

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA
INCORPORADA A LA U. N. A. M.
ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

Estudio sobre Sistemas
Semisólidos de Rectificación
Electrolítica

T E S I S

que para obtener el Título de

INGENIERO QUIMICO

presenta

ARTURO NAVA BOLAÑOS

1965



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

ESTUDIO SOBRE SISTEMAS
SEMISOLIDOS
DE RECTIFICACION ELECTROLITICA

ARTURO NAVA BOLAÑOS

MEXICO, D. F. 1965

10050

*A mis Padres
con eterna
gratitud.*

*A mis Hermanos
y Tios.*

12560

*Agradezco al señor
Ing. Enrique Villarreal Dominguez,
la atención prestada
para el
desarrollo de este trabajo.*

INTRODUCCION

LA INTENCIÓN QUE ANIMÓ EL PRESENTE TRABAJO FUE ENCONTRAR -- SISTEMAS DE RECTIFICACIÓN ELECTROLÍTICA, EMPLEANDO PASTAS DE DIFERENTES MATERIALES COMERCIALES, CON EL FIN DE SUSTITUIR A LOS ELECTROLITOS LÍQUIDOS.

SE CONSIDERÓ NECESARIO HACER UNA PRESENTACIÓN LO MÁS EXTENSA POSIBLE DE TODOS LOS ASPECTOS QUE ABARCA EL TEMA, POR MEDIO DE UNA REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y ALGUNAS CONSIDERACIONES DE ORDEN -- TEÓRICO QUE APARECEN EN LOS PRIMEROS CAPÍTULOS.

DESPUÉS SE MUESTRA EL ASPECTO EXPERIMENTAL DEL TRABAJO, EN EL CUAL SE ESTUDIARON DIVERSOS FENÓMENOS DE LA RECTIFICACIÓN ELECTROLÍTICA EN GENERAL Y SE SELECCIONARON LOS SISTEMAS SEMISÓLIDOS-QUE REUNIRAN MEJORES CARACTERÍSTICAS DE EFICIENCIA Y ESTABILIDAD.-

EN LA PARTE FINAL SE HACE MENCIÓN AL INTERESANTE FENÓMENO - DE LA RECTIFICACIÓN ELECTROLÍTICA, SEÑALANDO LAS DIVERSAS QUE SE HAN ELABORADO Y TRATANDO DE INTERPRETAR EL MECANISMO DE ACUERDO - CON EXPERIENCIAS E INVESTIGACIONES ANTERIORES.

POR ÚLTIMO SE HIZO UN RESUMEN DE LOS PRINCIPALES PUNTOS DEL TRABAJO EXPERIMENTAL, PARA DISCUTIR SUS POSIBILIDADES PRÁCTICAS Y FORMULAR CONCLUSIONES.

CAPITULO I

SISTEMAS DE RECTIFICACION PARA CORRIENTE ELECTRICA

- 1) Per emision termoionica
- 2) Per semiconductores
- 3) Sistemas electroliticos

SISTEMAS PARA LA RECTIFICACION DE CORRIENTE ELECTRICA.

PARA CENTRAR EL TEMA DE ESTE TRABAJO, SE HABLARÁ PRIMERAMENTE DE LA RECTIFICACIÓN ELÉCTRICA EN GENERAL. EXISTEN VARIOS SISTEMAS PARA SUBMINISTRAR CORRIENTE DIRECTA A PARTIR DE LÍNEAS DE CORRIENTE ALTERNA, YA SEA MONO O TRIFÁSICA. SE PUEDEN CLASIFICAR -- LOS SISTEMAS DE RECTIFICACIÓN EN TRES GRUPOS: POR EMISIÓN ELECTRÓNICA, POR SEMICONDUCCIÓN EN SÓLIDOS CRISTALINOS Y POR MEDIO DE -- SISTEMAS ELECTROLÍTICOS.

1) POR EMISIÓN TERMOIÓNICA.

SI SE CALIENTA AL ROJO UN FILAMENTO DENTRO DE UN TUBO AL VACÍO JUNTO A UNA PLACA, PASA CORRIENTE ENTRE AMBOS ELECTRODOS CUANDO EL FILAMENTO ES NEGATIVO CON RESPECTO A LA PLACA, PERO NO CUANDO ES POSITIVO. ESTA CORRIENTE SE EXPLICA POR LA EMISIÓN TERMOIÓNICA DEL FILAMENTO Y POR LA ATRACCIÓN QUE SUFREN LOS ELECTRONES -- HACIA EL ELECTRODO VECINO

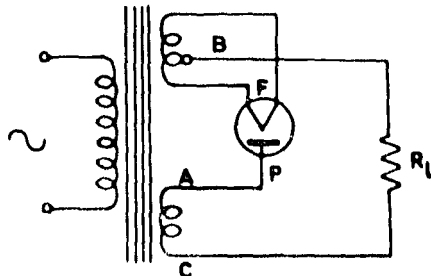


FIGURA 1

SISTEMA DE RECTIFICACION POR EMISION

LA EMISIÓN TERMOIÓNICA DE ELECTRONES EN UN CUERPO CALIENTE CONSTITUYE EL PRINCIPIO EN QUE SE FUNDA EL FUNCIONAMIENTO DE LOS BULBOS O LÁMPARAS ELECTRÓNICAS. LA MÁS SENCILLA DE ÉSTAS, COMO PUEDE VERSE EN LA FIGURA 1, ES EL TUBO DE DOS ELEMENTOS O DIODO, - QUE CONSTA DE UN TUBO AL VACÍO EN EL CUAL SE ENCUENTRAN UN FILAMENTO Y UNA PLACA METÁLICA.

SE PUEDE VER QUE CUANDO EL PUNTO A ES POSITIVO, LA CORRIENTE VA DE LA PLACA AL FILAMENTO; DEL FILAMENTO A B; DE B A C A TRAVÉS DE LA CARGA Y DE VUELTA AL PUNTO A. PERO CUANDO EL EXTREMO A ES NEGATIVO NO SE REALIZA LA EMISIÓN, SUPRIMIÉNDOSE LOS SEMICICLOS NEGATIVOS Y LLEVÁNDOSE A CABO LA RECTIFICACIÓN, QUE EN ESTE CASO SE HA DENOMINADO DE MEDIA ONDA.

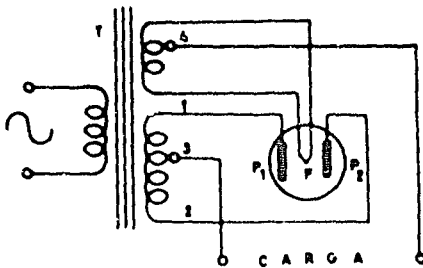


FIGURA 2

CIRCUITO RECTIFICADOR CON UN TUBO DE ONDA COMPLETA

PARA LA RECTIFICACIÓN DE ONDA COMPLETA, O SEA LA QUE APROVECHA TODOS LOS MEDIOS CICLOS, SE USAN CIRCUITOS COMO EL DE LA FIG. 2 QUE CONSTA DE UN TRANSFORMADOR T CON TRES DEVANADOS SOBRE UN NÚCLEO DE HIERRO, Y DE UN TUBO CON DOS ÁNODOS. EL PRIMARIO DEL TRANSFORMADOR VA A LA LÍNEA DE CORRIENTE ALTERNA, EL DEVANADO SECUNDA-

RIC 1-2 VA A LOS ÁNODOS P_1 Y P_2 , EL TERCER DEVANADO SIRVE PARA CALENTAR EL FILAMENTO F. LAS DERIVACIONES 3 Y 4 DEL SECUNDARIO VAN AL CIRCUITO EXTERNO DE LA CARGA. EN EL INSTANTE EN QUE EL EXTREMO 1 DEL DEVANADO INFERIOR ES POSITIVO, LA CORRIENTE VA DE P_1 A F; - DE F A 4; DE 4 A 3 A TRAVÉS DE LA CARGA Y DE NUEVO A 1. CUANDO EL EXTREMO 2 ES EL POSITIVO, EL CAMINO QUE SIGUE LA CORRIENTE VA DE P_2 A F; DE F A 4, A TRAVÉS DE 4 A 3 EN LA CARGA, Y DE NUEVO A 2. - POR LO TANTO, LA CORRIENTE QUE CIRCULA POR LA RESISTENCIA EN EL CIRCUITO EXTERNO LLEVA SIEMPRE LA MISMA DIRECCIÓN.

CUANDO LA AMPOLLA DEL DICO CONTIENE CIERTO GAS LOS ÁTOMOS DE ÉSTE SON BOMBARDEADOS POR LOS ELECTRONES QUE VIENEN DEL CÁTODO, IONIZÁNDOSE AL PLENDE ELECTRONES. ÉSTOS IONES GASEOSOS LLEVAN CARGAS POSITIVAS Y TIENDEN A NEUTRALIZAR LA CARGA ESPACIAL QUE RODEA AL CÁTODO, CON LO QUE AUMENTA LA EMISIÓN DE ELECTRONES EN ÉSTE.

PODEMOS CITAR COMO EJEMPLO DE ESTOS TUBOS AL RECTIFICADOR "TUNGAR" Y AL RECTIFICADOR DE VAPOR MERCURIAL O "IGNITRÓN".

EL TUBO RECTIFICADOR "TUNGAR" CONTIENE ARGÓN U OTRO GAS IONIZANTE A BAJA PRESIÓN, UN CÁTODO DE WOLFRAMIO EN FORMA DE ESPIRAL PEQUEÑA Y UN ÁNODO DE GRAFITO. HAY RECTIFICADORES "TUNGAR" TANTO PARA MEDIA ONDA COMO PARA ONDA COMPLETA, Y ENCUENTRAN SU USO MÁS FRECUENTE EN LOS APARTOS PARA CARGAR ACUMULADORES.

EL RECTIFICADOR DE ARCO O "IGNITRÓN" CONSTA DE UN ELECTRODO DE MERCURIO Y OTRO DE GRAFITO, DENTRO DE UNA AMPOLLA DE CRISTAL O DE ALCRO, EN LA QUE SE HIZO EL VACÍO. PARA HACERLO FUNCIONAR, UN ELECTRODO AUXILIAR TOCA MOMENTÁNEAMENTE EL DEPÓSITO DE MERCURIO - RETIRÁNDOSE LUEGO, FORMANDO UN ARCO. ÉSTE PRODUCE VAPORES DE MERCURIO QUE SE IONIZAN AL CHOCAR CON LOS ELECTRONES QUE VIENEN DE LA

SUPERFICIE DEL DEPÓSITO, ESTABLECIÉNDOSE ASÍ UNA CORRIENTE ENTRE-
 LOS ELECTRODOS. AL CONECTAR EL DISPOSITIVO A LA LÍNEA DE CORRIEN-
 TE ALTERNA, HABRÁ CONDUCCIÓN SÓLO CUANDO EL ELECTRODO DE MERCURIO
 ES NEGATIVO, LO CUAL EXPLICA LA ACCIÓN RECTIFICADORA DEL APARATO
 PARA SUMINISTRAR UNA CORRIENTE RECTIFICADA A ONDA COMPLETA HAY --
 QUE UTILIZAR DOS ÁNGULOS, Y EN EL CASO QUE LA LÍNEA SEA POLIFÁSICA
 SE REQUIEREN MÁS.

2) POR SEMICONDUCTORES.

EXISTEN DIVERSOS TIPOS DE CONDUCCIÓN ELÉCTRICA; EN LOS ELEC-
 TROLITOS Y EN LOS GASES SE VERIFICA POR EL TRANSPORTE DE IONES; -
 EN LOS METALES LA CONDUCCIÓN DE LA CORRIENTE SE LLEVA A CABO POR-
 EL MOVIMIENTO DE LOS ELECTRONES, Y EN LOS AISLADORES NO PUEDE CON-
 SIDERARSE LA EXISTENCIA DE CONDUCCIÓN, SINO SOLAMENTE UN PEQUEÑO-
 DESPLAZAMIENTO DE CARGAS EN EL INTERIOR MISMO DE LOS ÁTOMOS. EXIS-
 TEN OTROS TIPOS DE SUSTANCIAS QUE AUNQUE SE PARECEN A LOS METALES
 EN CUANTO A QUE SU CONDUCCIÓN ES POR ELECTRONES, SIN EMBARGO SU -
 CONDUCTIVIDAD ES INTERMEDIA ENTRE CONDUCTORES Y AISLADORES, ADE--
 MÁS DE POSEER UN COEFICIENTE DE TEMPERATURA NEGATIVO, O SEA ---
 QUE AL CALENTARSE DISMINUYE SU RESISTENCIA. A ESTAS SUSTANCIAS SE
 LES CONOCE CON EL NOMBRE DE SEMICONDUCTORES.

EL CAMBIO DE LA RESISTENCIA CON LA TEMPERATURA SE PUEDE EX-
 Plicar así: EN UN METAL HAY ELECTRONES LIBRES CAPACES DE DESPLA--
 ZARSE AL APLICAR UNA DIFERENCIA DE POTENCIAL, SI SE DISMINUYE EN-
 TONCES LA TEMPERATURA DEL METAL, DISMINUYE TAMBIÉN LA VIBRACIÓN -
 TÉRMICA DE SUS ÁTOMOS Y LA RESISTENCIA SERÁ MENOR, YA QUE LOS E--
 ELECTRONES ENCONTRARÁN MENOR OPOSICIÓN DENTRO DEL METAL EMPERO EN

LOS SEMICONDUCTORES, LOS ELECTRONES LIBRES PERTENECEN A NIVELES DE ENERGÍA INFERIORES A LA BANDA DE CONDUCCIÓN Y AL AUMENTAR LA TEMPERATURA, EL NÚMERO DE ELECTRONES QUE PUEDE ALCANZAR EL NIVEL DE CONDUCCIÓN, TAMBIÉN AUMENTA.

SI SE DISUELVEN TRAZAS DE ARSÉNICO EN SILICIO, ENTONCES EN LA RED CRISTALINA HABRÁ UN ELECTRÓN MÁS POR CADA ÁTOMO DE ARSÉNICO DISUELTO, LLEVÁNDOSE LA CONDUCCIÓN A CABO POR EL MOVIMIENTO DE LOS ELECTRONES EN "EXCESO", A ESTE TIPO DE MATERIALES SE LES DENOMINA TIPO "N" PORQUE SUS CARGAS MÓVILES SON NEGATIVAS. POR EL CONTRARIO, SI SE DISUELVEN PEQUEÑAS CANTIDADES DE BORO EN SILICIO SE PRODUCE UN HUECO EN LA RED CRISTALINA QUE ES CAPAZ DE ACEPTAR ELECTRONES, REALIZÁNDOSE ENTONCES UNA CONDUCCIÓN POR "HUECOS", O SEA QUE LOS ELECTRONES VAN PASANDO DE UNOS ÁTOMOS, A LOS HUECOS DEJADOS POR OTROS ELECTRONES. A ESTOS SEMICONDUCTORES SE LES HA DENOMINADO TIPO "P", PORQUE ACTÚAN COMO SI FUERAN POSITIVOS, YA QUE LOS "HUECOS" TIENEN UN MOVIMIENTO APARENTE CONTRARIO AL MOVIMIENTO DE ELECTRONES.

SI SE HACE UN EMPALME DE DOS MATERIALES SEMICONDUCTORES, UNO TIPO "N" Y OTRO TIPO "P" SE FORMA UNA BARRERA ENTRE AMBOS SEMICONDUCTORES QUE OBRA COMO VÁLVULA, A ESTOS DISPOSITIVOS SE LES CONOCE COMO VARISTORES

AL APLICAR POTENCIALES EN AMBOS SENTIDOS SOBRE UN DISPOSITIVO BARRERA, SE PUEDE OBSERVAR UN AUMENTO BRUSCO DE LA CORRIENTE EN UN SENTIDO, MIENTRAS EN SENTIDO CONTRARIO LA CORRIENTE ES CONSIDERABLEMENTE MENOR. SE HAN DENOMINADO COMO SENTIDOS "DIRECTO" E "INVERSO" A LAS DIRECCIONES DE CONDUCCIÓN Y BLOQUEO, RESPECTIVAMENTE.

EN LA FIGURA 3 SE PUEDEN OBSERVAR LAS CARACTERÍSTICAS INTENSIDAD-POTENCIAL DE LA BARRERA.

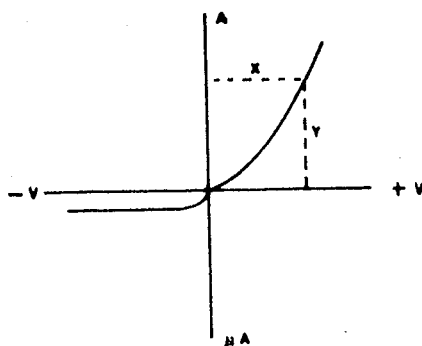


FIGURA 3

CARACTERÍSTICAS ESTÁTICAS DE UN VARISTOR PARA AMBOS SENTIDOS DE CORRIENTE.

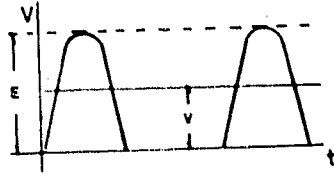
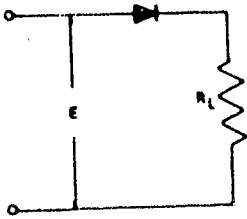
LA RESISTENCIA DE LA BARRERA ESTÁ DADA POR LA RELACIÓN Y/X , PARA POTENCIALES UNIDIRECCIONALES, EN CUALQUIER PUNTO.

CUANDO SE APLICA UNA CORRIENTE ALTERNA, ESTE SISTEMA ACTÚA COMO DIODO RECTIFICADOR Y SU RESISTENCIA ESTARÁ DADA PARA CUALQUIER PUNTO POR LA RELACIÓN dY/dX ; QUE CORRESPONDE EN LA FIGURA A dY/dX .

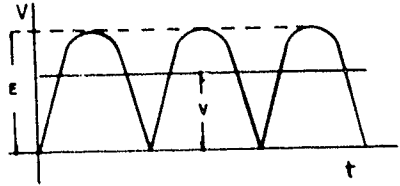
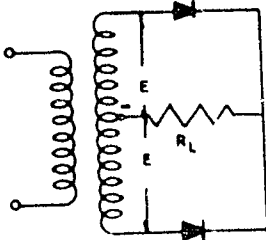
EXISTEN DIVERSOS TIPOS DE CONEXIÓN DE DIODOS, YA SEAN PARA CORRIENTE MONO- O TRIFÁSICA, ESTOS SON: DE MEDIA ONDA, DE ONDA COMPLETA CON DERIVACIÓN CENTRAL Y DE ONDA COMPLETA TIPO PUNTE.

VER FIGURAS 4 Y 5.

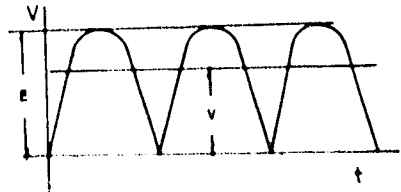
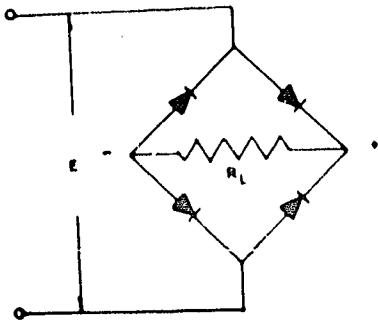
FIGURA 4 A) CONEXION SEMIONDA



BI ONDA COMPLETA CONTACTO CENTRAL



CI ONDA COMPLETA TIPO PUENTE



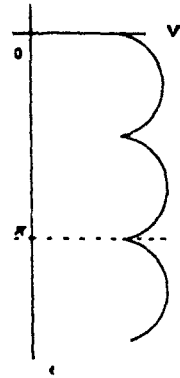
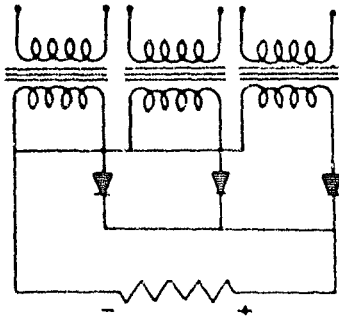
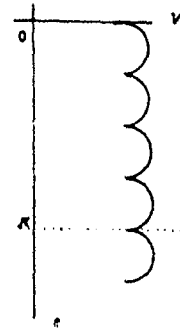
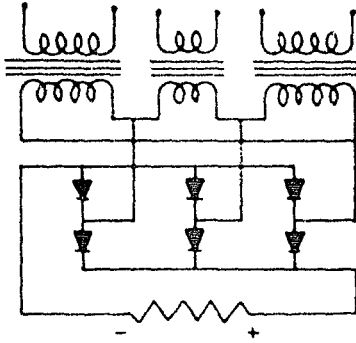
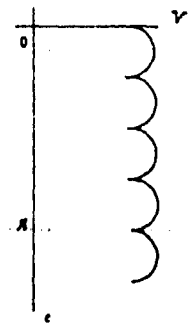
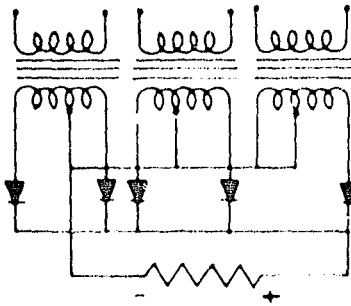


FIGURA 5 A) TRIFASICO SEMIONDA



B) TRIFASICO CONTACTO CENTRAL



C) TRIFASICA TIPO PUENTE

CADA VARISTOR SE SIMBOLIZA POR UN TRIÁNGULO LLENO (ÁNODO) Y UNA RAYA (CÁTODO). EL VÉRTICE DEL TRIÁNGULO INDICA EL SENTIDO CONVENCIONAL DE LA CORRIENTE. POR LO TANTO CUANDO LA PARTE SUPERIOR DEL TRANSFORMADOR ES POSITIVA. CONSIDERANDO EL ESQUEMA DEL PUENTE DE LA FIGURA 4C; LA CORRIENTE PASA POR EL VARISTOR 1, LUEGO A TRAVÉS DE LA RESISTENCIA LATERNA R_L REGRESANDO POR EL VARISTOR 4. SI LA PARTE INFERIOR ES POSITIVA, LA CORRIENTE PASA POR 3, SIGUE A LO LARGO DEL CIRCUITO DE CARGA Y VUELVE A TRAVÉS DE 2. COMO SE VE LA CORRIENTE SIEMPRE ESTARÁ PASANDO EN EL MISMO SENTIDO.

LOS VARISTORES SE PUEDEN CLASIFICAR EN: DE CONTACTO SUPERFICIAL, O RECTIFICADORES METÁLICOS, POR EJEMPLO: $Cu-Cu_2O$; $Fe-Fe$ Y $Cu-CuS$; O DE CONTACTO POR PUNTA Y PLACA V.GR. Si Y Ge .

EL RECTIFICADOR DE Cu/Cu_2O HA SIDO DESCRITO POR GRONDAHL(111) BÁSICAMENTE CONSTA DE UNA LÁMINA DE COBRE (DISCO) OXIDADO POR UNA, O POR LAS DOS CARAS, CON UNA CAPA FUERTEMENTE ADHERIDA DE ÓXIDO Cu PROSO, LA CUAL POR UNA PARTE TIENE UN CONTACTO CON EL COBRE "MADRE" Y POR OTRA CON EL ÓXIDO. EN UN CIRCUITO ELÉCTRICO, UN DISPOSITIVO DE ESTA NATURALEZA DEJARÁ PASAR MÁS FÁCILMENTE LA CORRIENTE DEL Cu_2O AL Cu , QUE EN EL SENTIDO OPUESTO. LAS RESISTENCIAS SON UNA FUNCIÓN DEL VOLTAJE QUE SE APLICA. EN LOS TIPOS SENCILLOS DE LABORATORIO - LAS RELACIONES DE RESISTENCIA DEL Cu_2O AL Cu , COMPARADA CON LA DEL Cu AL Cu_2O , SON DEL ORDEN DE 1 A 3, PERO EN LA PRÁCTICA, COMO REPORTA SMITH, PUEDE LLEVARSE HASTA 1: 10000;(108). EL COBRE HA DE SER MUY PURO; SU LIMPIEZA ES MUY IMPORTANTE ANTES DE LA FORMACIÓN DEL ESTRATO DE ÓXIDO CUPROSO, NO DEBIENDO HABER PRÁCTICAMENTE CuO .

LA FIGURA 6A MUESTRA LA SECCIÓN TRANSVERSAL ESQUEMÁTICA DE UNO DE ESTOS RECTIFICADORES. LA BARRERA SE ENCUENTRA ENTRE EL COBRE

Y EL ÓXIDO. LOS ELECTRONES PASAN FÁCILMENTE DEL COBRE AL ÓXIDO, DE MODO QUE EL SENTIDO CONVENCIONAL DE LA CORRIENTE ES DEL ÓXIDO AL COBRE. LOS RECTIFICADORES PEQUEÑOS SE UTILIZAN EN CIRCUITOS DE COMUNICACIONES Y LOS GRANDES, PARA RECTIFICAR CORRIENTES ELEVADAS.

EL RECTIFICADOR DE SELENIO CONSISTE, ESENCIALMENTE, DE UNA CAPA DE SELENIO INTERCALADA ENTRE DOS DISCOS DE METAL, UNO DE ÉSTOS ES CASI SIEMPRE DE ACERO O DE ALUMINIO, SIRVE COMO PORTANTE DE LA CAPA DE SELENIO Y CONSTITUYE UNO DE LOS ELECTRODOS DEL RECTIFICADOR. LA OTRA PLACA LLAMADA CONTRAELECTRODO O ELECTRODO FRONTAL, ESTÁ HECHA DE UNA ALEACIÓN MUY FUSIBLE. PARA ESTE EJEMPLO, LA BARRERA SE ENCUENTRA ENTRE EL SELENIO Y LA ALEACIÓN, COMO SE INDICA EN LA FIGURA 6B. LOS ELECTRONES PASAN FÁCILMENTE DE LA ALEACIÓN AL SELENIO, SIENDO EL SENTIDO "DIRECTO" DE LA CORRIENTE DEL SELENIO A LA ALEACIÓN.

UN RECTIFICADOR DE SELENIO NO NECESITA TANTOS ELEMENTOS EN SERIE COMO EL DE Cu/Cu_2O , PARA UNA DIFERENCIA DE POTENCIAL DADA, DE MODO QUE TIENE LA VENTAJA DE MENOR PESO Y TAMAÑO, AL EMPLEAR CORRIENTES ELEVADAS.

EL RECTIFICADOR DE SILICIO, COMO PUEDE VERSE EN LA FIGURA 6C ESTÁ COMPUESTO POR UNA PLACA Y UN CONTACTO PUNTIFORME LLAMADO "BIGOTE DE GATO". LA PLACA ES UN PEQUEÑO DISCO DE SILICIO CON UNA DE LAS TERMINALES SOLDADAS Y EL BIGOTE DE GATO, NO ES MÁS QUE UN ALAMBRE DE WOLFRAMIO, PLATINO O BRONCE FUSORADO. EL SENTIDO DE LA CORRIENTE ES DEL SILICIO AL ALAMBRE.

EXISTE UNA MODIFICACIÓN INDUSTRIAL QUE HACE A LOS RECTIFICADORES DE SILICIO SER CAPACES DE MANEJAR POTENCIAS HASTA DEL ORDEN DE UN MEGAWATT.

EL RECTIFICADOR DE GERMANIO, CUYA CONSTRUCCIÓN SE PARECE A LA DEL SILICIO, ES EL VARISTOR MÁS USADO DE LOS DE CONTACTO PUNTUAL; COMO SIRVE PARA LOS MISMOS FINES QUE UN TUBO DIODO, SE LE SUELE LLAMAR DIODO DE GERMANIO. LA MAYORÍA DE ESTOS RECTIFICADORES RESISTEN POTENCIALES INVERSOS DE 75 V, Y ALGUNOS HASTA EL DOBLE. - LOS DIODOS DE GERMANIO SE UTILIZAN MUCHÍSIMO EN CIRCUITOS DE COMUNICACIÓN Y EN CIRCUITOS ELECTRÓNICOS INDUSTRIALES.

3) SISTEMAS ELECTROLÍTICOS.

SI SE INTRODUCE UN ELECTRODO DE DETERMINADO METAL "VÁLVULA" - RECUBIERTO CON UNA PELÍCULA BARRERA DENTRO DE UN ELECTROLITO Y LE APLICAMOS UNA CORRIENTE ALTERNA, DE ACUERDO CON LA CONEXIÓN EN SERIE DE LA FIGURA 4A, PODEMOS OBSERVAR QUE LA CORRIENTE A TRAVÉS DE LA RESISTENCIA R_L SIGUE UNA SOLA DIRECCIÓN, LO QUE QUIERE DECIR QUE EL SISTEMA METAL/PELÍCULA/ELECTROLITO ACTÚA COMO RECTIFICADOR.

EXISTEN MUCHOS SISTEMAS METAL/PELÍCULA/ELECTROLITO, EN LA MAYORÍA DE ÉSTOS, LA PELÍCULA BARRERA ES EL ÓXIDO Y A LOS RESPECTI-

VOS METALES SE LES HA DENOMINADO COMO METALES "VÁLVULA". ESTOS SON: Mg/MgO, Zn/ZnO, Al/Al₂O₃, Zr/ZrO₂, Ti/TiO₂, Nb/Nb₂O₅ Y Ta/Ta₂O₅.

EN ESTOS SISTEMAS, METAL/ÓXIDO/ELECTROLITO, SE CONOCE COMO -- SENTIDO DE "FORMACIÓN", "BLOQUEO" O "INVERSO", CUANDO EL METAL ES POSITIVO CON RESPECTO AL ELECTROLITO; POR EL CONTRARIO SE CONOCE -- COMO SENTIDO DE "DEFORMACIÓN", "CONDUCCIÓN" O "DIRECTO", CUANDO EL METAL ACTÚA COMO CÁTODO.

SIN EMBARGO LA CONDUCCIÓN NO SIEMPRE SE REALIZA CUANDO EL METAL ES NEGATIVO. SOBÍAS (152) ENCONTRÓ PARA EL ALUMINIO ALGUNOS ELECTROLITOS CON UNA POLARIDAD CONTRARIA A LA ANTERIOR, ESTOS ELECTROLITOS SON SOLUCIONES DE HNO₃ Y HCl Y SOLUCIONES DE METALES MULTIVALENTES COMO: Bi(NO₃)₃, Al(NO₃)₃, Th(NO₃)₃, AlCl₃ Y OTROS.

EN ESTOS ELECTROLITOS LA CORRIENTE NO PASA CUANDO EL METAL -- QUE LLEVA LA PELÍCULA BARRERA ES NEGATIVO Y LA CORRIENTE QUE CIRCULA POR EL SISTEMA PUEDE MEDIRSE CUANDO EL METAL ES POSITIVO.

EXISTEN OTROS SISTEMAS QUE PRESENTAN CONDUCCIÓN EN UN SÓLO -- SENTIDO COMO SON EL Ag/AgI EL Cu/CuI, EN CIERTAS CONDICIONES.

CAPITULO II

CARACTERISTICAS GENERALES DE LOS SISTEMAS DE RECTIFICACION ELECTROLITICA

Fenómenos de Formación Anódica

- 1) Propiedades de las películas de óxido sometidas a tensiones alternas
 - a) Características estáticas y dinámicas.
 - b) Deformación y reconstitución.
 - c) Influencia de la frecuencia y temperatura sobre las características dinámicas.
- 1) Relaciones entre la corriente de conducción y diversas variables.
 - a) Corriente de conducción y corriente de fuga.
 - b) La corriente de conducción como una función del tiempo.
 - c) El valor de saturación de la corriente de conducción como una función del voltaje en la dirección de bloqueo.
 - d) Influencia del espesor de la película sobre la corriente de conducción

Determinación de espesores para películas de óxido producidas por oxidación anódica

- a) Método gravimétrico.
- b) Método de la resistencia

- c) Método óptico.
- d) Estructura de la capa de óxido.
- 5) Interpretación de los fenómenos ocurridos en la película de óxido bajo diferentes condiciones
- 6) Capacidad y pérdidas dieléctricas.
 - a) Puente de corriente alterna, según Wagner.
 - b) Ejemplo de mediciones, para un espesor de película de óxido cualquiera.
 - c) Pérdidas dieléctricas y capacidad para diversas tensiones de formación
 - d) Medidas de la capacidad con el puente de corriente alterna.
 - e) Determinación balística de la capacidad.
 - f) Interpretación de los fenómenos capacitivos.
- 7) Determinación de Impedancias.
 - a) Sistemas de medición
 - b) Análisis de los resultados.

CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS SISTEMAS DE RECTIFICACION - ELECTROLITICA.

1) FENOMENO DE FORMACION ANODICA

EN TODOS LOS SISTEMAS METAL/ÓXIDO/ELECTROLITO, CUANDO SE APLICAN POTENCIALES DE CORRIENTE DIRECTA, TOMANDO COMO ÁNODO AL METAL, SE PUEDEN OBSERVAR DOS CARACTERÍSTICAS INTERESANTES: EL VOLTAJE DE CENTELLEO Y EL VOLTAJE MÁXIMO.

EL VOLTAJE DE CENTELLEO SE CARACTERIZA POR UNA VARIACION A UN VOLTAJE DETERMINADO, DE LA CURVA V-T, QUE HASTA ESTE PUNTO HA SEGUIDO UNA TRAYECTORIA LINEAL, APARECIENDO ADEMÁS UN CENTELLEO SOBRE EL ÓXIDO FORMADO.

PARA VOLTAJES MÁS ELEVADOS O BIEN PARA POSTERIORES FORMACIONES OCURREN DOBLAMIENTOS O CODOS, HASTA UN PUNTO EN EL CUAL LA CURVA SE HACE ASINTÓTICA, DENOMINÁNDOSE A ÉSTE, VOLTAJE MÁXIMO.

CUANDO SE ALCANZA ESTE VOLTAJE VARÍA EL CARÁCTER DEL CENTELLEO, SE PRODUCE UN CRUJIDO Y DESPUÉS DE ALGÚN TIEMPO SE OBSERVA LA TENDENCIA DEL ELECTROLITO A DISOCIARSE. (119)

EL VOLTAJE MÁXIMO ES INDEPENDIENTE DE LA CORRIENTE Y DE LA TEMPERATURA DE FORMACIÓN. EN CAMBIO, DEPENDE FUERTEMENTE DEL MODO Y CONCENTRACIÓN DEL ELECTROLITO, LO MISMO QUE LAS CARACTERÍSTICAS DEL METAL VÁLVULA. ESPECIALMENTE SE HA OBSERVADO (4) QUE EN CASI TODOS LOS CASOS AUMENTA LOGARÍTMICAMENTE CON LA DISOLUCIÓN DEL ELECTROLITO. TAMBIÉN DEPENDE DEL METAL VÁLVULA EMPLEADO, FIG. 7.

DE ACUERDO CON LOS ESTUDIOS HECHOS A DENSIDAD DE CORRIENTE CONSTANTE (119) SE HA PROBADO QUE EL VOLTAJE EN LA CELDA AUMENTA CASI PROPORCIONALMENTE CON EL TIEMPO, HASTA EL CODO 1, DESPUÉS DE

ÉSTE HAY UN FUERTE CAMBIO DE PENDIENTE, Y ENTRE LOS CODOS 1 Y 2 SE PUEDE CONSIDERAR COMO UNA LÍNEA RECTA. EN ALGUNOS METALES COMO-Sb Y Bi, LOS CODOS 1 Y 2 SE ENCUENTRAN MUY PRÓXIMOS, VER FIG. 7

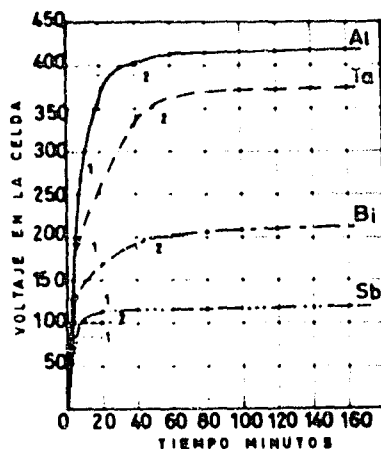


FIGURA 7.

CURVA DE FORMACION PARA
DIFERENTES SISTEMAS
METAL/OXIDO, CUANDO EL
METAL ES POSITIVO

CUANDO EL METAL V-LVULA (TA, Al, Zr, ETC.) SE SOMETE A UN -- POTENCIAL POSITIVO, SUMERGIDO EN UN ELECTROLITO DÉBIL Y MANTENIENDO EL VOLTAGE SIEMPRE CONSTANTE (113) SE FORMA INSTANTÁNEAMENTE UNA PELÍCULA DEL ÓXIDO RESPECTIVO Y LA CORRIENTE QUE FLUYE A TRAVÉS DEL CIRCUITO DISMINUYE HASTA UN VALOR MUY BAJO.

