campo disponible se conoce como el *desplazamiento de la corriente*. Un potencióstato podría tener como característica, un desplazamiento de la corriente de 1A, lo que es más que suficiente para la mayor parte de los trabajos típicos analíticos. En caso de que se requieran mayores corrientes, el sistema se saturaría.

De manera similar, los sistemas galvanostáticos se caracterizan por un *desplazamiento de voltaje*, por ejemplo, 10V. El galvanostato sólo será capaz de mantener el voltaje deseado, en tanto que el voltaje a través de sus terminales no exceda el desplazamiento. En caso de que la demanda excediera este valor, también se saturaría el galvanostato. La saturación es una condición de error y no es deseable excepto como una medida de seguridad contra fallas.

### II.1.6. Convenciones electroquímicas

En los tres tipos de mediciones que se acaban de describir, el electrodo indicador representa el sensor químico y los únicos efectos químicos que en realidad interesan son los que ocurren dentro del compartimento indicador. Por tanto, resulta conveniente concentrar la atención en la semi-reacción del indicador, que se puede expresar en términos generales como (9b):  $O + ne^- \rightleftharpoons R$

Siempre se deberá recordar que este proceso no podrá ocurrir por sí mismo, sino únicamente asociado con alguna otra semi-reacción.



Se han establecido convenciones por las cuales se asocia un potencial de media celda con cada electrodo. El voltaje total de la celda se puede calcular para una celda de dos electrodos tomando la diferencia entre los dos potenciales de medias celdas:

$$E_{\text{celda}} = E_2 - E_1 \quad (28)$$

La diferencia se tomará de manera tal que dé un número positivo. Los valores de los potenciales de media celda se pueden calcular como una función de las actividades de O y R, mediante la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{a_O}{a_R} \right) \quad (29)$$

o bien:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{C_O}{C_R} \right) + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{\gamma_O}{\gamma_R} \right) \quad (30)$$

donde los símbolos  $\gamma$  representan los coeficientes de actividad.,  $E^\circ$ , se define como el potencial de una celda que consta de la media celda además de una media celda hipotética en donde la reacción es  $H^+ + e^- \rightarrow 1/2H_2$  y las actividades de todas las especies son iguales a la unidad. (Esta media celda de referencia es el *Electrodo Normal de Hidrógeno*, SHE y  $E^\circ$  se conoce como el *potencial normal* de la pareja redox determinada.) Una vez que se conozca  $E^\circ$ , es posible calcular el potencial deseado de media celda utilizando la ecuación (30) junto con las actividades apropiadas. A menudo se utilizan las concentraciones en lugar de las actividades. Esto es una fuente de error posible, pero en muchos casos los coeficientes de actividad de O y R tienen valores similares y se compensan parcialmente.

Resulta más conveniente combinar la contribución del coeficiente de actividad con  $E^\circ$  en una nueva magnitud llamada *potencial formal*,  $E^{\circ'}$ .

Utilizando esta convención se pueden utilizar directamente las concentraciones en la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ'} + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{C_O}{C_R} \right) \quad (31)$$

Es importante tener en cuenta que  $E^{\circ'}$  es una función de la composición de la solución, incluyendo la formación de complejos.

Las ecuaciones (30) y (31) sólo se aplican a reacciones simples, tales como (9b):

$O + ne^- \rightarrow R$ ; si en la reacción se incluyen otras sustancias habrá que tomarlas en cuenta.

Si los sólidos o el solvente toman parte en la reacción, se tomarán sus actividades como iguales a la unidad.

## **II.1.7. Técnicas electroquímicas utilizadas en este trabajo.**

### **II.1.7.1. Voltamperometría.**

La voltamperometría es el estudio de las relaciones entre la corriente y el voltaje en un electrodo de trabajo. Durante el proceso, podrá existir reacción de transferencia electrónica en el electrodo; su alcance estará determinado por la concentración superficial de la especie electroactiva. La corriente resultante será un fenómeno transitorio que decaerá rápidamente hasta cero, a menos que esté presente algún mecanismo que renueve en forma continua el suministro a la superficie del material electroactivo. Por lo tanto, la voltamperometría no sólo trata del proceso de la transferencia de electrones, sino también de los mecanismos de transporte de masa. Para ello, se requiere el conocimiento de la geometría de la celda, así como la del electrodo de trabajo.

La figura 8, muestra una gráfica voltamperométrica de un proceso reversible. Se obtiene una curva con un máximo característico donde  $E_{1/2}$  cae aproximadamente a la mitad entre el potencial máximo relativo  $E_{pk/2}$  y el potencial máximo absoluto  $E_{pk}$ . La parte descendente de la curva sigue una dependencia de  $1/\sqrt{t}$  ( $t$  es tiempo), de tal manera que en el caso de barridos rápidos, la corriente cuenta con un tiempo más corto para su disminución.. La altura máxima cambia en proporción a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $v$ ), así como en proporción a la concentración de la especie electroactiva.

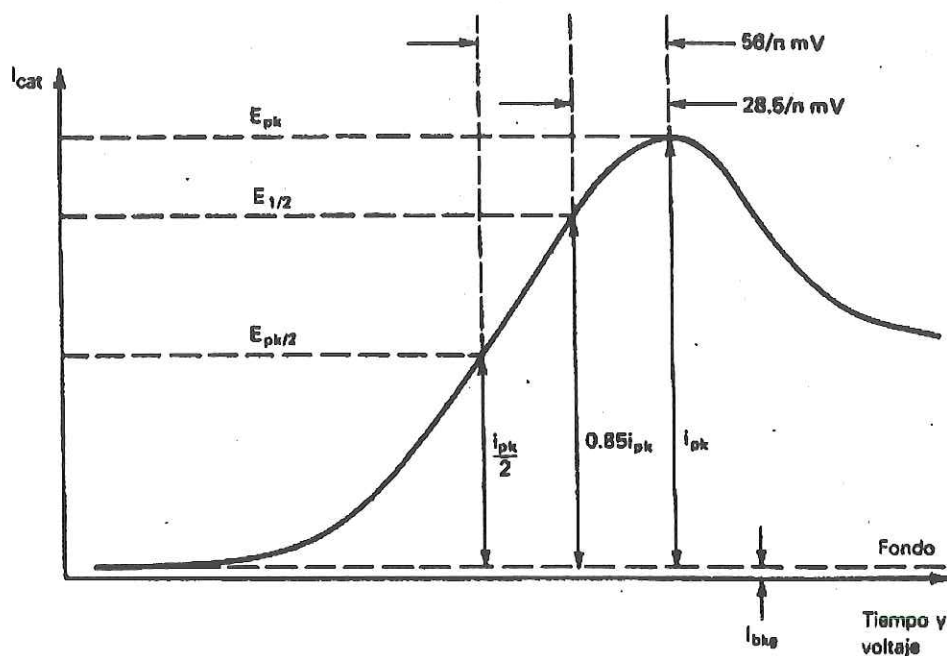


Figura 8. Voltamograma típico de barrido lineal para un sistema reversible (Vasos y Ewing, 1987).



En el caso de la voltamperometría cíclica (VC), se continúa el barrido en la dirección inversa hasta  $E_i$  y el resultado es como el que se muestra en la figura 9.

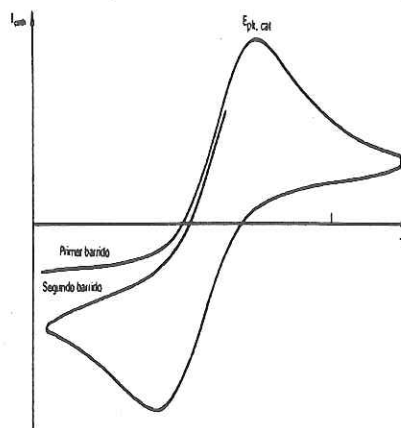


Figura 9. Voltamperograma cíclico para un sistema reversible (Vasos y Ewing, 1987).

Los dos máximos que se muestran en la figura 9, describen la reducción y la oxidación. La forma del voltamperograma puede indicar si un proceso es electroquímicamente reversible, quasi-reversible o irreversible.

La separación entre los máximos para un proceso reversible es de  $56.6/n$  mV, donde  $n$  es el número de electrones transferidos. El resumen de los parámetros de un VC de un proceso reversible es el siguiente:

$$I_p \propto v^{1/2}$$

$$E_p \text{ independiente de } v$$

$$|E_p - E_{p/2}| = 56.6/n \text{ mV}$$

$$E_{pa} - E_{pc} = 57/n \text{ mV}$$

$$I_{pa} / I_{pc} = 1$$

Para un sistema quasi-reversible (figura 10), la cinética del proceso de oxidación y la cinética del proceso de reducción deben ser tratadas simultáneamente.

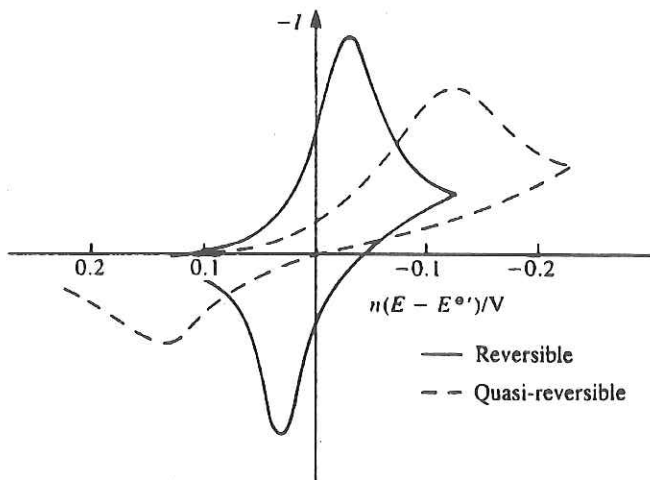


Figura 10. Voltamograma cíclico de un sistema quasi-reversible comparado con uno reversible (Brett y Oliveira, 1996).

De manera general se puede decir que un sistema quasi-reversible es un sistema con tendencia a la irreversibilidad, y esta tendencia se acentúa al incrementar la velocidad de barrido del potencial ( $v$ ). Al mismo tiempo, decrece la corriente de pico y aumenta la separación entre los máximos anódico y catódico.

En el caso de una reacción irreversible, un barrido lineal simple y una VC producen la misma gráfica voltamperométrica ya que no aparece el pico inverso al invertir el barrido del potencial.

### II.1.7.2. Cronoamperometría.

La cronoamperometría es otra técnica electroquímica que permite estudiar la variación de la corriente respecto al tiempo como una respuesta a un pulso potencioestático.

La corriente debida a un proceso farádico controlado por la difusión, se expresa mediante la ecuación de Cottrell:

$$I(t) = \frac{zFD^{1/2}C_{\infty}}{(\pi t)^{1/2}} \quad (32)$$

Si el potencial al que está sometido el sistema electroquímico sufre un cambio, la estructura de doble capa se modifica, produciéndose una corriente capacitiva,  $I_c$ . La curva  $I-t$  que resulta es un cronoamperograma (CA) como el de la figura 11.

Para un pulso de potencial,  $\Delta E$ , la corriente capacitiva está dada por:

$$I_c = \frac{\Delta E}{R} \exp\left(\frac{-t}{RC}\right) \quad (33)$$

donde,  $R$ , es la resistencia de la solución y  $C$  es la capacidad de la doble capa, dependiente del área del electrodo. Esto significa que  $I_c$  es proporcionalmente exponencial al área del

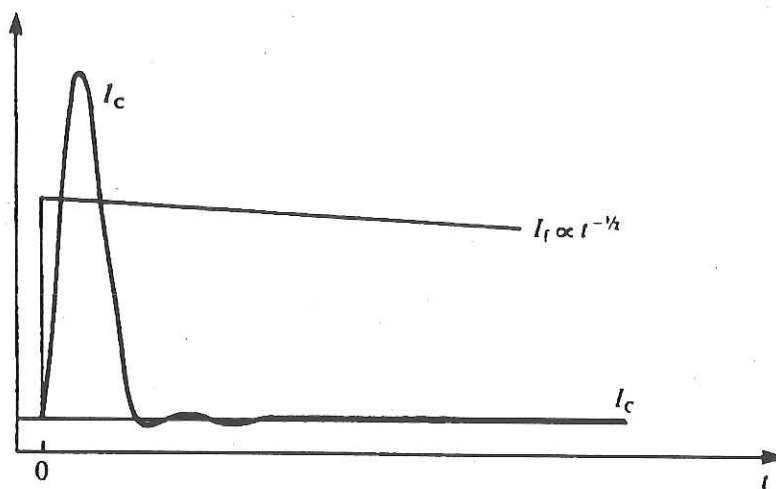


Figura 11. Evolución de la corriente con el tiempo al aplicar un pulso de potencial (transitorio de corriente) (Brett y Oliveira, 1996).

electrodo. Para procesos analíticos es muy recomendable trabajar con microelectrodos, por ejemplo con  $A = 4\mu\text{m}^2$ , en un medio electrolítico de  $R = 10\text{K}\Omega$  y  $C = 10\mu\text{Fcm}^{-2}$  la doble capa se carga un 90% en un tiempo de  $3\mu\text{s}$ .

En síntesis, para un proceso reversible:

$$I = \frac{zFD^{1/2}[O]_{\infty}}{(\pi t)^{1/2}(1+p\theta)} \quad (34)$$

donde:

$$\theta = \frac{[O]_{\infty}}{[R]_{\infty}} = \exp\left[\frac{zF}{RT}(E - E^{\ominus})\right] \quad (35)$$

y para un proceso irreversible o quasi-reversible:

$$I(t) = -zFk_c[O]_{\infty}\left(1 - \frac{2Ht^{1/2}}{\pi^{1/2}}\right) \quad (36)$$

donde:  $k_c$  es la constante catódica de velocidad de reacción que se puede obtener a partir de la gráfica  $I$  vs.  $t^{1/2}$ , y  $H$  es:

$$H = \frac{k_c}{D_o^{1/2}} + \frac{k_a}{D_R^{1/2}} \quad (37)$$

en esta expresión,  $k_a$  es la constante anódica de velocidad de reacción y  $D_o$  y  $D_R$  son, la especie oxidada que se va a reducir y la especie reducida que se va a oxidar, respectivamente.



### II.1.8. Aspectos fundamentales de la electrocristalización.

Existen reacciones de electrodo que implican la formación de una fase sólida, tal es el caso del depósito de un metal sobre un sustrato conductor. Los estadios iniciales involucrados en la formación de una nueva fase sobre un sustrato sometido a la influencia de un campo eléctrico, dan lugar al proceso llamado electrocristalización. La electrocristalización de metales toma lugar en la interfase sustrato / electrolito.

La figura 12, muestra las etapas más características del proceso de electrocristalización

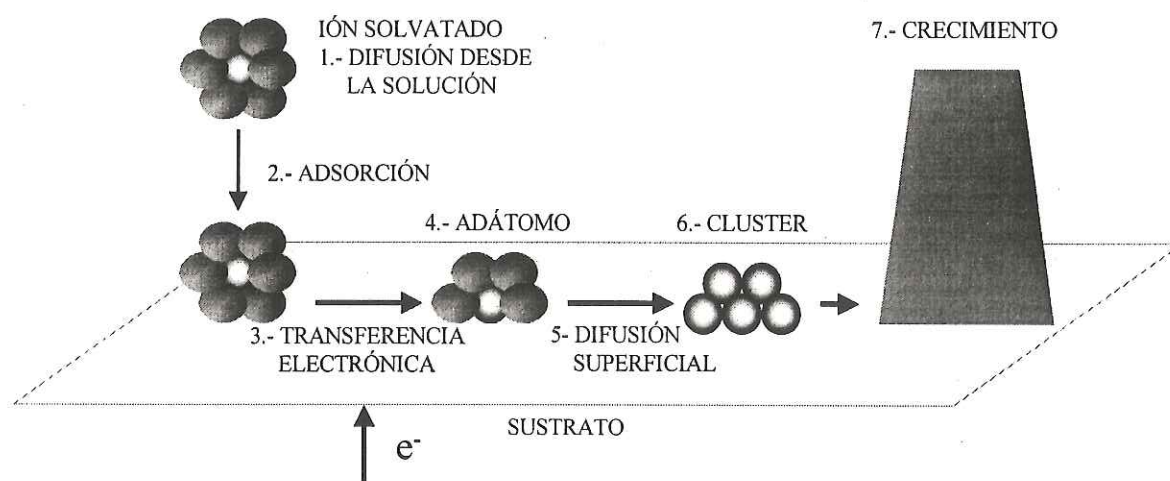


Figura 12. Principales etapas de un proceso de electrocristalización.

Descripción de las etapas señaladas en la figura 12:

- 1.- Los iones metálicos en solución difunden desde el seno de la solución hacia interfase.
- 2.- Adsorción específica del ion solvatado sobre la superficie del sustrato.
- 3.- Transferencia de carga en la interfase.

- 4.- Adátomo metálico ( $\text{Me}_{\text{ads}}$ ) solvatado.
- 5.- Los adátomos del metal ( $\text{Me}_{\text{ads}}$ ) difunden superficialmente para formar grupos de átomos.
- 6.- Grupo de átomos de tamaño crítico llamado aglomerado, inician la formación de núcleos o cristales (nucleación).
- 7.- Los núcleos o cristales son centros de crecimiento de la nueva fase, la cual puede crecer en dirección paralela a la superficie del sustrato, crecimiento bidimensional (2D), o bien en dirección paralela y perpendicular a la superficie del sustrato, crecimiento tridimensional (3D).

El interés principal en los estudios de electrocristalización está enfocado en explicar la formación de una nueva fase. La teoría para el estudio de la electrocristalización considera los aspectos termodinámicos y cinéticos que determinan la nucleación y crecimiento de la nueva fase.

El estudio microscópico de superficies metálicas, tanto monocristalinas como policristalinas, evidencia una serie de irregularidades que determinan en mucho el desarrollo de una nueva fase sobre la superficie. En la figura 13, se presentan algunas irregularidades muy comunes. El estudio del crecimiento de cristales a partir de la fase vapor sobre una superficie metálica (Vetter, 1967), considera que la situación más favorable energéticamente es la que presentan los adátomos rodeados por el mayor número de otros átomos de la misma o de diferente naturaleza. En el caso del depósito ilustrado en la figura, la posición más favorable corresponde a aquella que presenta el máximo número de coordinación cúbica;  $m=5$ .

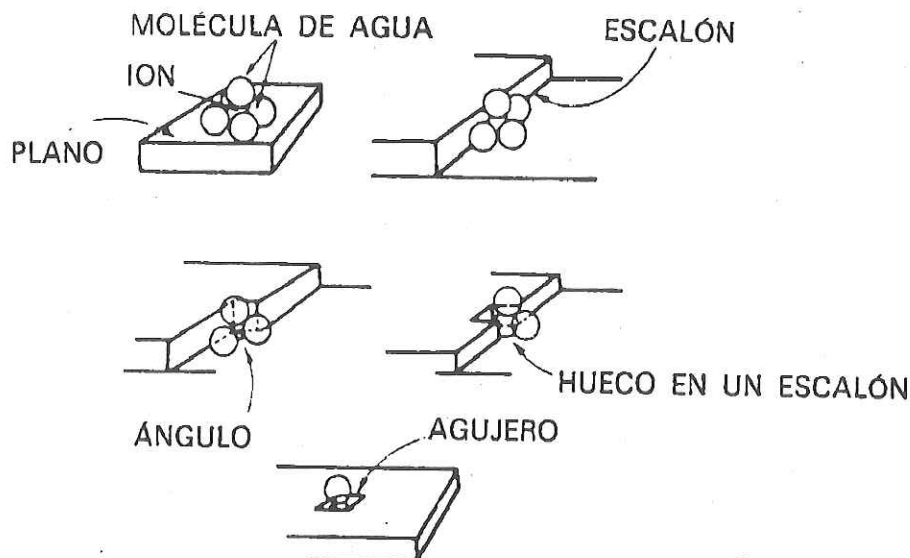


Figura 13. Iones solvatados colocados en distintos sitios de la superficie del sustrato y sus valores(m) de coordinación cúbica (Bockris y Reddy, 1980).

El estudio del crecimiento de cristales a partir de la fase vapor sobre una superficie metálica (Vetter, 1967), considera que la situación más favorable energéticamente es la que presentan los adátomos rodeados por el mayor número de otros átomos de la misma o de diferente naturaleza. En el caso del depósito ilustrado en la figura 13, la posición más favorable corresponde a aquella que presenta el máximo número de coordinación cúbica;  $m=5$  (agujero).

Desde  $m=1$ , que es la del átomo o ión adsorbido al inicio de la electrocristalización con un solo punto de contacto superficial, hasta  $m=5$ , en que el átomo o el ión ha pasado por una serie de posiciones superficiales que energéticamente le van siendo más favorables.

En otras palabras, un átomo o ión solvatado, tendrá que desprenderse de las moléculas de solvente a medida que alcanza el sitio más favorable en la superficie.

La reacción general en el depósito de un metal sobre otro metal de diferente naturaleza (sustrato S) para la formación de una nueva fase se puede expresar con la reacción:



Para el crecimiento de la nueva fase formada sobre S, el equilibrio termodinámico se representa por la ecuación de Nernst (29).

$$E_{Me^{n+}/Me} = E_{Me^{n+}/Me}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me}} \right) \quad (38b)$$

El potencial de electrodo aplicado  $E_{\text{apl}}$  determina la dirección de la reacción (38a), por lo que la diferencia de potencial  $E_{\text{apl}} - E_{Me/Me}^{n+}$  se define por convención como:

$$E_{\text{apl}} - E_{Me/Me}^{n+} = \Delta E > 0 \quad ; \quad E > E_{Me/Me}^{n+} \quad (\text{subpotencial, UPD}) \quad (38c)$$

$$E_{\text{apl}} - E_{Me/Me}^{n+} = \eta < 0 \quad ; \quad E < E_{Me/Me}^{n+} \quad (\text{sobrepotencial, OPD}) \quad (38d)$$

donde el potencial de equilibrio de Nernst,  $E_{Me/Me}^{n+}$ , representa el intervalo de estabilidad entre las fases 2D y 3D, de tal manera que si:  $E_{\text{apl}} = E_{Me/Me}^{n+}$ , las fases 2D y 3D coexisten. Consecuentemente, los depósitos a subpotencial (UPD) y a sobrepotencial (OPD) del metal sobre el sustrato S, se relacionan con la formación de fases 2D y 3D, respectivamente (Greef *et al.*, 1985 y Vetter, 1987).



Si los procesos UPD y OPD para la formación de las fases 2D y 3D se realizan en condiciones de no-equilibrio, entonces los parámetros  $\Delta\mu$ ,  $\eta$  y  $\Delta E$  están influenciados por la cinética de la reacción.

Los aspectos termodinámicos descritos anteriormente, marcan los límites de estabilidad energética que determinan las condiciones de depósito UPD y OPD, por lo tanto, ayudan a entender el por qué se presenta cierto tipo de crecimiento durante estos procesos.

La primera etapa en la generación de una nueva fase, es la formación de núcleos estables a partir de grupos de átomos (aglomerados) de tamaño subcrítico, así, los núcleos una vez formados, crecen espontáneamente. Es claro que los “aglomerados” son intermediarios en la formación de núcleos y que requieren un tiempo para su distribución sobre el sustrato. Por otra parte, los núcleos son intermediarios en la formación de una nueva fase, que necesitan de un tiempo para su crecimiento (Greef *et al.*, 1985 y Hernández M., 1999).

De acuerdo a Kossel y Stranski (Greef *et al.*, 1985), la formación y crecimiento de aglomerados y núcleos sobre cristales, involucra la incorporación de átomos (vapor) a la red del sustrato. De esta manera, la incorporación directa de los átomos se realiza sobre la superficie del cristal, la incorporación en los bordes ocurre cuando el sitio preferencial se encuentra en los bordes de una dislocación, de un escalón, etc., la incorporación sobre las caras se realiza cuando el sitio se encuentra dispuesto en una esquina y la incorporación en huecos cuando en la superficie se presenta algún sitio hueco.

En el caso de nucleación electroquímica, la incorporación de átomos neutros a la superficie de un cristal, es diferente y más complicada, ya que en la etapa de transferencia de carga es posible que no se genere un átomo neutro, sino especies con carga parcial o residual, las cuales retienen parte de su esfera de solvatación formando ad-iones, o bien puede ser que después de la transferencia de carga el átomo quede rodeado de una esfera de solvatación formando adátomos (Greef *et al.*, 1985 y Miranda H. M., 1999)).

Dependiendo del grado de solvatación es la tendencia por sitios preferenciales, esto provoca la difusión de los adátomos sobre la superficie del cristal, previa a su incorporación a la red (Sluyters-Rehbach *et al.*, 1987). La incorporación a la red cristalina implica la pérdida de la esfera de solvatación.

Por lo anterior, la presencia de dislocaciones o defectos sobre el cristal favorece la incorporación de adátomos a la red. Cuando se trata de un sustrato policristalino, aumentan los defectos estructurales, la disposición de las dislocaciones carecen de orden espacial en la colocación atómica de sus planos, provocando elevaciones o depresiones que se prolongan en todo el volumen, así la incorporación de adátomos sigue la discordancia existente en los planos del sustrato. Este hecho implica que la nueva fase formada, tienda a replicar la matriz inicial del sustrato. Por esta razón, se asocia al crecimiento de núcleos una geometría específica, sean semicírculos, conos circulares o cilindros.

El crecimiento de núcleos requiere de un tamaño crítico (radio crítico  $r_c$ ) y de una velocidad de formación (velocidad de nucleación  $A$ ), que depende de la distribución de los cluster en sitios preferenciales (sitios activos  $N_o$ ) sobre el sustrato. Así, en la cinética heterogénea de nucleación, se define el número de sitios activos como  $N_o$ . La velocidad de

formación de centros de crecimiento estables se expresa por la cinética de primer orden, donde la densidad numérica de centros de crecimiento (núcleos) está dada por:

$$N_{(t)}=N_0\{1-\exp(-At)\} \quad (39)$$

en el límite  $At \gg 1$  la ecuación (39) se transforma en:

$$N_{(t)}=N_0 \quad (40)$$

mientras que para valores pequeños de  $At$  la densidad numérica de centros de crecimiento está dada por:

$$N(t)=N_0At \quad (41)$$

en las expresiones anteriores  $A$ , es la velocidad de nucleación de primer orden y los casos límite de las ecuaciones (40) y (41) representan la nucleación instantánea y progresiva, respectivamente.

La nucleación instantánea indica que se forman al mismo tiempo un número de núcleos igual al número de sitios activos existentes y que no depende de la velocidad de nucleación.

La nucleación progresiva se refiere a que los centros de crecimiento se incrementan en función del tiempo y la velocidad. La nucleación y el crecimiento ocurren simultáneamente.

Para cualquier tipo de nucleación (instantánea o progresiva), los centros de crecimiento se expanden y se colapsan formando una monocapa, a esto se le da el nombre de crecimiento bidimensional (2D). Así mismo cuando los núcleos crecen de forma paralela y perpendicular al plano del sustrato y se colapsan formando más de una monocapa, se habla de un crecimiento tridimensional (3D) (Miranda H. M., 1999).

Conjuntando los aspectos termodinámicos y cinéticos, se han propuesto teorías y modelos para describir de manera cuantitativa el proceso de electrocristalización. Para simplificar el proceso de electrocristalización, estas teorías hacen uso del concepto de *etapa determinante de la velocidad*.

Un aspecto importante en el desarrollo de modelos de electrocristalización, es el considerar el fenómeno de traslape descrito por Avrami (Palomar, *et al.*, 2000), el cual se expresa por la ecuación:

$$S=1- \exp(S_x) \quad (42)$$

donde  $S$  representa el área normalizada recubierta y  $S_x$  el área normalizada expandida. En los estados iniciales de crecimiento los núcleos están ampliamente espaciados, pero al crecer radialmente los centros adyacentes entran en contacto reduciendo el área de la dislocación para la incorporación del núcleo a la red, así los núcleos se colapsan formando un área expandida ( $S_x$ ); a esto se le llama efecto de traslape.

Los modelos de nucleación y crecimiento fueron introducidos por primera vez por Bewick *et al.*, 1962, para el caso de electrocristalización con nucleación 2D. A partir de entonces, se han realizado muchos avances en el desarrollo de nuevos modelos.

Otras consideraciones que se hacen en los modelos, además del fenómeno de traslape, son: la geometría que adoptan los núcleos al crecer (Thirsk y Harrison, 1972), la difusión de los adátomos sobre la superficie para su incorporación (Budevski *et al.*, 1983) y el crecimiento radial y perpendicular al plano del electrodo (hemiesférico, conos rectos, etc). Algunos modelos consideran los tiempos de adsorción y desorción de adátomos, el



tiempo de inducción e incorporación y además se consideran otras etapas no propias de la nucleación, como la difusión de la especie electroactiva hacia la interfase y la adsorción de especies con carga o neutras (Miranda H. M., 1999). Todos estos modelos se han desarrollado para los diferentes casos límites de nucleación (progresiva o instantánea) y crecimiento bidimensional o tridimensional (2D o 3D) donde se asocian las condiciones energéticas (potencial) de la interfase con una respuesta transitoria de la corriente, mediante la cual es posible estimar los parámetros cinéticos tales como: del número de sitios activos ( $N_0$ ), la velocidad de nucleación ( $A$ ), núcleo crítico ( $N_c$ ), constantes de relajación, tiempos de incorporación, espesor de las capas formadas y número de átomos depositados.

### **II.1.8.1. Nucleación 2D limitada por la incorporación de adátomos a la red.**

Para el crecimiento 2D, el modelo teórico propuesto por Bewick et al., 1965, describe la cinética de un proceso bidimensional en que la etapa determinante para el proceso de electrocristalización es la incorporación de adátomos a los núcleos en formación. Este modelo considera dos límites de nucleación, instantánea y progresiva, descritas mediante las ecuaciones (43) y (44), respectivamente.

**Nota: las consideraciones cinéticas y termodinámicas para llegar a estas ecuaciones se encuentran desarrolladas en el apéndice 1.**

$$I_{2Di-li}(t) = \frac{2\pi zFMhN_0K_g^2t}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2N_0K_g^2t^2}{\rho^2}\right) \quad (43)$$

$$I_{2Dp-li}(t) = \frac{\pi z F M h A N_o K_g^2 t^2}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 A N_o K_g^2 t^3}{3 \rho^2}\right) \quad (44)$$

En las ecuaciones (42) y (43),  $N_o$  es la densidad numérica de sitios activos,  $K_g$  es la constante de velocidad de crecimiento de un núcleo, el parámetro  $A$  está asociado a la constante de velocidad de nucleación,  $M$  es la masa molar,  $\rho$  es la densidad del material depositado,  $zF$  es la carga molar transferida durante el electrodeposición y  $h$  es la altura de la monocapa.

### II.1.8.2. Nucleación 3D limitada por la difusión de la especie activa

Un modelo que describe el crecimiento tridimensional (3D) con nucleación limitada por la difusión, es el propuesto por Scharifker *et al.*, 1994 y Scharifker *et al.*, 1999. Este modelo describe la cinética de los estados iniciales en la formación de los núcleos, cuando la difusión de la especie electroactiva del seno de la solución hacia la interfase es la etapa más lenta del proceso. La ecuación (45), describe perfectamente el transitorio de corriente con un incremento en la velocidad de formación del depósito hasta cierto máximo y luego una caída asintótica de la corriente de acuerdo a la ecuación de Cottrell (32).

$$I_{3D-dc}(t) = \left( \frac{z F D^{1/2} C^\infty}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \right) \left( 1 - \exp\left\{ -N_o \pi k' D \left[ t - \frac{(1 - \exp(-At))}{A} \right] \right\} \right) \quad (45)$$

$$I(t) = \frac{zFD^{1/2}c^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (46)$$

Para estas ecuaciones, D es el coeficiente de difusión, c es la concentración de la especie electroactiva y k' está definida por:

$$k' = \frac{4}{3} \left( \frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2} \quad (47)$$

**Nota: las consideraciones cinéticas y termodinámicas para obtener estas ecuaciones se encuentran desarrolladas en el Apéndice 1.**

Los parámetros A y No que definen la cinética del proceso de nucleación 3D se pueden obtener de la ecuación (45) a partir de las coordenadas del punto máximo de un transitorio de corriente ( $I_m$ ,  $t_m$ ).

## II.2. Aspectos fundamentales de la microscopía de barrido de efecto túnel (Scanning Tunneling Microscopy, STM).

### II.2.1 El efecto túnel

El efecto túnel o tunelaje electrónico, es un mecanismo importante de transporte de electrones en la materia condensada que sólo puede ser entendido en términos de la mecánica cuántica.

Consideremos un electrón acercándose a un aislante que presenta una barrera de potencial de altura  $V_0$  (eV) y un espesor  $d$  (Å), como se representa esquemáticamente en la figura 14. La parte alta de la barrera es la energía a la cual los electrones pueden moverse libremente a través del aislante. Los electrones que se acerquen a la barrera con una energía  $E$ , menor de  $V_0$ , en términos clásicos, rebotarán.

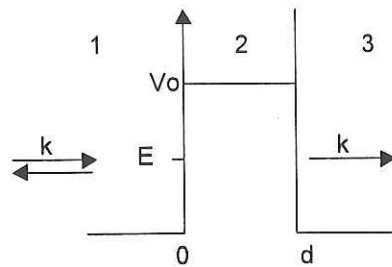


Figura 14. Barrera rectangular de potencial con ancho  $d$  y altura  $V$ , superior a la energía  $E$  del electrón (Wiesendanger R., 1994).



Para la mecánica cuántica, la naturaleza ondulatoria del electrón no termina repentinamente en el aislante, sino que decae a lo largo de la barrera. Si la barrera es lo suficientemente delgada, la onda no desaparece totalmente, así el electrón tiene la posibilidad de aparecer del otro lado.

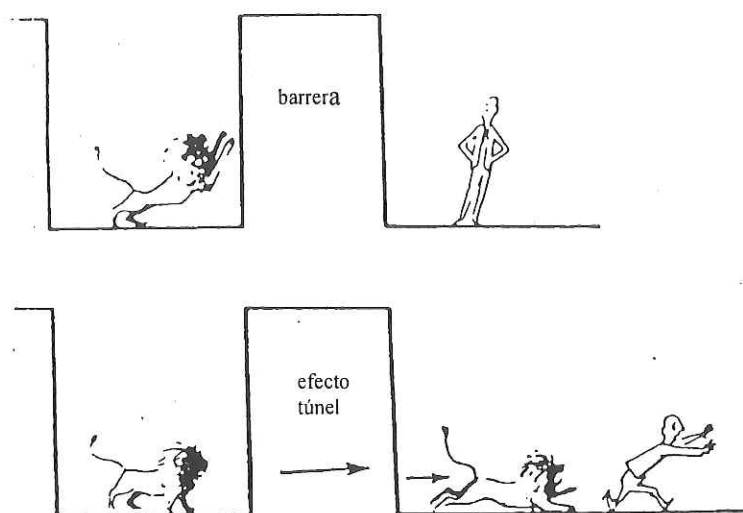


Figura 15. Diferencia entre la teoría clásica y la teoría cuántica (Bleaney B., 1984).

A esta posibilidad se le conoce como probabilidad de tunelamiento del electrón a través de una barrera y puede escribirse como:

$$P = \exp(-dV^{1/2}) \quad (48)$$

lo cual significa que a medida que  $d$  disminuye  $P$  aumenta, por ejemplo, cuando  $d = 50 \text{ \AA}$  y  $V = 1.5 \text{ eV}$ , el valor de  $P = 10^{-31}$  cuando  $d$  es  $5 \text{ \AA}$ ,  $P = 10^{-4}$ , sigue siendo una probabilidad pequeña, pero si se suma el efecto de una mol de electrones ( $10^{23}$ ) tratando de tunear, es posible medir una corriente.

La solución de la ecuación de Schrödinger para una barrera rectangular en una dimensión tiene la forma :

$$\psi = e^{\pm \kappa x} \quad (49)$$

donde  $\kappa$  es un parámetro fundamental

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m(V-E)}{\hbar^2}} \quad (50)$$

$E$  es la energía del electrón y  $V$  es el potencial de la barrera. En la figura 16, se muestran tres situaciones para un par de electrodos separados por un aislante una distancia  $d$ .

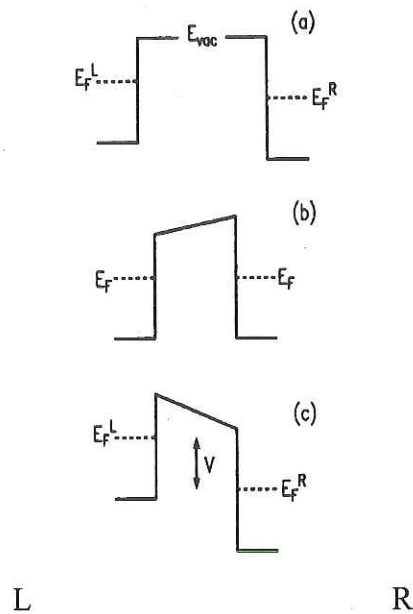


Figura 16. Barrera de potencial entre dos electrodos. a) Dos electrodos separados por el vacío. b) Los dos electrodos con el mismo nivel de Fermi. c) La aplicación de un voltaje posibilita el efecto túnel ( Tersoff y Lang, en Stroscio y Kaiser, 1993)

En la Figura 16a,  $E_{vac}$  (V) es el nivel del vacío y los electrones ocupan estados por debajo del nivel de Fermi ( $E_F$ ), por lo que:

$$V - E = \phi \quad \text{es la función trabajo de electrón en ese material.} \quad (51)$$

Al llevarse los electrodos a un estado de equilibrio eléctrico, por un acercamiento entre los electrodos, figura 16b, los niveles de Fermi se igualan y la diferencia entre las funciones trabajo se manifiesta como un campo eléctrico en la región de vacío. Si, mediante un circuito externo, se aplica una diferencia de potencial, se produce una caída de voltaje a través de la barrera, que ocasiona una diferencia de eV entre los niveles de Fermi. El campo eléctrico producido en la barrera es producto de la contribución del voltaje aplicado y la diferencia entre las funciones trabajo. La flecha (figura 16c) indica el rango de energías en que el tunelaje puede ocurrir.

El resultado final es que algunos electrones de un electrodo (L) se encuentran frente a estados electrónicos desocupados del otro electrodo (R) y, por lo tanto, tiene una probabilidad P de pasar a través del aislante por efecto túnel.

Consideremos de nuevo el esquema de la figura 14 con una partícula que incide por el lado izquierdo. La solución a la ecuación de Schrödinger para una barrera de altura V y ancho d para el caso cuando  $E < V$ , debe cumplir:

$$\text{Región 1} \quad \psi_1 = e^{ikx} + Ae^{-ikx} \quad (x < 0) \quad (52)$$

$$\text{Región 2} \quad \psi_2 = Be^{-kx} + Ce^{kx} \quad (0 < x < d) \quad (53)$$

$$\text{Región 3} \quad \psi_3 = De^{ik(x-d)} \quad (x > d) \quad (54)$$

donde:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m(V-E)}{\hbar^2}} \quad (55)$$

y

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (56)$$

siendo  $m$  la masa del electrón y  $\hbar$  la constante de Planck. En (52) tomamos la onda incidente como  $\exp(ikx)$  con amplitud unitaria. La onda  $A\exp(-ikx)$  corresponde a una onda reflejada. Para  $x > d$ , la función tiene la forma de una onda viajando hacia la derecha, representando la onda transmitida a través de la barrera. Imponiendo condiciones de continuidad a la función y su derivada en las fronteras  $x = 0$ ,  $x = d$ , obtenemos cuatro ecuaciones lineales con los coeficientes indeterminados A, B, C y D. Como el coeficiente D está asociado con la amplitud de la onda transmitida, la probabilidad de tunelamiento  $T$  ( $E < V$ ) está dada por:

$$T(E < V) \equiv |D|^2 \quad (57)$$

en el límite de una probabilidad pequeña de tunelamiento,

$$[2m(V-E)]^{1/2}(d/\hbar) \gg 1 \quad (58)$$

la expresión para (57) puede aproximarse como:

$$T(E) \cong K \exp\left(-d \sqrt{\frac{8m(V-E)}{\hbar^2}}\right) \quad (59)$$



en el caso de tunelamiento hacia el vacío, el factor  $(V-E)$  está relacionado con la función trabajo del material  $\phi$  y como la corriente de tunelamiento  $I$  es proporcional a la probabilidad de transmisión:

$$I \propto \exp\left(-2d \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}\right) = \exp(-2kd) \quad (60)$$

$$k = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \quad (61)$$

Para una función trabajo típica de 4eV,  $k = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ , la corriente decrece un orden de magnitud cuando la separación  $d$  aumenta por 1 Å. Si la corriente se mantiene a un nivel con variaciones dentro de un 2%, por ejemplo, entonces la separación  $d$  tendrá variaciones dentro de un 0.01. En la microscopía de efecto túnel, este hecho es la base para interpretar las imágenes como un simple contorno de la superficie. Cuando se acerca la sonda del microscopio (que es un alambre fino de platino/iridio o tungsteno terminado en punta) a la superficie, la atmósfera electrónica de la punta se traslapa con la atmósfera de la superficie, creando una especie de brecha por la cual los electrones pueden “tunelar” de una atmósfera a otra. Estos electrones constituyen una corriente eléctrica medible (Valenzuela J., 1995).

### II.1.9.2 Microscopía de barrido de efecto túnel (STM).

La microscopía de barrido de efecto túnel (STM) fue inventada por Binnig y Rohrer en 1981 y desde entonces ha sido ampliamente utilizada en estudios de superficies a escala atómica. En esta técnica, una aguja conductora (tip) extremadamente fina (radio de curvatura de 1-5 nm) se lleva muy cerca ( $< 10 \text{ \AA}$ ) de una superficie, también conductora,

para provocar el tunelamiento de electrones a través del vacío y de la brecha energética existente. La figura 17, muestra uno de los métodos (disolución electroquímica) más utilizados para fabricar puntas de Pt/Ir o W. El alambre metálico se coloca en una solución concentrada de cloruro de calcio (50%) o hidróxido de sodio (6N) y se somete por algunos segundos a una tensión de 12V. Se utiliza como contraelectrodo una barra de grafito.

La corriente de tunelamiento es, prácticamente, una sonda de la distancia entre la muestra y la aguja. La altura o la corriente (dos modos) se pueden mantener constantes durante el barrido mediante un sistema de retroalimentación. El tunelamiento electrónico es altamente localizado en una pequeña región en el extremo de la aguja, lo cual produce una elevada resolución espacio-lateral del orden de  $0.05 \text{ \AA}$ .

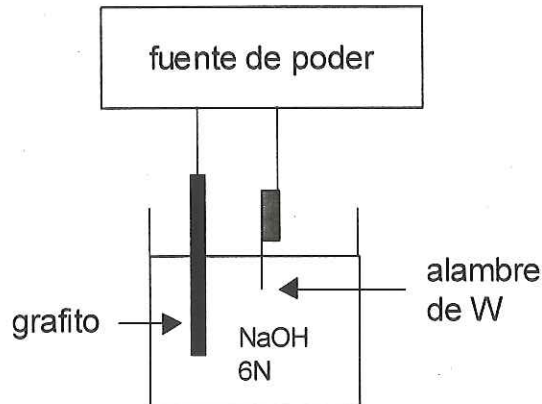


Figura 17. Fabricación de puntas o tips por disolución electroquímica.

Las imágenes de la superficie pueden ser obtenidas por el registro de la altura de la

aguja y la corriente de tunelamiento o la variación de la corriente de tunelamiento como función de la altura (figura 18).

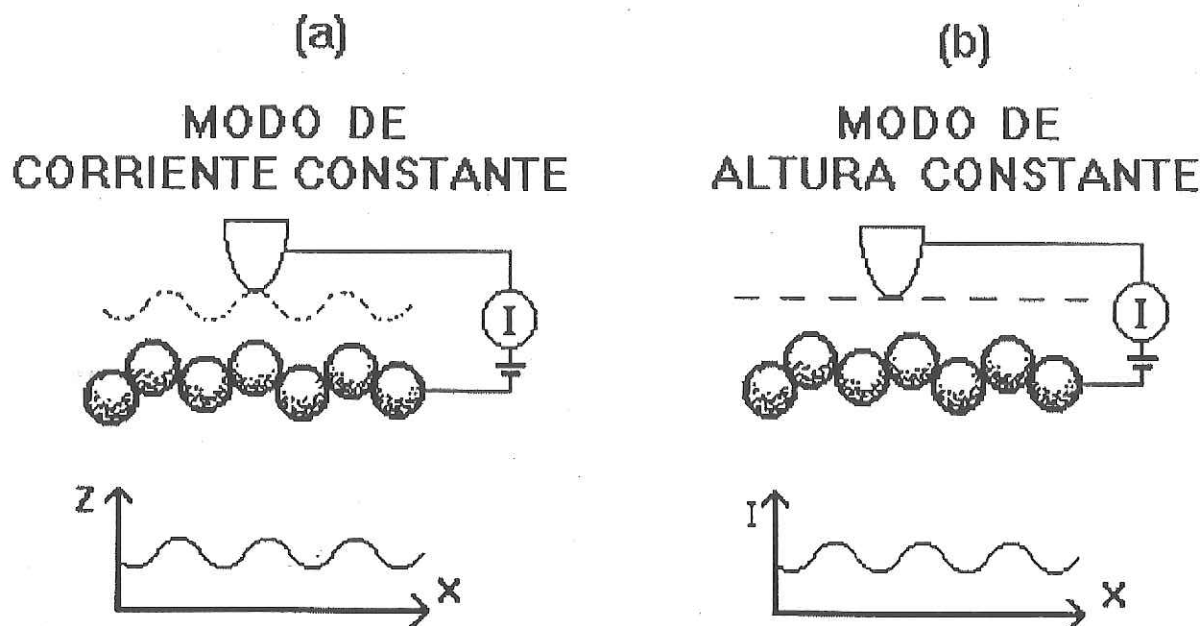


Figura 18. Modos de operación del STM. a) Modo de corriente constante. b) Modo de altura constante (Hansma y Tersoff, 1987).

La microscopía de efecto túnel para producir los acercamientos necesarios entre la punta de la aguja y la muestra, requiere un mecanismo suficientemente fino que posicione correctamente ambas estructuras y se produzca la corriente de tunelamiento. Este proceso se logra mediante elementos piezoeléctricos como: solución sólida de Zirconato-Titanato de Plomo que a menudo es impurificado con otros metales a fin de mejorar sus propiedades electromecánicas (Jaffe H. y Berlincout D., 1995).

Estos materiales poseen asimetría en las celdas unitarias y con ello un momento dipolar eléctrico, por ello, éstos cambian ligeramente su forma física en respuesta a un

campo eléctrico aplicado. Dependiendo de la polaridad del campo aplicado, crecen en la dirección del mismo, se contraen en el plano perpendicular y viceversa. Un número determinado de configuraciones son posibles, de tal manera que permiten el control de la posición en tres dimensiones (figura 19).

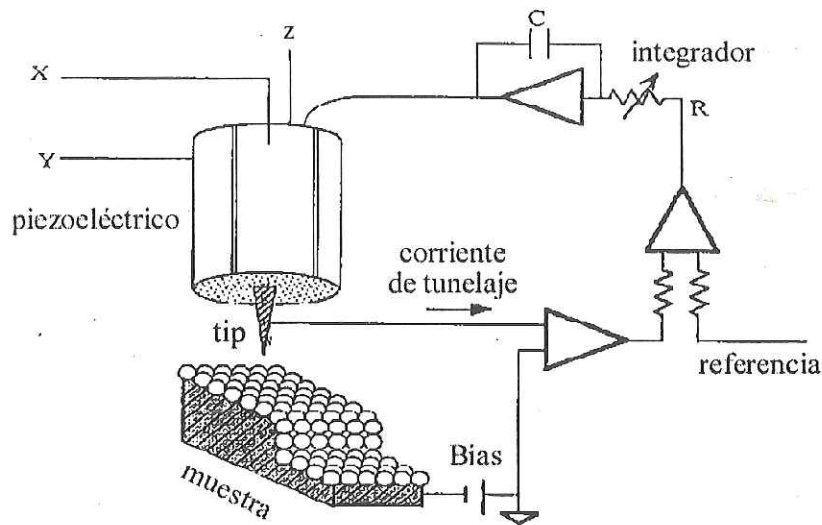


Figura 19. Sistema de control mecánico-electrónico para la aguja de tunelamiento (tip), llamado también sistema Feedback Loop. (Dunphy J., 1995).

La distancia punta-muestra se controla por un sistema retroalimentador (Feedback Loop: (FL) (Wiesendanger R., 1984, Dunphy J., 1995). El FL procura mantener la distancia tal que la corriente de tunelamiento sea la fijada en un control externo. De esta manera el sistema controla la posición  $z$  de la punta. Si la corriente es menor, la punta de la aguja se acerca a la muestra, si es mayor la punta se aleja.



La imagen se produce por un barrido lateral de la punta de la aguja sobre la superficie (modo topográfico a corriente constante), o bien, bajo el modo de altura constante (figura 18). En éste, se obtiene una imagen de corriente al realizar el barrido de la punta sobre la superficie del sustrato. Este modo se utiliza cuando las velocidades de barrido son altas ( $>1000 \text{ \AA/s}$ ) y la superficie es “plana”.

Un tercer modo es el de altura de barrera. En éste, se realizan medidas de la velocidad de decaimiento de la corriente de tunelamiento con la separación punta-sustrato mediante la técnica de Lockin (amplificador de amarre de fase). La posición de la punta se controla como el modo topográfico, pero la posición  $z$  es modulada con una amplitud pequeña ( $0.1 \text{ \AA}$ ) en la frecuencia por arriba de la del sistema FL. La respuesta de la corriente de tunelamiento a esta frecuencia se detecta con un Lockin. La señal medida es proporcional a  $dI/dz$ , y se puede relacionar directamente a la función trabajo localizada en la superficie de la muestra.

### **II.2.3. Electroquímica y microscopía de barrido de efecto túnel in situ (EC-STM).**

Las primeras investigaciones con EC-STM, fueron dadas a conocer por Sonnenfeld R. y Hansma P. K., 1986, quienes mostraron por primera vez imágenes con alta resolución obtenidas dentro de una solución electrolítica. Esto es relevante ya que al permanecer el electrodo de trabajo en su medio electroquímico, las imágenes adquiridas corresponden a una investigación in situ o sea en espacio y tiempo reales.

Desde entonces, diversos grupos han trabajado en el desarrollo de instrumentación cada vez más apropiada, hasta llegar a los novedosos Microscopios STM Potenciostáticos (EC-STM).

Con un sistema como el que se presenta en la figura 20, los procesos en la punta de la aguja y en el electrodo de trabajo se controlan separadamente (Siegenthaler H. y Christoph R., 1980). De esta manera se logra un ajuste independiente de los diferentes potenciales,  $E_T$  y  $E_S$ , entre la aguja (T) y el sustrato (S) contra un electrodo de referencia (ER), respectivamente.

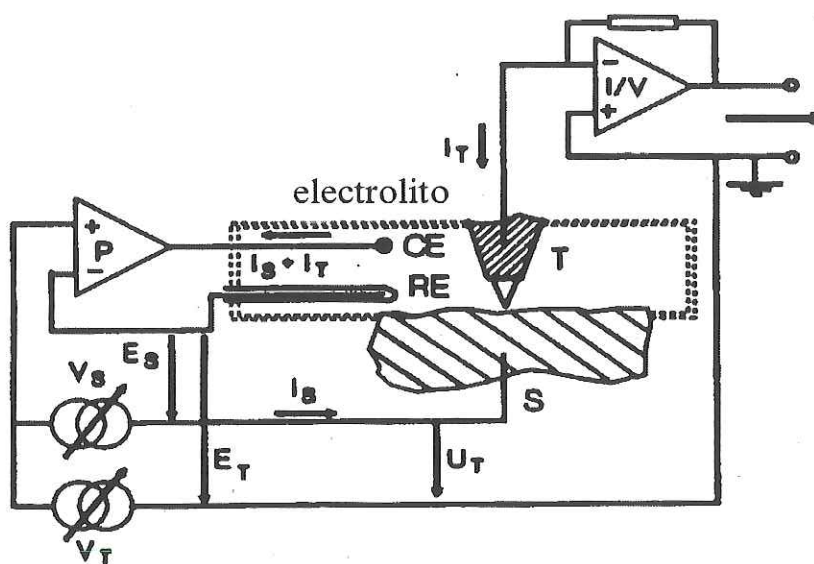


Figura 20. Sistema que acopla un Microscopio de Efecto Túnel con un Potenciostato para la obtención de imágenes in situ de reacciones electroquímicas de superficie (Siegenthaler H. and Christoph R., 1980).

Para alcanzar una reducción óptima de corrientes electroquímicas (farádicas) en la aguja, los materiales de ésta deben ser seleccionados de tal manera que sean inertes en el rango de potenciales de trabajo.

Durante una operación EC-STM, el potencial de la aguja (ET) contra el electrodo de referencia (ER) se mantiene dentro del rango de inactividad electroquímica y donde se puede ajustar el potencial del sustrato (ES) de acuerdo al proceso electroquímico deseado. El sistema potenciostático se completa para su control con un electrodo auxiliar o contraelectrodo (CE), el cual mantiene la suma de las corrientes del sustrato ( $I_s$ ) y del tipo o

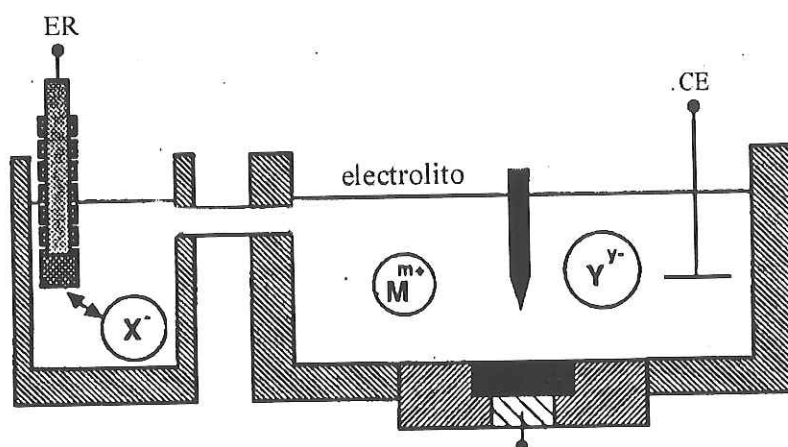


Figura 21. Microcelda típica para estudios EC-STM (Siegenthaler H. and Christoph R., 1980).

aguja ( $I_T$ ). Para alcanzar una reducción óptima de corrientes electroquímicas (farádicas) en la aguja, los materiales de ésta deben ser seleccionados de tal manera que sean inertes en el rango de potenciales de trabajo, algunos de ellos son: Au, Pt/Ir, W, etc.

En estudios de EC-STM la superficie en la punta de una aguja de Au, Pt/Ir o W expuesta al electrolito, debe de ser lo más pequeña posible, ya que de esta manera se evitan al máximo

reacciones electroquímicas en la aguja que contribuyan de manera importante a las imágenes finales. La técnica más usual de aislamiento es recubrir por medio mecánico o electroquímico la aguja con una fina película aislante, permitiendo que sólo una muy pequeña superficie de la punta quede expuesta.



### III. MATERIALES Y MÉTODOS.

#### III.1. Preparación del electrodo de trabajo.

##### III.1.1. Horneado de la película de Au(111).

En todos los experimentos se utilizaron sustratos (electrodo de trabajo) en base a películas delgadas de oro ( $2000\mu\text{m}$ ) sobre cromo ( $200\mu\text{m}$ ) a su vez depositado (MetallHandel Schröer, GmbH) sobre vidrio de alta temperatura (Robax, AF. Berliner Glass KG). La película se somete a un calentamiento con flama de hidrógeno por pocos segundos, y se deja enfriar en un flujo de  $\text{N}_2$ . Este procedimiento permite la formación de amplias terrazas y escalones monoatómicos. En la figura 22, se observa, mediante una imagen de STM en aire, parte de la morfología superficial de una película antes de hornear



Figura 22. Imagen STM de  $180\text{nm} \times 180\text{nm}$  en la que se observan granos de Au(111) antes de hornear en flama de hidrógeno.

En la figura 22, se observan claramente granos de Au(111) de varias decenas de nanómetros de diámetro. Después de hornear la película en flama de hidrógeno, se logra hacer que los granos se fundan formando amplias terrazas. La figura 23, muestra una imagen de STM de la misma superficie después del horneado. En esta superficie han

desaparecido los granos dando lugar a terrazas bastante regulares con escalones monoatómicos (se analizarán a detalle más adelante).

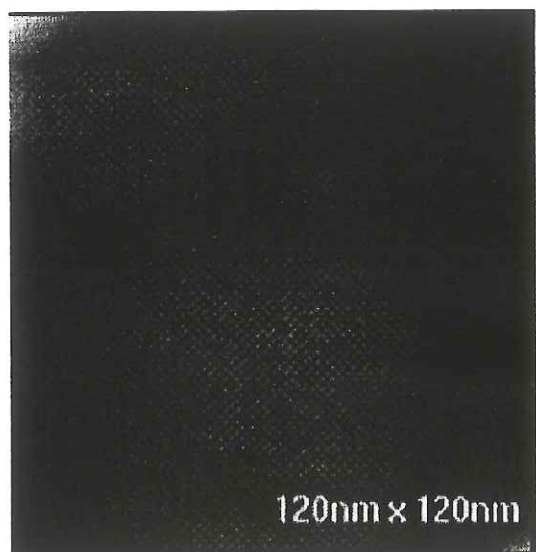


Figura 23. Imagen STM de 120nm x 120nm en la que se observan amplias terrazas de Au(111) después de hornear.

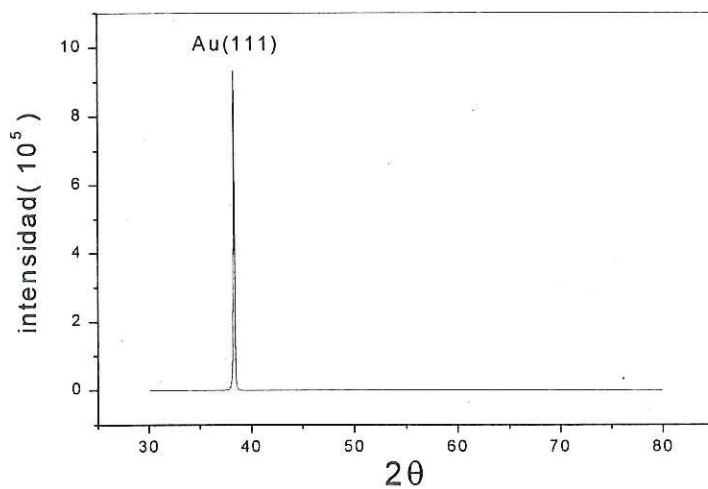


Figura 24. Espectro de difracción de rayos X de las películas de Au(111) utilizadas como sustrato.

En la figura 24, se presenta un espectro de difracción de rayos X de la película. Un pico en  $2\theta=38$  y bastante agudo, confirma la naturaleza y cristalinidad de la misma como Au(111).

### **III.1.2. Preadsorción de yodo.**

Para la adsorción de yodo, la película después de hornear, se enfrió a temperatura ambiente en atmósfera de  $N_2$  y se sumergió por 3 minutos en una solución de KI 1mM. Se enjuagó suficientemente con  $H_2SO_4$  0.1M y se colocó inmediatamente después en la celda electroquímica con una solución de  $CuSO_4$  1mM en  $H_2SO_4$  0.05M previamente purgada con  $N_2$  para eliminar  $O_2$  disuelto. Como electrodo de referencia se utilizó un alambre de cobre y como contraelectrodo uno de platino. Se utilizaron reactivos de KI 99.999% y  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  99.999% ambos calidad Puratronic (Alfa AESAR) y  $H_2SO_4$  98% Suprapur (Merck). En la preparación de soluciones se utilizó agua ultrapura de 18 Megaohms de resistividad (Millipore Q).

### **III.2. Voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA).**

Para los experimentos se utilizaron dos potenciostatos, uno, PAR modelo 283 (EG&G) y otro, BAS100B (BioAnalytical). En ambos se obtuvieron voltamogramas a distintos intervalos de potencial, distintas velocidades de barrido y cronoamperogramas a potenciales fijos.

Todos los procesos electroquímicos, se realizaron en una celda de vidrio con elementos de teflón, construida en los talleres del CICESE y el CCMC-UNAM.

### **III.3. Electroquímica y microscopía de barrido de efecto túnel in situ (EC-STM).**

Para los estudios de electroquímica in situ se utilizaron dos microscopios: el primero un Nanoscope IIIa multi-modo AFM/STM (Digital Instruments) y el segundo, un

microscopio de efecto túnel cuya base fue construída en el laboratorio de Nanoestructuras del CCMC-UNAM por el Dr. José Valenzuela Benavides. Esta base se conectó a un controlador comercial NanoScope IIIE (Digital Instruments). Se emplearon puntas de W fabricadas electroquímicamente en una solución de NaOH 6N y aisladas eléctricamente en la mayor parte de su superficie mediante barniz para uñas, ello con el fin de reducir al mínimo las corrientes farádicas. Todos los procesos EC-STM se realizaron en una microcelda de teflón construida en los talleres del CCMC-UNAM.



## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### IV.1. Depósito de Cu sobre I-Au(111) y ácido sulfúrico en la región de subpotencial (UPD).

#### IV.1.1. pH 1.

##### IV.1.1.1. Voltamperometría cíclica (VC).

En la figura 25, se presentan los voltamperogramas cíclicos (VC) del depósito a subpotencial (UPD) de cobre sobre electrodo de Au(111) sin modificar (gráfica 25a), y modificado con yodo (I) preadsorbido (figura 25b). Se utiliza como medio electrolítico una solución acuosa pH 1 de  $\text{CuSO}_4$  1mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05M, como electrodo de referencia, un alambre de cobre y como contraelectrodo, un alambre de platino.

El voltamperograma de la gráfica 25a, se realizó a una velocidad de barrido a  $10\text{mVs}^{-1}$  y corresponde exactamente al reportado por Batina *et al.*, 1992. Es un proceso cíclico, con dos máximos catódicos en 0.200V ( $A_1$ ) y 0.032 ( $A_2$ ) correspondientes a las dos regiones que caracterizan el proceso UPD de Cu/Au(111) y dos máximos anódicos en 0.081V ( $B_2$ ) y 0.220V ( $B_1$ ) de las dos regiones de disolución UPD de  $\text{Cu}^{2+}$ .

En la gráfica 25b, se muestra la voltamperometría cíclica realizada a una velocidad de barrido de potencial de  $10\text{mVs}^{-1}$  del proceso UPD de Cu sobre el electrodo de I-Au(111). Los potenciales de los máximos catódicos en la gráfica 25b se desplazan respecto al VC de la gráfica 25a a una región de mayor potencial.  $A_1$  está en 0.105V y  $A_2$  en 0.007V. De igual manera sucede con los máximos anódicos;  $B_2$  aparece a 0.103V y  $B_1$  en 0.146V. Si comparamos ambos voltamperogramas se ve que el proceso oxido/reducción

(depósito/disolución) de cobre, es cíclico. Sin embargo se observa en la gráfica 25b, que la respuesta voltamperométrica es modificada por la presencia de I en la superficie del

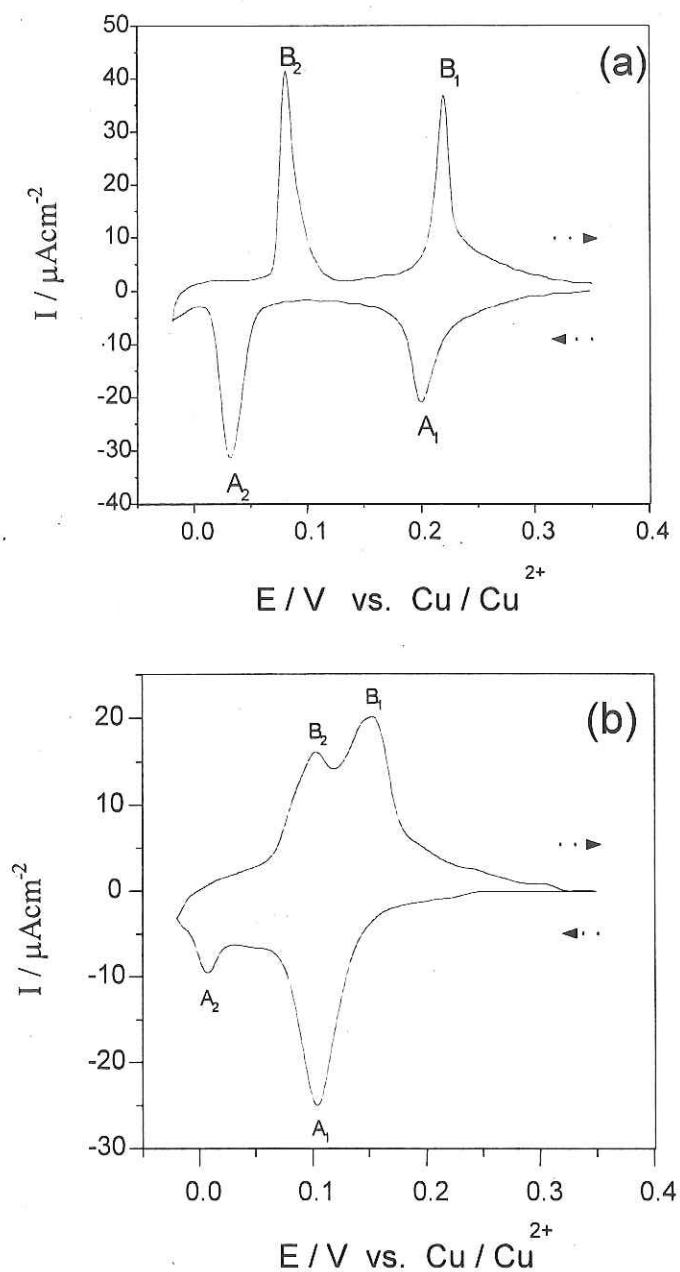


Figura 25. Voltamperogramas cíclicos correspondientes al depósito y disolución de cobre sobre: (a) electrodo de Au(111). (b) electrodo de I-Au(111). En una solución de  $\text{CuSO}_4$  0.05mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05M, pH 1. Velocidad de barrido  $10\text{mVs}^{-1}$ .

electrodo de Au(111), tanto en el sentido catódico (potencial más positivo), como en el anódico (potencial menos positivo). Esta situación refleja un carácter inhibitor de la película de I al proceso UPD de cobre sobre el electrodo de I-Au(111) respecto del electrodo de Au(111).

Las densidades de carga total de reducción ( $q_A = q_{A1} + q_{A2}$ ) involucradas en los VC de la figura 25, se pueden ver y comparar en la gráfica de la figura 26. Las  $q_A$  son,  $426 \mu\text{Ccm}^{-2}$  para Cu/Au(111), muy cercana al valor teórico de  $440 \mu\text{Ccm}^{-2}$  reportado para una monocapa pseudomórfica de Cu(1x1) sobre Au(111) (Hölzle *et al.*, 1995), y de  $360 \mu\text{C/cm}^2$  equivalente a 4/5 de monocapa de Cu para el depósito Cu/I-Au(111).

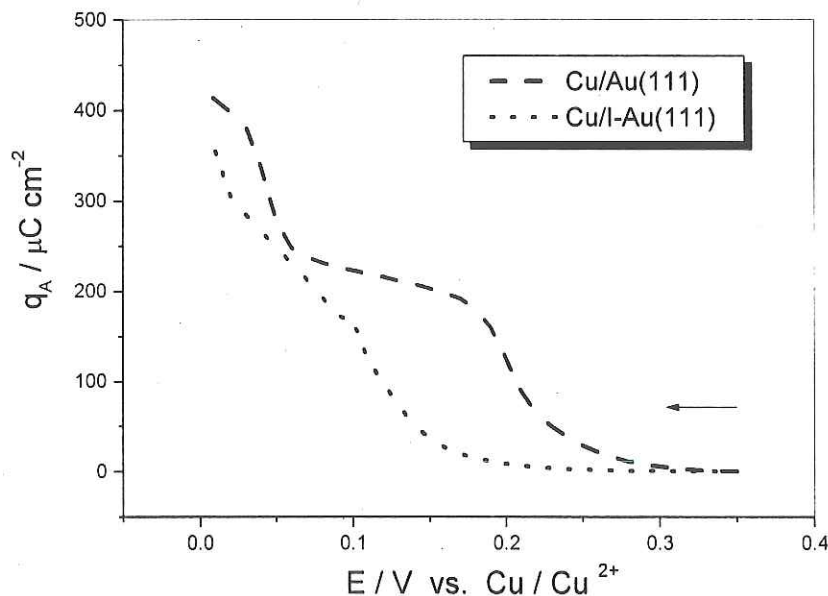


Figura 26. Transferencia de carga durante los procesos UPD de Cu sobre Au(111) y I-Au(111) a pH 1.

En la figura 27, se presenta otro VC que caracteriza el depósito y disolución de Cu sobre el electrodo de I-Au(111) en una solución 1 mM de  $\text{CuSO}_4$  en 0.05M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pH 1

y una velocidad de barrido de  $15\text{mVs}^{-1}$ . El proceso se inicia al introducir bajo potencial impuesto (E) de  $0.350\text{V}$  (respecto al pseudoelectrodo de  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ ) el electrodo de trabajo I-Au(111) en la solución electrolítica. Después de mantener este potencial por 30 segundos para limpiar la superficie de Au(111) de Cu posiblemente adsorbido, se inicia el barrido del potencial en dirección catódica (menos positiva) hasta alcanzar el potencial de  $0.0\text{V}$  e invertirse en dirección anódica (más positiva), para finalizar en el potencial inicial de  $0.350\text{V}$ . El VC de la figura 27, muestra después de  $0.200\text{V}$  dos máximos anchos en la dirección catódica ( $A_1, A_2$ ) que corresponden a la reducción (deposito de Cu) y dos más en la dirección anódica ( $B_1, B_2$ ) que corresponden a la oxidación (disolución de  $\text{Cu}^{2+}$ ):

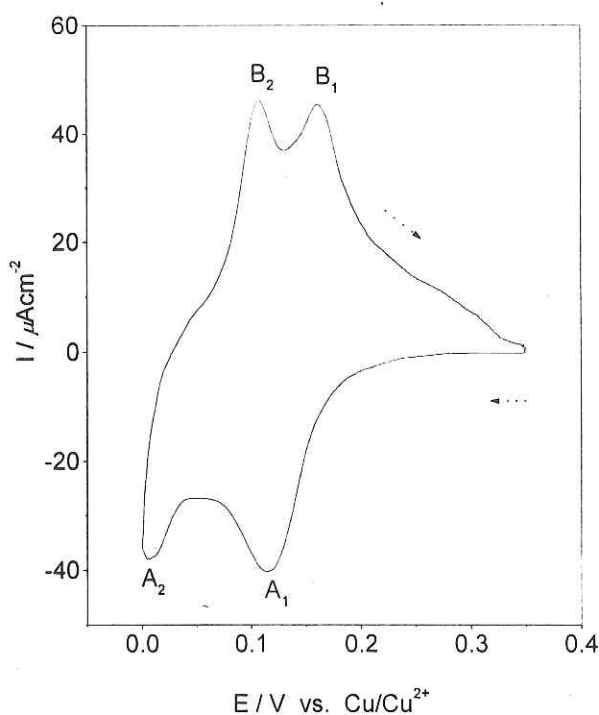


Figura 27. Voltamperograma cíclico del proceso UPD de cobre sobre un electrodo de I-Au(111), pH 1. Velocidad de barrido  $15\text{mVs}^{-1}$ .





La presencia de dos regiones con máximos catódicos y sus correspondientes regiones con máximos anódicos, refleja que al menos hay la participación de dos procesos energéticamente distintos de depósito y dos procesos de disolución.

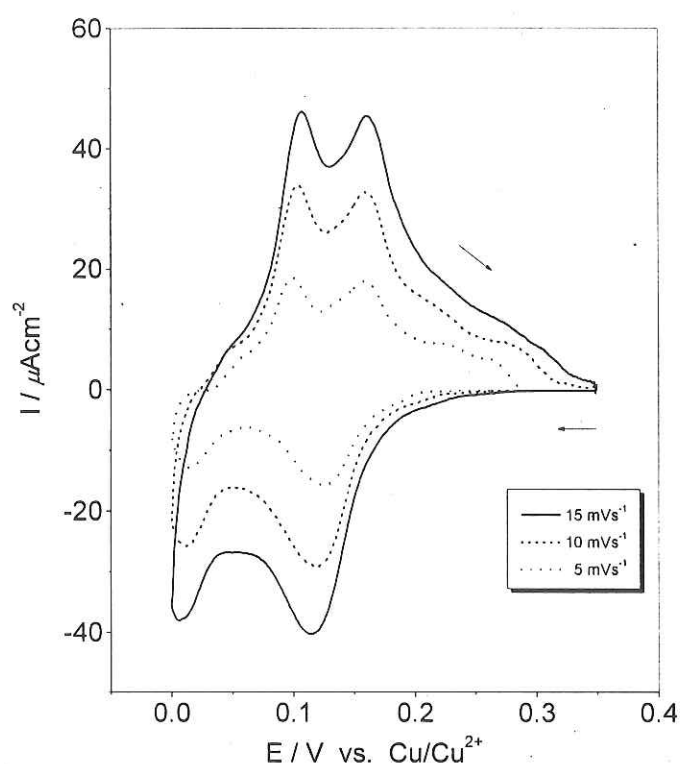


Figura 28. Voltamperogramas cíclicos que muestran la dependencia de los máximos catódicos y anódicos de la velocidad de barrido.

En la figura 28, se presentan tres voltamperogramas obtenidos de manera consecutiva dentro de los mismos límites de potencial (E) que en la figura 27, pero variando la velocidad de barrido del potencial ( $v = dE/dt$ ) de un ciclo a otro;  $5\text{mVs}^{-1}$ ,

$10\text{mVs}^{-1}$  y  $15\text{mVs}^{-1}$ . En estas gráficas se observa la reproducibilidad del proceso UPD cíclico. Podemos repetir los ciclos un sin número de veces y la gráfica siempre presenta la misma forma, lo cual refleja el carácter cíclico del proceso depósito-disolución y la notoria estabilidad de la capa de I pre-adsorbida sobre el sustrato de Au(111). Por otra parte, en la misma figura 27, se observa que a medida que se incrementa  $v$  los máximos catódicos ( $E_A$ ) se desplazan ligeramente a potenciales menos positivos ( $\Delta E_A$ ) y los máximos anódicos ( $E_B$ ) a potenciales más positivos ( $\Delta E_B$ ).

La misma gráfica de la figura 28, muestra la tendencia de aumento en la densidad

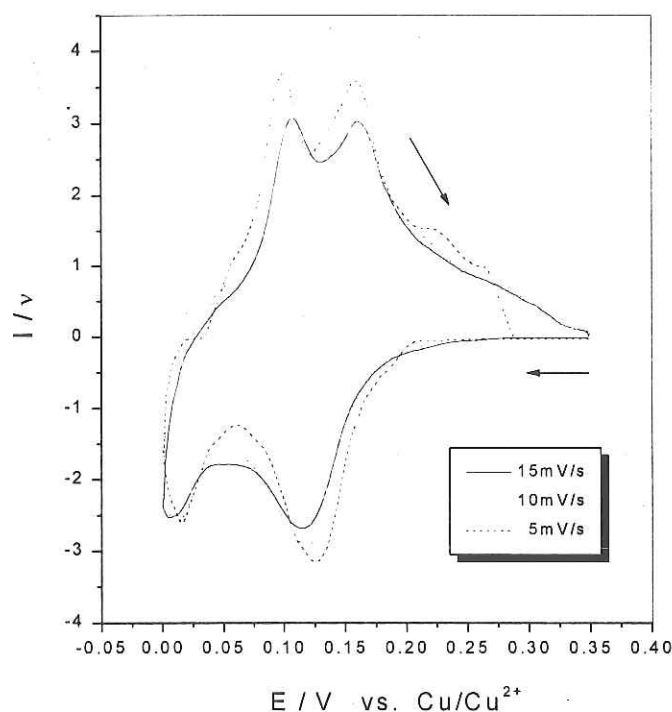


Figura 29. Muestra los mismos VC de la figura 28 (depósito y disolución de cobre sobre I-Au(111), normalizados respecto a la velocidad de barrido.

de corriente ( $I_p$ ) que siguen los cuatro máximos al aumentar  $v$ . Sin embargo, si se normaliza la densidad de corriente de todos los VC dividiendo entre la velocidad de barrido del potencial de cada uno y se grafica contra el potencial ( $I/v$  vs.  $E$ ), se obtiene la gráfica de la figura 29. En ella se puede ver que los VC no se superponen y los máximos se hacen menos intensos a medida que aumenta  $v$ . Esto significa que a mayor velocidad de barrido del potencial menor densidad de corriente y, por lo tanto, menor transferencia de carga. Si se aplica este proceso de normalización exclusivamente a las densidades de corriente de los máximos y graficamos  $I_p/v$  vs  $E_p$ , se obtiene la gráfica de la figura 30.

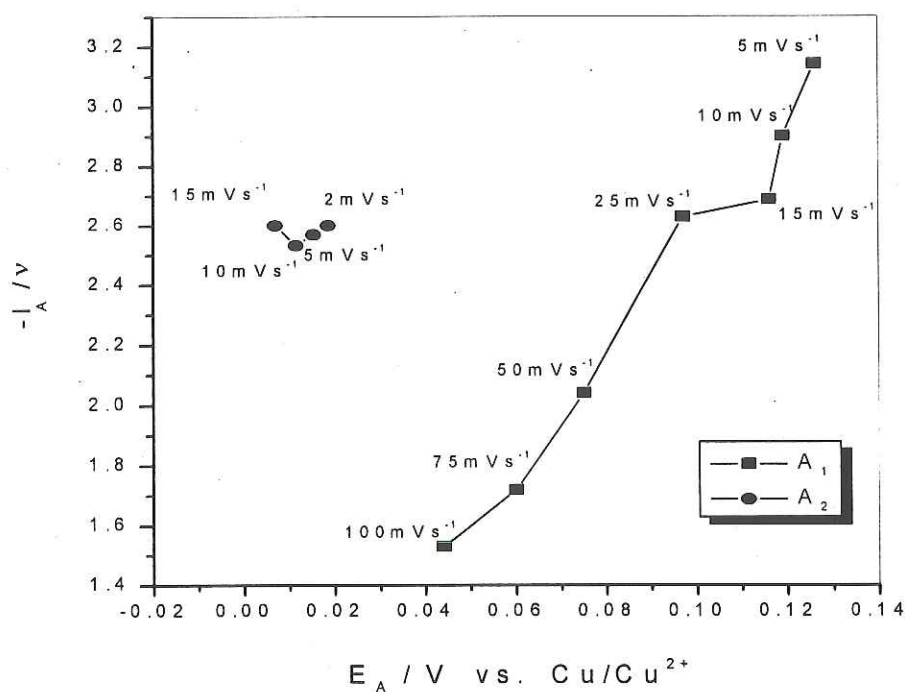


Figura 30. Muestra las magnitudes de variación de las densidades de corriente y las posiciones de los máximos catódicos respecto de la velocidad de barrido.

Aquí se ve cómo la disminución de  $I_{A1}$  no es lineal y es mucho más importante en magnitud que  $I_{A2}$ . Esto posiblemente se debe a dos factores: uno, a la diferencia de potenciales en que se produce el máximo y dos, responden a mecanismos cinéticos diferentes. Para más detalles sobre este tema se puede consultar a Bard A. y Faulker L. 1980 y a Brett Ch. y Oliveira A., 1996.

El análisis de los  $\Delta E_p = E_A - E_B$  entre los correspondientes pares de máximos catódico/anódico (figura 31), muestra que para velocidades de barrido del potencial menores de  $20 \text{ mVs}^{-1}$  el  $\Delta E_{p1} = E_{A1} - E_{B1}$  es menor a  $50 \text{ mV}$  y disminuye conforme decrece  $v$ . De acuerdo a lo expuesto en el capítulo II, esto significa que en este rango de velocidades el proceso es quasi-reversible. Para  $v$  mayor de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , los valores de  $\Delta E_{p1}$

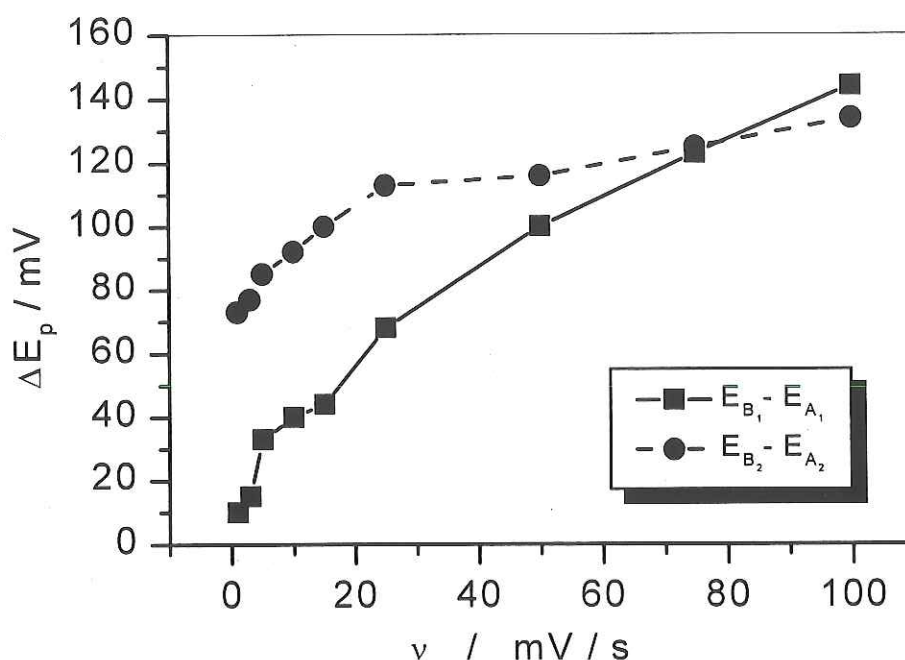


Figura 31. Variación de los máximos catódico/anódico respecto de la velocidad de barrido durante el depósito y disolución de cobre sobre I-Au(111).



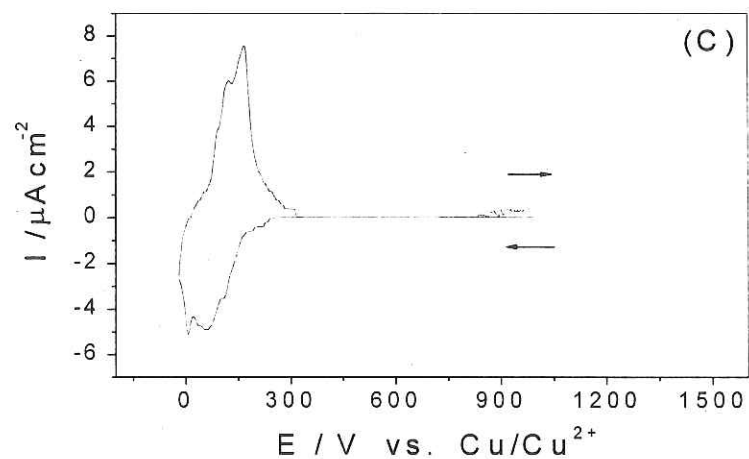
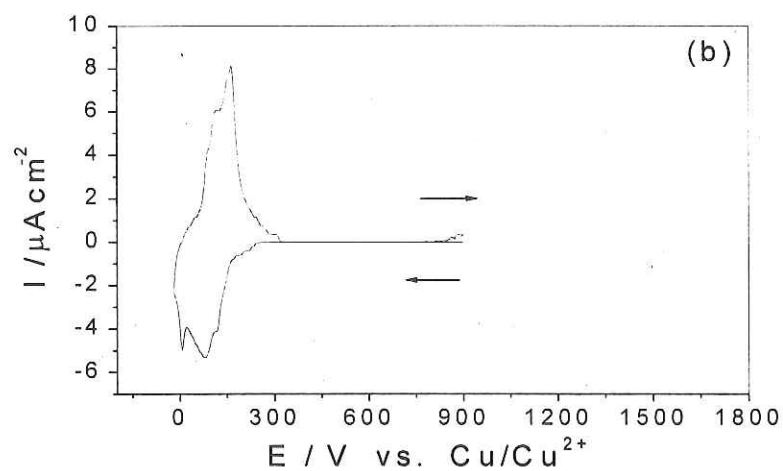
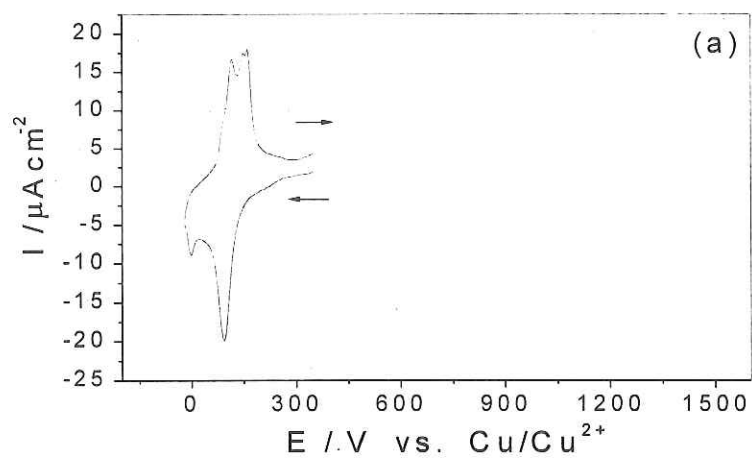
son mayores a 60mV, por lo que el proceso UPD se considera termodinámicamente irreversible, aumentando este carácter con el aumento de  $v$ . Respecto de  $\Delta E_{P2}=E_{A2}-E_{B2}$ , su valor es siempre mayor a 60mV y se incrementa con el aumento de  $v$ , poniendo en evidencia la irreversibilidad termodinámica del proceso reducción/oxidación.

#### **IV.1.1.1.1 Estabilidad de la película de yodo en la región UPD.**

Estudios hechos por Batina *et al.*, 1995, demuestran la estabilidad que presenta una película de yodo (I) depositada sobre Au(111) en un rango de potenciales que va desde el límite catódico de la evolución de hidrógeno (-0.6V vs. Cu/Cu<sup>2+</sup>, figura 50), hasta los límites anódicos de oxidación del yodo a 1.1V vs. Cu/Cu<sup>2+</sup> y oxidación del Au(111) a 1.15V respecto al mismo electrodo de referencia (figura 32).

Con los VC presentados hasta aquí, se demuestra la estabilidad de la película de I sobre el sustrato de Au(111) en la región UPD de 0.350V a 0.00V. Sin embargo, al realizar el estudio UPD ampliando el límite anódico, se encuentra que la estabilidad se mantiene hasta un potencial de 1.1V en que se inicia la oxidación del I y el Au(111) y con ello el desprendimiento del yodo en forma de óxido soluble. En la figura 32, se presentan un conjunto de VC consecutivos que muestran el depósito y disolución de cobre sobre I-Au(111). En estos VC el potencial anódico de inversión fue cada vez más positivo manteniéndose la forma del VC hasta 1.2V, aproximadamente. Si vamos más allá de 1.2V, aparecen picos de oxidación del I formando especies IO<sub>x</sub><sup>-</sup> solubles que se desprenden de la

superficie del Au(111). Por otra parte, el Au(111) también se oxida a 1.3V, formando  $\text{Au(OH)}_x$  que se queda adsorbido sobre el sustrato Au(111) y se reduce al invertir el



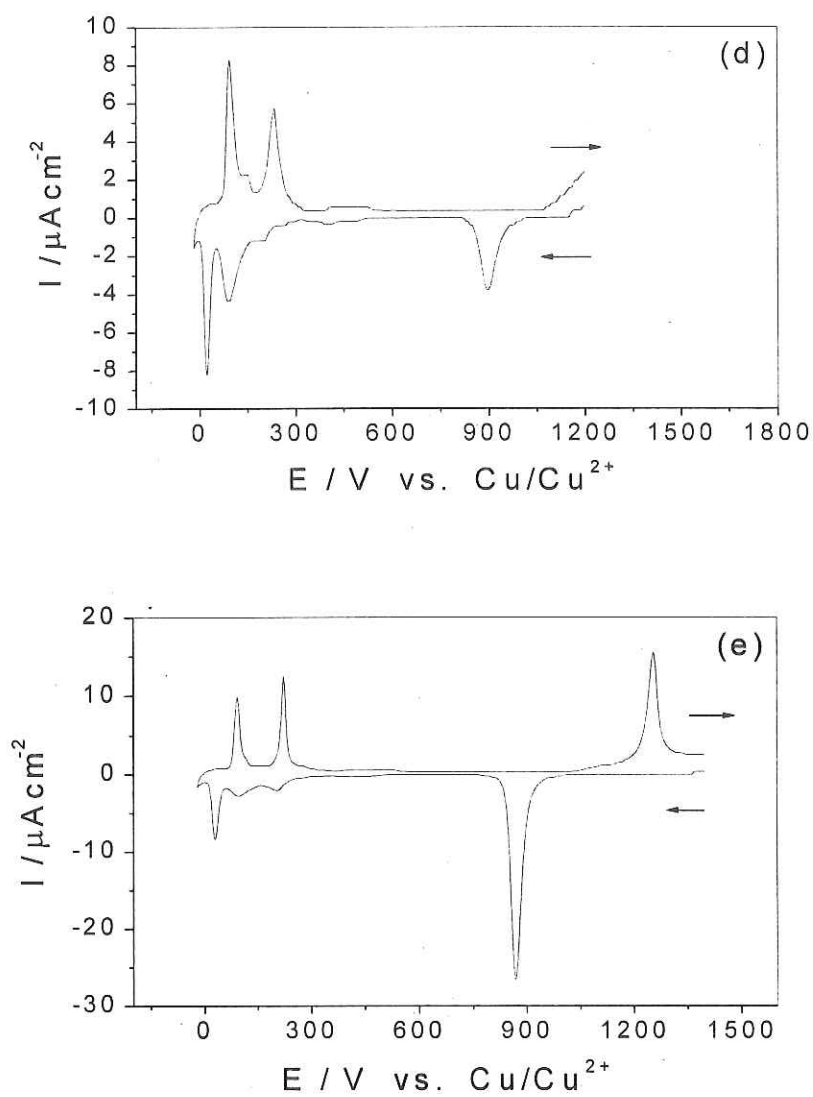


Figura 32. Presenta un conjunto de VC consecutivos que muestran el límite anódico de estabilidad de la capa de yodo durante el depósito y disolución de cobre sobre I-Au(111).

barrido en sentido catódico, apareciendo el pico característico de la reducción de Au(111) en 0.880V. De esta manera, la superficie se limpia de I apareciendo el proceso característico UPD de cobre sobre Au(111), como lo muestra la figura 32e (comparar con la figura 25). Lo anterior sugiere que, durante el proceso UPD, el Cu se deposita sobre el sustrato desplazando al I a la superficie y colocándose directamente sobre el Au(111) y al invertir el potencial, el  $\text{Cu}^{2+}$  se disuelve volviendo el I a colocarse sobre la superficie de Au(111).

#### **IV.1.1.1.2. Evaluación de la densidad de carga a partir de datos voltamperométricos.**

A partir de datos voltamperométricos se evalúa la cantidad de carga transferida durante los procesos de depósito y disolución (oxidación y reducción). La figura 33, muestra la variación de la carga total transferida durante la reducción respecto a la velocidad de barrido del potencial.

Tres aspectos resaltan a la vista; primero, la carga transferida ( $q_{\text{total}}$ ) en los procesos de depósito, en ningún caso, alcanza los  $440\mu\text{Ccm}^{-2}$  correspondientes a una monocapa de Cu (1x1) sobre Au(111) (Hölzle *et. al.*, 1995). Esto sugiere interacciones importantes entre el I y el  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{1+}$  y que podemos generalizar como la “barrera energética” que impone la capa de I preadsorbida. Segundo, a medida que se incrementa la velocidad de barrido del potencial, la densidad de carga transferida es menor, hecho relacionado con el punto anterior y con la cinética del proceso. Tercero, a velocidades del barrido de potencial menores a 20mV/s, la densidad de carga de oxidación es superior a la



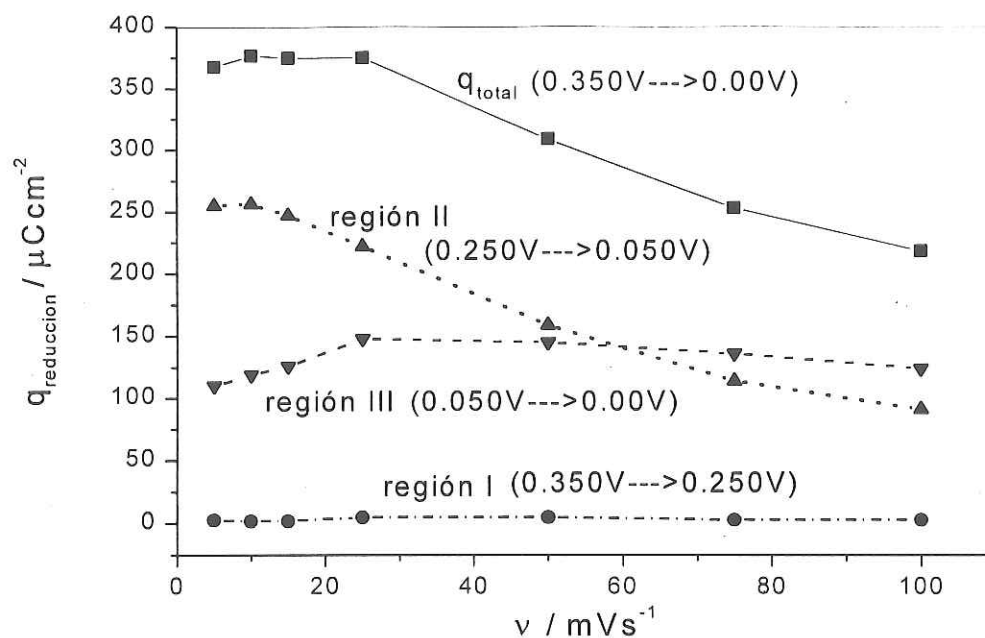


Figura 33. Variación de la densidad de carga total transferida durante la reducción UPD de Cu sobre I-Au(111) respecto a la velocidad de barrido del potencial.

de reducción. Esto se debe a que en el momento de invertir el potencial ( $E=0.0V$ ) se mantiene, por la lenta velocidad de barrido, un proceso de reducción de  $Cu^{2+}$ .

Para un análisis cuantitativo de la densidad de carga ( $q_r$ ) en las voltamperometrías cíclicas, dividimos en tres regiones la onda catódica de los VC barridos entre  $5mVs^{-1}$  y  $100mVs^{-1}$  (figura 33); en la primera región (I) entre  $0.35V$  y  $0.25V$ ,  $q_r$  es muy baja, oscilando entre  $2\mu Ccm^{-2}$  y  $5\mu Ccm^{-2}$ . Para la segunda región (II) entre  $0.25V$  y  $0.05V$  (primer máximo),  $q_r$  alcanza hasta  $256\mu Ccm^{-2}$  para valores de  $v$  menores de  $15mVs^{-1}$  disminuyendo conforme  $v$  aumenta. Es en esta zona de potencial, donde se realiza la mayor transferencia de carga y la mayor cantidad de Cu depositado. Finalmente, en la tercera

región (III) de 0.05V a 0.00V (segundo máximo), la densidad de carga varía entre  $100\mu\text{Ccm}^{-2}$  y  $150\mu\text{Ccm}^{-2}$ , completándose el proceso UPD. En general, a cualquier  $v$ , la contribución de la región I es mínima, menor a  $5\mu\text{Ccm}^{-2}$ . A  $v$  bajas ( $< 20\text{ Ccm}^{-2}$ ), la región II es la de mayor contribución y conforme se incrementa  $v$  la región II disminuye su contribución. Esta situación sugiere la dependencia cinética del proceso a velocidades de barrido del potencial mayores a  $20\text{mVs}^{-1}$ . En este mismo sentido, a  $v$  altas ( $> 20\text{ Ccm}^{-2}$ ), la región III incrementa su contribución, o sea se ve favorecida energéticamente.

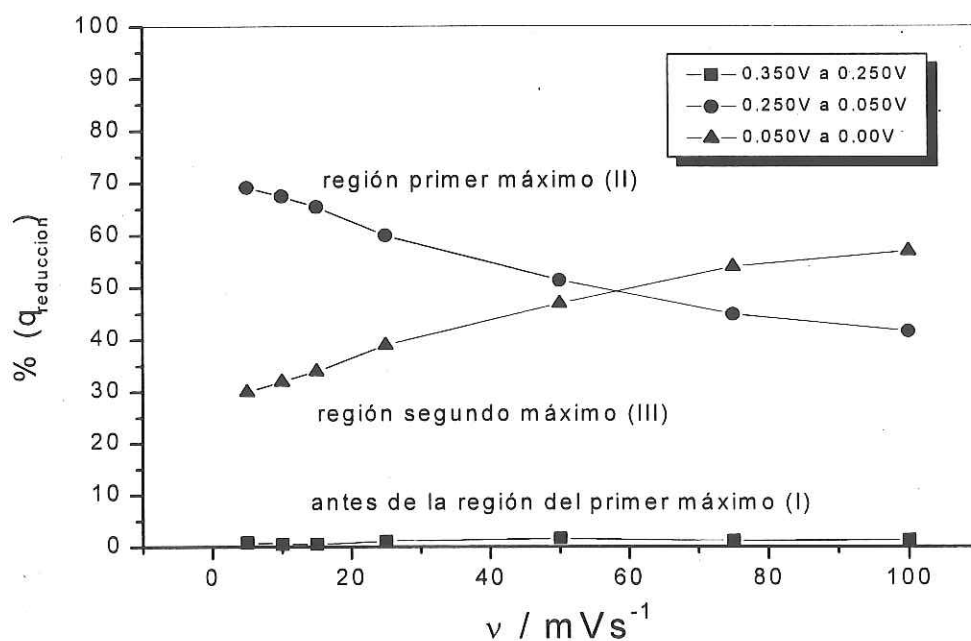


Figura 34. Porcentaje de densidad de carga de reducción en tres regiones del VC de Cu/I-Au(111) y su dependencia de la velocidad de barrido del potencial.

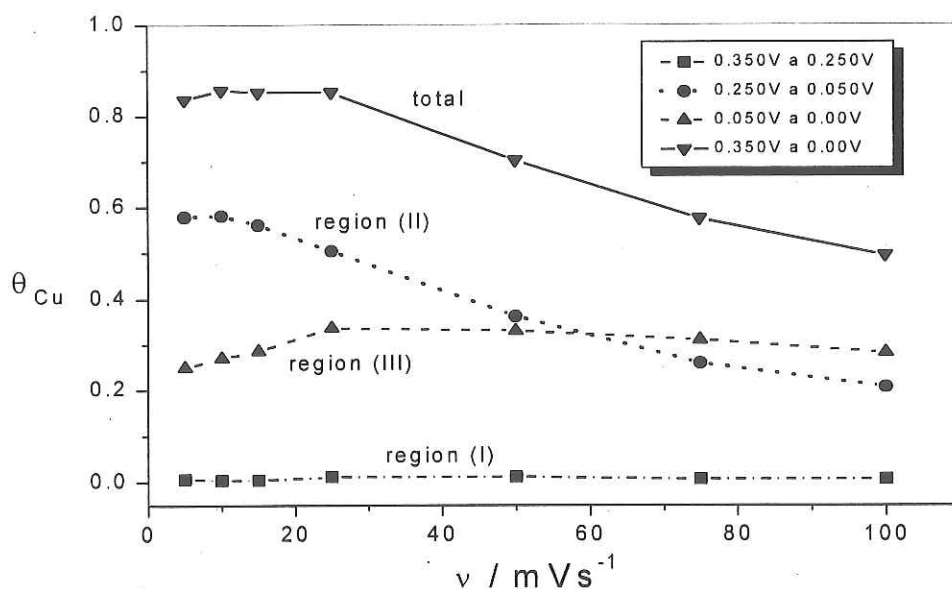


Figura 35. Cobertura de Cu en tres regiones del VC de Cu/I-Au(111) y su dependencia de la velocidad de barrido del potencial.

En el proceso UPD de Cu/I-Au(111), la densidad de carga no alcanza los  $440 \mu\text{Ccm}^{-2}$  correspondientes a una monocapa de Cu(1x1) sobre Au(111). En las gráficas de las figuras 34 y 35, se muestran los resultados cuantitativos de la densidad de carga con su relación porcentual experimental, así como la cobertura de Cu ( $\theta_{\text{Cu}}$ ) en relación al cálculo teórico de un depósito de Cu(1x1) sobre Au(111).

De acuerdo con las figuras 34 y 35, la mayor cobertura en un barrido catódico completo es de  $\theta_{\text{Cu}}=0.86$  ( $377 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ), siendo la región del primer máximo (región II) donde se da el mayor porcentaje de carga transferida, poco menos del 70%, disminuyendo conforme aumenta  $v$ . Contrario a esto, el segundo máximo aumenta su porcentaje de carga (de menos de 30% a más del 50%) al aumentar  $v$ , esto debido a que el segundo máximo

está cercano a la frontera UPD-OPD y, como vimos anteriormente, al aumentar  $v$  los  $E_A$  se hacen más catódicos; de ahí que a velocidades mayores a  $50\text{mVs}^{-1}$  el segundo máximo (región III) se traslapa con la región OPD.

A bajas velocidades de barrido ( $< 20\text{mVs}^{-1}$ ) la influencia cinética parece no ser determinante ya que se deposita el 86% de la monocapa. Es, quizá, el efecto termodinámico el que evita el depósito del 14% de Cu restante. Si se hace la misma observación a una  $v$  de  $100\text{mVs}^{-1}$  la carga transferida es de  $230\mu\text{Ccm}^{-2}$  equivalente al 59% de la monocapa; esto significa que el 41% tiene inhibición por barrera energética más el efecto cinético debido a que  $v$  es mayor que el estado (reacción) de equilibrio para el depósito de Cu.

#### **IV.1.1.2. Cronoamperometría (CA):**

##### **IV.1.1.2.1. Transitorios potencioestáticos de Cu sobre I-Au(111) en ácido sulfúrico a pH 1.**

Para caracterizar las etapas iniciales de la formación de una nueva fase (nucleación y crecimiento) sobre el sustrato I-Au(111), utilizamos la cronoamperometría. Mediante esta técnica obtenemos transitorios de corriente cuya interpretación y modelación teórica (Capítulo II), permite establecer las características del proceso de electrocristalización.

La perturbación consiste en aplicar durante varios segundos, entre 2 y 60 de acuerdo a la rapidez del proceso, un pulso de potencial constante ( $E_A$ ) en dirección catódica. Después, se invierte el potencial en dirección anódica ( $E_B$ ) bajo la mismas



condiciones de tiempo, para finalizar en el potencial inicial (0.350V). Bajo este esquema de perturbación se aplicaron diferentes pulsos de potencial relativos a la región UPD.

La figura 36, presenta una familia de transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos durante el depósito a subpotencial de Cu sobre I-Au(111) dentro de las regiones II y III. Al igual que en los experimentos voltamperométricos, la inmersión del electrodo de

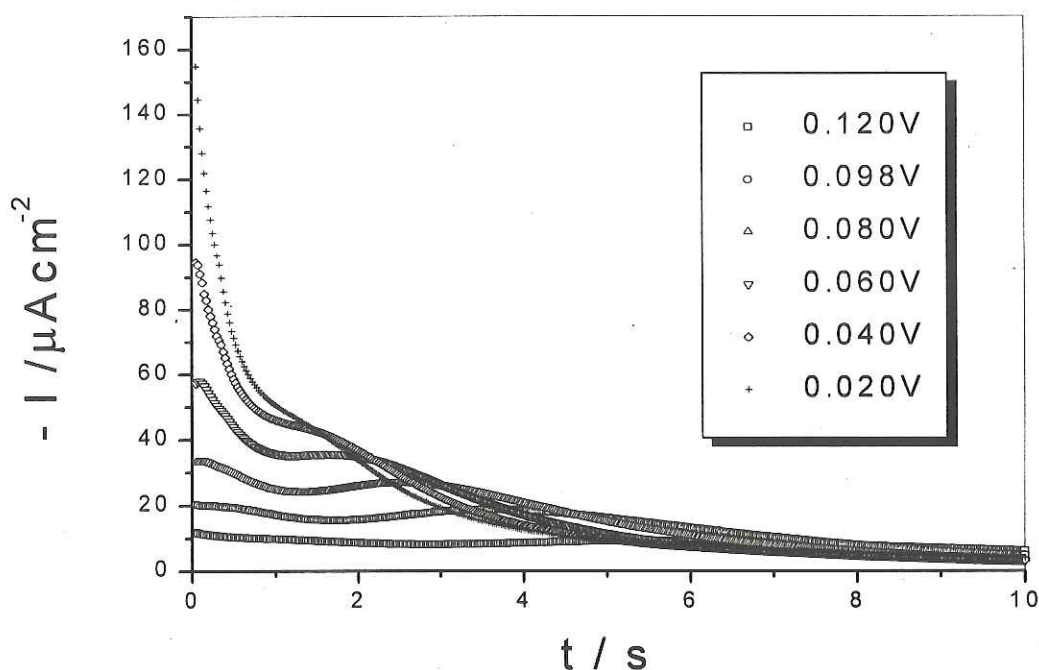


Figura 36. Familia de transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos durante el depósito a subpotencial de Cu sobre I-Au(111) dentro de las regiones II y III.

trabajo se realiza con un potencial impuesto de 0.350V, por lo tanto el sustrato Au(111) está libre de ad-átomos de Cu. Los valores de los pulsos de potencial corresponden a potenciales menos positivos que 0.350V. La figura 37, muestra el transitorio de corriente a 0.098V. Se observa claramente el proceso de descarga de la doble capa seguido de un máximo de corriente que aparece a los 3.8 segundos, para luego decaer de manera

monotónica. Es claro en la figura 36, que el máximo más desplazado en el tiempo es el de 0.020V, alrededor de 7 segundos. De ahí en adelante, al aumentar el valor del pulso, el máximo se desplaza a tiempos menores hasta llegar a potenciales mayores de 0.120V

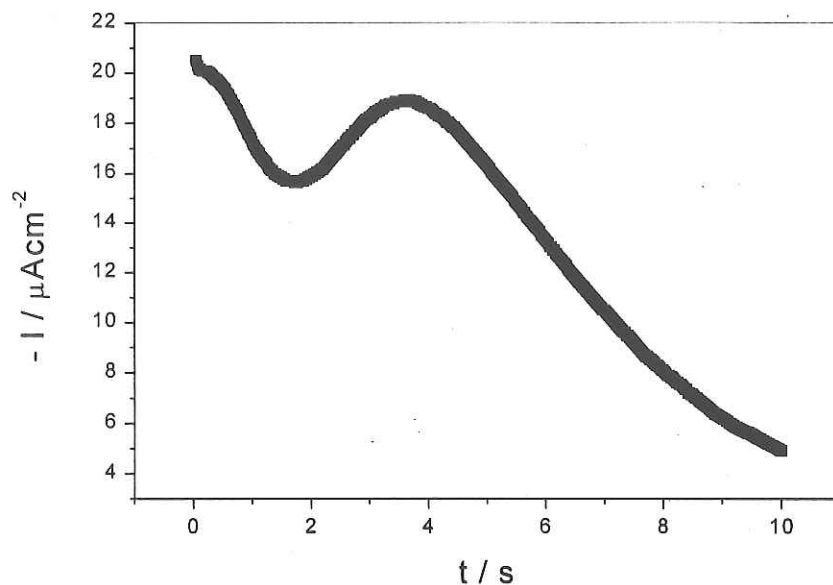


Figura 37. Transitorio de corriente a 0.098V, se observa claramente el proceso de descarga de la doble capa seguido de un máximo de corriente que aparece a los 3.8 segundos para luego decaer de manera monotónica.

donde el máximo no se observa. Por lo anterior podemos decir que el proceso de nucleación UPD termina alrededor de los 8 segundos.

La figura 38, muestra la gráfica que relaciona el potencial del pulso y la densidad de carga total del transitorio; es evidente el incremento de la densidad de carga con la magnitud catódica del pulso en los primeros 10 segundos, alcanzando un máximo de  $\theta_{\text{Cu}} = 0.45$ .