SI MANTENEMOS LA DENSIDAD DE CORRIENTE CONSTANTE, EL VOLTAGE AUMENTA PROPORCIONALMENTE CON EL TIEMPO, SIGUIENDO LAS CURVAS DE LAS FIGURAS ANTERIORES.

LA CORRIENTE RESIDUAL, LA CUAL PERMANECE DESPUÉS DE LA FORMACIÓN COMPLETA DE LA PELÍCULA, ES LLAMADA "CORRIENTE DE FUGA" Y PARECE SER DEBIDA A IMPUREZAS, LAS CUALES NO FORMAN PELÍCULA DE ÓXIDO Y PERMANECEN EN LA SUPERFICIE DEL METAL. ESTAS IMPUREZAS PUEDEN

SER DETERMINADAS POR ANÁLISIS ELECTROGRÁFICO (119). CUALQUIER IMPUREZA SOBRE LA SUPERFICIE DEL METAL DETIENE LA FORMACIÓN DE LA PELÍCULA, FORMÁNDOSE UN "PORO" A TRAVÉS DE LA CAPA DE ÓXIDO.

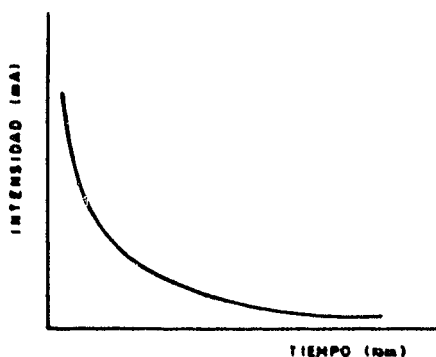


FIGURA 8.
CURVA DE FORMACION ANODICA
PARA SISTEMAS
METAL "VALVULA" / OXIDO / ELECTROLITO.

ESTE PORO CONTIENE ELECTROLITO Y ES LÓGICO QUE INFLUYA GRANDEMENTE EN LA CORRIENTE DE FUGA, A FORTUNADAMENTE ESTA CORRIENTE SE MINIMIZA POR UNA ACCIÓN ELECTROSMÓTICA, QUE EQUILIBRA EN PARTE LA CONDUCCIÓN IÓNICA.

EL ESPESOR QUE ALCANZA LA PELÍCULA DE ÓXIDO ES PROPORCIONAL AL VOLTAJE APLICADO DURANTE SU FORMACIÓN, SE HAN ENCONTRADO RELACIONES VOLTAJE Y ESPESOR, COMO SE VERÁ CON DETALLE EN CAPÍTULOS SIGUIENTES, SI EN CUALQUIER MOMENTO EL VOLTAJE DE FORMACIÓN ES SOBREPASADO, INTONCES RÁPIDAMENTE AUMENTA EL VOLTAJE HASTA NUEVO ESPESOR.

BAJO LA INFLUENCIA DEL VOLTAJE APLICADO, LOS IONES DEL METAL

(Al, Ta, Zr, etc.) QUE SON MUCHO MÁS PEQUEÑOS QUE LOS IONES OXÍGENO, EMIGRAN HACIA EL ELECTROLITO, Y AHÍ SE COMBINAN CON LOS IONES OXÍGENO PROVENIENTES DE LA DESCOMPOSICIÓN ELECTROLÍTICA DEL AGUA, (1,23 V PURA), DE ESTA MANERA LA PELÍCULA CRECE Y CONTINÚA CRECIENDO HASTA QUE EL VOLTAJE APLICADO NO ES SUFICIENTE PARA INDUCIR A LOS IONES METÁLICOS A QUE CRUCEN LA BARRERA DEL ÓXIDO (98). ESTO SE APLICA NO SOLO A LAS PELÍCULAS TALES COMO LAS DEL Al_2O_3 , Ta_2O_5 , ETC., LAS CUALES SON FORMADAS ELECTROLÍTICAMENTE POR MEDIO DE UN VOLTAJE APLICADO, SINO TAMBIÉN A AQUELLAS COMO LA PELÍCULA DE CuO , LA CUAL ES INHERENTE A LA REACCIÓN QUÍMICA (116) Y (137).

COMO SE HA DICHO ANTES, CUANDO EL METAL ES HECHO ÁNODO EN UN ELECTROLITO ADECUADO, UNA CARGA POSITIVA SE ESTABLECE EN ÉL Y UNA NEGATIVA SOBRE EL ELECTROLITO.

LA DOBLE CAPA DE CARGAS POSITIVAS Y NEGATIVAS PUEDEN SER RELACIONADAS COMO LA CARGA SOBRE UN CAPACITOR, EN EL CUÁL EL ESPACIO ENTRE AMBAS CARGAS FUNCIONA COMO DIELECTRICO. SIN EMBARGO NO ES TAN SIMPLE LA SUPOSICIÓN EN ESTE CASO, YA QUE NO SE TRATA DE CARGAS, SINO DE IONES.

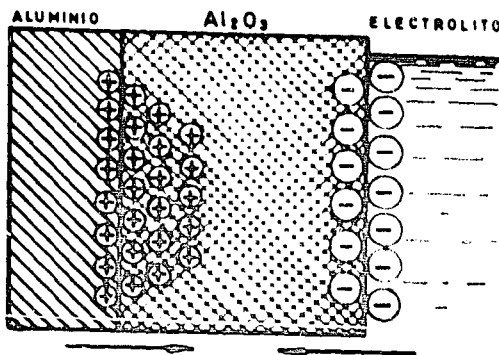


FIG. 9

ESQUEMA DEL POSIBLE PROCESO DE FORMACION ANODICA PARA UN SISTEMA "METAL VALVULA"/OXIDO/ELECTROLITO.

EN ESTE CASO SE CONSIDERAN A LOS IONES METÁLICOS COMO POSITIVOS Y A LOS IONES OXÍGENO COMO NEGATIVOS. TANTO LOS IONES METÁLICOS COMO LOS DE OXÍGENO DEBEN ACUMULARSE EN LA INTERFASE HASTA QUE LA CARGA SOBRE EL ELECTRODO AYUDE A ELEVAR EL POTENCIAL REQUERIDO, FACILITANDO LA OXIDACIÓN. LA EVOLUCIÓN DE OXÍGENO NO SE REALIZA ESTOS PROCESOS.

PODEMOS CONSIDERAR A LOS SISTEMAS METAL "VÁLVULA"/OXÍGENO/ELECTROLITO, COMO UNA CELDA EN LA CUAL EL METAL SEA EL ÁNODO, LA PELÍCULA DE OXÍGENO COMO CÁTODO Y LA CAPA DE OXÍGENO COMO ELECTROLITO - ASÍ SE PODRÁ HABLAR DE ESTE SISTEMA COMO UNA "CELDA BARRERA", FIG.9

EL PROCESO SE PUEDE CLASIFICAR EN 4 FASES:

1) FORMACIÓN DE IONES METÁLICOS EN LA INTERFASE METAL-PELÍCULA EN FORMACIÓN.

2) ADSORCIÓN SIMULTÁNEA DE UN NÚMERO EQUIVALENTE DE IONES OXÍGENO A LA INTERFASE ENTRE LA PELÍCULA EN FORMACIÓN Y EL ELECTROLITO.

3) MIGRACIÓN DE IONES METÁLICOS A TRAVÉS DE LA PELÍCULA EN FORMACIÓN.

4) REACCIÓN ENTRE LOS IONES DEL METAL, LOS CUALES LLEGAN AL BORDE DEL OXÍGENO, CON LOS IONES OXÍGENO ADSORBIIDOS AHÍ. LOS IONES OXÍGENO TAMBIÉN ALCANZAN A PENETRAR DENTRO DE LA PELÍCULA, SÓLO QUE COMO SON MUCHO MÁS GRANDES QUE LOS IONES METÁLICOS, QUEDAN CASI AL BORDE DE LA INTERFASE VARIABLE DE LA PELÍCULA.

LOS PASOS 1 Y 2 SON EXTREMADAMENTE RÁPIDOS, PUES SÓLO UN MOVIMIENTO DE ELECTRONES; LA REACCIÓN ES TAMBIÉN RÁPIDA; POR LO TANTO LA VELOCIDAD DEL PROCESO DEPENDE DEL DESPLAZAMIENTO DE UN NÚMERO EQUIVALENTE DE IONES A TRAVÉS DE UN SÓLIDO COMO ES EL OXÍGENO.

POR ESTA DIFERENCIA DE VELOCIDADES ES DE SUPONERSE QUE HABRÁ UN EXCESO DE IONES METÁLICOS EN LA INTERFASE METAL/ÓXIDO, Y CADA VEZ MENOS HASTA LA INTERFASE CON EL ELECTROLITO, DONDE HABRÁ UN EXCESO DE IONES OXÍGENO.

SE HA LLAMADO POR ESTO "POLARIZACIÓN ELECTROLÍTICA (98), - YA QUE ES NECESARIO UN AUMENTO DE TENSIÓN SUCESIVO PARA PODER INDUCIR EL MOVIMIENTO DE IONES METÁLICOS A TRAVÉS DE LA PELÍCULA CRECIENTE DE ÓXIDO.

CONVIENE HACER NOTAR QUE TAMBIÉN SE REALIZA LA FORMACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO AL SOMETER UN SISTEMA METAL "VÁLVULA"/ELECTROLITO DÉBIL BAJO CORRIENTES ALTERNAS, SÓLO QUE EN ESTE CASO ES UN PROCESO INTERMITENTE DE "FORMACIÓN"- "DEFORMACIÓN", YA QUE CADA SEMICICLO EN QUE ES NEGATIVO EL METAL, NO SÓLO SE SUSPENDE LA OXIDACIÓN, SINO QUE SE PUEBLEN LOS IONES OXÍGENO QUE HABÍAN LOGRADO PENETRAR EN LA INTERFASE MÓVIL.

2) PROPIEDADES DE LAS PELÍCULAS DE OXIDO SOMETIDAS A TENSIONES ALTERNAS

A) CARACTERÍSTICAS ESTÁTICAS Y DINÁMICAS.

COMO SE MENCIONÓ ANTES VER FIGURA 3, SE LLAMAN CARACTERÍSTICAS ESTÁTICAS DE UN SISTEMA, AQUELLAS QUE SE OBTIENEN AL APLICAR POTENCIALES DE CORRIENTE UNIDIRECCIONAL, Y DINÁMICAS CUANDO LA CORRIENTE Y LA TENSIÓN ESTÁN VARIANDO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.

PARA ENTENDER MEJOR ESTOS TÉRMINOS SE HA SELECCIONADO LA GRÁFICA OBTENIDA POR DERKER Y VAN GEL (88) PARA UN SISTEMA ALUMINIO/ÓXIDO/ELECTROLITO, SIENDO LA PELÍCULA DE Al_2O_3 DE UN ESPESOR APROXIMADO DE 0,3 μ . VER FIGURA 10

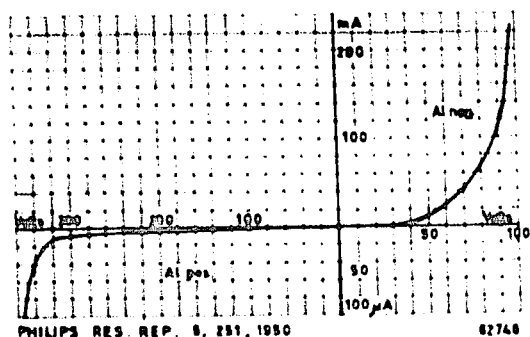


FIG. 10
 CARACTERÍSTICAS ESTÁTICAS
 CORRIENTE-TENSION
 PARA EL SISTEMA
 Al / Al₂O₃ / ELECTROLITO

COMO SE PUEDE VER, ESTA CARACTERÍSTICA ESTÁTICA INTENSIDAD - POTENCIAL ES PARECIDA A LAS DE LOS SEMICONDUCTORES, SIN EMBARGO - NO SUCEDE ASÍ CON LAS RELACIONES I-V EN CORRIENTES ALTERNAS, O SEAN LAS CARACTERÍSTICAS DINÁMICAS, YA QUE EN LOS SISTEMAS ELECTROLÍTICOS APARECE UNA CURVA EN FORMA DE "RIZO" EN AMBOS SENTIDOS, Y QUE POR SU SEMEJANZA CON LA CURVA DE MAGNETIZACIÓN DEL HIERRO SE HA DENOMINADO "HISTÉRESIS". ÉSTE FENÓMENO DE HISTÉRESIS CORRESPONDE MÁS EXACTAMENTE A UNA INERCIA ELÉCTRICA, (11) PUEDE VERSE ESTE FENÓMENO CLARAMENTE COMPARANDO LAS CURVAS I-V PARA LOS SISTEMAS Al/Al₂O₃ /ELECTROLITO Y Se/ALEACIÓN, RESPECTIVAMENTE. VER FIGURAS 12 Y 13.-

b) DEFORMACION Y RECONSTRUCCION.

SI SE SOMETE UN SISTEMA METAL "VÁLVULA", ÓXIDO/ELECTROLITO-BAJO UNA POLARIDAD CATÓDICA (METAL NEGATIVO) PODEMOS OBSERVAR QUE, AL APLICAR UN VOLTAJE CONSTANTE, LA CORRIENTE GENERADA POR V NO ES CONSTANTE, SINO QUE VARÍA CON EL TIEMPO, LA CORRIENTE ALCANZA UN VALOR INSTANTÁNEO I₀, DESPUÉS DE APROXIMADAMENTE 1 SEGUNDO, MAS --

DESPUÉS AUMENTA LENTA Y "ERRÁTICAMENTE" CON EL TIEMPO, COMO PUEDE VERSE EN LA FIGURA 11.

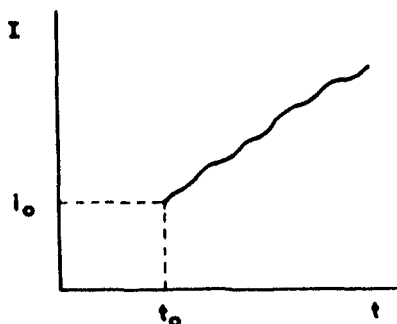


FIG. 11
LA CORRIENTE (I) DE UN RECTIFICADOR ELECTROLITICO COMO UNA FUNCION (t) DEL TIEMPO, CUANDO EL METAL ACTUA COMO CATODO.

COMO DESPUÉS DE VARIAS HORAS NO SE ALCANZA EL VALOR DE SATURACIÓN PUEDE SUPONERSE QUE OCURREN CAMBIOS QUE HACEN QUE LA PELÍCULA DE ÓXIDO ABATA SU RESISTENCIA. EL VALOR I_0 DEPENDE DE LAS CONDICIONES DE FORMADO O SEA LA "HISTORIA" DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO (86)

W. CH. VAN GEEL Y B. C. BOUMA HICIERON ESTUDIOS (75) PARA ANALIZAR EL FENÓMENO CORRESPONDIENTE A LA "FORMACIÓN"- "DEFORMACIÓN" DE LAS PELÍCULAS DE ÓXIDO, SOBRE SISTEMAS Zr/ZrO_2 , Ta/Ta_2O_5 Y Al/Al_2O_3 , COMPARÁNDOLOS CON SISTEMAS RECTIFICADORES DE SE Y SI.

EL ALUMINIO FUÉ OXIDADO EN SOLUCIÓN DE BÓRAX- ÁCIDO BÓRICO, A 100 V, DESPUÉS SE LE HIZO PASAR UNA CORRIENTE DE 0,5 A EN EL SENTIDO DE CONDUCCIÓN DURANTE 10 MINUTOS Y A 10 VOLTS. EL POTENCIAL VARÍA EN UN AMPLIO MARGEN DURANTE LOS PRIMEROS 10 MINUTOS.

PARA LA RECONSTRUCCIÓN SE APLICÓ UNA TENSIÓN ALTERNA DE 10 V, A 50 C/S; SE PUDO ENTONCES OBSERVAR QUE DESPUÉS DE 1,5 SEG EL-

SISTEMA PRESENTABA LAS MISMAS CARACTERÍSTICAS QUE ANTES DE LA DEFORMACIÓN. VER FIGURA 13.

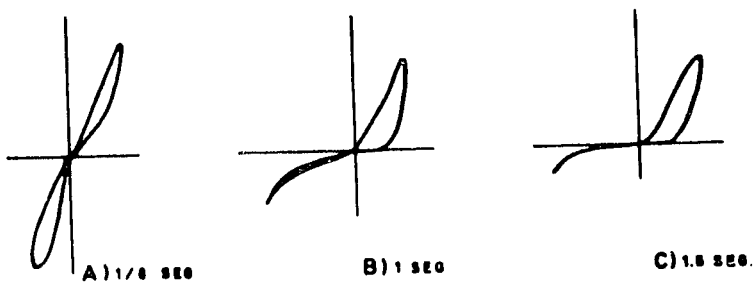


FIG. 12 DIAGRAMAS DE LAS CARACTERÍSTICAS (IV) DEL SISTEMA Al/Al_2O_3 / ELECTROLITO. DURANTE LA RECONSTITUCION

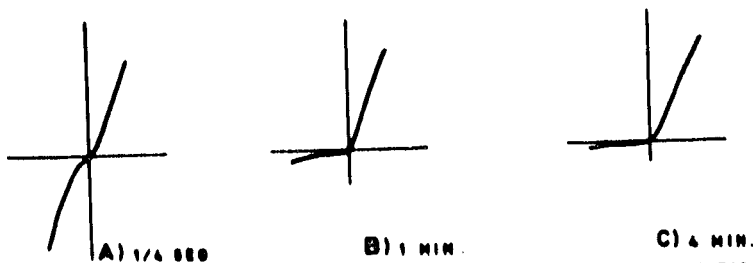


FIG. 13 DIAGRAMAS DE LAS CARACTERÍSTICAS (IV) DE UN RECTIFICADOR DE SELENIO DURANTE LA RECONSTITUCION

LOS SISTEMAS $Ta/Ta_2O_5/H_2SO_4$ DIL. Y $Zr/ZrO_2/H_3PO_4$ DIL. PRESENTAN MÁS O MENOS LAS MISMAS CARACTERÍSTICAS, SÓLO QUE EL SISTEMA Ta/Ta_2O_5 SE RECUPERA MÁS RÁPIDAMENTE 0.75 SEG. (EL Ta/Ta_2O_5 SE DEFORMÓ DURANTE 5 MIN.); PARA EL $Zr/ZrO_2/H_3PO_4$ DIL. SE NECESITARON 6 HORAS PARA DEFORMARLO, TAMBIÉN USANDO 0.5 A; PERO SE RECONSTITUYÓ TOTALMENTE EN 20 MINUTOS.

ESTOS SISTEMAS ELECTROLÍTICOS FUERON COMPARADOS CON UN SISTEMA $Se/ALEACIÓN$ (Sn, Cd, Bi) AL CUAL SE LE HACE PASAR UNA CORRIENTE DE 20 MA DURANTE 500 HORAS, PARA DESPUÉS RECONSTITUIRLO COMO EN LOS CASOS ANTERIORES. SUS CARACTERÍSTICAS DINÁMICAS MUESTRAN GRAN SEMEJANZA CON LOS RECTIFICADORES ELECTROLÍTICOS, FIG. 13.

SE PODRÍA PENSAR, DE MODO QUE PARECIERA VERIFICAR CON LAS OBSERVACIONES ANTERIORES, QUE LA PELÍCULA SE DISUELVE DURANTE LA DEFORMACIÓN. SIN EMBARGO SE HA COMPROBADO (75) QUE LA CAPACIDAD A 20 000 C/S DESPUÉS DE UNA DEFORMACIÓN MODERADA, PRÁCTICAMENTE NO HA VARIADO Y SÓLO PARA DEFORMACIONES MUY GRANDES VARÍA HASTA UN 5%

C) INFLUENCIA DE LA FRECUENCIA Y LA TEMPERATURA SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DINÁMICAS.

SE HA EXAMINADO LA VARIACIÓN DEL RIZO I-V EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA, Y AL MISMO TIEMPO, DE QUE MODO DEPENDEN LAS PROPIEDADES RECTIFICADORAS DE LA FRECUENCIA.

TODAS LAS MEDICIONES FUERON LLEVADAS A CABO SOBRE UNA PLACA DE ALUMINIO QUE TENÍA UN ESPESOR APROXIMADO DE 10^{-5} CM., HABIÉNDOSE OXIDADO LA PLACA A 100 V

LA CAPACIDAD DEL SISTEMA FUÉ PARA ESTE CASO PARTICULAR DE 0,095 μF . LA PLACA SE SUMERGÍO EN UNA SOLUCIÓN DE BÓRAX-BÓRICO. --

LAS CARACTERÍSTICAS CORRIENTE-TENSIÓN FUERON TOMADAS EN EL OSCILOSCOPIO DESPUÉS DE HABER APLICADO PARA CADA CASO, DURANTE 5 MIN. UNA TENSIÓN DE 100 V EN EL SENTIDO DE FORMACIÓN. ÉSTO FUÉ NECESARIO PARA TENER EN CADA CASO LAS MISMAS CONDICIONES, PUES LA CORRIENTE AL TERNAL HACE CAMBIAR EL ESTADO DE LA PELÍCULA. EN SEGUIDA SE SOMETIÓ EL SISTEMA BAJO UNA TENSIÓN ALTERNA DE 10 V, A DIFERENTES FRECUENCIAS, LAS CURVAS I-V Y V-T FUERON TOMADAS DESPUÉS DE HABER APLICADO LA TENSIÓN ALTERNA DURANTE 15 SEGUNDOS. LA FIGURA 14 MUESTRA -- LOS RESULTADOS; LAS FIGURAS DE LA DERECHA REPRESENTAN LA CORRIENTE EN FUNCIÓN DEL TIEMPO, LAS DE LA IZQUIERDA REPRESENTAN LAS CARACTERÍSTICAS I-V. EN AMBAS SE PUEDE APRECIAR QUE LA CORRIENTE DISMINUYE FUERTEMENTE EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA.

SE OBSERVA QUE A 5000 C/S LA RECTIFICACIÓN PRÁCTICAMENTE HA DESAPARECIDO. EN LA FIGURA 14E SE APRECIA UNA CORRIENTE EN EL SENTIDO NO CONDUCTOR. LA CURVA I-T DE ÉSTA NO ES SENOIDAL, Y CIERTAMENTE LAS CARACTERÍSTICAS CORRIENTE-TENSIÓN SON DIFERENTES EN AMBOS SENTIDOS, LO MISMO QUE LAS CARACTERÍSTICAS TIEMPO-TENSIÓN. SE PUEDE DEDUCIR DE LA FIGURA 14 QUE LA CORRIENTE MÁXIMA DECRECE MÁS O MENOS PROPORCIONALMENTE EN RELACIÓN INVERSA A LA FRECUENCIA. SE HA DEMOSTRADO QUE LA TENSIÓN EN LOS BORNES DEL SISTEMA DIFIERE DE LA TENSIÓN APLICADA A LA PELÍCULA DE ÓXIDO, SOBRE TODO A BAJAS FRECUENCIAS, DONDE LAS CORRIENTES SON MÁS INTENSAS; ES DECIR QUE ESTA RESISTENCIA ES DEBIDA AL ELECTROLITO.

LA FIGURA 15 REPRESENTA EL ESQUEMA INTENSIDAD-TIEMPO, PARA UNA TENSIÓN ALTERNA DE 10 V, 50 C/S. LA DISTANCIA ENTRE DOS PUNTOS EN EL EJE DEL TIEMPO ES DE UN CINCUENTAVO DE SEGUNDO. EL EJE HORIZONTAL ES EL EJE DEL TIEMPO; PARA $t = 0$, COMIENZA LA CIRCULACIÓN -

DE LA CORRIENTE EN EL CIRCUITO Y PUEDE OBSERVARSE QUE LOS PUNTOS -
 DE MAYOR INTENSIDAD AUMENTAN MUCHO EN MAGNITUD, EN EFECTO LA CO--
 RRIENTE PUEDE AUMENTAR DURANTE CADA SEMICICLO, EN ESTE CASO 1/100
 SEGUNDO, DE LA TENSION APLICADA EN EL SENTIDO BUEN CONDUCTOR, ES -
 DECIR CUANDO AL METAL LE CORRESPONDA EL POLO NEGATIVO.

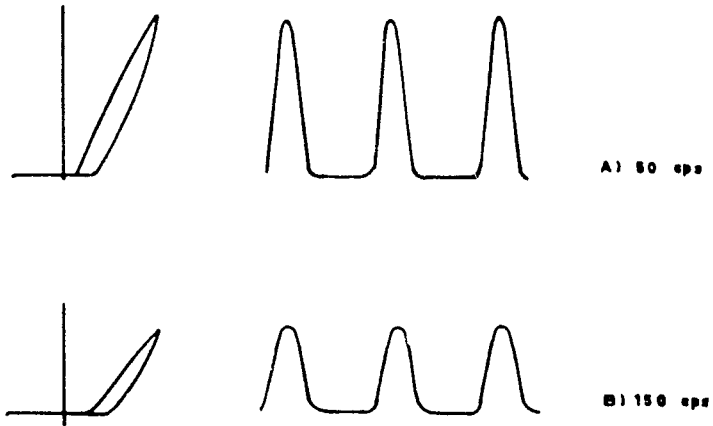


FIGURA 14. INFLUENCIA DE LA FRECUENCIA SOBRE LAS CARACTERISTICAS
 (IV), IZQUIERDA, E (II), DERECHA.

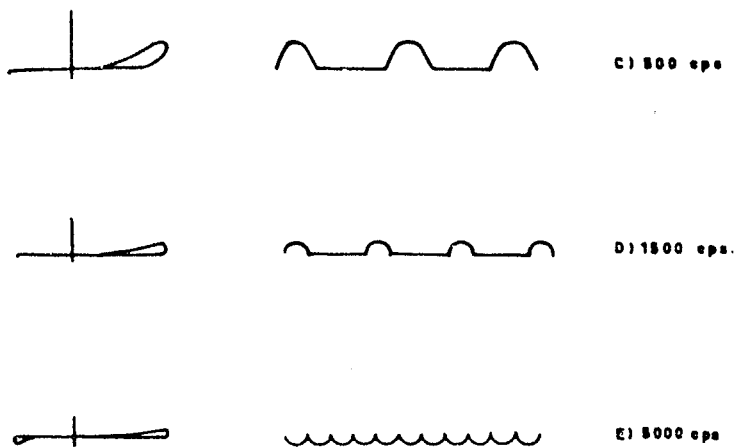


FIGURA 14 INFLUENCIA DE LA FRECUENCIA SOBRE LAS CARACTERISTICAS (IV), IZQUIERDA, E (i(t)) DERECHA.

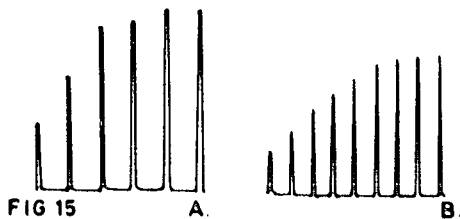


FIG 15
 A. B.
 CARACTERISTICAS (i(t)) AL INSTANTE DE APLICAR UNA TENSION ALTERNIA DE 10 V SOBRE UN SISTEMA $Al/Al_2O_3/ELECTROLITO$.
 A) A 50 cps Y B) 100 cps

LA FIGURA 15B REPRESENTA LA CORRIENTE EN FUNCIÓN DEL TIEMPO, INMEDIATAMENTE DESPUÉS DE APLICAR LA TENSIÓN ALTERNA, SÓLO QUE EN ESTE CASO LA FRECUENCIA ES DE 100 C/S. LA TENSIÓN EN EL SENTIDO BUEN CONDUCTOR ES AQUÍ EN UN INSTANTE DE 1/200 S. SE PUEDEN COMPARAR GRÁFICAS Y SE VE QUE EL PUNTO INICIAL MÁXIMO DE LA CORRIENTE - PARA EL SEGUNDO CASO ES MÁS PEQUEÑO QUE EL CORRESPONDIENTE A 50 C/S SE PUEDE DECIR QUE APROXIMADAMENTE DURANTE LOS 10 PRIMEROS SEGUNDOS LA CORRIENTE EN FUNCIÓN DEL TIEMPO GUARDA LA RELACIÓN:

$$i = i_{\text{MAX}} (1 - e^{-kt}) \dots\dots\dots(1).$$

DONDE, k ES UNA CONSTANTE.

LA CORRIENTE ALCANZA SU MÁXIMO DESPUÉS DE 10 SEGUNDOS Y EN SEGUNDA PROSIGUE UNA TRAYECTORIA LINEAL, AUMENTANDO LEVEMENTE CON EL TIEMPO.

BAJO LA INFLUENCIA DE LA POLARIDAD QUE APARECE CON EL ALUMINIO NEGATIVO Y EL ELECTROLITO POSITIVO, LA CORRIENTE EN EL SENTIDO BUEN CONDUCTOR ALCANZA CON EL TIEMPO VALORES MÁS GRANDES. EL SEGUNDO HECHO NOTABLE ES QUE LA MAGNITUD DE LA CORRIENTE EN EL SENTIDO BUEN CONDUCTOR (AL NEGATIVO) DISMINUYE CUANDO AUMENTA LA FRECUENCIA Y EN RELACIÓN CASI INVERSAMENTE PROPORCIONAL, DE MODO QUE CUANDO SE ALCANZAN LOS 5000 C/S LA RECTIFICACIÓN DESAPARECE PRÁCTICAMENTE.

TAMBIÉN SE HA COMPROBADO (89) QUE LA TEMPERATURA INFLUYE SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS $i-V$, LA FIGURA 16 REPRESENTA 2 CURVAS CORRESPONDIENTES A 20 Y 90°C RESPECTIVAMENTE. LA CURVA DE TRAZO COMPLETO REPRESENTA LA CARACTERÍSTICA A LA TEMPERATURA MÁS BAJA.

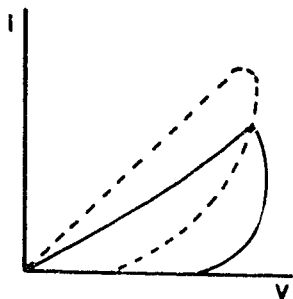


FIGURA 16 DIAGRAMA DE LA CARACTERISTICA DINAMICA DEL SISTEMA $Al/Al_2O_3/ELECTROLITO$ A $20^{\circ}C$ (CURVA LLENA) Y A $90^{\circ}C$ (PUNTEADA).

3) RELACIONES ENTRE LA CORRIENTE DE CONDUCCION Y DIVERSAS VARIABLES.

A) CORRIENTE DE CONDUCCION Y CORRIENTE DE FUGA.

DEKKER Y VAN GEEL (88) SUPUSIERON QUE LAS CORRIENTES EN AMBOS SENTIDOS ERAN PROPORCIONALES AL CUADRADO DE LOS VOLTAJES APLICADOS, DE DONDE EXPRESARON LAS SIGUIENTES RELACIONES:

$$I_F = \alpha V^2 \dots\dots(2) \quad I_C = \beta V^2 \dots\dots(3)$$

EXPERIMENTALMENTE ENCONTRARON PARA UNA PELÍCULA DE ÓXIDO DE ALUMINIO CON UN ESPESOR DE 0.35μ , LAS SIGUIENTES CONSTANTES:

$$I_F = 2.10^{-11} V^2 \quad I_C = 2.10^{-7} V^2$$

EN DONDE I ESTÁ A/CM^2 Y V EN VOLTS.

LA RELACION DE RECTIFICACION ES EN ESTE CASO PARTICULAR DEL ORDEN DE 10^4 .

HAY QUE HACER NOTAR QUE LA DIFERENCIA MÁS NOTABLE ENTRE --
 LOS SISTEMAS DE RECTIFICACIÓN ELECTROLÍTICA Y LOS VARISTORES ES --
 QUE LOS SISTEMAS ELECTROLÍTICOS TIENEN UNA CAPACIDAD MUY ELEVADA, --
 DEBIDO AL INSIGNIFICANTE ESPESOR DE LA PELÍCULA, POR EJEMPLO: PARA
 UNA PELÍCULA DE ALUMINIO FORMADA A 350 V ES DEL ORDEN DE 22000 μ F.

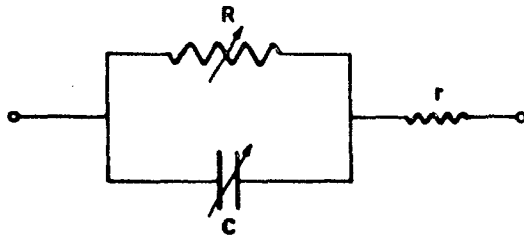


FIG. 17
 CIRCUITO EQUIVALENTE
 DE UN RECTIFICADOR
 ELECTROLÍTICO .

EL SISTEMA DE RECTIFICACIÓN ELECTROLÍTICA PUEDE SER CONSI-
 DERADO DE LA MANERA MÁS SENCILLA COMO UN CIRCUITO CON UNA RESISTEN-
 CIA VARIABLE (R) EN PARALELO CON UN CONDENSADOR TAMBIÉN VARIABLE --
 (C), AMBOS EN SERIE CON UNA RESISTENCIA CONSTANTE (r). EL VALOR DE
 LA RESISTENCIA EN PARALELO DEPENDE DE LA MAGNITUD DE LA TENSIÓN Y-
 DEL SENTIDO EN QUE SE APLICA LA CORRIENTE.

LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL SISTEMA $Al/Al_2O_3/ELECTROLITO$
 ESTÁN EN GRAN PARTE DETERMINADAS POR LA CONSIDERACIÓN ANTERIOR.

SI LA TENSIÓN APLICADA ES TAL QUE NO CIRCULA NINGUNA CO--
 RRIENTE APRECIABLE (Al POSITIVO), AL INVERTIR LA POLARIDAD, EL VA-
 LOR DE LA CORRIENTE DE DESCOMPOSICIÓN QUE CIRCULE ENTONCES DEPENDE
 RÁ, DEL TIEMPO DURANTE EL CUAL EL SISTEMA ESTUVO EN FORMACIÓN.

STÖRMER (123) HACER REFERENCIA DE ESTOS HECHOS COMO PRODUCIDOS POR COMPLEJOS FENÓMENOS DE "RELAJACIÓN", AL INVERTIR EL SENTIDO DE LA TENSIÓN APLICADA.

θ) LA CORRIENTE DE CONDUCCIÓN COMO UNA FUNCIÓN DEL TIEMPO.

Pistorius y van Geel aplicaron un voltaje de onda cuadrada (Figura 18) en ambas direcciones sobre un sistema $Al/Al_2O_3/ELEC$ TROLITO, DONDE LA PELÍCULA DE ÓXIDO TENÍA UN ESPESOR DE 0.1μ , PARA OBTENER UNA RELACIÓN ENTRE EL TIEMPO Y LA CORRIENTE DE CONDUCCIÓN. LOS RESULTADOS POR ELLOS OBTENIDOS SE ACERCAN A LA ECUACIÓN EMPÍRICA: $i = i_M(1 - e^{-kT})$.

DEBE TENERSE EN CUENTA QUE LAS MEDICIONES FUERON HECHAS -- ALGUNOS MINUTOS DESPUÉS DE HABER APLICADO EL VOLTAJE DE ONDA CUADRADA. SI SE APLICA ESTE TIPO DE VOLTAJE INMEDIATAMENTE DESPUÉS DE QUE EL ALUMINIO HABÍA SIDO ÁNODO DURANTE UN TIEMPO RELATIVAMENTE GRANDE, EL VALOR DE SATURACIÓN EN CADA HEMIPERÍODO PUEDE ESCRIBIRSE i_M COMO UNA FUNCIÓN "N" DEL NÚMERO DE PERÍODOS.

$$i_M = i_M (1 - e^{-k_1 N}) \dots\dots\dots(4)$$

DONDE k_1 ES UNA CONSTANTE

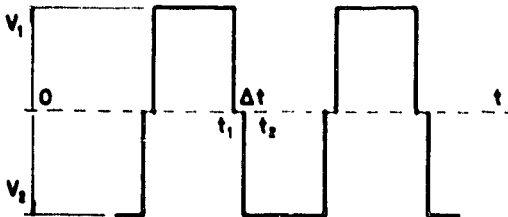


FIGURA 18
EJEMPLO DE TENSION ALTERNA RECTANGULAR EMPLEADA POR VAN GEEL (PHILIPS, RES. REPTS. 14, 124, 1969) PARA ESTUDIAR LAS RELACIONES CORRIENTE-TENSION.