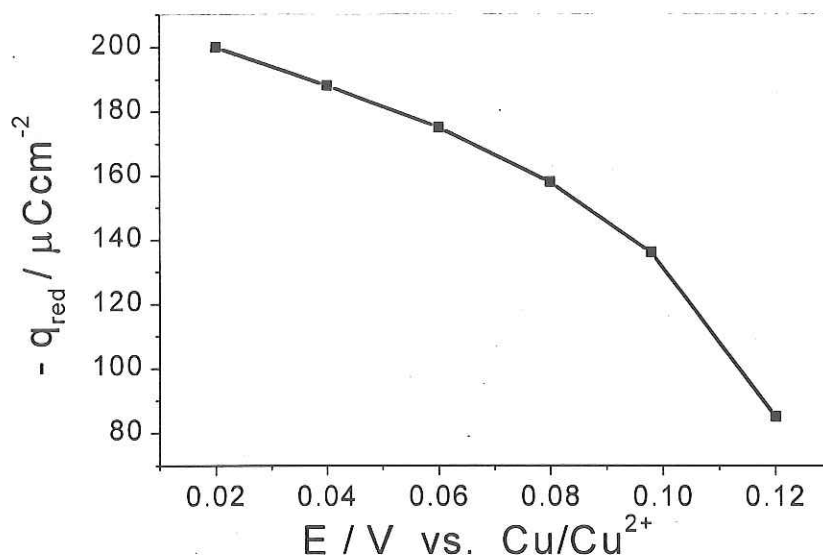


Figura 38. Gráfica que relaciona el potencial del pulso y la densidad de carga total del transitorio del depósito de Cu/I-Au(111).

La forma de los transitorios es muy semejante a la predicha para la formación y crecimiento de centros bidimensionales limitados en su crecimiento por la incorporación de ad-átomos, sólo que el máximo del transitorio de corriente aparece más retardado que para el caso Cu sobre Au(111), Palomar *et al.*, 2000. Podemos decir que la forma completa de estos transitorios de corriente se explica mediante el proceso descrito por Hölzle *et al.*, 1995, es decir, la corriente total es la suma de dos procesos; uno, carga de la doble capa:

$$I_{DL} = k_1 \exp(-k_2 t) \quad (64)$$

mas un proceso de nucleación ( $I_{2D-Li}$ ), que de acuerdo al modelo de nucleación de Bewick-Fleishmann-Thirsk (BFT) Hölzle *et al.*, 1995, presenta dos situaciones; en la primera, los núcleos son formados inmediatamente después de imponer el potencial y su número no cambia con el tiempo, o sea :

$$I_{(t)} = k_3 t \exp(-k_4 t^2) \text{ nucleación instantánea} \quad (65)$$

Y la segunda , la cantidad de núcleos crece con el tiempo, entonces:

$$I_{(t)} = k_5 t^2 \exp(-k_6 t^3) \text{ nucleación progresiva} \quad (66)$$

(para más detalle de las ecuaciones consultar el Apéndice 1).

Si, entonces, consideramos que la ecuación:

$$I_{(t)} = k_1 \exp(-k_2 t) + k_3 t \exp(-k_4 t^2) + k_5 t^2 \exp(-k_6 t^3) \quad (67)$$

describe totalmente cada transitorio potencioestático UPD, comparamos los transitorios experimentales con este modelo teórico. La figura 39, muestra los resultados del ajuste (mediante métodos no lineales) de la ecuación (67) a los transitorios de corriente con pulsos de 0.120V, 0.080V y 0.060V. Es clara la evolución de cada proceso de acuerdo al pulso potencioestático, en los primeros subpotenciales (menos catódicos) el sistema tiene un fuerte dominio de nucleación  $2D_i$  ( $I_{2Di-Li}$ ) figura 39a, seguida de  $2D_p$  ( $I_{2Dp-Li}$ ) y en menor proporción adsorción ( $I_{DL}$ ). A medida que el pulso se hace más catódico,  $I_{2Dp}$  y  $I_{DL}$  crecen, mientras  $I_{2Di-Li}$  disminuye (figura 39c). En general, el proceso de nucleación es cuantitativamente mayor que el proceso de carga de la doble capa.



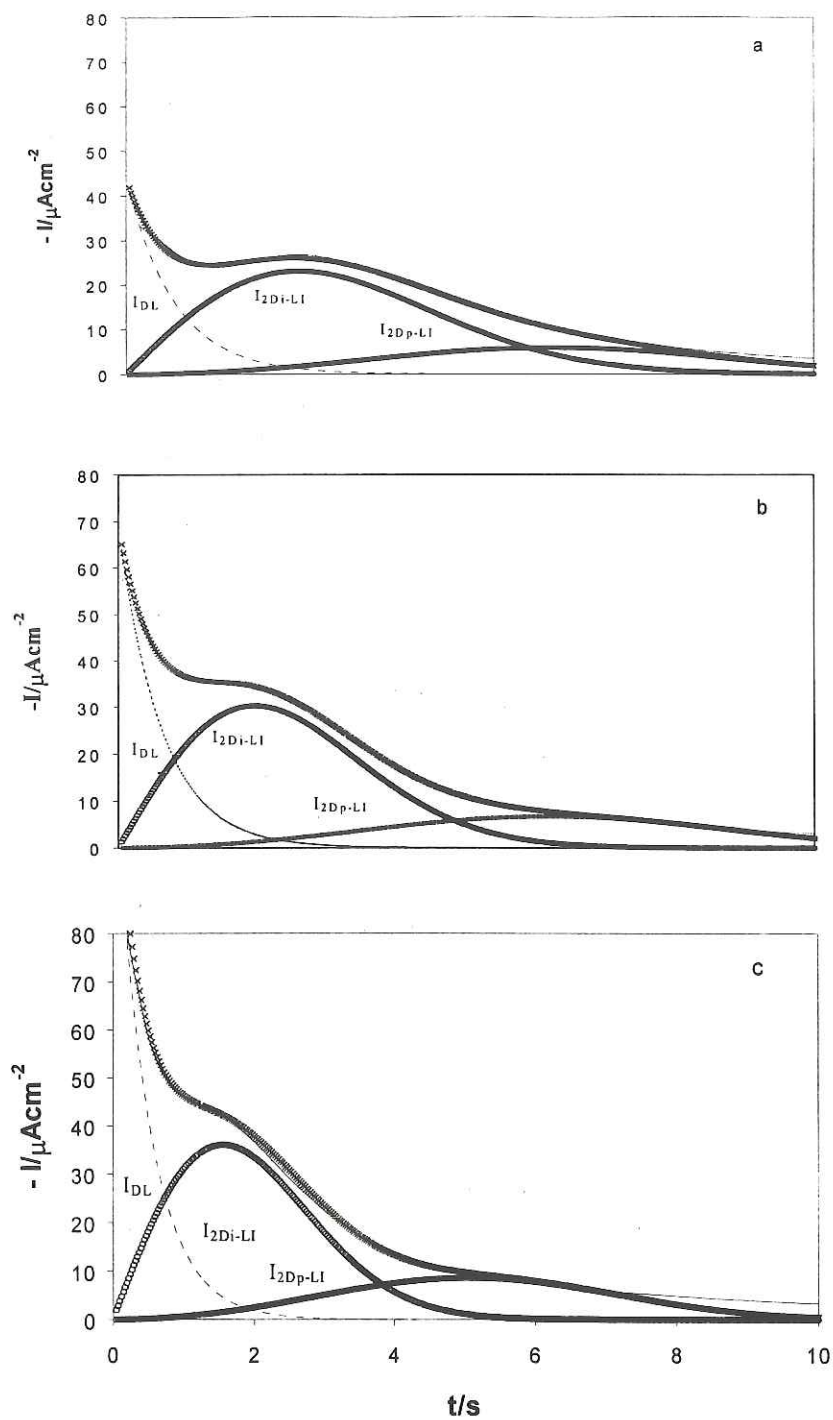


Figura 39. Comparación entre transitorios teóricos y experimentales del depósito de Cu/I-Au(111). Cada gráfica muestra las distintas contribuciones a la densidad de corriente total.  
a) 0.120V, b) 0.080V y c) 0.060V.

Tabla I. Valores de los parámetros de ajuste de los transitorios teóricos (ecuación 67), a los transitorios experimentales de UPD de Cu/I-Au(111) a pH 1.

| E /<br>V | $t_m$ /<br>s | $I_m$ /<br>$\mu\text{Acm}^{-2}$ | $k_1$ /<br>$\mu\text{Acm}^{-2}$ | $k_2$ /<br>$\text{s}^{-1}$ | $k_3$ /<br>$\mu\text{Ccm}^{-2}\text{s}^{-3}$ | $k_4$ /<br>$\text{s}^{-3}$ | $k_5$ /<br>$\mu\text{Ccm}^{-2}\text{s}^{-3}$ | $k_6$ /<br>$\text{s}^{-3}$ |
|----------|--------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------|----------------------------|
| 0.098    | 3.25         | 18.9                            | 30.2                            | 1.3                        | 8.0                                          | 0.038                      | 0.043                                        | 0.00027                    |
| 0.080    | 2.52         | 26.7                            | 44.2                            | 1.4                        | 15.2                                         | 0.079                      | 0.297                                        | 0.00278                    |
| 0.060    | 1.57         | 35.6                            | 69.2                            | 1.6                        | 25.4                                         | 0.130                      | 0.337                                        | 0.00278                    |
| 0.040    | 1.17         | 44.7                            | 119.2                           | 2.1                        | 38.1                                         | 0.205                      | 0.647                                        | 0.00508                    |
| 0.020    | 0.95         | 51.4                            | 119.2                           | 1.6                        | 32.5                                         | 0.215                      | 0.527                                        | 0.00368                    |

La tabla I, muestra los valores de los parámetros de ajuste de los transitorios teóricos (ec. 67) a los transitorios experimentales. Los parámetros  $k_1$  y  $k_2$  corresponden al proceso de carga de la doble capa (ec. 64), los parámetros  $k_3$  y  $k_4$  al proceso de nucleación 2D instantáneo (ec. 65) y los parámetros  $k_5$  y  $k_6$  al proceso de nucleación 2D progresiva (ec. 66 ).

En la Figura 40, se muestran dos gráficas en las que se observa perfectamente el comportamiento lineal de los logaritmos de los máximos de densidad de corriente y tiempo respecto al subpotencial. La gráfica 40a, muestra el  $\log I_m$  vs. E, el ajuste lineal da una pendiente igual a  $-5.6$ . La gráfica 40b, muestra el  $\log t_m$  vs. E, el ajuste lineal da una pendiente igual a  $7.2$ . De acuerdo al modelo propuesto (ec. 67), se debe cumplir que  $(\delta \log I_m / \delta E) \cong - (\delta \log t_m / \delta E)$ . En este sentido, los resultados expuestos confirman la selección del modelo teórico aplicado a los resultados experimentales.

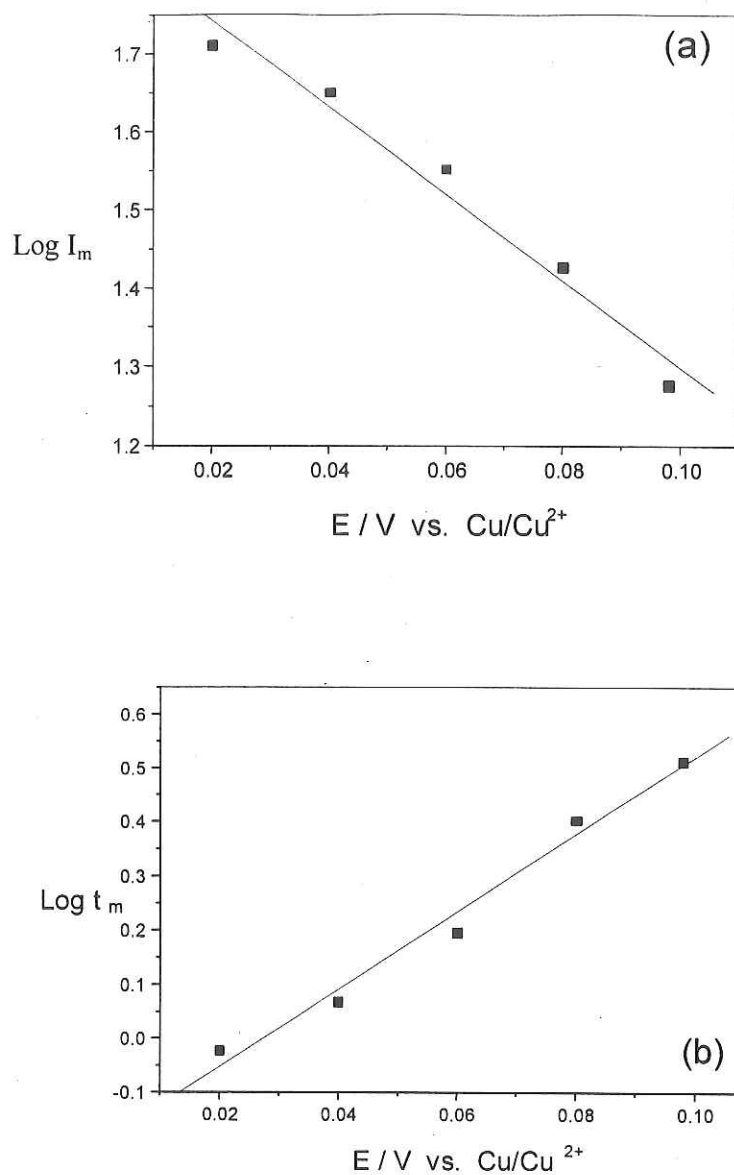


Figura 40. Variación con el potencial de: a)  $\log I_m$  y b)  $\log t_m$ . UPD de Cu/I-Au(111) pH 1.

En la figura 41a, se muestra la gráfica de  $\log k_2$  vs.  $E$ . El análisis de regresión lineal nos arroja un coeficiente de regresión para estos datos de 0.988, con un valor para la pendiente de  $-3.49$  y ordenada al origen  $0.44$ .

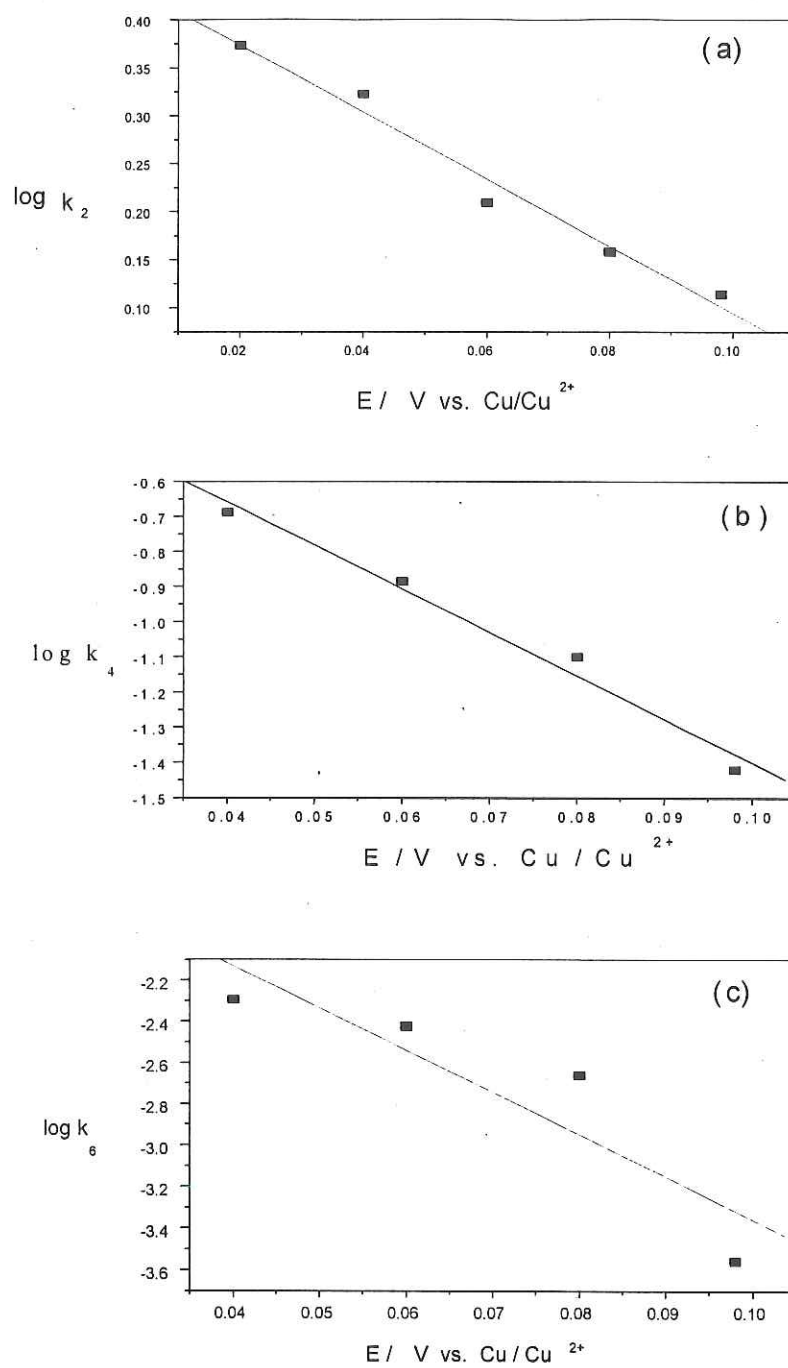


Figura 41. Variación con el potencial de: a)  $\log k_2$ , b)  $\log k_4$  y c)  $\log k_6$ . UPD de Cu/I-Au(111) pH 1.



La dependencia con el potencial de la constante  $k_2$ , puede ser modelada por una relación Butler-Volmer (Nöel y Vasu, 1990). Entonces, la adsorción de iones metálicos asociados con una transferencia de carga está descrito por:

$$k_2 = k_a^0 \exp[-(1-\beta)zFE/RT] \quad (68)$$

aplicando el logaritmo a (68) tenemos:

$$\log k_2 = \log k_a^0 - [(1-\beta)zF/2.303RT]E \quad (69)$$

La ecuación (69) indica que la variación de el  $\log K_2$  con respecto al potencial aplicado (E) debe de ser una línea recta con pendiente m igual a:

$$m = \delta \log k_2 / \delta(-E) = (1-\beta)zF/2.303RT \quad (70)$$

y ordenada al origen igual a  $\log k_a^0$ .

Con el valor de la pendiente podemos conocer el valor del coeficiente de transferencia  $\beta$  a partir de:

$$\beta = 1 + mRT/zF \quad (71)$$

Sustituyendo el valor de m en la ecuación 71, se encuentra que el coeficiente de transferencia ( $\beta$ ) es de 0.9 para este proceso a una temperatura de 298K, mayor al característico para depósitos de metales sobre metales de 0.5. Así mismo, a partir del valor de la ordenada al origen se determina el valor de  $2.8 \text{ s}^{-1}$  para  $K_a^0$ .

En la misma figura 41, tenemos la gráfica 41b, que presenta la relación lineal entre el  $\log k_4$  vs. E. El ajuste lineal de esta gráfica da una pendiente igual a -12.4. De acuerdo al modelo propuesto se debe cumplir que  $(\delta \log t_m / \delta E) \cong -1/2 (\delta \log k_4 / \delta E)$ , por lo tanto esta

relación también confirma el modelo propuesto respecto a la contribución de la nucleación 2D instantánea.

Finalmente, la gráfica 41c muestra la relación de la constante cinética  $k_6$ , relativa a la nucleación 2D progresiva, con el subpotencial. La gráfica de  $\log k_6$  vs.  $E$ , arroja una pendiente igual a  $-20.5$ . De acuerdo al modelo propuesto se debe cumplir que  $(\delta \log t_m / \delta E) \cong -1/3 (\delta \log k_6 / \delta E)$ . Por lo tanto, esta relación también confirma el modelo propuesto respecto a la contribución de la nucleación 2D progresiva.

En la tabla II y en la gráficas de la figura 42, se presentan las densidades de carga, obtenidas por la integración de las curvas  $I$  vs.  $t$ , de los transitorios potencioestáticos estudiados en los primeros 10 segundos. Se observa que a medida que el potencial se hace más catódico, las densidades de carga involucradas en los procesos de nucleación instantánea y progresiva disminuyen ligeramente aumentando la densidad de carga debida al proceso de doble capa. Por ejemplo, a  $0.098V$ , en los primeros 10 segundos la  $q_t$  es de  $180 \mu C cm^{-2}$ , la  $q_{DL}$  es de  $23 \mu C cm^{-2}$  (12.0%), el resto  $q_{2D}$  es de  $156 \mu C cm^{-2}$  (87%). O sea, la mayor parte es nucleación y, de ésta,  $105 \mu C cm^{-2}$  son  $q_{2Di}$  (instantánea) y  $51 \mu C cm^{-2}$  son  $q_{2Dp}$  (progresiva), en relación estas últimas de 2:1. Para el caso del pulso de  $0.04V$ , la situación cambia, sólo el 29% es carga debida a la doble capa y el 71% debida al proceso de nucleación 2D, manteniendo una relación 2:1 entre instantánea y progresiva.

En general, el porciento de la carga de nucleación (%  $q_{2D}$ ) instantánea más progresiva es muy superior al de doble capa (%  $q_{DL}$ ).

Tabla II. Densidades de carga de los tres procesos que contribuyen al depósito UPD de Cu/I-Au(111) pH 1 y su dependencia del pulso potencioestático.

| E / V | $q_{\text{total}} / \mu\text{Ccm}^{-2}$ | $q_{\text{DL}} / \mu\text{Ccm}^{-2}$ | $q_{2\text{Di-Li}} / \mu\text{Ccm}^{-2}$ | $q_{2\text{Dp-Li}} / \mu\text{Ccm}^{-2}$ | $q_{\text{nucleación}} / \mu\text{Ccm}^{-2}$ | % $q_{\text{DL}}$ | % $q_{\text{nucleación}}$ |
|-------|-----------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------|---------------------------|
| 0.098 | 179.7                                   | 23.3                                 | 105.2                                    | 51.2                                     | 156.4                                        | 13.0              | 87.0                      |
| 0.080 | 161.7                                   | 30.7                                 | 95.4                                     | 35.6                                     | 131.0                                        | 19.0              | 81.0                      |
| 0.060 | 180.7                                   | 42.7                                 | 97.6                                     | 40.4                                     | 138.0                                        | 23.6              | 76.4                      |
| 0.040 | 192.0                                   | 56.8                                 | 92.8                                     | 42.4                                     | 135.3                                        | 29.7              | 70.4                      |
| 0.020 | 196.8                                   | 73.6                                 | 75.5                                     | 47.7                                     | 123.2                                        | 37.4              | 62.6                      |

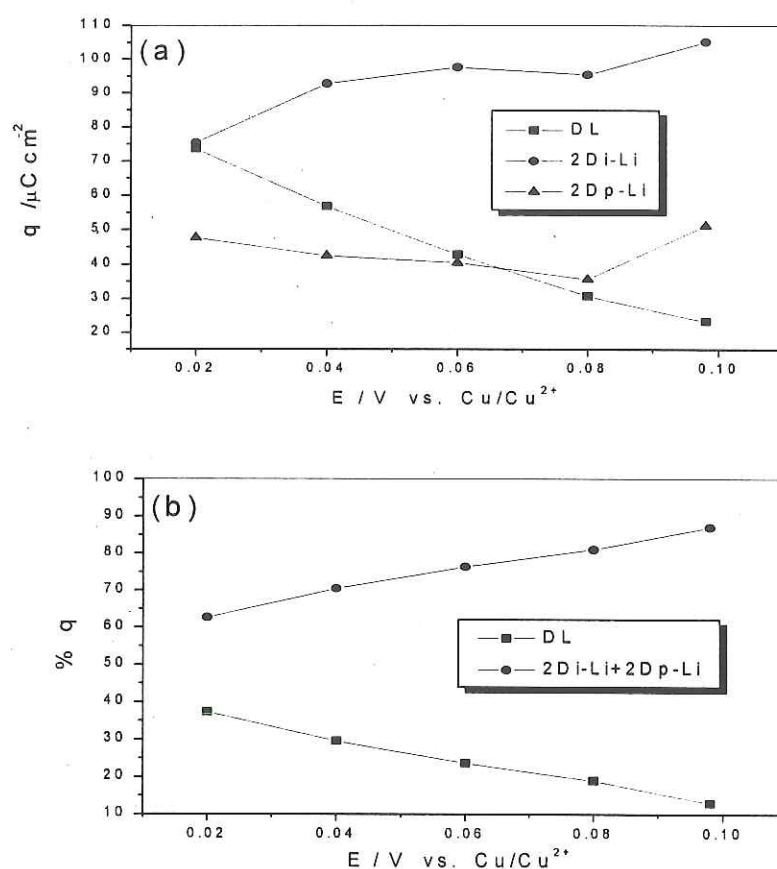


Figura 42. Comparación de las densidades de carga entre los procesos de adsorción y nucleación en relación al potencial. a) Densidad de carga del proceso de adsorción y los procesos de nucleación 2D. b) Porcentaje de contribución de los procesos de adsorción y total de nucleación.

Algo muy importante de observar es que en todos los casos la densidad de carga total (nucleación + doble capa) está muy por debajo de lo que corresponde a una monocapa de Cu(1x1) sobre Au(111) que es la cantidad ya referida de  $440\mu\text{Ccm}^{-2}$ .

#### IV.1.2. pH 4.

##### IV.1.2.1. Voltamperometría cíclica.

En general, es bien conocida la influencia que el pH de la solución electrolítica tiene en el desarrollo de un electrodeposición. Los trabajos de Höltzle *et al.*, 1995, Palomar *et al.*, 2000 y Palomar, 1999, describen la influencia del pH en la cinética de los depósitos UPD y OPD de Cu sobre electrodos de Au(111). Palomar, 1999, presenta resultados que diferencian los mecanismos cinéticos de depósitos UPD y OPD a pH 1, 2.5 y 4.

De acuerdo con el diagrama de dominios (Apéndice 2), a pH 1 la especie aniónica dominante es el  $\text{HSO}_4^-$  y el cobre se encuentra en la forma de  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ . Conforme el pH aumenta, aparecen nuevos equilibrios en la solución y con ello nuevas especies, de tal manera que a pH 4 la especie aniónica que domina es el  $\text{SO}_4^{=}$  y el cobre se encuentra como  $\text{CuSO}_4$  soluble. Esta situación puede modificar las interacciones de las especies tanto en la solución (volumen) como en la superficie del electrodo de trabajo.

En esta sección del trabajo, se presentan los resultados voltamperométricos y cronoamperométricos del depósito UPD de cobre sobre electrodos modificados con I preadsorbido a pH 4.

Para realizar la voltamperometría se utiliza como medio electrolítico una solución acuosa de  $\text{CuSO}_4$  1mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05M y se ajusta el pH con una solución acuosa de



NaOH 3N. Como electrodo de referencia se utiliza un alambre de cobre y como contraelectrodo, un alambre de platino.

En la figura 43, se presentan tres voltamperogramas cíclicos a los pH de: (a) 1, (b) 2.5 y (c) 4, del depósito a subpotencial (UPD) de cobre sobre electrodos de Au(111) modificado con yodo preadsorbido. Los tres VC se realizaron dentro de los mismos límites de potencial de 0.350V a 0.0V y a la velocidad de barrido de  $15\text{mVs}^{-1}$ .

El voltamperograma de la figura 43a, muestra la forma ya analizada en la sección anterior (pH 1).

En la figura 43b, se presenta el VC del depósito y disolución UPD de cobre sobre electrodos de I-Au(111) a pH 2.5. Como se puede ver, se produce un cambio en la forma del VC en la región de depósito. Se hace más ancha y sólo se observa un máximo ( $A_1$ ) que tiende a ser agudo. El potencial del máximo se encuentra a 0.101V que corresponde prácticamente al máximo ( $A_1$ ) del VC a pH 1 (figura 42a). La densidad de carga total del depósito UPD es de  $208\text{ }\mu\text{Ccm}^{-2}$  inferior a la de 43a que es de  $377\text{ }\mu\text{Ccm}^{-2}$ . En la región anódica o de disolución aparece también una onda ancha con un máximo ( $B_1$ ) que se puede considerar el correspondiente a ( $A_1$ ) en el proceso cíclico. En la figura 43c, se muestra el VC correspondiente al pH 4. En este VC se observa, al igual que a pH 2.5, un solo máximo en la región catódica correspondiente a un solo proceso muy prolongado de reducción. Esta onda catódica aunque ancha, presenta el máximo ( $A_1$ ) más agudo en 0.136V, ligeramente desplazado a un potencial más positivo respecto a pH 1 (0.110V). La densidad de carga total de reducción es de  $254\text{ }\mu\text{Ccm}^{-2}$ , también mucho menor que el depósito a pH 1. La región de disolución está muy ancha, los máximos no están tan definidos como los

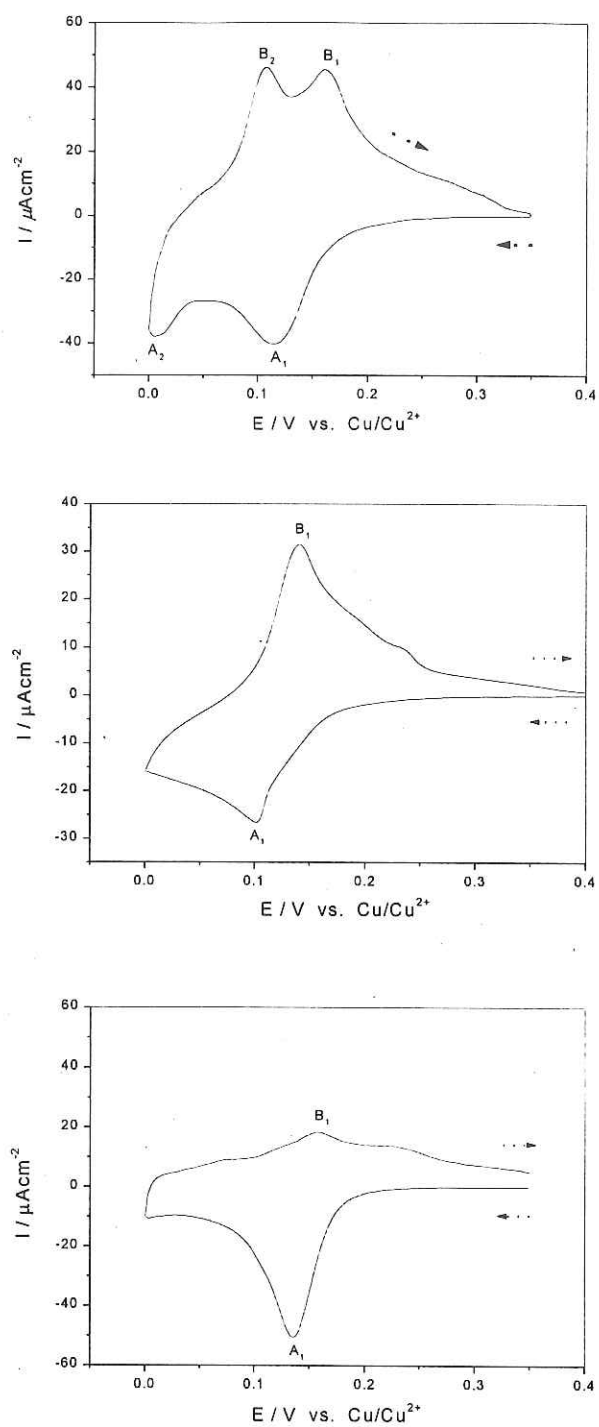


Figura 43. Voltamogramas cíclicos UPD de cobre sobre electrodos de I-Au(111): a) pH 1, b) pH 2.5 y c) pH 4.

anteriores, lo que refleja una reacción de oxidación con diferente cinética.

Un análisis comparativo de los tres casos arroja algunos hechos importantes. A pH 1 se presentan dos máximos de reducción ( $A_1$ ,  $A_2$ ) que implican la existencia de dos estadios energéticos bien definidos para transferencia de carga. A pH 2.5 y 4, sólo aparece un máximo ( $A_1$ ) producto de un solo proceso UPD energéticamente bien definido. Referente a la densidad de carga, a pH 2.5 se transfiere el 55% y a pH 4 el 67% respecto de pH 1, esto significa una menor cobertura de Cu en la superficie del sustrato al final de UPD, o sea, para ambos casos un  $\theta \leq 0.5$  correspondiente a una monocapa de Cu (1x1) sobre Au(111).

En las tres situaciones UPD analizadas, aparece como una constante la región del máximo  $A_1$ . Esto significa que además de ser la etapa potenciométrica determinante los tres procesos son energéticamente parecidos y las diferencias que se pueden predecir son de carácter cinético, hecho que se ve reflejado en la menor densidad de carga transferida ya que al incrementar el pH parece ser que las etapas determinantes en el mecanismo de transferencia de carga se hacen más lentas, influenciadas no sólo por la capa de I adsorbida, sino por la interacción de las especies en solución y en la interfase.

#### **V.1.2.2 Transitorios potencioestáticos de corriente.**

En la figura 44, se muestra una familia de transitorios potencioestáticos de corriente del depósito UPD pH 4 de Cu sobre I/Au(111). Estos transitorios se desarrollan en los primeros cuatro segundos del depósito UPD y tienen una forma parecida a los de pH 1.

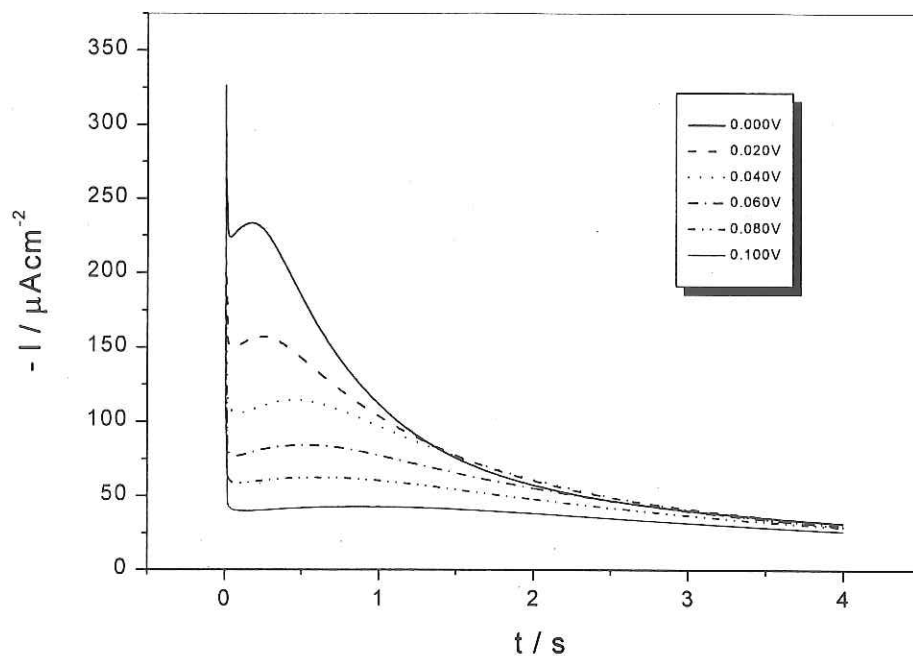


Figura 44. Familia de transitorios potencioestáticos de corriente del depósito UPD pH 4 de Cu sobre I/Au(111).

A pH 4 aparece un máximo mejor definido que a pH 1, incluso, a un menor tiempo ( $< 1$  segundo), muy cercano a la región de carga de la doble capa. En este caso, el máximo que corresponde a un proceso de nucleación (2D) ocurre muy rápido, similar a los reportados por Höltzle *et al.*, 1995, para depósito UPD de Cu sobre Au(111). Esto significa que la superficie de I-Au(111) también es sensible al cambio de especie aniónica, ya sea  $\text{HSO}_4^-$  o  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Al igual que a pH 1, el máximo de nucleación aparece más rápido a medida que se incrementa el valor catódico del pulso.



La figura 45, muestra las gráficas que relacionan el potencial del pulso con la densidad de carga total del transitorio (figura 45a) y la cobertura de Cu (figura 45b).

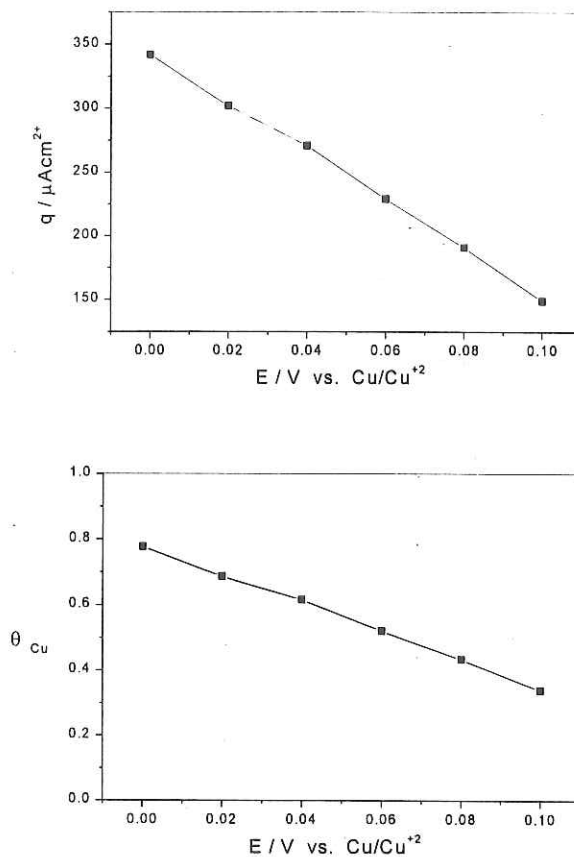


Figura 45. Muestra las gráficas que relacionan el potencial del pulso con la densidad de carga total del transitorio (figura 45a) y la cobertura de Cu (figura 45b).

Es evidente el incremento de la densidad de carga con la magnitud catódica del pulso, alcanzando un máximo de  $342 \mu\text{Ccm}^{-2}$  para  $E = 0.0\text{V}$  (figura 45a), equivalente a  $\theta_{\text{Cu}} = 0.77$  (figura 45b).

La forma de los transitorios es muy semejante a la predicha para la formación y crecimiento de centros bidimensionales limitados en su crecimiento por la incorporación de

ad-átomos, sólo que el máximo del transitorio de corriente aparece más rápido que para el caso de Cu/I-Au(111) a pH 1. Por lo anterior, podemos decir que la forma completa de estos transitorios de corriente se describe mediante el modelo aplicado para UPD pH 1 (ec. 67).

En la figura 46, se muestran los resultados del ajuste (mediante métodos no lineales) de la ecuación (67) a los transitorios de corriente con pulsos de 0.040V, 0.020V y 0.0V. Es clara la evolución de cada proceso de acuerdo al pulso potencioestático y es muy evidente el dominio de la transferencia de carga debida a la carga de la doble capa ( $I_{DL}$ ) sobre los procesos de nucleación bidimensional instantánea ( $I_{2Di-Li}$ ) y progresiva ( $I_{2Dp-Li}$ ). A medida que el pulso se hace más catódico,  $I_{2Di-Li}$  y  $I_{2Dp-Li}$  crecen lentamente, mientras  $I_{DL}$  disminuye. En general, el proceso de nucleación es cuantitativamente mucho menor que el proceso de carga de la doble capa.

En la tabla III, se reportan los parámetros de ajuste de la ecuación (67), a los transitorios experimentales. Los parámetros  $k_1$  y  $k_2$  corresponden al proceso de carga de la doble capa (ec. 64), los parámetros  $k_3$  y  $k_4$  al proceso de nucleación 2D instantánea (ec. 65) y los parámetros  $k_5$  y  $k_6$  al proceso de nucleación 2D progresiva (ec. 66).

En la figura 47, se muestran dos gráficas en las que se observa perfectamente el comportamiento lineal de los máximos de densidad de corriente y tiempo respecto al subpotencial. La gráfica en la figura 47a, muestra el  $\log I_m$  vs.  $E$ , el ajuste lineal da una pendiente igual a  $-7.16$ . La gráfica de la figura 47b, muestra el  $\log t_m$  vs.  $E$ , el ajuste lineal da una pendiente igual a  $6.6$ . De acuerdo al modelo propuesto (ec. 67) se debe cumplir que

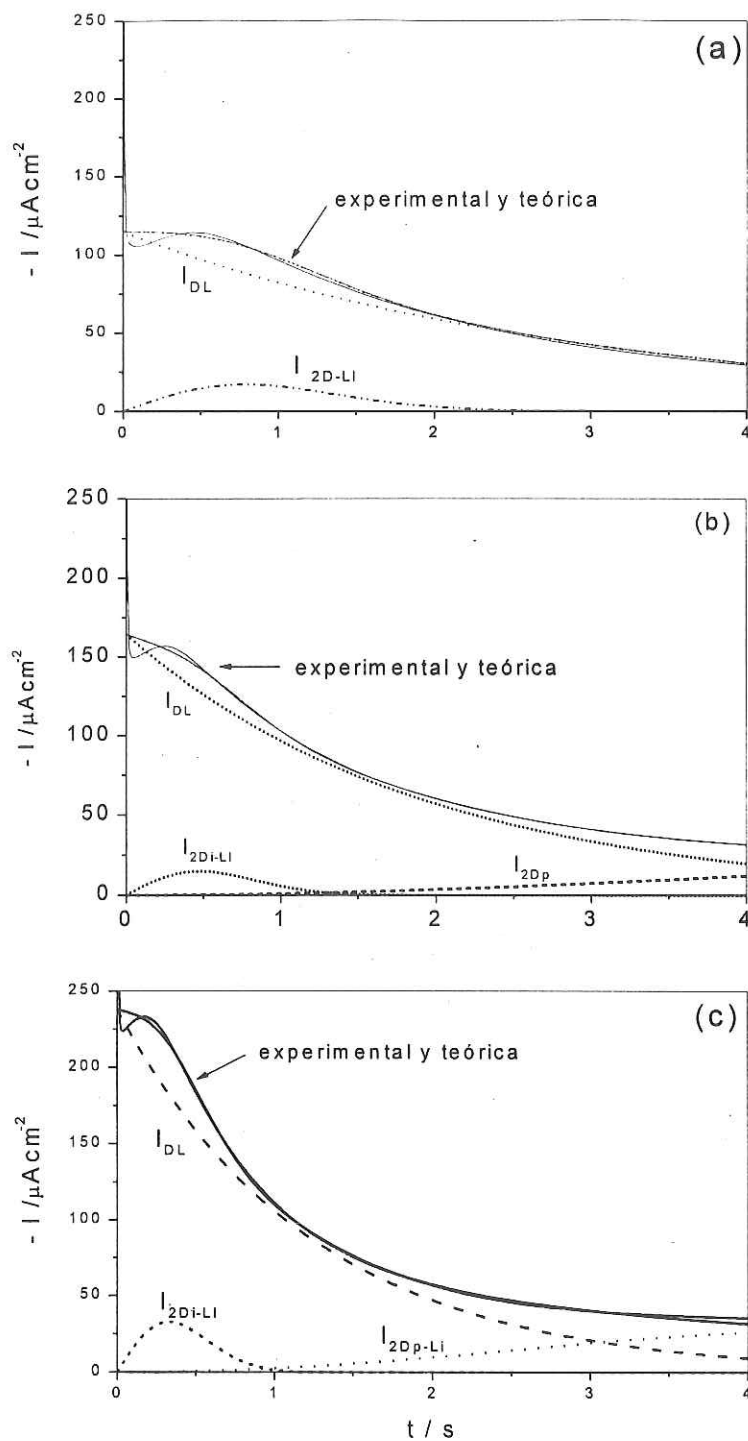


Figura 46. Comparación entre transitorios teóricos y experimentales, UPD de Cu/I-Au(111) pH 4. Cada gráfica muestra las distintas contribuciones a la densidad de corriente total. a) 0.040V, b) 0.020V y c) 0.00V.

Tabla III. Valores de los parámetros de ajuste de los transitorios teóricos (ec. 67), a los transitorios experimentales de UPD de Cu/I-Au(111) pH 4

| E /<br>V | $t_m$ /<br>s | $I_m$ /<br>$\mu\text{Acm}^{-2}$ | $k_1$ /<br>$\mu\text{Acm}^{-2}$ | $k_2$ /<br>$\text{s}^{-1}$ | $k_3$ /<br>$\mu\text{Ccm}^{-2}\text{s}^{-3}$ | $k_4$ /<br>$\text{s}^{-3}$ | $k_5$ /<br>$\mu\text{Ccm}^{-2}\text{s}^{-3}$ | $k_6$ /<br>$\text{s}^{-3}$ |
|----------|--------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------|----------------------------|
| 0.040    | 0.168        | 233                             | 238                             | 0.81                       | 164                                          | 9.20                       | 2.560                                        | 0.0070                     |
| 0.020    | 0.235        | 157                             | 140                             | 0.53                       | 67                                           | 4.46                       | 0.880                                        | 0.0025                     |
| 0.000    | 0.480        | 114                             | 85                              | 0.33                       | 16                                           | 1.64                       | 0.017                                        | 0.0059                     |

$(\delta \log I_m / \delta E) \cong -(\delta \log t_m / \delta E)$ , en este sentido los resultados expuestos ratifican la selección del modelo teórico aplicado a los resultados experimentales.

En la misma figura 47c, se muestra la gráfica de  $\log k_2$  vs. E. El análisis de regresión lineal nos arroja un coeficiente de regresión para estos datos 0.999, con un valor para la pendiente de  $-9.75$  y ordenada al origen  $0.088$ . Sustituyendo el valor de la pendiente en la ecuación (71), se encuentra que el coeficiente de transferencia ( $\beta$ ) es de  $0.7$  para este proceso a una temperatura de  $298\text{K}$ , mayor al característico para depósitos de metales sobre metales de  $0.5$ . Así mismo, a partir del valor de la ordenada al origen se determina el valor de  $1.22 \text{ s}^{-1}$  para  $(K_a^0)$ .

En la tabla IV y en la gráficas de la figura 48, se presentan las densidades de carga y el porcentaje de cobertura, obtenidas por la integración de las curvas I vs. t, de los transitorios potencioestáticos estudiados en los primeros 4 segundos. Se observa que a medida que el potencial se hace más catódico, las densidades de carga involucradas en los procesos de nucleación instantánea y progresiva aumentan ligeramente y disminuye la densidad de carga debida al proceso de carga de la doble capa.



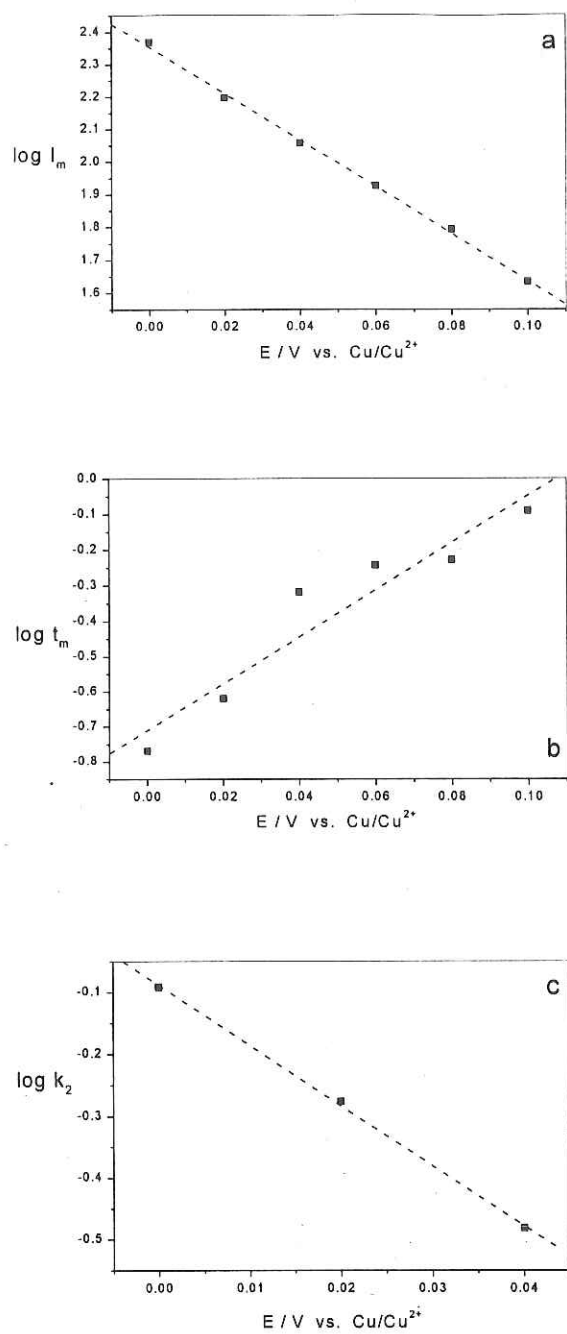


Figura 47. Comportamiento lineal de los logaritmos de: a) densidad de corriente máxima, b) tiempo máximo y c) constante de adsorción  $k_2$ , todos respecto al subpotencial del pulso para depósitos UPD de Cu/I-Au(111) pH 4.

Tabla IV. Densidades de carga de los mecanismos involucrados en el proceso UPD de Cu/I-Au(111) a pH 4, como función del potencial.

| E /<br>V | $q_{\text{total}} /$<br>$\mu\text{Ccm}^{-2}$ | $q_{\text{DL}} /$<br>$\mu\text{Ccm}^{-2}$ | $q_{2\text{Di-Li}} /$<br>$\mu\text{Ccm}^{-2}$ | $q_{2\text{Dp-Li}} /$<br>$\mu\text{Ccm}^{-2}$ | $q_{\text{nucleación}} /$<br>$\mu\text{Ccm}^{-2}$ | % $q_{\text{DL}}$ | % $q_{\text{nucleación}}$ |
|----------|----------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------|---------------------------|
| 0.040    | 272                                          | 259                                       | 10                                            | 3                                             | 13                                                | 95                | 5                         |
| 0.020    | 302                                          | 266                                       | 15                                            | 21                                            | 36                                                | 88                | 12                        |
| 0.000    | 342                                          | 294                                       | 18                                            | 30                                            | 48                                                | 86                | 14                        |

Por ejemplo, a 0.040V en los primeros 4 segundos la  $q_t$  es de  $271\mu\text{Ccm}^{-2}$ , la  $q_{\text{DL}}$  es de  $259\mu\text{Ccm}^{-2}$  (95%), el resto  $q_{2\text{D}}$  es de  $13\mu\text{Ccm}^{-2}$  (5%), o sea, la mayor parte es carga de la doble capa, en relación de 20:1. Para el caso del pulso de 0.00V la situación cambia ligeramente, el 86% es carga debida a carga de la doble capa y el 14% debida al proceso de nucleacion 2D, manteniendo una relación 20:1.

En general el porcentaje de la carga de la doble capa (%  $q_{\text{DL}}$ ) es muy superior al de la carga por nucleación (%  $q_{2\text{D}}$ ).

Algo muy importante de observar es que en todos los casos la densidad de carga total (doble capa + nucleación) está muy por debajo de lo que corresponde a una monocapa de Cu(1x1) sobre Au(111) que es la cantidad teórica ya referida de  $440\mu\text{Ccm}^{-2}$ .

Como se puede observar a través de los resultados expuestos, existe una importante influencia del pH en el desarrollo del depósito UPD de Cu sobre electrodos de I-Au(111).

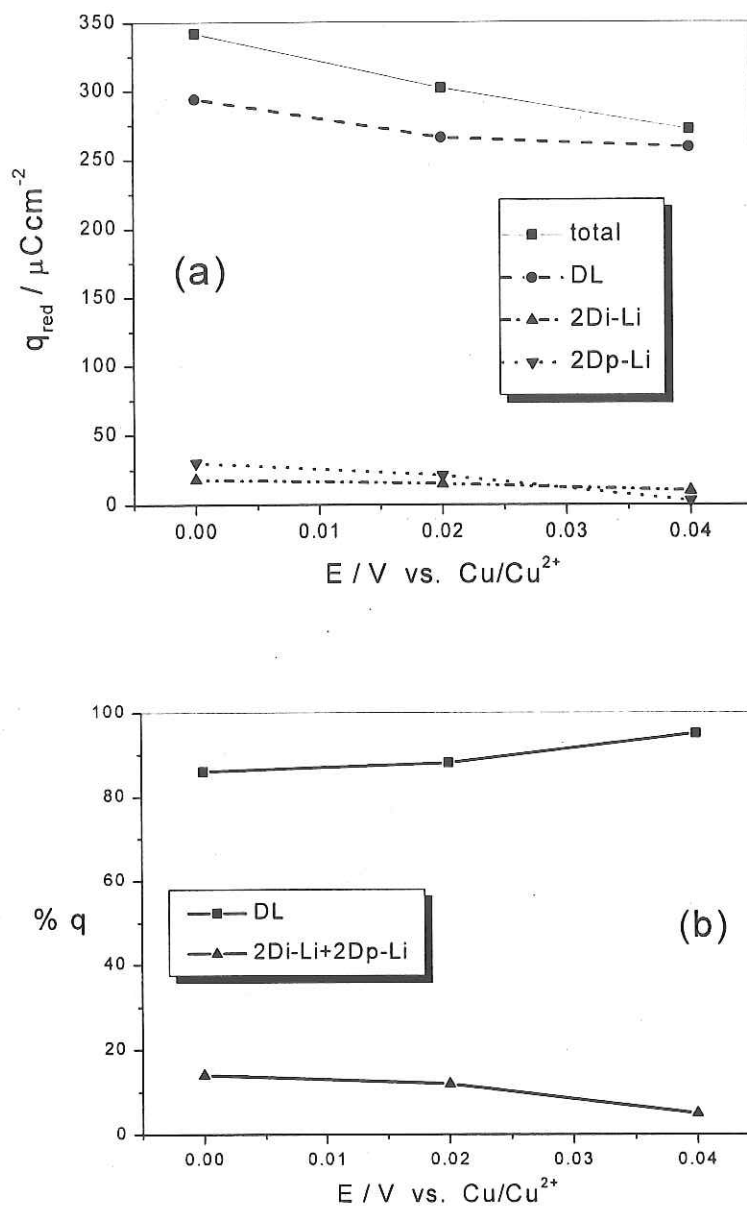


Figura 48. Comparación en UPD de Cu/I-Au(111) pH 4, de las densidades de carga entre los procesos de adsorción y nucleación en relación al potencial. a) Densidad de carga del proceso de adsorción y los procesos de nucleación 2D. b) Porcentaje de contribución de los procesos de adsorción y total de nucleación.

Tres aspectos hay que resaltar al diferenciar los procesos UPD a pH 1 y pH 4. Primero, la rapidez respecto de pH 1 con que se lleva a cabo el mecanismo de nucleación 2D en pH 4, ya que éste ocurre en el primer medio segundo. Segundo, la fuerte participación del mecanismo de adsorción que domina a los procesos de nucleación bidimensional (contrario a pH 1). Por último hay que destacar que la presencia del I es permanente en la superficie del electrodo e interactúa de algún modo con las especies existentes en la interfase y en los mecanismos de transferencia de carga.



#### IV.2. Depósito de Cu sobre electrodo I-Au(111) y ácido sulfúrico en la región de sobrepotencial (OPD).

El depósito a sobrepotencial (OPD), es el depósito en volumen de un metal sobre un sustrato conductor o semiconductor que ocurre a un potencial más catódico que el potencial de equilibrio o potencial de Nernst. Resultados cinéticos sobre el depósito OPD de Cu sobre Au(111) en ácido sulfúrico se encuentran reportados en la literatura por Hölzle *et al.*, 1995 y Palomar *et al.*, 2000. Estos autores han demostrado que el proceso OPD va precedido de un proceso UPD mediante el cual se forma una monocapa pseudomórfica de Cu sobre Au(111), resaltan también, la influencia que el pH de la solución tiene sobre el proceso de electrodeposición.

Los autores mencionados en el párrafo anterior, caracterizan al proceso OPD como un proceso predominantemente tridimensional controlado por la difusión de la especie activa (3D-DC), el cual ocurre después del proceso UPD (2D) y cuya cinética está fuertemente relacionada con el pH y, por consiguiente, con la especie aniónica dominante.

De acuerdo con el diagrama de existencia predominio para las especies solubles e insolubles de Cu(II) en una solución acuosa de CuSO<sub>4</sub> (Apéndice 2), a pH 1, la especie aniónica dominante en la solución es el SO<sub>4</sub><sup>=</sup> y a pH 4, la especie aniónica dominante es el HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Hölzle *et al.*, 1995, muestran que a pH 2 la nucleación es instantánea, mientras que a pH 4 es nucleación progresiva. Palomar *et al.*, 2000, caracterizan la cinética del proceso OPD mediante el estudio de transitorios potencioestáticos y la determinación de los parámetros cinéticos: densidad de núcleos activos ( $N_o$ ), velocidad de nucleación ( $A$ ) y tamaño del núcleo crítico ( $N_c$ ). De esta manera concluyen que a pH 1, el parámetro  $A$  es menor que a pH 4. Sin embargo,  $N_o$  es más grande, esto sugiere que el pH y el proceso

UPD tiene una importante influencia para el desarrollo OPD. Si al final del depósito UPD se ha completado una monocapa de Cu sobre Au(111) y, a su vez, se encuentra adsorbida una capa de anión ( $\text{SO}_4^-$  o  $\text{HSO}_4^-$ ), ésta tendrá influencia en la cinética del proceso. A pH 1 la capa de Cu depositada coadsorbe aniones bisulfato y pH 4 coadsorbe aniones sulfato. Los resultados muestran que a pH 1 el valor de  $A$  es menor que a pH 4 pero el valor de  $N_0$  es más grande, esto significa que el anión sulfato está más fuertemente adsorbido bloqueando sitios activos pero facilitando la nucleación y crecimiento.

#### **IV.2.1. pH 1.**

##### **IV.2.1.1. Voltamperometría cíclica.**

En la figura 49, se presentan voltamperogramas cíclicos del depósito a sobrepotencial (en una solución 1 mM de  $\text{CuSO}_4$  en 0.05M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pH 1) de cobre sobre el electrodo de Au(111) sin modificar (figura 49a), y modificado con yodo preadsorbido (figura 49b). En ambos casos el proceso de oxido-reducción (depósito/disolución) de cobre es cíclico, observándose claramente en la región UPD que la respuesta voltamperométrica es modificada por la presencia de yodo en la superficie del electrodo de Au(111), tanto en el sentido catódico (potencial más negativo), como en el anódico (potencial más positivo). Los voltamperogramas referidos se obtuvieron barriendo el potencial a una velocidad de 15mV/s, de 0.350V (potencial de inmersión) a -0.200V para el VC de la figura 49a, y de 0.350V a -0.100 para el VC que se presenta en la figura 49b. Además de destacar los máximos UPD,  $A_1$  y  $A_2$ , aparece en ambos VC, en la región de sobrepotencial, un máximo  $A_3$ , típico de un proceso OPD controlado por la difusión. Este

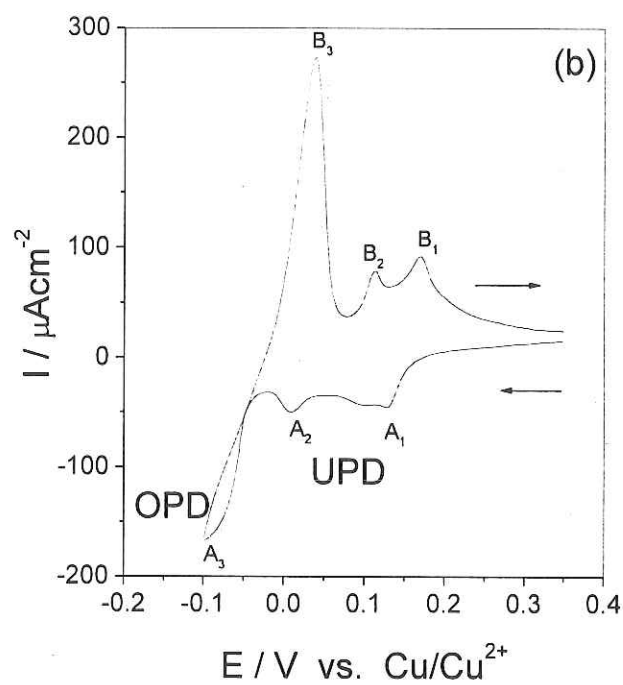
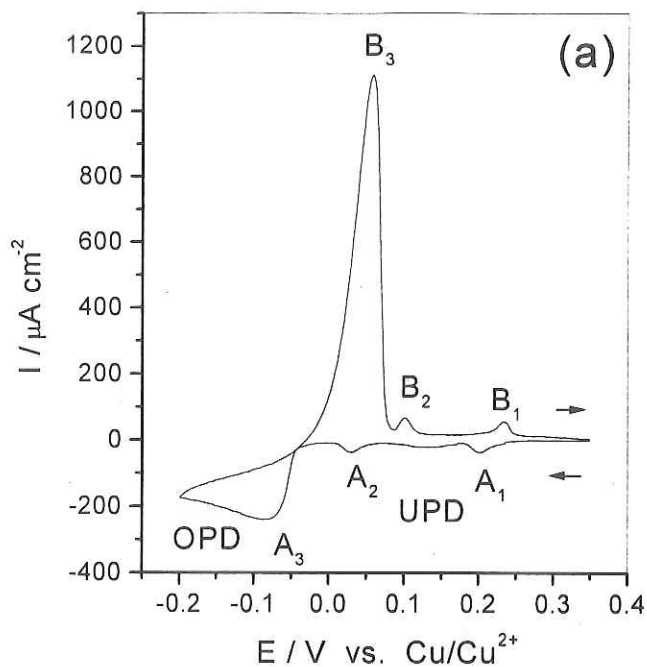


Figura 49. Voltamperogramas cíclicos del proceso OPD de cobre sobre: a) electrodo de Au(111). b) electrodo de I-Au(111). pH 1. Velocidad de barrido  $15\text{mVs}^{-1}$ .

máximo  $A_3$  se localiza a  $-0.088\text{V}$  para  $\text{Cu}/\text{Au}(111)$  y a  $-0.087\text{V}$  para  $\text{Cu}/\text{I-Au}(111)$ , prácticamente en la misma posición, esto sugiere que en esta zona de sobrepotencial la presencia del yodo no modifica el potencial máximo de depósito. Al invertir el barrido, aparece el máximo  $B_3$  correspondiente a la disolución OPD de  $\text{Cu}^{2+}$ ; a  $0.058\text{V}$  para  $\text{Cu}/\text{Au}(111)$  y a  $0.041\text{V}$  para  $\text{Cu}/\text{I-Au}(111)$ . En este caso parece haber una ligera influencia del yodo adsorbido en el proceso de disolución del  $\text{Cu}^{2+}$ . Después del máximo  $B_3$  aparecen los característicos  $B_2$  y  $B_1$  del proceso UPD de disolución. La presencia en ambos voltamogramas de los máximos UPD ( $A_1, A_2$  y  $B_1, B_2$ ) evidencia que un proceso UPD precede necesariamente al proceso OPD.

A partir de los VC obtuvimos las densidades de carga para las regiones UPD y OPD. La densidad de carga de reducción ( $q_r$ ) acumulada durante el barrido de  $0.350\text{V}$  a  $-0.100\text{V}$  fue de  $1519 \mu\text{Ccm}^{-2}$  (equivalente a más de 3 monocapas de  $\text{Cu}(1\times 1)$  sobre  $\text{Au}(111)$ ) para el VC de  $\text{Cu}/\text{Au}(111)$  (figura 49a), y de  $760 \mu\text{Ccm}^{-2}$  (equivalente a más de 3 monocapas de  $\text{Cu}(1\times 1)$  sobre  $\text{Au}(111)$ ) para  $\text{Cu}/\text{I-Au}(111)$  (figura 49b). Más o menos las mismas densidades de carga fueron liberadas durante el proceso de disolución (oxidación) de  $\text{Cu}^{2+}$ . Es evidente que la presencia de yodo sobre la superficie del  $\text{Au}(111)$  modifica la intensidad del depósito y los mecanismos de electrocristalización, o sea, actúa como inhibidor del proceso de electrodeposición. Si cuantificamos sólo la densidad de carga en la región UPD los resultados son de  $427 \mu\text{Ccm}^{-2}$  para  $\text{Cu}/\text{Au}(111)$  y de  $327 \mu\text{Ccm}^{-2}$  para  $\text{Cu}/\text{I-Au}(111)$ , lo cual concuerda perfectamente con los resultados obtenidos para procesos exclusivamente UPD. Como dato adicional diremos que la  $q_r$  total para el VC de la figura



49a, fue de  $4987 \mu\text{Ccm}^{-2}$  (equivalente a más de 10 monocapas de Cu(1x1) sobre Au(111) y la  $q_r$  total para el VC de la figura 49b, fue de  $833 \mu\text{Ccm}^{-2}$  (equivalentes a menos de 2 monocapas de Cu(1x1) sobre Au(111)).

Como lo reportan Hölzle *et al.*, 1995 y Palomar *et al.*, 2000, el proceso OPD de Cu/Au(111), se da, cuando la superficie de Au está cubierta por una monocapa de Cu debida al proceso UPD, o sea, el proceso OPD es prácticamente de Cu sobre Cu. En cambio, en el caso OPD de Cu sobre I-Au(111), que nosotros reportamos, el depósito se produce sobre una capa parcial (producto del proceso UPD) de Cu incluida en I-Au(111), o sea, I-Cu-Au(111), lo que quiere decir que la monocapa se completa durante el proceso OPD simultáneamente al crecimiento del recubrimiento sobre I-Cu-Au(111) (aspecto que discutiremos más adelante con las imágenes de EC-STM).

En la figura 50, se muestran VC consecutivos para el depósito de Cu sobre I-Au(111), la diferencia entre ellos es que se cambió el límite catódico. En los VC de la figura 50, se observa, además de los tres máximos que ya caracterizamos, la aparición de un cuarto ( $A_4$ ) máximo de reducción a  $-0.216\text{V}$  con una transferencia de carga de  $1394 \mu\text{Ccm}^{-2}$ . Más allá de  $A_4$ , el depósito de Cu continúa hasta llegar a aproximadamente  $-0.600\text{V}$  donde aparece una fuerte onda de reducción correspondiente al  $\text{H}^+$  del medio electrolítico que se transforma electroquímicamente en  $\text{H}_2$ , llamándose a este fenómeno “evolución de hidrógeno” y que juega un importante papel en la industria de los recubrimientos. En general podemos decir que durante un proceso cíclico OPD, que no alcanza la evolución de hidrógeno, se transfieren durante el proceso de electrocristalización alrededor de  $5500 \mu\text{Ccm}^{-2}$ , equivalentes a 12.5 capas de Cu sobre Au(111). Esta misma

cantidad de Cu se disuelve durante el proceso inverso, sin embargo ya no es observable la separación de los máximos catódicos, apareciendo solamente uno muy grande (B).

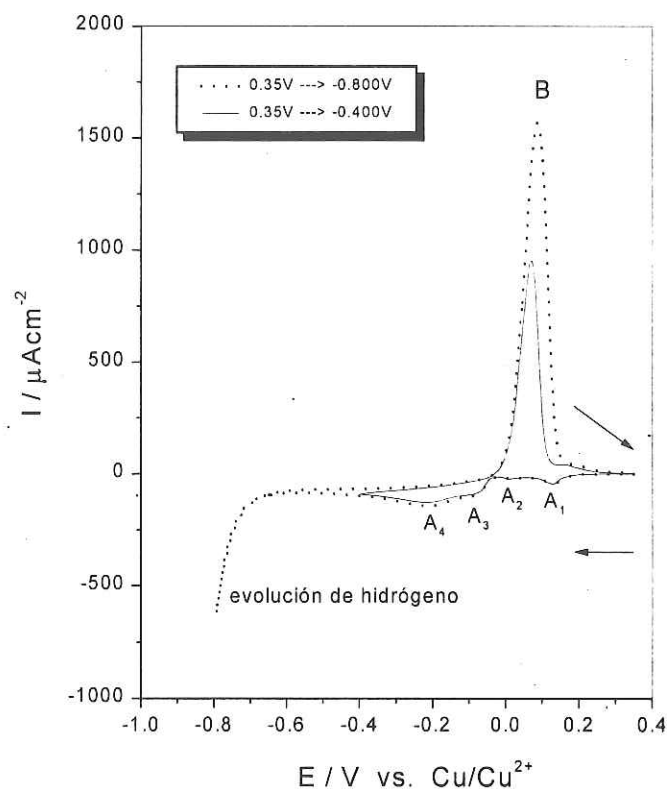


Figura 50. Voltamperogramas cíclicos consecutivos en la región OPD para cobre sobre I-Au(111). Velocidad de barrido  $15\text{mVs}^{-1}$ .

#### IV.2.1.2. Estabilidad de la película de yodo.

Los VC-OPD que hemos presentado (figuras 49b y 50), son producto de una serie de mediciones consecutivas (más de cincuenta), tanto en voltamperometría cíclica, como en cronoamperometría. En cada uno de ellos se observa en mayor o menor grado, la forma

típica que el VC presenta en la región de subpotencial (UPD). Ya que el VC es como la huella electroquímica de un proceso de reducción-oxidación, realizamos además, la VC cincuenta y seis, una determinación antes de alcanzar la evolución de hidrógeno (figura 50) y que mostramos en la figura 51. En esta gráfica, nos damos cuenta que tenemos el VC característico de Cu sobre I-Au(111) en la región de subpotencial. Esto evidencia la presencia del yodo en el sustrato y que a pesar de haber realizado un gran número de procesos cíclicos de depósito a volumen de Cu y desorción del mismo, la capa de yodo sigue adsorbida a la superficie del Au(111), lo que sin duda demuestra la gran afinidad del este elemento por el sustrato Au(111) y el adsorbato Cu.

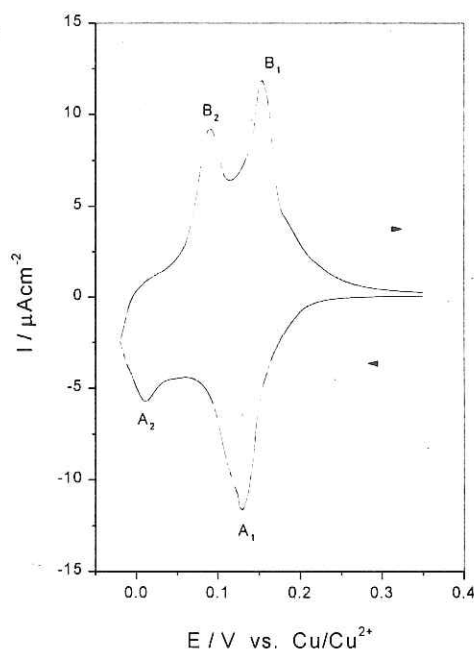


Figura 51. Estabilidad de la capa de yodo sobre Au(111). VC típico de cobre UPD sobre I-Au(111), obtenido después de cincuenta y cinco diferentes ciclos OPD (entre 0.350V y -0.200V). Velocidad de barrido  $15\text{mVs}^{-1}$ .

### IV.2.1.3. Cronoamperometría: transitorios potencioestáticos a pH 1.

De la misma manera que en UPD, realizamos estudios potencioestáticos en la región de sobrepotencial (OPD), o sea, a partir de un potencial inicial de 0.350V (potencial de inmersión), aplicamos un pulso de potencial constante (E) en dirección catódica que después de un tiempo de 10 segundos se invierte en dirección anódica, para terminar en el potencial de inmersión.

La figura 52, nos muestra una familia de transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante el depósito a sobrepotencial de cobre sobre I-Au(111).

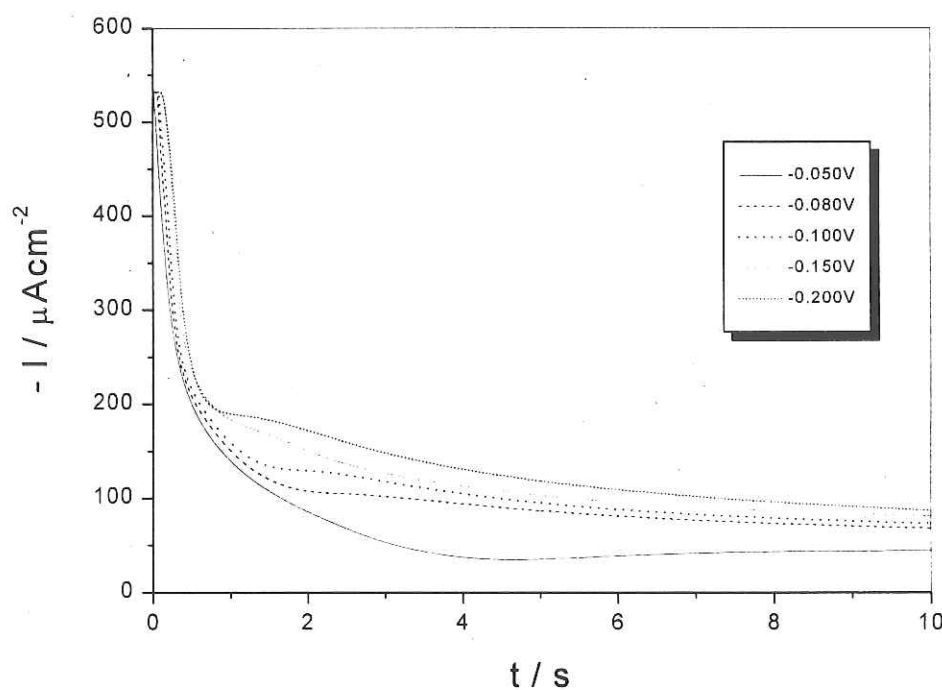


Figura 52. Familia de transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante el depósito a sobrepotencial (OPD) de cobre sobre I-Au(111), pH 1.



Al igual que en los experimentos voltamperométricos, la inmersión del electrodo de trabajo se realiza con un potencial impuesto de 0.350V, por lo tanto el sustrato Au(111) está libre de ad-átomos de Cu. Como el potencial de equilibrio para este sistema está alrededor de 0.0V respecto al quasi-electrodo de referencia Cu/Cu<sup>2+</sup>, los valores de E son negativos, variando desde -0.050V hasta -0.200V.

La forma de estos transitorios OPD es diferente a los transitorios UPD, ya que no presentan propiamente un máximo, sino un “hombro” que aparece a tiempos más cortos a medida que el potencial del pulso se hace más catódico. Esto sugiere que el mecanismo pudiera ser el propuesto para UPD con la adición del proceso tridimensional.

Es notorio en la figura 52, que el hombro en cada una de las curvas de la familia de transitorios de corriente aparece a menor tiempo conforme se incrementa el valor catódico del pulso. Por ejemplo, para un sobrepotencial de -0.050V el hombro aparece después de 4.5 segundos y para el E de -0.200V aparece a 1.5 segundos.

Un aspecto importante que arroja el análisis visual de estos transitorios potencioestáticos, es que no es observable el proceso UPD. Esto se debe a que en la zona cercana al sobrepotencial, el proceso UPD ocurre dentro del primer segundo (sección UPD), por lo que queda translapado con el proceso OPD. Esta situación no se da en el depósito a sobrepotencial de Cu sobre Au(111), donde a bajo sobrepotenciales se distinguen los dos procesos (Palomar *et al.*, 2000).

Por la forma de los transitorios, en particular por la manera en que la corriente disminuye con el tiempo, se puede inferir que el proceso OPD está controlado por la difusión del Cu<sup>2+</sup> del volumen de la solución a la interfase.

En una solución no agitada, las concentraciones superficiales cambian rápidamente en el sentido que sea necesario para disminuir la corriente. De este modo, la corriente cae según el inverso de la raíz cuadrada del tiempo. La ecuación de Cottrell (ec. 32) expresa esta relación:

$$I = nFA(D/\pi t)^{1/2}C$$

En la figura 53, se muestra una gráfica de  $-I$  contra  $t^{-1/2}$  correspondiente al transitorio 0.350V a  $-0.100V$ , que de acuerdo a la ecuación de Cottrell, nos proporciona la relación de estos dos parámetros con otro muy importante en la cinética electroquímica que es la velocidad de difusión de la especie activa ( $D$ ).

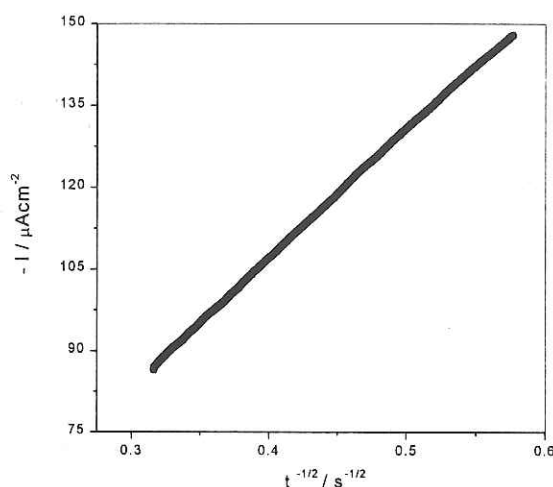


Figura 53. Gráfica de  $-I$  contra  $t^{-1/2}$  correspondiente al transitorio 0.350V a  $-0.100V$ . La relación lineal de estos parámetros evidencia el control difusional en el proceso OPD de Cu/I-Au(111).

La recta en esta gráfica, es una clara demostración de que el proceso en esta etapa está controlado por la difusión del  $Cu^{2+}$  al electrodo de trabajo. De acuerdo al ajuste de

regresión lineal, la pendiente de la recta tiene un valor de 246.3, con ordenada al origen de 12.44 y un coeficiente de regresión lineal de 0.9999. Con el valor de la pendiente y la ecuación de Cottrell (33), calculamos un valor de velocidad de difusión para el  $\text{Cu}^{2+}$  en el sistema electrolítico ya descrito igual a  $D=8.51 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , que es muy cercano al valor reportado en la literatura de  $D=7.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  (Hölzle *et al.*, 1995).

Para interpretar teóricamente los transitorios potencioestáticos, aplicamos el modelo de Bewick-Fleischmann-Thirsk (Hölzle *et al.*, 1994) que como vimos para UPD, explica muy bien los procesos de nucleación bidimensional instantánea y progresiva y le sumamos la parte correspondiente al proceso tridimensional limitado por la difusión de la especie activa, que de manera muy satisfactoria han desarrollado Scharifker y Mostany (Palomar, 1999 y Palomar *et al.*, 2000).

La parte de nucleación tridimensional queda descrita por la expresión:

$$I_{3D-DC} = k_7 t^{-1/2} \{ 1 - \exp[-k_8(t - (1 - \exp(-At))/A)] \} \quad (72)$$

(Nota. Para más detalle de las constantes ver el Apéndice 1.)

Si integramos la corriente debida al proceso de nucleación 3D con las corrientes debidas a la carga de la doble capa y al proceso de nucleación 2Di-Li (ecs. 64 y 65), tenemos que la corriente teórica total del transitorio es:

$$I_{(t)} = I_{DL} + I_{2Di-Li} + I_{3D-DC} \quad (73)$$

cuya parametrización nos permite realizar el ajuste no lineal de la curva teórica a los datos experimentales:

$$I_{(t)} = k_1 \exp(-k_2 t) + k_3 t \exp(-k_4 t^2) + k_7 t^{-1/2} \{ 1 - \exp[-k_8(t - (1 - \exp(-At))/A)] \} \quad (74)$$

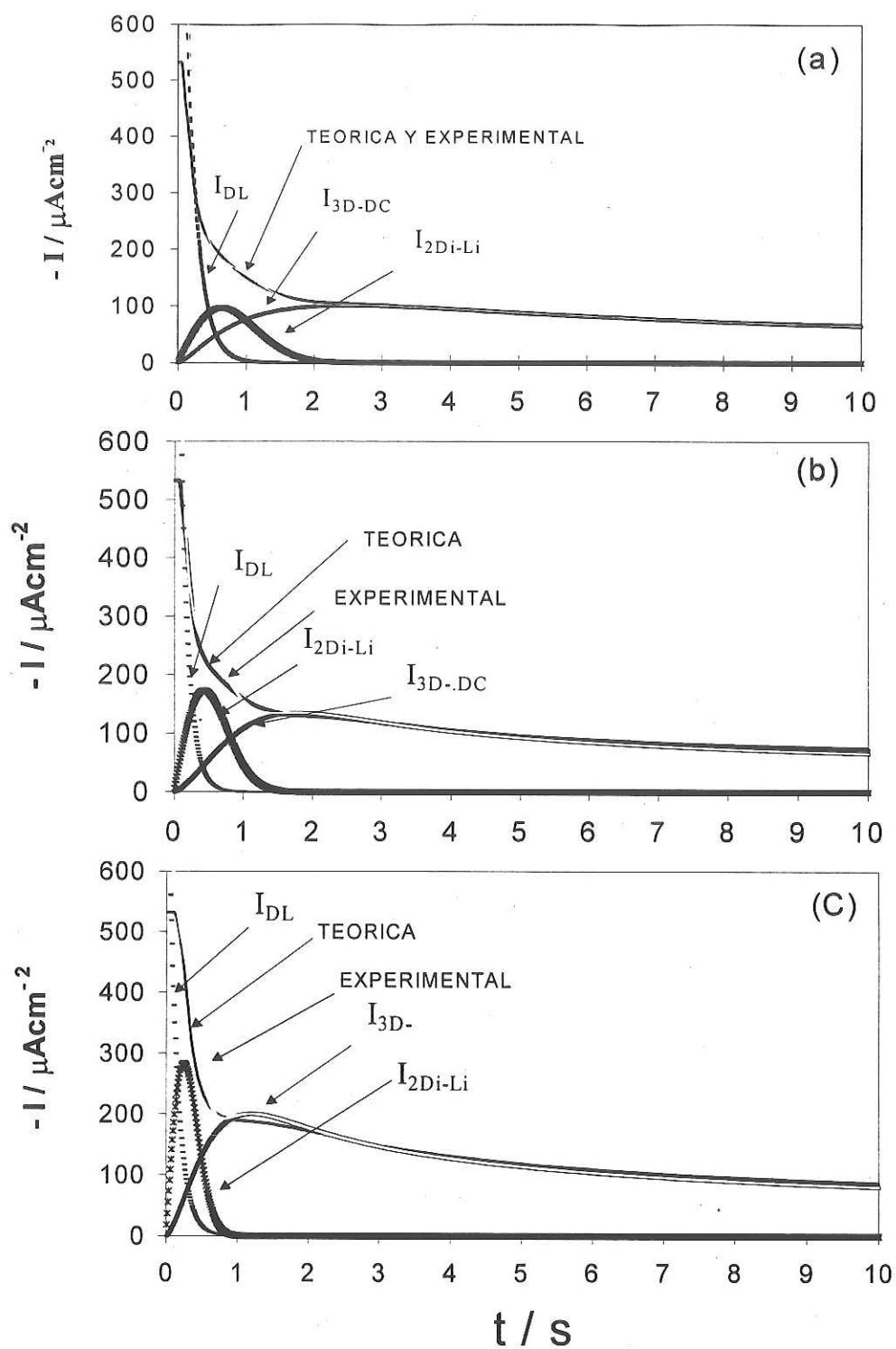


Figura 54. Comparación entre tres transitorios de corriente experimentales obtenidos a: a)  $-0.080\text{V}$ , b)  $-0.100\text{V}$  y c)  $-0.200\text{V}$  y sus correspondientes transitorios teóricos. OPD de Cu/I-Au(111) a pH 1.



En la figura 54, se muestra la comparación entre tres transitorios de corriente experimentales obtenidos a: a) -0.080V, b) -0.100V y c) -0.200V y sus correspondientes transitorios teóricos producidos mediante el ajuste no lineal de la ecuación (75) a los datos experimentales. Los parámetros resultantes que ofrecieron el mejor ajuste están reportados en la tabla V. De manera general podemos decir que el proceso global es la suma del proceso de carga de la doble capa ( $I_{DL}$ ), el proceso de nucleación instantánea limitado por la incorporación de átomos a la red ( $I_{2D-Li}$ ) y el proceso de nucleación 3D limitado por la difusión de  $Cu^{2+}$  ( $I_{3D-DC}$ ).

Después de analizar y comparar los transitorios experimentales con los transitorios teóricos deconvolucionados, podemos descubrir hechos relevantes respecto al proceso de electrocristalización. Se concluye un traslape entre los procesos de nucleación 2D (formación de la monocapa) y 3D (depósito en volumen), situación que se hace más notable a medida que el pulso de sobrepotencial aplicado ( $E$ ) es más catódico (figura 54).

El traslape de los procesos 2D y 3D involucrados nos lleva a pensar que la formación de los núcleos 3D comienza antes de que se complete la monocapa.

#### **IV.2.1.4. Análisis de la densidad de carga a partir de los transitorios de corriente.**

La figura 55, muestra como es el incremento de la densidad de carga conforme se incrementa el sobrepotencial. A bajo sobrepotencial se completa la primera monocapa y se inicia el crecimiento en volumen, alcanzando éste el equivalente a más de tres monocapas al sobrepotencial de -0.200V.

Tabla V. Parámetros cinéticos y densidades de carga de los proceso de adsorción y nucleación OPD de cobre sobre I-Au(111), pH 1.

| -E /<br>V | Q <sub>total</sub><br>(exp.) /<br>μCcm <sup>-2</sup> | I <sub>DL</sub>                     |                                        | I <sub>2Di-Li</sub>                                |                                                                              | I <sub>3D-DC</sub>                                     |                                                        |                        |                                             |                                                            |                                                       |
|-----------|------------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
|           |                                                      | k <sub>2</sub> /<br>s <sup>-1</sup> | k <sub>1</sub> /<br>μAcm <sup>-2</sup> | q <sub>DL</sub><br>(teor.) /<br>μCcm <sup>-2</sup> | No kg <sup>2</sup> /<br>mol <sup>2</sup> cm <sup>-6</sup><br>s <sup>-2</sup> | q <sub>2Di-Li</sub><br>(teor.) /<br>μCcm <sup>-2</sup> | 10 <sup>6</sup> D /<br>cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> | A /<br>s <sup>-1</sup> | 10 <sup>-6</sup> No<br>/<br>cm <sup>2</sup> | 10 <sup>-6</sup> ANo /<br>cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> | q <sub>3D-DC</sub><br>(teor.) /<br>μCcm <sup>-2</sup> |
| 0.050     | 698                                                  | 1.40                                | 480                                    | 342                                                | 0.0008                                                                       | 130                                                    | 8.51                                                   | 0.1                    | 0.60                                        | 0.06                                                       | 226                                                   |
| 0.080     | 1049                                                 | 5.86                                | 1317                                   | 225                                                | 0.0076                                                                       | 103                                                    | 8.51                                                   | 0.42                   | 2.12                                        | 0.89                                                       | 721                                                   |
| 0.100     | 1189                                                 | 6.61                                | 1317                                   | 199                                                | 0.0167                                                                       | 125                                                    | 8.51                                                   | 0.65                   | 4.83                                        | 3.14                                                       | 865                                                   |
| 0.150     | 1275                                                 | 8.26                                | 1317                                   | 159                                                | 0.0167                                                                       | 124                                                    | 0.16                                                   | 0.75                   | 4.83                                        | 3.62                                                       | 992                                                   |
| 0.200     | 1410                                                 | 7.86                                | 900                                    | 114                                                | 0.0499                                                                       | 118                                                    | 0.15                                                   | 1.35                   | 5.66                                        | 7.64                                                       | 1178                                                  |

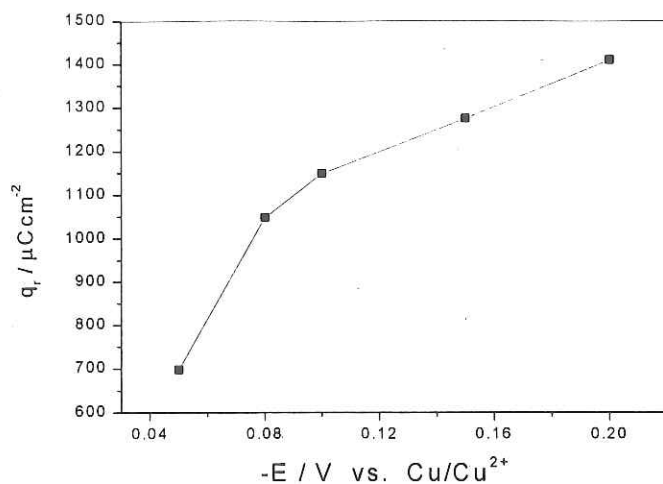


Figura 55. Variación de la densidad de carga total de reducción en el proceso OPD de Cu sobre I-Au(111), pH 1, como función del pulso potenciostático.

La figura 56, evidencia la participación cuantitativa de cada uno de los procesos participantes en el electrodeposición. A cualquier sobrepotencial el proceso dominante es la

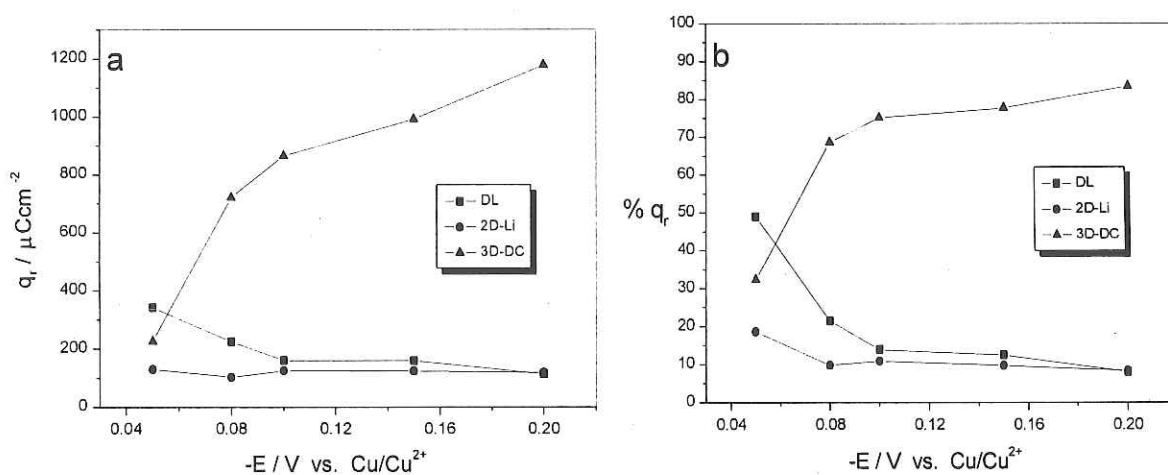


Figura 56. Contribución de los procesos de adsorción y nucleaciones 2Di-Li y 3D-DC, a la densidad de carga total del transitorio OPD de Cu sobre I-Au(111), pH 1. a) densidad de carga b) porcentaje de densidad de carga.

nucleación 3D controlada por la difusión de  $\text{Cu}^{2+}$  al electrodo de trabajo. A muy bajo sobrepotencial, menor a  $-0.050\text{V}$ , hay una participación importante de carga debida al proceso de carga de la doble capa ( $q_{\text{DL}}$ ). En cuanto a la aportación del proceso de nucleación 2D instantánea, éste se mantiene más o menos constante independientemente del sobrepotencial, participando prácticamente en la conformación de la primera monocapa.

En la figura 57a, se puede ver que el proceso de nucleación domina sobre el de carga de la doble capa, y que sólo a muy bajos sobrepotenciales, este último, se hace cuantitativamente más notable.

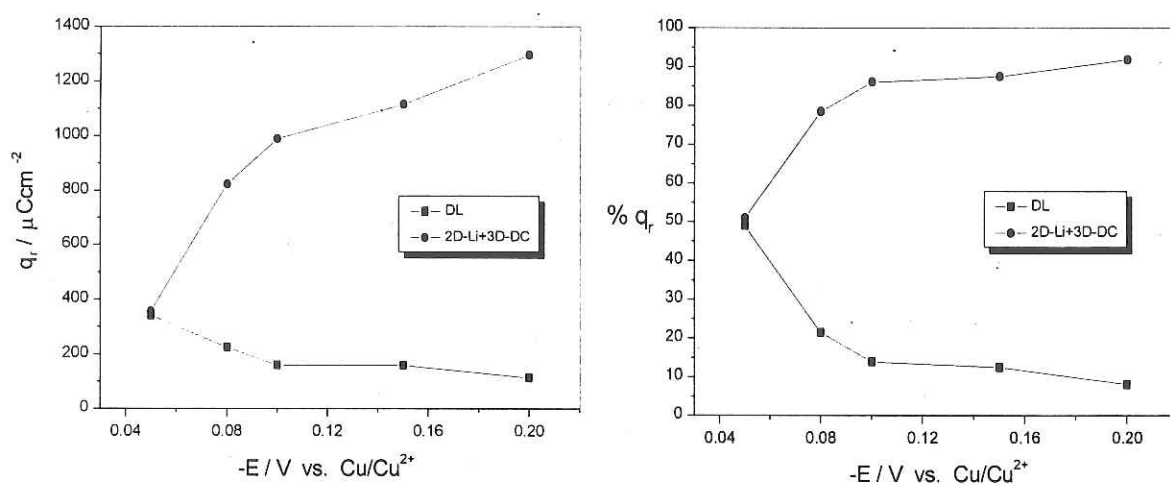


Figura 57. Contribución de los procesos de adsorción y nucleación (2Di-Li + 3D-DC), a la densidad de carga total del transitorio OPD de Cu sobre I-Au(111), pH 1. a) densidad de carga, b) porcentaje de densidad de carga.

En la figura 57b, se presenta la participación porcentual de los procesos de adsorción y total de nucleación (2Di + 3D). De esta manera se puede decir que: a bajos sobrepotenciales, los procesos de carga de la doble capa y nucleación se equilibran en un



50%, conforme se incrementa el sobrepotencial, el proceso de nucleación domina, de tal manera que a altos sobrepotenciales (más de  $-0.200\text{V}$ ) su participación en la densidad de carga total es más de 90%.

#### IV.2.1.5. Parámetros cinéticos.

Los parámetros cinéticos que definen el proceso OPD de Cu sobre I-Au(111) se encuentran concentrados en la tabla V. Los parámetros  $k_1$  y  $k_2$  corresponden al proceso de carga de la doble capa (ec. (64)). La dependencia con el potencial de la constante  $k_2$  puede ser, de acuerdo con Noël y Vasu, 1990, modelada por una relación tipo Butler-Volmer. Entonces la adsorción de iones metálicos con una transferencia de carga está descrita por

$$(68) \quad k_2 = k_a^0 \exp[-(1-\beta)zFE/RT]$$

aplicando el logaritmo tenemos (69):

$$\log k_2 = \log k_a^0 - [(1-\beta)zF/2.303RT]E$$

Lo cual quiere decir que la variación del  $\log k_2$  con el sobrepotencial ( $-E$ ), debe ser una línea recta con pendiente igual a (70):

$$m = \delta \log k_2 / \delta (-E) = (1-\beta)zF/2.303RT$$

y ordenada al origen igual a  $\log k_a^0$ .

Con el valor de la pendiente podemos conocer el valor de  $\beta$  a partir de (71):

$$\beta = 1 + mRT/zF$$

En la figura 58, se presenta la gráfica de  $\log k_2$  contra el sobrepotencial ( $-E$ ). En ésta, podemos observar tres tendencias; 1) de 0.050V a 0.080V, 2) de 0.080V a 0.150V y 3) de 0.150 a 0.200V. Un análisis de regresión lineal de cada una de estas tendencias en la gráfica nos arroja los resultados que se presentan en la tabla VI.

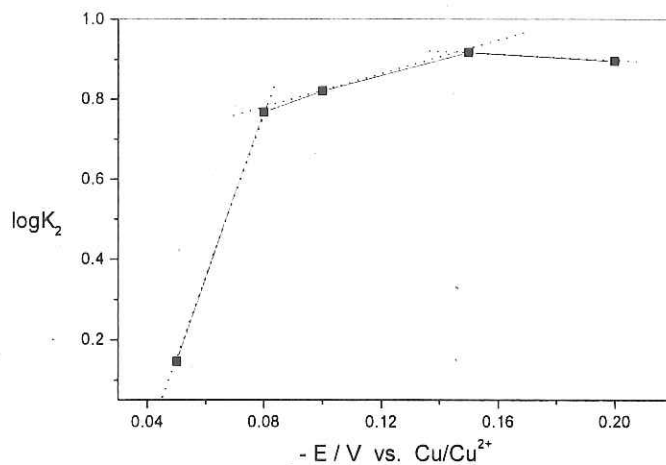


Figura 58. Gráfica de  $\log k_2$  contra el sobrepotencial ( $-E$ ) para el proceso OPD de Cu sobre I-Au(111), pH 1.

Tabla VI. Parámetros cinéticos de adsorción y coeficiente de transferencia como función del sobrepotencial para el proceso OPD de Cu sobre I-Au(111), pH 1.

| $-E / V$      | $\text{Log} k_a^0$ | $m$   | $\beta$ |
|---------------|--------------------|-------|---------|
| 0.050 a 0.080 | -0.89              | 20.73 | 0.4     |
| 0.080 a 0.150 | 0.61               | 2.09  | 0.94    |
| 0.150 a 0.200 | 0.98               | -0.43 | 1.03    |

Como se puede observar en la figura 58, hay una dependencia importante del parámetro  $k_2$  del sobrepotencial, lo que indica que durante el proceso OPD se presentan variaciones en el coeficiente de transferencia ( $\beta$ ). En general, podemos decir que  $\beta$  aumenta a medida que aumenta el sobrepotencial (tabla VI) y que toma dos valores; a sobrepotenciales menores de 0.080V;  $\beta=0.4$  y a sobrepotenciales mayores de 0.080V;  $\beta=1.0$ . De acuerdo a la experiencia en depósitos de metales sobre sustratos metálicos distintos, el coeficiente de transferencia tiene un valor promedio de 0.5, lo que significa que la película de yodo preadsorbida sobre Au(111) tiene una influencia cinética que varía con el sobrepotencial.

Volviendo a la tabla VI, vemos que el valor del parámetro  $A$ , velocidad de nucleación, es dependiente del sobrepotencial, al aumentar el valor del sobrepotencial aumenta la velocidad de nucleación ( $A$ ). Una gráfica de  $\log A$  contra  $-E$  se presenta en la figura 59.

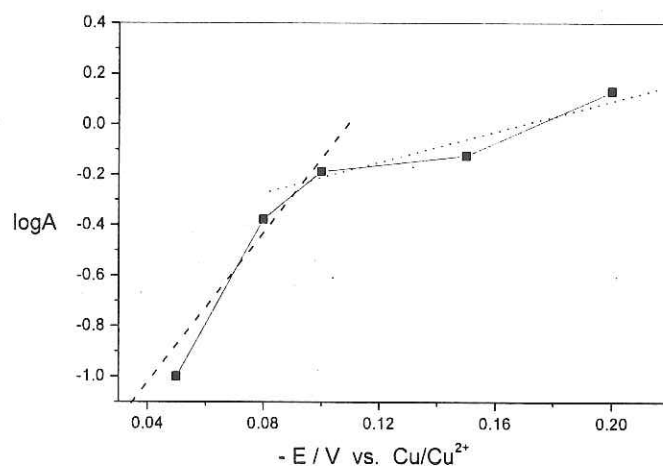


Figura 59. Gráfica de  $\log A$  contra el sobrepotencial ( $-E$ ) para el proceso OPD de Cu sobre I-Au(111), pH 1.

En gráfica de la figura 59, podemos marcar dos tendencias; una, de 0.050V a 0.100V, cuyo ajuste lineal arroja un valor para la pendiente de 0.054 y ordenada al origen de -3.17, y la otra, de 0.100V a 0.200V de la cual un ajuste lineal da un valor de pendiente de -1.795 y ordenada al origen de -16.61. Con los valores de las pendientes podemos obtener el valor del núcleo crítico de Cu mediante la ecuación:

$$N_c = (2.303KT/ze_0)(\delta \log A/dE) - \beta \quad (75)$$

Los valores obtenidos para  $N_c$  de Cu son de 0.0, por lo que a sobrepotenciales altos concuerdan con los reportados por Hölzle *et al.*, 1995 y Palomar *et al.*, 2000, que para el depósito de Cu sobre Au(111) obtienen valores de 0.0 para sobrepotenciales altos ( $> -0.100V$ ) y de 2.0 para sobrepotenciales bajos ( $< -0.100V$ ). Esto sugiere que para el proceso OPD de Cu sobre I-Au(111) el valor del núcleo crítico no es determinante para el proceso de nucleación y es independiente del valor del sobrepotencial.

Una comparación más detallada de nuestros resultados del proceso OPD de Cu sobre I-Au(111), con los resultados publicados por Hölzle *et al.*, 1995 y Palomar *et al.*, 2000, para el proceso OPD de Cu sobre Au(111) nos lleva a lo siguiente: en ambos procesos la velocidad de nucleación se incrementa con el sobrepotencial, aunque en el proceso con el electrodo de I-Au(111), la velocidad y el cambio de ésta ocurren en menor magnitud, por ejemplo, para  $E = -0.050V$ ,  $A = 0.16s^{-1}$  para Cu/Au(111) y  $A = 0.1s^{-1}$  para Cu/I-Au(111), para  $E = -0.150V$ , el valor de  $A = 2s^{-1}$  para Cu/Au(111) y de  $A = 0.75s^{-1}$  para Cu/I-Au(111), o sea, el incremento en la velocidad de nucleación con el incremento en el sobrepotencial fue de 12.5 veces vs. 7.5 veces, lo cual sugiere que el efecto del sobrepotencial es mayor en la superficie de Au(111) sin yodo. Otro aspecto interesante, es



comparar el número de sitios activos ( $N_o$ ). Para  $E = -0.050V$ ,  $N_o = 3.97 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  en Au(111) y  $N_o = 6.04 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  en I-Au(111), o sea 660 veces más sitios activos en la superficie limpia de Au(111). Sin embargo, al incrementarse el sobrepotencial, por ejemplo a  $E = -0.150V$ ,  $N_o = 3.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  para Au(111) y  $N_o = 4.8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ , o sea, una disminución en  $N_o$  para Au(111) y un aumento de  $N_o$  para I-Au(111). Esta tendencia en la superficie de Au(111) modificada con yodo es debida al carácter inhibidor del yodo, que al estar fuertemente adsorbido al Au(111) bloquea los sitios activos, mismos que se van abriendo conforme el sobrepotencial se incrementa.

## IV.2.2. pH 4

### IV.2.2.1. Voltamperometría cíclica.

En la figura 60, se presenta el voltamperograma cíclico del depósito a sobrepotencial (en una solución 1 mM de  $\text{CuSO}_4$  en 0.05M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pH 4) de Cu sobre el electrodo de Au(111) con yodo preadsorbido. El proceso de depósito/disolución de cobre es cíclico, observándose claramente en la región UPD que la respuesta voltamperométrica típica es modificada por la presencia de yodo en la superficie del electrodo de Au(111), tanto en el sentido catódico (potencial más negativo), como en el anódico (potencial más positivo). El voltamperograma referido se obtuvo barriendo el potencial a una velocidad de 10mV/s, de 0.350V (potencial de inmersión) a -0.080V. Además de destacar los máximos UPD,  $A_1$  y  $A_2$ , aparece, en la región de sobrepotencial, un máximo  $A_3$ , típico de un proceso OPD controlado por la difusión. Este máximo  $A_3$  se localiza a -0.078V, que en

comparación con el máximo  $A_3$  que aparece a  $-0.080V$  en el proceso realizado a pH 1, la diferencia no es

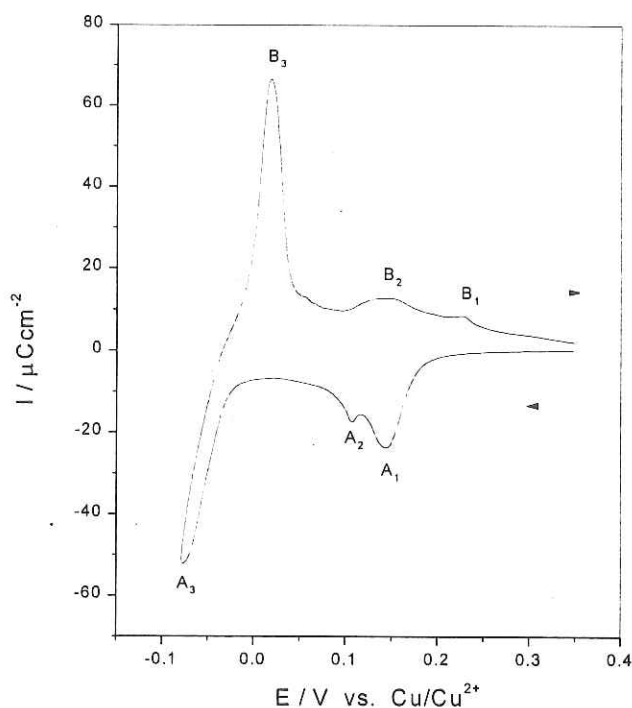


Figura 60. Voltamperograma cíclico del proceso OPD de cobre sobre un electrodo de I-Au(111), pH 4. Velocidad de barrido  $10\text{mVs}^{-1}$ .

importante considerando que la  $v$  fue de  $15\text{mVs}^{-1}$  para pH 1 y de  $10\text{mVs}^{-1}$  a pH 4. De manera contraria de acuerdo a lo reportado por Palomar *et al.*, 2000, para el proceso sobre electrodos de Au(111) no modificados, a pH 1  $A_3$  se presenta en  $-0.087V$  y a pH 4  $A_3$  aparece a  $-0.032V$ , lo que significa una diferencia de voltaje considerable que permite inferir, para este caso, una gran influencia del pH en la termodinámica de electrocristalización. Una posible explicación de este comportamiento se puede dar en términos de la diferencia de sensibilidad al pH entre los sistemas. Electrodo cubiertos con

yodo “sienten” menos la presencia de la especie aniónica dominante en la interfase y que es definitiva en la formación del depósito.

Al invertir el barrido, aparece a 0.019V el máximo  $B_3$  correspondiente a la disolución OPD de  $\text{Cu}^{2+}$ . En este caso parece haber una influencia del pH ya que el máximo aparece a potencial menos positivo que a pH 1 (0.041). Sin embargo, esta diferencia en  $B_3$  desaparece a sobrepotenciales altos (figura 61) ya que el máximo, a pH 4, se hace más positivo a medida que se incrementa el sobrepotencial. Después del máximo  $B_3$  aparecen los característicos  $B_2$  y  $B_1$  del proceso UPD de disolución. La presencia de los máximos UPD ( $A_1, A_2$  y  $B_1, B_2$ ) evidencia que un proceso UPD precede necesariamente al proceso OPD.

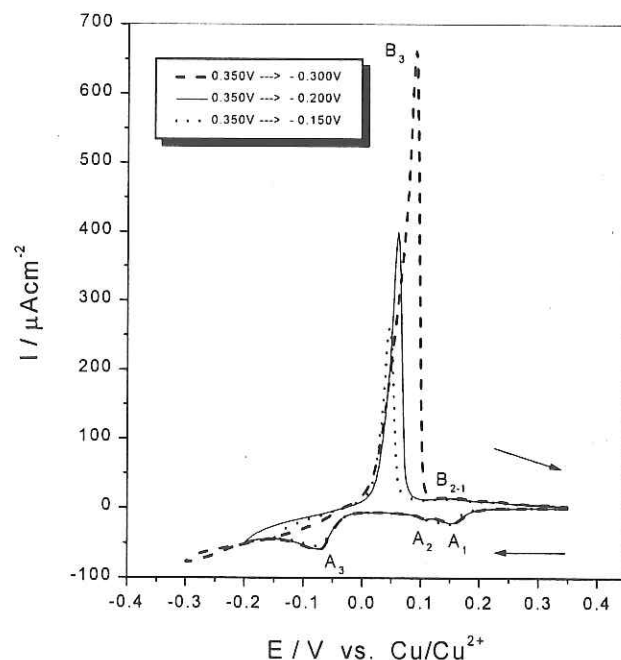


Figura 61. Voltamperogramas cíclicos del proceso OPD de cobre sobre un electrodo de I-Au(111), pH 4, como función del límite del potencial catódico. Velocidad de barrido  $10\text{mVs}^{-1}$ .

En la figura 61, se puede observar el comportamiento que presenta el proceso OPD a medida que aumenta el sobrepotencial. Prácticamente aparece sólo un máximo ( $A_3$ ) que, independientemente del límite catódico, su posición es la misma ( $-0.077V$ ). Al incrementarse el límite catódico aumenta la cantidad de Cu depositado, hecho que se ve reflejado en la altura del máximo  $B_3$ . Es importante observar en esta misma figura 61, que en la región UPD las tres curvas se sobreponen, lo cual confirma dos cosas; la presencia permanente del yodo en la superficie del sustrato y la reproducibilidad del proceso cíclico mientras no se alcance el sobrepotencial para la evolución de hidrógeno que separa al yodo de la superficie del sustrato.

A partir de los VC, obtuvimos las densidades de carga para las regiones UPD y OPD. En la región UPD (figura 61), la densidad de carga ( $q_r$ ) de reducción acumulada en el barrido de  $0.350V$  a  $0.0V$  fue de  $227 \mu Ccm^{-2}$  que es por  $43 \mu Ccm^{-2}$  inferior a pH 1 y es el 50% de la carga teórica para una monocapa de Cu(1x1) sobre Au(111). Es en el barrido de  $0.350V$  a  $-0.080V$  donde se alcanzan  $425 \mu Ccm^{-2}$  equivalentes a 1 monocapa de Cu(1x1) sobre Au(111).

Para el VC que se muestra en la figura 61, que tiene como límites  $0.350V$  a  $-0.150V$ , la carga acumulada es de  $767 \mu Ccm^{-2}$  (equivalente a 1.75 monocapas de Cu(1x1) sobre Au(111). En todos los casos, se transfiere la misma cantidad de carga durante el proceso de disolución de  $Cu^{2+}$ .