EL VALOR DE SATURACIÓN AUMENTA HASTA QUE SE ALCANZA EL --- MÁXIMO. LA FIGURA 20 MUESTRA LA CORRIENTE EN LA DIRECCIÓN DE CON-- DUCCIÓN A TIEMPOS DIFERENTES, DESDE A HASTA D, INMEDIATAMENTE DES-- PUÉS DE QUE SE APLICÓ UN VOLTAJE RECTANGULAR, HABIENDO SIDO EL AI ÁNODO DURANTE UN TIEMPO RELATIVAMENTE LARGO. DE HECHO LA FIGURA 20 ES UNA REPETICIÓN DE LA 15. LA RECTIFICACIÓN SE HACE PRESENTE DES DE EL PRINCIPIO, EN EL CUÁL EL VALOR DE SATURACIÓN DE LA CORRIENTE SE VA CONSTRUYENDO A SÍ MISMO, HASTA QUE HA ALCANZADO UN VALOR MÁXIMO, COMO SE PUEDE APRECIAR EN LA FIGURA 19.

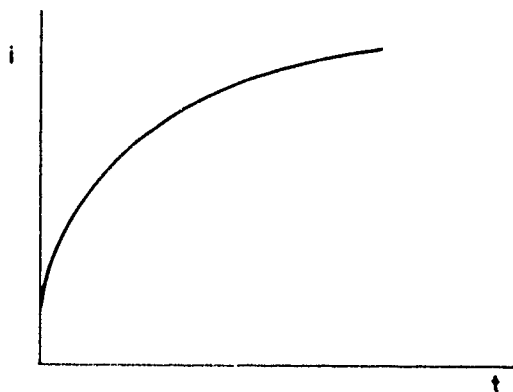


FIGURA 19
TRAYECTORIA DE LA CORRIENTE
COMO UNA FUNCION DEL TIEM
PO CUANDO SE APLICA UN
VOLTAJE RECTANGULAR. t ES
AQUI DE 0.06 SEG

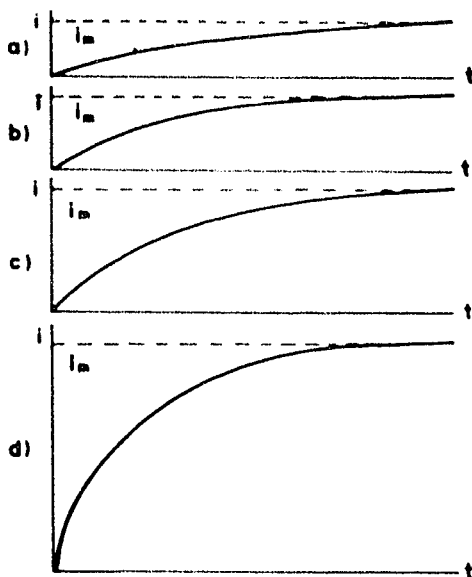


FIGURA 20
LA CORRIENTE DE CONDUCCIÓN
COMO UNA FUNCIÓN DEL TIEM-
PO AL APLICAR UN VOLTAJE
RECTANGULAR ALTERNO, PARA
DIFERENTES MOMENTOS a,b,c,d
DESPUES QUE EL AI HA SIDO
ANODO POR LARGO TIEMPO

c) EL VALOR DE SATURACIÓN DE LA CORRIENTE DE CONDUCCIÓN -
COMO UNA FUNCIÓN DEL VOLTAJE DE BLOQUEO.

SE ENCONTRÓ QUE DURANTE LAS MEDICIONES LLEVADAS A CABO POR
LOS INVESTIGADORES CITADOS ANTERIORMENTE, EL VOLTAJE DE BLOQUEO RE-
SULTÓ SER UNA FUNCIÓN DE LA CORRIENTE EN LA DIRECCIÓN DE CONDUCC-
CIÓN. LA FIGURA 21 SIRVE PARA ILUSTRAR ESTA FUNCIÓN, PUES APARECEN
COMPUTADOS LOS VALORES DE LOS VOLTAJES INVERSOS CONTRA EL VALOR DE
SATURACIÓN DE LA CORRIENTE EN EL SENTIDO DE CONDUCCIÓN. EN ESTE CA-
SO PARA UN VOLTAJE DE BLOQUEO DE 14 V EL VALOR DE LA CORRIENTE EN-
EL SENTIDO DE CONDUCCIÓN ES MUY PEQUEÑO, DEL ORDEN $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

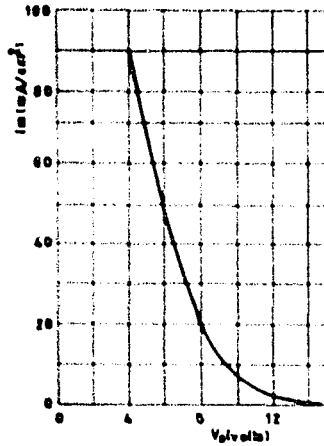


FIGURA 21 LA CORRIENTE DE CONDUCCION COMO UNA FUNCION DEL VOLTAGE DE BLOQUEO.

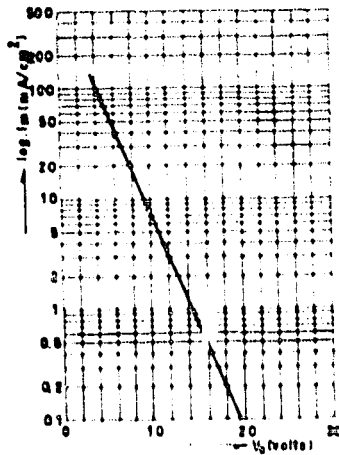


FIGURA 22 EL LOGARITMO DE LA CORRIENTE DE CONDUCCION GRAFICADO CONTRA EL VOLTAGE DE BLOQUEO.

EN LA FIGURA 22 EL LOGARITMO DEL VALOR DE SATURACIÓN DE LA CORRIENTE EN EL SENTIDO DE CONDUCCIÓN, SE TRAZÓ CONTRA EL VOLTAJE EN EL SENTIDO DE BLOQUEO.

SE PUEDE ESCRIBIR,

$$I_v = A e^{-B/V_s} \dots\dots\dots(5)$$

DONDE I ES LA CORRIENTE DE CONDUCCIÓN, V_s ES EL VOLTAJE DE BLOQUEO, MIENTRAS QUE A Y B SON CONSTANTES.

INFLUENCIA DEL ESPESOR DE PELÍCULA SOBRE LA CORRIENTE DE CONDUCCIÓN.

SE APLICÓ UN VOLTAJE DE ONDA CUADRADA DE 12 V, A SISTEMAS CON PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ESPESORES SUCESIVOS, MIDIENDO EL VALOR DE SATURACIÓN DE LA CORRIENTE. EL RESULTADO SE MUESTRA EN LA FIGURA 23. EL VALOR DE LA CORRIENTE NO CAMBIA MÁS DE 20% PARA UNA VARIACIÓN DEL ESPESOR DE PELÍCULA DE 2.6×10^{-6} CM. A 1.6×10^{-5} CM. LOS VOLTAJES EN LAS DOS DIRECCIONES TUVIERON LA MISMA AMPLITUD.

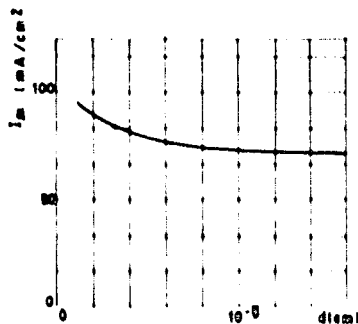


FIGURA 23 EL VALOR DE SATURACION DE LA CORRIENTE DE CONDUCCION COMO UNA FUNCION DEL ESPESOR DE PELICULA. AL APLICAR UN VOLTAJE RECTANGULAR ALTERNO (10700 PRP)

ADemás DEL ESTUDIO LLEVADO A CABO EN LOS LABORATORIOS DE LA PHILIPS APLICANDO TENSIONES DE ONDA CUADRADA, PARA ESTUDIAR LAS RELACIONES ENTRE LA CORRIENTE DE CONDUCCIÓN Y EL TIEMPO, EN SISTEMAS METAL/ÓXIDO/ELECTROLITO, ESTOS INVESTIGADORES HAN REPORTADO -- TAMBIÉN QUE AL APLICAR TENSIONES SENOIDALES LOS RESULTADOS SON MUY SIMILARES. PARA ESTO SE HIZO PASAR UNA DENSIDAD DE CORRIENTE DE 3.5 mA/cm^2 A TRAVÉS DE UNA PELÍCULA DE $5 \times 10^{-6} \text{ CM}$, SIENDO NECESARIO APLICAR UNA DIFERENCIA DE POTENCIAL DE 7 V, EN CAMBIO PARA UNA PELÍCULA DE ÓXIDO 6 VECES MÁS GRUESA SÓLO SE NECESITARON 9.5 V DE TENSION, LO QUE SIGNIFICA QUE SÓLO ES EXCEDIDO EL PRIMER VALOR EN UN 30%. POR LO ANTERIOR SE PUEDE AFIRMAR QUE EL POTENCIAL EN LOS BORNES DE UNA PELÍCULA DE ÓXIDO, SOMETIDA A UNA TENSION SENOIDAL, CUANDO SE MANTIENE LA CORRIENTE CONSTANTE, DEPENDE MUY POCO DEL ESPESOR DE AQUÉLLA

4) DETERMINACION DE ESPESORES PARA PELICULAS FORMADAS POR OXIDACION ANODICA .

LOS ESPESORES PRODUCIDOS POR OXIDACIÓN ANÓDICA SOBRE METALES COMO Al, Zr, ETC. PUEDEN SER DETERMINADOS POR DIVERSOS CAMINOS (92,97,99,129, 41). LOS MÉTODOS QUE A CONTINUACIÓN SE ENUMERAN SE HAN INVESTIGADO EMPLEANDO COMO METAL ALUMINIO.

A) MÉTODO GRAVIMÉTRICO

SE LLEVÓ A CABO LA OXIDACIÓN DE UNA PLACA DE ALUMINIO, TRATADA DE ANTEMANO CON SOLUCIONES DE KOH Y H_2SO_4 , POR MEDIO DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE BÓRAX/ÁCIDO BÓRICO, A 100°C . PARA ESTAS CONDICIONES EL VOLTAGE DE RUPTURA ES DE APROXIMADAMENTE 560 V, PERO SE EN-

PLEAN 500 V, OXIDANDO HASTA QUE LA CORRIENTE DE FUGA ALCANCE EL VALOR MÍNIMO. UNA VEZ TERMINADA LA OXIDACIÓN, PUEDE CONSERVARSE LA PELÍCULA DURANTE LA DISOLUCIÓN DEL ALUMINIO EN SOLUCIONES ALCALINAS O ÁCIDAS. (147, 148). SI LA DISOLUCIÓN DEL METAL NO ES MUY RÁPIDA, LA PELÍCULA PUEDE OBTENERSE EN FORMA DE UN DEPÓSITO MÁS O MENOS COHERENTE.

UNA VEZ OBTENIDO EL PESO DEL ÓXIDO, SE DETERMINA SU DENSIDAD, EFECTUÁNDOSE LOS CÁLCULOS DE LA SIGUIENTE MANERA:

SEA:

P - PESO DE LA LÁMINA ANTES DEL FORMADO (MG)

P' - PESO DEL ALUMINIO DISUELTO (MG)

U - PESO DE LA PELÍCULA DESPRENDIDA (MG)

ρ - DENSIDAD DE LA PELÍCULA (G/ML)

A - ÁREA DE LA LÁMINA DE ALUMINIO (CM²)

EL ESPESOR DE LA PELÍCULA ESTARÁ DADO POR:

$$U = \frac{U}{\rho A} \quad (\text{EN CM} \times 10^{-3}) \quad (6)$$

EL PORCIENTO DE ALUMINIO ESTÁ DADO POR LA RELACIÓN:

$$AI = \frac{U - (P - P')}{U} \times 100 \quad (7)$$

SEGÚN LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR BURGERS, CLAASSEN Y ZELNIKE (141), PARA UNA LÁMINA DE ALUMINIO FORMADA A 500 V RESULTAN LOS SIGUIENTES VALORES:

$$P - P' = 7,8 \text{ MG}$$

$$U = 16,8 \text{ MG}$$

$$\rho = 3,1 \text{ g/cc}$$

$$A = 100 \text{ cm}^2$$

SUSTITUYENDO EN LA ECUACIÓN 1 .

$$d = \frac{16.8}{3.1 \times 100} = 5.4 \times 10^{-5} \text{ cm} = 0.54 \mu$$

TAMBIÉN SE OBSERVÓ QUE LA COMPOSICIÓN DE LA PELÍCULA DIFIERE DEL Al_2O_3 PURO, Y DEL $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (BOHEMITA). EL PORCIENTO DE ALUMINIO SE CALCULÓ DE ACUERDO CON LA ECUACIÓN 2), OBTENIÉNDOSE 53.6% VALOR QUE SE ACERCA MÁS A LA COMPOSICIÓN EN PORCIENTO DEL Al_2O_3 PURO 52.9%, QUE AL DEL $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ DONDE TIENE UNA RELACIÓN DE 45%.

LA FIGURA 24 NOS MUESTRA EL PESO (G) DE UNA LÁMINA DE ALUMINIO DE $10 \times 10 \text{ cm} \times 110 \mu$, COMO UNA FUNCIÓN DEL VOLTAJE. LA LÁMINA FUÉ LAVADA SOLAMENTE CON ALCOHOL. ESTENIÉNDOSE, AL CONTACTO CON EL AIRE UNA FINA PELÍCULA DE ÓXIDO. SE ENCONTRÓ (44) UN AUMENTO EN EL PESO DE 10.9 MG., PARA UNA SUPERFICIE DE 200 cm^2 , AL OXIDARSE A -- 300 V. ESTE INCREMENTO REPRESENTA LA CANTIDAD DE OXÍGENO QUE HA REACCIONADO PARA FORMAR 23.2 MG DE Al_2O_3 . SI SE CALCULA EL ESPESOR D DE UNA PELÍCULA POR VOLT DE POTENCIAL APLICADO, SE ENCUENTRA LA RELACIÓN DE 12.5 Å/V

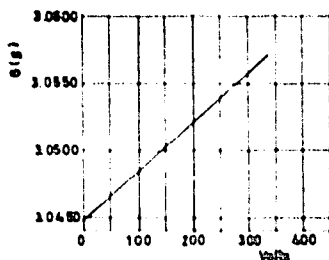


FIGURA 24 INCREMENTO EN PESO DE UNA PLACA DE ALUMINIO DE $10 \times 10 \text{ cm}$ COMO UNA FUNCIÓN DEL VOLTAJE DE FORMACION.

LA MISMA DETERMINACIÓN SE LLEVÓ A CABO LAVANDO LA LÁMINA --
 CON H_2SO_4 Y $K_2Cr_2O_7$, EN ESTE CASO LA RELACIÓN ENCONTRADA FUÉ DE --
 13.4 Ω/V .

B) MÉTODO DE LA RESISTENCIA.

UN ALAMBRE DE LONGITUD L Y DE SECCIÓN TRANSVERSAL A_1 ES SU--
 MERGIDO EN UNA SOLUCIÓN BÓRAX-BÓRICO Y OXIDADO. COMO RESULTADO DE--
 LA FORMACIÓN DE LA PELÍCULA, EL ÁREA TRANSVERSAL DEL ALUMINIO PURO
 DISMINUYE HASTA UN VALOR A_2 . LA RESISTENCIA DE UN CONDUCTOR CUAL--
 QUIERA QUE TENGA UNA SECCIÓN TRANSVERSAL A ES:

$$R \sim L/A$$

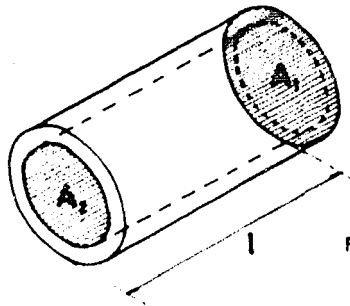


FIGURA 25

DE ACUERDO CON LA FIGURA 25, LA RESISTENCIA INICIAL R_1 Y LA
 FINAL R_2 , VALDRÁN RESPECTIVAMENTE:

$$R_1 \sim L/A_1$$

$$R_2 \sim L/A_2$$

DE DONDE:

$$A_2 = R_1/R_2 (A_1) \dots\dots\dots 1) (8)$$

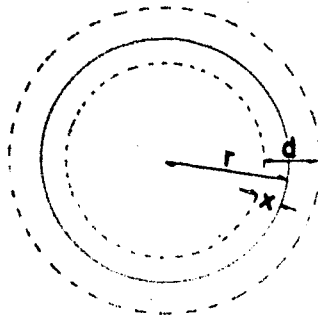


FIG. 26

$$A_1 = R^2 \dots\dots\dots (2) \quad (9)$$

$$A_2 = (R - x)^2 \dots\dots (3) \quad (10)$$

SUBSTITUYENDO (2) EN (3) EN 1, SE OBTIENE:

$$\pi (R - x)^2 = \frac{R_1}{R_2} \cdot \pi R^2$$

SIMPLIFICANDO SE TIENE:

$$x^2 - 2Rx = R^2 \left(\frac{R_1}{R_2} - 1 \right)$$

DESPRECIANDO EL VALOR DE x^2

$$-2Rx = R^2 \left(\frac{R_1 - R_2}{R_2} \right)$$

PERO, $R_2 - R_1 = \Delta R$

SIMPLIFICANDO TENEMOS QUE:

$$x = \frac{\Delta R}{R_2} \cdot \frac{R}{2} \dots\dots\dots (4) \quad (11)$$

SI EL PESO DEL ÓXIDO ESTÁ DADO POR $M(\text{Al}_2\text{O}_3)$, EL PESO ATÓMICO DEL ALUMINIO POR $A(\text{Al})$, LA DENSIDAD DEL ÓXIDO POR $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)$ Y LA DENSIDAD DEL ALUMINIO POR $\rho(\text{Al})$, LA RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA DE LA REACCIÓN TIENE LA FORMA QUE:



2 MOLES DE ALUMINIO PRODUCEN 1 MOL DE ÓXIDO.

ENTONCES SE TIENE:

$$x = \frac{A(\text{Al})}{4}$$

$$y = \frac{M(\text{Al}_2\text{O}_3)}{2A(\text{Al}_2\text{O}_3)}$$

$$x = \frac{A(\text{Al}) \rho(\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{Al}_2\text{O}_3) \rho(\text{Al})} \quad \text{..... (12)}$$

SUSTITUYENDO (12) EN (4)

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{g}{2} \cdot \frac{M(\text{Al}_2\text{O}_3) \rho(\text{Al})}{4A(\text{Al}) \rho(\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad \text{..... (11)}$$

DESDE LINDO OBTENEMOS QUE EL VALOR DEL ESPESOR ESTÁ DADO POR:

$$D = \frac{M(\text{Al}_2\text{O}_3) \rho(\text{Al})}{4A(\text{Al}) \rho(\text{Al}_2\text{O}_3)} \cdot \frac{\Delta R}{R_2} \quad \text{..... (13)}$$

DONDE D ES EL GRADO DEL ALAMBRE DE ÁREA A_1 ANTES DE LA OXIDACIÓN Y ΔR ES EL AUMENTO DE LA RESISTENCIA.

EN LA FIGURA 27 SE MUESTRA EL AUMENTO DE LA RESISTENCIA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE FORMACIÓN DE LA PELÍCULA SOBRE EL ALAMBRE.

(VER REFERENCIA 144)

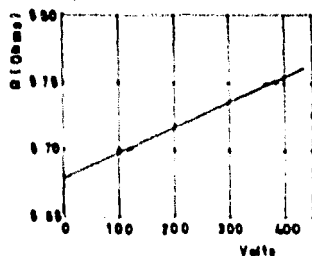


FIGURA 27 INCREMENTO EN LA RESISTENCIA DE UN ALAMBRE DE ALUMINIO COMO UNA FUNCION DEL VOLTAJE DE OXIDACION ($r = 48 \mu$)

c) MÉTODO OPTICO.

W. CH. VAN GEEL Y B. J. SCHELEN (44), OXIDARON UNA PLACA RECTANGULAR DE ALUMINIO, EN SECCIONES OXIDADAS CADA UNA A 5 V MÁS QUE LA SECCIÓN ANTERIOR Y LLEGANDO TODAS A UNA CORRIENTE DE FUGA MÍNIMA. ESTO SE PUDO HACER SACANDO POCO A POCO LA PLACA DEL ELECTROLITO HASTA CIERTA DISTANCIA FIJADA DE ANTEMANO PARA CADA VOLTAJE. DE ESTE MODO SE OBTUVIERON CAPAS ADYACENTES DE DIFERENTES ESPESORES FORMANDO ASÍ UN PRISMA ESCALONADO DE ÓXIDO. PARA MEJORAR LA SUPERFICIE DE REFLEXIÓN, FUE DEPOSITADA SOBRE EL ÓXIDO UNA DELGADA CAPA DE PLATINO DE 10^{-6} CM DE ESPESOR YA QUE SEGÚN LAS PRUEBAS QUE SE HICIERON LA PELÍCULA DE PLATINO NO ALTERA LA INTERFERENCIA DE LOS COLORES, SI EL PRISMA ES OBSERVADO CON LUZ MONOCROMÁTICA, LAS BANDAS OSCURAS DONDE OCURRE LA EXTINCIÓN, PUEDEN VERSE CLARAMENTE. EL ÍNDICE DE REFRACCIÓN FUE MEDIDO POR EL MÉTODO DE SUSPENSIÓN USANDO UNA LÁMPARA DE SODIO. EL RESULTADO FUE DE 1,67.

SE ENCONTRÓ QUE LOS MEJORES FRAGMENTOS DE LA PELÍCULA FUERON OBTENIDOS DESPUÉS DE LAVAR LA SUPERFICIE CON UNA SOLUCIÓN DE H_2SO_4 Y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

EL PRISMA USADO PARA MEDIR EL ESPESOR DE LA CAPA FUÉ LAVADO CON ALCOROL PORQUE EN ESTE CASO LOS COLORES FUERON MÁS INTENSOS. SE ENCONTRÓ UN VALOR PARA EL ESPESOR DE LA CAPA DE ÓXIDO DE $12,9 \frac{\text{Å}}{\text{V}}$. LOS MISMOS RESULTADOS FUERON OBTENIDOS LAVANDO LA PLACA CON MEZCLA CRÓMICA, ENTENDIENDO QUE EL PEQUEÑO AUMENTO EN EL ÁREA SUPERFICIAL, EL CUAL SE PRODUCE POR ESTE MÉTODO, NO TIENE INFLUENCIA SOBRE EL ESPESOR DE LA PELÍCULA MEDIDO POR EL MÉTODO ÓPTICO.

LA FIGURA 28 MUESTRA LAS POSICIONES DE LAS BANDAS OSCURAS TRAZADAS CONTRA SU NÚMERO DE ORDEN, PARA UN PRISMA DE 15 CM DE LARGO QUE FUÉ OXIDADO A 500 V Y A UNA DENSIDAD DE CORRIENTE CONSTANTE DURANTE EL MOVIMIENTO DE LA PLACA.

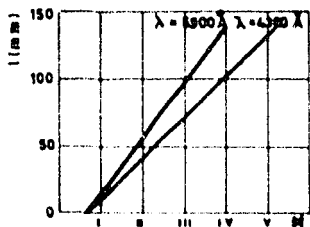


FIGURA 28 POSICION DE LAS BANDAS DE INTERFERENCIA CON LUZ MONOCROMATICA CON UN PRISMA PULIDO DE LA CAPA DE OXIDO. A LO LARGO DE LA ABCISA ESTAN GRAFICADAS EL NUMERO DE ORDEN DE LAS BANDAS OSCURAS. A LO LARGO DE LA ORDENADA LA POSICION DE LAS MISMAS.

DE ESTE MODO SE OBTIENE UN PRISMA CON REGULAR AUMENTO DE ESPESOR. EN LA MISMA FIGURA SE PUEDE VER QUE LA DISTANCIA ENTRE LAS DOS BANDAS ADYACENTES ES CONSTANTE, LO CUAL MUESTRA QUE EL ÍNDICE DE REFRACCIÓN NO DEPENDE DEL ESPESOR DE LA CAPA. WEISKIRCHNER (78) ENCUENTRA QUE "n" (ÍNDICE DE REFRACCIÓN) DEPENDE SOBRE TODO DEL ESPESOR Y REPORTA EL VALOR DE 1.59 PARA n_{NA} DE UNA CAPA DE ÓXIDO A 150 V DE FORMACIÓN.

D) ESTRUCTURA DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO.

INVESTIGACIONES DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA CON UN ESPECTRÓMETRO DE RAYOS X MOSTRARON QUE LA PELÍCULA DE ÓXIDO ES EN GRAN PARTE AMORFA.

EN GENERAL SE PUEDE DECIR QUE EL Al_2O_3 AMORFO ESTÁ COMPUESTO POR LOS ÁTOMOS DE OXÍGENO ARREGLADOS EN LA RED, LA CUAL ES A MENUDO DIFERENTE DEL SISTEMA CÚBICO. SIN EMBARGO LA RED "CLOSE-PACKET" NO NECESITA SIEMPRE SER PERIÓDICA. LOS ÁTOMOS DE ALUMINIO SE DISTRIBUYEN IRREGULARMENTE SOBRE ESPACIOS TETRAÉDRICOS Y OCTAÉDRICOS.

DESPUÉS DE LAVARLO CON H_2SO_4 Y $K_2Cr_2O_7$, EL ÓXIDO DE ALUMINIO AMORFO APARECE SOBRE LA LÁMINA DE ALUMINIO A TEMPERATURA AMBIENTE, SI LA OXIDACIÓN FUÉ LLEVADA A CABO A $100^{\circ}C$, DEBIDO A ESTA TEMPERATURA SE PRODUCEN AGREGADOS CRISTALINOS DE $\gamma' Al_2O_3$.

EL ALUMINIO QUE HA SIDO LAVADO CON AGUA HIRVIENDO SE RECUBRE DE UNA PELÍCULA DE BOHEMITA ($Al_2O_3 \cdot H_2O$). ESTA CAPA NO ACTÚA COMO AISLANTE EN EL ELECTROLITO.

LLEVANDO A CABO UNA OXIDACIÓN SOBRE LÁMINAS DE ALUMINIO RECUBIERTAS DE BOHEMITA PUEDE CALCULARSE EL ESPESOR Y COMPARARSE CON

EL ESPESOR DETERMINADO EXPERIMENTALMENTE. SE OBSERVÓ QUE ESTE ÚLTIMO RESULTA MAYOR QUE EL CALCULADO. SOBRE EL PESO DE LA PLACA ANTES Y DESPUÉS DEL PROCESO DE OXIDACIÓN SE ENCONTRÓ UN PEQUEÑO AUMENTO.

LA EXPLICACIÓN MÁS PLAUSIBLE ES QUE DURANTE LA OXIDACIÓN -- PARTE DE LA BOHEMITA SE CONVIRTIÓ A Al_2O_3 , YA QUE EL $\gamma' Al_2O_3$ SE FORMA DURANTE LA OXIDACIÓN AÚN A TEMPERATURA AMBIENTE, SEGÚN LO -- MUESTRAN LAS PRUEBAS CON HAYOS X.

EN SUMA SE PUEDE DECIR QUE LA OXIDACIÓN ANÓDICA A 100 °C DA SIEMPRE UN AUMENTO NO SÓLO DE DE ÓXIDO AMORFO SINO TAMBIÉN DE γ' -- Al_2O_3 . LA OXIDACIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE EN GENERAL SÓLO PRODUCE ÓXIDO AMORFO , EXCEPTO CUANDO SE ENCUENTRA ANTERIORMENTE UNA PELÍCULA DE BOHEMITA, YA QUE EN ESTOS CASOS SE FORMA TAMBIÉN EL $\gamma' Al_2O_3$

5) INTERPRETACION DE LOS FENOMENOS OCURRIDOS EN LA PELICULA DE OXIDO EN DIFERENTES CONDICIONES.

ES CALARO QUE EL ESTADO DE LA CAPA DE ÓXIDO NO ES ESTABLE.- DURANTE LA FORMACIÓN DE LA PELÍCULA EXISTE TAL ESTADO QUE LA RESISTENCIA EN AMBOS SENTIDOS ES MUY ELEVADA. DESDE QUE SE APLICA UNA TENSION ALTERNA APARECE UN NUEVO ESTADO, A CAUSA DEL CUAL LA CORRIENTE PASA EN EL SENTIDO BUEN CONDUCTOR (ALUMINIO NEGATIVO), Y POR EL CUAL AL MISMO TIEMPO SE EFECTÚA LA RECTIFICACIÓN. MAS ESTE ESTADO NO ES ESTABLE, PUES EN EL SENTIDO DE CONDUCCIÓN APARECE UN RIZO (CARACTERÍSTICAS CORRIENTE-TENSION), LO QUE SIGNIFICA QUE DURANTE EL PASO DE LA CORRIENTE LA ESTRUCTURA DE LA PELÍCULA CAMBIA. CUANDO LA TENSION AUMENTA, LA RESISTENCIA DISMINUYE, Y CUANDO LA TENSION DISMINUYE, EN EL MISMO HEMIPERÍODO, LA RESISTENCIA VARÍA -

MENOS.

DURANTE EL SEMICICLO POSITIVO (SENTIDO DE FORMACIÓN), LA PELÍCULA DE ÓXIDO VUELVE A UN ESTADO DE EQUILIBRIO, EL CUAL SIN EMBARGO NO ES IGUAL AL QUE RESULTA DESPUÉS DE LA FORMACIÓN DE LA PELÍCULA Y AL CUAL NO SE HA APLICADO NÚN NINGUNA TENSIÓN ALTERNA. EN EFECTO, SE HA SUPUESTO QUE INMEDIATAMENTE DESPUÉS DE HABER APLICADO UNA TENSIÓN ALTERNA, EL ESTADO DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO SE ENCONTRA BA EN TRANSICIÓN (BAJO LA INFLUENCIA DE LA CORRIENTE EN EL SENTIDO BUEN CONDUCTOR) HACIA UN NUEVO ESTADO. PARA FRECUENCIAS MUY ELEVADAS PASA UNA CORRIENTE MUY DÉBIL, YA QUE CIERTAMENTE EL TIEMPO DURANTE EL CUAL APARECE LA TENSIÓN EN EL SENTIDO DE CONDUCCIÓN ES -- MUY PEQUEÑO PARA PODER INDUCIR UN ESTADO DE FÁCIL CONDUCCIÓN DE LA CORRIENTE.

AHORA ES POSIBLE, DE ACUERDO CON LAS CONSIDERACIONES ANTERIORES DAR UNA IDEA DE LA CONSTITUCIÓN DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO. SE CONSIDERARÁ DESDE LUEGO EL PROCESO DE LA FORMACIÓN DE LA PELÍCULA. (11). ÉSTE PROCESO DESCANSA SOBRE UN FENÓMENO ELECTROLÍTICO, PUES BAJO LA INFLUENCIA DE UN ELEVADO CAMPO ELÉCTRICO SE PRODUCE UN --- TRANSPORTE DE IONES. SE PUEDE ADMITIR QUE LOS IONES DE ALUMINIO PA SAN A TRAVÉS DE LA RED (FIGURA 9) PARA DIRIGIRSE A ELECTROLITO, -- COMBINÁNDOSE ENTONCES CON LOS IONES OXÍGENO; PUDIÉNDOSE IMAGINAR -- QUE EL OXÍGENO PASA EN SENTIDO CONTRARIO, O BIEN AMBOS CASOS SIMUL TÁNEAMENTE. PARA CAMPOS INTENSOS, LA CONDUCTIVIDAD DEBIDA A LOS ELECTRONES ES MUY DÉBIL Y LA CONDUCTIVIDAD DEBIDA A LOS IONES ES IM PORTANTE.

EN CUANTO A LA NATURALEZA DE LA PELÍCULA FORMADA ES SABIDO QUE LA CAPA DE Al_2O_3 NO ES HOMOGÉNEA, Y TAMBIÉN ES CIERTO QUE EN -

EL LÍMITE DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO CON EL ALUMINIO EXISTE UNA ZONA DE MAYOR CONDUCCIÓN, DE ESPESOR MÁXIMO 3×10^{-6} CM. SE PUEDE ADMITIR QUE ESTA CAPA SE COMPONE DE ÓXIDO DE ALUMINIO CON EXCESO DE ALUMINIO, LO QUE LO CONVIERTE CONSECUENTEMENTE EN UN SEMICONDUCTOR. -- HARTMANN (118) DEMOSTRÓ QUE EL ALUMINIO AL ESTAR EN LA RED DEL ÓXIDO LO TRANSFORMA EN UN SEMICONDUCTOR POR EXCESO.

SE ADMITE COMO CIERTO QUE LA PELÍCULA SE COMPONE DE 3 PARTES. SOBRE LA PARTE SEMICONDUCTORA SE ENCUENTRA UNA PARTE AISLANTE PROPORCIONALMENTE MÁS GRUESA. EL ESPESOR TOTAL DE LA CAPA EN ESTE CASO ES DE 10^{-5} CM.

SE PUEDE PROPONER LA PREGUNTA: ¿ POR QUÉ ESTE SISTEMA SE COMPORTA COMO RECTIFICADOR Y POR QUÉ LA CONDUCTIVIDAD NO APARECE, SINO HASTA QUE SE APLICA UNA TENSIÓN EN EL SENTIDO DE CONDUCCIÓN ?

SE CONSIDERARÁ DESDE LUEGO LA INERCIA AL APARECER LA RECTIFICACIÓN. ESTE SISTEMA SE COMPONE DE UNA CAPA SEMICONDUCTORA POR EXCESO, SEPARADA DE LA INTERFASE LÍQUIDA POR UNA CAPA AISLANTE. -- POR LA PRESENCIA DE ESTA CAPA AISLANTE EL SISTEMA POSÉE UNA RESISTENCIA ELEVADA, QUE EJERCERÁ UNA INFLUENCIA MUY DESFAVORABLE SOBRE LA RECTIFICACIÓN; PUES CUANDO LA CORRIENTE CIRCULA EXISTE INMEDIATAMENTE UNA FUERTE CAÍDA DE TENSIÓN A TRAVÉS DE LA RESISTENCIA. -- NO SE PRECISARÁ TODAVÍA EL PROCESO DE RECTIFICACIÓN PERO ES CIERTO QUE LA SUPRESIÓN DE ESTA RESISTENCIA ES NECESARIA. ÉSTA SUPRESIÓN DEMANDA DE TIEMPO Y ENTRANA LA APARICIÓN DE LAS INERCIAS EN LAS PROPIEDADES RECTIFICADORAS.

SE TRATARÁ DE AVERIGUAR POR QUÉ DISMINUYE LA RESISTENCIA, ES DECIR. -- ¿ DE QUÉ MANERA LA CAPA AISLANTE SE HACE MÁS DELGADA ? -- PARA ESTO SE TIENE QUE ADMITIR, QUE PARA INTENSIDADES DE CAMPO BA-

JAS EN RELACIÓN CON LA INTENSIDAD DE CAMPO DE FORMACIÓN, SUBSISTE TODAVÍA UNA Cierta CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA.

W. CH VAN GEEL Y B. C. BOUMA (90) CONSIDERAN QUE LA PELÍCULA DE ÓXIDO SE VUELVE BUENA CONDUCTORA AL "LIBERARSE" EL ALUMINIO DE LA INTERFASE METAL/ÓXIDO O DISOLVERSE EN LA RED CRISTALINA DEL ÓXIDO, CON LO CUAL SE HACE MÁS DELGADA LA CAPA AISLANTE, Y AL APLICAR LA TENSIÓN A LOS BORNES DE ÉSTA, LA "ELECTRÓLISIS" SE HACE MÁS RÁPIDA, PUDIENDO PASAR LOS ELECTRONES DE LA CAPA SEMICONDUCTORA, ATRAVESAR LA ZONA AISLANTE (YA MUY DELGADA) Y VOLVER AL ELECTROLITO, AUMENTANDO ASÍ LA RECTIFICACIÓN.

ÉSTAS CONSIDERACIONES ACERCA DE LA NATURALEZA DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO, SIN EMBARCO NO EXPLICAN TOTALMENTE EL MECANISMO DE LA RECTIFICACIÓN. EN LA PARTE FINAL DEL PRESENTE TRABAJO SE TRATARÁ DE DAR UNA EXPLICACIÓN SATISFACTORIA A DICHO FENÓMENO.

6) CAPACIDAD Y PERDIDAS DIELECTRICAS.

A) DESCRIPCIÓN DEL PUENTE PARA LAS MEDICIONES CON CORRIENTE ALTERNA.

LA FIGURA 29 MUESTRA EL DISPOSITIVO UTILIZADO PARA LA MEDICIÓN DE CAPACITANCIAS CON CORRIENTE ALTERNA.

EL MONTAJE ES UN PUENTE DE WHEATSTONE CON UNA RAMA SEGÚN LA MODIFICACIÓN DE WAGNER. TODA LA RAMA DE WAGNER TIENE COMO OBJETO ELIMINAR LAS ADMITANCIAS PARÁSITAS QUE OCURREN NORMALMENTE EN UN PUENTE DE WHEATSTONE.