Si comparamos la densidad de carga acumulada durante el barrido de  $0.350V$  hasta el máximo  $A_3$  entre los procesos OPD aquí expuestos, nos damos cuenta de dos



situaciones; primera, la presencia de la capa de yodo adsorbida inhibe parcialmente el depósito de Cu, de  $1236 \mu\text{Ccm}^{-2}$  para Cu/Au(111) a  $760 \mu\text{Ccm}^{-2}$  para Cu/I-Au(111), segunda, a pH 4 el depósito también es parcialmente inhibido ya que el depósito de Cu/I-Au(111) fue de  $425 \mu\text{Ccm}^{-2}$ , esto se debe a que a pH 4 el cobre se encuentra formando el complejo soluble  $\text{CuSO}_4$ , a diferencia con pH 1 donde el cobre se encuentra disponible como  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  y el anión dominante es el  $\text{HSO}_4^-$ . Hay que recordar que las especies iónicas son determinantes en la interacción con el sustrato y en la difusión del material activo a la interfase.

#### **IV.2.2.2. Cronoamperometría: transitorios potencioestáticos a pH 4.**

De la misma manera que en OPD a pH 1, realizamos estudios potencioestáticos en la región de sobrepotencial (OPD) a pH 4, o sea, a partir de un potencial inicial de 0.350V (potencial de inmersión), aplicamos un pulso de potencial constante (E) en dirección catódica que después de un tiempo de 4 segundos se invierte en dirección anódica, para terminar en el potencial de inmersión.

La figura 62, nos muestra una familia de transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante el depósito a sobrepotencial de Cu sobre I-Au(111) a pH 4. Al igual que en los experimentos voltamperométricos, la inmersión del electrodo de trabajo se realiza con un potencial impuesto de 0.350V, por lo tanto el sustrato está libre de ad-átomos de Cu. Como el potencial de equilibrio para este sistema está alrededor de 0.0V respecto al quasi-electrodo de referencia  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ , los valores de E están circunscritos al máximo  $A_3$  (figura 60) desde -0.040V hasta -0.100V.

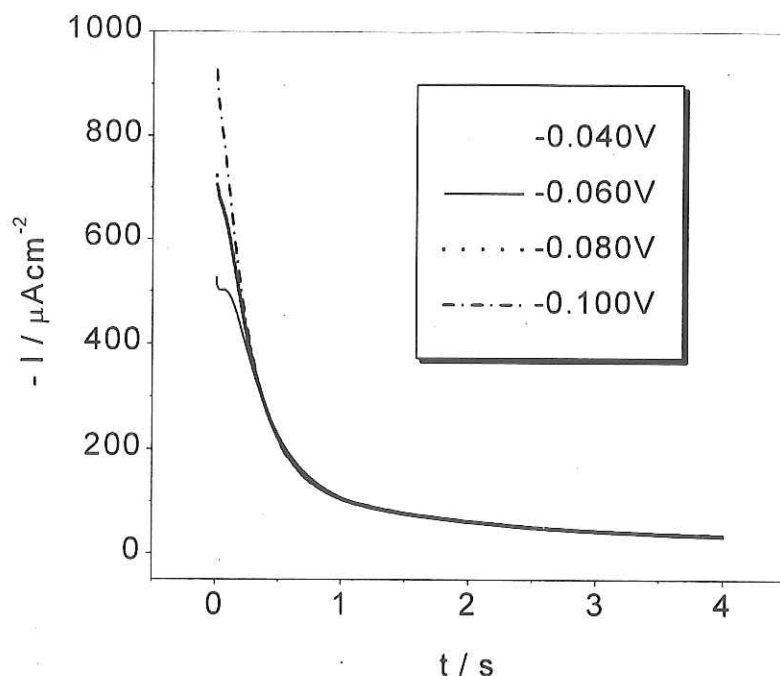


Figura 62. Familia de transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos durante el depósito a sobrepotencial de Cu sobre I-Au(111) a pH 4.

La forma de estos transitorios OPD es similar a los transitorios OPD pH 1. Sin embargo, el “hombro” aparece a tiempos más cortos, prácticamente en el primer tercio de segundo, mucho más rápido que a pH 1 y no se observa a medida que el potencial del pulso se hace más catódico. (-0.100V), esto sugiere que el mecanismo pudiera ser el propuesto para OPD pH 1.

Un aspecto importante que arroja el análisis visual de estos transitorios potenciostáticos, es que no es observable el proceso UPD ya que, como vimos, en la zona cercana al sobrepotencial, el proceso UPD ocurre dentro del primer segundo, por lo que queda traslapado con el proceso OPD.

Por la forma de los transitorios, en particular por la manera en que la corriente disminuye con el tiempo, se puede inferir que el proceso OPD está controlado por la difusión del  $\text{Cu}^{2+}$  del volumen de la solución a la interfase.

En la figura 63, se muestra una gráfica de  $-I$  contra  $t^{-1/2}$  (Cottrell) correspondiente al transitorio 0.350V a  $-0.080\text{V}$ . La recta en esta gráfica, demuestra que el proceso en esta etapa está controlado por la difusión del  $\text{Cu}^{2+}$  al electrodo de trabajo.

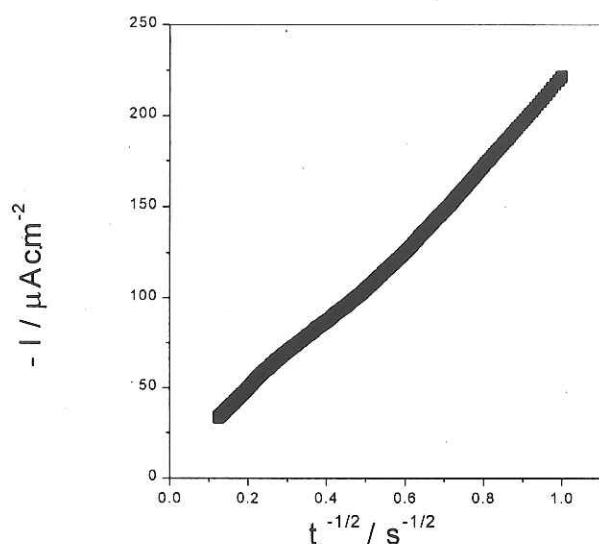


Figura 63. Gráfica de  $-I$  contra  $t^{-1/2}$  (Cottrell) correspondiente al transitorio OPD de Cu sobre I-Au(111), pH 4, con pulso de 0.350V a  $-0.080\text{V}$ .

De acuerdo al ajuste de regresión lineal, la pendiente de la recta tiene un valor de 201.31, con ordenada al origen de 8.67 y un coeficiente de regresión lineal de 0.998. Con el valor de la pendiente y la ecuación de Cottrell (ec. 33) calculamos un valor de velocidad de difusión para el  $\text{Cu}^{2+}$  en el sistema electrolítico ya descrito de:  $D = 3.89 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Para interpretar teóricamente estos transitorios, aplicamos el modelo utilizado para OPD pH 1 (ec 73):

$$I_{(t)} = I_{DL} + I_{2Di-Li} + I_{3D-DC}$$

cuya parametrización nos permite realizar el ajuste no lineal de la curva teórica a los datos experimentales (ec. 74):

$$I_{(t)} = k_1 \exp(-k_2 t) + k_3 t \exp(-k_4 t^2) + k_7 t^{-1/2} \{ 1 - \exp[-k_8(t - (1 - \exp(-At))/A)] \}$$

En la figura 64, se muestra la comparación entre tres transitorios de corriente experimentales obtenidos a: a) -0.060V, b) -0.800V y c) -0.100V y sus correspondientes transitorios teóricos producidos mediante el ajuste no lineal de la ecuación (82) a los datos experimentales. Los parámetros resultantes que ofrecieron el mejor ajuste están reportados en la tabla VII. De manera general, podemos decir que el proceso global es la suma del proceso de carga de la doble capa ( $I_{DL}$ ), el proceso de nucleación instantánea limitado por la incorporación de átomos a la red ( $I_{2Di-Li}$ ) y el proceso de nucleación 3D limitado por la difusión de  $Cu^{2+}$  ( $I_{3D-DC}$ ).

Después de analizar y comparar los transitorios experimentales con los transitorios teóricos deconvolucionados, podemos descubrir hechos interesantes respecto al proceso de electrocristalización. Al igual que a pH 1, se produce un traslape entre los procesos de nucleación 2D (formación de la monocapa) y 3D (depósito en volumen). Esta situación se hace más notable a medida que el pulso de sobrepotencial aplicado (E) es más catódico (figura 64). El traslape de los procesos 2Di y 3D involucrados nos lleva a pensar que la formación de los núcleos 3D comienza antes de que se complete la monocapa.



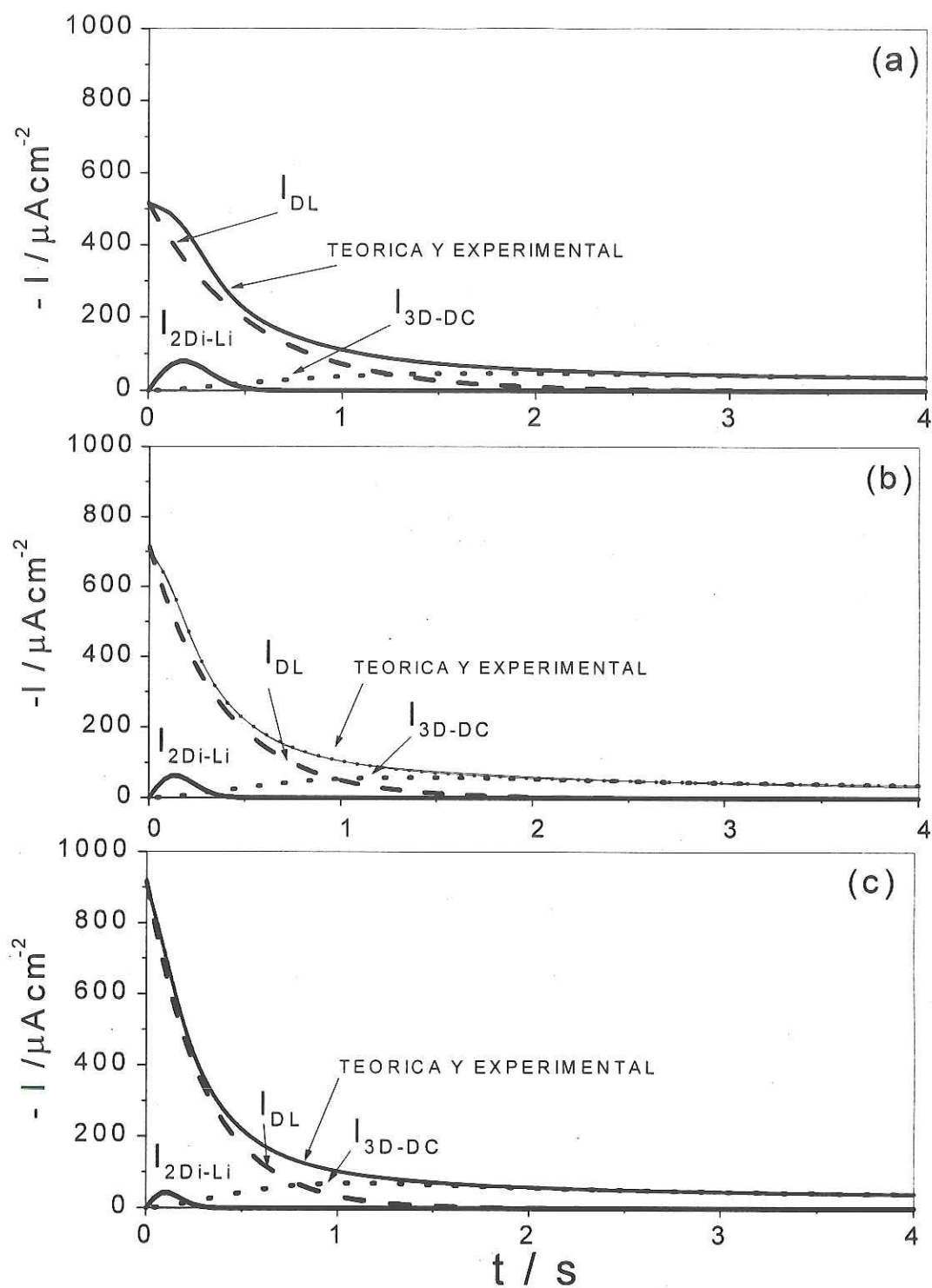


Figura 64. Comparación de tres transitorios de corriente experimentales : a)  $-0.060\text{V}$ , b)  $0.080\text{V}$  y c)  $-0.100\text{V}$ , y sus correspondientes teóricos. OPD Cu/I-Au(111), pH 4.

Tabla VII. Parámetros cinéticos y densidades de carga de los procesos de adsorción y nucleación OPD de cobre sobre I-Au(111), pH 4.

| - E /<br>V | q <sub>total</sub><br>(exp) /<br>μCcm <sup>-2</sup> | I <sub>DL</sub>                        |                                     |                                                 | I <sub>2Di-Li</sub>                                                       |                                                     | I <sub>3D-DC</sub>                                      |                        |                                        |                                                          |                                                    |
|------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
|            |                                                     | k <sub>1</sub> /<br>μAcm <sup>-2</sup> | k <sub>2</sub> /<br>s <sup>-1</sup> | q <sub>DL</sub><br>(teo)/μC<br>cm <sup>-2</sup> | Nokg <sup>2</sup><br>mol <sup>2</sup> cm <sup>-6</sup><br>s <sup>-2</sup> | q <sub>2D-Li</sub><br>(teo) /<br>μCcm <sup>-2</sup> | 10 <sup>6</sup> D /<br>cm <sup>2</sup> /s <sup>-1</sup> | A /<br>s <sup>-1</sup> | 10 <sup>6</sup> No/<br>cm <sup>2</sup> | 10 <sup>-6</sup> Ano/<br>cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> | q <sub>3D-DC</sub><br>(teo)/<br>μCcm <sup>-2</sup> |
| 0.020      | 377                                                 | 305                                    | 1.2                                 | 253                                             | 0.0401                                                                    | 25                                                  | 3.6                                                     | 2.51                   | 125                                    | 316                                                      | 97                                                 |
| 0.040      | 408                                                 | 450                                    | 1.89                                | 238                                             | 0.0754                                                                    | 21                                                  | 3.6                                                     | 2.10                   | 112                                    | 235                                                      | 146                                                |
| 0.060      | 433                                                 | 516                                    | 1.96                                | 263                                             | 0.0988                                                                    | 19                                                  | 3.6                                                     | 0.98                   | 48                                     | 47.5                                                     | 147                                                |
| 0.080      | 456                                                 | 714                                    | 2.63                                | 271                                             | 0.1735                                                                    | 14                                                  | 3.6                                                     | 0.20                   | 9                                      | 1.80                                                     | 172                                                |
| 0.100      | 478                                                 | 916                                    | 3.3                                 | 278                                             | 0.2980                                                                    | 7                                                   | 4.3                                                     | 0.08                   | 3                                      | 0.24                                                     | 196                                                |

### IV.2.2.3. Análisis de densidad de carga a partir de los transitorios de corriente.

La figura 65, muestra cómo es el incremento de la densidad de carga conforme se incrementa el sobrepotencial. A bajo sobrepotencial se completa la primera monocapa y se inicia el crecimiento en volumen, alcanzando éste, el equivalente a más de una monocapa ( $478 \mu\text{Ccm}^{-2}$  al sobrepotencial de  $-0.100\text{V}$ ).

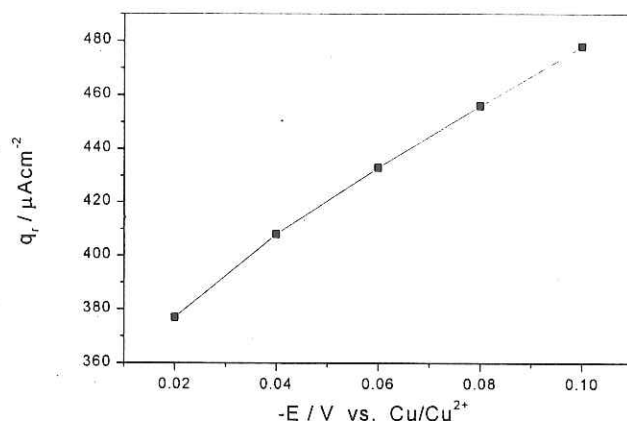


Figura 65. Variación de la densidad de carga total de reducción en función del pulso potencioestático, durante el proceso OPD de Cu sobre I-Au(111), pH 4.

La figura 66, detalla la participación cuantitativa de cada uno de los procesos participantes en el electrodeposición.

A cualquier sobrepotencial existe una contribución importante del proceso de doble capa, incluso mayor que en el proceso a pH 1. La  $q_{3D-DC}$  crece con el sobrepotencial, sin embargo en los dos primeros segundos su contribución es menor a  $q_{DL}$ . En cuanto a la aportación del proceso de nucleación 2D instantánea,  $q_{2Di-Li}$  se mantiene más o menos

constante, independientemente del sobrepotencial participando prácticamente en la conformación de la primera monocapa.

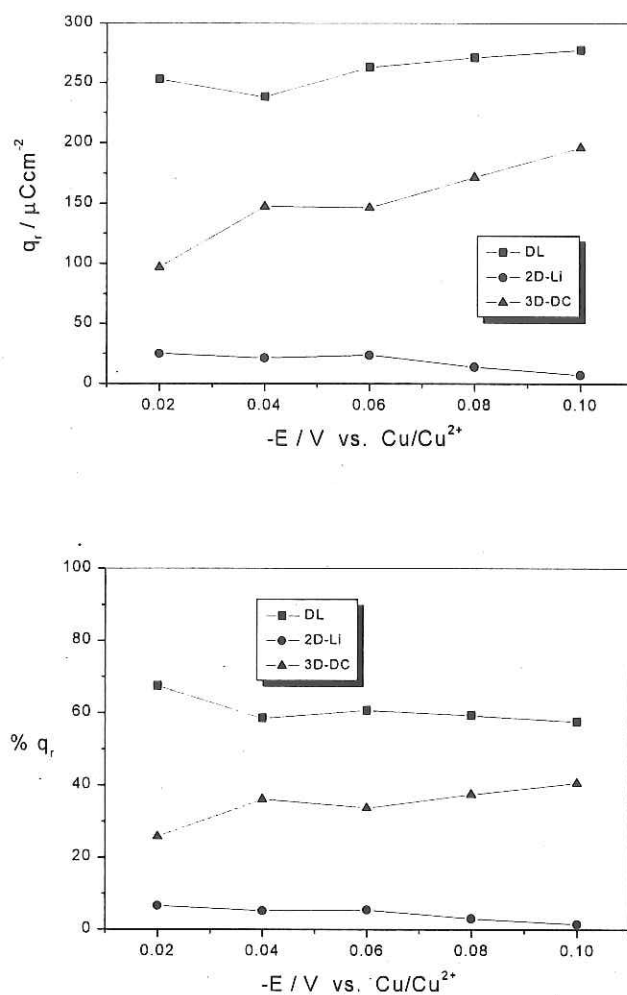


Figura 66. Contribución de los procesos de adsorción y nucleaciones 2Di-Li y 3D-DC, a la densidad de carga total del transitorio OPD de Cu sobre I-Au(111), pH 4. a) densidad de carga, b) porcentaje de densidad de carga.



En la figura 67, se presenta la participación porcentual de los procesos de carga de la doble capa y nucleación (2Di+3D), se observa que el proceso de la carga de la doble capa es dominante, aunque más o menos constante (debajo del 60%) en el rango de 0.040V a -0.100V.

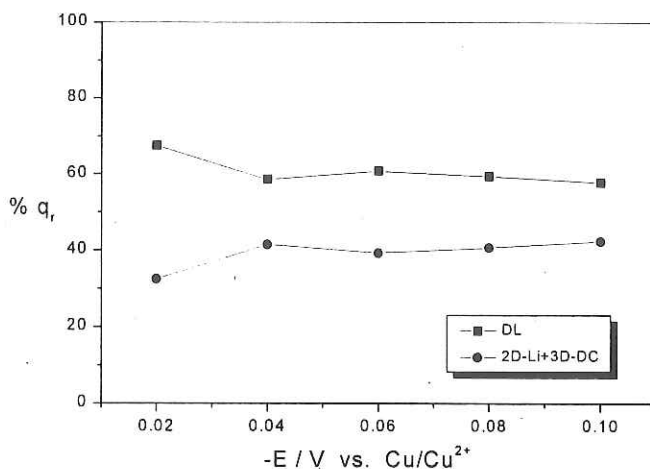


Figura 67. Contribución porcentual de los procesos de adsorción y nucleación (2Di-Li + 3D-DC), a la densidad de carga total del transitorio OPD de Cu sobre I-Au(111), pH 4.

El porcentaje de  $q_{3D-DC}$  se mantiene por debajo del 40% con una tendencia a crecer a sobrepotenciales mayores de -0.100V, donde la carga debida a la doble capa decrece.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos en el proceso OPD de Cu/I-Au(111) pH 1, nos damos cuenta del efecto inhibitorio que produce el incremento del pH ya que modifica las condiciones iónicas del medio. A pH 4 se favorece el proceso en la interfase (doble capa) que ocurre en el primer segundo, pero se observa disminuido el proceso 3D-DC que a pH 1 es un contribuyente mayoritario de  $q_t$ . La relación de  $q_t$  de 2:1

a favor del proceso OPD pH 1 es una consecuencia de las diferencias cinéticas entre los dos procesos.

#### IV.2.2.4. Parámetros cinéticos.

Los parámetros cinéticos obtenidos para el proceso OPD de Cu sobre I-Au(111) a pH 4 se encuentran concentrados en la tabla VII. Su análisis lo presentamos a continuación.

En la figura 68, se presenta la gráfica de  $\log k_2$  contra el sobrepotencial (-E). El análisis de regresión lineal arroja los siguientes resultados; pendiente 5.35, ordenada al origen -0.013 y coeficiente de regresión lineal 0.0995.

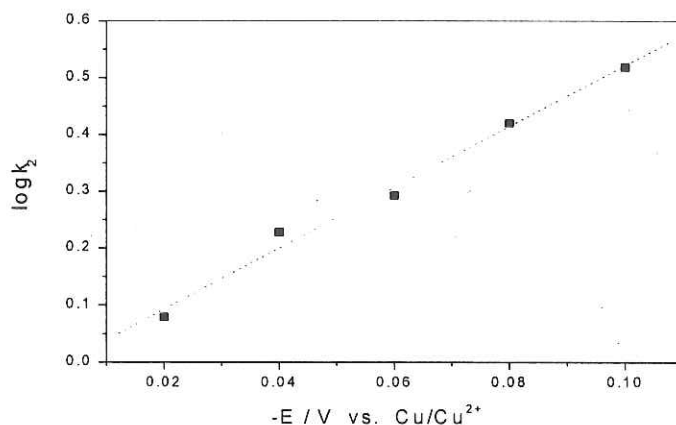


Figura 68. Gráfica de  $\log k_2$  contra el sobrepotencial (-E) para el proceso OPD de Cu sobre I-Au(111), pH 4.

Como se puede observar en la gráfica de la figura 68, la variación de  $\log k_2$  con el sobrepotencial es prácticamente lineal, lo cual hace concluir la existencia de sólo un valor para el coeficiente de transferencia a cualquier sobrepotencial. El valor calculado para  $\beta$  a partir de la pendiente de la gráfica de la figura 68, es de 0.84, muy parecido a la obtenida

para Cu/I-Au(111) pH 1 a altos sobrepotenciales de  $\beta=1$  y al obtenido para Cu/Au(111) pH 1 por Palomar *et al.*, 2000, de  $\beta=0.8$ . El valor de  $\beta$  calculado de 0.84, es ligeramente mayor al de electrodeósitos de metal sobre superficies metálicas sin adsorbato que es de 0.5. Al igual que en el proceso OPD de Cu/I-Au(111) pH 1, creemos que la presencia del yodo preadsorbido influye en la cinética del proceso, estabilizando el  $\text{Cu}^{2+}$  en la interfase y disminuyendo la influencia del anión presente, en este caso  $\text{SO}_4^-$ .

Por otro lado, observamos que a pH 4, al aumentar el sobrepotencial la velocidad de nucleación (A) disminuye. Si esto lo comparamos con Cu/I-Au(111) pH 1 y Cu/Au(111) pH 1 y pH 4, nos damos cuenta que es el mismo comportamiento pero las magnitudes de A son diferentes.

Tabla VIII. Tabla comparativa de los parámetros A y  $N_0$  en los procesos OPD de cobre sobre Au(111) y I-Au(111) a pH 1 y pH 4.

|                                      | -E(0.040V)        |                    | -E(0.100V)        |                 |
|--------------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-----------------|
|                                      | pH 1              | pH 4               | pH 1              | pH 4            |
| $A_{\text{Cu/I-Au}}/\text{s}^{-1}$   | 0.1               | 2.1                | 0.65              | 0.074           |
| $A_{\text{Cu/Au}}/\text{s}^{-1}$ *   | 0.018             | 0.062              | 2                 | <0.062          |
| $N_{0\text{Cu/I-Au}}/\text{cm}^{-2}$ | $6 \times 10^5$   | $1.11 \times 10^8$ | $4.8 \times 10^6$ | $3 \times 10^6$ |
| $N_{0\text{Cu/Au}}/\text{cm}^{-2}$ * | $1.6 \times 10^8$ | $7 \times 10^7$    | $3.6 \times 10^6$ | $7 \times 10^7$ |

\* Palomar *et al.*, 2000)

En la tabla VIII, se comparan las tendencias de la velocidad de nucleación ( $A$ ), a bajos sobrepotenciales ( $-0.0400V$ ). La velocidad de nucleación en electrodos modificados con yodo es mayor que en electrodos sin modificar. A sobrepotenciales de intermedios a altos ( $-0.100V$ ), la velocidad de nucleación es mayor en electrodos sin modificar, sobre todo a pH 1. A sobrepotenciales bajos, el parámetro  $A$  crece notablemente a pH 4, pero a sobrepotenciales altos es mucho menor que a pH 1.

Una gráfica de  $\log A$  contra  $-E$  la presentamos en la figura 69. En ésta, se ve prácticamente una tendencia a disminuir conforme disminuye el sobrepotencial. El ajuste lineal de esta gráfica da un valor para la pendiente de 0.054 y ordenada al origen de  $-3.17$  y un coeficiente de correlación de 0.97. Con el valor de la pendiente podemos calcular el tamaño del núcleo crítico con la ecuación (75):

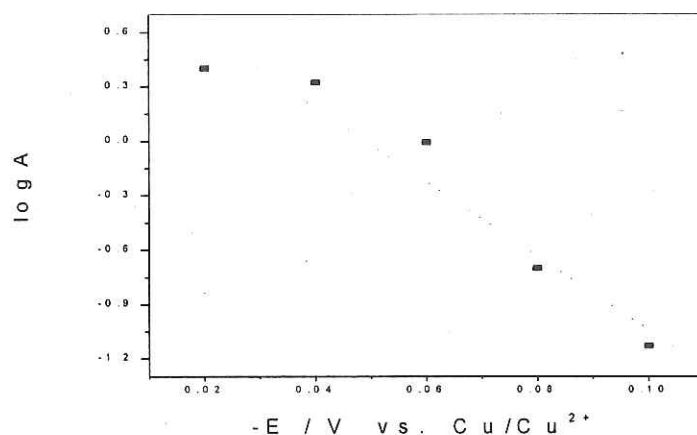


Figura 69. Gráfica de  $\log A$  contra el sobrepotencial ( $-E$ ) para el proceso OPD de Cu sobre I-Au(111), pH 4.

$$N_c = (2.303KT/ze_0)(\delta \log A/dE) - \beta$$



El valor calculado para  $N_c$  de Cu es de 0.0, por lo que a sobrepotenciales altos concuerdan con los reportados por Hölzle *et al.*, 1995 y Palomar *et al.*, 2000, que para el depósito de Cu sobre Au(111) obtienen valores de 0.0. Esto sugiere que para el proceso OPD de Cu sobre I-Au(111) a pH 4, el valor del núcleo crítico no es determinante para el proceso de nucleación y es independiente del valor del sobrepotencial.

Otro aspecto interesante que podemos extraer del análisis de los parámetros cinéticos, es el comportamiento de la densidad de núcleos activos respecto del sobrepotencial y el pH. A pH 1 y sobrepotenciales bajos de -0.050V a -0.100V, la superficie de I-Au(111) presenta un  $N_0$  de  $6.04 \times 10^5/\text{cm}^2$  a  $4.83 \times 10^6/\text{cm}^2$ , respectivamente, con tendencia a crecer a sobrepotenciales más altos. En el caso de pH 4,  $N_0$  es mucho más grande. Por ejemplo, para un sobrepotencial de -0.040V, el valor de  $N_0$  es  $1.18 \times 10^8/\text{cm}^2$  pero a -0.100V  $N_0$  es  $3.07 \times 10^6/\text{cm}^2$  o sea decrece con el aumento de sobrepotencial, llegando a valores similares a los de pH 1.

La figura 70, muestra dos gráficas que comparan los comportamientos de  $A$  y  $N_0$  para OPD de Cu/I-Au(111) a pH de 1 y 4. En las dos gráficas se ve claramente que los dos parámetros tienen el mismo comportamiento. En la gráfica de la figura 70a, se observa que el parámetro  $A$ , es mayor a pH 4 y bajos sobrepotenciales que a pH 1 y decrece con el sobrepotencial. A pH 1, el parámetro  $A$  inicia bajo y crece ligeramente con el sobrepotencial. De igual manera sucede con  $N_0$  figura 70b, su valor es más grande a pH 4 y bajos sobrepotenciales y decrece al aumentar el sobrepotencial y, a pH 1, inicia con valores bajos que crecen ligeramente con el sobrepotencial. Existe una estrecha correlación entre  $A$  y  $N_0$  tanto a pH 1 como a pH 4.

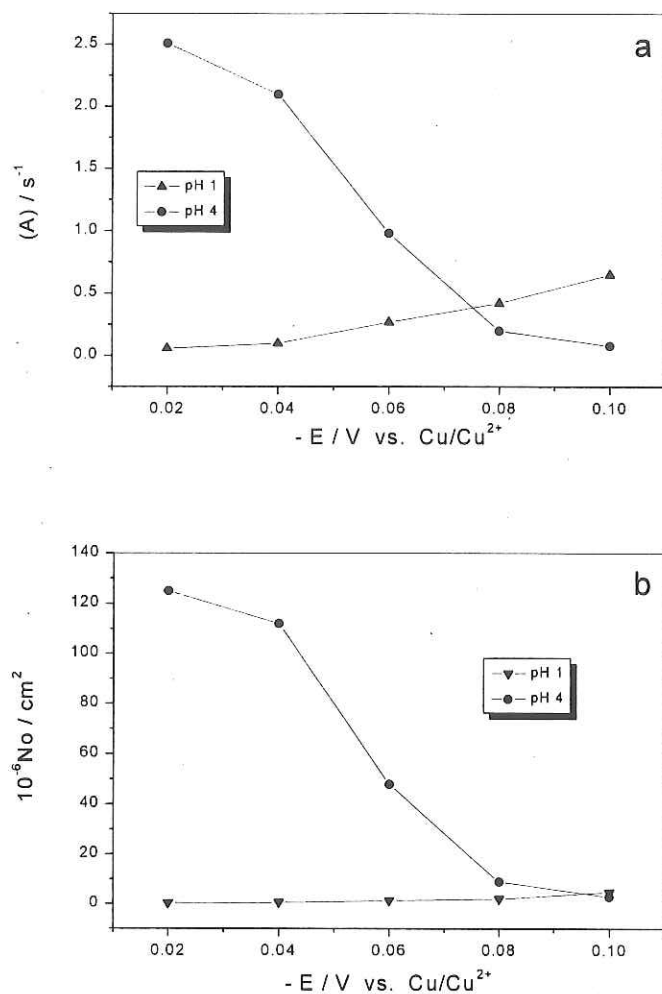


Figura 70. Influencia del pH en: a) velocidad de nucleación y b) densidad de sitios activos, en el proceso OPD de Cu sobre I-Au(111).

Si comparamos los valores de  $No$  del proceso sobre la superficie de I-Au(111) con la superficie de Au(111) sin adsorbatos (Palomar *et al.*, 2000), observamos claramente que la superficie “limpia” presenta, en general, para ambos pH, una  $No$  50 veces mayor.

Todo esto nos lleva a proponer que para el proceso OPD de Cu/I-Au(111) la densidad de núcleos activos  $N_0$  y la velocidad de nucleación  $A$  son parámetros cinéticos que dependen del pH y del potencial, pero en mucho menor grado que en el proceso OPD de Cu/Au(111) donde la superficie de Au(111) “limpia” es más sensible a la naturaleza electrolítica de la interfase.

### **IV.3. Electroquímica y microscopía de barrido de efecto túnel in situ (EC-STM).**

#### **IV.3.1. Análisis e interpretación de imágenes. UPD y OPD de Cu sobre I-Au(111) en ácido sulfúrico.**

El electrodo preparado ex situ (ver preparación del sustrato), se colocó en la microcelda EC-STM y a un potencial de inmersión de 0.350V, considerablemente más positivo que el potencial de equilibrio (0.0V vs.  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ ). Se adicionaron gotas de una solución de  $\text{CuSO}_4$  1mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M (pH 1). Después de permitir, por algunos minutos, que el sistema se estabilizara (estabilización térmica de la punta de tunelamiento o tip), se grabaron imágenes a diferentes subpotenciales y sobrepotenciales. De estas imágenes, se presenta aquí una selección de ellas, las cuales son analizadas e interpretadas detalladamente.

Las series de imágenes que aquí se presentan, fueron seleccionadas entre decenas de ellas, obtenidas en los experimentos en que se logró alta resolución por varias horas, lo que permitió capturar imágenes con resolución atómica de los procesos UPD y OPD de Cu sobre I-Au(111) a pH 1.

Para procurar un entendimiento lo más claro posible de las imágenes y los procesos, esta sección se divide en dos apartados: UPD y OPD. El apartado UPD se divide a su vez, en tres partes. Primera parte, mostrar a través de imágenes una panorámica general del proceso. Segunda parte, presentación del análisis seccional de imágenes representativas de las etapas del proceso. Tercera parte, análisis y discusión pormenorizados del proceso UPD



de Cu sobre I-Au(111). Finalmente se hace el análisis y discusión, a través de imágenes del proceso OPD.

Con la finalidad de seguir el desarrollo UPD y OPD, cada imagen muestra la fecha y hora en que se capturó. Sin embargo en el texto sólo se hace referencia a la hora ya que todas las imágenes corresponden al mismo mes y día : 0923 \_\_. \_\_, las cifras después del punto señalan la fracción de minuto en que se capturaron. De acuerdo a la velocidad de barrido empleada, el número de imágenes capturadas por minuto fue de cuatro.

#### **IV.3.1.1. Región de subpotencial (UPD).**

##### **IV.3.1.1.1. Panorámica general del proceso UPD de Cu sobre I-Au(111) en ácido sulfúrico.**

La **figura 71** muestra: (NOTA: las dimensiones del área de las imágenes son sin considerar ningún ajuste por efectos de distorsión de la medición por el tip)

**(a) Imagen 1819.003** ( $x=y=61.5\text{nm}$ ). Capturada a un potencial de 0.350V, que es el potencial de inmersión. Se observan algunos escalones y una terraza muy amplia y plana. De acuerdo a los datos coulombimétricos la cobertura de Cu es:  $\theta_{\text{Cu}} \sim 0$ .

**(b) Imagen 1827.002** ( $x=y=12.3\text{nm}$ ). Capturada a un potencial de 0.350V, después de ocho minutos de la anterior. Se observan dos terrazas bastante planas con un escalón.

**(c) Imagen 1828.002** ( $x=y=12.3\text{nm}$ ). Prácticamente es la misma área que la imagen anterior. El barrido es de arriba hacia abajo (flecha vertical) y se observa un hecho importante, al aplicar un cambio brusco de potencial (flecha horizontal) de 0.350V a 0.250V, la imagen muestra un cambio en la estructura superficial.  $\theta_{\text{Cu}} \sim 0$ .

(d) **Imagen 1833.002** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Capturada a  $0.350\text{V}$ , de regreso al potencial inicial. Un acercamiento a la superficie de la terraza muestra una estructura atómica muy ordenada y plana sin Cu depositado y que corresponde al sustrato I-Au(111) por lo que la estructura que se observa, debe corresponder al yodo preadsorbido.

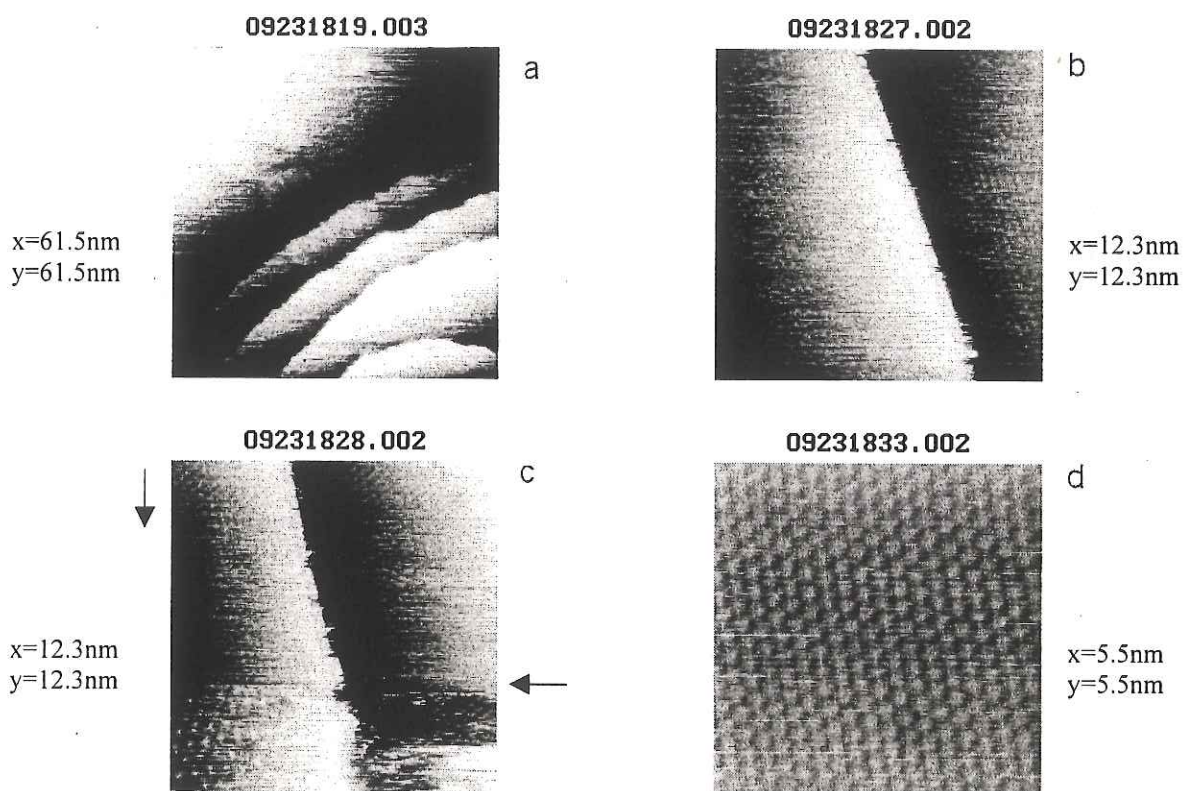


Figura 71. Imágenes EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111), a los subpotenciales: a)  $0.350\text{V}$ , b)  $0.350\text{V}$ , c)  $0.350\text{V} \rightarrow 0.250\text{V}$  y d)  $0.350\text{V}$ .  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ .

La **figura 72** muestra:

(e) **Imagen 1838.001** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). En la misma terraza que la anterior pero a un potencial de  $0.250\text{V}$ . Relativa a la estructura de la imagen anterior, ésta presenta puntos

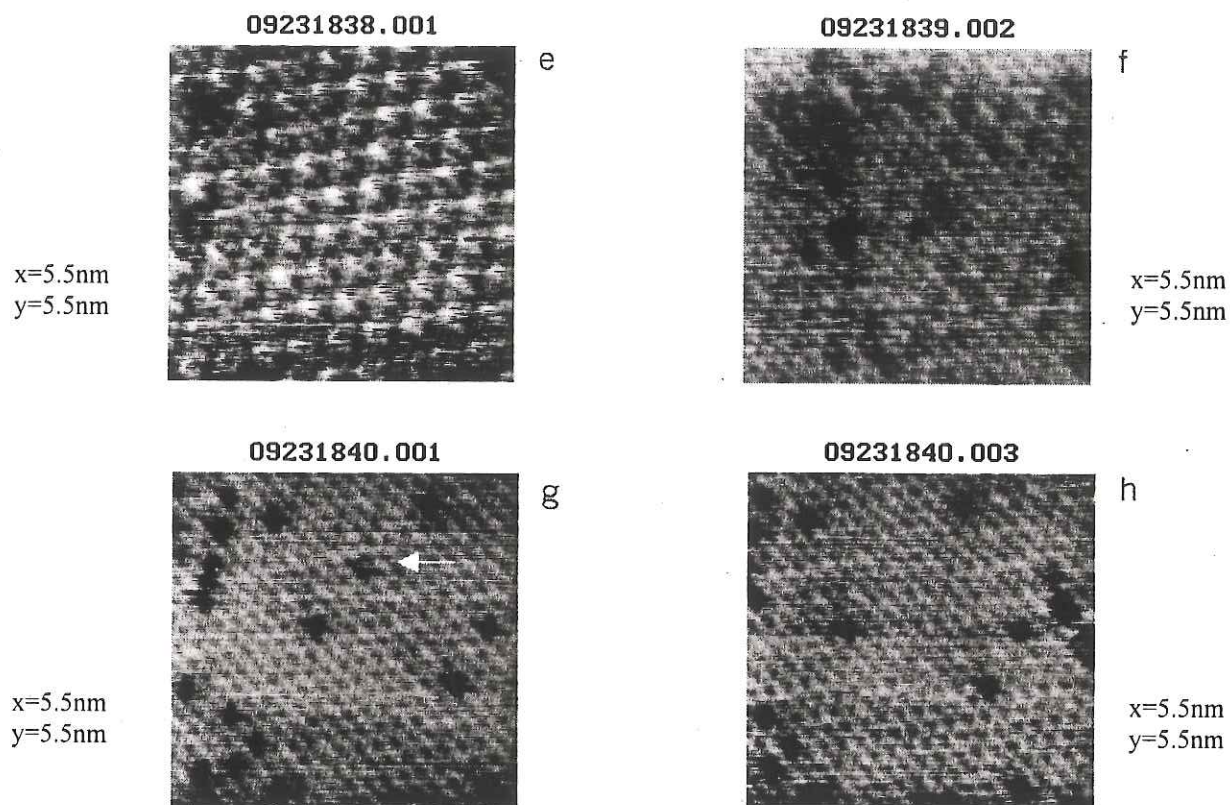


Figura 72. Imágenes EC-STM ( $x=y=5.5\text{nm}$ ) del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111), a los subpotenciales: e)  $0.250\text{V}$ , f)  $0.200\text{V}$ , g)  $0.150\text{V}$  y h)  $0.150\text{V}$ .  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ .



brillantes y oscuros distribuidos con cierto orden y formando filas atómicas con una rotación de aproximadamente  $30^\circ$  respecto a las filas de la imagen anterior. En esta imagen se observa la presencia de algunas vacancias.

(f) **Imagen 1839.002** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Capturada a  $0.200\text{V}$ ; potencial más catódico que el anterior. Parecen desaparecer los puntos brillantes (átomos) tomando su lugar una superficie más plana pero con el incremento de vacancias. Las filas mantienen la misma rotación.  $\theta_{\text{Cu}} < 0.01$ , muy bajo.

(g) **Imagen 1840.001** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Capturada a  $0.150\text{V}$ , es una área aledaña a la anterior. La superficie presenta ordenamiento, es plana, y las vacancias, que parecen ser atómicas, persisten.  $\theta_{\text{Cu}} < 0.01$ .

(h) **Imagen 1840.003** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Misma área y mismo potencial que la anterior. Esta imagen da la idea de un reacomodo de vacancias, algunas vacancias que se observan en la imagen anterior en esta imagen no aparecen (ver flecha en la imagen g).

La **figura 73** muestra:

(i) **Imagen 1841.002** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Capturada a un potencial de  $0.100\text{V}$ , alrededor del primer máximo voltamperométrico ( $A_1$  en fig. 25b). Se mantiene una estructura superficial con cierto orden como el de las tres imágenes anteriores. Las vacancias parecen aumentar, incluso formando islas. El  $\theta_{\text{Cu}} \cong 0.4$ .

(j) **Imagen 1842.003** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Obtenida a un potencial de  $0.050\text{V}$ , al final del primer máximo ( $A_1$  en fig. 25b). La imagen es muy similar a las anteriores. La cobertura de Cu aumento a:  $\theta_{\text{Cu}} \cong 0.6$ .



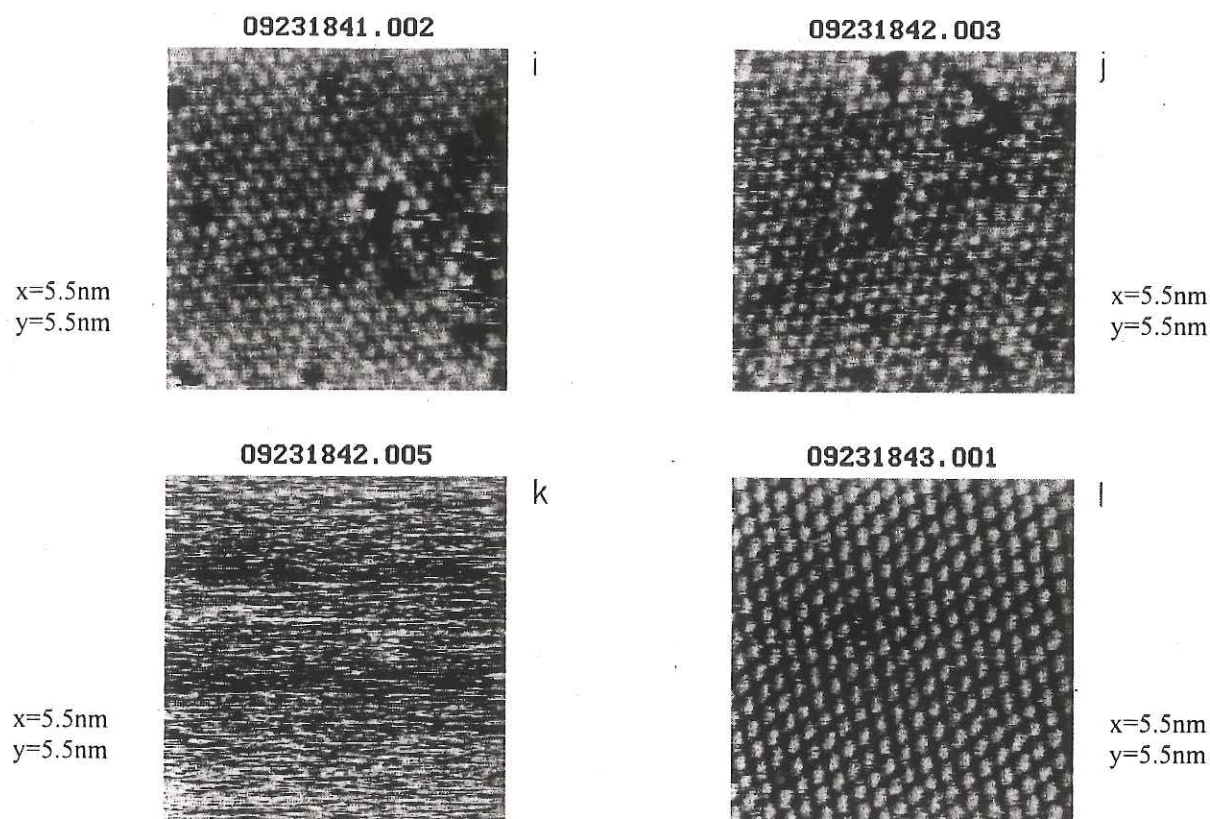


Figura 73. Imágenes EC-STM ( $x=y=5.5\text{nm}$ ) del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111), a los subpotenciales: i) 0.150V, j) 0.050V, k) 0.010V y l) 0.350V.  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ .

(k) **Imagen 1842.005** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Obtenida a 0.010V, en el segundo máximo ( $A_2$  fig. 25b)) y muy cerca al potencial de equilibrio (Nernst). El  $\theta_{\text{Cu}} \cong 0.8$ , casi se completa una monocapa de Cu sobre I-Au(111). La imagen no permite establecer algún ordenamiento de la superficie quizá debido al cambio de las condiciones de tunelamiento por la alta cobertura de Cu.

**(l) Imagen 1843 001** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Obtenida a 0.350V. Después de haber barrido con pequeños saltos de potencial catódico la región UPD, de manera directa se coloca el potencial en 0.350V, potencial de inicio. Al implantar este potencial al electrodo de trabajo, inmediatamente la superficie adquiere la misma estructura presentada en la imagen 1833 002, superficie muy plana, sin vacancias y con filas ordenadas de átomos. A este potencial todo el Cu pasa disuelto a la solución, quedando el electrodo de trabajo en la forma I-Au(111). Lo que significa el carácter cíclico del proceso y la estabilidad del yodo en la superficie del Au(111). El  $\theta_1$  permanece completo como al principio.

La **figura 74** muestra:

**(m) Imagen 1848 002** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Continuando con la secuencia, esta imagen se grabó al desplazar el potencial inicial hacia un potencial ligeramente menos positivo, 0.320V, de inmediato aparece una estructura rotada aproximadamente  $30^\circ$  respecto de la anterior y con cierta simetría. Se observan filas ordenadas de átomos con la misma intensidad en brillantez y filas en que la brillantez de los átomos cambia de manera alterna. Se observa en la parte inferior de la imagen islas-vacancia. El  $\theta_{\text{Cu}} < 0.01$ .

**(n) Imagen 1850 003** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Obtenida a 0.310V, prácticamente la misma estructura que la anterior. En el extremo superior izquierdo se puede ver una isla-vacancia. El  $\theta_{\text{Cu}} < 0.01$ .

**(o) Imagen 1852 004** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Obtenida a 0.300V, similar a la anterior. El  $\theta_{\text{Cu}} < 0.01$ .

**(p) Imagen 1855 001** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Obtenida a 0.280V, similar a las anteriores. El  $\theta_{\text{Cu}} < 0.01$ .

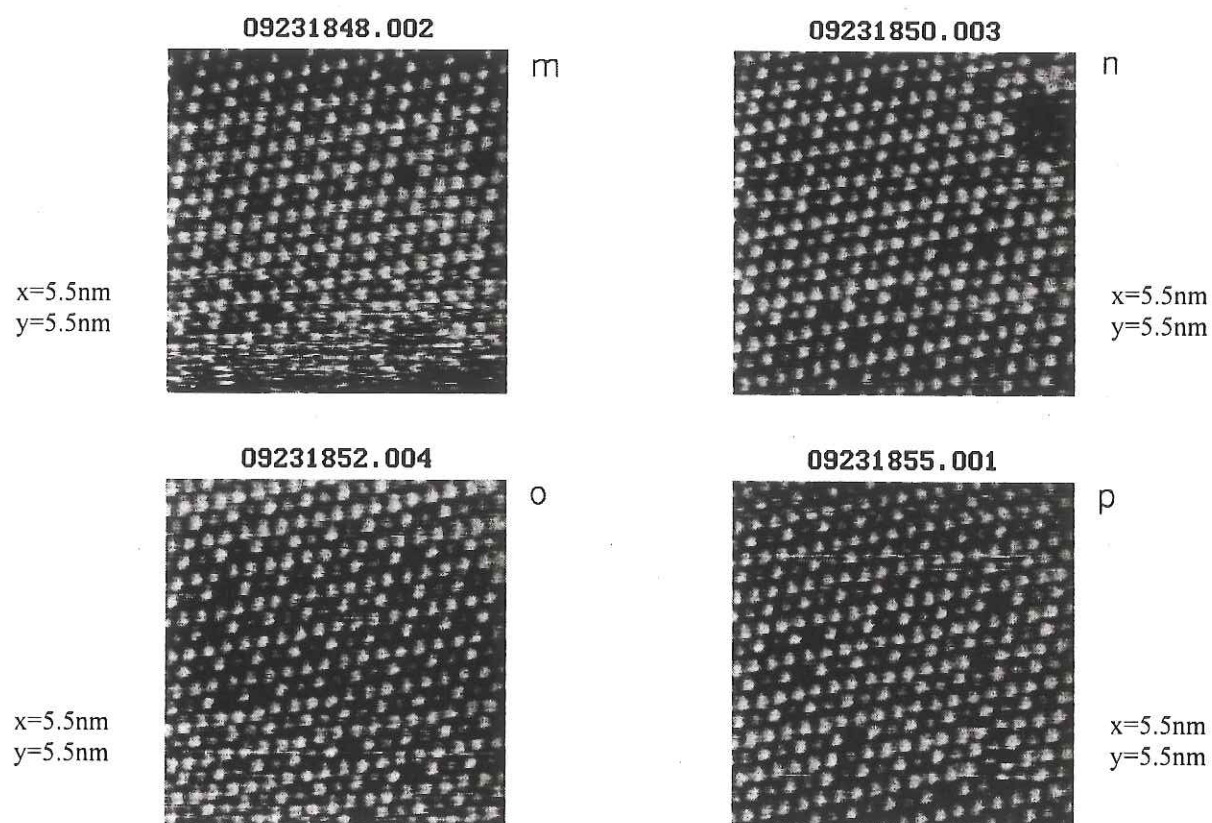


Figura 74. Imágenes EC-STM ( $x=y=5.5\text{nm}$ ) del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111), a los subpotenciales: m) 0.320V, n) 0.310V, o) 0.300V y p) 0.280V.  $E_{\text{tip}}=0.022\text{V}$  y  $I_t=17\text{nA}$ .

La **figura 75** muestra:

(q) **Imagen 1856 003** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Obtenida a 0.270V, similar a las anteriores. El  $\theta_{\text{Cu}} < 0.01$ .



(r) **Imagen 1858 001** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Obtenida a 0.260V. similar a las anteriores. El  $\theta_{\text{Cu}} < 0.01$ .

(s) **Imagen 1858 003** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Obtenida a 0.250V. Similar a las anteriores. El  $\theta_{\text{Cu}} < 0.01$ .

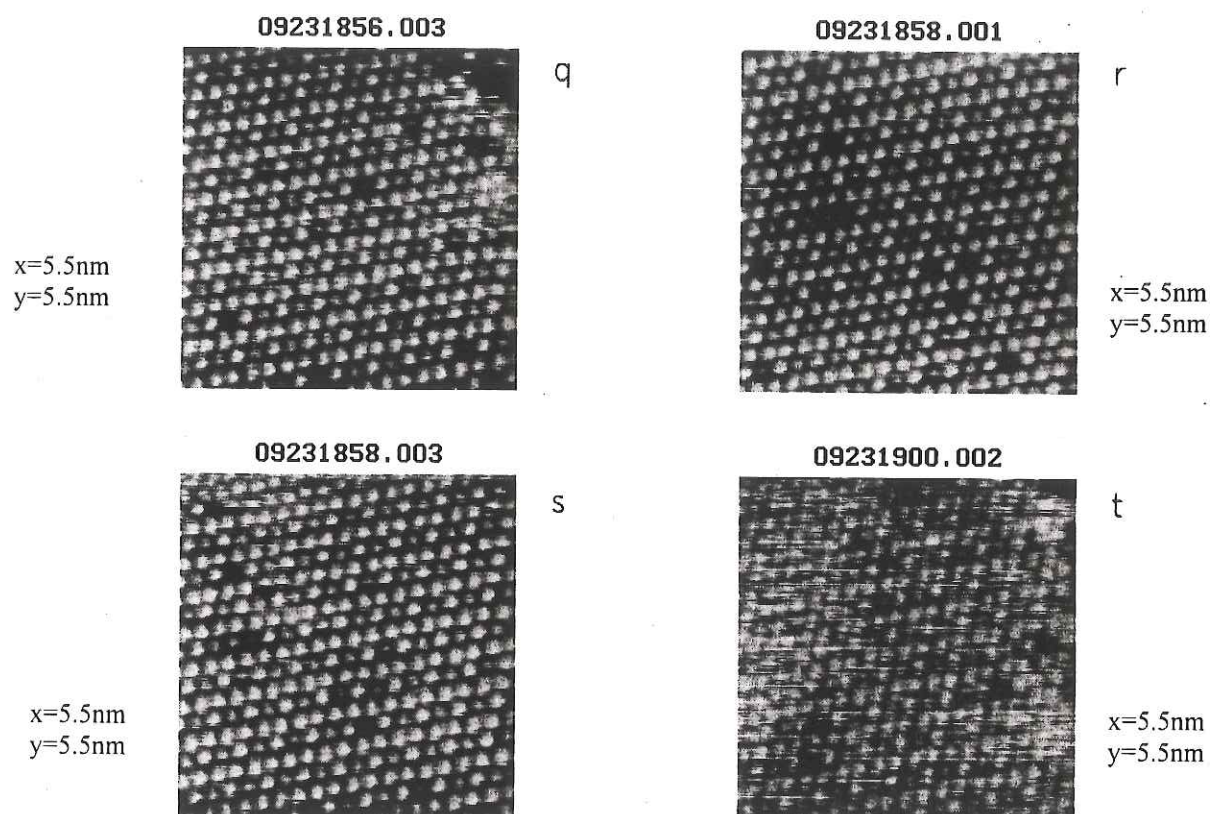


Figura 75. Imágenes EC-STM ( $x=y=5.5\text{nm}$ ) del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111), a los subpotenciales: q) 0.270V, r) 0.260V, s) 0.250V y t) 0.240V.  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ .



(t) **Imagen 1900 002** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Obtenida a 0.240V. Se empieza a perder la estructura presentada en las imágenes anteriores, la brillantez en las filas de átomos de algunas áreas parece igualarse. El  $\theta_{\text{Cu}} < 0.01$ .

La figura 76 muestra:

(u) **Imagen 1902 003** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Obtenida a 0.200V, prácticamente se pierde la estructura que aparece en las ocho imágenes anteriores. Aparecen muchas vacancias y la tendencia a un nuevo ordenamiento. El  $\theta_{\text{Cu}} < 0.01$

(v) **Imagen 1908 002** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Obtenida a 0.140V. La imagen presenta átomos orientados con la misma rotación de las filas respecto al sustrato I-Au(111) que las imágenes anteriores, siendo la brillantez de los átomos muy homogénea. La superficie presenta muchas vacancias atómicas y en isla. El  $\theta_{\text{Cu}} < 0.05$

(w) **Imagen 1909 003** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Obtenida a 0.120V. La superficie presenta áreas con cierto orden, como el descrito en la imagen anterior y áreas con vacancias y cierto desorden. Incluso se puede ver el borde de un escalón. El  $\theta_{\text{Cu}} < 0.2$

(x) **Imagen 1912 Ip1** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Obtenida a 0.090V, prácticamente en el máximo  $A_1$ . Esta imagen presenta una estructura similar a las mostradas en las imágenes 1841 002 y 1842 003 (figs. 74i y 74j), un cierto ordenamiento de la superficie acompañado de muchas vacancias atómicas y en islas. El  $\theta_{\text{Cu}} \cong 0.4$ .

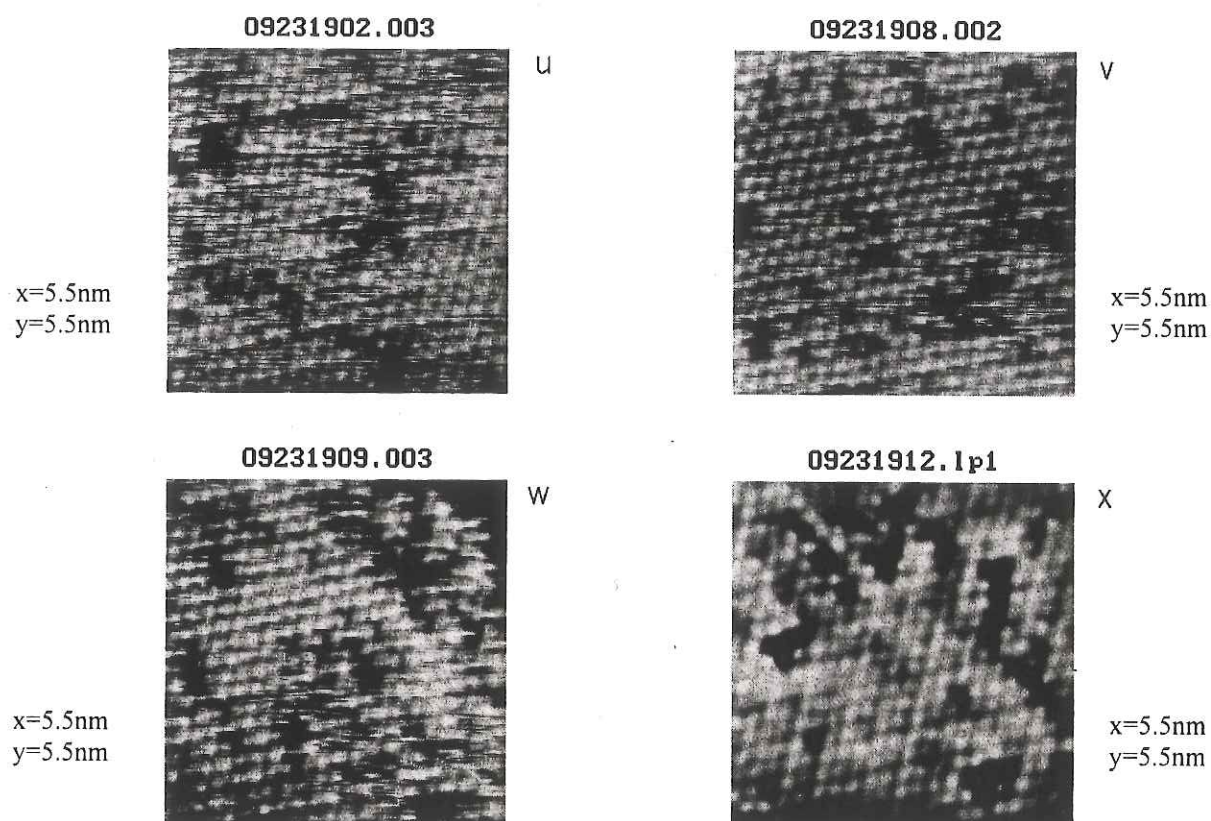


Figura 76. Imágenes EC-STM ( $x=y=5.5\text{nm}$ ) del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111), a los subpotenciales: u) 0.200V, v) 0.140V, w) 0.120V y x) 0.090V.  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ .

La figura 77 muestra:

(a') Imagen 1939 005 ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Obtenida a 0.350V. De nueva cuenta se lleva el potencial al valor inicial, ocurre la disolución del Cu y la estructura que aparece es la misma estructura homogénea y plana debida al yodo preadsorbido. Esta estructura obtenida

después de un ciclo UPD, ratifica el carácter cíclico del proceso y la gran estabilidad de la capa de yodo sobre el sustrato de Au(111) (I-Au(111)).

(b') **Imagen 1940 001** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Esta imagen se graba cuando el barrido de la punta de tunelamiento es de arriba hacia abajo. Durante el barrido se aplica un salto de potencial de 0.350V hasta 0.260V (UPD), inmediatamente en la imagen se observa un cambio de estructura. La estructura superior en la imagen corresponde a la que se ha presentado siempre a 0.350V; la imagen de  $\frac{3}{4}$  hacia abajo es una estructura en la que

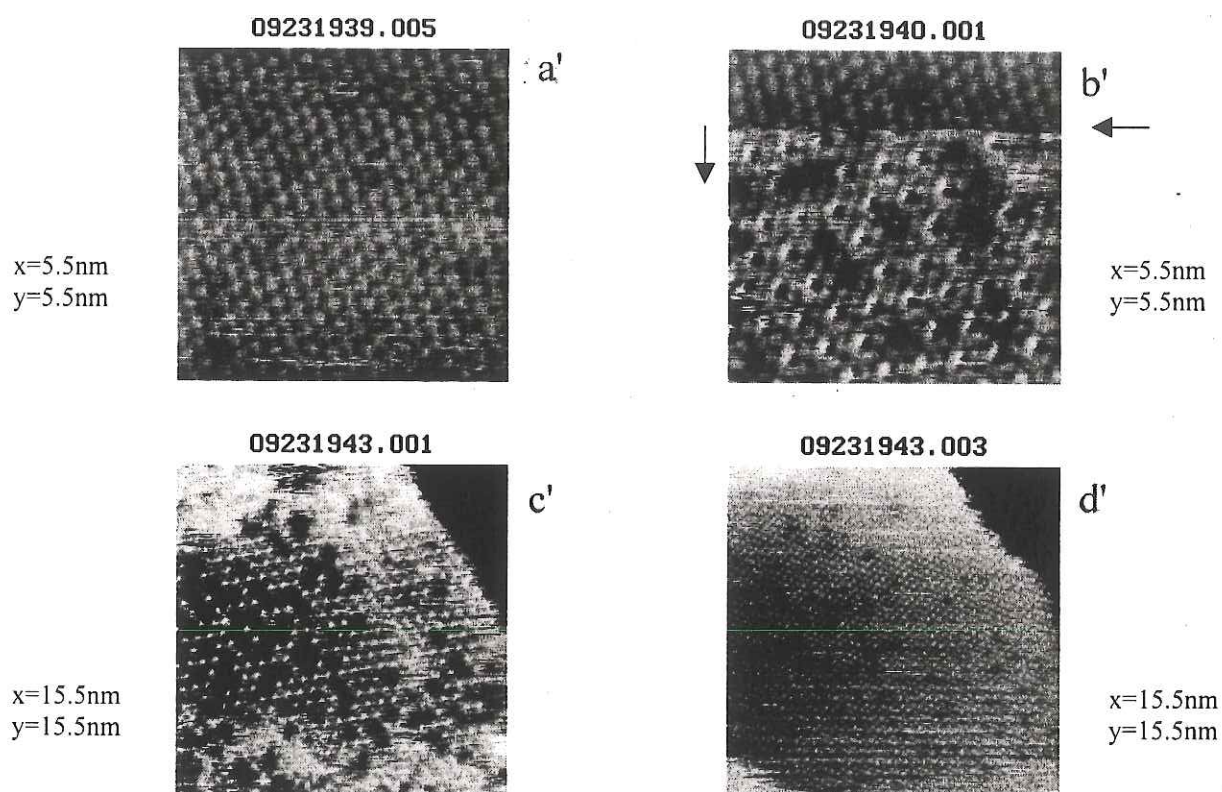


Figura 77. Imágenes EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111), a los subpotenciales: a') 0.350V, b') 0.260V, c') 0.260V y d') 0.350V.  $E_{\text{tip}}=0.022\text{V}$  y  $I_t=17\text{nA}$ .



aparecen puntos muy brillantes rodeados de puntos menos brillantes y vacancias. Imágenes como esta son la 1828 002 y la 1838 001 (figs. 71c y 71e). El  $\theta_{Cu} < 0.01$ .

**(c') Imagen 1943 001** ( $x=y=15.5\text{nm}$ ). Obtenida a 0.260V, similar a la anterior, sólo que aquí se observa el borde de un escalón entre dos terrazas, y en ambos, aparentemente están ocurriendo los mismos cambios estructurales.

**(d') Imagen 1943 003** ( $x=y=15.5\text{nm}$ ). La misma área que la anterior. Al aplicar un salto de potencial de 0.260V a 0.350V la imagen nos presenta la estructura homogénea y plana vista en imágenes anteriores. Se observa el mismo escalón sin vacancias.

La **figura 78** muestra:

**(e') Imagen 1944 001** ( $x=y=15.5\text{nm}$ ). Esta imagen se graba cuando el barrido de la punta de tunelamiento es de abajo hacia arriba. Durante el barrido se aplica un salto de potencial de 0.350V hasta 0.260V, inmediatamente en la imagen se observa un cambio de estructura. La estructura inferior en la imagen corresponde a la que se ha presentado siempre a 0.350V; la imagen de  $\frac{3}{4}$  hacia arriba es otra vez en la que aparecen puntos muy brillantes rodeados de puntos menos brillantes y vacancias. El  $\theta_{Cu} < 0.01$

**(f') Imagen 1944 003** ( $x=y=15.5\text{nm}$ ). Imagen de la misma área que la anterior al potencial de 0.260V.

**(g') Imagen 1945 002** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Acercamiento a la superficie del área presentada en la imagen anterior. En esta imagen grabada a 0.260V, se observa claramente una estructura cuya base la forman un punto brillante rodeado de seis puntos oscuros. En esta imagen se ven vacancias atómicas en posiciones correspondientes a puntos brillantes.



**Imagen 1946 001** ( $x=y=5.5\text{nm}$ ). Grabada a  $0.260\text{V}$ , prácticamente la misma área que la imagen anterior.

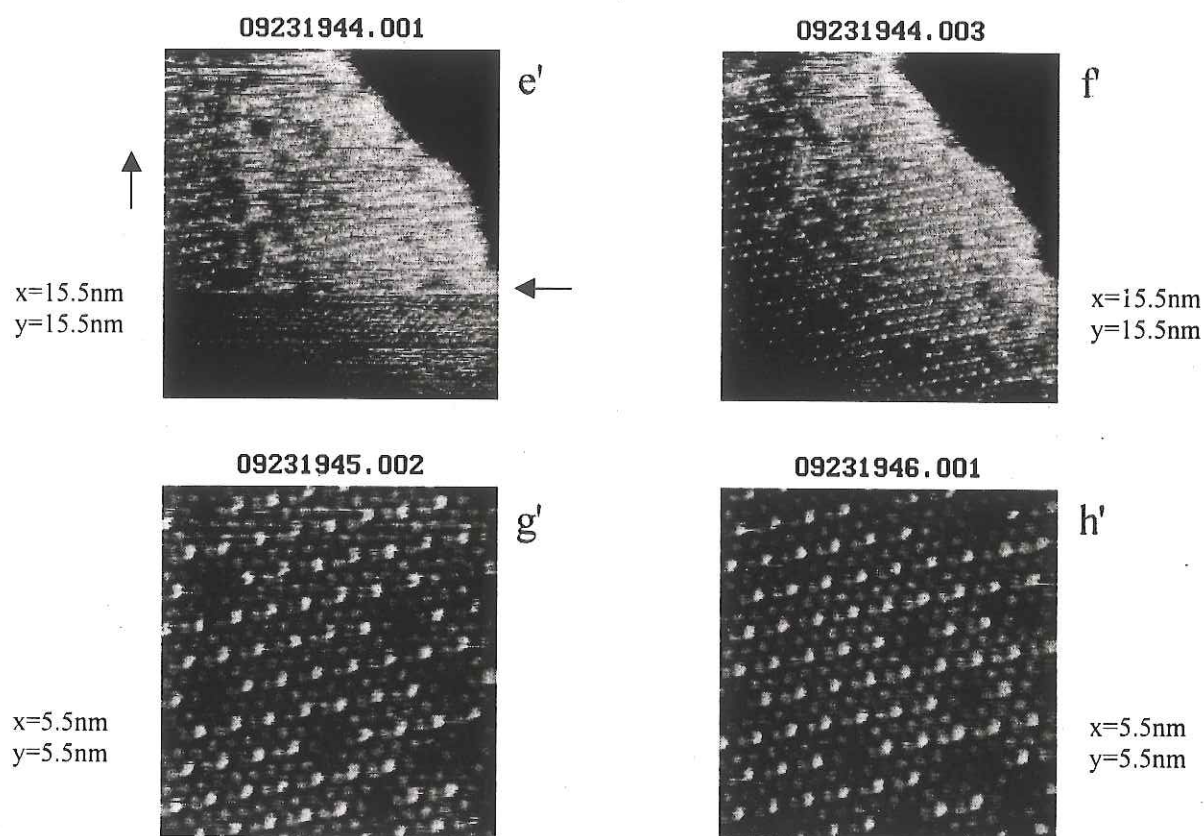


Figura 78. Imágenes EC-STM del proceso UPD de Cu sobre electrodo de I-Au(111), todas al subpotencial de  $0.260\text{V}$ .  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ .

#### IV.3.1.1.2. Análisis seccional UPD.

A continuación se presenta el análisis seccional de algunas imágenes que representan un cambio sustancial de la estructura superficial.

La presentación y análisis de imágenes, se hace de acuerdo a la correspondencia de la imagen con un potencial definido y siguiendo el barrido catódico de 0.350V a 0.010V.

### **Imágenes a 0.350V.**

La **figura 79** muestra:

La imagen 79a, corresponde a dos terrazas de I-Au(111) bastante planas, separadas por un escalón monoatómico con una altura de 0.24nm. La amplitud de barrido es de 12.26nm. La figura 79b, muestra la altura del escalón de 0.24nm.

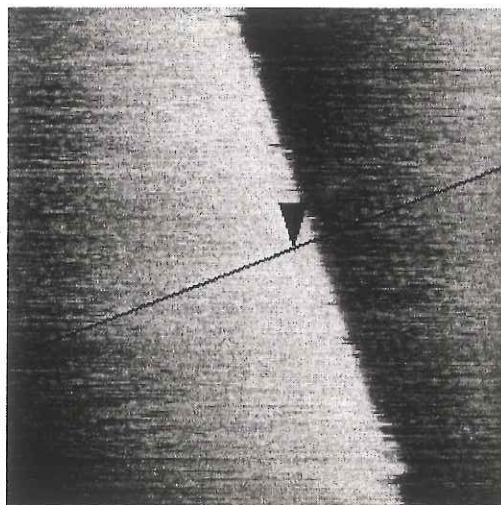
La imagen 79c, es una vista tridimensional de la imagen 79a. En ella se observa, en otra perspectiva, un orden estructural de la superficie y el escalón monoatómico.

La imagen 79d, es producto de un acercamiento a una de las terrazas de la imagen anterior. La amplitud de barrido es de 5.47nm. Esta imagen presenta alta resolución atómica y es posible determinar la amplitud de la corrugación que es de 0.1nm (figura 79e), lo cual concuerda perfectamente con resultados publicados por Sugita S. *et al.*, 1993, para I-Au(111) (0.1 a 0.15), quien también reporta para el Au(111)-(1x1) una amplitud de corrugación de 0.02nm, mucho menor a la superficie yodo-modificada.

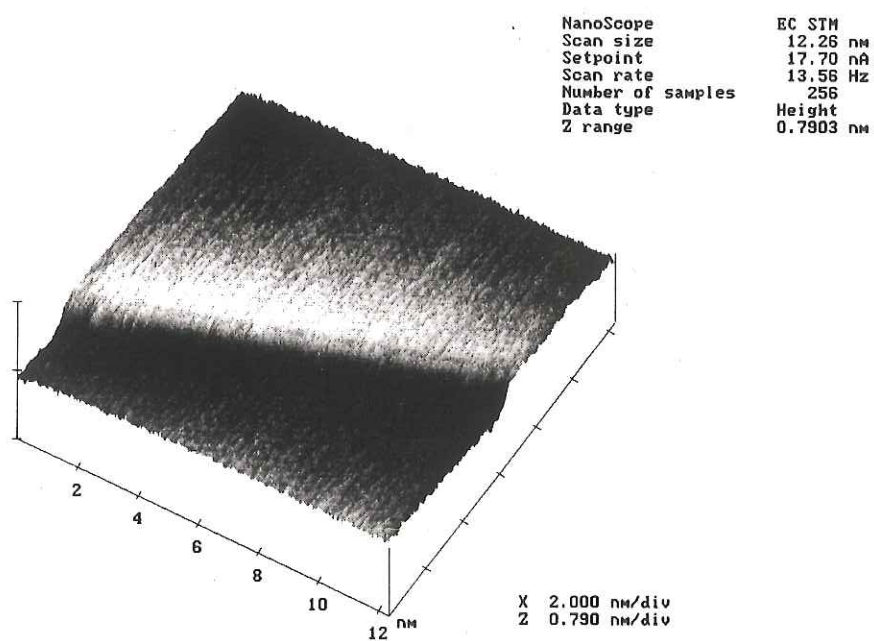
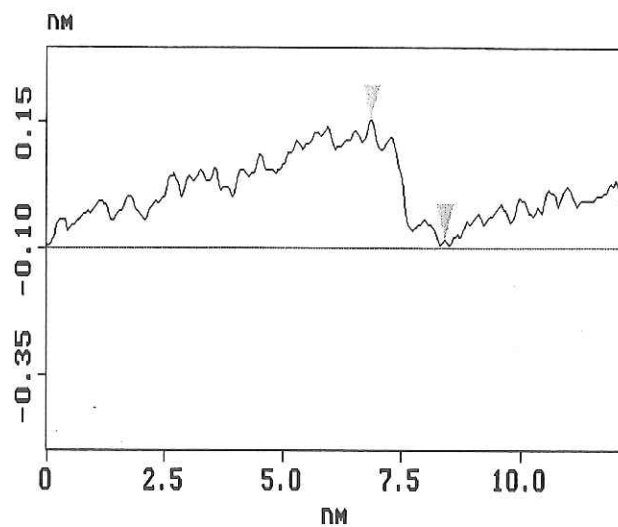
La imagen 79d, presenta muy poca distorsión en las tres direcciones (I,II,III). Mediciones de las distancia I-I en cada una de las direcciones conducen a valores de 0.50nm en la dirección I y 0.43nm en las otras dos direcciones. De acuerdo con estas características y en base a reportes previos de Batina *et al.*, 1995, la estructura puede ser caracterizada como  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$  con un valor del parámetro  $p = 2.7$  (en la siguiente sección se presenta una discusión más detallada).

La imagen 79e, es una imagen tridimensional de la imagen anterior 79d.

a) (12.26nm x 12.26nm)



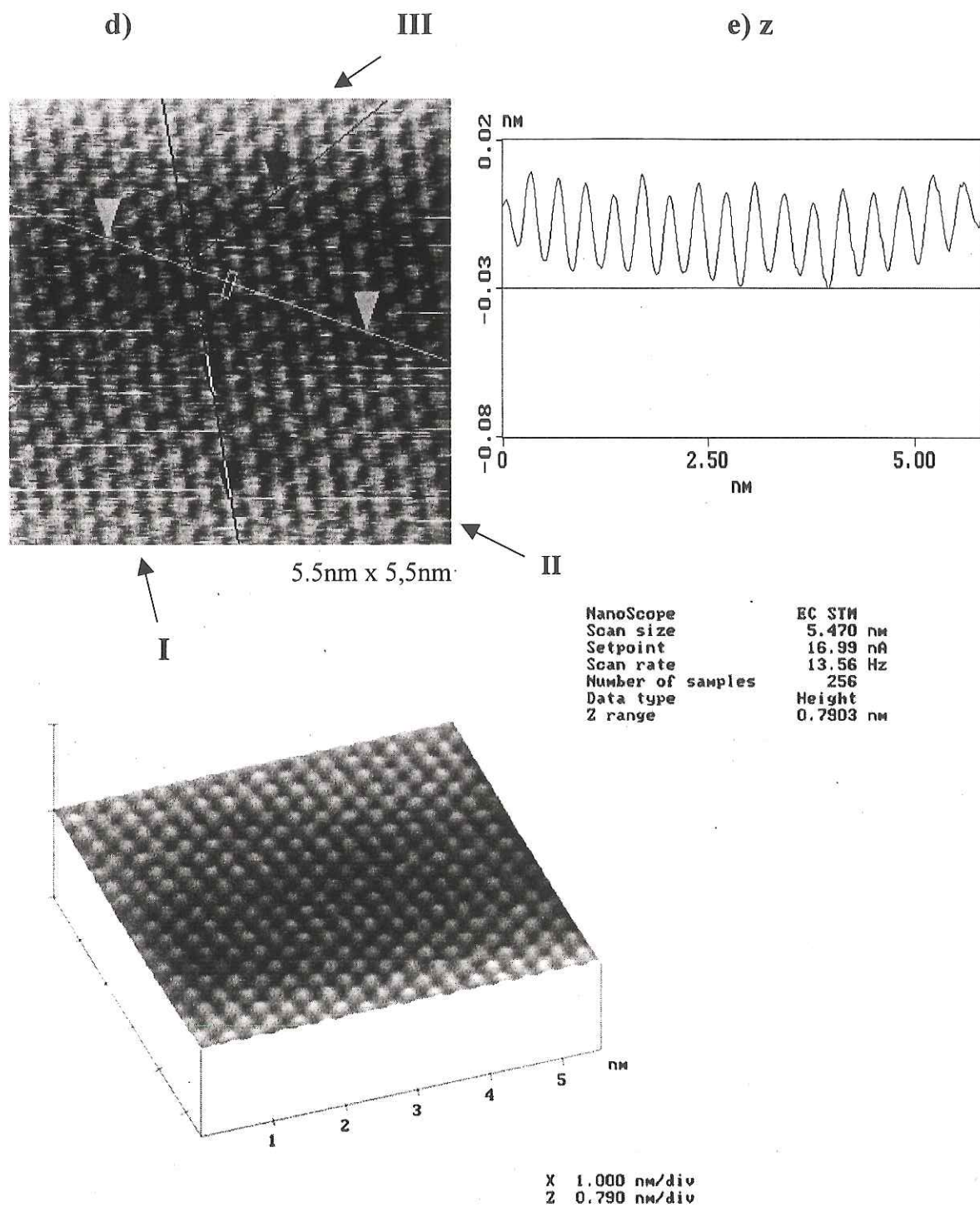
b) z



c)

Figura 79. Imágenes EC-STM de I-Au(111) en  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  a 0350V. a) terrazas y escalón, b) sección transversal, c) imagen tridimensional de 79a.  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ .





f)

Figura 79. Imágenes EC-STM de I-Au(111) en  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  a 0.350V. d) imagen sin filtrar del acercamiento en una terraza, e) sección transversal (corrugación), f) imagen tridimensional de 79d.  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ .



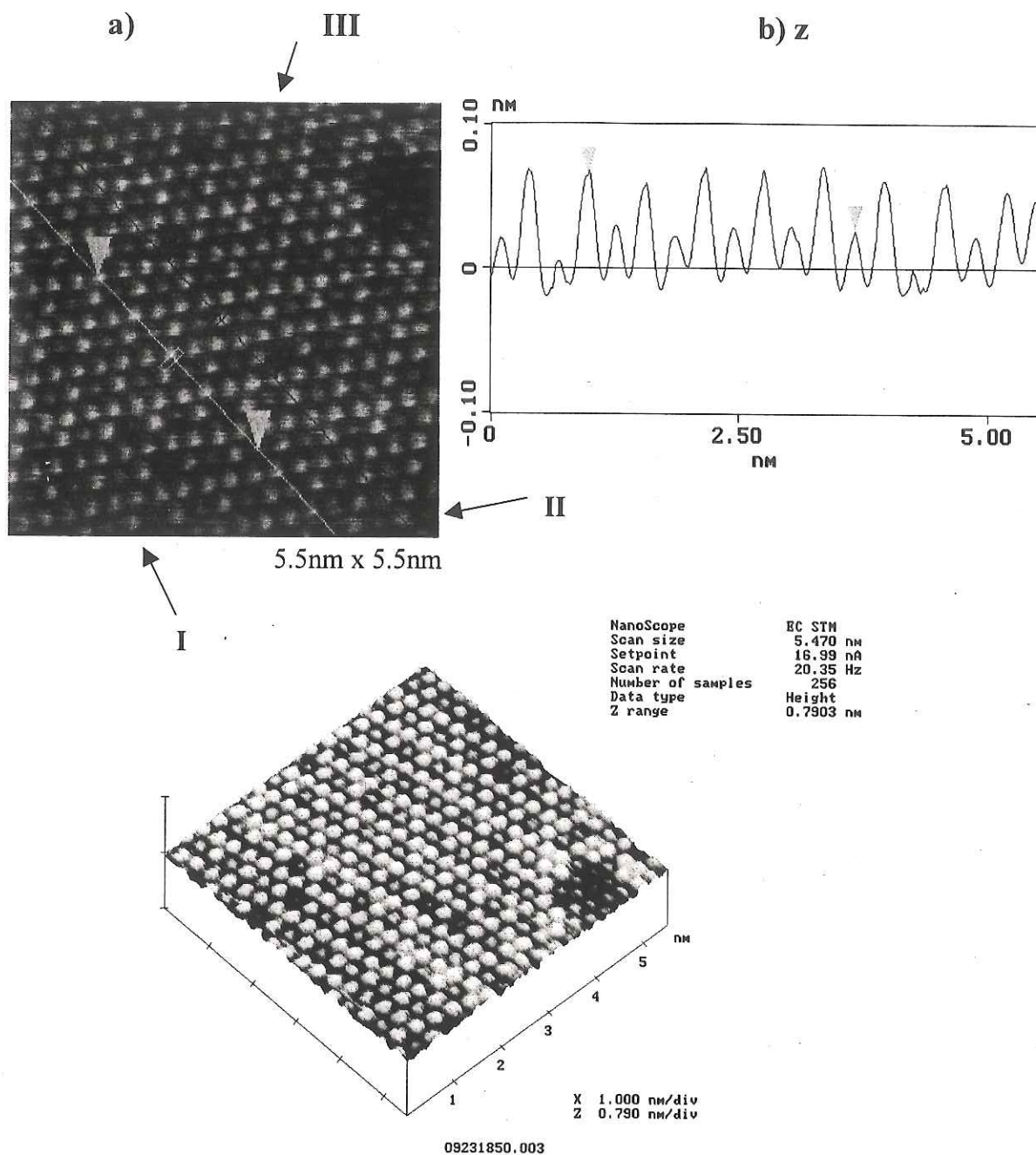
### Imágenes entre 0.330V y 0.240V.

La figura 80 muestra:

La imagen de la figura 80a, con alta resolución atómica, presenta una estructura superficial I-Au(111) en  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ , que se produce al llevar el potencial de 0.350V (imágenes anteriores) a 0.330V. Un hecho interesante es que esta estructura se mantiene hasta aproximadamente 0.240V. De acuerdo a los datos voltamperométricos y colombimétricos, a 0.330V es insignificante la cantidad de Cu depositado (<1% de monocapa), quizá el poco que se adsorbe está en bordes de escalones o zonas no cubiertas por yodo. Esto significa que esta estructura se debe a que la capa de yodo “sintió” el cambio de potencial, adoptando los átomos de yodo posiciones más “cómodas” a esta nueva situación energética, la cual mantienen hasta los 0.240V. De acuerdo con la VC entre 0.350V y 0.240V, la cantidad de Cu depositado es de aproximadamente 0.01 de monocapa y está colocado en áreas donde el Au(111) ha quedado expuesto.

De acuerdo a este análisis general, la imagen presenta las siguientes características:

1) La estructura se presenta tan pronto el potencial del electrodo deja el valor de 0.350V en sentido catódico y se mantiene hasta los 0.240V, aproximadamente. 2) Respecto a la imagen de 0.350V, las líneas I, II y III se encuentran rotadas aproximadamente  $30^\circ$ , por lo que las líneas de yodo se han hecho paralelas a las de Au(111). 3) En las tres direcciones aparecen alternadas dos tipos de líneas, una (A), en que la altura de los átomos es uniforme y otra (B), en que aparecen de manera alternada átomos con distinta altura, siendo la diferencia en altura de 0.040nm en promedio (fig. 80b). 4) La distancia I-I en las distintas



c)

Figura 80. Imagen EC-STM de I-Au(111) en  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  que presenta una estructura observable entre 0.330V y 0.240V, siempre y cuando el  $\Delta E$  sea a partir de 0.350V y menor a 0.100V. a) imagen sin filtrar, b) corrugación, c) imagen tridimensional  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ .

direcciones es de 0.43nm. 5) En el extremo superior derecho de la imagen que se analiza, se puede observar una aparente isla-vacancia, producida por el movimiento y compresión de los átomos de yodo.

De acuerdo a este análisis general, la estructura que presentan los átomos de yodo sobre Au(111) en este rango de potencial es (3x3). En la siguiente sección se presenta un análisis más detallado.

La imagen 80c, es la presentación tridimensional de la imagen anterior.

Todas las imágenes se obtuvieron a un  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ .

### **Imágenes alrededor de 0.260V.**

La **figura 81** muestra:

La estructura que se presenta en esta figura 81a, se obtiene cuando se aplica al electrodo de trabajo un cambio brusco de potencial de 0.350V a potenciales entre 0.260V y 0.240V, antes del proceso UPD de Cu.

De acuerdo a un análisis general, la capa de yodo responde al cambio “brusco” de potencial, adquiriendo una estructura distinta a la de la figura 80 y que tiene las siguientes características: 1) Respecto a la imagen de 0.350V (figura 9a), las líneas I, II y III se encuentran rotadas aproximadamente  $30^\circ$ , por lo que las líneas de yodo se han hecho paralelas a las de Au(111). 2) En las tres direcciones aparecen alternadas dos tipos de líneas, una (A), en que la altura de los átomos es uniforme y otra (B), en que aparecen de manera alternada átomos con distinta altura (seis puntos oscuros rodeando a un punto

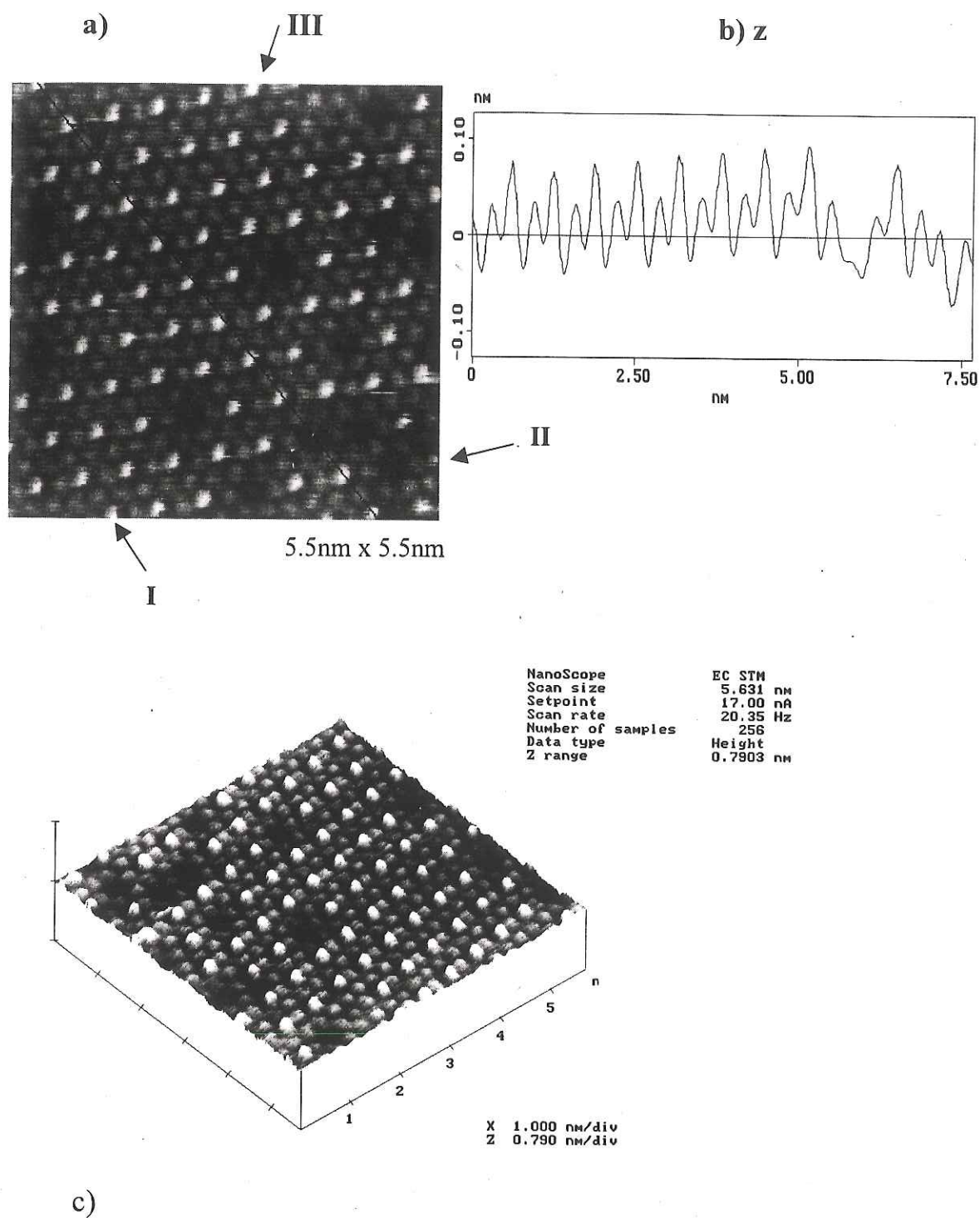


Figura 81. Imagen EC-STM de I-Au(111) en  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  a 0.0260V. a) imagen sin filtrar, b) análisis transversal, c) imagen tridimensional.  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ .



brillante), siendo la diferencia en altura de 0.040nm en promedio (fig. 81b). 3) La distancia I-I, en las distintas direcciones, es de 0.43nm. 4) En la imagen que se analiza se pueden observar vacancias, producidas por el movimiento y compresión de los átomos de yodo.

De acuerdo a este análisis general, la estructura que presentan los átomos de yodo sobre Au(111) en este rango de potencial es también, (3x3). En la siguiente sección se presenta un análisis más detallado.

La imagen 81c, es la presentación tridimensional de la imagen anterior.

Todas las imágenes se obtuvieron a un  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ .

### Imágenes a 0.150V

La **figura 82** muestra:

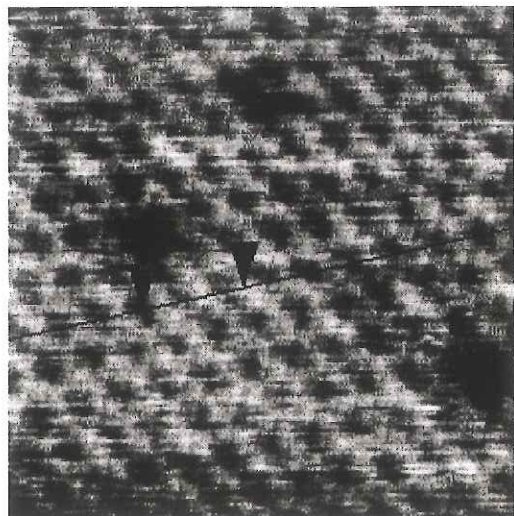
La imagen que presenta la figura 82a, esta grabada a 0.150V, durante el desarrollo del primer máximo UPD de Cu. La cantidad de Cu depositado es de aproximadamente 1/3 de monocapa. Las líneas atómicas sigue las mismas direcciones que las de las figuras 81a y 82a, y muestran puntos oscuros rodeados por anillos, lo que sugiere que los átomos yodo están más o menos a la misma altura y rodeando a un átomo de cobre. La superficie presenta vacancias debidas al acercamiento de los átomos de yodo, ya que las distancias I-I son de  $0.41nm \pm 0.1nm$  (fig. 82b).

La figura 82c, es una presentación tridimensional de la figura 82a.

La figura 82d, es una presentación tridimensional y filtrada de una zona de la figura 82a.

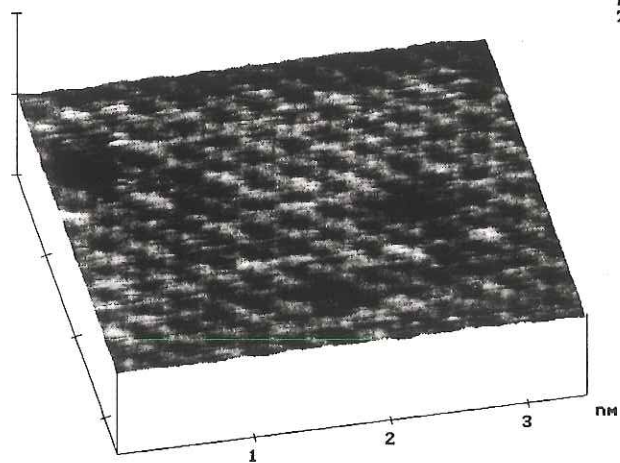
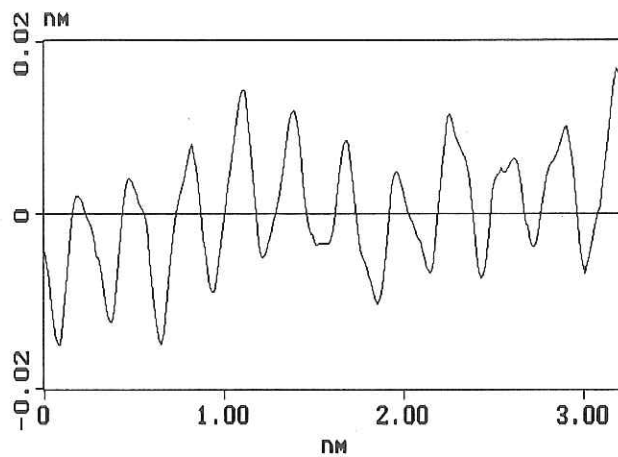
La imagen se obtuvo a un  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ .

a)



3.5nm x 3.5nm

b) z



|                   |           |
|-------------------|-----------|
| NanoScope         | EC STM    |
| Scan size         | 3.419 nm  |
| Setpoint          | 16.99 nA  |
| Scan rate         | 20.35 Hz  |
| Number of samples | 256       |
| Data type         | Height    |
| Z range           | 0.7903 nm |

X 1.000 nm/div  
Z 0.790 nm/div

c)

d)

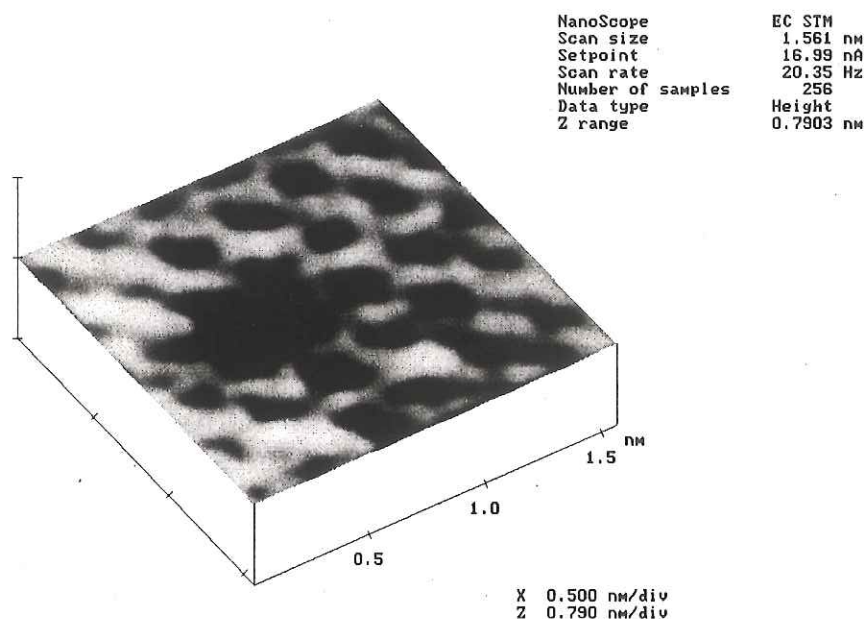


Figura 82. Imagen EC-STM de I-Au(111) en  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  a 0.150V. a) imagen sin filtrar, b) sección transversal, c) imagen tridimensional de 182a, d) imagen tridimensional procesada de una sección de la imagen (82c).  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ .

### Imágenes a 0.050V.

La **figura 83** muestra:

La figura 83a es una imagen filtrada que se grabó a 0.050V, después del primer máximo UPD de cobre. A este potencial, en base a datos electroquímicos, el depósito de cobre es mayor a 2/3 de monocapa. Aunque la estructura no se presenta tan ordenada como las anteriores, se puede apreciar que las líneas siguen las mismas direcciones. El tamaño de las esferas y debido a que se mantienen las mismas condiciones de  $E_{\text{tip}}$  e  $I_t$ , sugiere que son átomos de yodo, por lo que el cobre deberá estar colocado debajo, o sea, sobre el Au(111).

El hecho de que el yodo esté en la superficie y que el Cu se coloque directamente sobre el Au(111), implican la formación de una fuerte interacción Cu-I, lo cual puede explicar la distancia I-I de 0.41 nm.

La imagen se obtuvo a un  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ .

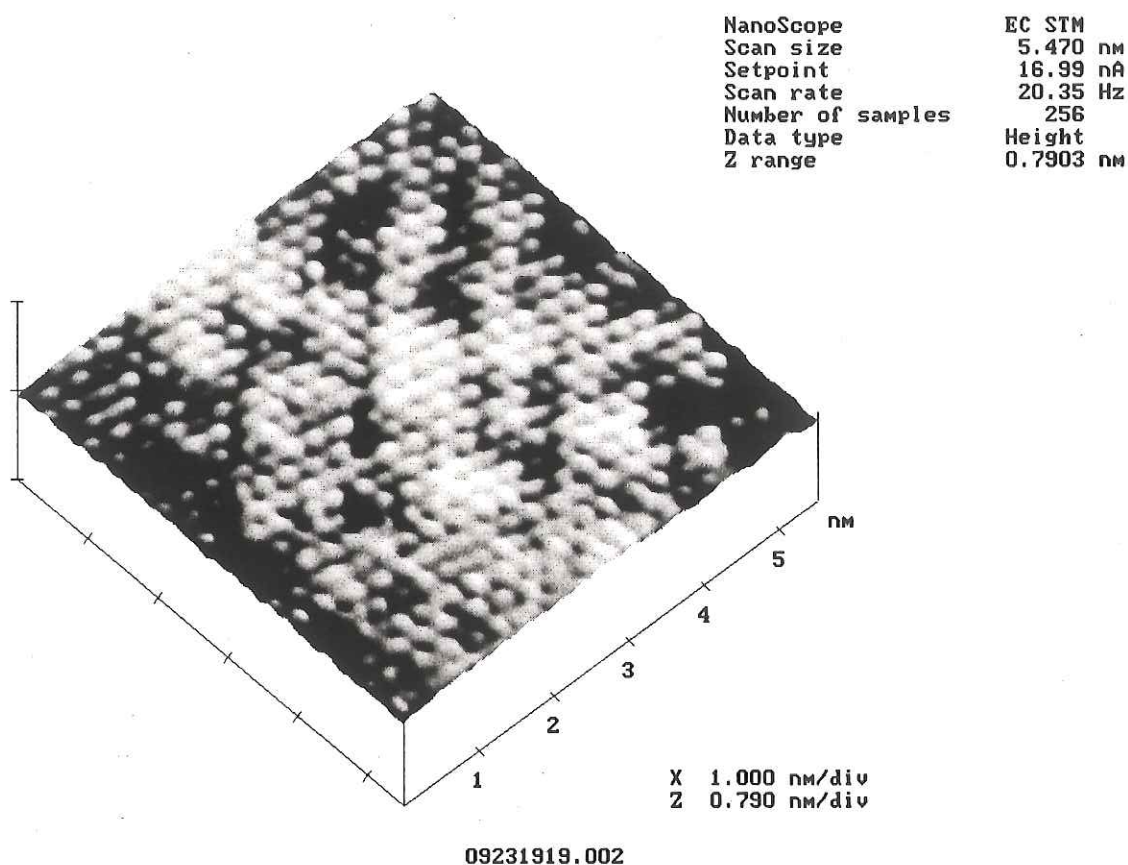


Figura 83. Imagen EC-STM de I-Au(111) en  $CuSO_4/H_2SO_4$ , tridimensional procesada de la original obtenida a 0.050V.  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ .

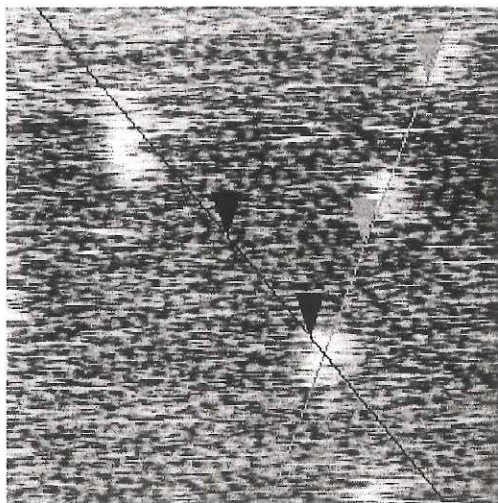
### Imágenes a 0.010V.

La figura 84 muestra:

La figura 84a, es una imagen grabada a 0.010V, muy cerca del depósito en volumen (OPD o sea,  $< 0.0V$ ). se pueden observar líneas atómicas en las mismas direcciones de las

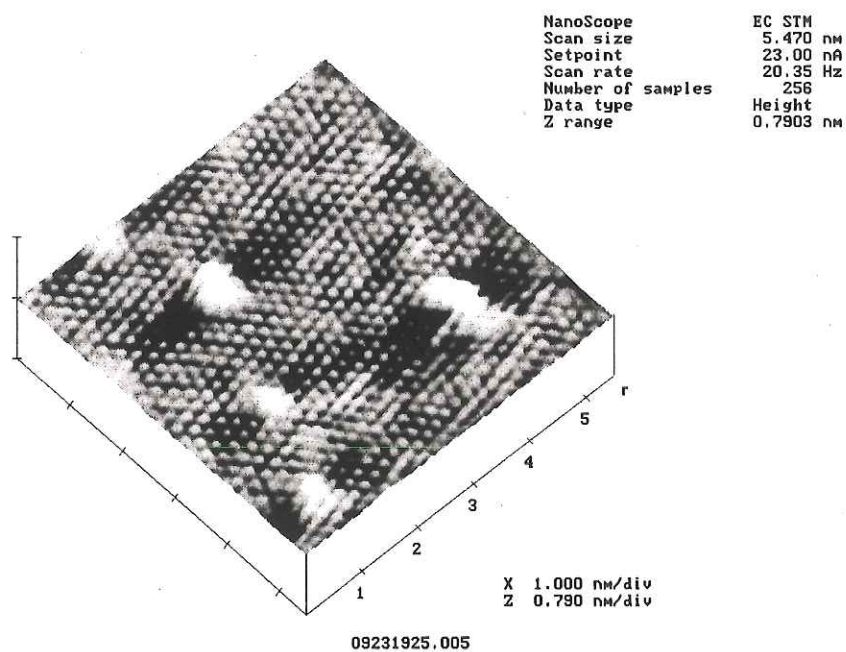
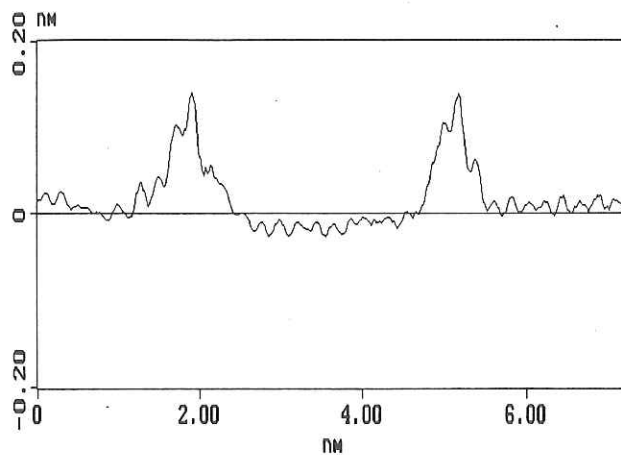


a)



5.5nm x 5.5nm

b) z



c)

Figura 84. Imagen EC-STM de I-Au(111) en  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  a 0.010V. a) imagen sin filtrar, b) z, c) imagen tridimensional.  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ .

imágenes anteriores. La cantidad de Cu depositado es de 0.85 (6/7) de monocapa. Las distancias I-I son en promedio de 0.41nm. En la imagen se observan algunas manchas muy blancas que tiene una diferencia de altura con el resto de la superficie de 0.15nm en promedio, por lo que pudieran ser aglomerados de Cu o Cu-I (ver fig. 84b).

La imagen 84c, es una imagen filtrada y tridimensional de la imagen 84a.

La imagen se obtuvo a un  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ .

#### **IV.3.1.1.3. Análisis detallado del proceso UPD de Cu sobre I-Au(111) en ácido sulfúrico.**

A continuación, se presenta un análisis detallado de aquellas imágenes que caracterizan las principales estructuras presentes durante el desarrollo del proceso UPD de Cu sobre I-Au(111) en ácido sulfúrico. **(NOTA: el área de las imágenes se presenta con el ajuste correspondiente a la distorsión experimental producida por el tip).**

La Figura 85 muestra una imagen grabada a 0.350V, en ella se observa parte de una terraza con una estructura superficial formada por átomos acomodados de manera muy homogénea, plana y sin vacancias. La medida de la amplitud de la corrugación es de aproximadamente 0.06 nm. Mediciones cuidadosas de distancias interatómicas dan un valor de 0.46nm en dos direcciones atómicas y 0.50nm en la tercera dirección atómica.