LA PARTE QUE CORRESPONDE AL PUENTE DE WHEATSTONE CONSTA DE UNA RAMA EN LA CUAL SE ENCUENTRA EL SISTEMA ELECTROLÍTICO CE. -

EN LA RAMA SIGUIENTE SE ENCUENTRAN UNA RESISTENCIA VARIABLE \bar{R} Y UNA CAPACITANCIA VARIABLE C QUE EQUILIBRAN EL VALOR DE LA CELDA C_e . LOS OTROS DOS BRAZOS DEL PUENTE DE WHEATSTONE CONSTAN DE DOS RESISTENCIAS R_1 Y R_2 A LAS CUALES SE LES ASIGNA UN VALOR FIJO, T ES UN TRANSFORMADOR QUE PERMITE AMPLIFICAR LA TENSIÓN A LOS BORNES DE LAS PLACAS DE DEFLEXIÓN VERTICAL DEL OSCILOSCOPIO, CONECTANDO LAS PLACAS DE DEFLEXIÓN HORIZONTAL EN BASE AL TIEMPO. T ES UN TRANSFORMADOR CON PANTALLA A TIERRA, PARA EVITAR LA TRANSMISIÓN DE EFECTOS CAPACITIVOS.

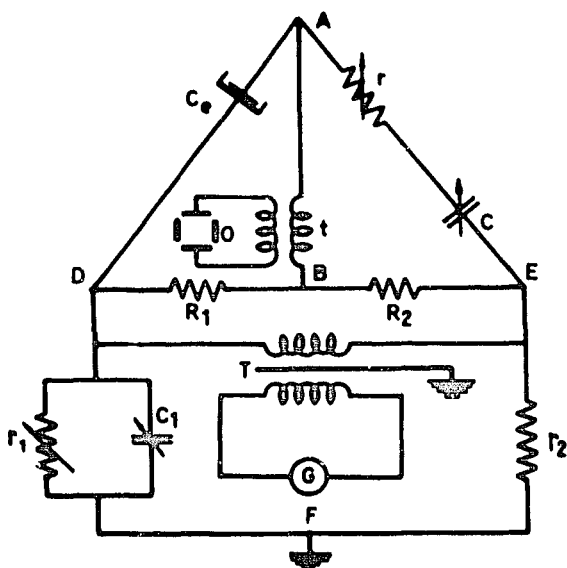


FIGURA 20
PUENTE DE CORRIENTE ALTERNA
SEGUN MODIFICACION DE
WASHER PARA DETERMINACIONES
DE CAPACITANCIAS

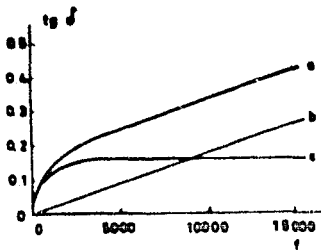
LA PARTE INFERIOR, O SEA LA TRAYECTORIA DESDE D HASTA E, ES LA RAMA DE WAGNER, QUE CONSTA DE UNA RESISTENCIA VARIABLE \bar{R}_1 EN PARALELO CON UNA CAPACITANCIA TAMBIÉN VARIABLE C_1 , Y POR OTRA PARTE UNA RESISTENCIA FIJA \bar{R}_2 .

EL OBJETO DE LA MODIFICACIÓN DE WAGNER, COMO SE NOTÓ ANTES, ES ELIMINAR LAS ADMITANCIAS PARÁSITAS QUE OCURREN EN EL PUENTE WHEATSTONE, Y PARA ESTO ES NECESARIO UN AJUSTE LABORIOSO.

EL PRIMER BALANCE QUE SE HACE ES COLOCANDO EL OSCILOSCOPIO ENTRE LOS PUNTOS A Y B, VARIANDO LOS VALORES DE LA RESISTENCIA Y CAPACIDAD DEL PUENTE HASTA QUE NO PASA NINGUNA CORRIENTE POR ESTA DERIVACIÓN. SE CONECTA EL OSCILOSCOPIO, AHORA ENTRE LOS PUNTOS B Y F, AJUSTANDO LA RAMA DE WAGNER HASTA QUE TAMPOCO HAYA CORRIENTE CIRCULANDO POR ESTOS PUNTOS.

SI SE CAMBIA DE NUEVO EL OSCILOSCOPIO A SU POSICIÓN ORIGINAL SE ENCUENTRA QUE ESTÁ DESBALANCEADO Y REQUIERE DE OTRO AJUSTE. UNA VEZ AJUSTADO POR SEGUNDA VEZ EL PUENTE, SE PASA DE NUEVO A LA RAMA DE WAGNER, QUE TAMBIÉN SE ENCUENTRA DESBALANCEADA. SE AJUSTA POR SEGUNDA VEZ LA RAMA DE WAGNER Y SE VUELVE A PASAR EL OSCILOSCOPIO ENTRE LOS PUNTOS A Y B. ASÍ SUCESIVAMENTE. SIN EMBARGO SE OBSERVA QUE CADA REAJUSTE TIENE UNA VARIACIÓN MENOR, HASTA EL PUNTO TAL QUE NO EXISTE DIFERENCIA ENTRE LOS BALANCES EN AMBAS RAMAS, SE CONSIDERA ENTONCES QUE EL PUENTE ESTÁ EQUILIBRADO, OBTENIÉNDOSE LOS RESULTADOS DE LA CELDA PROBLEMA EN FUNCIÓN DE LA RESISTENCIA Y CAPACIDAD VARIABLES: \bar{R} Y C .

B) EJEMPLO DE MEDICIONES PARA UN ESPESOR DE PELÍCULA DETERMINADO.



$tg \delta$ EN FUNCION DE LA FRECUENCIA (f)
 PARA UNA PLACA DE ALUMINIO
 FORMADA A 100 V.

FIG. 30

LA FIGURA 30 REPRESENTA UN EJEMPLO DE MEDICIÓN DE $TG \delta$ - PARA UNA PLACA DE ALUMINIO DE SUPERFICIE $2 \times 55 \text{ cm}^2$ Y PARA UN ESPE-- SOR DE LA PELÍCULA DE 0.1μ ; OXIDADA APROXIMADAMENTE A 100 V. AQUÍ SE DAN TANTO LAS CURVAS COMO LAS PÉRDIDAS DIELECTRICAS EN FUNCIÓN-- DE LA FRECUENCIA.

SI SE CONSIDERA AL SISTEMA $Al/Al_2O_3/ELECTROLITO$ COMO UN CONDENSADOR C EN PARALELO CON UNA RESISTENCIA R_p Y EN SERIE CON -- UNA RESISTENCIA R_s , SE PUEDE EXPRESAR:

$$TG \delta = R_s \omega C + \frac{1}{R_p \omega C} + \frac{R_s}{R_p^2 \omega C} \dots\dots\dots(14)$$

EL PRIMER TÉRMINO REPRESENTA LAS PÉRDIDAS SUPONIENDO QUE-- ADEMÁS DE C SOLAMENTE EXISTE R_s . EL SEGUNDO TÉRMINO SE OBTIENE CON-- SIDERANDO QUE SÓLO EXISTE R_p , ADEMÁS DE C . EL TERCER TÉRMINO CONSI-- DEHA LA EXISTENCIA DE AMBAS RESISTENCIAS, SIN EMBARGO SE PUEDE DES-- PRECIAR ESTE TÉRMINO CUANDO R_s ES MUCHO MENOR QUE R_p ($R_s \ll R_p$).

EN EL ESQUEMA DE LA FIGURA 31 TODAVÍA NO SE TOMAN EN CUEN-- TA LAS PÉRDIDAS DIELECTRICAS.

EN LA MAYOR PARTE DE LOS CASOS, CUANDO SE EMPLEAN FRE --
CUENCIAS MAYORES DE 50 C/S, EL VALOR DEL SEGUNDO TÉRMINO ES MUY PE
QUEÑO. PARA ESTE CASO, DONDE SE OXIDÓ LA PLACA DE ALUMINIO A 100 V
HASTA UNA CORRIENTE DE FUGA DE NO MÁS DE 0,1 MÁ LA RESISTENCIA DE
LA PELÍCULA r_p TIENE UN VALOR DE 1 MEGAOMM APROXIMADAMENTE.

EN LA FIGURA 30, SE PUEDE SUPONER (PARA FRECUENCIAS MAYO
RES DE 3000 C/S) QUE LA CURVA DE $\text{tg } \delta$ SE COMPONE DE UNA PARTE CONS
TANTE (CURVA C) Y DE UNA PARTE QUE CRECE PROPORCIONALMENTE CON LA
FRECUENCIA (CURVA B). LA CURVA C REPRESENTA LA DIFERENCIA ENTRE --
EL VALOR MEDIDO DE $\text{tg } \delta$ (CURVA A) Y LA CURVA B, QUE REPRESENTA LAS
PÉRDIDAS EN SERIE. ESTAS PÉRDIDAS EN SERIE SON DEBIDAS A LA RESIS
TENCIA DE ELECTROLITO.

LA PENDIENTE DE LA CURVA B (FIGURA 30) MUESTRA EL PRODUC
TO $r_s C$. PARA INDICAR COMO SE OBTUVIERON SEPARADAMENTE r_s Y C, APA
RECEN LAS FIGURAS 32 Y 33.

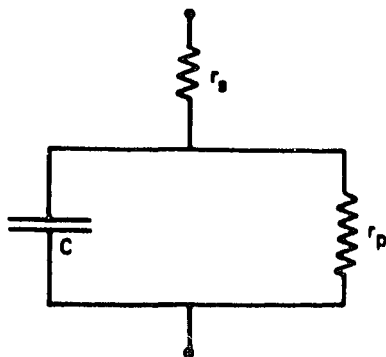


FIGURA 31 ESQUEMA EQUIVALENTE DEL
SISTEMA $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ELECTROLITO}$ SIN TENER
EN CUENTA LAS PERDIDAS DIELECTRICAS
 r_s • RESISTENCIA DEL ELECTROLITO
 r_p • RESISTENCIA DE FUGA .

LA PRIMERA REPRESENTA LA CAPACIDAD Y LA SEGUNDA LA RESISTENCIA, COMO FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA. AMBAS PELÍCULAS FUERON FORMADAS A 40 V.

EN EL PRODUCTO $R_5 C_5$, R_5 ES IGUAL A LA RESISTENCIA DEL ELECTROLITO. SE CONOCEN POR LO TANTO R_5 Y C_5 . PUESTO QUE PARA FRECUENCIAS ELEVADAS EL PRODUCTO $R_5 C_5$ ES CONSTANTE, C_5 TAMBIÉN ES CONSTANTE AL MENOS QUE LAS MEDIDAS O LAS OBSERVACIONES DE LAS MUESTRAS ESTÉN TOMADAS A FRECUENCIAS MUY BAJAS.

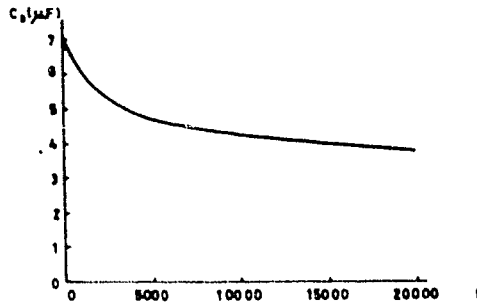


FIGURA 32 INFLUENCIA DE LA FRECUENCIA f SOBRE LA CAPACIDAD C_5

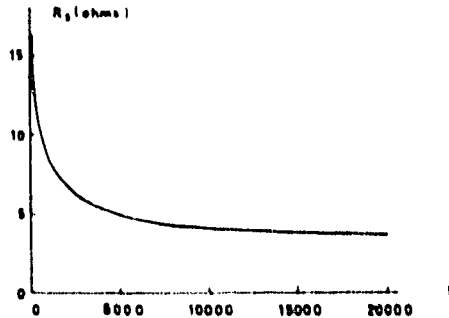


FIGURA 33 VARIACION DE LA RESISTENCIA R_5 CON LA FRECUENCIA f

DE ACUERDO CON EL ESQUEMA DE LA FIGURA 30, SE PUEDE CONSIDERAR AL SISTEMA COMO UN CONDENSADOR CON UNA RESISTENCIA EN SERIE PEQUEÑA (ELECTROLITO) Y UNA RESISTENCIA EN PARALELO MUY ELEVADA.

C) PÉRDIDAS DIELECTRICAS Y CAPACIDAD PARA DIVERSAS TENSIONES DE FORMACIÓN.

CUANDO SE HABLA DEL ESPESOR DE LA PELÍCULA SE ENCUENTRA INMEDIATAMENTE LA DIFICULTAD DEBIDA AL HECHO, QUE ESTE ESPESOR NO PUEDE SER CONOCIDO CON PRECISIÓN EN FUNCIÓN DE LA TENSIÓN DE FORMACIÓN.

SE HAN MEDIDO LAS CAPAS DE ÓXIDO CUYAS TENSIONES DE FORMACIÓN FUERON DESDE 10 A 400 V.

LA FIGURA 34 REPRESENTA LAS CURVAS DE LAS PÉRDIDAS DIELECTRICAS. SE PUEDE OBSERVAR UNA FUERTE DISMINUCIÓN DE LAS PÉRDIDAS DIELECTRICAS PARA TENSIONES DE FORMACIÓN MÁS ALTAS.

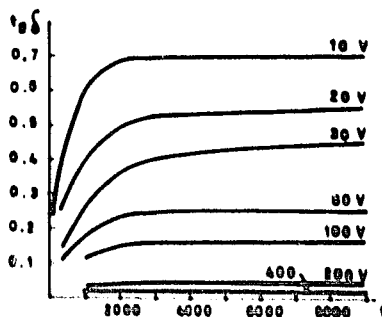


FIGURA 34 TANGENTE DE δ EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA f PARA DIVERSAS TENSIONES DE FORMACIÓN V

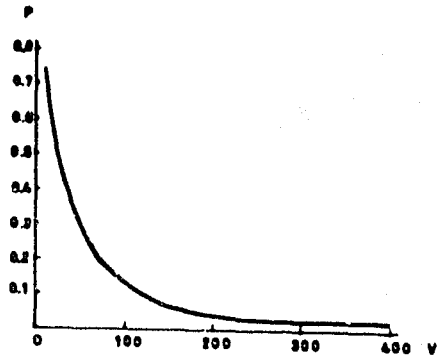


FIGURA 34 LAS PERDIDAS DIELECTRICAS COMO FUNCION DE LA TENSION DE FORMACION V

LA FIGURA 35 INDICA LOS VALORES DE SATURACION DE LAS PÉRDIDAS DIELECTRICAS (QUE APARECEN EN LA FIGURA 34) EN FUNCION DE LA TENSION DE FORMACION.

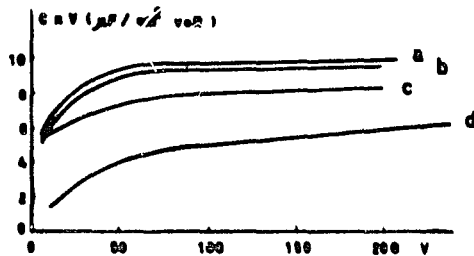


FIGURA 35 EL PRODUCTO VC EN FUNCION DE LA TENSION DE FORMACION V, DONDE C ES MEDIDA POR EL METODO BALISTICO

LA FIGURA 36 MUESTRA EL PRODUCTO DE LA TENSIÓN DE FORMACIÓN V , POR LA CAPACIDAD C , (VC) COMO UNA FUNCIÓN DE LA MISMA TENSIÓN DE FORMACIÓN.

SI SE CREYERA QUE LA PELÍCULA DE ÓXIDO ES DE COMPOSICIÓN HOMOGÉNEA LA CAPACIDAD C SERÍA PROPORCIONAL A $1/D$ Y SUPONIENDO QUE PARA LA FORMACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE ÓXIDO SE MANTUVIERA LA MISMA INTENSIDAD DEL CAMPO, ENTONCES $i = V/D$, DEBERÍA SER CONSTANTE Y POR LO TANTO V SERÍA PROPORCIONAL A D .

ACEPTANDO ESTA SUPOSICIÓN VC DEBERÍA TENER UN VALOR CONSTANTE, SIN EMBARGO SE HA CONSTATADO QUE EL PRODUCTO VC NO ES CONSTANTE Y PARA ESPESORES MUY REDUCIDOS LLEGA A SER 5 VECES MÁS PEQUEÑO QUE PARA GRANDES ESPESORES (A LA MISMA TENSIÓN DE 10 V.).

D) MEDIDAS DE LA CAPACIDAD POR EL MÉTODO DEL PUENTE DE WHEATSTONE MODIFICADO POR WAGNER.

SE TIENEN QUE HACER RESALTAR ANTES LOS SIGUIENTES PUNTOS: LAS PELÍCULAS DE ÓXIDO PRESENTAN PÉRDIDAS DIELECTRICAS, LAS CUALES SON APROXIMADAMENTE INVERSAMENTE PROPORCIONALES AL ESPESOR DE LA PELÍCULA. ÉSTO INDICA QUE LAS PÉRDIDAS TIENEN LUGAR EN UNA PARTE DE LA PELÍCULA QUE NO AUMENTA CUANDO LA CAPA DE ÓXIDO ENGRUESA.

SE PUEDEN ENTONCES DISTINGUIR DOS CASOS: LAS PÉRDIDAS TIENEN LUGAR EN EL LÍMITE DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO CON EL ALUMINIO, O BIEN EN EL LÍMITE DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO CON EL ELECTROLITO. EN AMBOS CASOS ES POSIBLE SUPONER CAPAS DOBLES, O CAPAS DE POLARIZACIÓN EN EL ELECTROLITO, O BIEN EL LÍMITE DEL ÓXIDO, PUES LA CAPACIDAD AQUÍ PRESENTA LAS PÉRDIDAS DE TALLS PELÍCULAS.

PARA DAR RESPUESTA A ESTOS PROBLEMAS, VAN GEEL Y BOUMA EXAMINARON ESTE SISTEMA REEMPLAZANDO EL CIRCUITO CAPACITIVO REAL (CON PÉRDIDAS) POR UN CIRCUITO COMO EL REPRESENTADO EN LA FIGURA 37.

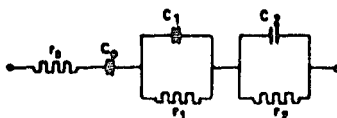


FIGURA 37 ESQUEMA EQUIVALENTE DE LA PELICULA, DONDE r_0 = RESISTENCIA DEL ELECTROLITO, C_0 PARTE AISLANTE DE LA PELICULA; C_1 Y C_2 JUNTO A LAS RESISTENCIAS EN PARALELO REPRESENTAN LA PARTE CONDUCTORA DE LA PELICULA.

SOBRE LA FIGURA; C_0 REPRESENTA LA PARTE SIN PÉRDIDAS DE LA CAPACIDAD, C_1 Y C_2 CON SUS RESPECTIVAS RESISTENCIAS MONTADAS EN PARALELO REPRESENTAN LA PARTE CON PÉRDIDAS Y r_0 REPRESENTA LA RESISTENCIA DEL ELECTROLITO. LA $TG \delta$ SE MIDE PARA UNA COMBINACIÓN COMO LA DE LA FIGURA 37 EN UN PUENTE DE CORRIENTE ALTERNA. EL OBJETIVO ES OBTENER UN VALOR DE $TG \delta$ APROXIMADAMENTE IGUAL A UNA CELDA CON UNA PLACA DE ALUMINIO OXIDADA A 10 V. NO SE QUIERE ENTRAR AQUÍ EN EL CÁLCULO DE LAS RESISTENCIAS Y CAPACIDADES, MAS SE INDICARÁ SOLOAMENTE, QUE PARA ESTE CASO LOS RESULTADOS REPORTADOS POR LA PHILLIPS EMERON: $C_0 = 12 \mu F$, $C_1 = 11 \mu F$, $C_2 = 5 \mu F$, $r_1 = 10 \Omega$, $r_2 = 3 \Omega$ Y $r_0 = 5 \Omega$. EL VALOR DE $TG \delta$ OBTENIDO CON ESTOS DATOS ES PRÁCTICAMENTE IGUAL QUE EL MEDIDO SOBRE UNA PLACA DE ALUMINIO DE 22 cm^2 OXIDADA A 10 V.

LA CURVA (A) DE LA FIGURA 38 MUESTRA LA $TG \delta$ PARA LA PLACA DE ALUMINIO MENCIONADA Y LA CURVA (B) REPRESENTA EL RESULTADO OBTENIDO POR UNA COMBINACIÓN COMO LA DE LA FIGURA 37.

EN EL CIRCUITO EQUIVALENTE, SE TOMÓ LA RESISTENCIA MEDIA DEL ELECTROLITO COMO $R_3 = 5 \Omega$. LAS PENDIENTES DE (A) Y (B) SON PRÁCTICA MENTE LAS MISMAS.

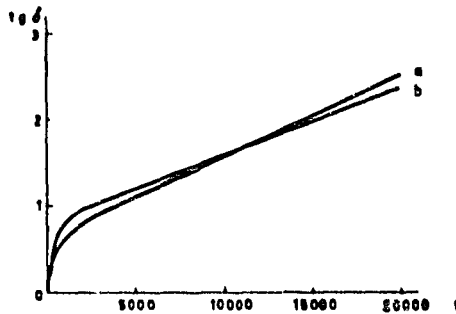


FIGURA 36 (a) $\lg Z$ EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA f DE UNA PLACA DE ALUMINIO OXIDADA A 10 V (22 cm²). (b) SIGUIENDO EL ESQUEMA DE LA FIGURA 37 EN EL CUAL $r_0 = 8$ ohms, $C_0 = 12 \mu F$, $C_1 = 11 \mu F$, $C_2 = 8 \mu F$, $r_1 = 10$ ohms, $r_2 = 3$ ohms.

PARA LA CURVA (b) DE LA FIGURA 36 CABE LA EXPLICACIÓN DEL ESQUEMA 37, DE LA SIGUIENTE MANERA:

CUANDO EN LA MEDICIÓN DEL PUNTE, SE COMPENSA EL SISTEMA --- POR UN CIRCUITO EN SERIE, FORMADO POR UNA CAPACIDAD Y UNA RESISTENCIA, ES POSIBLE EXPRESAR ESTA CAPACIDAD EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA

$$\frac{1}{C_3} = \frac{1}{C_0} + \frac{w^2 C_1 R_1^2}{1 + w^2 C_1^2 R_1^2} + \frac{w^2 C_2^2 R_2^2}{1 + w^2 C_2^2 R_2^2} \dots \dots (15)$$

EN EL CIRCUITO EQUIVALENTE, SE TOMÓ LA RESISTENCIA MEDIA DEL ELECTROLITO COMO $R_5 = 5 \Omega$. LAS PENDIENTES DE (A) Y (B) SON PRÁCTICA MENTE LAS MISMAS.

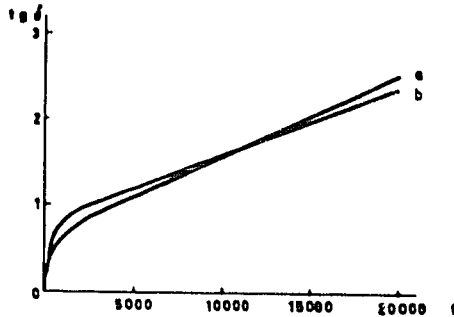


FIGURA 36 (a) $\text{tg } \delta$ EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA f DE UNA PLACA DE ALUMINIO OXIDADA A 10 V (22 cm^2). (b) SIGUIENDO EL ESQUEMA DE LA FIGURA 37 EN EL CUAL $r_0 = 5 \text{ ohms}$, $C_0 = 12 \mu\text{F}$, $C_1 = 11 \mu\text{F}$, $C_2 = 5 \mu\text{F}$, $r_1 = 10 \text{ ohms}$, $r_2 = 3 \text{ ohms}$.

PARA LA CURVA (b) DE LA FIGURA 36 CABE LA EXPLICACIÓN DEL ESQUEMA 37, DE LA SIGUIENTE MANERA:

CUANDO EN LA MEDICIÓN DEL PUENTE, SE COMPENSA EL SISTEMA --- POR UN CIRCUITO EN SERIE, FORMADO POR UNA CAPACIDAD Y UNA RESISTENCIA, ES POSIBLE EXPRESAR ESTA CAPACIDAD EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA

$$\frac{1}{C_y} = \frac{1}{C_0} + \frac{w^2 C_1 R_1^2}{1 + w^2 C_1^2 R_1^2} + \frac{w^2 C_2^2 R_2^2}{1 + w^2 C_2^2 R_2^2} \dots \dots (15)$$

DONDE: C_0 REPRESENTA LA CAPACIDAD DE LA PARTE AISLANTE DE LA PELÍCULA. DESPUÉS COMPROBARON QUE PARA MEDICIONES A FRECUENCIAS ELEVADAS, C_5 ES CONSTANTE EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA.

DE AQUÍ QUE PARA FRECUENCIAS ELEVADAS SE PUEDA ESTABLECER - ESTA RELACIÓN:

$$\frac{1}{C_0} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \dots\dots\dots(16)$$

SI SE REPRESENTA EL VALOR DE $1/C$ DE LA CURVA (D) EN LA FIGURA 36, EN FUNCIÓN DE LA TENSIÓN DE FORMACIÓN V , SE PUEDE ESCRIBIR:

$$\frac{1}{C} = \alpha V + \beta \dots\dots\dots(17)$$

SE PUDO OBSERVAR ANTES QUE HAY RAZONES PARA SUPONER QUE LA - PARTE AISLANTE DE LA PELÍCULA QUE PROVOCA LAS PÉRDIDAS, TIENE UN - ESPESOR PRÁCTICAMENTE CONSTANTE, Y QUE NO AUMENTA SINO SÓLO MUY PO - CO AL ENGROSAR LA PELÍCULA.

LA CONCLUSIÓN ES QUE:

$$\frac{1}{C_0} = \alpha V; \quad \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} = \beta \dots\dots\dots(18)$$

DE SUERTE QUE, SI SE SUPONE QUE PARA CADA TENSIÓN DE FORMA - CIÓN LA CONSTANTE DIELECTRICA DE LA PARTE AISLANTE DE LA PELÍCULA - ES LA MISMA, SE PUEDE DECIR QUE EL ESPESOR DE LA PARTE AISLANTE AU - MENTA PROPORCIONALMENTE A LA TENSIÓN, Y QUE LA PARTE CAPACITIVA DE LA PELÍCULA QUE PROVOCA LAS PÉRDIDAS ES CONSTANTE.

EL PASO SIGUIENTE DE VAN GEEL Y HOUMA, FUÉ ENCONTRAR DÓNDE - SE ENCUENTRA LA PARTE CAPACITIVA DE LA PELÍCULA QUE PROVOCA LAS --

PÉRDIDAS (0). SE VIÓ QUE PARA LA PLACA DE ALUMINIO FORMADA A 10 V- (SUPERFICIE 22 CM²) CORRESPONDÍA EN EL ESQUEMA EQUIVALENTE A C₁=11 UF Y C₂=5 UF.

LA COMBINACIÓN DE LOS VALORES C₁ Y C₂ CORRESPONDE A:

$$\frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} = 3.5 \mu F$$

SE PROPUSO ENTONCES OBSERVAR LA CAUSA DE LAS PÉRDIDAS DIE- LÉCTRICAS EN LA CAPA LÍMITE ÓXIDO/ALUMINIO, PUES ES MENOS VEROSÍMIL QUE LA CAPA DE ÓXIDO DEL LADO DEL ELECTROLITO SEA LA QUE POSEA UNA ZONA DE ESPESOR CONSTANTE QUE PROVOQUE LAS PÉRDIDAS.

SE SUPUSO QUE LA CAPA DE ÓXIDO DEL LADO DEL ALUMINIO CONTIENE UN EXCESO DE ÁTOMOS DE ALUMINIO, QUE SE HAN INCORPORADO EN LA RED, CONSERVANDO UNA GRAN CONDUCTIVIDAD POR ELECTRONES.

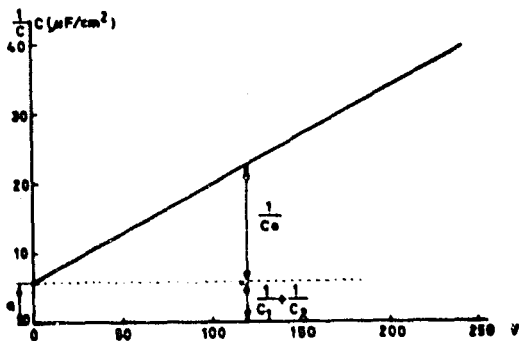


FIGURA 30. 1/C MEDIDA CON UN PUNTE DE CORRIENTE ALTERNA EN FUNCION DE LA TENSION DE FORMACION V.

SE REPRESENTA ENTONCES EN LA FIGURA 40) UNA COMPARACIÓN ENTRE EL VALOR $1/C$ EN FUNCIÓN DE LA TENSIÓN DE FORMACIÓN, ANTES Y -- DESPUÉS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO.

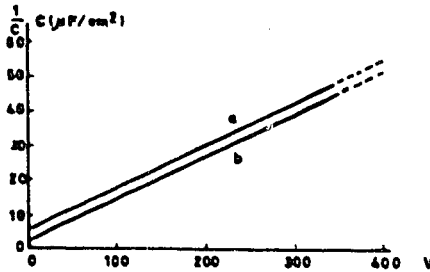


FIGURA 40 $1/C$ MEDIDA CON PUENTE DE CORRIENTE ALTERNA
(a) ANTES DEL TRATAMIENTO TÉRMICO.
(b) DESPUÉS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO.

LA CURVA (A) REPRESENTA $1/C$ ANTES DEL TRATAMIENTO TÉRMICO, Y LA CURVA (B) DESPUÉS DE ÉSTE. SE DEMOSTRÓ QUE LAS PENDIENTES DE LAS DOS PARTES LINEALES SON LAS MISMAS, YA QUE $1/C = \alpha V + \beta$ TIENE EL MISMO VALOR EN AMBOS CASOS, PERO SE REDUCE A LA MITAD DESPUÉS DE UN CALENTAMIENTO A 400°C.

SE DEDUCE DE ESTO QUE LAS CAPACIDADES C_1 Y C_2 HAN AUMENTADO EN MAGNITUD, DE ACUERDO CON LA RELACIÓN $\beta = 1/C_1 + 1/C_2$.

YA SEA QUE EL ESPESOR DE LA PARTE DE LA PELÍCULA QUE PROVOCA LAS PÉRDIDAS HAYA DISMINUIDO, O BIEN SEA QUE LA CONSTANTE DIELECTRICA DE ESTA PARTE HAYA AUMENTADO.

E) DETERMINACIÓN BALÍSTICA DE LA CAPACIDAD.

CUANDO SE MIDE LA CAPACIDAD POR EL MÉTODO BALÍSTICO, LAS DE-
TERMINACIONES DEPENDEN DEL TIEMPO TRANSCURRIDO ENTRE LA FORMACIÓN-
Y EL VOLTAJE APLICADO EN LA MEDICIÓN. ADEMÁS HAY UNA DIFERENCIA EN
LA MEDICIÓN YA SEA QUE LA TENSIÓN DE MEDIDA SE APLIQUE EN EL MISMO
SENTIDO O EN SENTIDO CONTRARIO DE LA TENSIÓN DE FORMACIÓN. AQUÍ SE
TRATAN LAS MEDICIONES CON EL VOLTAJE CORRESPONDIENTE A LA FORMA-
CIÓN.

SI SE HA MEDIDO LA CAPACIDAD POR EL MÉTODO BALÍSTICO INMEDI-
TAMENTE DESPUÉS DE LA FORMACIÓN, A LA CUAL LA TENSIÓN FUÉ APLICADA
DURANTE LARGO TIEMPO, SE OBTIENE UNA MEDIDA DE LA CAPACIDAD MÁS --
GRANDE QUE EN EL CASO DE CUALQUIER CONDENSADOR QUE HAYA ESTADO AL-
GÚN TIEMPO SIN TENSIÓN (24 HORAS) LA MAGNITUD DE LA TENSIÓN DE ME-
DIDA NO EJERCE NINGUNA INFLUENCIA SOBRE EL VALOR DE LA CAPACIDAD.

EN LA FIGURA 36 LA CURVA (A) REPRESENTA EL PRODUCTO VC , MEDI-
DO INMEDIATAMENTE DESPUÉS DE LA FORMACIÓN, LA TENSIÓN PARA ESTA DE-
TERMINACIÓN FUE IGUAL A LA TENSIÓN DE FORMACIÓN. TODAS LAS PELÍCUL-
LAS FUERON FORMADAS HASTA LA MISMA CORRIENTE DE FUGA $100 \mu A$. LA -
CURVA (B) MUESTRA EL PRODUCTO VC , MEDIDO PARA UNA TENSIÓN IGUAL A-
LA TENSIÓN DE FORMACIÓN, DESPUÉS DE QUE EL SISTEMA HABÍA ESTADO --
SIN CORRIENTE DURANTE 30 MIN.

LA CURVA (C) REPRESENTA VC CONTRA V PARA UNA TENSIÓN DE MEDI-
DA DE SÓLO 5 VOLTS; DESPUÉS DE LA FORMACIÓN.

SE COMPRUEBA QUE TODAVÍA EN ESTE CASO EL PRODUCTO VC NO ES-
CONSTANTE SINO QUE PARA LAS TENSIONES DE MEDICIÓN DÉBILES, LA DIFE-
RENCIA ENTRE LOS RESULTADOS OBTENIDOS MIDIENDO PELÍCULAS DELGADAS-
Y GRUESAS ES MÁS PEQUEÑO.

EN LA SUPOSICIÓN DE LA FIGURA 37, SE CONSIDERA UN CASO MUY-SIMPLE PUES SE HA CONSIDERADO UNA CAPA PERFECTAMENTE AISLANTE -- LA CUAL PASA BRUSCAMENTE A UNA CAPA CONDUCTORA, PARA UNA TRAYECTORIA DE VC TAL COMO SE REPRESENTA EN LA FIGURA 36, ES NECESARIO QUE LA CAPA SIN PÉRDIDA APAREZCA COMO C_0 , TENIENDO UNA CIERTA CONDUCTIVIDAD MUY DÉBIL. DE OTRO MODO NO SE PUEDE MEDIR SÓLO C_0 . EL PASO-DE LA CAPA AISLANTE A LAS CAPAS DE MAYOR CONDUCTIVIDAD SE HACE SIN DUDA PROGRESIVAMENTE. PARA ESTUDIAR ESTA CAPA INTERMEDIA ENTRE LAS PARTES CONDUCTORA Y AISLANTE (BAJO LA INFLUENCIA DE LA TENSIÓN DE MEDICIÓN) SE HA REPRESENTADO DEL MODO SIGUIENTE LA ESTRUCTURA DE - PELÍCULA, SEGÚN LA FIGURA 41.

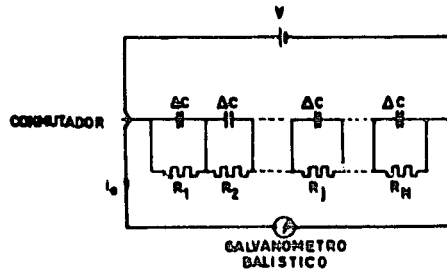


FIGURA 41 ESQUEMA EQUIVALENTE DE LA ESTRUCTURA DE LA CAPA DE OXIDO EN LA CUAL R_j ES UNA FUNCION DE LA PROFUNDIDAD DE LA PELICULA.

LA PELÍCULA SE PUEDE CONSIDERAR COMO UN GRAN NÚMERO DE CONDENSADORES DE LA MISMA CAPACIDAD C MONTADOS EN SERIE. SOBRE CADA-UNO DE ESTOS CONDENSADORES SE SUPONE MONTADA UNA RESISTENCIA EN PARALELO R_j Y LOS BORNES DEL SISTEMA ESTÁN SOMETIDOS A UNA TENSIÓN V . SE SUPONE QUE R_j PASA DESDE UN VALOR MUY DÉBIL R_1 HASTA UN VALOR $\underline{\epsilon}$

LLAVADO R_N . SI SE CALCULA UN IMPULSO DE LA CORRIENTE BALÍSTICA SE ENCUENTRA QUE:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} i_0(t) dt = v \Delta C \frac{\sum_{j=1}^{j=N} R_j^2}{\left\{ \sum_{j=1}^{j=N} R_j \right\}^2} \dots\dots\dots (19)$$

DONDE $i_0(t)$ ES LA CORRIENTE QUE ATRAVIESA EL GALVANÓMETRO - AL INSTANTE (T). SE CONSIDERARON DOS SUPOSICIONES SIMPLES DE ACUERDO CON LA VARIACIÓN DE R_j CON EL ESPESOR. EL OBJETO DE ESTE ESTUDIO FUÉ OBSERVAR LA VARIACIÓN DE VC RESPECTO AL VOLTAJE DE FORMACIÓN V.