Sobre la imagen de la Figura 85 se dibuja una celda unitaria perfectamente descrita en la literatura (Batina N. *et al.*, 1995, Yamada T. *et al.*, 1995, Yamada T., *et al.*, 1995, Yamada T. *et al.*, 1996] para electrodeósitos de I sobre Au(111) a partir de una solución de KI 1mM. A esta celda unitaria se le asigna una estructura  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$ , donde

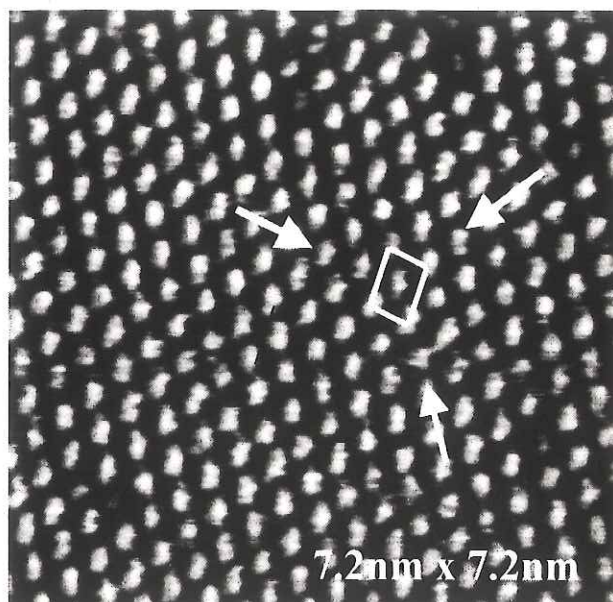


Figura 85. Imagen EC-STM de I-Au(111) en  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ , área  $7.2\text{nm} \times 7.2\text{nm}$ , no filtrada, grabada a  $0.350\text{V}$  y que presenta átomos de yodo sobre Au(111) en una estructura  $c(p \times \sqrt{3} R-30^\circ)$ .  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ . El rectángulo representa la celda unitaria y las flechas señalan las tres filas atómicas,

las variaciones en magnitud del parámetro  $p$  son dependientes del potencial y pueden tomar valores de 2.5 a 3. Este fenómeno es conocido como “electrocompresión uniaxial” (Batina N. *et al.*, 1995, Yamada T. *et al.*, 1995, Yamada T., *et al.*, 1995, Yamada T. *et al.*, 1996).

A partir de los resultados discutidos en VC y la imagen de la Figura 85, es de esperarse que la capa adsorbida de yodo se encuentre de manera superficial y la imagen debe corresponder a la capa de yodo preadsorbida sobre la película de Au(111). Por lo tanto es posible atribuirle una estructura  $c(p \times \sqrt{3} R-30^\circ)$ , con  $p \sim 2.7$  y una cobertura de yodo correspondiente a  $\theta_I = 0.37$ .



En la estructura  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$ , las filas atómicas de yodo están rotadas casi  $26^\circ$  con respecto a la dirección  $[1\bar{1}0]$  del oro, los átomos de yodo ocupan sitios equivalentes en el substrato Au(111). De este modo, se explica lo plano de la capa de yodo en las imágenes EC-STM. La figura 86, muestra el modelo de la estructura  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$  en el que se ha dibujado la celda unitaria.

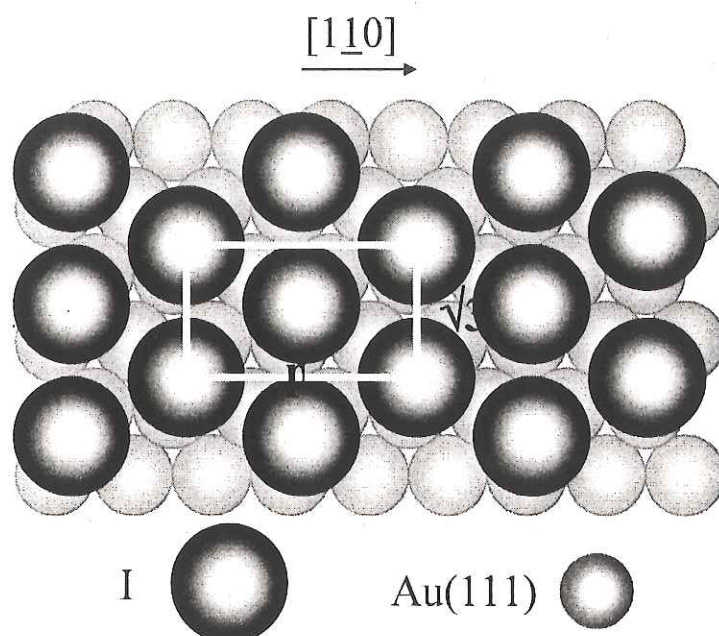


Figura 86. Modelo de esferas de la estructura  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$  de I-Au(111) en  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  al potencial de 0.350V vs.  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ .

Al variar lentamente el potencial a valores más catódicos (menos positivos), por ejemplo 0.320V, la estructura  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$  se transforma en otra estructura, como se muestra en la figura 87, que es estable hasta potenciales alrededor de 0.240V, antes del primer pico UPD. La imagen de la figura 87a, revela seis puntos brillantes alrededor de un punto oscuro, con una distancia aproximada de 0.43nm en las tres direcciones y una



cobertura de correspondiente de  $\theta_I=0.44$ . Las filas atómicas de yodo están ahora alineadas con las filas atómicas de oro con dos diferentes tipos de corrugación a lo largo de las filas

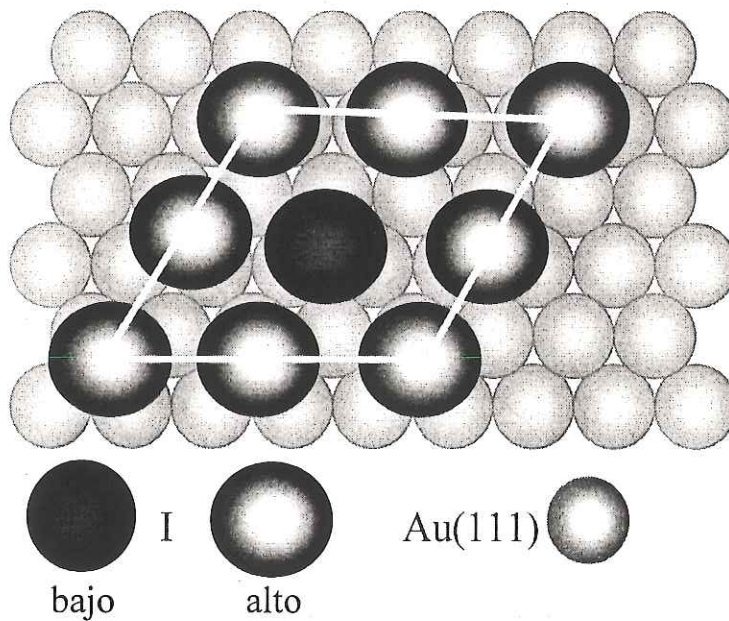
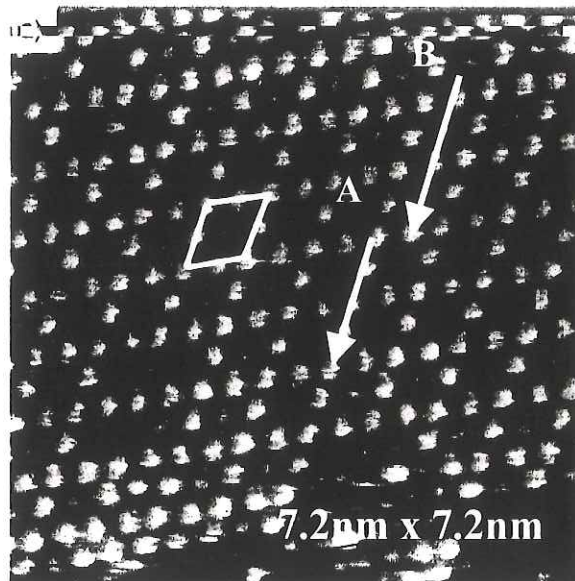


Figura 87. a) Imagen 7.2nm x 7.2nm, no filtrada, grabada a 0.320V y con **celda unitaria** que presenta átomos de yodo sobre Au(111) en una estructura **(3x3) asimétrica**.  $E_{tip}=0.022V$  y  $I_t=17nA$ . b) modelo de esferas.

llamadas A y B. Para las filas del tipo A, todos los átomos son de igual altura con una amplitud de corrugación promedio de 0.06nm, mientras que a lo largo de las filas de tipo B el promedio de altura entre puntos brillantes y oscuros alternos es de 0.04nm.

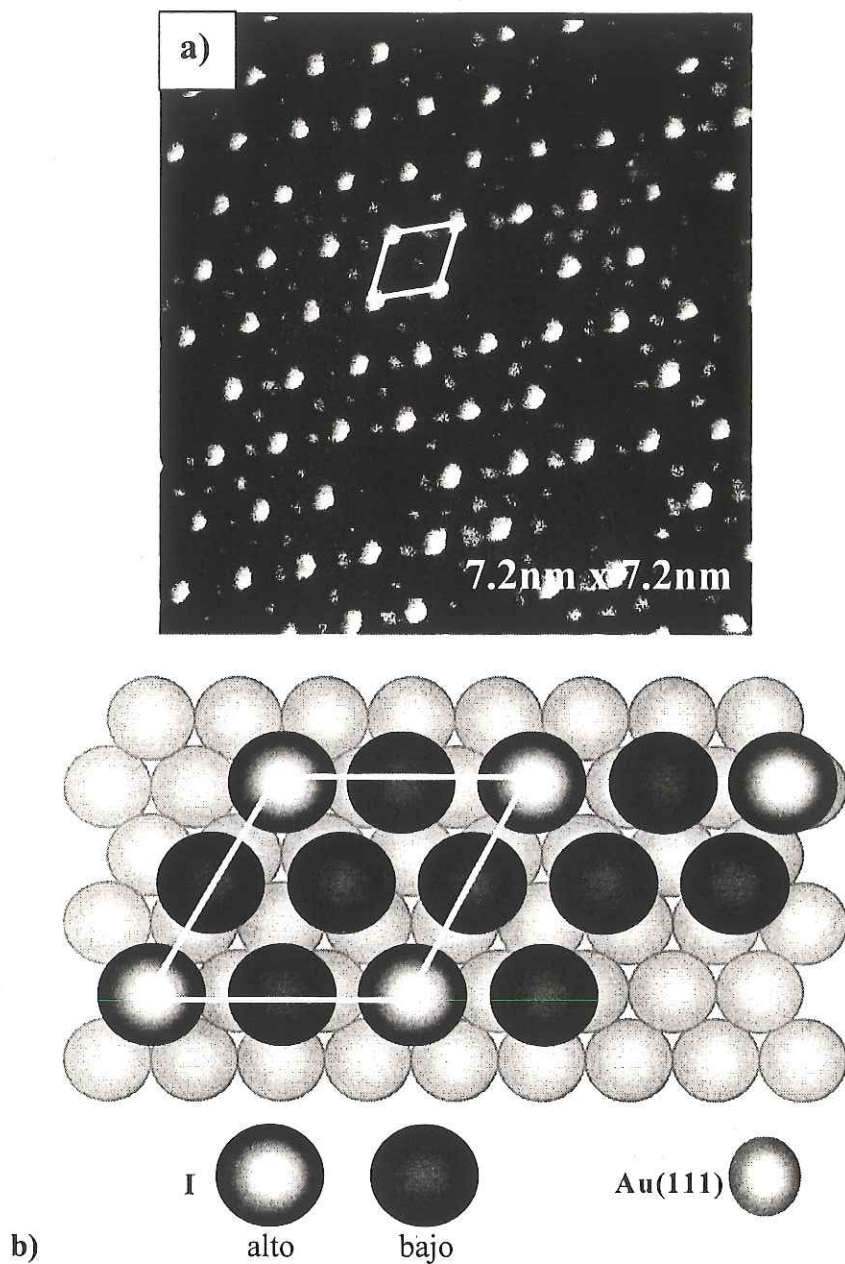


Figura 88. a) Imagen 7.2nm x 7.2nm, no filtrada, grabada a 0.260V y con **celda unitaria** que presenta átomos de yodo sobre Au(111) en una estructura **(3x3) simétrica**.  $E_{tip}=0.022V$  y  $I_t=17nA$ . b) modelo de esferas.

Al aplicar un cambio “brusco” de potencial, por ejemplo de 0.350V a 0.260V, se presenta una estructura diferente, figura 88.

En esta otra estructura, cuatro puntos brillantes ocupan las esquinas de la celda unitaria, con puntos más oscuros a los lados y en el centro. Las imágenes de las figuras 87 y 88 presentan un patrón de contraste como un perfecto inverso uno del otro.

De acuerdo con la distancia interatómica y la orientación de la capa de yodo adsorbida con respecto a la red de oro, se asigna una estructura (3×3) a estas imágenes (figuras 87 y 88) (Gao X. y Weaver M.J., 1992, Schardt B.C. *et al.*, 1989).

Debido a que la estructura (3×3) es más compacta que la estructura  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$  (la distancia I-I es más reducida), aparecen hoyos en la capa de yodo, ya que no hay yodo adicional disponible en la solución (Sugita S. *et al.*, 1993). Como se ve en la figura 88a, las vacancias en la capa de yodo están presentes y una isla vacancia se forma en la parte inferior de la figura 87a.

Al regresar el potencial del electrodo al valor inicial de 0.350V, la estructura  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$  se observa nuevamente como en la figura 85.

De acuerdo con los resultados voltamperométricos y coulombimétricos discutidos, la densidad de carga transferida en el rango de 0.350V a 0.240V (antes del primer máximo  $A_1$ ) es menor a  $20 \mu C cm^{-2}$ , equivalente a  $\theta_{Cu} < 0.01$ , cantidad insuficiente para atribuir al depósito de Cu las imágenes presentadas en las figuras 87 y 88. Según Matsumoto H. *et al.*, 1993, para una estructura (3×3) de Cu co-adsorbido con yodo sobre Au(111) se requiere un  $\theta_{Cu} = 0.4$ . Por otro lado, no podemos descartar totalmente la posibilidad de que esta



transición estructural esté relacionada a la pequeña cantidad de Cu adsorbido y que de alguna manera promueve o induce la transición.

Un hecho interesante es el siguiente; la estructura de la imagen 87a se obtiene si el potencial se lleva lentamente a valores más catódicos, mientras que la estructura en la imagen 88a se observa siempre que el potencial se cambia abruptamente a valores entre 0.260V y 0.200V.

La existencia de los dos tipos de estructuras (3×3) observadas en los experimentos se puede explicar a través de modelos como los de las mismas figuras 87b y 88b, previamente reportados en la literatura para interpretar las imágenes EC-STM de las capas adsorbidas de yodo en Pt(111) (Chang Si-Chung *et al.*, 1991, Schardt B.C. *et al.*, 1989).

Para el modelo mostrado en la figura 87b, conocido como estructura (3×3) asimétrica, la celda unitaria contiene cuatro átomos de yodo, tres sobre átomos de Au y uno entre tres átomos de Au. Estas posiciones pueden ser asociadas con las diferencias de altura observadas en las imágenes EC-STM: átomos localizados sobre átomos de Au están más alto que los que están localizados entre tres átomos de Au. Por consiguiente, se puede asignar a la imagen de la figura 87a el modelo asimétrico (3×3). Como hay cuatro átomos de I y nueve de Au en una celda unitaria, la cobertura del I para esta estructura es de  $\theta_I = 0.44$ .

Para el modelo (3×3) asimétrico en la figura 88b, la celda unitaria tiene un sólo átomo de I localizado sobre un átomo de Au junto con tres átomos de I en sitios equivalentes llamados puente (twofold bridge), con la misma cobertura de  $\theta_I = 0.44$ . Comparando la imagen EC-STM en la figura 88a con este modelo estructural, se pueden



equiparar los puntos brillantes (mayor altura) con las esferas sobre la esquina (on-top corner) de la celda unitaria y los puntos más oscuros (menor altura) con las posiciones puente (twofold). Bajo consideraciones geométricas puras, la diferencia de altura entre las esferas duras (radio del Au,  $r_{\text{Au}}=0.144\text{nm}$ , radio del I  $r_{\text{I}}=0.215\text{nm}$ , (Pauling L.P., 1960) que están sobre los átomos de Au y las que están en puente es de  $0.030\text{nm}$  (Batina N. *et al.*, 1995), la cual no está de acuerdo con las mediciones de corrugación de  $\Delta z=0.050\text{nm}$  en la figura 88. La discrepancia puede ser atribuida a efectos tanto geométricos como electrónicos (densidad local de estados) que hacen una imagen EC-STM, ya que la contribución de la corriente de tunelamiento de un átomo de yodo que está sobre un átomo de oro es diferente de un átomo de yodo en una posición puente como se observa para el caso de yodo sobre Pt(111) (Chang Si-Chung *et al.*, 1991).

Los mismos argumentos pueden ser aplicados entre un sitio asimétrico sobre un átomo de oro y un sitio entre tres átomos de oro, ya que el yodo en la red tiene intrínsecamente un tunelamiento más débil que el yodo que se encuentra arriba de un átomo de oro, el cual muestra una mayor eficiencia en las propiedades de tunelamiento. El efecto resultante será un valor más alto de la amplitud de corrugación que se mide.

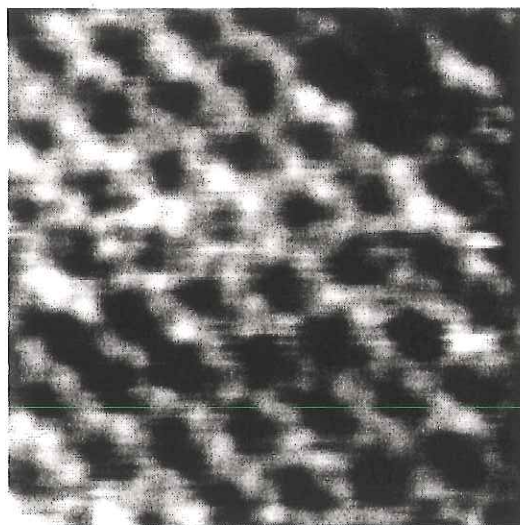
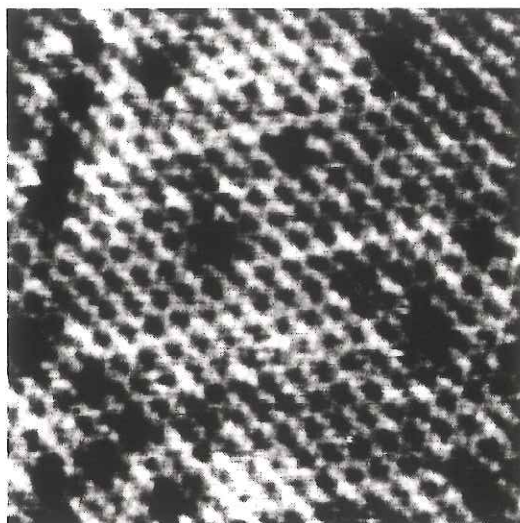
Es notorio en las figuras analizadas, 87 y 88, que la diferencia entre las estructuras simétrica y asimétrica consiste únicamente de un pequeño desplazamiento lateral de la capa de yodo adsorbida con respecto a la red de Au(111), en otras palabras, el desplazamiento lateral de la capa simétrica de I adsorbida, en una fracción del parámetro de red del Au, da lugar a la estructura asimétrica y viceversa. Este hecho puede explicar la existencia al mismo potencial de las dos estructuras observadas por EC-STM.

Variaciones del potencial, en el sentido catódico, provocan cambios estructurales continuos en la capa de yodo adsorbida en el electrodo Au(111) debido al proceso UPD de cobre. Se observa que al variar el potencial del electrodo de trabajo entre 0.200V y 0.120V, el depósito de Cu propicia la formación de hoyos-isla y que la estructura de yodo (3×3) con su corrugación atómica característica desaparezca lentamente, revelando ahora en grandes áreas, una capa de yodo hexagonal. Para el potencial de 0.120V la curva coulombimétrica (figura 26) señala una transferencia de densidad de carga de aproximadamente  $200\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , la cual corresponde a una cobertura de cobre de  $\theta_{\text{Cu}} \sim 0.45$  sobre el sustrato Au(111), asumiendo una transferencia de carga de dos electrones por cada átomo de Cu a través de la interfase.

La figura 89a, muestra una imagen EC-STM representativa de esta nueva estructura. Su orientación es la misma que la anterior (3×3) pero es más compacta, con una mayor densidad de vacancias atómicas en la superficie del electrodo. Análisis cuidadosos indican un pequeño decremento de aproximadamente 5% en la distancia interatómica del yodo, cambiando del valor previo de 0.43nm para la estructura (3×3) a un valor aproximado de 0.41nm, que corresponde a una cobertura del yodo  $\theta_{\text{I}} = 0.49$ . Esta pequeña compresión de la capa de yodo debida al depósito de cobre explica la aparición de hoyos adicionales en la superficie, ya que no hay yodo extra en la solución para llenarlos. La profundidad de los hoyos varía de 0.04nm a 0.10nm, lo cual es menor al valor esperado para una vacancia de yodo. Si bien, la estructura atómica dentro de los hoyos no pueda ser resuelta, los valores bajos de profundidad pueden ser atribuidos a cobre presente en los hoyos o a la geometría de la punta de tunelamiento.

La disminución de la distancia I-I a un valor menor que el diámetro de Van der Waals de 0.43nm (Pauling L.P., 1960), no puede ser atribuido a una simple interacción

a) (7.2nm x 7.2nm)



b) (2.8nm x 2.8nm)

Figura 89. Imágenes EC-STM de I-Au(111) y Cu adsorbido, filtradas de la original grabada a 0.120V. a) área de 7.2nm x 7.2nm mostrando hoyos, b) acercamiento a la misma superficie, área de 2.8nm x 2.8nm mostrando una estructura hexagonal de CuI sobre Au(111).  $E_{tip} = 0.022V$  y  $I_t = 17nA$ .



yodo-yodo. De acuerdo a Ocko y sus colaboradores, la interacción repulsiva entre los átomos de yodo evita la compresión mas allá del límite de van der Waals (Ocko, *et al.*, 1994). Por lo tanto, una interacción adicional entre la capa de yodo y el cobre depositado tiene que ser responsable de la compresión. Además, se ha demostrado para sistemas similares como Pt(111) (Gómez R. *et al.*, 1995, Markovic N.M. *et al.*, 1997) y Au(111) (Herrero E. *et al.*, 1998, Herrero E. *et al.*, 1999), que depósitos de Cu equivalentes a menos de 0.5 de monocapa, aumentan la adsorción de aniones de haluro, disminuyen la función trabajo de la superficie, favorecen el incremento en la cobertura del haluro y ocasionan una compresión de la capa de haluro adsorbida.

De acuerdo con Herrero E. *et al.*, 1998, utilizando in situ *grazing incidence X-ray scattering* y técnicas electroquímicas, en las capas adsorbidas de bromo sobre Au(111), al principio del depósito, los átomos de cobre se “mezclan” con los de bromo (bromuro), algunas veces ocupando hoyos o intersticios formando una estructura (4×4) y promoviendo la compresión de la capa co-adsorbida por medio del incremento en la cobertura del bromuro. Después de esta etapa intermedia, el cobre adsorbido empieza a levantar la capa de bromo hacia arriba y la capa de cobre se coloca sobre la superficie Au(111), dando lugar a la formación de una bicapa CuBr estequiométrica con una estructura (4×4) (Herrero E. *et al.*, 1998). Esta formación de la bicapa también ha sido propuesta para CuBr sobre Pt(111) (Markovic N.M. *et al.*, 1997) y Au(111) (Herrero E. *et al.*, 1999), también para CuCl sobre Pt(111) (Markovic N.M. *et al.*, 1995, Tidswell I.M. *et al.*, 1995] y Au(111) (Hotlos J. *et al.*, 1995), y para CuI sobre Pt(111) (Stickney J.L. *et al.*, 1984, Bommarito G.M. *et al.*,



1994), con estructuras idénticas en naturaleza a la estructura conocida como zinc-blenda. En todas las estructuras bicapa reportadas CuX (X=I, Br, Cl) en Pt(111) y Au(111), la distancia interatómica haluro-haluro (cobre-cobre) es consistentemente menor en 3%-7% a su distancia correspondiente en el cristal CuX.

De acuerdo a todo lo expuesto y a nuestras estimaciones de las coberturas de 0.45 y 0.49 de monocapa para cobre y yodo respectivamente, asignamos a las imágenes STM observadas en la figura 89, una estructura CuI con una relación uno a uno de átomos de Cu y I, con el átomo de yodo ocupando el plano superficial (Stickney J.L. *et al.*, 1984). La imagen STM de alta resolución en la figura 88b muestra la bicapa de CuI como una red hexagonal super-impuesta, donde los sitios de I (círculos grandes) y Cu (círculos pequeños) fueron arbitrariamente asignados en el plano(111) siguiendo la estructura cúbica zinc-blenda de CuI (Pauling L.P., 1960).

Hubbard (Stickney J. L. , 1984) y sus colaboradores determinaron que una bicapa de CuI forma una estructura (3×3) en Pt(111). En nuestro caso, como el electrodo de Au(111) tiene un parámetro de red más grande que el de Pt(111) ( $d_{Au}=0.289\text{nm}$ ,  $d_{Pt}=0.278\text{nm}$ ) las imágenes en la figura 89 no pueden ser caracterizadas estrictamente como estructuras (3×3), a pesar de que la distancia yodo-yodo en CuI formada en Pt(111) y Au(111) es aproximadamente la misma (0.41nm). Este hecho sugiere la existencia de un “lazo menos fuerte” entre la bicapa de CuI y el sustrato metálico que entre I sustrato o Cu sustrato. Por consiguiente, las imágenes de la figura 88, corresponden a una estructura (3×3) incommensurable más compacta con  $d_{I-I}=0.41\text{nm}$ .

Con el propósito de comparación, se presenta en la tabla IX, una compilación de algunos de los datos disponibles en la literatura acerca de la formación de bicapas cobre-

Tabla IX. Distancias interatómicas Cu-Cu y I-I reportadas en la literatura (cortesía de Valenzuela J.).

| CuX  | $\theta_{\text{Cu}}$ | $d_{\text{Cu-Cu}}$ ó $d_{\text{I-I}}$<br>bicapa<br>(nm) | $d_{\text{Cu-Cu}}$<br>volumen <sup>a</sup><br>(nm) | sustrato | Referencia |
|------|----------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------|------------|
| CuCl | 0.62                 | 0.367                                                   | 0.383                                              | Au(111)  | 1          |
|      | 0.585                | 0.363                                                   | 0.383                                              | Pt(111)  | 2,3        |
| CuBr | 0.563                | 0.385                                                   | 0.402                                              | Au(111)  | 4          |
|      | 0.55                 | 0.374                                                   | 0.402                                              | Pt(111)  | 5          |
|      | 0.54                 | 0.378                                                   | 0.402                                              | Pt(111)  | 3          |
| CuI  | 0.44                 | 0.416                                                   | 0.427                                              | Pt(111)  | 6          |
|      | 0.40                 | 0.43 <sup>b</sup>                                       | 0.427                                              | Au(111)  | 7          |
|      | 0.45                 | 0.41                                                    | 0.427                                              | Au(111)  | Esta tesis |

a) Estructura de la zinc-blenda.

b) Ver texto.

1) Hotlos, *et al.*, 1995.

2) Markovic, *et al.*, 1995

3) Tidswell, *et al.*, 1995.

4) Herrero, *et al.*, 1998.

5) Markovic, *et al.*, 1997.

6) Stickney, *et al.*, 1984.

7) Matsumoto, *et al.*, 1993.

haluro en superficies Pt(111) y Au(111). En todos los casos, los valores interatómicos en la bicapa son menores a los correspondientes en el cristal de zinc-blenda. El único dato experimental para  $d_{\text{I-I}}$  de la bicapa que es muy similar a la blenda correspondiente es el tomado de la referencia (Matsumoto H. *et al.*, 1993). Ellos reportan la formación de una estructura (3×3) con una cobertura de Cu de 0.40 de monocapa en un experimento en el que llevan acabo coadsorción de Cu y I en una superficie Au(111), o sea, una distancia de 0.43nm para el yodo. Sospechamos que lo que ellos reportaron como una estructura (3×3) fue realmente una estructura más compacta como la que nosotros presentamos en la figura

89, con  $d_{I-I}=0.41\text{nm}$ . De hecho, nuestras imágenes son muy similares a las que reporta la referencia (Matsumoto H. *et al.*, 1993).

Es importante notar que en el proceso UPD el cobre se deposita debajo de la capa de yodo, hecho bien establecido en estudios diversos empleando una variedad de técnicas de superficie en sistemas similares (Sugita S. *et al.*, 1993, Shinotsuka N. *et al.*, 1995, Gómez R. *et al.*, 1995, Markovic N.M. *et al.*, 1997, Inukai J. *et al.*, 1998).

Para explicar el proceso del depósito de Cu en la presencia de una capa de Br adsorbida en Pt(111), Markovic y sus colaboradores propusieron un mecanismo “*turn-over*” (Markovic N.M. *et al.*, 1997). En este modelo, el primer estadio del depósito ocurre por el desplazamiento de la capa hexagonal compacta de adátomos de Br por los adátomos de Cu, en donde el Cu queda emparedado ente la superficie del electrodo y la capa superficial de Br. Nuestras imágenes EC-STM tomadas durante un ciclo completo de depósito/disolución concuerdan con este modelo en el que la capa de yodo siempre va arriba.

Para entender mejor el mecanismo de la compresión de la capa de yodo durante el proceso UPD, hicimos mediciones cuidadosas (considerando el desplazamiento térmico de la punta de tunelamiento) de la distancia I-I en series de imágenes EC-STM y a lo largo de las direcciones de las filas atómicas antes y después del depósito y a diferentes potenciales de electrodo. Las distancias medidas a lo largo de la dirección de una fila atómica son presentadas en la figura 90. Resultados similares se obtienen para las otras dos direcciones, donde un átomo de yodo está en medio de tres átomos de oro.

La gráfica muestra la magnitud de  $d_{I-I}$  versus el potencial del electrodo, se inicia a  $E=0.320\text{V}$ . Claramente se observa la compresión de la capa de yodo a aproximadamente

$E=0.170\text{V}$ , donde el voltamperograma en la figura 25b indica la cantidad aproximada del depósito del cobre. El valor de  $d_{I-I}$  cambia de  $0.43\text{nm}$  para  $E=0.220\text{V}$  a  $0.41\text{nm}$  para

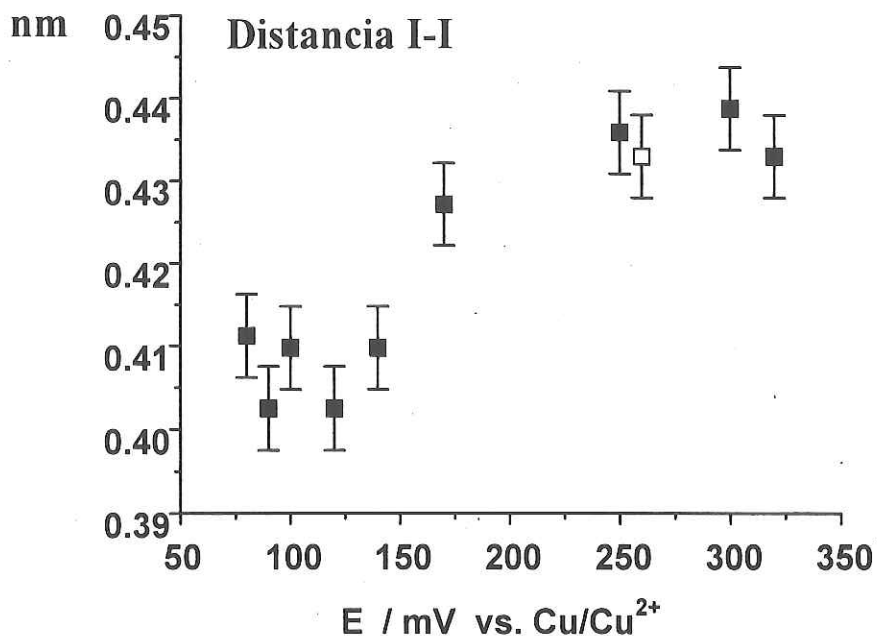


Figura 90. Gráfica que muestra la magnitud de distancia I-I ( $d_{I-I}$ ) versus el potencial del electrodo.

$E=0.150\text{V}$ . Después de tomar una imagen EC-STM al potencial de  $0.080\text{V}$ , el potencial se barrió en la dirección opuesta (positiva o anódica) hasta  $0.260\text{V}$ , a este potencial la imagen EC-STM muestra nuevamente una estructura ( $3\times 3$ ). La distancia I-I medida a este potencial es nuevamente de  $d_{I-I}=0.43\text{nm}$ . Esto confirma que el decremento medido en  $d_{I-I}$  no es producto del desplazamiento térmico, sino producto del electrodeposición.

La figura 91, muestra una imagen obtenida a  $0.050\text{V}$  (después del primer pico UPD). Esta imagen presenta una estructura diferente a las estructuras de la figura 89, en dos sentidos: primero, las estructuras hexagonales de centro oscuro han desaparecido y los



puntos brillantes asociados con átomos de yodo ahora se ven más claramente; y segundo, estos puntos brillantes tienen diferente intensidad pero la misma corrugación atómica vista

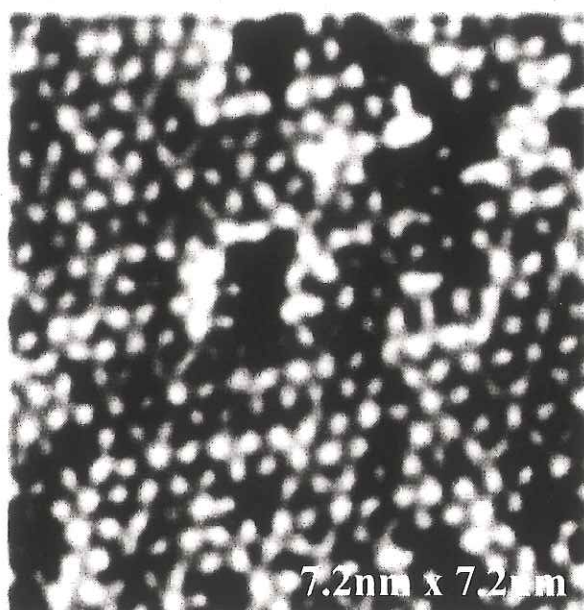
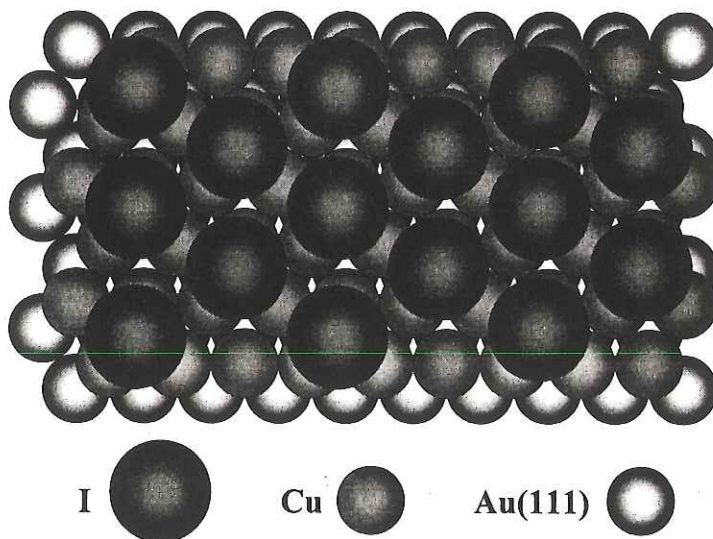
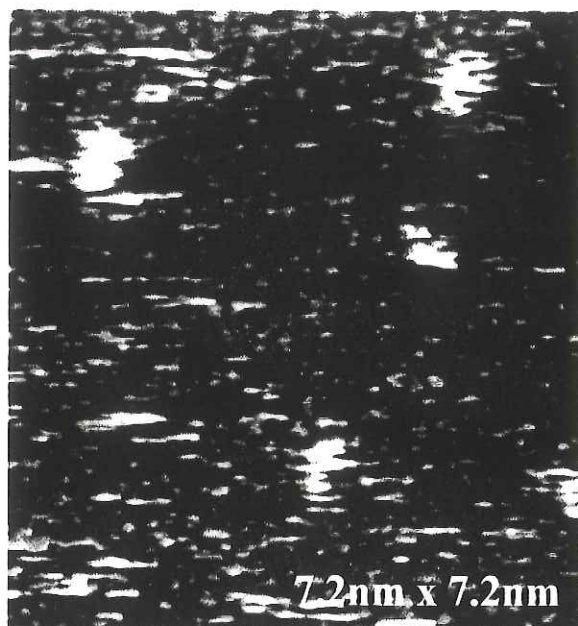


Figura 91. Imagen EC-STM de Cu/I-Au(111) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , filtrada de la original grabada a 0.010V. 7.2nm x 7.2nm.  $\theta_{\text{Cu}} \approx 0.7$ .  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ .

anteriormente en las estructuras  $(3 \times 3)$ . Una explicación para estas imágenes es la siguiente: al aumentar la cobertura del cobre junto con la disminución de la distancia cobre-cobre, la capa adsorbida se mueve más cerca de la superficie Au(111) “impulsando hacia arriba la capa de yodo”, de acuerdo con el mecanismo “turn over” descrito anteriormente (Markovic N. M. *et al.*, 1997, Herrero E. *et al.*, 1998). La cobertura estimada de Cu a 0.050V es de aproximadamente 0.63 de monocapa. Imágenes similares están reportadas por Itaya y sus colaboradores para Ag UPD sobre I-Pt(111) con coberturas de Ag y I de 0.55 y 0.44 de monocapa respectivamente (Shinotsuka N. *et al.*, 1995).

Al llevar el potencial del electrodo de trabajo al límite del potencial de equilibrio (cerca de 0.0V), la cantidad de Cu depositado alcanza una cobertura de 0.9 de monocapa.

a)



b)

Figura 92. a) imagen EC-STM de Cu/I-Au(111) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , no filtrada de 7.2nm x 7.2nm, grabada a 0.005V. Límite de los procesos UPD y OPD. Presenta una estructura de **Cu (1x1)** con un parámetro de red igual al de Au(111).  $\theta_{\text{Cu}} \approx 0.9$ .  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ .  
b) modelo de esferas.

La figura 92, muestra una imagen EC-STM grabada a un potencial de electrodo de 0.005V, después del segundo pico y al final del proceso UPD, muy cerca del depósito en volumen de cobre.

En condiciones experimentales la capa de yodo prácticamente no es visible, en vez de ella se observa la monocapa (1×1) de Cu. El parámetro de red medido para la capa epitaxial de Cu es 0.29nm, igual al parámetro de red de Au(111), pero más grande que el parámetro de red de Cu(111) de 0.256nm. Esto muestra la formación de una capa pseudomórfica de cobre en la superficie del electrodo I-Au(111). Esta imagen es interesante porque la capa adsorbida de yodo ya no es visible. Aún así, imágenes EC-STM tomadas después de varios ciclos repetidos de depósito y disolución de cobre, indican que el yodo está presente todo el tiempo en la superficie del electrodo, aspecto que ya analizamos con las técnicas voltamperométricas.

Para explicar la imagen en la figura 92, se deben recordar los mecanismos de tunelamiento en STM. A pesar de que la capa de yodo está en la superficie, bajo condiciones particulares de tunelamiento es posible observar selectivamente la capa inmediata inferior de Cu reduciendo la resistencia de tunelamiento de la brecha (gap) del microscopio  $R_g$  por debajo de  $1M\Omega$ , bajando el voltaje de polarización  $V_b$  y aumentando la corriente de tunelamiento  $I_t$  ( $R_g = V_b/I_t$ ). Si se aumenta la resistencia de tunelamiento de la brecha (típicamente  $\gg 1M\Omega$ ) la capa adsorbida de yodo de arriba puede ser observada, como fue reportado en varios estudios (Haiss W. *et al.*, 1992, Batina N. *et al.*, 1995, Schardt B.C. *et al.*, 1989, Magnussen O.M. *et al.*, 1992, Kunitake M. *et al.*, 1995, Ogaki K. *et al.*, 1996). El mecanismo para la formación de dicha imagen no es completamente



comprendido y por consiguiente, no hay muchos reportes sobre el tema. En este caso, los intentos para observar claramente la capa adsorbida de yodo aumentando  $R_g$  no tuvieron éxito. A pesar de eso, una estructura muy desvanecida emerge y parece estar orientada aproximadamente  $30^\circ$  con respecto a la red  $\text{Cu}(1 \times 1)$ . En estudios similares realizados con yodo, una estructura  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$  de yodo se forma después del proceso UPD de Cu en I-Pt(111) (Inukai J. *et al.*, 1998). La misma estructura  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$  también se forma en electrodos de Au(111) (como está descrito en este trabajo) y Ag(111) (Batina N. *et al.*, 1995, Yamada T. *et al.*, 1995, Yamada T. *et al.*, 1996).

Regresando el potencial del electrodo a su valor inicial de 0.350V, el cobre depositado se disuelve y la estructura  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$  de yodo se forma nuevamente. Esto se suma a las otras evidencias de que el yodo permanece en la superficie durante el proceso UPD. Por supuesto, si el potencial del electrodo se lleva a valores altamente positivos ( $>1\text{V}$ ) ocurre la oxidación y remoción de la capa de yodo, revelando una superficie de Au(111) con su voltamperograma característico como el presentado en la Figura 25a.

#### **IV.3.1.2. Región de sobrepotencial.**

A continuación se presentan cuatro series de imágenes con secuencia cronológica. Las cuatro series corresponden a depósitos de cobre en la región del máximo OPD ( $A_3$ , fig. 49b)), de 0.0V a  $-0.070\text{V}$ .

El proceso OPD de Cu que se analiza aquí, es un proceso que se produce después de haber completado el proceso UPD, o sea, existe un depósito de Cu equivalente a un 90% de



monocapa (datos electroquímicos). Esta situación significa que durante el proceso OPD, primero se completa la monocapa de Cu y después se inicia el crecimiento 3D del mismo.

### **Serie 1 de imágenes EC-STM OPD de Cu/I-Au(111) en $H_2SO_4$ .**

La **figura 93** muestra:

**(a) Imagen 2009.002** ( $x=y=68nm$ ). Es una imagen de Cu/I-Au(111) en  $H_2SO_4$  grabada a  $-0.005V$ . En esta imagen se observan algunas terrazas y escalones. La superficie en las terrazas se presenta muy plana y homogénea con algunas vacancias. En esta imagen destaca, en la terraza central, un gran punto brillante, el cual señala la presencia de un pequeño grupo de átomos colocados sobre la misma. Los bordes de los escalones presentan mayor intensidad luminosa, esto debido a su mayor disposición energética para la adsorción de cobre y por lo tanto mayor altura.

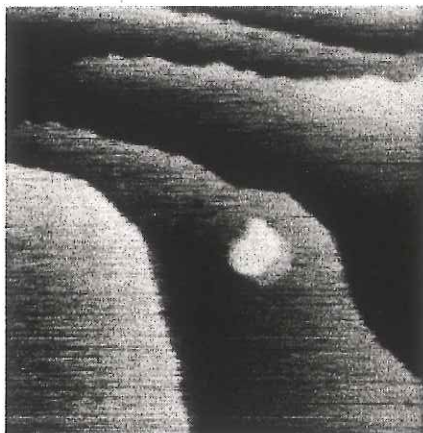
**(b) Imagen 2010.001** ( $x=y=68nm$ ). Es una imagen grabada a  $-0.020V$ , potencial (UPD) más catódico, por lo que es de esperarse se incremente la cantidad de cobre depositado. En los bordes de escalones e, incluso en las terrazas, se observan zonas y puntos con mayor intensidad luminosa (clusters). El área barrida es prácticamente la misma que en la imagen anterior.

**(c) Imagen 2011.001** ( $x=y=68nm$ ). Es una imagen grabada a  $-0.020V$ , un minuto después que la imagen anterior. Es notorio que el cobre se sigue incorporando, principalmente en los bordes de los escalones y el punto central que se observa en la primera imagen (2009.002, fig. 93a).

(d) **Imagen 2011.003** ( $x=y=68\text{nm}$ ). Es una imagen grabada a  $-0.030\text{V}$ . Es la misma área que las anteriores. Es notorio el incremento de la cantidad de cobre, sobre todo en el borde de los escalones y su proyección hacia el centro de la terraza.

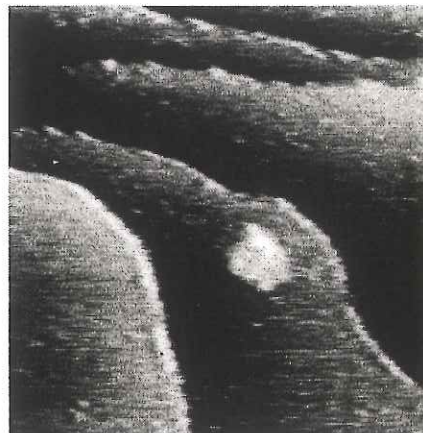
**a)** ( $x=y=68\text{nm}$ )

**09232009.002**

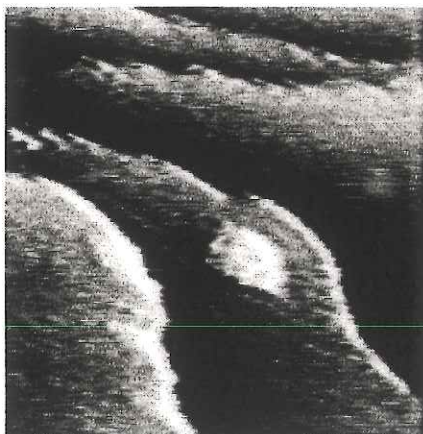


**b)** ( $x=y=68\text{nm}$ )

**09232010.001**

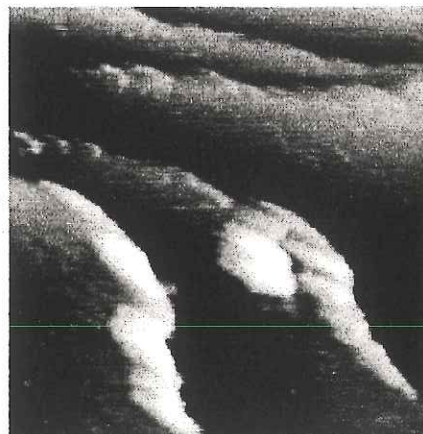


**09232011.001**



**c)** ( $x=y=68\text{nm}$ ).

**09232011.003**



**d)** ( $x=y=68\text{nm}$ )

Figura 93. Serie de imágenes EC-STM de Cu/I-Au(111) en  $\text{CuSO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$  en la región OPD. a)  $-0.005\text{V}$ , b)  $-0.020\text{V}$ , c)  $-0.020\text{V}$  y d)  $-0.030\text{V}$ .  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ .

### **Análisis seccional de la imagen 2009.002 (-0.005V).**

Como se vió en la sección anterior, la imagen 2009.002 (fig. 93a), se grabó a  $-0.005\text{V}$ , inicio del proceso OPD. Bajo este potencial se ha completado una monocapa (según datos electroquímicos) de cobre sobre Au(111) y se inicia el depósito de cobre sobre I-Cu-Au(111). Las terrazas que se observan presentan escalones monoatómicos con una altura de  $0.24\text{nm}$ , la altura de la isla central (zona más brillante) es de  $0.22\text{nm}$  aproximadamente, lo que significa que es monoatómica con átomos de cobre sobre átomos de cobre, pero debajo de una monocapa de átomos de yodo. Esta isla tiene un diámetro aproximado de  $10\text{nm}$  y crece a medida que el depósito progresa (de acuerdo a la secuencia de imágenes). Este tipo de crecimiento se le puede caracterizar como: capa por capa o llamado "Frank-van der Merwe".

### **Serie 2 de imágenes EC-STM OPD de Cu/I-Au(111) en $\text{H}_2\text{SO}_4$ .**

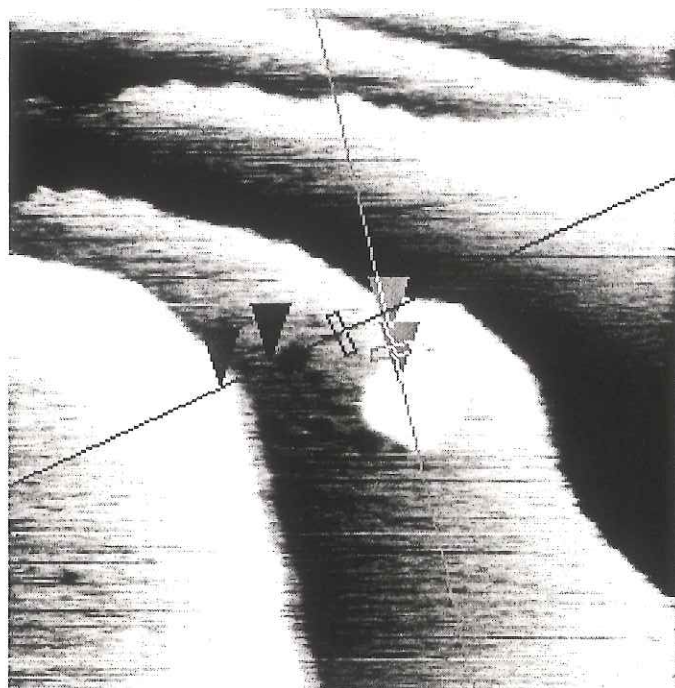
La figura 95 muestra:

(e) **Imagen 2012.001** ( $x=y=68\text{nm}$ ). Esta imagen se grabó a  $-0.040\text{V}$ , es la misma área que las anteriores por lo que se observan las mismas terrazas, con mayor decoración tanto en los bordes de los escalones como en las mismas terrazas.

(f, g, h) **Imágenes 2012.002, 2012.003 y 2013.001**, ( $x=y=68\text{nm}$ ), grabadas a  $-0.050\text{V}$ ,  $-0.050\text{V}$  y  $-0.060\text{V}$ , respectivamente. Esta secuencia muestra el desarrollo de la capa de cobre (OPD) en forma bidimensional a partir de bordes de escalones y defectos, los cuales se expanden lateralmente. Es importante no perder de vista que el yodo está sobre la superficie y esto propicia aún con más intensidad el crecimiento del depósito en zonas con



mayor disposición energética, o sea defectos o puntos donde la capa de yodo presenta discontinuidad, irregularidad o donde el Cu depositado queda expuesto.



( $x=y=68\text{nm}$ )

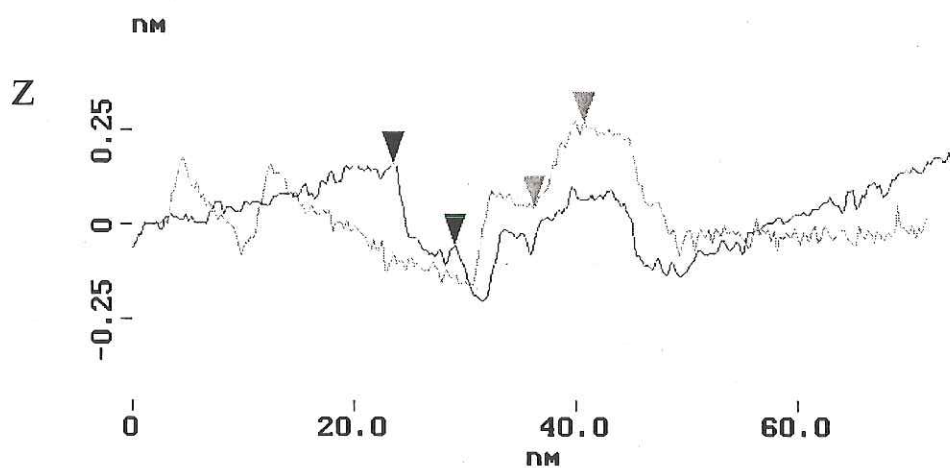


Figura 94. Análisis seccional de la imagen OPD de Cu/I-Au(111) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  grabada a  $-0.005\text{V}$  (fig. 93a).



e) ( $x=y=68\text{nm}$ )

09232012.001

f) ( $x=y=68\text{nm}$ )

09232012.002



09232012.003



09232013.001

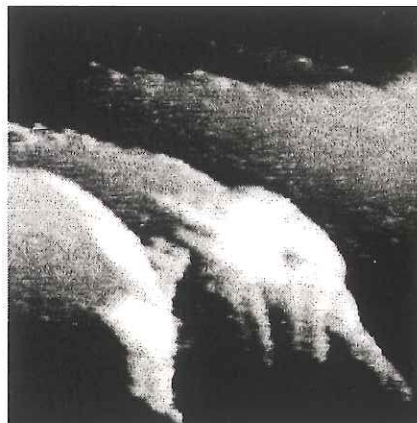
g) ( $x=y=68\text{nm}$ )h) ( $x=y=68\text{nm}$ )

Figura 95. Serie de imágenes en la región OPD de Cu/I-Au(111). E)  $-0.040\text{V}$ , f)  $-0.050\text{V}$ , g)  $-0.050\text{V}$  y h)  $-0.060\text{V}$ .  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ .

#### Análisis seccional de la imagen 2012.002 ( $-0.050\text{V}$ ).

Como se vió en la sección anterior, la imagen 2012.002 (fig. 95f), se grabó a  $-0.050\text{V}$ , dentro del máximo OPD de Cu. Esta imagen presenta decorados principalmente los bordes de los escalones extendiéndose en dirección al centro de las terrazas (fig. 96).