EN EL PRIMER CASO SE SUPONE QUE EL VALOR R_j EN FUNCIÓN DE LA DISTANCIA (x) DESDE EL ELECTRODO DE ALUMINIO, VARÍA COMO SE HA INDICADO EN LA FIGURA 42.

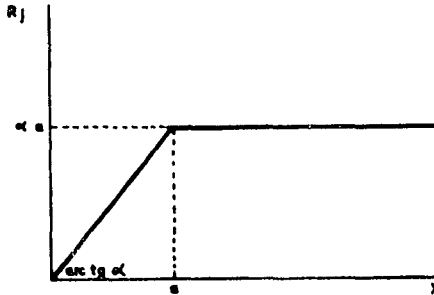


FIGURA 42 UN TRAZO ARBITRARIO DE R_j

$R_j = x$ ENTRE $x=0$ Y $x=a$; Y $R_j = a$ PARA x MAYOR QUE a .

SI SE SUPONE QUE CIRCUILA SIEMPRE UNA CORRIENTE DE FUGA Y QUE TODAS LAS PLACAS SE FORMARON A LA MISMA CORRIENTE ($1 \mu A/cm^2$), ESTO SIGNIFICA QUE:

$$V \sim \sum_{j=1}^N R_j \dots\dots\dots (20)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} i_0(t) dt \sim \frac{\sum_{j=1}^N R_j^2}{\sum_{j=1}^N R_j} \dots\dots\dots(21)$$

EN EL EJEMPLO QUE SE ESCOGIÓ SERÁ.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} i_0(t) dt \sim \alpha \cdot A \left\{ 1 - \frac{A}{6D-3A} \right\} \text{ PARA } D \text{ MAYOR QUE } A. \dots\dots(22)$$

EN ESTA FÓRMULA (D) REPRESENTA EL ESPESOR DE LA PELÍCULA.

LA FIGURA 43 REPRESENTA LA VARIACIÓN DE VC EN FUNCIÓN DE (D), DESPUÉS DE ESTA FÓRMULA. SE COMPROBÓ QUE LA CURVA TIENE LA MISMA TRAYECTORIA QUE PARA LAS MEDIDAS BALÍSTICAS (FIG. 30). SE INDICA QUE -- EL RESULTADO ES DEBIDO ÚNICAMENTE AL HECHO QUE C_0 TIENE UNA RESISTENCIA EN PARALELO Y DE QUE EXISTE UNA CAPA INTERMEDIA ENTRE LAS PARTES CONDUCTORA Y NO CONDUCTORA. SI C_0 NO TUVIERA RESISTENCIA EN PARALELO VC SERÍA CONSTANTE.

ADEMÁS SE PUEDE EXPRESAR:

$$R_j = f(x)$$

EN EL EJEMPLO ANTERIOR

$$R_j = A \left\{ 1 - e^{-Kx} \right\} \dots\dots\dots(23)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} i_0(t) dt \sim A \left[1 - \frac{1/2 \left\{ e^{-KD} - 1 \right\}^2}{KD + \left\{ e^{-KD} - 1 \right\}} \right] \dots\dots\dots(24)$$

EN LA FIGURA 44 EL VALOR DE $\int_{-\infty}^{+\infty} i_0(t) dt = VC$ ESTA REPRESENTADO EN FUNCIÓN DE D (ESPESOR) ÉSTA CURVA TIENE IGUALMENTE EL CARÁCTER - DE LA MEDIDA DESPUÉS DEL MÉTODO BALÍSTICO.

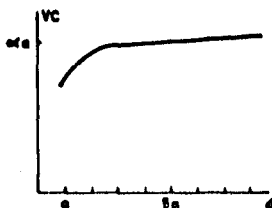


FIGURA 43 RESULTADOS DEL CALCULO DE VC, SUPONIENDO EL ESQUEMA DE LA FIGURA 42.

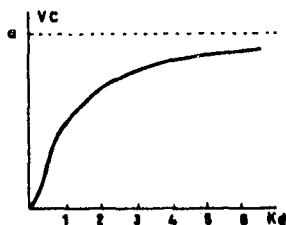


FIGURA 44 RESULTADO DEL CALCULO DE VC EN FUNCION DE V, SUPONIENDO QUE $R_j = R_{máx}(1 - e^{-Kd})$

NO ES SIMPLE DEDUCIR LA VARIACIÓN DE LA RESISTENCIA R_j EN --
 FUNCIÓN DE (x). DE TODOS MODOS SE HA COMPROBADO QUE LA CAPA INTERME--
 DIA DETERMINA EL CARÁCTER DE LA CURVA.

F) INTERPRETACIÓN DE LOS FENÓMENOS CAPACITIVOS.

SE PUEDE CONSIDERAR LA ESTRUCTURA DE LA CAPA DE ÓXIDO COMO --
 COMPUESTA POR UNA PARTE CONDUCTORA LOCALIZADA CERCA DE LA INTERFASE
 ALUMINIO/ÓXIDO Y DE UNA PARTE MALA CONDUCTORA CERCANA AL ELECTROLI--
 TO. ESTAS DOS ZONAS ESTÁN SEPARADAS POR UNA PARTE DEL ÓXIDO DE COM--
 POSICIÓN ESTEQUIOMÉTRICA Y TAMBIÉN ALTAMENTE AISLANTE. LA SUPERFI--

CIE QUE LIMITA LAS DOS PARTES PUEDE DESPLAZARSE BAJO LA INFLUENCIA DEL CAMPO, SEGÚN VAN GEEL Y LOS ESPESORES DE LAS PARTES BUENA Y MALA CONDUCTORA PUEDEN VARIAR.

EL HECHO QUE LA MEDICIÓN DE LA $TG \delta$, CON EL PUENTE DE CORRIENTE ALTERNA SEA INDEPENDIENTE DE LA PRESENCIA O AUSENCIA DE UNA TENSIÓN EN EL SENTIDO DE FORMACIÓN, INDICA QUE LA INFLUENCIA DEL CAMPO ACTÚA SOBRE LAS CAPAS, TENIENDO UNA ELEVADA RESISTENCIA EN PARALELO EN LA CAPA INTERMEDIA, LAS CUALES NO EJERCEN EN ESTE CASO MÁS QUE UNA LEVE INFLUENCIA SOBRE LA MAGNITUD DE $TG \delta$.

ESTA INTERPRETACIÓN ESTÁ CONFIRMADA POR EL HECHO DE QUE LOS CAMBIOS EN LAS PLACAS MODIFICAN LA CAPACIDAD BALÍSTICA, YA QUE ESTÁN CONTIGUAS A LA PARTE AISLANTE QUE DETERMINA DICHA CAPACIDAD. SE HA OBSERVADO UNA MODIFICACIÓN DE LA CAPACIDAD BALÍSTICA AL APLICAR PARA LA MEDICIÓN LA MISMA TENSIÓN CONTINUA A LA CUAL HABÍA ESTADO SOMETIDO EL SISTEMA.

SOBRE LA FIGURA 39, $1/C$ PUEDE SER EXPRESADO A PARTIR DE UNA TENSIÓN DE FORMACIÓN DE 10 V. POR LA FÓRMULA: $1/C = \alpha V + \beta$; DONDE $1/C = 0.14 V + 6.0 (\mu F/cm^2; VOLT.) \dots \dots \dots (25)$

CONSIDERANDO QUE ENTRE 0 Y 10 (EN LA FIGURA 39, 10 V ES EL MÍNIMO VALOR DE MEDICIÓN) $1/C$ VARÍA IGUALMENTE DE MODO LINEAL A LA TENSIÓN DE FORMACIÓN, YA QUE PARA $V=0$ SE DEBERÍA TENER $1/C = 6.0$ EN $(\mu F/cm^2)^{-1}$ QUE CORRESPONDE A $C = 0.166 \mu F/cm^2$; SIN EMBARGO ESTA CAPACIDAD ES MUCHO MÁS BAJA QUE LA DE UNA PELLÍCULA DE ÓXIDO EVENTUALMENTE PRESENTE. SE MIDIÓ ESTE VALOR Y NO ERA MENOR DE $1.2 \mu F$

ES IGUALMENTE DIFÍCIL EXPLICAR ESTE VALOR SUPLEMENTARIO DE $1/C$ REPRESENTADO EN LA FIGURA 39 POR (A), PARA UN ENGROSAMIENTO DU-

RANTE LA FORMACIÓN ENCIMA DE 10 V.

DE ACUERDO CON LA ECUACIÓN 25 SE HA DETERMINADO EL ESPESOR:

$$d = (3.8 \cdot 0.09V) \cdot 10^{-6} \text{ CM.} \dots\dots\dots(26)$$

SUPONIENDO QUE LA CONSTANTE DIELECTRICA SEA IGUAL EN TODA LA EXTENSIÓN DE LA PELÍCULA A 8.2 (141)

7) DETERMINACION DE IMPEDANCIAS.

A) SISTEMA DE MEDICIÓN.

EL SISTEMA Al_2O_3 ELECTROLITO, TIENE UNA IMPEDANCIA QUE PUEDE SER DETERMINADA EN UN PUNTE TIPO WHEATSTONE, PARA CORRIENTE-ALTERNA SEGÚN EL ESQUEMA DE LA FIGURA 45. EN ESTE PUNTE EL SISTEMA ELECTROLÍTICO ESTÁ LOCALIZADO EN EL TRAMO AC.

PARA NEUTRALIZAR LAS CAPACITANCIAS PARÁSITAS HACIA TIERRA, - EL CIRCUITO ESTÁ PROVISTO DE UN PUNTE AUXILIAR TIPO WAGNER. POR MEDIO DE ESTE PUNTE EL POTENCIAL DE B ES EQUILIBRADO AL POTENCIAL DE TIERRA. EL PUNTE AUXILIAR SE AJUSTA CON UNA RESISTENCIA R'_W Y UNA CAPACIDAD C'_W , DE ACUERDO CON EL PRINCIPIO EXPLICADO EN EL PUNTE PARA MEDICIÓN DE CAPACITANCIAS; PARA ESTE CASO EL SWITCH S DEBERÁ ESTAR EN POSICIÓN S_1 . EN POSICIÓN S_2 , LA IMPEDANCIA Z_{AC} ES MEDIDA SIN NINGÚN VOLTAJE. EN POSICIÓN S_3 SOBRE Z_{AC} HAY UNA TENSIÓN ALTERNA -- QUE PUEDE SER REGULADA DENTRO DE AMPLIOS LÍMITES. EL CONDENSADOR C' DE GRAN CAPACIDAD 120 μF FORMA LA CONEXIÓN ENTRE A Y S, PARA LA CORRIENTE ALTERNA EMPLEADA EN LAS MEDICIONES LA TENSIÓN ALTERNA ES SUMINISTRADA POR UN GENERADOR DE AUDIOFRECUENCIA (G), DANDO FRECUENCIAS HASTA DE 100 000 C/S. EN EL BRAZO CENTRAL DEL PUNTE HAY UN OSCILADOR DE RAYOS CATÓDICOS, EL CUAL ES USADO COMO INDICADOR, LA --

TENSIÓN ALTERNA ENTRE A Y B, LA CUAL DEBE SER REGULADA A CERO, ES AMPLIFICADA CON UN TRANSFORMADOR QUE ESTÁ CONECTADO A LAS PLACAS DE DEFLEXIÓN VERTICAL DEL OSCILOSCOPIO.

B) MÉTODO DE ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

CUANDO EL INDICADOR EN EL BRAZO AB NO MARCA CORRIENTE, LA IMPEDANCIA ESTÁ DADA EN RELACIÓN:

$$Z_{AC} : Z_{AD} = R_1 : R_2 \dots\dots\dots(27)$$

LA IMPEDANCIA DEL SISTEMA $Al/Al_2O_3/ELECTROLITO$, EN EL TRAMO-AC ES EQUIVALENTE A UN ARREGLO EN SERIE DE R_s Y C_s , (FIG. 46A), LA CUAL SE OBTIENE POR MULTIPLICACIÓN DE R_s' Y DIVISIÓN DE C_s' PARA LA RELACIÓN DEL PUENTE R_1/R_2 . C_s Y R_s DEPENDEN DE LA FRECUENCIA. CON AUMENTO EN LA FRECUENCIA, ÉSTA DISMINUYE Y SE APROXIMA A UN VALOR FINAL.

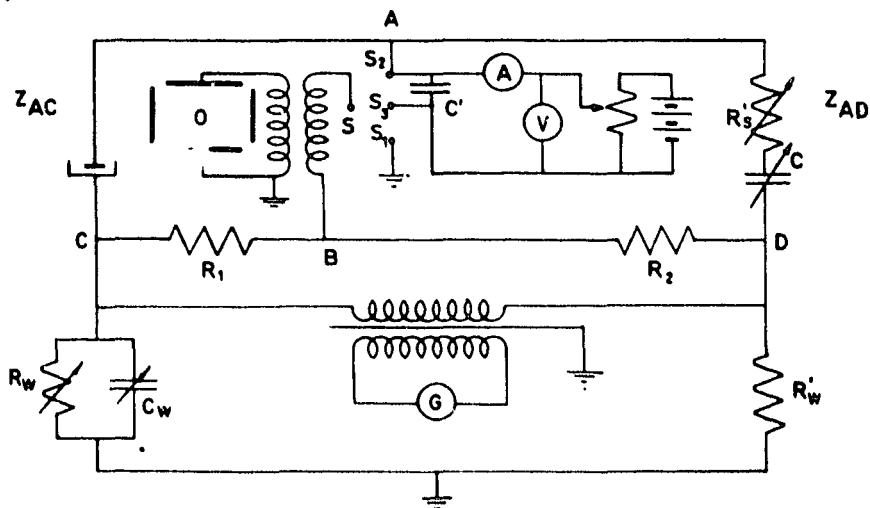


FIGURA 46 PUENTE DE WHEATSTONE-WAGNER PARA MEDICIONES DE IMPEDANCIAS.

LA CAPA DE ÓXIDO PUEDE SER REPRESENTADA ELÉCTRICAMENTE POR UN CIRCUITO COMO EL DE LA FIGURA 46 QUE ES UNA SUCESIÓN DE ELEMENTOS INDEPENDIENTES R_J Y C_J ($J = 1, 2, 3, \dots, N$)

DE LA EQUIVALENCIA DE LOS CIRCUITOS DE LAS FIGURAS 46A, Y -- 46B SE SIGUE LA RELACIÓN:

$$R_s = R_J F_J \quad (J = 1, 2, 3, \dots) \quad \dots\dots\dots(28)$$

$$\frac{1}{C_s} = \sum_1^J \frac{1}{C_J} G_J \quad (J = 1, 2, 3, \dots) \quad \dots\dots\dots(29)$$

DONDE:

$$F_J = \frac{1}{1 + \omega^2 R_J^2 C_J^2} \quad G_J = \frac{\omega^2 R_J^2 C_J^2}{1 + \omega^2 R_J^2 C_J^2} \quad (\omega = 2\pi f)$$

ES POSIBLE DEDUCIR DE R_s Y C_s (MEDIDAS EN EL PUENTE COMO FUNCIONES DE ω), LOS VALORES R_J Y C_J ($J = 1, 2, 3, \dots$)

ES CLARO, QUE LAS MEDIDAS DE LA IMPEDANCIA NO PUEDAN DAR INFORMACIÓN SOBRE EL ORDEN SUCESIVO DE LAS CONEXIONES EN PARALELO EN EL CIRCUITO ELÉCTRICO.

LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE MUCHOS ÓXIDOS "HOMOGÉNEOS" LLEVAN A UN DIAGRAMA SEMEJANTE AL DE LA FIGURA 46B. PARA DICHS MATERIALES POR LO MENOS PARTE DE LAS PÉRDIDAS PUEDEN ESTAR ATRIBUÍDAS A LOS PROCESOS DE "RELAJACIÓN" Y A OTROS QUE ESTÁN CAUSADAS POR DIFERENTES CONDUCTIVIDADES.

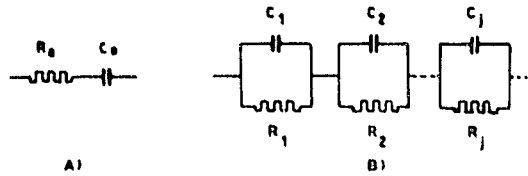


FIGURA 46 A) ARREGLO EN SERIE DE RESISTENCIAS Y CAPACITANCIAS COMO SE PUEDE MEDIR EN EL PUENTE B) CIRCUITO EQUIVALENTE DE LA CAPA DE OXIDO. CAPAS DE DIFERENTES RESISTIVIDADES.

CAPITULO III

- 1) Electrodo.
- 2) Instrumentos.
- 3) Reactivos.

1) E L E C T R O D O S.

ALUMINIO EN LÁMINA DE 1.5 MM DE ESPESOR, COMERCIAL (96-98%)

ALUMINIO EN BARRAS DE 7.9 MM Ø COMERCIAL (96-98%)

ALUMINIO EN LÁMINA, USADO COMERCIALMENTE COMO CÁTODO EN CONDENSADORES ELECTROLÍTICOS, 100 μ ESPESOR APROX., 99 % PUREZA.

ALUMINIO EN LÁMINA, USADO COMERCIALMENTE COMO ÁNODO PARA CONDENSADORES ELECTROLÍTICOS, 50 μ ESPESOR APROX. 99.8% APROX.

ALUMINIO GRANULADO Q. P. (APROXIMADAMENTE 99.5% PUREZA)

CARBÓN EN BARRAS Ø DE 7.9 MM. Y 10 MM. COMERCIAL

COBRE EN BARRAS, CALIDAD ELECTROLÍTICA, Ø DE 7.9 MM. COMERCIAL

COBRE EN LÁMINA, CALIDAD ELECTROLÍTICA, 250 μ ESPESOR. "

FIERRO LÁMINA COMERCIAL # 30

FIERRO LÁMINA COMERCIAL DE 1 MM. DE ESPESOR APROX.

FIERRO BARRAS (ACERO AL CARBÓN) COMERCIAL DE 10 MM Ø

MONEL (FIERRO Y NÍQUEL) LÁMINA DE 4 MM. ESPESOR, COMERCIAL.

PLÁTA EN LÁMINA COMERCIAL CALIBRE # 38

ZINC EN LÁMINA COMERCIAL, CALIBRE # 40

ZINC EN BARRAS DE 7.9 MM Ø, Q.P. CON ESPECIFICACIONES.

2) I N S T R U M E N T O S E M P L E A D O S.

AMPERÍMETRO PHYWE CON CARÁTULAS DE 1 A, 100 mA Y 10 mA

AUTOTRANSFORMADOR POWERSTAT DE 0 A 120 V, 1 A

AUTOTRANSFORMADOR VARIAC DE 0 A 140 V, 5 A

DÉCADAS DE RESISTENCIA LEEDS & NORTHRUP CO.

FUENTE DE CORRIENTE DIRECTA HASTA 2000 V, 100 W.

FUENTE DE CORRIENTE DIRECTA SPINCO DUOSTAT BECKMAN, CON CONTROL PARA INTENSIDADES Y VOLTAJES CONSTANTES.

FUENTE DE CORRIENTE DIRECTA HASTA 500 V. (30 W)

MICROAMPERÍMETRO SIMPSON PARA 100 μ A

MULTIPROBADOR CON ESCALAS PARA 10, 50 Y 500 V (D.C. Y A. C.)
0.5, 50 Y 500 MA (A.C. Y D.C.), 10 K Ω Y 1 M Ω .

OSCILADOR PHILIPS DE BAJA FRECUENCIA, HASTA 15000 C/S, TIPO-
6M230B, CON VOLTAJE MÁXIMO DE 25 V.

USCÍLOSCOPIO PHILIPS TIPO 6M5606

REÓSTATOS DE 89, 175 Y 264 OHMS.

3) R E A C T I V O S.

H₂SO₄ Q.P. $\rho = 1.82$

H₂SO₄ COMERCIAL GRADO TÉCNICO $\rho = 1.84$

ACIDO LÁCTICO

HNO₃ Q.P.

HCl Q.P.

H₃BO₃, COMERCIAL GRADO FARMACÉUTICO. U.S.P.

H₃BO₃, Q.P.

Na₂B₄O₇·10 H₂O, Q. P. CON ESPECIFICACIONES.

NaOH LENTEJAS Q.P. PASA ESPECIFICACIONES.

Na₂CO₃·H₂O Q.P., PASA ESPECIFICACIONES.

NaHCO₃ COMERCIAL GRADO TÉCNICO U.S.P.

MNO₂ COMERCIAL GRADO TÉCNICO U.S.P.

Na₂HPO₄ Q.P. PASA ESPECIFICACIONES.

K₂Cr₂O₇, COMERCIAL GRADO TÉCNICO U.S.P.

(NH₄)₂CO₃, COMERCIAL GRADO TÉCNICO U.S.P.

K₂CO₃, COMERCIAL GRADO TÉCNICO U.S.P.

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, COMERCIAL GRADO TÉCNICO U.S.P.

KF, COMERCIAL GRADO TÉCNICO U.S.P.

KOH, COMERCIAL GRADO TÉCNICO U.S.P.

AlCl_3 , Q.P. PASA LAS ESPECIFICACIONES

KCN, Q.P. CON ESPECIFICACIONES

KI Q.P. " "

LiCl " "

NaCl Q.P. " "

AgNO_3 COMERCIAL GRADO TÉCNICO U.S.P.

GLICERINA " " "

CAOLÍN INDUSTRIAL (3 TIPOS)

SÍLICA GEL 0.08 MM.

MICA BLANCA EN ESCAMAS

MICA " EN POLVO

MICA CAFÉ EN ESCAMAS

CELULOSA DE ALGODÓN.

CELULOSA DE CAÑA

LANA DE VIDRIO

BENTONITA

ZNO

ALMIDÓN

PARAFINA

AGAR-AGAR

CERA

GELATINA

CARBOWAX

GOMA ARÁBICA

NUJOL

TIERRA DE FÜLLER

TALCO

CAPITULO IV

- 1) Sistema $Zn/ZnO/H_2SO_4$
 - a) Formación de la película en corriente alterna.
 - b) Estudio de pastas para las películas formadas en corriente alterna.
 - c) Preparación de pasta: con electrodos formados en corriente directa.
- 2) Sistemas Al/Al_2O_3 / Electrolyto.
 - a) Preparación de pastas para un sistema formado con corriente alterna.
 - b) Selección de electrolitos.
 - c) Preparación de pastas en corriente directa.

LA INTENCIÓN DEL PRESENTE TRABAJO FUÉ ENCONTRAR SISTEMAS SEMISÓLIDOS QUE PUDIERAN SER USADOS SUSTITUYENDO AL ELECTROLITO LÍQUIDO, EN ESTOS SISTEMAS DE RECTIFICACIÓN.

1) SISTEMA $Zn/ZnO/H_2SO_4$

A) FORMACIÓN DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO EN CORRIENTE ALTERNA.

EL PRIMER PASO DE ESTE ENSAYO FUE ESTUDIAR EN QUE CONDICIONES LAS CELDAS RECTIFICADORAS MOSTRABAN MAYOR EFICIENCIA, Y PARA ESTO - SE REALIZÓ UN ANÁLISIS TENDIENTE A MOSTRAR LA RELACIÓN ENTRE LA CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO Y LA EFICIENCIA DEL SISTEMA.

PARA ESTAS PRUEBAS SE MONTÓ UN CIRCUITO COMO EL DE LA FIGURA 47, QUE CONSTA DE UNA CELDA CON UN ELECTRODO COMO METAL VÁLVULA Y - UN CÁTODO O CONTRAELECTRODO. UNO DE LOS BORNES DE LA CELDA ESTÁ CONECTADO A LA SALIDA DE UN AUTOTRANSFORMADOR QUE SUMINISTRA CORRIENTE ALTERNA EN TENSIONES DESDE 0 A 120 V, Y EL OTRO VA A LA CARGA O RESISTENCIA EXTERNA R_L .

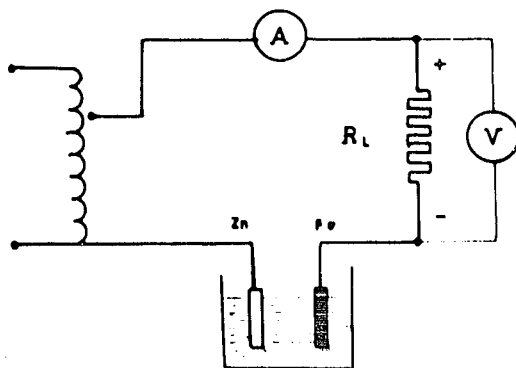


FIGURA 47.

LA CELDA ES UN RECIPIENTE EN EL CUAL SE ENCUENTRAN DOS ELECTRODOS SEPARADOS, EN ESTE CASO 5 CM. EL ELECTROLITO ES H_2SO_4 (DENSIDAD 1.84) EN DISOLUCIONES ACUOSAS CUYAS PROPORCIONES VARIARON EN VOLUMEN DESDE 10 A 100 %. LOS ELECTRODOS QUE SE EMPLEARON EN ESTAS -- PRUEBAS FUERON EN C.P. DE 7,9 MM Ø Y ACERO AL CARBÓN DEL MISMO Ø.

LAS CONDICIONES EN QUE SE HICIERON LAS PRUEBAS FUERON LAS SIGUIENTES: EL VOLTAJE DE ENTRADA SE MANTUVO CONSTANTE DURANTE 10 MIN. IGUAL A 15 V. LA RESISTENCIA EXTERNA SE MANTUVO TAMBIÉN CONSTANTE - ESCOGIÉNDOSE 60 OHMS.

LOS RESULTADOS SE MUESTRAN EN LA TABLA I. PARA OBTENER LA RELACIÓN I_D/I_A , SE CALCULA EL VALOR I_A DIVIDIENDO EL VOLTAJE DE ENTRADA E SOBRE LA RESISTENCIA EXTERNA R_L , SUPONIENDO UN CIRCUITO PURAMENTE ALTERNO. I_D SE MIDE EN EL CIRCUITO CON EL AMPERÍMETRO.

TABLA I

% VOL.	H_2SO_4 (G/L)	I_D (MA)	$\eta = I_D/I_A$
10	1.84	5.0	0.02
20	3.68	7.5	0.03
30	5.52	10.0	0.04
40	7.36	21.7	0.087
50	9.20	33.3	0.133
60	11.04	56.7	0.227
70	12.88	50.00	0.200
80	14.74	36.7	0.1465
90	15.56	30.0	0.120
100	18.40	18.3	0.0735



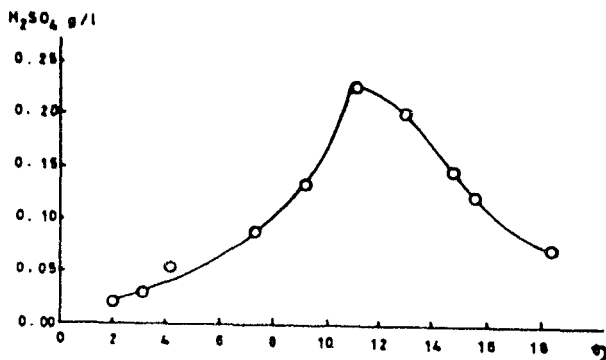


FIGURA 48

LA FIGURA 48 SE CONSTRUYE CON LOS DATOS DE LA TABLA I, DONDE APARECEN GRAFICADAS EN LAS ABCISAS LAS CONCENTRACIONES DE H_2SO_4 EN EL ELECTROLITO Y EN LAS ORDENADAS, LAS EFICIENCIAS DEL SISTEMA DADAS POR LA RELACION ID/I_A .

LA PRIMERA OBSERVACIÓN QUE SE PUEDE HACER ES QUE EL ELECTRODO DE ACERO NO ES EL INDICADO PARA ESTOS SISTEMAS, YA QUE EN CASI TODAS LAS CONCENTRACIONES EL ÁCIDO SULFÚRICO LO ATACA, PRODUCIÉNDOSE SOBRE SU SUPERFICIE ÓXIDOS QUE ACTÚAN COMO RESISTENCIA Y DISMINUYEN EL RENDIMIENTO.

TAMBIÉN CONVIENE HACER NOTAR QUE LA RESISTENCIA DE LA PELÍCULA NO GUARDA UNA RELACIÓN CONSTANTE Y SE APARTA DE LA LEY DE OHM, - COMO SE PUEDE MOSTRAR EN LA TABLA II.

ESTAS PRUEBAS SE HICIERON USANDO COMO ELECTROLITO H_2SO_4 CONCENTRADO 0-1.84 EN DISOLUCIÓN DEL 62.5% EN VOLUMEN, CON ELECTRODOS DE Fe Y Zn DE 7.9 MM, MANTENIENDO EL POTENCIAL DE ENTRADA CONSTANTE Y VARIANDO LA RESISTENCIA DESDE 20 A 80 OHMS (DISTANCIA 5 CM, ENTRE

LOS ELECTRODOS.

TABLA II

$R_L (\Omega)$	$I_A = E/R_L$	I_D (mA)	V_D (mA)
20	500	90	1.82
30	333	70	2.00
40	250	58	2.08
50	200	48	2.13
60	166	37	2.17
70	143	32	2.20
80	125	27	2.23

LA FIGURA 49 MUESTRA LA CURVA $(V)R$ OBTENIDA DE LOS DATOS DE LA TABLA II, COMPARADA CON UNA LÍNEA PUNTEADA QUE INDICA LA RELACIÓN $V(R)$ SIGUIENDO LA LEY DE OHM.

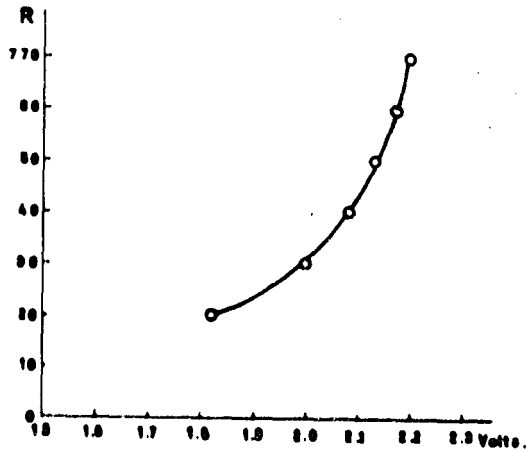


FIGURA 49

SE HIZO UNA PRUEBA USANDO COMO ELECTROLITO LA CONCENTRACIÓN QUE HABÍA DADO MEJOR EFICIENCIA EN LA TABLA I, O SEA LA 62.5% EN VOLUMEN, PARA OBSERVAR LA RELACIÓN ENTRE LA CORRIENTE DIRECTA OBTENIDA (I_D) Y EL TIEMPO DE FORMACIÓN DE LA PELÍCULA (T). LOS RESULTADOS APARECEN EN LA TABLA III Y EN LA GRÁFICA 50. LAS CONDICIONES EN LA CELDA FUERON LAS SIGUIENTES: E=15 V, R_L=15 Y LA DISTANCIA ENTRE LOS ELECTRODOS ES DE 5 CM.

TABLA III

TIEMPO (MIN)	INTENSIDAD (MA)
0.25	0.073
0.50	0.113
0.75	0.200
1.00	0.224
1.25	0.224
1.50	0.224
1.75	0.225
2.00	0.225
2.25	0.226
2.50	0.227
2.75	0.228
3.00	0.228

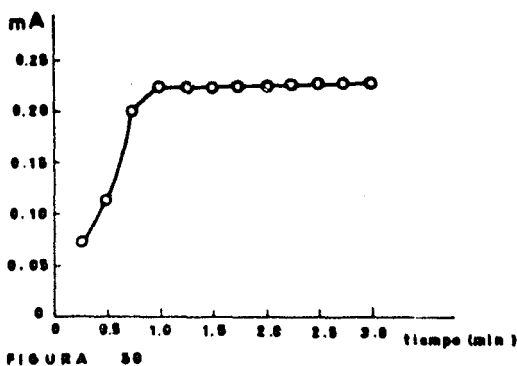


FIGURA 50

B) ESTUDIO DE PASTAS PARA SISTEMAS Zn/ZnO/ELECTROLITO, DONDE LA CAPA DE ÓXIDO HA SIDO FORMADA EN CORRIENTE ALTERNA.

SE SELECCIONÓ UNA SOLUCIÓN DE H_2SO_4 AL 62.5 % EN VOL. PARA FORMAR UNA PASTA CON CAOLÍN Y ESTUDIAR LAS RELACIONES DE RECTIFICACIÓN BAJO DIFERENTES CONDICIONES, USANDO UN CIRCUITO COMO EL DE LA FIGURA 47.

SE INTRODUCERON LOS ELECTRODOS (BARRAS DE ACERO Y Zn DE 7.9 MM. Ø) EN LA PASTA, APLICANDO UNA TENSIÓN CONSTANTE A LA ENTRADA (40 V) Y MANTENIENDO LA RESISTENCIA EXTERNA (89 OHMS) TAMBIÉN --- CONSTANTE, PARA ESTUDIAR LA RELACIÓN ENTRE EL TIEMPO DE FORMACIÓN Y LA EFICIENCIA $10/1A$.

LOS RESULTADOS APARECEN EN LA TABLA IV, TRAZÁNDOSE DES -- PUÉS EN LA GRÁFICA DE LA FIGURA 51.

ESTA PASTA FUÉ HECHA CON 100 ML. DE H_2SO_4 AL 62.5 % (VOL.) Y 200 G DE CAOLÍN. EL CONTENIDO DE SULFÚRICO EN PESO FUÉ DE 31.75%

TABLA IV

TIEMPO(MIN.)	Id(MA)	$\eta = I_D/I_A$
7	90	0.2
9	92	0.205
10	94	0.208
11	95.5	0.213
12	96.5	0.216
13	97.3	0.217
14	97.7	0.2175
15	98.1	0.218
16	98.8	0.221
17	99.4	0.222
18	100.0	0.223
19	100.5	0.224
20	101	0.225
21	101.4	0.227
22	101.7	0.2275
23	101.8	0.2275
24	102.0	0.2275

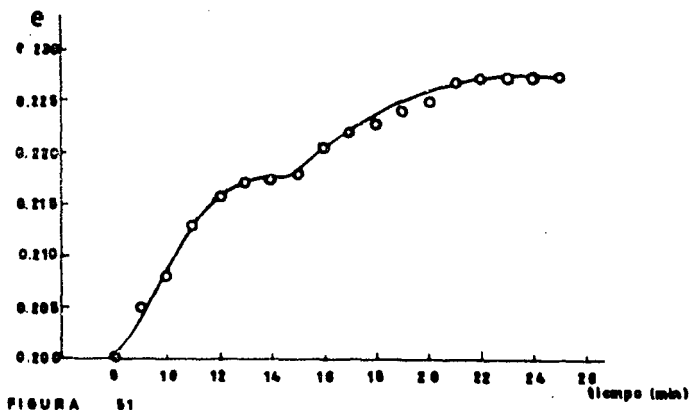


FIGURA 51

CON 100 ml. DE LA SOLN. DE 62.5% EN VOLUMEN DE ÁCIDO SULFÚRICO SE PREPARÓ UNA PASTA AÑADIENDO 250 g DE CAOLÍN Y 3 g DE ASBESTO. LA PROPORCIÓN DE SULFÚRICO EN PESO FUÉ DE 28.5%.

EN ESTA PRUEBA LOS ELECTRODOS FUERON FORMADOS PRIMERAMENTE EN UNA CELDA CON ÁCIDO SULFÚRICO 62.5% EN VOLUMEN A 20 V DE TENSIÓN ALTERNA. LOS RESULTADOS ESTÁN DADOS EN LA TABLA V Y TRAZANDO LOS VALORES SE OBTUVO LA CURVA DE LA EFICIENCIA $10/1A$ EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.

TABLA V.

TIEMPO (MIN)	I_D (mA)	$I_{A'}$ (mA)	$= I_D/I_A$	$I_D/I_{A'}$
0	35	735	0,0263	0,0475
10	63	432	0,786	0,146
20	74	400	0,130	0,185
30	80	318	0,180	0,250
40	83	277	0,270	0,300
50	89	242	0,290	0,367
60	91	217	0,341	0,420
75	96	186	0,448	0,510

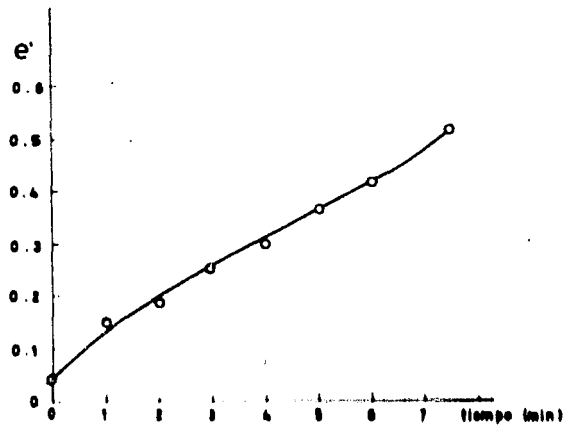


FIGURA 52

EN ESTA PRUEBA SE VARIÓ LA CANTIDAD DE ÁCIDO SULFÚRICO EN EL ELECTROLITO, FORMÁNDOSE LA PASTA CON 250 G DE CAOLÍN Y UNA SOLUCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO 75% EN VOLUMEN (100 ML.), QUEDANDO UNA PROPORCIÓN EN PESO DE ÁCIDO DE 33,3%

SE USÓ EN ESTA OCASIÓN UN DISPOSITIVO COMO EL DE LA FIGURA 47, DONDE LOS ELECTRODOS SON BARRAS DE ACERO AL CARBÓN Y ZINC Q.P. DE 7,9 MM. DE DIÁMETRO.