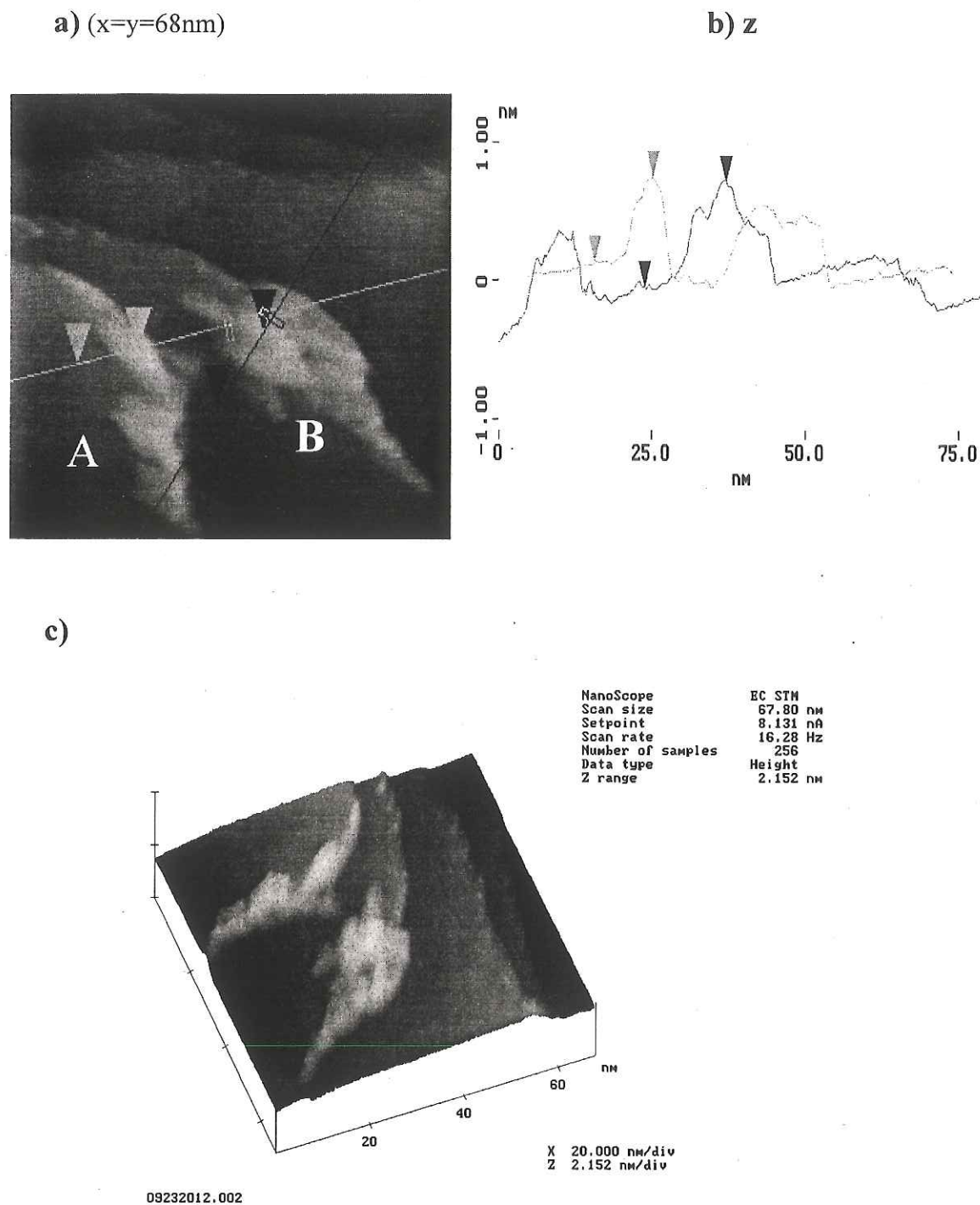


Figura 96. a) Análisis seccional de la imagen en la región OPD de Cu/I-Au(111) grabada a  $-0.050\text{V}$ , b) sección transversal, c) presentación tridimensional.

La altura entre las zonas más brillantes que corresponden a la incorporación masiva de cobre a la superficie y la parte plana de la terraza es de 0.61nm para el borde A y de 0.77nm para el borde B, esto significa que en estas zonas el crecimiento es tridimensional (3D) del tipo “Stranski-Krastanov”. La imagen 96c muestra una imagen tridimensional de 2012.002, en ella es claro el desarrollo 3D en el borde de los escalones.

### **Serie 3 de imágenes EC-STM OPD de Cu/I-Au(111) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

La **figura 97** muestra:

(i) **Imagen 2013.002**. Esta imagen se grabó a  $-0.070\text{V}$  y es una continuación de las anteriores. El crecimiento del depósito se sigue desarrollando lateralmente a partir del desarrollo en bordes y defectos. Persisten puntos brillantes que decoran las terrazas que aparentemente no crecen con la misma intensidad que el que se desarrolló a partir de los bordes. Las imágenes: (j) 2014.002, (k) 2014.003, (l) 2015.001 y las de la **figura 98**:

(m) 2017.001, (n) 2017.002 y (o) 2018.001, están grabadas a un potencial de  $0.450\text{V}$ . A partir del potencial de  $-0.0070\text{V}$  (imagen 2013.002, fig. 97i)) se aplicó un salto de potencial hasta  $0.450\text{V}$ , suficientemente anódico para producir la disolución del depósito de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Es muy claro, en la secuencia, que las terrazas y los bordes se van “limpiando” del cobre a medida que el tiempo transcurre. Aproximadamente en cuatro minutos la superficie queda prácticamente como cuando se inició el proceso OPD de cobre. La imagen 2018.001 (fig. 98o) presenta las mismas terrazas que las de la imagen 2009.002 (fig. 93a), planas y con apariencia ordenada; orden que corresponde a la estructura ya vista de:  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$  I-Au(111).



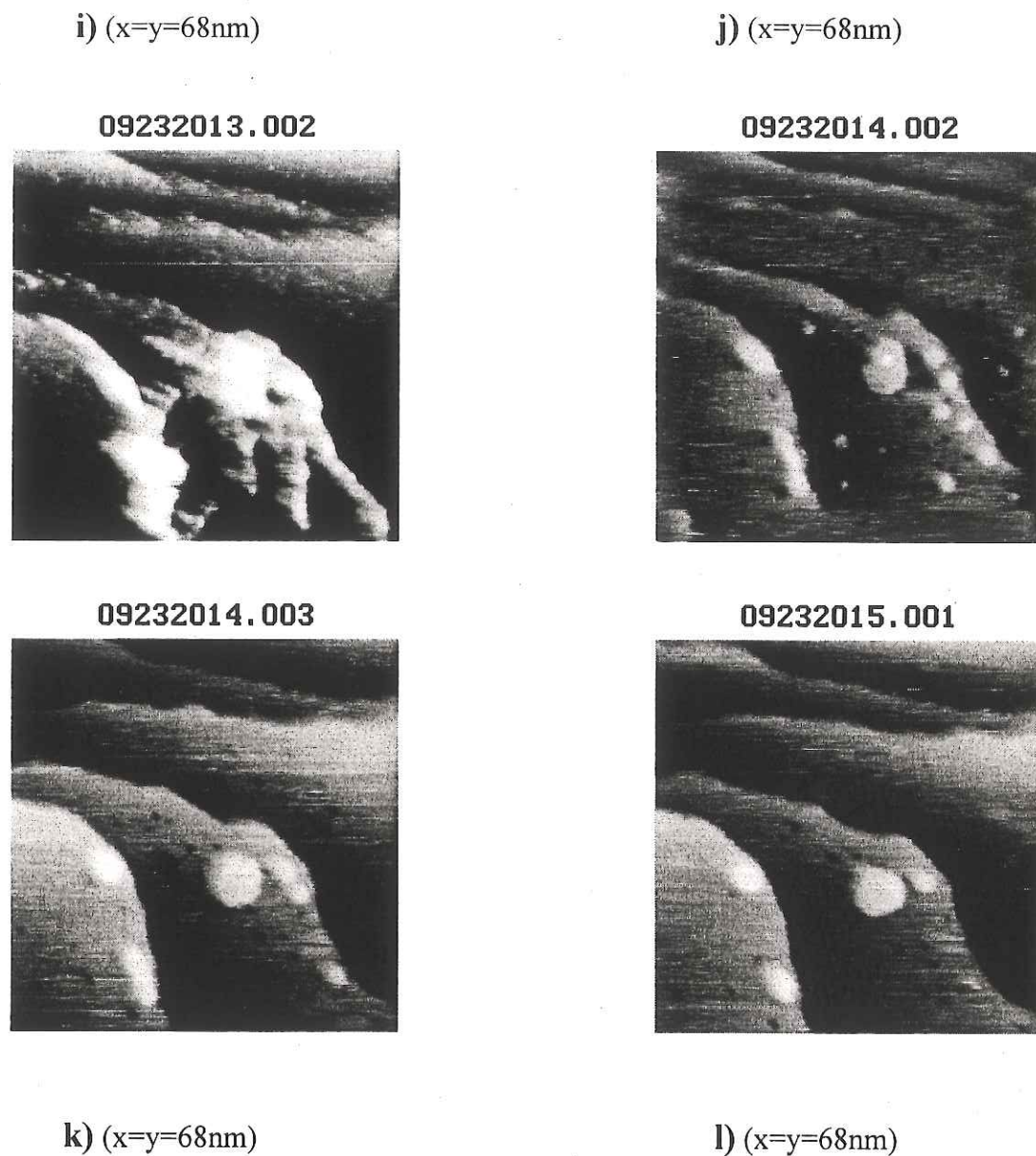


Figura 97. Serie de imágenes en la región EC-STM OPD de Cu/I-Au(111) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . i)  $-0.070\text{V}$ , j)  $0.450\text{V}$ , k)  $0.450\text{V}$  y l)  $0.450\text{V}$ .  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ .

Esta secuencia de imágenes OPD, deja en claro que el proceso OPD a potenciales antes del máximo voltamperométrico, menores a  $-0.030\text{V}$  (figura 25b), se produce en



bordes de escalones y defectos siguiendo un crecimiento 2D de tipo Frank-van der Merwe, es decir el cobre inicialmente se acomoda en sitios donde el yodo no presenta buena cobertura, o sea sobre cobre UPD. A partir de ahí, el depósito crece de manera lateral, invadiendo paulatinamente la terraza conforme el tiempo pasa. Al aplicar potenciales cada vez más catódicos, mayores a  $-0.030\text{V}$ , el crecimiento se hace preferencialmente 3D, del tipo "Stranski-Krastanov". Al volver a un potencial más positivo que el de inmersión ( $0.450\text{V}$ ), el cobre se disuelve y la superficie de las terrazas presenta las mismas características que al principio, plana y ordenada, que al ejecutar un acercamiento de la punta de tunelamiento (tip), presenta la estructura  $c(p \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ)$  I-Au(111). Este análisis de las imágenes concuerda completamente con los resultados voltamperométricos y cronoamperométricos, ya que la densidad de carga a los potenciales que se obtuvieron las imágenes corresponde a menos de dos monocapas de Cu sobre I-Au(111) y la VC (figuras 50 y 51 ) demuestra la estabilidad del yodo durante los ciclos UPD y OPD.

#### **Serie 4 de imágenes EC-STM OPD de Cu/I-Au(111) en $\text{H}_2\text{SO}_4$ .**

La **figura 99** muestra:

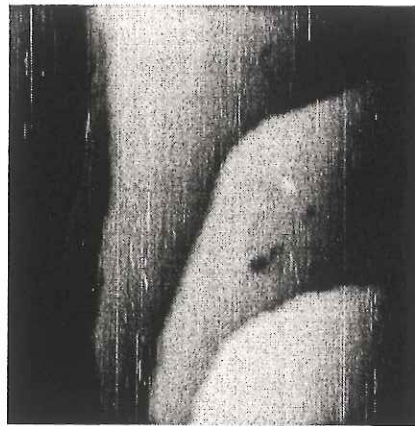
**(p) Imagen 2019.002.** Imagen grabada a  $0.450\text{V}$ , corresponde a un área aledaña a la presentada en las secuencias 1 a 3. El análisis visual presenta, en general, las mismas características de la superficie I-Au(111). A partir de esta imagen, se aplica un salto de potencial hasta  $-0.020\text{V}$ , el resultado se observa en las imágenes **q) 2020.001** y **r) 2020.002**, inmediatamente aparecen decorados los bordes de los escalones y diversos puntos sobre las terrazas siguiendo en forma paralela las líneas de los mismos bordes.

09232017.001



**m)** ( $x=y=68\text{nm}$ )

09232017.002



**n)** ( $x=y=68\text{nm}$ )

09232018.001

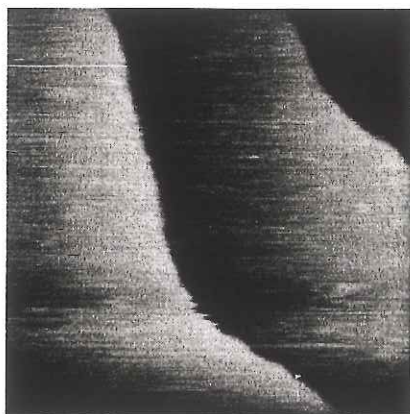


**o)** ( $x=y=68\text{nm}$ )

Figura 98. Serie de imágenes EC-STM OPD de Cu/I-Au(111) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  grabadas a 0.450V. Estas imágenes muestran la disolución del cobre.  $E_{\text{tip}}=0.022\text{V}$  y  $I_t=17\text{nA}$ .

p) ( $x=y=68\text{nm}$ )

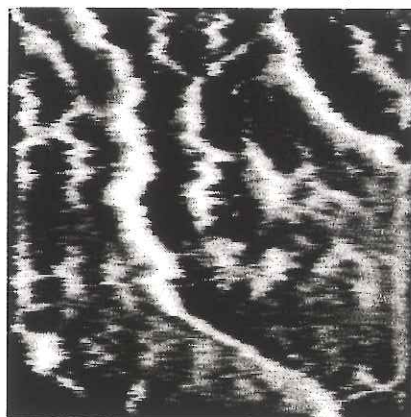
09232019.002

q) ( $x=y=68\text{nm}$ )

09232020.001



09232020.002



09232020.004

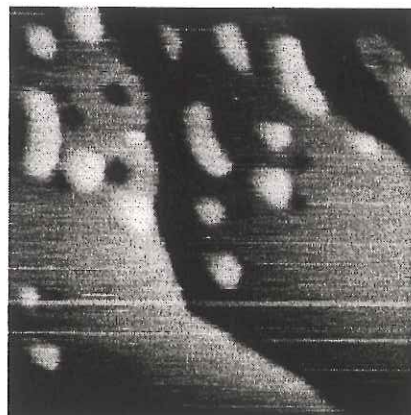
r) ( $x=y=68\text{nm}$ )s) ( $x=y=68\text{nm}$ )

Figura 99. Serie de imágenes EC-STM OPD de Cu/I-Au(111) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . p) 0.450V, q) - 0.020V, r) - 0.020V y s) 0.450V.  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ .

(s) **Imagen 2020.004** ( $x=y=68\text{nm}$ ), corresponde a la misma área que las anteriores, sólo que es producto de haber regresado el potencial a 0.450V. En esta imagen se infiere la disolución del cobre para llegar, como se ve en la **figura 100** que muestra: **las imágenes (t) 2021.001, (u) 2021.002, (v) 2021.003 y (w) 2022.001** ( $x=y=68\text{nm}$ ), a una disolución



completa del cobre y recuperación de la superficie de I-Au(111), hecho que ratifica el carácter ‘reversible’ del proceso OPD y la estabilidad de la capa de yodo preadsorbida a la superficie de Au(111).

**t)** ( $x=y=68\text{nm}$ )

**09232021.001**



**u)** ( $x=y=68\text{nm}$ )

**09232021.002**



**09232021.003**



**09232022.001**



**v)** ( $x=y=68\text{nm}$ )

**w)** ( $x=y=68\text{nm}$ )

Figura 100. Serie de imágenes EC-STM OPD de Cu/I-Au(111) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , grabadas todas a un sobrepotencial de 0.450V. Muestran la disolución del cobre depositado y la recuperación de la superficie I-Au(111) c ( $p \times \sqrt{3}R-30^\circ$ ).  $E_{\text{tip}} = 0.022\text{V}$  y  $I_t = 17\text{nA}$ ).



## V. CONCLUSIONES

Hemos estudiado por primera vez, el depósito a subpotencial (UPD) y sobrepotencial (OPD) de cobre sobre electrodos de Au(111) modificados superficialmente con una capa de yodo adsorbida químicamente.

Mediante técnicas de voltamperometría cíclica (VC), cronoamperometría (CA) y microscopía de barrido de efecto túnel in situ (EC-STM), realizamos estudios de cinética de nucleación y crecimiento de los depósitos de Cu, así como caracterización de las estructuras formadas en la superficie del electrodo I-Au(111) al realizar los procesos UPD y OPD de cobre.

En esta tesis, presentamos la caracterización voltamperométrica de depósitos UPD y OPD de cobre sobre electrodos de I-Au(111) en medio electrolítico de  $\text{CuSO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$  a pH 1 y 4. La comparación de los VC de cobre sobre Au(111) y I-Au(111) a pH 1, indica una fuerte influencia de la presencia del yodo en la superficie. El depósito UPD de cobre sobre Au(111) se produce principalmente en dos regiones de potencial (dos máximos catódicos), uno alrededor de 0.200V, con una transferencia de carga equivalente de  $1/3$  de monocapa y el segundo máximo alrededor de 0.030V, completando la monocapa al llegar a 0.00V. En el caso de cobre sobre I-Au(111) también se presentan los dos máximos de potencial, pero desplazados a regiones más catódicas. El primer máximo alrededor de 0.100V (0.1000V de diferencia entre ambos), con una transferencia de carga alrededor de  $1/2$  monocapa y el segundo máximo alrededor de 0.005V, muy cerca al inicio del proceso OPD, con una transferencia de carga equivalente a 0.9 de monocapa. Estos datos muestran la influencia termodinámica que tiene la presencia del yodo en la superficie del Au(111).

En la comparación a pH 4, se observa en UPD un VC con un sólo máximo muy ancho alrededor de 0.130V, menos catódico que a pH 1. No se presenta el segundo máximo, o sea, sólo se hace evidente un proceso UPD ligeramente más espontáneo que a pH 1 y con menor transferencia de carga al final de UPD, ya que ésta no alcanza el equivalente a 0.7 de monocapa. Con estos resultados podemos enfatizar la gran influencia de la forma en que la especie activa, en este caso el cobre, se encuentre en la solución. La especie iónica dominante a pH 4 es el complejo soluble  $\text{CuSO}_4 / \text{SO}_4^{=}$ , mientras que a pH 1, es el complejo  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} / \text{HSO}_4^{1-}$ , situación que hace que estos dos sistemas tengan diferente fuerza iónica ( $f$ ); a pH 1,  $f=0.1$  y pH 4,  $f=0.3$ , por lo tanto, distinto comportamiento en el volumen (difusión) y la interfase (transferencia de carga).

El depósito OPD se produce después del depósito UPD, esto quiere decir que la superficie del electrodo tiene poco menos de una monocapa de Cu, por lo que el cobre OPD se deposita sobre ésta. En los procesos OPD, la presencia del yodo no parece tener una importante influencia termodinámica, el primer máximo OPD ocurre alrededor de -0.090V, tanto para cobre sobre Au(111) pH 1 como para cobre sobre I-Au(111) pH 4 y se desplaza a aproximadamente a -0.100V para cobre sobre I-Au(111).

Respecto a la transferencia de carga, el comportamiento del proceso OPD es muy similar a UPD, o sea, existe una menor transferencia de carga en la superficie de Au(111) yodo modificada que en la superficie de Au(111) sin modificar.

Es de resaltar la gran estabilidad que muestra la capa de yodo quimi-adsorbida sobre la superficie de Au(111). La voltamperometría cíclica muestra que la capa de yodo está permanentemente adsorbida, ya que al realizar un sin número de mediciones

voltamperométricas y cronoamperométrica en el rango de potencial de  $-0.600\text{V}$  a  $0.900\text{V}$  vs  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ , se reproduce el VC típico de UPD de cobre sobre  $\text{Au}(111)$  yodo modificado.

En general podemos decir a través de la voltamperometría cíclica, que los procesos UPD y OPD de cobre sobre  $\text{I-Au}(111)$ , son procesos cíclicos quasi-reversibles.

La caracterización de los mecanismos de nucleación se hizo a través de la comparación de los transitorios de corriente experimentales, seleccionados por VC y que barren las regiones UPD y OPD del sistema  $\text{Cu/I-Au}(111)$ , con los modelos teóricos BFT y de Sharifker y Mostany. Los resultados revelan que el proceso de nucleación en la región UPD es bidimensional, predominantemente instantánea limitada por la incorporación de adátomos a la red (2Di-Li), con una tendencia a nucleación progresiva (2Dp-Li) a potenciales cercanos al potencial de Nernst. En la región OPD la nucleación es 2Di-Li, seguida de un proceso tridimensional (3D-DC) controlado por la difusión. En todos los procesos, tanto a subpotencial como a sobrepotencial, hay la contribución de la carga de la doble capa (adsorción), creciendo ésta con el sobrepotencial.

En comparación con los procesos de depósito UPD y OPD de  $\text{Cu}$  sobre  $\text{Au}(111)$ , podemos decir, en general, que la influencia de la capa de yodo preadsorbida, produce un desplazamiento de los máximos de los transitorios de corriente a tiempos mayores y con menores densidades de corriente. En el caso UPD el depósito no alcanza una monocapa completa.

Tanto a pH 1 como a pH 4, se concluye un traslape entre los procesos de nucleación 2D y 3D, situación que se hace más notable a medida que el pulso es más catódico. Este fenómeno hace que la formación de núcleos 3D se produzca antes que la primer monocapa se complete.



La cantidad de sitios activos y la velocidad de nucleación disminuyen por la presencia de yodo en la superficie. El valor para el tamaño del núcleo crítico en estas superficies, tanto a pH 1 como a pH 4, es prácticamente cero, lo que refleja las interacciones yodo-cobre (CuI)

De los resultados cronoamperométricos podemos concluir que la presencia del yodo en la superficie de Au(111), inhibe en cierta medida el proceso de transferencia de carga debido a las interacciones yodo cobre, lo que retarda la cinética de la reacción electródica.

El análisis de las imágenes EC-STM en el potencial de inmersión de 0.350V, nos muestra una capa muy homogénea de yodo con una estructura  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$  donde el parámetro  $p$  tiene un valor igual a 2.7. Si el potencial se modifica en el sentido catódico con cambios de potencial de ( $\Delta E$ ) aproximadamente 90mV dentro de la región anterior al primer máximo UPD (antes de 0.240V), la capa de yodo adsorbida sufre una transición de  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$  a una estructura  $(3 \times 3)$  simétrica, sin embargo, si el  $\Delta E$  es de aproximadamente 10mV, la estructura  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$  se transforma en una estructura  $(3 \times 3)$  asimétrica. La diferencia geométrica de las dos estructuras  $(3 \times 3)$  implica un pequeño desplazamiento lateral de la capa de yodo adsorbida con respecto a la red Au(111).

Existe la posibilidad de que además del efecto del potencial, pequeñas cantidades de cobre depositado promuevan la transición estructural observada de  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$  a una estructura  $(3 \times 3)$  cuando se disminuye el potencial del electrodo hacia valores menos positivos.

Las mediciones de voltamperometría cíclica, indican que el proceso UPD de cobre sobre I-Au(111) es un proceso de dos etapas. Durante la evolución del depósito de Cu,



respecto al potencial, se observa una compresión de la capa de yodo adsorbida hasta la aparición de distancias interatómicas propias de una bicapa de CuI. En este punto la cobertura de Cu es poco más de  $\frac{1}{2}$  monocapa con una relación uno a uno de átomos de Cu y I. Conforme el depósito avanza, la cobertura de Cu aumenta y entonces las imágenes ECSTM sugieren que la capa adsorbida de yodo es “empujada hacia arriba” por la capa de cobre la cual tiende a pegarse a la superficie de Au(111) conforme el potencial es más catódico. Al final del proceso UPD en algunas zonas de la superficie se forma una capa (1×1) de Cu, la cual se infiere por una disminución en la resistencia de tunelamiento.

El electrodeposición de Cu es un proceso quasi-reversible, ya que puede ser depositado en la superficie del electrodo y disuelto de la misma invirtiendo el potencial a valores positivos (0.350V). Al retornar el potencial del electrodo al valor de 0.350V, la capa de yodo forma de nuevo su estructura inicial  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$ , indicando que el yodo permanece en la superficie durante el proceso de depósito y disolución de cobre.

A bajos sobrepotenciales, menores a -0.030V, el depósito se produce en bordes de escalones y defectos siguiendo un crecimiento 2D del tipo “Frank-van der Merwe”, es decir el cobre inicialmente se acomoda en sitios donde el yodo no presenta buena cobertura, o bien sobre cobre UPD, a partir de ahí, el depósito crece de manera lateral, invadiendo paulatinamente la terraza. A potenciales cada vez más catódicos, mayores a -0.030V, el crecimiento se hace preferencialmente 3D del tipo “Stranski-Krastanov”. Al volver a un potencial más positivo que el de inmersión (0.450V), el cobre se disuelve y la superficie de las terrazas presenta las mismas características que al principio, plana y ordenada con estructura  $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$  I-Au(111).

## Literatura Citada

- Bard, A. J., L.R Faulkner., 1992. Studies of liquid/solid interface by scanning tunneling microscopy and scanning electrochemical microscopy. *Faraday Discuss.* 94: 1-22.
- Batina N., T. Yamada, y K. Itaya, 1995. Atomic Level characterization of the Iodine modified Au(111) Electrode Surface in Perchloric acid solution by In-situ STM and Ex -situ LEED. *Langmuir.* 11(11): 4568.
- Batina N., Will T., and Kolb D.M., 1992. Study of the Initial Stages of Copper Deposition by in situ Scanning Tunneling Microscopy. *Faraday Discuss.* 94: 93-106.
- Binnig G., Rohrer H., Gerber C. and Weibel E. 1982. Surface studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* 49: 1.
- Bleaney B. 1984. Scanning Tunneling Microscopy. *Contemp. Phys.* 25: 320.
- Bockris, J. y A. K. N. Reddy, 1980. *Electroquímica Moderna*. Vol. II. Reverté, S.A. España.
- Bosco E. y Rangarajan S. K., 1981. Some adsorption-nucleation-based models for electrochemical phase formation. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 77. 7: 1673-1696.
- Brett, Christopher y Ana María Oliveira Brett, 1996. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. Oxford Science Publications. Gran Bretaña.
- Chang, Si-Chung, Shueh-Lin Yau, B.C. Schardt y M.J. Weaver, 1991. Comparisons between Scanning Tunneling Microscopy and Outer-Sphere Electron-Transfer Rates at Pt(111) Surfaces Coated with Ordered Iodine Adlayers. *J. Phys. Chem.* 95: 4787.

- Costa, José M, 1981. Fundamentos de Electróica: Cinética electroquímica y sus aplicaciones. Alhambra. España.
- Dunphy J., 1995. Toward Quantitative STM: STM study of structure and dynamics of adsorbates on transition metal surfaces. Ph.D. Thesis University of California at Berkeley.
- Gao, X. y M.J. Weaver, 1992. Probing Redox-Induced Molecular Transformations by Atomic-Resolution Scanning Tunneling Microscopy: Iodide Adsorption and Electro-oxidation on Au(111) in Aqueous Solution. *J. Am. Chem.* 114: 8544.
- Gewirth, A.A. and B.K. Niece, 1997. Electrochemical Applications of in situ Scanning Probe Microscopy. *Chem. Rev.* 97: 1129-1162.
- Gibson, Neil C., Paul M. Saville y David A. Harrington, 1991. The kinetics of silver electrodeposition on iodine-covered Pt(111). *J. Electroanal. Chem.* 318: 271-282.
- Gómez, R., H.S. Yee, G.M. Bommarito, J.M. Feliu y H.D. Abruña, 1995. Anion effects and the mechanism of Cu UPD on Pt(111): X-ray and electrochemical studies. *Surf. Sci.* 335: 101.
- Haiss, W., D. Lackey, J.K. Sass. 1992. A determination of copper overlayer structures on Au(111) in the presence of electrolyte additives. *Chemical Physics Letters.* 200: 343.
- Hansma P.K. and Tersoff. 1987. Scanning Tunneling Microscopy. *J. Appl. Phys.* 61 (2).
- Herrero, E., S. Glazier y H.D. Abruña, 1998. X-ray and Electrochemical Studies of Cu UPD on Au(111) Single-Crystal Electrodes in the Presence of Bromide. *J. Phys. Chem. B.* 102: 9825.

- Herrero, E., S. Glazier, L.J. Buller y H.D. Abruña, 1999. X-ray and electrochemical studies of Cu UPD on single crystal electrodes in the presence of bromide: comparison between Au(111) and Pt(111) electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 461: 121-130.
- Hotlos, J., O.M. Magnussen y R.J. Behm, 1995. *Surf. Sci.* 335: 129.
- Hölzle, M.H., C. W. Apsel, T. Will, y D. M. Kolb, 1995. Copper deposition onto Au(111) in the presence of Thiourea. *Electrochem. Soc.* 142. 11: 3741-3749.
- Hölzle, M.H., U. Retter y D.M. Kolb, 1994. The kinetics of structural changes in Cu adlayers on Au(111). *J. Electroanal. Chem.* 371: 101-109.
- Inukai, J., Y. Osawa, M. Wakisaka, K. Sashikata, Y.G. Kim y K. Itaya, 1998. UPD of Cu on Iodine –Modified Pt(111): in situ STM and Ex-situ Leed Studies. *J. Phys. Chem.* 102: 3498.
- Jaffe H. and Berlincout D. 1964. *Proceedings of the IEEE.* 53. 1372.
- Kunitake, M., N. Batina y K. Itaya, 1995. Self-Organized Porphirin Array on Iodine-Modified Au(111) in Electrolyte Solution: In Situ Scanning Tunneling Microscopy Study. *Langmuir.* Vol. 11: 2337.
- MacDonald, D.D. 1977. *Transient Techniques in Electrochemistry.* Plenum Press.Edition. New York.
- Magnussen, O.M., J. Hagebock, J. Hotlos y R.J. Behm, 1992. In situ scanning tunneling microscopy observations of a disorder-order phase transition in hidrogensulfate adlayers on Au(111). *Faraday Discuss.* Vol. 94: 329.
- Markovic, N.M., H. A. Gasteiger, Ch. A. Lucas, I.M. Tidswell y P.N. Ross, 1995. *Jr. Surf. Sci.* Vol. 335: 91.



- Markovic, N.M., Ch. A. Lucas, H.A. Gasteiger y P.N. Ross, 1997. J. Surf. Sci. Vol. 372: 239.
- Matsumoto, H., I. Oda, J. Inukai y M. Ito, 1993. Coadsorption of copper and halogens on Pt(111) and Au(111) electrode surfaces studied by scanning tunneling microscopy. J. Electroanal. Chem. Vol. 356: 275.
- Miranda, H. Margarita, 1999. Técnicas electroquímicas para discriminar las diferentes etapas del proceso de electrocristalización de plata en disoluciones acuosas de etilamina y amoníaco. Tesis Doctoral. UAM. México.
- Ocko, B.M., G.M. Watson y Jia Wang, 1994. Structure and Electrocompression of Electrodeposited Iodine Monolayers on Au(111). J. Phys. Chem. Vol. 98: 897.
- Ogaki, K., N. Batina, M. Kunitake y K. Itaya, 1996. In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Ordering Processes of Adsorbed Porphyrin on Iodine-Modified Ag(111). J. Phys. Chem. Vol. 100: 7185.
- Omar, Ibrahim H., H.J. Pauling y K. Jüttner, 1983. Underpotential deposition of copper on Au(111) single-crystal surfaces. J. Electrochem. Soc. Vol. 140. 8: 2187
- Oropeza, Mercedes T., Carlos Ponce e Ignacio González, 1995. Ingeniería electroquímica: Principios y Aplicaciones. UAM. México.
- Palomar-Pardavé, Manuel Eduardo, 1997. Influencia de las propiedades fisicoquímicas sobre el proceso de electronucleación de metales sobre sustratos de diferente naturaleza (superficie mono y policristalinas). Desarrollo de modelos teóricos que describen la formación y crecimiento de núcleos metálicos que involucran las transiciones de nucleación 2D-2D y 2D-3D. Tesis Doctoral. UAM. México.

Palomar-Pardavé, Manuel, Margarita Miranda-Hernández, Nikola Batina e Ignacio González, 1998. On transition from 2D to 3D nucleation during the electrolytic formation of silver on vitreous carbon in the overpotential region. *Electrochem. Soc. Vol.14*: 27-40.

Palomar-Pardavé, Manuel, Margarita Miranda-Hernández, Nikola Batina e Ignacio González, 1998. New insights for the quantitative interpretation of potentiostatic current transients obtaining during the metal electrodeposition process. *Recent Res. Devel. in Electrochem.*, Vol. 1: 15-29.

Palomar-Pardavé, Manuel, Margarita Miranda-Hernández, Nikola Batina e Ignacio González, 1998. Detailed characterization of potentiostatic current transients with 2D-2D and 2D-3D nucleation transitions. *Surf. Sci. Vol. 399. 1:*. 80-95.

Palomar, Manuel, Nikola Batina e Ignacio González, 2000. New insights into evaluation of kinetic parameters for potentiostatic metal deposition with underpotential and overpotential deposition processes. *J. Phys. Chem. Vol. 104*: 3545-3555.

Pauling, L.P., 1960. *In the nature of the chemical bond*. Cornell University Press. Ithaca, NY.

Schardt, B.C., S.L. Yau y F. Rinaldi, 1989. *Science. Vol. 243*: 1050.

Scharifker, B., J. Mostany. 1984. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. *J. Electroanal. Chem. Vol. 177*: 13-23.

Shinotsuka, N., K. Sachikata y K. Itaya, 1995. *In situ Scanning Tunneling Microscopy of Under Potential Deposition: Silver Adlayers on Pt(111) in Sulfuric Acid Solutions. Surf. Sci. Vol. 335*: 75.

- Siegenthaler H. and Chrirstoph R. 1980. Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods. Ed. by Behm R.J., Garcia N., Rohrer H. 1980. NATO ASI Series E. Vol. 184: . 351-333. Kluwer, Dordrecht.
- Sonnenfeld R., Hansma P., 1986. "Tunneling Microscopy in an electrochemical cell". Science, Vol. 232: .211.
- Stickney, J.L., S.D. Rosasco y A.T. Hubbard, 1984. J. Electrochem. Soc. Vol. 131: 260.
- Sugita, S., T. Abe y K. Itaya, 1993. Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy of Silver Adlayers on Iodine Coated Au(111) in Perchloric Acid Solution. J. Phys. Chem. Vol. 97: 8780.
- Tao, N.J. y S.M. Lindsay, 1992. In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Iodine and Bromine Adsorption on Au(111) Under Potential Control J. Phys. Chem. Vol. 96.: 5213.
- Tersoff J. and Lang N.D. 1993. Theory of scanning tunneling microscopy. Ed.. Stroscio J. A. and Kaiser W. J. 1993. Scanning Tunneling Microscopy. Academic Press Inc. USA.
- Tidswell, I.M., C.A. Lucas, N.M. Markovic y P.N. Ross, 1995. Phys. Rev. B. Vol. 51.:10205.
- Toney, M.F., J.N. Howard, J. Richer, G.L. Borges, J.G. Gordon and O.R. Melroy, 1995. Electrochemical Deposition of Copper on a Gold Electrode in Sulfuric Acid: Resolution of the Interfacial Structure. Phys. Rev. Lett.. Vol. 75. 24: 4472.

- Valenzuela, B. J. 1995. Caracterización de la microestructura de películas delgadas metálicas por microscopía electrónica de barrido por efecto túnel. Tesis doctoral. CICESE, México.
- Vasos, Basil H. y Galen W. Ewing, 1987. Electroquímica Analítica. Limusa. México.
- Vetter, K.J. 1967. Electrochemical Kinetics. Academic Press. Edición. New York.
- Wiesendanger R. 1994. Scanning Probe Microscopy And Spectroscopy. Cambridge University Press. First edition. Great Britain.
- Yamada, T., N. Batina y K. Itaya, 1995. Structure of Electrochemically Deposited Iodine Adlayer on Au(111) studied by UHV Ultrahigh-Vacuum Instrumentation and in situ STM. J. Phys. Chem. 99: 8817.
- Yamada, T., N. Batina y K. Itaya, 1995. Interfacial structure of iodine electrodeposition on Au(111) studied by LEED and in situ STM. Surf. Sci. 335: 204.
- Yamada, T., K. Ogaki, Sh. Okubo y K. Itaya, 1996. Continuous Variation of Iodine adlattices on Ag(111) Electrodes: In situ STM and Ex-situ LEED Studies. Surf. Sci. 369: 321.



## APÉNDICE 1

### Modelos teóricos que describen los procesos de nucleación 2D y 3D.

#### A) Modelo de nucleación 2D limitada por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento (Palomar-Pardavé, 1997).

El aspecto fundamental para desarrollar este modelo de nucleación bidimensional, es el considerar que la etapa limitante del proceso global de electrocristalización es la velocidad de crecimiento de los núcleos críticos, que en el caso más simple, ocurre por expansión periférica de centros cilíndricos 2D. Al imponer la perturbación potencioestática, los núcleos se forman como centros discretos y crecen lateralmente sobre la superficie del sustrato. La velocidad de crecimiento (número de moles de especie electrodepositada por unidad de tiempo para formar el núcleo) es proporcional al área  $A$  sobre la cual ocurre el depósito y que el área de crecimiento podría ser modificada por el traslape de núcleos adyacentes.

Las consideraciones anteriores permiten escribir a la corriente ( $i$ ) para la formación de un núcleo como:

$$i = zFK_g A \quad (76)$$

donde  $K_g$  es la constante de velocidad de crecimiento del núcleo ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ),  $zF$  es la carga molar del depósito y  $A$  es el área electroactiva (que crece conforme el tiempo transcurre).

Por otro lado, la corriente también es igual a la velocidad de cambio de la carga acumulada sobre la superficie (nueva fase) con respecto al tiempo (ley de Faraday):

$$\frac{i}{zF} = v = \frac{dn_m}{dt} \quad (77)$$

donde  $n_m$ , en este caso, es el número de moles de especie depositante y  $v$  es la velocidad de la reacción. Sustituyendo en (77) al número de moles  $n_m$  en términos de la masa ( $m$ ) y ésta en términos de la densidad ( $\rho$ ) y el volumen ( $V$ ) del depósito, conduce a :

$$\frac{i}{zF} = v = \frac{dn_m}{dt} = \frac{d\left(\frac{m}{M}\right)}{dt} = \frac{1}{M} \frac{dm}{dt} = \frac{1}{M} \frac{d(V\rho)}{dt} = \frac{\rho}{M} \frac{dV}{dt} \quad (78)$$

y despejando la corriente en (78), se tiene:

$$i = zF \frac{\rho}{M} \left( \frac{dV(t)}{dt} \right) \quad (79)$$

La derivada temporal del volumen puede ser expandida usando la regla de la cadena con respecto al radio ( $r$ ):

$$\left( \frac{dV}{dt} \right) = \left( \frac{d(V(r(t)))}{dt} \right) = \left( \frac{dV}{dr} \right) \left( \frac{dr}{dt} \right) \quad (80)$$

Igualando las ecuaciones (76) y (79) y sustituyendo la ecuación (80), se tiene :

$$\left( \frac{dr}{dt} \right) = \frac{K_g AM}{\rho \left( \frac{dV}{dr} \right)} \quad (81)$$

La ecuación (81) por sustitución de  $A$  y  $V$  (para el modelo particular a considerar) proporciona la variación temporal del radio del núcleo.

Para la formación de un núcleo cilíndrico aislado de radio  $r$ , bajo las condiciones de crecimiento periférico se tiene que el área ( $A_c$ ) y el volumen ( $V_c$ ), pueden ser definidos como (82) y (83), respectivamente:

$$A_c = 2\pi r h \quad (82)$$

$$V_c = \pi r^2 h \quad (83)$$

donde h es la altura del núcleo cilíndrico. (Se considera que la altura de los núcleos son independientes del tiempo, ya que el crecimiento sólo se hace de modo lateral)

Entonces, sustituyendo (82) y (83) en la ecuación (81), se tiene:

$$\left(\frac{dr}{dt}\right) = \frac{2\pi r h M K_g}{\rho \left(\frac{d(\pi r^2 h)}{dr}\right)} = \frac{M K_g}{\rho} \quad (84)$$

Integrando la ecuación (84), sin límites, se tiene que:

$$\int dr = \int \frac{M K_g}{\rho} dt \Rightarrow r = \frac{M K_g}{\rho} t + C \quad (85)$$

y para las condiciones iniciales  $t=0$  y  $r=0$  se tiene que  $C=0$  por lo tanto, el radio del núcleo crece con el tiempo de la forma dada por:

$$r = \frac{K_g M}{\rho} t \quad (86)$$

Sustituyendo la ecuación (86) en (82) se puede encontrar la dependencia del área del núcleo con el tiempo:

$$A_c = \frac{2\pi K M h t}{\rho} \quad (87)$$

Por sustitución de la ecuación (87) en (76) se llega a la expresión:

$$i = \frac{2\pi F K_g^2 h M}{\rho} t \quad (88)$$

la cual corresponde a corriente asociada al crecimiento de un núcleo cilíndrico aislado.

Según esta ecuación se espera que en este caso la corriente se incremente linealmente con el tiempo que dure la perturbación.

Ahora, para un tiempo dado ( $t_i$ ), después de impuesta la perturbación en el potencial ( $E_c$ ), un gran número de núcleos existirán sobre la superficie del sustrato. Por lo tanto, es necesario introducir en el modelo la dependencia temporal de la cantidad de núcleos. En el caso más simple (nucleación instantánea), se asume que tan pronto se imponga el potencial ( $E_c$ ) a la superficie del sustrato, se formará instantáneamente una densidad ( $N_0$ ) que no crece con el tiempo de aplicar perturbación, o sea, todos los núcleos tendrán la misma edad. Entonces, la densidad de corriente total es:

$$I(t) = \frac{2\pi z F N_0 K_g^2 h M}{\rho} t \quad (\text{nucleación instantánea}) \quad (89)$$

Un modelo más apegado a la realidad supone que la nucleación y el crecimiento ocurren simultáneamente (nucleación progresiva) y que por lo tanto los nuevos centros de crecimiento (núcleos) deberán incrementarse exponencialmente con el tiempo en la forma:

$$N(t) = N_0(1 - \exp(-At)) \quad (90)$$

donde A es la constante de velocidad de aparición de núcleos.

De esta manera la velocidad de aparición de centros estables de crecimiento,  $N(t)$ , sigue una cinética de primer orden.

La velocidad de cambio de N con el tiempo se obtiene diferenciando (98) con respecto del tiempo:



$$\frac{dN}{dt} = AN_0 \exp(-At) \quad (91)$$

Para tiempos muy pequeños, tales que  $N \ll N_0$  :

$$\frac{dN}{dt} = AN_0 \quad (92)$$

Ya que la nucleación y el crecimiento ocurren simultáneamente:

$$i = \int_0^t i(g) \left( \frac{dN}{dt} \right)_{t-g} dg \quad (93)$$

donde  $i(g)$  es la corriente de crecimiento local de los núcleos y está dada por la ecuación (96),  $dN/dt$  por la ecuación (92), con la sustitución de  $t = (t-g)$  y  $g$  es la edad de los núcleos.

Sustituyendo las ecuaciones (89) y (92) en (93) se tiene:

$$I(t) = \frac{\pi z F A N_0 K_g^2 h M}{\rho} t^2 \quad (\text{nucleación progresiva}) \quad (94)$$

notar que  $K_g$  corresponde a la velocidad de crecimiento de un núcleo y  $A$  corresponde a la velocidad de aparición de los núcleos.

Tanto la ecuación (89) como la (94) predicen que la corriente se incrementa para cualquier tiempo, lo cual es físicamente inaceptable ya que en algún momento durante el proceso del depósito 2D, los centros de crecimiento vecinos se traslaparán. Consecuentemente el área ( $A$ ) disponible para el crecimiento no se incrementará con el tiempo  $t$  (instantáneo) o  $t^2$  (progresivo), por lo contrario disminuirá conforme el tiempo se incrementa. Bewick, Fleischmann y Thirsk (**Bewick *et al.*, 1962**) se basaron en la técnica de Avrami para mostrar que si ocurre un traslape aleatorio entre núcleos, entonces la

fracción de la superficie cubierta por centros de crecimiento ( $S$ ) está relacionada con la fracción que sería cubierta en la ausencia de traslape  $S_{ext}$ , o sea:

$$\frac{dS}{dS_{ext}} = 1 - S \quad (95)$$

donde:

$$S_{ext} = N_0 \pi r^2 \quad (\text{nucleación instantánea}) \quad (96)$$

o

$$S_{ext} = \pi \int_0^t r(g)^2 \left( \frac{dN}{dt} \right)_{t-g} dg \quad (\text{nucleación progresiva}) \quad (97)$$

sustituyendo a  $r$  en términos de  $t$  (representado por la ecuación (86), en la ecuación (96), se encuentra la variación temporal de  $S_{ext}$  en el caso de una nucleación instantánea:

$$S_{ext} = \frac{\pi M^2 N_0 K_g^2}{\rho^2} t^2 \quad (\text{instantánea}) \quad (98)$$

y si se sustituyen las ecuaciones (86) y (92) en (97) se encuentra la expresión de la variación temporal de  $S_{ext}$  para una nucleación progresiva :

$$S_{ext} = \frac{\pi M^2 A N_0 K_g^2}{3 \rho^2} t^3 \quad (\text{progresiva}) \quad (99)$$

Las ecuaciones (98) y (99) representan la superficie del sustrato que estaría cubierta si no se hubiesen traslapado los núcleos, para los casos de nucleación instantánea y progresiva.

La ecuación (95) se integra para obtener  $S$  en términos de  $S_{\text{ext}}$  y de aquí, en términos del tiempo, por sustitución de las ecuaciones 98, nucleación instantánea y 99, progresiva, se obtiene:

para nucleación instantánea:

$$S = 1 - \exp\left(\frac{-\pi M^2 A N_0 K_g^2}{\rho^2} t^2\right) \quad (100)$$

y para nucleación progresiva:

$$S = 1 - \exp\left(\frac{-\pi M^2 A N_0 K_g^2}{3\rho^2} t^3\right) \quad (101)$$

Estas expresiones representan la fracción de la superficie del sustrato cubierta por centros de crecimiento, considerando que existe un traslape aleatorio. Finalmente, el volumen por unidad de área de la superficie total está dado por:

$$V = S(t)h$$

y por sustitución de (102) en la ecuación (79), conduce a la expresión general:

$$i(t) = zF \frac{\rho}{M} \left( \frac{dV(t)}{dt} \right) = zF \frac{\rho}{M} \left( \frac{d(hS(t))}{dt} \right) = \frac{zF\rho h}{M} \left( \frac{d(S(t))}{dt} \right) \quad (102)$$

La sustitución de la dependencia temporal del depósito ( $S=S(t)$ ) en (111), para el caso particular de nucleación instantánea (100) conduce a la ecuación que describe la respuesta transitoria de la densidad de corriente debida a un proceso de nucleación instantánea

bidimensional limitada por incorporación de adátomos, tomando en cuenta el traslape entre centros de crecimiento:

$$I_{2Di-li}(t) = \frac{2\pi zFMhN_0K_g^2t}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2N_0K_g^2t^2}{\rho^2}\right) \quad (104)$$

y por sustitución de (101) en (103) se encuentra el transitorio teórico correspondiente para la nucleación progresiva bidimensional limitada por incorporación de adátomos, tomando en cuenta el traslape entre centros de crecimiento:

$$I_{2Dp-li}(t) = \frac{\pi zFMhAN_0K_g^2t^2}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2AN_0K_g^2t^3}{3\rho^2}\right) \quad (105)$$

La comparación de las ecuaciones (89) y (94) con (109) y (110), respectivamente, muestra que el efecto del traslape en el tiempo está contenido en el término exponencial. Notar que antes de un crecimiento significativo ( $t \rightarrow 0$ ), la ecuación (104) se reduce a la ecuación (89) y la ecuación (105) a la (94).

### B) Nucleación 3D limitada por difusión de la especie electroactiva.

Este modelo considera que la difusión de la especie electroactiva del seno de la disolución a la interfase es la etapa determinante del proceso de nucleación 3D.

Para altos sobrepotenciales la densidad de corriente está dada por:

$$i(t) = zFc^\infty \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} + \frac{zFDc^\infty}{r_o} \quad (106)$$



Donde  $D$  y  $c^\infty$  son el coeficiente de difusión y la concentración en la solución de la especie electroactiva. Por otro lado, si  $r_o$  es muy pequeño, la ecuación (106) se puede escribir como:

$$i(t) = \frac{zFDc^\infty}{r_o} \quad (107)$$

De esta manera, la corriente debida a un núcleo como función del tiempo es:

$$i(1,t) = \frac{zF\pi(2Dc^\infty)^{3/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} t^{1/2} \quad (108)$$

A bajos sobrepotenciales ( $\eta$ ), la relación de concentraciones y sobrepotencial está determinada por la ecuación de Nernst, entonces (108) se transforma en:

$$i(1,t) = \frac{zF\pi(2Dc^\infty)^{3/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} \left(1 - \exp\left(-\frac{zF\eta}{RT}\right)\right)^{3/2} t^{1/2} \quad (109)$$

Expresión que para el número total de núcleos ( $N$ ) se transforma en:

$$I(t) = \frac{2zFAN_o\pi(2Dc^\infty)^{3/2} M^{1/2}}{3\rho^{1/2}} \left(1 - \exp\left(-\frac{zF\eta}{RT}\right)\right)^{3/2} t^{3/2} \quad (110)$$

donde  $A$  es la constante de velocidad de nucleación y  $N_o$  es la densidad numérica de sitios activos sobre la superficie del sustrato.

De acuerdo al formalismo teórico de Scharifker y Hills, 1982, que consideran un conjunto de núcleos hemisféricos creciendo bajo control difusional, una zona de difusión hemisférica crece a una velocidad radial tal que, su radio  $\delta$ , en función del tiempo es:

$$\delta(t) = (kDt)^{1/2} \quad (111)$$

donde  $k$  es una constante experimental.

Por lo anterior, el flujo de difusión y la corriente pueden ser expresadas como una difusión lineal semi-infinita, por lo que una zona de difusión está descrita por:

$$S(t) = \pi\delta^2(t) = \pi kDt \quad (112)$$

y la fracción del área cubierta ( $\theta_{ex}$ ) será:

$$\theta_{ex}(t) = N\pi kDt \quad (113)$$

Si los  $N$  centros están aleatoriamente distribuidos sobre la superficie del sustrato, la fracción real del área cubierta ( $\theta$ ) puede ser relacionada con

$\theta_{ex}$  a través del teorema de Avrami

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \quad (114)$$

o sea:

$$\theta(t) = 1 - \exp(-N\pi kDt) \quad (115)$$

El desarrollo del proceso de electrocristalización 3D requiere, entonces, que la cantidad de materia entrante a las zonas de difusión sea igual a la cantidad de materia que se incorpora a los núcleos en desarrollo. Por lo tanto, la densidad de corriente total es:

$$I_{3Di-dc}(t) = \frac{zFD^{1/2}C^\infty\theta}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = \left( \frac{zFD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \right) (1 - \exp\{-N\pi kD\}) \quad (116)$$

Para tiempos muy cortos

$$1 - \exp(-N\pi kDt) \approx N\pi kDt \quad (117)$$

por lo que si  $N(t) \rightarrow 0$ , entonces:

$$I_{N(t) \rightarrow 0} = zFD^{3/2}D^{1/2}(C^\infty)^{1/2}Nkt^{1/2} \quad (118)$$

La densidad de corriente calculada mediante (118) , debe ser igual a la calculada por (108), de tal manera que igualando estas dos ecuaciones es posible determinar k como:

$$k = \left( \frac{8\pi C^\infty M}{\rho} \right)^{1/2} \quad (119)$$

Si la nucleación es progresiva,  $N(t)=A$ Not por lo que:

$$I_{3Dp-dc}(t) = \left( \frac{zFD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \right) \left[ 1 - \exp\left( -\frac{ANo\pi k' Dt^2}{2} \right) \right] \quad (120)$$

donde

$$k' = \frac{4}{3} \left( \frac{8\pi C^\infty M}{\rho} \right)^{1/2} \quad (121)$$

Debido a que el proceso difusional presenta cambios graduales en su simetría de esférica a plana, la aproximación de Scharifker y Mostany, 1984, proporciona una expresión general que, además, es aplicable indistintamente a nucleación instantánea o progresiva:

$$I_{3D-dc}(t) = \left( \frac{zFD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \right) \left( 1 - \exp\left\{ -No\pi k' D \left[ t - \frac{(1 - \exp(-At))}{A} \right] \right\} \right) \quad (122)$$

## APÉNDICE 2

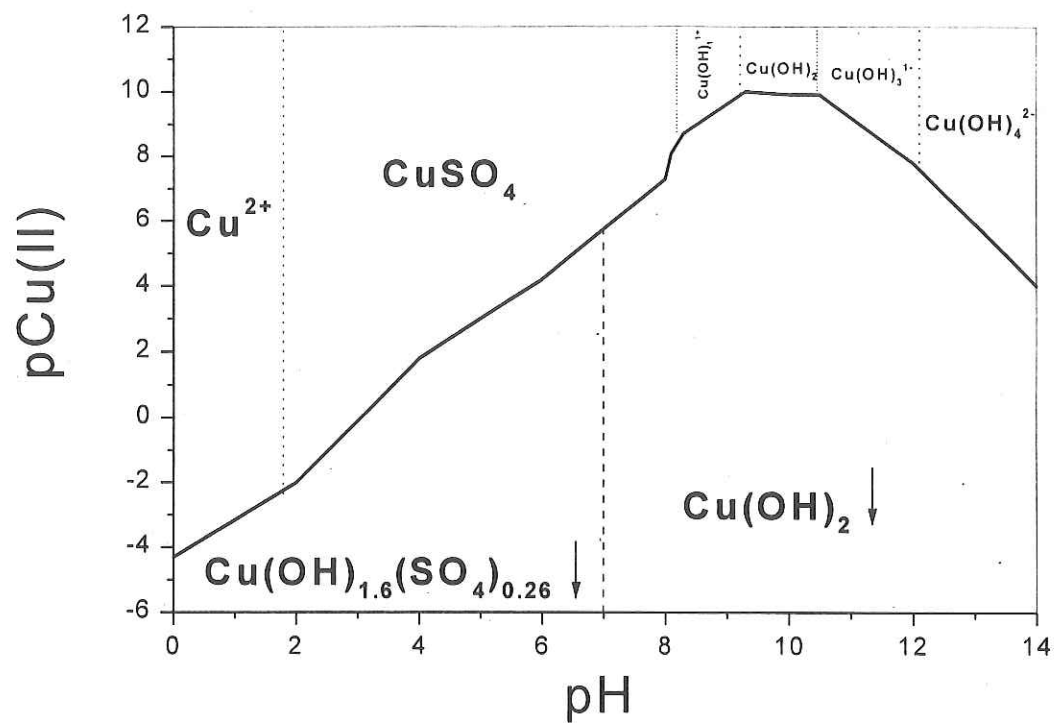


Figura 101. Diagrama de existencia predominio  $p\text{Cu(II)}$  vs.  $\text{pH}$  para las especies solubles e insolubles de  $\text{Cu(II)}$  en una disolución acuosa  $p\text{SO}_4 = 1$ .