LAS CONDICIONES DE LA CELDA FUERON LAS SIGUIENTES: LA RESISTENCIA EXTERNA ($R_L=89$ OHMS) Y LA TENSIÓN DE ENTRADA ($E=30$ V) SE MANTUVIERON CONSTANTES.

LOS RESULTADOS DE ESTA PRUEBA ESTÁN DADOS EN LA TABLA VI

TABLA VI

TIEMPO(MIN)	R_L (OHM)	I_D (MA)	$I_{A'}$ (MA)	I_A (MA)	$I_D/I_{A'}$	I_D/I_A
0	10	55	220	3000	0.250	0.0183
2	30	78.8	260	1000	0.301	0.0788
4	50	72.5	294	600	0.246	0.121
6	70	65.0	202.5	430	0.320	0.151
8	89	60	191	380	0.314	0.158
10	30	18	575	1000	0.314	0.180
12	50	125	400	600	0.314	0.208
14	70	95	307	430	0.308	0.221
16	85	78.1	251	352	0.314	0.221
18	80.9	252	252	337	0.321	0.237

CON LOS DATOS DE LA TABLA VI SE HA TRAZADO LA FIGURA 53, EN LA CUAL APARECE LA EFICIENCIA COMO UNA FUNCIÓN DEL TIEMPO DE FORMACIÓN DE LA PELÍCULA.

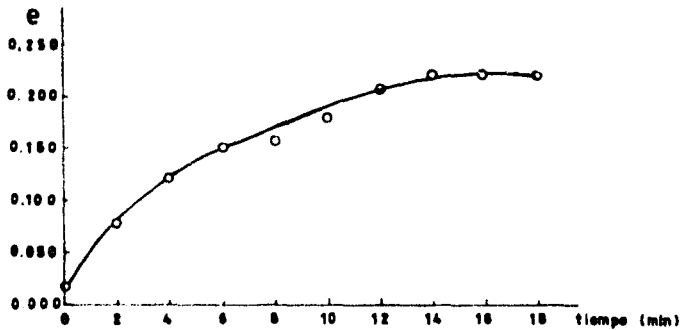


FIGURA 53.

PARA OTRA PRUEBA SE EMPLEARON LÁMINAS DE Zn Q.P. Y FIERRO-ESTAÑADO DE 2.5×2.5 CM. (ÁREA DE RECTIFICACIÓN 12.50 cm^2) LA PASTA SE FORMÓ CON 100 ML. DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE H_2SO_4 AL 75 % (VOL) Y 150 G. DE CAOLÍN. LA PROPORCIÓN DE ÁCIDO FUE DE 44 %.

LAS CONDICIONES DE TRABAJO EN LA CELDA FUERON LAS SIGUIENTES: EL VOLTAJE DE ENTRADA FUE CONSTANTE ($E=30V$) MIENTRAS LA RESISTENCIA SE AJUSTABA DE ACUERDO AL TIEMPO TRANSCURRIDO. LA DISTANCIA ENTRE LOS ELECTRODOS SE MANTUVO CONSTANTE E IGUAL A 4 CM.

LA TABLA VII MUESTRA LOS RESULTADOS DE ESTA PRUEBA, CON LOS DATOS DE LA TABLA VII, SE OBTUVO LA RELACIÓN --
 ID/IA , TRAZADA EN LA FIGURA NO. 54.

TABLA VII

TIEMPO (MIN.)	RL (Ω)	IO MA	IA' MA	IA MA	IO/IA' ---	IO/IA ---	TEMP. OC
0	5	40.0	90	6000	0.445	0.0066	31
2	25	18.5	60	1200	0.309	0.0154	31
4	45	16.3	56	667	0.290	0.0241	31,1
6	65	15.0	52.5	462	0.286	0.0325	31,1
8	85	15.5	50.5	352	0.308	0.0426	31,2
10	89	15.7	50.5	337	0.309	0.0465	31,4
12	5	440.0	1230	6000	0.333	0.0735	32,4
14	20	207	640	1200	0.324	0.173	32,9
16	45	135	423	667	0.319	0.209	33,4
18	65	102	316	463	0.323	0.221	33,8
19	75	94	282	400	0.333	0.235	34,1
20	85	84	252	357	0.333	0.235	34,3
21	89	82	243	337	0.328	0.235	34,4

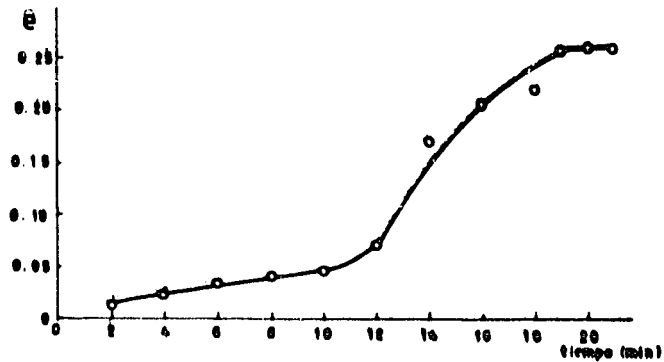


FIGURA 84.

PARA EL CASO DE LOS SISTEMAS SEMISÓLIDOS, LA SEPARACIÓN ENTRE LOS ELECTRODOS DE LA CELDA, SÍ AFECTA LA RELACIÓN DE RECTIFICACIÓN YA QUE LA PASTA PRESENTA UNA RESISTENCIA INTERNA MUY ELEVADA.

EN ESTE ENSAYO SE ESTUDIARON LAS RELACIONES ENTRE LA EFICIENCIA I_D/I_A Y LA DISTANCIA ENTRE LOS ELECTRODOS (x). SE MANTUVIERON EN TODAS LAS PRUEBAS LAS SIGUIENTES CONDICIONES:

TIEMPO DE FORMACIÓN : 15 MINUTOS.

RESISTENCIA EXTERNA : 89 OHMS.

VOLTAJE DE ENTRADA : 30 V. ; POR LO TANTO $I_A=30/89=337\text{mA}$

ANODO: LÁMINA DE ZN. (2.5x2.5 CM) Q/P. (AREA= 12.50 cm^2)

CÁTODO: " DE FE. (ESTAÑADO) DE IGUALES DIMENSIONES.

ELECTROLITO: PASTA FORMADA CON 100 CC. DE ÁCIDO SULFÚRICO-75 % (VOL) + 160 G. DE CAOLÍN (42,8%)

LOS RESULTADOS DE ESTA PRUEBA PUEDEN OBSERVARSE EN LA TABLA VIII, CON ESTOS DATOS SE TRAZARON LAS GRÁFICAS 55 Y 56.

TABLA VIII

$x(\text{CM})$	$I_D(\text{MA})$	$I_A(\text{MA})$	$I_D(\text{MA}/\text{CM}^2)$	$I_A(\text{MA}/\text{CM}^2)$	I_D/I_A	I_D/I_A
5	79,7	246	6,36	19,70	0.235	0.322
4,5	78,8	246	6,30	19,70	0.233	0.320
4,0	78,6	242	6,28	19,36	0.233	0.325
3,5	82	252	6.56	20.20	0.243	0.326
3,0	82	251	6.56	20.15	0.243	0.326
2,5	86	257	6.87	20.60	0.255	0.333
2,0	96	263	7.68	21.15	0.284	0.364
1,5	97	257	7.75	20.60	0.289	0.375

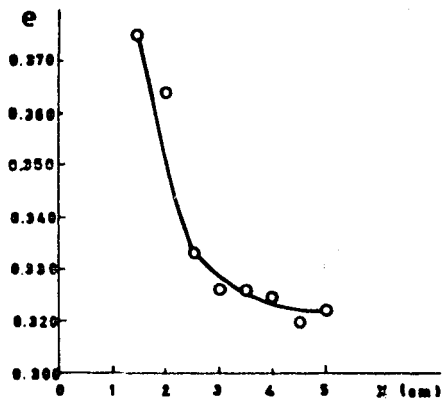


FIGURA 55

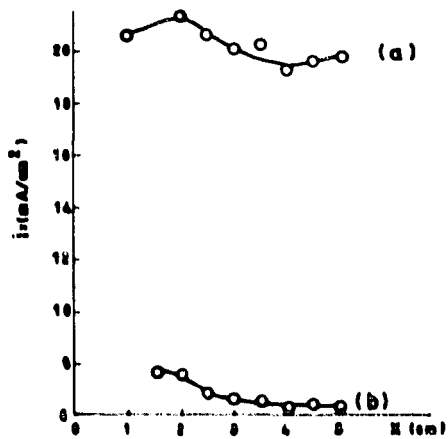


FIGURA 56

EN LA FIGURA 55 SE MUESTRA LA RELACIÓN DE RECTIFICACIÓN -- I_D/I_A , EN FUNCIÓN DE LA DISTANCIA (x) ENTRE LOS ELECTRODOS. EN LA FIGURA 56 SE PUEDEN APRECIAR LAS CURVAS (A) Y (B), QUE REPRESENTAN LAS DENSIDADES DE CORRIENTE RECTIFICADA Y ALTERNA RESPECTIVAMENTE, EN FUNCIÓN DEL ESPESOR (x).

EN OTRA PRUEBA SE ENSAYÓ CON ELECTROLITOS SEMISÓLIDOS, CONECTANDO 4 CELDAS EN PUENTE DE ACUERDO CON EL ESQUEMA 4C.

SE EMPLEÓ UN ELECTROLITO FORMADO POR 100 ML DE ÁCIDO SULFÚRICO AL 75 % (VOL.) EN SOLUCIÓN ACUOSA Y 230 G DE CAOLÍN, CON UN CONTENIDO EN PESO DE ÁCIDO DEL 35 %

LAS CONDICIONES DE LA CELDA FUERON LAS SIGUIENTES: TENSIÓN DE ENTRADA=30 V; DISTANCIA ENTRE LOS ELECTRODOS 5 CM.; BARRAS DE ACERO Y ZN DE 7,9 MM. Ø. RESISTENCIA VARIABLE. VER. TABLA IX.

TABLA IX

TIEMPO(MIN)	RL(Ω)	I_D (MA)	I_A (MA)	$I_{A'}$ (MA)	I_D/I_A	$I_D/I_{A'}$
0	10	0,07	3	0,24	0,0233	0,29
1	20	0,190	1,5	0,49	0,126	0,389
2	30	0,266	1,0	0,585	0,266	0,450
3	40	0,240	0,75	0,54	0,321	0,445
4	50	0,214	0,60	0,486	0,359	0,440
5	60	0,189	0,50	0,434	0,368	0,436
6	70	0,170	0,43	0,390	0,395	0,435
7	80	0,157	0,325	0,357	0,484	0,439
8	85	0,151	0,353	0,343	0,429	0,439
9	89	0,144	0,346	0,329	0,416	0,439
10	89	0,145	0,346	0,329	0,418	0,439

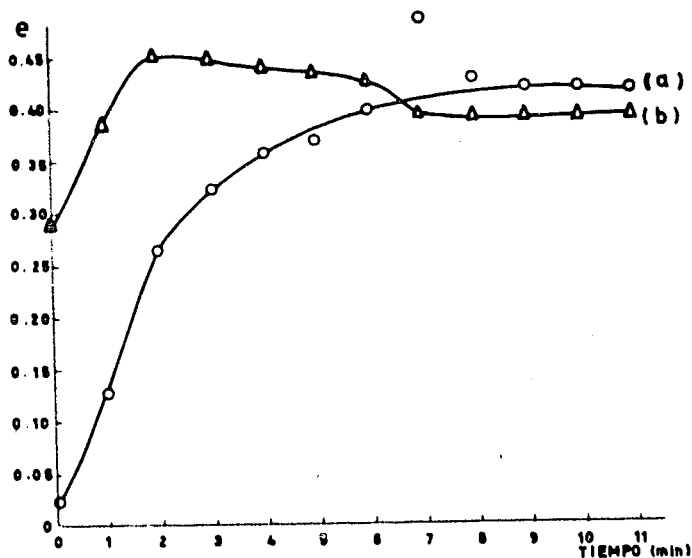


FIGURA 57

PARA COMPARAR LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS PRUEBAS HECHAS CON PASTAS, PARA EL SISTEMA Zn/ZnO , SE HA FORMADO LA TABLA X DONDE SE RELACIONAN LAS EFICIENCIAS EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACION DEL SULFÚRICO EN PESO. LA TENSIÓN DE ENTRADA PARA TODAS LAS PRUEBAS SE MANTUVO CONSTANTE EN 40 V. LA DISTANCIA ENTRE LOS ELECTRODOS TAMBIÉN FUÉ SIEMPRE DE 4 CM

LOS ELECTRODOS USADOS EN LAS DOS PRIMERAS PRUEBAS FUERON BARRAS DE ACERO Y Zn (Q.P.) DE 7,9 MM. Ø, EN LAS DOS ÚLTIMAS SE USARON LÁMINAS DE Zn (Q.P.) Y FIERRO ESTANADO DE 2,5x3,5 CM.

TABLA X

$\%H_2SO_4$	I_D (mA)	I_A (mA)	$I_{A'}$ (mA)	I_D/I_A (A)	$I_D/I_{A'}$ (B)
31.75	102	450	338	0.227	0.301
33.3	80.9	337	252	0.241	0.322
42.8	18.6	337	242	0.233	0.325
44	84	357	252	0.235	0.333

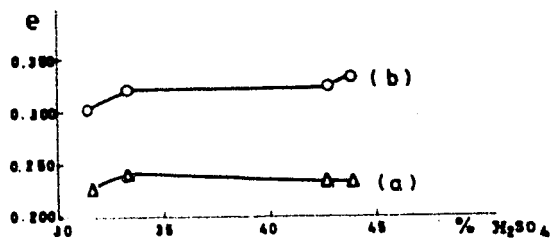


FIGURA 58

c) PREPARACIÓN DE PASTAS PARA EL SISTEMA Zn/ZNO, HABIENDO-PREPARADO LA PELÍCULA DE ÓXIDO CON CORRIENTE DIRECTA.

PARA LLEVAR A CABO ESTAS PRUEBAS ES NECESARIO DISPONER DE-UNA FUENTE DE CORRIENTE CONTINUA (DIRECTA) PARA TENSIONES DE SALIDA DESDE 0 A 100 V.

LA CELDA QUE SE VA ANODIZAR SE COLOCA EN UN DISPOSITIVO ---ELÉCTRICO, DE ACUERDO CON EL ESQUEMA DE LA FIGURA 59

TABLA X

$\% \text{H}_2\text{SO}_4$	I_D (mA)	I_A (mA)	$I_{A'}$ (mA)	I_D/I_A (A)	$I_D/I_{A'}$ (B)
31.75	102	450	338	0.227	0.301
33.3	80.9	337	252	0.241	0.322
42.8	18.6	337	242	0.233	0.325
44	84	357	252	0.235	0.333

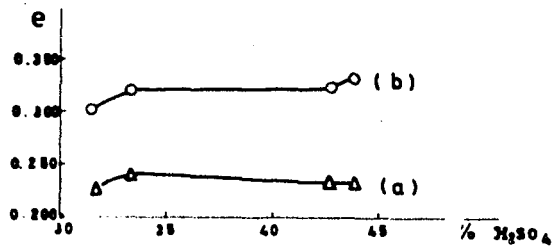


FIGURA 58

c) PREPARACIÓN DE PASTAS PARA EL SISTEMA Zn/ZnO , HABIENDO PREPARADO LA PELÍCULA DE ÓXIDO CON CORRIENTE DIRECTA.

PARA LLEVAR A CABO ESTAS PRUEBAS ES NECESARIO DISPONER DE UNA FUENTE DE CORRIENTE CONTINUA (DIRECTA) PARA TENSIONES DE SALIDA DESDE 0 A 100 V.

LA CELDA QUE SE VA ANODIZAR SE COLOCA EN UN DISPOSITIVO ELÉCTRICO, DE ACUERDO CON EL ESQUEMA DE LA FIGURA 59

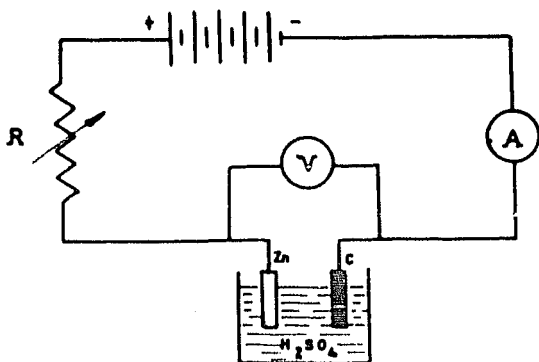


FIGURA 59

C₁) SE EMPEZÓ POR AVERIGUAR CUÁLES ERAN LAS CONCENTRACIONES DE ÁCIDO SULFÚRICO QUE PODÍAN SERVIR PARA LLEVAR A CABO EL PROCESO DE OXIDACIÓN DEL ZINC. SE HICIERON PRUEBAS VARIANDO LAS CONCENTRACIONES DESDE 0,001 N HASTA 10 N, SIN EMBARGO NO FUÉ POSIBLE LOGRAR LA OXIDACIÓN DEL ZINC EN ESAS CONDICIONES, YA QUE EL ATAQUE SOBRE LA SUPERFICIE DEL METAL ES MUY VIOLENTO, DESPRENDIÉNDOSE HIDRÓGENO.

LA FORMACIÓN SÓLO SE LLEVA A CABO A CONCENTRACIONES SUPERIORES AL 10 N, SIN EMBARGO SE PREFIRIÓ LLEVAR LA OXIDACIÓN A UNA CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO CON LA MÍNIMA CANTIDAD DE HUMEDAD POSIBLE (DENSIDAD 1,82) Y QUÍMICAMENTE PURO.

SE SOMETIÓ LA CELDA A UNA TENSIÓN DE 40 V DURANTE 60 MIN. DESPUÉS SE HICIERON MEDICIONES A DIFERENTES VOLTAJES OBTENIÉNDOSE LOS RESULTADOS QUE APARECEN EN LA TABLA XI Y EN LA FIGURA 60.

SOMETIENDO ESTE SISTEMA A TENSIÓN ALTERNA SE OBTIENE UN OSCILOGRAMA COMO EL DE LA FIGURA 61.

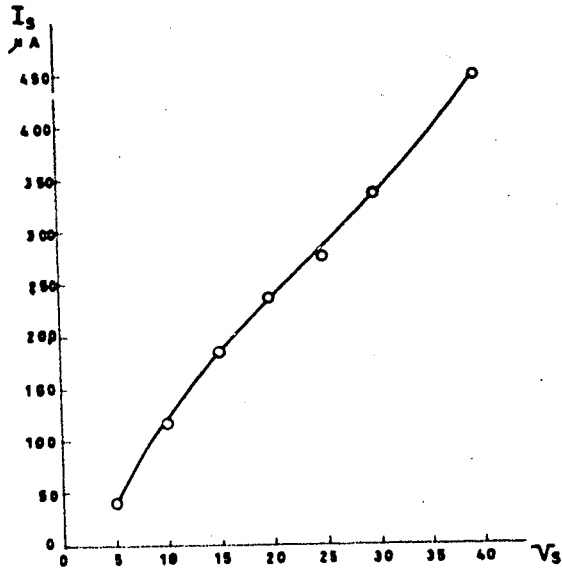


FIGURA 60

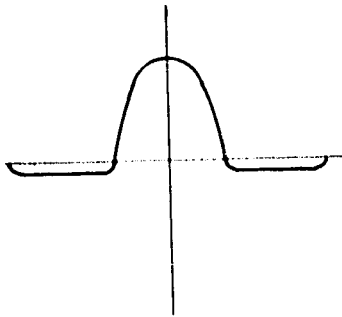


FIGURA 61

C₂) PARA COMPARAR LA INFLUENCIA DEL TIEMPO EN LA CORRIENTE DE FUGA SE HIZO UNA PRUEBA FORMANDO LA PELÍCULA DE ÓXIDO A 40 V. - DURANTE 5 H. EN ÁCIDO SULFÚRICO DE DENSIDAD 1.82.

LAS CONDICIONES DE LA CELDA FUERON EN AMBAS PRUEBAS -- LAS MISMAS. SE EMPLEARON BARRAS DE ZN Q.P. DE 7.9 MM Ø TRATADAS - CON MEZCLA CRÓMICA, EL CÁTODO FUÉ CARBÓN EN BARRA DE 7.9 MM Ø.

EL EMPLEO DEL CARBÓN SUSTITUYENDO AL ACERO COMO CÁTODO EL MINÓ INNUMERABLES PROBLEMAS, DEBIDO A SU GRAN INERCIA QUÍMICA --- FRENTE A TODOS LOS ELECTROLITOS.

LOS RESULTADOS DE LA PRUEBA C₂ APARECEN EN LA TABLA XII Y EN LA FIGURA 62.

TABLA XI

VOLTAJE DE BLOQUEO VS VOLTS.	CORRIENTE DE FUGA - mA.	RESISTENCIA DE LA CAPA - OHMS
5	0.160	31 000
10	0.175	57 100
15	0.200	75 000
20	0.210	95 000
25	0.230	108 690
30	0.275	109 000
35	0.340	108 230
40	0.500	80 000

TABLA XII

VOLTAJE DE BLOQUEO V_S VOLTS.	CORRIENTE DE FUGA - MA.	RESISTENCIA DE LA CAPA- OHMS.
5	0.040	125 000
10	0.120	83 500
15	0.190	79 000
20	0.240	83 200
25	0.280	89 000
30	0.340	88 500
35	0.420	83 500
40	0.450	89 000

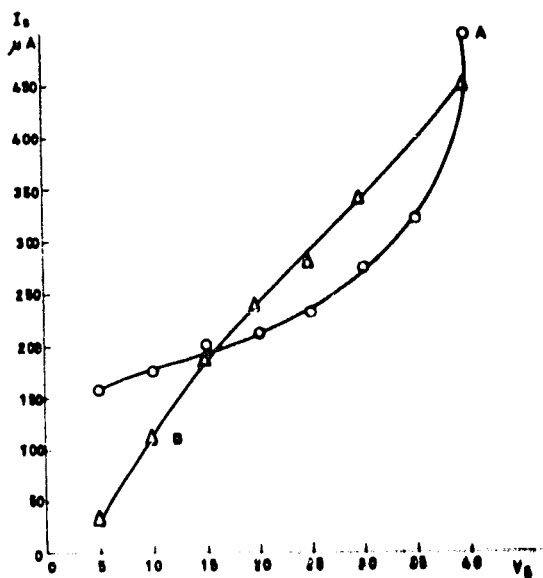


FIGURA 82

C₃) PARA LOGRAR UN SISTEMA SEMISÓLIDOS DE ACUERDO A LAS -
CONDICIONES DE FORMACIÓN DE CORRIENTE DIRECTA, SE USARON 100 G DE
ÁCIDO SULFÚRICO Q.P. DENSIDAD 1.82 Y 80 G DE CAOLÍN (PROPORCIÓN -
DE ÁCIDO 55 %). LA BARRA DE ZN FUE ANODIZADA SIGUIENDO EL MÉTODO -
DEL INCISO C₂.

EL OSCILOGRAMA, INMEDIATAMENTE DESPUÉS DE HABER COLOCADO -
LA CELDA BAJO UNA TENSION DE 20 VOLTS Y 60 CPS. ES COMO EL DE LA -
FIGURA 63.

SALIDA DE TENSION ALTERNA $V_A = 10.5 \text{ V.}$

" " DIRECTA $V_D = 7.0 \text{ V}$

RELACION $V_D/V_A = 0.668$ RELACION $V_D/E = 0.350$

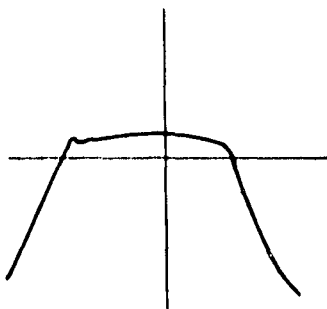


FIGURA 63

C₄) FORMADO DE ACUERDO AL MÉTODO SEGUIDO EN EL INCISO C₂.

ÁNODO: ZN EN BARRA DE 7,9 MM Ø

CÁTODO: CARBÓN EN BARRA DE 7,9 MM Ø

ELECTROLITO: 100 G DE H_2SO_4 80 G DE CAOLÍN Y 10 G DE
 MnO_2 . CONTENIDO EN PLSO: 42,2%. VLR OSCILOGRAMA FIGURA 64.

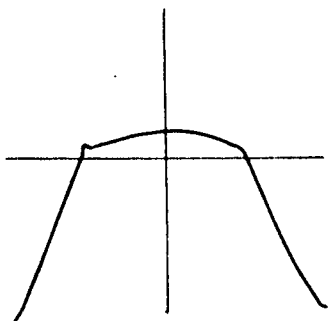


FIGURA 64

CONDICIONES DE SALIDA:

$$V_A = 11 \text{ V}$$

$$V_D/V_A = 0.636$$

$$V_D = 7 \text{ V}$$

$$V_D/E = 0.350$$

C₅) LA FORMACIÓN DE LA PELÍCULA EN ESTA PRUEBA FUE IGUAL A LA SEGUIDA POR EL MÉTODO DEL INCISO C₂.

LOS ELECTRODOS CONSTAN DE ÁNODOS DE ZN Q.P. DE 7.9 MM. Ø - Y CARBÓN DEL MISMO DIÁMETRO. LA DISTANCIA ENTRE LOS ELECTRODOS -- FUE EN TODOS LOS CASOS DE 4 CM.

EL ELECTROLITO ESTUVO COMPUESTO POR 100 G DE H₂SO₄ Q.P. 37G DE MICA Y 10 G DE MnO₂. LA PROPORCIÓN DE SULFÚRICO EN LA MUESTRA- DE PASTA FUE DE 67.7 %.

LOS RESULTADOS ESTÁN DADOS EN EL OSCILOGRAMA DE LA FIGURA- 65. LAS CONDICIONES DE SALIDA FUERON LAS SIGUIENTES:

$$V_A = 6.5 \text{ V}$$

$$V_D/V_A = 0.353$$

$$V_D = 2.4 \text{ V}$$

$$V_D/E = 0.115$$

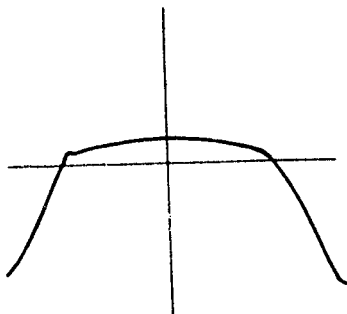


FIGURA 65

c₆) SE TRATÓ ENTONCES DE HACER UNA COMPARACIÓN ENTRE LAS 3 PASTAS PREPARADAS, DEJANDO LOS DISPOSITIVOS VARIOS DÍAS SIN USARSE Y HACIENDO PRUEBAS A TODAS LAS PASTAS EN CONDICIONES SIMILARES.

EN LAS TABLAS XIII, XIV Y XV APARECEN LOS RESULTADOS DE ESTAS PRUEBAS, HABIENDO TOMADO LAS MEDICIONES DESPUÉS DE 4, 8, 12, 15, 17, 19, 22 Y 25 DÍAS.

EN LA FIGURA 66 APARECEN RESUMIDOS EN UNA GRÁFICA LOS RESULTADOS DE LAS TRES PASTAS, OBSERVÁNDOSE QUE PARA LOS TRES CASOS LA RELACIÓN DE RECTIFICACIÓN V_D/V_A DISMINUYE EN LOS 25 DÍAS QUE DURÓ LA PRUEBA, LO QUE HACE SUPONER UNA DEFORMACIÓN EN EL SISTEMA AL MANTENERLO SIN TENSIÓN DURANTE UN TIEMPO PROLONGADO.

DE LOS TRES SISTEMAS ENSAYADOS, LA PASTA PREPARADA CON CAQ LÍN PRESENTA LAS MEJORES PROPIEDADES, AUNQUE SU EFICIENCIA SE REDUCE DESDE 0.667 HASTA 0.600 EN ESE LAPSO.

TABLA XIII (c_3)

TIEMPO (DÍAS)	0	4	8	12	15	17	19	22	25
VD (VOLT)	7.0	6.6	6.7	6.6	6.6	6.6	6.5	6.4	6.3
VA (VOLT)	10.5	10.0	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
VD/VA	0.667	0.666	0.637	0.637	0.628	0.628	0.620	0.610	0.600
VD/E	0.350	0.330	0.335	0.335	0.330	0.330	0.326	0.310	0.315

TABLA XIV (c_4)

TIEMPO (DÍAS)	0	4	8	12	15	17	19	22	25
VD (VOLT)	7.0	6.7	6.8	6.6	6.6	6.5	6.4	6.2	6.2
VA (VOLT)	11.0	10.5	11.0	10.5	11.5	11.0	11.5	11.5	11.7
VD/VA	0.635	0.635	0.620	0.628	0.575	0.590	0.557	0.540	0.530
VD/E	0.350	0.335	0.340	0.330	0.330	0.325	0.320	0.310	0.310

TABLA XV (c_5)

TIEMPO (DÍAS)	0	4	8	12	15	17	19	22	25
VD (VOLT)	6.8	6.6	6.3	6.0	6.0	5.95	5.9	5.9	6.0
VA (VOLT)	11.2	11.0	10.5	10.5	10.5	11.0	11.0	11.5	11.8
VD/VA	0.607	0.600	0.598	0.572	0.572	0.542	0.536	0.514	0.508
VD/E	0.340	0.330	0.315	0.390	0.300	0.298	0.295	0.295	0.300

PARA TODAS LAS PRUEBAS SE USÓ UNA TENSIÓN DE ENTRADA AL --
CIRCUITO DE 20 V A UNA FRECUENCIA DE 60 C/S.

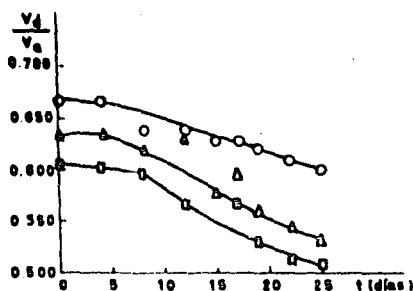


FIGURA 66

c7) TENTATIVA DE DISEÑO DE UN DISPOSITIVO RECTIFICADOR DEL SISTEMA Zn/ZnO /ELECTROLITO, USANDO COMO PASTA ÁCIDO SULFÚRICO Y CAO--LÍN, PREPARADA DEL MODO INDICADO EN C₃.

SE PREPARÓ UN DISPOSITIVO COMO EL DE LA FIGURA 67, HABIENDO FORMADO LA PELÍCULA DE ZnO DURANTE 24 HORAS HASTA OBTENER UNA CO--RRIENTE DE FUGA DE 0.500 mA.

DESPUÉS SE DETERMINÓ EL RANGO DE INTENSIDAD DE SALIDA QUE--PODÍA SUMINISTRAR EL APARATO. PARA ESTO SE VARIARON LAS RESISTENCIAS--DE CARGA EN UNA RANGO DESDE 40 HASTA 4000 OHMS.

PARA CADA CARGA FUE MEDIDA LA INTENSIDAD DE SALIDA COMO CO--RRIENTE DIRECTA, OBTENIENDO EN TODAS LAS PRUEBAS UNA POTENCIA DE SALI--DA MÁXIMA DE 373mW, A 50 mA APROXIMADAMENTE, AL APLICARLE UNA TENSIÓN ALTERNA DE 35 V.

LOS RESULTADOS DE ESTA PRUEBA APARECEN EN LA TABLA XVI, --DONDE APARECEN LA RESISTENCIA EXTERNA, LA INTENSIDAD DE DIRECTA Y LA EFICIENCIA I_d/I_a . VER LA CURVA DE LA FIGURA 68.

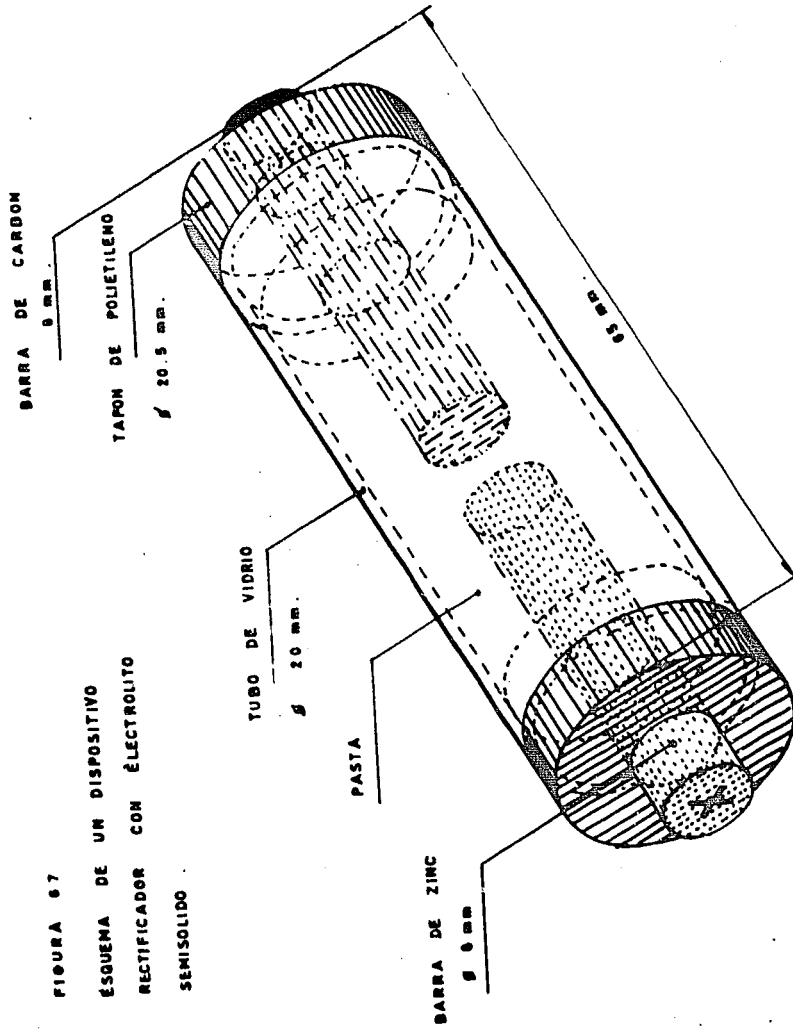


TABLA XVI

RL (OHM.)	MA (I _D)	IA (MA)	I _D /I _A -----	V _D (VOLTS)	log R -----
40	65.0	875	0.0743	2.6	1.603
80	64.5	438	0.147		1.903
160	46.3	217	0.223	7	2.204
320	31.3	109	0.287	10.0	2.506
640	18	54.7	0.328	11.5	2.807
1280	9.7	25.3	0.382	13.3	3.140
2760	5.1	12.7	0.396	13.9	3.441
4600	3.5	8.8	0.400	14.0	3.603

CON LOS DATOS DE ESTA TABLA SE TRAZÓ LA EFICIENCIA I_D/I_A EN FUNCIÓN DE LOG R.

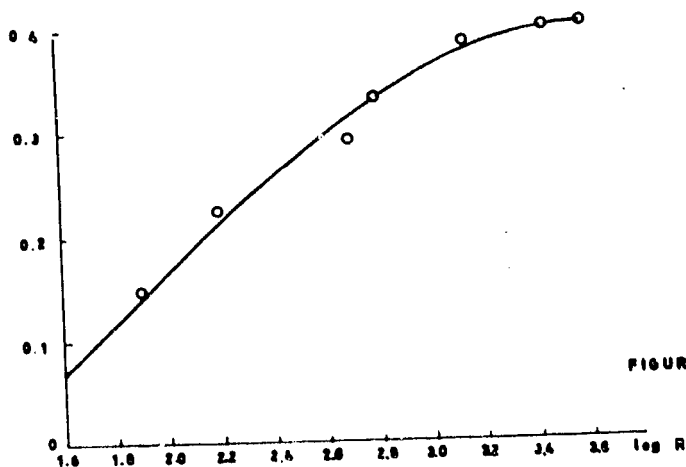


FIGURA 68.

2) EL SISTEMA Al/Al₂O₃/ELECTROLITO.

PREPARACIÓN DE PASTAS PARA EL SISTEMA Al/Al₂O₃, FORMANDO LA PELÍCULA DE ÓXIDO BAJO UNA TENSIÓN ALTERNA.

SE HICIERON NUMEROSAS PRUEBAS PARA DETERMINAR QUE ELECTROLITOS Y EN QUE CONDICIONES PRESENTAN MEJOR EFICIENCIA ID/IA.

LOS RESULTADOS PARA UNA SOLA CELDA ESTÁN DADOS EN LA TABLA SIGUIENTE:

TABLA XVII.

ANODO	CÁTODO	ELECTROLITO	TIEMPO (MIN.)	E. (VOLT).	ID/IA
1) Al.COM. LÁMINA DE 2.5 x 5CM	LÁM.PB. COMER- CIAL	NA ₂ HPO ₄ 90 G/I	9	30	0.287
2) Al.LÁM. ANODIZADA 200 V.	LÁM.FE 25 x 5	20 G/I NH ₄ H ₂ PO ₄ , 8G/I (NH ₄) ₂ CO ₃ + 212 MI DE GLICERINA.	5	119	0.283
3) AlBARRA 7.9 MM Ø	BARRA - ACERO	!DEM 2) + 40 G/I DE - K ₂ CR ₂ O ₄	5	119	0.365
4) "	"	30 G/I H ₃ BO ₃ + 20 G/I BÓRAX.	9	50	0.264
5) "	"	50 G/I H ₃ BO ₃ + 60 G/I BÓRAX.	20	50	0.270
6) "	"	40 G/I BÓRAX, 50 G/I - H ₃ BO ₃ + 20G/I NA ₂ CO ₃	20	50	0.300
7) "	"	40 G/I H ₃ BO ₃ + 60 G/I NAHCO ₃	20	50	0.351
8) "	"	40 G/I DE H ₃ BO ₃ , 60 G/I NAHCO ₃ + 20 G/I NA ₂ CO ₃	20	50	0.342

B) PREPARACIÓN DE PASTAS DE ACUERDO A LA SELECCIÓN DE ELECTROLITOS DE LA TABLA XVII.

NOTA: EL ÁNODO PARA TODAS LAS PRUEBAS FUE ALUMINIO EN BARRAS DE 7,9 MM. Y EL CÁTODO FUE CARBÓN DEL MISMO DIÁMETRO EXCEPTO - EN LAS PRUEBAS 1-9, 13 Y 17-23, QUE SE USÓ ACERO.

TABLA XVIII.

NÚM.	MODO DE PREPARACIÓN DEL ELECTROLITO	TIEMPO (MIN.)	Id/IA'	Id/IA
1)	SOLN. 8 + CAOLÍN EN 50% DEL PESO.	10	0,217	0,170
2)	90 MI SOL. 8 + 90 G DE CAOLÍN	20	0,237	0,130
3)	150 MI SOL. 8 + 20 G DE ALMIDÓN	20	0,125	0,100
4)	" " + 20 G GOMA ARÁBIGA	20	0,075	0,012
5)	" " + 5 G AGAR-AGAR	20	0,237	0,202
6)	100 MI SOL. 8 + 20 G ALUMBRE + 20 G MnO_2 + 100 G CELULOSA DE PAPEL	20	0,230	0,263
7)	150 MI. SOL. 8 + 50 G ALGODÓN	20	0,105	0,090
8)	300 MI. SOL. 8 + 50 G ALUMBRE + 50 MnO_2	20	0,101	0,090
9)	SOL 8 + CAOLÍN (50% PESO) + 50 G MnO_2 + 5 G DE ALUMBRE	20	0,095	0,080
10)	SOL 8 + CELULOSA DE PAPEL 50% EN PESO	20	0,187	0,150
11)	IDEM 10 + 1 G MnO Y 1 G DE ALUMBRE	20	0,156	0,130
12)	150 MI SOL 8, 50 G LANA VIDRIO, 10 MnO_2 + 1 G ALUMBRE	20	0,227	0,202
13)	100 MI SOL 8 + 40 MI GLICERINA	20	0,217	0,140
14)	100 MI SOL 8 + 10 MI GLICERINA + 100 G DE CAOLÍN.	20	0,140	0,079

NÚM.	MODO DE PREPARACIÓN DEL ELECTROLITO...	Id/IA'	Id/IA
15)	100 MI SOL. B + 100 MI. GLICERINA + 100 G DE BENTONITA	0.113	0.085
16)	SE EMPACÓ UN ELECTRODO CON LANA DE VIDRIO Y JANDO 100 MI SOL B + 10 MI GLICERINA	0.162	0.120
17)	SOL B + 10 % VOL. GLICERINA + MICA CAFÉ 50%	0.265	0.130
18)	150 MI SOL B + 50 MI GLICERINA + MICA BLANCA HASTA EL 50 % EN PESO	0.320	0.157
19)	LOS ELECTRODOS FUERON FORMADOS ANTERIORMENTE 150 MI SOL B + 50 MI ÁC. LÁCTICO + 5 G MnO_2 , DESPUÉS SE FORMÓ PASTA CON MICA CAFÉ 40 %	0.213	0.133
20)	LA PELÍCULA SE FORMÓ CON 150 MI DE SOL B + 50 MI ÁC. LÁCTICO. PASTA CON MICA CAFÉ 50 %	0.522	0.355
21)	LA PELÍCULA SE FORMÓ EN 150 MI SOL B + 50 MI ÁC. LÁCTICO + 10 G MnO_2 (PH=3) PASTA: AÑADIR 25 G ALGODÓN.	0.355	0.297

c) PREPARACIÓN DE PASTAS CON ELECTRODOS DE ALUMINIO CUYAS PELÍCULAS HAN SIDO FORMADAS EN CORRIENTE DIRECTA.

DE ACUERDO CON LOS PRINCIPIOS EXPUESTOS EN EL CAPÍTULO II, - PODEMOS LLEVAR A CABO LA FORMACIÓN DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO EN UN -- CIRCUITO COMO EL DE LA FIGURA 59

APLICAMOS EL POLO POSITIVO AL ALUMINIO Y EL NEGATIVO AL CARBÓN QUE SE EMPLEA AQUÍ COMO CONTRAELECTRODO.

NOTA: EN TODOS LOS CASOS EL AL FUE TRATADO ANTES DE LA FORMACIÓN CON UNA SOL. AL 50% DE H_2SO_4 + 5 O/L DE $K_2Cr_2O_7$, DURANTE 90-

SEGUNDOS A 90°C.

PARA ESTA PRUEBA SE UTILIZÓ COMO ELECTROLITO LA SOLUCIÓN - MARCADA CON 8 EN LA TABLA XVII, MANTENIENDO LA TENSIÓN DE 30 V DURANTE 2 HORAS, AL CABO DE ESE TIEMPO LA CORRIENTE DE FUGA FUE DE - 22.5 μ A. LOS RESULTADOS DE ESTE PROCESO ESTÁN EN LA TABLA XIX Y EN LA FIGURA 69.

TABLA XIX

TENSIÓN DE FORMACIÓN - (VOLT)	CORRIENTE DE FUGA - (MA)	RESISTENCIA DE LA CAPA - OHM $\times 10^3$.
5	0.010	500
10	0.025	400
15	0.050	300
20	0.200	100
25	0.800	31
30	22.500	1.33

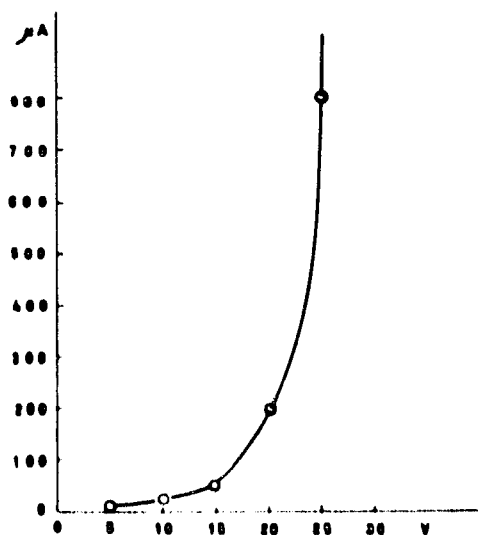


FIGURA 69

CON EL SISTEMA Al/Al_2O_3 ANODIZADO LA VEZ ANTERIOR SE HIZO UNA PRUEBA CON CORRIENTE ALTERNA, APLICANDO UNA TENSIÓN DE 20 V A 60 C/S. SE OBTUVIERON LOS SIGUIENTES RESULTADOS:

$$V_A = 10,5 \text{ V}$$

$$V_D/V_A = 0,590$$

$$V_D = 6,2 \text{ V}$$

$$V_D/E = 0,310$$

LA SEÑAL OBTENIDA EN EL OSCILOSCOPIO FUE COMO LA DE LA FIGURA 70

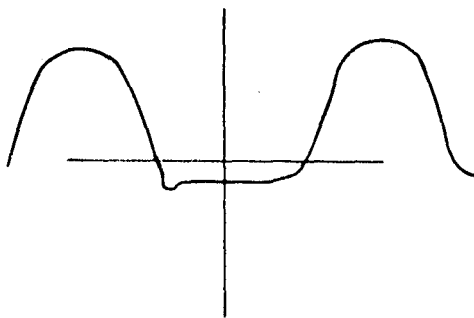


FIGURA 70

c₂) SE PROCEDIÓ CON OTRO ENSAYO APLICANDO UNA TENSIÓN DE FORMACIÓN DE 300 V DURANTE 4 HORAS, HASTA UNA CORRIENTE DE FUGA DE 1 mA.

ESTOS ELECTRODOS ANODIZADOS SIRVIERON PARA MONTAR 4 CELDAS EN PUENTE Y SOMETER EL DISPOSITIVO A UNA CORRIENTE ALTERNA. TAMBIÉN SE HIZO LA PRUEBA CON UNA SOLA CELDA.

LA FIGURAS 71 Y 72 MUESTRAN LOS OSCILOGRAMAS DE ESTE PROCESO, PARA UNA CELDA Y PUENTE RESPECTIVAMENTE.

FIGURA 71.

$E = 20 \text{ V}$

$V_D = 7 \text{ V}$

$V_A = 14 \text{ V}$

$F = 60 \text{ c/s}$

$V_D/V_A = 0.5$

$V_D/E = 0.35$

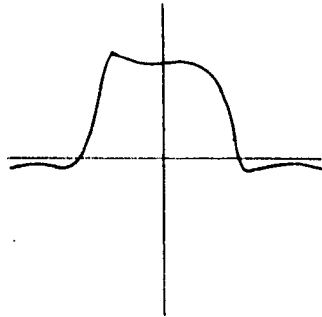


FIGURA 71

FIGURA 72. (CONEXIÓN DE 4 CELDAS EN PUENTE)

$E = 20 \text{ V}$

$V_D = 23$

$V_A = 22.5$

$F = 60 \text{ c/s}$

$V_D/V_A = 1.02$

$V_D/2E = 0.575$

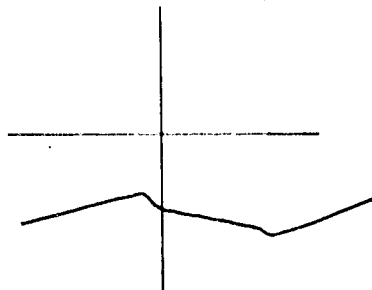


FIGURA 72

COMPARANDO LAS FIGURAS 71 Y 72, SE PUEDE APRECIAR QUE EL VOLTAGE DE SALIDA EN EL PUENTE ES DE 23 V, QUE SOBREPASA EL VALOR DEL POTENCIAL DE ENTRADA 20 V, ADEMÁS LA SEÑAL EN EL OSCILOSCOPIO ES MUY PARECIDA A LA QUE SE OBTIENE EN UN CIRCUITO DOBLADOR FORMADO POR DIODOS Y CONDENSADORES, CUANDO ÉSTE SE DESCARGA. PODEMOS AVENTURAR LA SUPOSICIÓN DE QUE EL CIRCUITO RECTIFICADOR ELECTROLÍTICO DADA SU GRAN CAPACITANCIA, FUNCIONA EN CIRCUNSTANCIAS ADECUADAS COMO UN CIRCUITO DOBLADOR DE VOLTAGE.

C₃) CON UNA SOLUCIÓN COMPUESTA DE 40 G/L DE H₃BO₃ Y 40 G/L DE BÓRAX SE FORMÓ UNA PASTA USANDO COMO CARGA INERTE MICA DE MODO QUE ÉSTA FORMARA EL 30 % DEL PESO TOTAL DE LA PASTA.

LOS ÁNODOS FUERON PREPARADOS EN UNA SOLUCIÓN BÓRAX-BÓRICO A 440 V, HASTA OBTENER UNA CORRIENTE DE FUGA DE 38 μ A.

AL OBSERVAR ESTA CELDA EN EL OSCILOSCOPIO PRESENTO LAS SIGUIENTES CARACTERÍSTICAS.

$E = 20 \text{ V}$	$F = 60 \text{ c/s.}$
$V_D = 6.3 \text{ V}$	$V_D/V_A = 0.420$
$V_A = 15 \text{ V}$	$V_D/E = 0.315$

C₄) SE PREPARÓ UNA PASTA CON CELULOSA DE ALGODÓN A PARTIR DE UNA SOLUCIÓN DE 40 G/L DE H₃BO₃ Y 40 G/L DE BÓRAX.

EL ALUMINIO FUÉ ANODIZADO DEL MISMO MODO QUE EN EL INCISO- ANTERIOR Y LOS RESULTADOS FUERON LOS SIGUIENTES:

$E = 20 \text{ V}$	$F = 60 \text{ c/s}$
$V_D = 6.1 \text{ V}$	$V_D/V_A = 0.415$
$V_A = 14.7 \text{ V}$	$V_D/E = 0.305$

c₅) PARA FORMAR UNA PASTA CON CAOLÍN, SE USÓ TAMBIÉN UNA - SOLUCIÓN ACUOSA DE 40 G/L DE ÁC. BÓRICO Y 40 G/L DE BÓRAX. EL ALUMINIO SE ANODIZÓ SIGUIENDO EL MÉTODO DEL INCISO C₃. LOS RESULTADOS AL APLICAR UNA TENSIÓN ALTERNA FUERON LOS SIGUIENTES:

$$\begin{array}{ll} \bar{E} = 20 \text{ V.} & F = 60 \text{ c/s.} \\ V_D = 6.8 & V_D/V_A = 0.446 \\ V_A = 15.5 & V_D/E = 0.345 \end{array}$$

c₆) DEL MISMO MODO QUE EN LOS INCISOS ANTERIORES SE FORMÓ - UNA PASTA CON SOLUCIÓN BÓRICO/BÓRAX Y SÍLICA GEL DE 0.08 MM, DE MODO QUE OCUPARA EL 50% EN PESO DE LA PASTA.

SE OBTUVIERON LOS SIGUIENTES RESULTADOS:

$$\begin{array}{ll} \bar{E} = 20 \text{ V} & F = 60 \text{ c/s.} \\ V_D = 6.2 \text{ V} & V_D/V_A = 0.425 \\ V_A = 14.7 \text{ V} & V_D/E = 0.310 \end{array}$$

c₇) DEL MISMO MODO QUE PARA EL SISTEMA Zn/ZNO, VAMOS A DETERMINAR EL RANGO DE RESISTENCIAS EN LA CARGA QUE CONVIENE USAR EN LA PRÁCTICA PARA OBTENER MEJOR EFICIENCIA EN LA RECTIFICACIÓN.

PARA ESTO SE ARREGLO UN DISPOSITIVO EN EL CUAL SE FUERON - VARIANDO LAS RESISTENCIAS EN LA CARGA (R_L), AL MISMO TIEMPO QUE SE MEDÍA LA INTENSIDAD EN LA CARGA Y EL VOLTAJE DE SALIDA.

EN LA TABLA AA APARECEN LOS RESULTADOS DE ESTA PRUEBA, DONDE SE CALCULO EL LOGARITMO DECIMAL DE R_L, PARA PODER RELACIONARLO - CON LA EFICIENCIA DE LA CELDA DADA POR LA RELACIÓN I_D/I_A.

SE PUEDE APRECIAR A SIMPLE VISTA QUE LA MEJOR EFICIENCIA - DE LA CELDA APARECE ENTRE 1250 Y 500 OHMS DE CARGA. LA MÁXIMA INTENSIDAD DE CORRIENTE RECTIFICADA ES MUY PEQUEÑA PUES SÓLO ALCANZA 3.6 mA.

TABLA XX

RL- (OHM)	ID (MA)	IA (MA)	ID/IA -----	LOG R -----
80 000	0,005	0,250	0,020	4,90
40 000	0,0425	0,500	0,085	4,60
20 000	0,155	1,000	0,155	4,35
10 000	0,410	2,000	0,205	4,00
5 000	0,900	4,000	0,225	3,70
2 500	1,800	8,000	0,225	3,4
1 250	3,600	16,000	0,225	3,1

CON LOS VALORES DE LA TABLA XX SE TRAZÓ LA FIGURA 73, DONDE SE RELACIONAN LA EFICIENCIA ID/IA Y EL LOGARITMO DE LA RESISTENCIA DE CARGA RL.

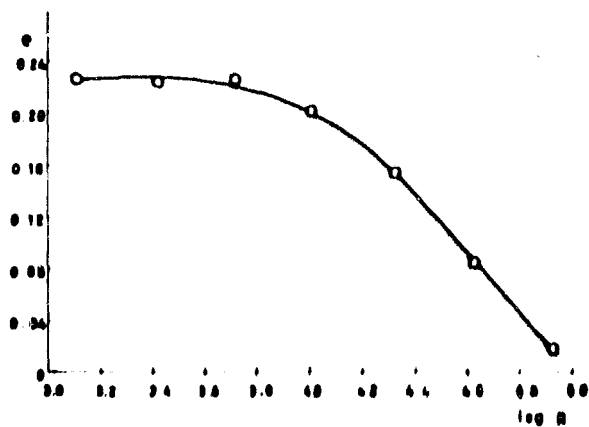


FIGURA 73

CAPITULO V

EL MECANISMO DE LA RECTIFICACION ELECTROLITICA

COMO SE HA PODIDO APRECIAR EN CAPÍTULOS ANTERIORES, EN LOS --
CUALES SE TOCÓ BREVEMENTE EL FENÓMENO DE LA RECTIFICACIÓN ELECTROLÍ-
TICA, UNA EXPLICACIÓN COMPLETA A TODOS LOS COMPLEJOS FENÓMENOS QUE -
ENCIERRA ESTE MECANISMO ES DIFÍCIL Y AUNQUE EL INTERÉS INDUSTRIAL -
POR LOS RECTIFICADORES ELECTROLÍTICOS ES CASI NULO, SE HAN LLEVADO-
A CABO INTERESANTES INVESTIGACIONES A ÚLTIMAS FECHAS PARA TRATAR DE-
ACLARAR ESTE FENÓMENO.

PARA DAR FORMA A UNA REVISIÓN DE ESTE MECANISMO ES NECESA--
RIO EN PRIMER LUGAR HACER REFERENCIA A TANTAS TEORÍAS QUE SE HAN E-
LABORADO DESDE LOS ABORES DEL SIGLO Y QUE SIN EMBARGO A VECES CON-
TIENEN PROPOSICIONES FUNDAMENTALMENTE OPUESTAS.

NUUESTRA INTENCIÓN AQUÍ NO SERÁ DAR UNA EXPLICACIÓN NOVESOSA
A DICHO FENÓMENO, SINO TRATAR DE DAR UNA EXPLICACIÓN COHERENTE CON-
LOS HECHOS QUE HAN SERVIDO DE BASE A LAS ANETRIORES TEORÍAS.

ES NECESARIO PUES HACER UN COTEJO DE LAS PROPOSICIONES PRE-
CEDENTES CON SU RESPECTIVO ANÁLISIS, QUE EN LA MAYORÍA DE LOS CASOS
YA HAN SIDO CRITICADAS Y FORMARNOS UNA IDEA LO MÁS CLARA POSIBLE DE
ESTE FENÓMENO.

A) HARING PROPONE LA EXISTENCIA DE ESPACIOS DE CARGA EN LA-
PELÍCULA DE ÓXIDO, LOS CUALES SE ESTABLECEN DURANTE LA FORMACIÓN DE
ÉSTA (72). ESTA EXPLICACIÓN SATISFACE COMO CASI TODAS EL PROCESO DE
FORMACIÓN O SEA EL PERÍODO DURANTE EL CUAL SE LLEVA A CABO EL BLO--
QUEDADO DE LA CORRIENTE, SIN EMBARGO NO EXPLICA EL FENÓMENO DE CONDUCC-
CIÓN, YA QUE SI COMO DICE ÉL, LOS ELECTRONES ATRAVIESAN SALTANDO DE
ÁTOMO EN ÁTOMO DE ALUMINIO EN LA CAPA DE ÓXIDO. ¿POR QUÉ ENTONCES -
CUANDO SE SUSTITUYE EL ELECTROLITO POR UNA LÁMINA METÁLICA, NO SE -

LLEVA A CABO LA RECTIFICACIÓN?

POR ESO AUNQUE HARING PROPONE UN ACEPTABLE FENÓMENO DE ADSORCIÓN PARA EXPLICAR LA FORMACIÓN DE LA PELÍCULA, SIN EMBARGO NO PUEDE SER ACEPTADA SU PROPUESTA ACERCA DEL MECANISMO DE CONDUCCIÓN.

B) EN INVESTIGACIONES LLEVADAS A CABO POR DEKKER Y URQUHART (86) PARA TRATAR DE EXPLICAR LOS FENÓMENOS DE HISTÉRESIS DE LAS CARACTERÍSTICAS I-V APARECE LA SUGERENCIA DE QUE EL FENÓMENO DE RECTIFICACIÓN SE DEBE A UNA "COLISIÓN-IONIZACIÓN" EN EL ÓXIDO, PROVOCANDO LA FORMACIÓN DE HUECOS CERCA DE LA INTERFASE ÓXIDO/ELECTROLITO, ALCANZANDO UN ESTADO DE EQUILIBRIO CUANDO EXISTA UN NÚMERO DE RECOMBINACIONES IGUAL AL NÚMERO DE "HUECOS" PROVOCADOS POR LA COLISIÓN-IONIZACIÓN.

PARA ANALIZAR ESTA PROPOSICIÓN CONVIENE HACER NOTAR EL HECHO DESCUBIERTO POR VAN GEEL (37) SEGÚN EL CUAL EL CENTELLEO SOBRE LA SUPERFICIE OXIDADA OCURRE PARA AMBOS SENTIDOS, AL APLICAR ELEVADOS CAMPOS ELÉCTRICOS. SIN EMBARGO PARA POLARIDADES CATÓDICAS CON CORRIENTE DIRECTA NO SE OBSERVA CENTELLEO A SIMPLE VISTA, AÚN A ELEVADAS TENSIONES, LO CUAL QUIERE DECIR QUE LA INTENSIDAD DE CAMPO EN ESTE SENTIDO ES MUCHO MENOR Y NO PUEDE SER ACEPTADA COMO UNA EXPLICACIÓN COMPLETA, LA ANTERIOR PROPOSICIÓN.

c) DOBÍAS (152), VERMILYEA (49) Y YOUNG (12) PROPONEN QUE EL FENÓMENO DE RECTIFICACIÓN SE DEBE A IRREGULARIDADES EN LA SUPERFICIE DE ÓXIDO, YA SEAN MICROFISURAS, "POROS" O DEPÓSITOS METÁLICOS DURANTE EL PROCESO DE FORMACIÓN DE LA PELÍCULA

VERMILYEA HIZO NOTAR QUE LA EVOLUCIÓN DE BURBUJAS DURANTE LA POLARIDAD CATÓDICA, OCURRE SIEMPRE EN LOS MISMOS PUNTOS DE BAJA-

RESISTENCIA, DONDE SE ENCONTRABAN LAS IMPUREZAS Y QUE AL APLICAR UNA AGUJA FINA METÁLICA SOBRE UNA SUPERFICIE DE Ta_2O_5 LA RESISTENCIA DE ESTA PELÍCULA VARIABA CONSIDERABLEMENTE. ESTA EXPERIENCIA FUE APOYADA POR YOUNG, QUIEN DEMOSTRÓ QUE LAS MICROFISURAS INFLUYAN EN LAS PÉRDIDAS DIELECTRICAS (12).

ESTA EXPLICACIÓN FUÉ PUESTA EN DUDA POR WINKEL Y VERKERK (12); ELLOS LLEVARON EXPERIMENTOS SOBRE ÁNODOS DE ALUMINIO DE DIFERENTES PUREZAS, SACANDO COMO CONCLUSIÓN QUE PARA HOJAS DE ALUMINIO DE 99.5 % HABÍA MUCHO MÁS PUNTOS IRREGULARES DEBIDO A LAS IMPUREZAS, (OBSERVADAS POR MEDIO DE UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO) QUE EN HOJAS DE ALUMINIO CON 99.99 % DE PUREZA.

ES CONOCIDO QUE AL FORMAR LA PELÍCULA DE ÓXIDO, CIERTAMENTE SOBRE DICHAS IMPUREZAS APARECEN HUECOS O "POROS", SIN EMBARGO ¿ SE PUEDE AFIRMAR QUE LA RECTIFICACIÓN SE LLEVA A CABO ÚNICAMENTE DEBIDO A LA PRESENCIA DE IRREGULARIDADES EN LA PELÍCULA ?

PARA RESPONDER A ESTA PREGUNTA CABRÍA LA SIGUIENTE ACLARACIÓN: SI LA RECTIFICACIÓN TIENE LUGAR EN LOS PUNTOS DÉBILES O "POROS" SE TENDRÍAN QUE ACEPTAR DOS CONSECUENCIAS: QUE UNA LÁMINA DE ALUMINIO IMPURO DEBA PRESENTAR (EN LAS MISMAS CONDICIONES DEL CIRCUITO EXTERNO) UNA MAYOR DENSIDAD DE CORRIENTE EN AMBAS DIRECCIONES, CONDUCCIÓN Y FUGA, QUE UNA LÁMINA DE ALUMINIO 99.9 % Y DEBERÁ GUARDAR ADEMÁS LA MISMA RELACIÓN DE RECTIFICACIÓN PARA AMBOS CASOS INDEPENDIENTE DE LA PUREZA DEL MATERIAL.

ESTA RELACIÓN ENTRE AMBAS DENSIDADES DE CORRIENTE ES MUY DIFÍCIL DE DETERMINAR EXPERIMENTALMENTE YA QUE LA CORRIENTE DE CONDUCCIÓN ES MUY ALTA Y ESTÁ LIMITADA NO SÓLO POR EL ÓXIDO, SINO TAM

RESISTENCIA, DONDE SE ENCONTRABAN LAS IMPUREZAS Y QUE AL APLICAR U NA AGUJA FINA METÁLICA SOBRE UNA SUPERFICIE DE Ta_2O_5 LA RESISTENCIA DE ESTA PELÍCULA VARIABA CONSIDERABLEMENTE. ESTA EXPERIENCIA - FUE APOYADA POR YOUNG, QUIEN DEMOSTRÓ QUE LAS MICROFISURAS INFLUÍAN EN LAS PÉRDIDAS DIELECTRICAS (12).

ESTA EXPLICACIÓN FUÉ PUESTA EN DUDA POR WINKEL Y VERKERK - (2), QUIENES LLEVARON EXPERIMENTOS SOBRE ÁNODOS DE ALUMINIO DE DIFERENTES PUREZAS, SACANDO COMO CONCLUSIÓN QUE PARA HOJAS DE ALUMINIO DE 99.5 % HABÍA MUCHO MÁS PUNTOS IRREGULARES DEBIDO A LAS IMPUREZAS, (OBSERVADAS POR MEDIO DE UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO) QUE EN HOJAS DE ALUMINIO CON 99.99 % DE PUREZA.

ES CONOCIDO QUE AL FORMAR LA PELÍCULA DE ÓXIDO, CIERTAMENTE SOBRE DICHAS IMPUREZAS APARECEN HUECOS O "POROS", SIN EMBARGO - ¿ SE PUEDE AFIRMAR QUE LA RECTIFICACIÓN SE LLEVA A CABO ÚNICAMENTE DEBIDO A LA PRESENCIA DE IRREGULARIDADES EN LA PELÍCULA ?

PARA RESPONDER A ESTA PREGUNTA CABRÍA LA SIGUIENTE ACLARACIÓN: SI LA RECTIFICACIÓN TIENE LUGAR EN LOS PUNTOS DÉBILES O "POROS" SE TENDRÍAN QUE ACEPTAR DOS CONSECUENCIAS: QUE UNA LÁMINA DE ALUMINIO IMPURO DEBA PRESENTAR (EN LAS MISMAS CONDICIONES DEL CIRCUITO EXTERNO) UNA MAYOR DENSIDAD DE CORRIENTE EN AMBAS DIRECCIONES, - CONDUCCIÓN Y FUGA, QUE UNA LÁMINA DE ALUMINIO 99.9 % Y DEBERÁ GUARDAR ADEMÁS LA MISMA RELACIÓN DE RECTIFICACIÓN PARA AMBOS CASOS INDEPENDIENTE DE LA PUREZA DEL MATERIAL.

ESTA RELACIÓN ENTRE AMBAS DENSIDADES DE CORRIENTE ES MUY - DIFÍCIL DE DETERMINAR EXPERIMENTALMENTE YA QUE LA CORRIENTE DE CONDUCCIÓN ES MUY ALTA Y ESTÁ LIMITADA NO SÓLO POR EL ÓXIDO, SINO TAM

BIÉN POR LA RESISTENCIA EXTERNA DEL CIRCUITO.

DE ACUERDO CON EL NÚMERO DE POROS POR MICRA CUADRADA PARA UNA CORRIENTE DE CONDUCCIÓN DENTRO DE LOS LÍMITES ORDINARIOS, LOS POROS NECESITARÍAN DEJAR PASAR UNA DENSIDAD DE CORRIENTE DE 1000 A/cm^2 , LO CUAL ES MUCHO MENOS CREÍBLE QUE UNA CONDUCCIÓN UNIFORME A TRAVÉS DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO.

TAMBIÉN SE PUEDE ACLARAR PARA NO ACEPTAR ESTA TESIS, QUE SI LAS SIMPLES FUERZAS ELECTROSMÓTICAS Y ELECTROSTÁTICAS, DE ACUERDO CON LA POLARIDAD APLICADA, IMPIDEN O FAVORECEN LA CONDUCCIÓN, TAMBIÉN DEBERÍA APLICARSE ESTE FENÓMENO A CAPILARES COLOCADOS SOBRE SUPERFICIES DE METALES TALES COMO Fe , Pt O Cu Y SIN EMBARGO LA RECTIFICACIÓN EN ESTOS CASOS NO OCURRE.

SI BIEN SE HA PROBADO QUE NO SE PUEDE ACEPTAR COMO CIERTO EL FENÓMENO DE RECTIFICACIÓN COMO RELACIONADO ÚNICAMENTE A LAS IRREGULARIDADES SOBRE LA PELÍCULA DE ÓXIDO, TAMBIÉN ES CIERTO QUE TANTO LOS POROS COMO LAS MICROFISURAS INFLUYEN Y DETERMINAN EFECTOS SECUNDARIOS; PRINCIPALMENTE LA CORRIENTE DE FUGA.

D) SMITH (43) PROPONE UNA EXPLICACIÓN AL FENÓMENO SUPONIENDO QUE ELECTROLITO SUMINISTRA O "INYECTA" huecos en la banda de VALENCIA DEL ÓXIDO HASTA LA INTERFASE METÁLICA, LOCALIZANDO EL NIVEL DE FERMI A LA MITAD DE LA DISTANCIA ENTRE LAS BANDAS DE CONDUCCIÓN Y VALENCIA DEL ÓXIDO.

ESTE MECANISMO CON EL HECHO QUE PARA UN SISTEMA "P" Si/SiO_2 /ELECTROLITO ACUOSO, LA CORRIENTE CATÓDICA SE VE REDUCIDA EN MUCHA MAYOR PROPORCIÓN QUE PARA EL SISTEMA "N" Si/SiO_2 /ELECTROLITO AQ. (9)

Y TAMPOCO PUEDE DAR EXPLICACIÓN SATISFACTORIA AL HECHO DE QUE PARA EXPERIMENTOS CON EL SISTEMA Ta/Ta_2O_5 /ELECTROLITO, DONDE DESPUÉS DE UN ATAQUE SUAVE A LA SUPERFICIE DEL ÓXIDO, LA CORRIENTE EN EL SENTIDO DE CONDUCCIÓN AUMENTA 100 VECES SU VALOR.

E) EL MECANISMO QUE HA SIDO ACEPTADO COMO MÁS CORRECTO POR DIVERSOS INVESTIGADORES ES EL DE VAN GEEL Y SCHOLTE (59,68,69) QUE HAN SUPUESTO, DE ACUERDO CON MEDICIONES DE IMPEDANCIAS SOBRE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ALUMINIO, LA EXISTENCIA DE UNA CAPA DE ÓXIDO DE CONDUCTIVIDAD APROXIMADAMENTE CONSTANTE Y DE OTRA PARTE QUE POSEE UN GRADIENTE CONSIDERABLE DE CONDUCCIÓN, YENDO DESDE PEQUEÑOS A GRANDES VALORES. POR ESTA RAZÓN VAN GEEL HACE LA DISTINCIÓN ENTRE CAMBIOS PERMANENTES Y TRANSITORIOS EN LA PELÍCULA.

VAN GEEL PROPUSO DEMOSTRAR LO PRIMERO EMPLEANDO CAMPOS ELÉCTRICOS TAN PEQUEÑOS QUE SUPONE NO PROVOCAN CONDUCTIVIDAD IÓNICA ESTANDO REPRESENTADA ÚNICAMENTE POR EL SÓLO COMPORTAMIENTO DE ELECTRONES Y HUECOS. DE ACUERDO CON VERWEY (126) VAN GEEL SUPONE QUE EL ÓXIDO FORMADO ELECTROLÍTICAMENTE CONSISTE DE UNA ESTRUCTURA CRISTALINA "CENTRADA EN FASE" DE IONES OXÍGENO, MIENTRAS LOS CATIONES SE ENCUENTRAN DISTRIBUIDOS ESTADÍSTICAMENTE SOBRE INTERSTICIOS TETRAÉDRICOS Y OCTAÉDRICOS, CONSIDERANDO ÉSTA COMO UNA ESTRUCTURA DESORDENADA, DE MODO QUE AL PENETRAR LOS IONES DE ALUMINIO EN LA RED CRISTALINA SE TENDRÁ UN EXCESO DE ELECTRONES QUE PROVOCARÁ LA CONDUCCIÓN, POR EL CONTRARIO UNA DESVIACIÓN EN LA ESTEQUIOMETRÍA CON MENOS ALUMINIO CREARÁ HUECOS EN LA BANDA DE VALENCIA. COMO VAN GEEL DICE, LOS DIAGRAMAS DE LAS IMPEDANCIAS NO DAN UNA IDEA DE LA POSICIÓN DE LAS ZONAS DIFERENTES DE CONDUCTIVIDADES.

CONVIENE HACER NOTAR QUE AL REDUCIR EL ÓXIDO AUMENTA SU --
 CONDUCTIVIDAD Y AL OXIDARLO DISMINUYE, DE ACUERDO CON LAS EXPERIENU
 CIAS DE HARTMANN (118) SOBRE MUESTRAS DE ALFA Al_2O_3 . ESTO DEMUES--
 TRA QUE NO HAY OPOSICIÓN PARA CONSIDERAR QUE EL Al_2O_3 PUEDE TRANS-
 FORMARSE QUÍMICAMENTE EN UN SEMICONDUCTOR TIPO "N".

VAN GEEL ENCONTRÓ TAMBIÉN QUE EXAMINANDO LA RECTIFICACIÓN-
 EN SISTEMAS Al/Al_2O_3 /SEMICONDUCTOR, SÓLO SE OBSERVA ESTE FENÓMENO-
 CUANDO EL SEMICONDUCTOR USADO ES DEL TIPO "P".

SI EL ÓXIDO DE ALUMINIO CONSISTIERA DE UN SEMICONDUCTOR N-
 SOLAMENTE DEL LADO DEL METAL, DARÍA DE ACUERDO CON SCHOTKLY Y MOTT
 (105) UNA RECTIFICACIÓN, BLOQUEANDO AL REVÉS DE LOS SISTEMAS ELEC-
 TROLÍTICOS, ES DECIR SI EL Al ACTÚA COM. CÁTODO.

SI SE LLEVA A CABO LA DEFORMACIÓN DE UN SISTEMA Al/Al_2O_3 /
 ELECTROLITO, BAJO INTENSIDADES DE CAMPO ELEVADAS, AUMENTA LA CON--
 DUCTIVIDAD, EMPERO SE HA COMPROBADO QUE PERMANECE UNA ZONA DE LA -
 PELÍCULA CON RESISTENCIA ESPECÍFICA CONSTANTE. POR EJEMPLO: DLS --
 PUÉS DE DEFORMAR UNA PELÍCULA DURANTE 5 HORAS A 110 V, ÉSTA DIS-
 MINUYE HASTA EL 10% DE SU VALOR ORIGINAL, PERO NUNCA DESAPARECE --
 POR COMPLETO. ÉSTO QUIERE DECIR QUE AÚN PARA GRANDES DEFORMACIONES
 NUNCA LLEGA LA PELÍCULA DE ÓXIDO A CONVERTIRSE EN UN SEMICONDUCTOR
 PURO DEL TIPO "N".

LA SUPUESTIÓN DE VAN GEEL ACERCA DE LA ESTRUCTURA DE LA PE-
 LÍCULA DE ÓXIDO PUEDE RESUMIRSE DE LA MANERA SIGUIENTE: UNA ZONA -
 SEMICONDUCTORA TIPO "P", SEPARADA DE UNA CAPA SEMICONDUCTORA TIPO-
 "N" POR UNA ZONA INTERMEDIA DE COMPOSTIÓN ESTEQUIOMÉTRICA, LA ZO-
 NA TIPO "P" LA SUPONE CERCA DE LA INTERFASE ÓXIDO/ELECTROLITO Y LA

REGIÓN "N" CERCA DE LA INTERFASE METÁLICA.

AL APLICAR UNA TENSIÓN DÉBIL, SEGÚN ESTA TEORÍA, NO EXISTE NINGÚN DESPLAZAMIENTO IÓNICO. SI EL LADO "N" ES NEGATIVO CON RESPECTO AL LADO "P", TANTO LOS ELECTRONES COMO LOS HUECOS SE IRÁN HACIA LA ZONA ESTEQUIOMÉTRICA, Y YA QUE UNA RECOMBINACIÓN NO OCURRE INMEDIATAMENTE, EL NÚMERO DE CARGAS TRANSPORTADAS A LA PELÍCULA AUMENTA, AUMENTANDO ASÍ TAMBIÉN LA CONDUCTIVIDAD. UNA POLARIDAD EN SENTIDO CONTRARIO HARÁ DISMINUIR LA CONDUCTIVIDAD EN DICHA ZONA ESTEQUIOMÉTRICA.

EN CAMBIO LAS MUTACIONES PERMANENTES EN LA IMPEDANCIA, PARA ELEVADAS CORRIENTES EN EL SENTIDO DE CONDUCCIÓN SERÁN CORRESPONDIENTES AL DESPLAZAMIENTO DE LAS CAPAS BUENA Y MALA CONDUCTORAS.

ÉSTOS CAMBIOS PERMANENTES EN LAS IMPEDANCIAS SE LLEVAN A CABO EN LA PELÍCULA DEL SIGUIENTE MODO (TENIENDO EL SISTEMA A PARTIR DEL ALUMINIO), LA ZONA TIPO "N" VA GRADUAMENTE CAMBIANDO HASTA UNA PARTE CENTRAL AISLANTE, Y DE NUEVO GRADUALMENTE HASTA CONVERTIRSE EN UN SEMICONDUCTOR TIPO "P".

DE ACUERDO CON ESTE MODELO, AL APLICAR UNA TENSIÓN ALTERNA ÉSTA ACTUARÁ SOBRE LA ZONA AISLANTE DEL ÓXIDO (LA CONDUCTIVIDAD IÓNICA ES UNA FUNCIÓN EXPONENCIAL DEL CAMPO ELÉCTRICO), SIN EMBARGO EN LA PARTE CENTRAL DE LA PELÍCULA LA CORRIENTE IÓNICA SERÁ MUCHO MAYOR QUE LA TRANSPORTADA POR ELECTRONES A AMBOS LADOS DEL ÓXIDO.

SEGÚN VAN DEBE AL APLICAR UNA TENSIÓN EN LA DIRECCIÓN DE CONDUCCIÓN (A NEGATIVO), EL RESULTADO SERÁ, SEGÚN VAN GEEL, UN DESPLAZAMIENTO DE LOS IONES POSITIVOS DESDE EL LÍMITE ENTRE EL SE-

MICONDUCTOR TIPO "P" HACIA EL METAL. EN LAS ZONAS DONDE LA COMPOSICIÓN DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO MUESTRA DESVIACIÓN DE LA ESTEQUIOMETRÍA, LA CONDUCCIÓN SE LLEVA A CABO POR EL DESPLAZAMIENTO DE ELECTRONES O HUECOS. AL APLICAR ENTONCES LA TENSIÓN DE DEFORMACIÓN SE PRODUCE UN AUMENTO DE ESPESOR EN LA REGIÓN CON EXCESO DE ALUMINIO.

LA RECONSTITUCIÓN DE LA CAPA DE ÓXIDO DESPUÉS DE LA DEFORMACIÓN TOMA LUGAR DE LA SIGUIENTE MANERA: UNA TENSIÓN APLICADA EN EL SENTIDO DE FORMACIÓN ($Al +$) PROVOCA UNA CORRIENTE LLEVADA POR ELECTRONES O HUECOS EN LAS REGIONES SEMICONDUCTORAS Y POR IONES EN LA PARTE CENTRAL AISLANTE.

LA CORRIENTE IÓNICA DE ACUERDO CON ESTE MODELO, CONSISTE EN DE IONES POSITIVOS YENDO DEL ÓXIDO SEMICONDUCTOR TIPO N AL ÓXIDO SEMICONDUCTOR TIPO P, O POSIBLEMENTE DE IONES NEGATIVOS EN SENTIDO CONTRARIO.

SI SE MANTIENE LA TENSIÓN CONSTANTE, EL CAMPO ELÉCTRICO DISMINUYE EN LA CAPA CENTRAL AL AUMENTAR EL ESPESOR DE LA PELÍCULA. PARA CIERTOS ESPESORES DE PELÍCULA LA CORRIENTE CASI DESAPARECE COMPLETAMENTE.

EL MODELO DE RECTIFICACIÓN DE VAN GEEL ES QUIZÁ EL MÁS CONSISTENTE Y PODEMOS ACEPTAR EN GENERAL SU HIPÓTESIS, DESCARTANDO EN PARTICULAR LA PARTE EN QUE EXPLICA LA CONDUCCIÓN POR IONES DESDE LA INTERFASE CON EL SEMICONDUCTOR TIPO "P" HASTA EL BORDE CON EL SEMICONDUCTOR TIPO N O SEA EL SEMICONDUCTOR CON EXCESO DE ALUMINIO

TAMPOCO NOS PARECE CREDIBLE LA 'ELECTRÓLISIS' PROPUESTA EN LA RED DE ÓXIDO DE COMPOSICIÓN ESTEQUIOMÉTRICA, PUES ESTO ENTRAÑA UNA MOVILIDAD TREMBENDA DE LOS IONES QUE PERTENECEN A LA RED, COSA

QUE PARA LAS TEMPERATURAS ORDINARIAS Y A ELEVADAS FRECUENCIAS EN MATERIALES REFRACTARIOS DEL TIPO DEL Al_2O_3 PARECE POCO POSIBLE. -- SIN EMBARGO SE PUEDE ACEPTAR LA ESTRUCTURA DE LA PELÍCULA DE ACUERDO A LA CONFIGURACIÓN DE LAS PELÍCULAS P-I-N.

1) LOS TRABAJOS MÁS RECIENTES SOBRE EL MECANISMO DE LA RECTIFICACIÓN ELECTROLÍTICA FUERON LLEVADOS A CABO POR SCHMIDT, HUBER Y SCHWARZ (9) LOS CUALES PROPONEN COMO SOLUCIÓN PARA EXPLICAR LA CORRIENTE DE CONDUCCIÓN EL EFECTO DEL TAMAÑO DEL ION.

SUS EXPERIMENTOS LLEVADOS SOBRE SISTEMAS COMO Ta/Ta_2O_5 , -- Zr/ZrO_2 , Nb/Nb_2O_5 , Si/SiO_2 Y Ti/TiO_2 HAN DEMOSTRADO QUE LA CORRIENTE EN EL SENTIDO DE CONDUCCIÓN DEPENDE FUERTEMENTE DEL TAMAÑO DEL CATION PRESENTE EN EL ELECTROLITO. PARA INTENSIDADES DE CAMPO ELEVADAS LOS CATIONES PEQUEÑOS DETERMINARÁN MAYOR CORRIENTE CATÓDICA-- JUS LOS DE GRAN TAMAÑO, EN CAMBIO PARA BAJAS INTENSIDADES DE CO--CORRIENTE LOS IONES DE MAYOR TAMAÑO PRODUCIRÁN MAYOR CORRIENTE CATÓDICA.

COMO UN EJEMPLO, PARA EL SISTEMA Ta/Ta_2O_5 AL APLICARLE UNA TENSIÓN DE 20 V SU DENSIDAD DE CORRIENTE DEBIDA A LOS IONES DE SODIO ES 500 VECES MAYOR QUE LA CORRESPONDIENTE A IONES DE POTASIO,-- EN ESTA PRUEBA EL ORDEN DECRECIENTE DE LAS DENSIDADES DE CORRIENTE ES $Na-Li-Rb-K$, SIN EMBARGO PARA UNA TENSIÓN DE 5 V EL ORDEN EN LAS DENSIDADES DE CORRIENTE SERÁ $Rb-Li-Na-K$.

PUEDE VERSE QUE LOS ÓRDENES DADOS ANTERIORMENTE PARA ALTOS Y BAJOS CAMPOS, NO CORRESPONDEN EXACTAMENTE A LA SERIE $Li-Na-K-Rb$, SCHMIDT EXPLICA ESTO COMO RESULTADO DE LAS ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN-- PROPIAS Y EL FENÓMENO DE LA ADSORCIÓN SELECTIVA DE CATIONES QUE SE

PRESENTA EN LA INTERFASE ÓXIDO/ELECTROLITO.

ÉSTOS AUTORES HAN COMPROBADO TAMBIÉN LA EXISTENCIA DE UNA BARRERA SUPERFICIAL QUE CONCUERDA CON EL CONCEPTO EMITIDO POR VAN-GEEL RESPECTO A LA CAPA AISLANTE INTERMEDIA, ESTO SIGNIFICA QUE EL EFECTO CORRESPONDIENTE AL TAMAÑO DEL ION PUEDE SER EL RESULTADO DE LA EMISIÓN DE ELECTRONES EN LA SUPERFICIE INTERFASIAL DEBIDO AL ELEVADO CAMPO LOCAL DE CATIONES EN EL ELECTROLITO.

SE PUEDE EXPLICAR LA BARRERA SUPERFICIAL DEBIDO AL Desequilibrio TERMODINÁMICO PROVOCADO POR EL INTENSO CAMPO ELÉCTRICO DURANTE LA FORMACIÓN.

EL HECHO QUE AL APLICAR UN POTENCIAL CATÓDICO IGUAL O MAYOR QUE LA BARRERA Y ÉSTA NO DESAPARECE, INDICA QUE CON DICHA TENSIÓN NO PUEDE PROVOCARSE UNA CONCENTRACIÓN SUFICIENTE DE ELECTRONES LIBRES DENTRO DEL ÓXIDO, EXPLICÁNDOSE TAMBIÉN POR ESTO QUE LA CORRIENTE CATÓDICA AUMENTA CON EL TIEMPO AL APLICAR UNA TENSIÓN CONSTANTE EN ESTO TAMBIÉN COINCIDEN LAS INTERPRETACIONES DE VAN GEEL CON LAS DE SCHMIDT.

UNA VEZ QUE SE HA HECHO EL RESUMEN DE LAS TEORÍAS QUE HAN TRATADO DE INTERPRETAR EL FENÓMENO DE LA RECTIFICACIÓN ELECTROLÍTICA, CONVIENE PUNTUALIZAR LOS ASPECTOS INDISPENSABLES CON LOS CUALES TIENE QUE CONCORDAR CUALQUIER INTERPRETACIÓN SOBRE ESTE MECANISMO.

+ AL SUSPENDER LA TENSIÓN APLICADA SOBRE UN SISTEMA METAL/ÓXIDO/ELECTROLITO, TAMBIÉN QUEDA SUSPENDIDA LA PRESIÓN DE LOS IONES Ox^{2-} EN LA INTERFASE CON EL ELECTROLITO. ESTA DISMINUCIÓN EN LA CONCENTRACIÓN DE DICHS IONES EN LA INTERFASE EXTERNA DEL ÓXIDO DESTRUYE LA UNIÓN P-N Y COMO CONSECUENCIA LA PELÍCULA DE Ox^{2-}

QUEDA ÚNICAMENTE CON UN EXCESO DE IONES ALUMINIO; SIMULTÁNEAMENTE- AL SUSPENDERSE LA CORRIENTE QUEDAN EXPUESTOS LOS POROS DEBIDOS A - LAS IMPUREZAS Y HACEN QUE LA PELÍCULA DISMINUYA PARTE DE SU RESIS- TENCIA. SE PUEDE ARGUMENTAR EN FAVOR DE ESTO QUE A MAYOR TIEMPO -- QUE EL SISTEMA SE ENCUENTRE SIN POTENCIAL Y A MAYOR TEMPERATURA DEL ELECTROLITO CORRESPONDE UNA MENOR RESISTENCIA DE LA PELÍCULA DE -- ÓXIDO.

+ AL INVERTIR LA POLARIDAD, COMO SE HA MOSTRADO INFINIDAD- DE VECES, LA RESISTENCIA DEL SISTEMA DISMINUYE CONSIDERABLEMENTE.- CABE LA ACLARACIÓN QUE PARA EL CASO DE UNA POLARIDAD CATÓDICA LAS- FUERZAS ELECTROSTÁTICAS Y ELECTROSMÓTICAS ACTÚAN CONJUNTAMENTE Y- TAMBIÉN EL HECHO DE QUE EL HIDRÓGENO EVOLUCIONA SOBRE EL ÓXIDO DES- TRUYENDO LA UNIÓN P-N, ADEMÁS DE DEJAR AL DESCUBIERTO LOS DEFECTOS SOBRE LA SUPERFICIE DEL ÓXIDO.

PARA VAN GEEL LOS IONES ALUMINIO VAN DESDE LA INTERFASE EX- TERNA HASTA LA REGIÓN METÁLICA, EN CAMBIO HARING SUPONE ESTÁTICOS- A LOS ÁTOMOS DE ALUMINIO, SUPONIENDO LA CONDUCCIÓN POR ELECTRONES- QUE MIGRAN DEL METAL HACIA EL ELECTROLITO.

+ AL EXTRAER DEL ELECTROLITO DONDE SE HA FORMADO UNA LÁMI- NA ANODIZADA, DESAPARECE LA UNIÓN P-N PUES SE PIERDE LA INTERFASE- GASEOSA DEL OXÍGENO, QUEDANDO SOLAMENTE LA PELÍCULA DE ÓXIDO COMO- UN MATERIAL "CUASI-SEMICONDUCTOR" TIPO N CON UN EXCESO DE ÁTOMOS - DE ALUMINIO EN LA REGIÓN ESTEQUIOMÉTRICA.

AL AUMENTAR LA TEMPERATURA EN EL SISTEMA, LOS IONES OXÍGE- NO QUE HABÍAN PENETRADO EN LA RED DISMINUYEN, AUMENTANDO POR CONSE- GUENTE LA CONCENTRACIÓN DE IONES ALUMINIO EN LA REGIÓN AISLANTE,

SE HA DEMOSTRADO QUE LA RESISTENCIA DE UNA PLACA DE ALUMINIO ANODIZADO AUMENTA EN PRESENCIA DE OXÍGENO Y DISMINUYE EN ATMÓSFERA DE HIDRÓGENO. KESSEL (124) ESTUDIÓ UNAS MUESTRAS DE ALUMINIO USANDO UNA PLACA INCANDESCENTE COMO CÁTODO PARA SUMINISTRAR ELECTRONES Y UNA LÁMINA DE ALUMINIO OXIDADA COMO ÁNODO. DESPUÉS DE UN CALENTAMIENTO DE LAS MUESTRAS ENTRE 100 Y 300 °C SE LLEVÓ A CABO EL ESTUDIO DE LAS RELACIONES $i(V)$, ENCONTRANDO QUE DESPUÉS DE ALGÚN TIEMPO LA CORRIENTE AUMENTA, EN CAMBIO HACIENDO LAS PRUEBAS EN UNA ATMÓSFERA DE OXÍGENO LA CORRIENTE ES REDUCIDA.

SI DESPUÉS DE UN CALENTAMIENTO AL VACÍO DURANTE 130 HORAS SE HACE LA MEDICIÓN DE LA RESISTENCIA, SE OBSERVARÁ QUE ÉSTA DECIENDE PARA UN SISTEMA Al/ÓXIDO, DE ACUERDO CON HARTMANN (118) DESDE UN VALOR DE 4×10^{11} HASTA 6×10^9 OHMS, EN CAMBIO HACIENDO LAS MEDICIONES EN UNA ATMÓSFERA DE OXÍGENO LA RESISTENCIA SE MANTIENE -- CONSTANTE.

* SI SE COLOCA UNA PLACA METÁLICA COMO CONTRAELECTRODO SOBRE UN SISTEMA METAL "VALVULA"/ÓXIDO, SE OBTIENE UN DISPOSITIVO -- CON MUY BUENAS PROPIEDADES CAPACITIVAS, PERO SIN EMBARGO NO SE LLEVA A CABO LA RECTIFICACIÓN, PORQUE LA RESISTENCIA EN AMBAS DIRECCIONES ES MUY ELEVADA.

EN ESTUDIOS RECIENTES, A.P. BELOVA, L.G. GORSKAYA Y L.N. ZARGEM (3) REPORTAN QUE AÚN LAS CAPAS DE ÓXIDO EN MEDIO DE CONTACTOS METÁLICOS, SON LEVEMENTE ASIMETRÍA ELÉCTRICA, TAMBIÉN SE ENCUENTRA REFERENCIA A ESTE RESPECTO EN LOS TRABAJOS PUBLICADOS POR SEDAN Y HEURT (15).

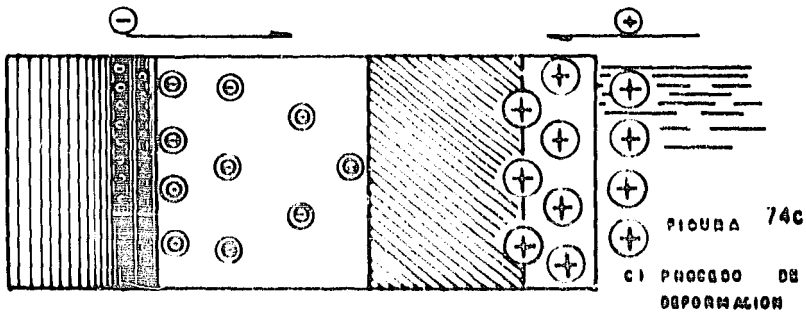
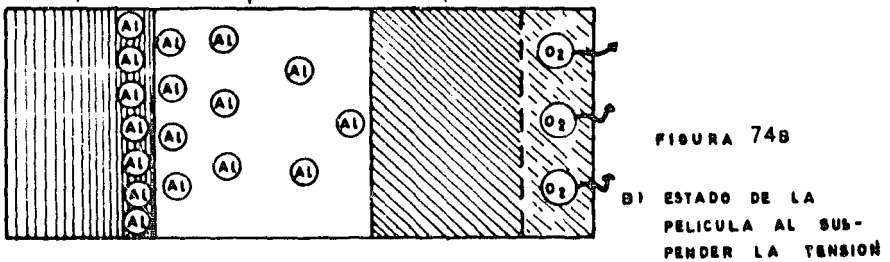
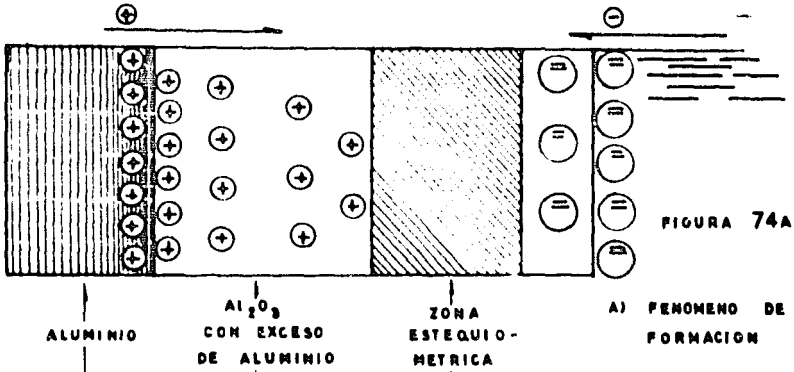
EN LOS TRABAJOS MENCIONADOS SE HA PUESTO EN EVIDENCIA QUE -- PARA LOS SISTEMAS $La, Ta, O_2, Al, Zn, ZnO_2/Al$ LA CORRIENTE EN EL SENTI

DO DE CONDUCCIÓN AUMENTA CON EL TIEMPO EN CAMBIO SI SE INVIERTE LA POLARIDAD, LA CORRIENTE SE REDUCE UN POCO DE SU VALOR. LOS RESULTADOS DE LAS EXPERIENCIAS SE ESTUDIARON COMPARATIVAMENTE, OBTENIÉNDOSE POR EJEMPLO, PARA EL Al_2O_3 A $20^{\circ}C$ LAS RESISTENCIAS DE 7×10^{14} Y 1×10^{14} OHMS PARA LOS SENTIDOS DE CONDUCCIÓN Y BLOQUEO RESPECTIVAMENTE, MIENTRAS QUE PARA UNA TEMPERATURA DE $100^{\circ}C$ EL MISMO SISTEMA PRESENTÓ LOS VALORES RESPECTIVOS DE 6×10^{14} Y 1×10^{12} OHMS.

SI SE CONSTITUYE UNA UNIÓN P-N ARTIFICIALMENTE POR MEDIO - DE UN SEMICONDUCTOR TIPO P, SE PUEDE OBTENER UN SISTEMA CON CARACTERÍSTICAS EQUIVALENTES A LAS DE UN SISTEMA ELECTROLÍTICO, POR EJEMPLO VAN GEEL Y BOUMA (90) DISEÑARON UN SISTEMA DE ESTE TIPO DEPOSITANDO $CuI + I$, SOBRE UNA PLACA DE ZrO_2 FORMADA POR OXIDACIÓN ANÓDICA. EL MISMO EFECTO SE LOGRA SUSTITUYENDO EL ELECTROLITO POR MnO_2 PARA EL SISTEMA Ta/Ta_2O_5 , SEGÚN DESCRIBE NGUYEN THIEN CHI (18) EN SISTEMAS QUE SE EMPLEAN COMO CAPACITORES CON ELECTROLITOS SÓLIDOS YA QUE ESTOS TIENEN CONSIDERABLES VENTAJAS SOBRE SUS RESPECTIVOS LÍQUIDOS. TAMBIÉN ES POSIBLE LOGRAR UN SISTEMA PARECIDO CON NiO_3 DEPOSITADO SOBRE UN SISTEMA METAL "VÁLVULA"/ÓXIDO.

EN SIGUIENTE SE TRATARÁ DE DAR UNA EXPLICACIÓN DEL MECANISMO DE RECTIFICACIÓN ELECTROLÍTICA QUE SATISFAGA LOS FENÓMENOS DEMOSTRADOS POR EXPERIENCIAS ANTERIORES. PARA PODER COMPRENDER LA RECTIFICACIÓN ES NECESARIO ESTABLECER UN MODELO COMPRENSIBLE ACERCA DE LA CONSTITUCIÓN DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO. SE ACEPTA COMO LA EXPLICACIÓN MÁS SATISFACTORIA LA FIGURA PROPUESTA POR VAN GEEL QUE SUPONE LA PELÍCULA DE ÓXIDO COMPUESTA POR UNA PARTE BUENA CONDUCTORA, DEBIDO AL EXCESO DE ÁTOMOS DE ALUMINIO, UNA PARTE CENTRAL AISLANTE DE COMPOSICIÓN ESTEQUIOMÉTRICA Y UNA ZONA MUY DELGADA QUE SE

CONFUNDE CON LA INTERFASE ÓXIDO-ELECTROLITO, FORMANDO UN SEMICON--
DUCTOR POR DEFECTO. VER FIGURAS 74 A, B, C, Y 75



COMO HEMOS DICHO ANTES, ESTA HIPÓTESIS CONCUERDA CON LA -
 SUPOSICIÓN DE VAN GEEL RESPECTO A LA COMPOSICIÓN P-I-N DE LA PELÍ-
 CULA DE ÓXIDO, SIN EMBARGO, COMO TAMBIÉN SE MENCIONÓ ANTES, NO ES-
 POSIBLE ACEPTAR TOTALEMENTE LA EXPLICACIÓN DE VAN GEEL RESPECTO A-
 LA MOVILIDAD DE LOS IONES DE ALUMINIO PERTENECIENTES A LA ESTRUCTU-
 RA CRISTALINA, BAJO POLARIDAD CATÓDICA, Y QUE AUNQUE SE TRABAJA -
 A UNA ELEVADA TENSIÓN DE CAMPO DEL ORDEN DE $10^6 - 10^7$ V/CM, NO ES-
 CREÍBLE QUE PARA ESTRUCTURAS ATÓMICAS TAN ESTABLES COMO LA DEL ÓXI-
 DO DE ALUMINIO Y SOBRE TODO A FRECUENCIAS TAN ELEVADAS COMO 5000 -
 C/S, LOS IONES DE ALUMINIO PUEDAN DESPLAZARSE CON TANTA FACILIDAD.

SE HA ACEPTADO PUES LA COMPOSICIÓN P-I-N COMO LA CONFIGURA-
 CIÓN DE LA PELÍCULA MAS CORRECTA, AHORA SE TRATARÁ DE DAR EXPLICA-
 CIÓN A LOS SIGUIENTES FENÓMENOS, EN LOS CUALES SE PUEDE CONDENSAR-
 EL MECANISMO DE LA RECTIFICACIÓN:

- 1) FENÓMENO DE FORMACIÓN ANÓDICA
- 2) PROCESO DE CONDUCCIÓN Y DEFORMACIÓN AL APLICAR TENSIÓ-
 NES CUANDO EL METAL ES CÁTODO.
- 3) EL COMPORTAMIENTO DE LAS PELÍCULAS DE ÓXIDO CUANDO SE -
 SUSTITUYE EL ELECTROLITO ACUOSO POR UNA PLACA METÁLICA.

EL PROCESO DE FORMACIÓN ANÓDICA: SI SE APLICA UN POTENCIAL
 EN EL SENTIDO DE BLOQUEO (METAL POSITIVO) SE LLEVA A CABO LA FORMA-
 CIÓN DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO Y POR CONSECUENCIA DE SUS RESPECTIVAS
 ZONAS P Y N DE LA SIGUIENTE MANERA: A) LOS IONES OXÍGENO SE AGLOME-
 RAN EN LA INTERFASE DE LA PELÍCULA CON EL ELECTROLITO, SIENDO AD-
 SORBIDOS EN NÚMERO EQUIVALENTE DE IONES, DE ACUERDO CON LAS CARGAS
 INDUCIDAS EN EL EXTREMO POSITIVO. B) BAJO LA INFLUENCIA DEL INTEN-
 SO CAMPO ELÉCTRICO LOS IONES METÁLICOS EMIGRAN HACIA EL ELECTROLI-

TO REACCIONANDO EN LA INTERFASE EXTERNA Y FORMANDO EL ÓXIDO QUE -- MANTIENE LA RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA, c) COMO CONSECUENCIA DE LA - PENETRABILIDAD DEL ION ALUMINIO EN RELACIÓN A LA DEL OXÍGENO, LA - REGIÓN ESTEQUIOMÉTRICA PUEDE SUPONERSE MÁS CERCANA AL ELECTROLITO- QUE AL METAL, YA QUE LOS TAMAÑOS RESPECTIVOS DE LOS IONES SON $0,5\text{\AA}$ PARA EL ALUMINIO Y $1,3\text{\AA}$ PARA EL OXÍGENO.

PODEMOS OBTENER COMO CONCLUSIÓN, EN ESTA PARTE DEL MECANIS- MO, QUE LA ZONA DE COMPOSICIÓN ESTEQUIOMÉTRICA ESTARÁ LOCALIZADA - PRECISAMENTE DONDE OCURRIÓ LA REACCIÓN EN EL MOMENTO FINAL DEL PRO- CESO DE FORMACIÓN, YA QUE EN ESTE MOMENTO HABRÁ UN EXCESO DE IONES METÁLICOS QUE SE MUEVEN EN DIRECCIÓN DEL ELECTROLITO Y HACIA EL CÁ- TODO HABRÁ UNA ZONA CON EXCESO DE IONES OXÍGENO, LOS CUALES SE MUE- VEN DEL ELECTROLITO HACIA EL METAL. ES LÓGICO SUPONER QUE TANTO LA CONCENTRACIÓN DE IONES METÁLICOS COMO IONES OXÍGENO DISMINUYE GRA- DUALMENTE AL IRSE ACERCANDO A LA PARTE CENTRAL ESTEQUIOMÉTRICA.-- POR ESO SE HA PROPUESTO DE ACUERDO CON LO ANTERIOR UNA FIGURA (75) EN LA CUAL SE EXPRESEN LAS CONCENTRACIONES DE ALUMINIO Y OXÍGENO- EN UNA SUPUESTA PELÍCULA DE Al_2O_3 .

SE HA REPETIDO QUE EL PROCESO DE FORMACIÓN ANÓDICA ES BIEN CONOCIDO Y SOBRE ÉSTE SE PONEN DE ACUERDO CASI TODOS LOS INVESTIGA- DORES, EMPERO NO ES LO MISMO AL TRATAR DE RESOLVER EL PROBLEMA DE LA CONDUCCIÓN.

-EL PROCESO DE CONDUCCIÓN: PARA TRATAR DE ANALIZAR ESTE PA- SO DEL MECANISMO DE LA RECTIFICACIÓN ELECTROLÍTICA, PODEMOS HACER- LA CONSIDERACIÓN DE QUE LA ZONA CON EXCESO DE IONES OXÍGENO O DE-- FECTO DE ALUMINIO Y QUE AL MISMO TIEMPO FUNCIONA COMO SEMICONDUCTOR TIPO P, NO APARECE AL SUSPENDER EL VOLTAJE APLICADO EN EL SENTIDO-

DE FORMACIÓN, YA QUE COMO SE DIJO AL INICIARSE ESTE TEMA, SE PIERDEN LOS IONES DE LA INTERFASE EXTERNA, QUEDANDO PROPORCIONALMENTE-SOLO UNOS CUANTOS IONES OXÍGENO QUE LOGRARON PENETRAR LA RED CRISTALINA Y QUE SERÁN DESALOJADOS POSTERIORMENTE POR LA EVOLUCIÓN DE-HIDRÓGENO. ASÍ PUES SE PUEDE CONSIDERAR QUE DURANTE ESTE PASO LA -PELÍCULA DEJA DE TENER EXCESO DE IONES OXÍGENO.

AHORA, UNA VZ ELIMINADA LA REGIÓN SEMICONDUCTORAS TIPO P, ES MÁS FÁCIL CONCEBIR LA CONDUCCIÓN DE ACUERDO A LOS SIGUIENTES --HECHOS: LA CAPA AISLANTE SE REDUCE POR LA PENETRACIÓN DE CATIONES-PRESENTES EN EL ELECTROLITO QUE ANTES ESTABAN EN LA ZONA INMEDIATA A LA INTERFASE EXTERNA, EN TIEMPO AIRÁS REGIÓN P. SIMULTÁNEAMENTE-LOS ELECTRONES SE MUEVEN CON FACILIDAD Y LLEGAN DESPUÉS DE CRUZAR LA PARTE SEMICONDUCTORA POR EXCESO HASTA EL LÍMITE DE LA PARTE AISLANTE. UNA VEZ QUE SE HA REDUCIDO EL ESPESOR DE LA ZONA DE COMPOSICIÓN ESTEQUIOMÉTRICA ES MUCHO MÁS FÁCIL PARA LOS ELECTRONES CRUZAR LA, EFECTUANDO POR CONSIGUIENTE LA CONDUCCIÓN.

SE PUEDE CONSIDERAR EL PROCESO DE DEFORMACIÓN COMO UNA PROLONGACIÓN DEL MODELO ANTERIOR, YA QUE LOS CATIONES PROVOCARÁN EL ALLGAZAMIENTO CONSTANTE DE LA ZONA AISLANTE DE LA PELÍCULA, HASTA QUE LA CORRIENTE ALCANCE VALORES DE SATURACIÓN MUY ELEVADOS. POR -CONSIGUIENTE, APARTÁNDOSE DE LA SUPOSICIÓN DE VAN GEL, SE PUEDE -PENSAR QUE EL ANGOSTAMIENTO DE LA PELÍCULA EN SU PARTE AISLANTE, -NO ES DEBIDO A UNA ELECTRÓLISIS TAN DIFÍCIL COMO LA DEL Al_2O_3 QUE-INVOLUCRA EL DESPLAZAMIENTO DEL ALUMINIO HACIA EL METAL Y EL MOVIMIENTO DEL OXÍGENO PARA PERDERSE EN EL ELECTROLITO; SINO A UNA FORMA DE PENETRACIÓN CATIONICA EN LA ZONA QUE ANTES PORTABA UN EXCESO DE IONES OXÍGENO Y QUE HACE POSIBLE EL PASO DE LOS ELECTRONES DES-

DE EL METAL ATRAVESANDO LA PARTE "N" SEMICONDUCTORA Y CERRANDO EL -
CIRCUITO, DESPUÉS DE CRUZAR LA ZONA CENTRAL DE COMPOSICIÓN ESTEQUIO-
MÉTRICA.

PARA UNA TENSIÓN ALTERNA APLICADA SOBRE UN METAL "VÁLVULA"
/ÓXIDO/ELECTROLITO, SE PUEDEN APLICAR EN INTERVALOS LOS PASOS ANTES
VISTOS, PUES ES MUY FACTIBLE QUE SE LLEVE A CABO LA FORMACIÓN Y DE-
FORMACIÓN DE LA CAPA "P" SEMICONDUCTORA, QUE PRÁCTICAMENTE DETERMI-
NA LA RECTIFICACIÓN.

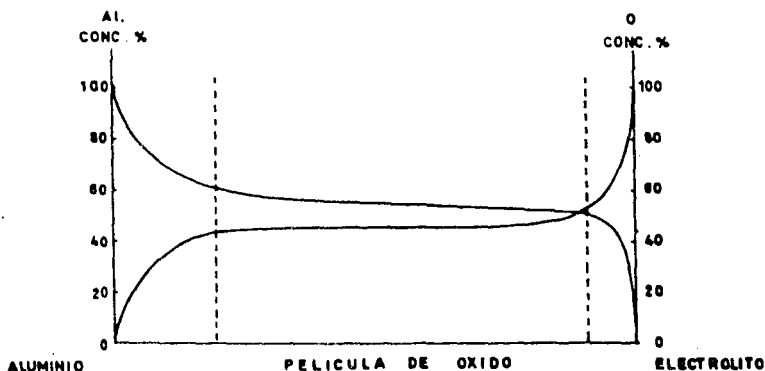


FIGURA 75 DIAGRAMA DE LA COMPOSICIÓN
DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO

- EL COMPORTAMIENTO DE LAS PELÍCULAS CUANDO SE SUSTITUYE
EL ELECTROLITO POR UNA PLACA METÁLICA PUEDE EXPLICARSE DEL MODO SI-
GUIENTE: ES VERDAD, COMO INFORMAN LAS INVESTIGACIONES CITADAS ANTE-
RIORMENTE, QUE TAMBIÉN SE PRESENTA CIERTA ASIMETRÍA ELÉCTRICA EN PE-

LÍCULAS DE ÓXIDO EMPAREADAS ENTRE CONTACTOS METÁLICOS Y QUE DICHA PROPIEDAD ES MÁS NOTABLE A ELEVADAS TEMPERATURAS. SE PUEDE ACEPTARLO ANTERIOR SIN DIFICULTAD EN EL MODELO PROPUESTO, YA QUE ES EVIDENTE LA EXISTENCIA DE UN EXCESO DE ÁTOMOS DE ALUMINIO EN LA PELÍCULA DE ÓXIDO, CON LO CUAL APARECE ÉSTE COMO UN SEMICONDUCTOR TIPO "N";- ESTÁ JUSTIFICADA PLENAMENTE LA DIFERENCIA DE LAS RESISTENCIAS EN -- LOS SENTIDOS DE BLOQUEO Y CONDUCCIÓN. POR OTRA PARTE ESTE MODELO -- ESTÁ DE ACUERDO CON EL DE SCHMIDT EN LO QUE SE REFIERE A LA BARRERA SUPERFICIAL. ASÍ PUES CUANDO SE APLICA UN POTENCIAL ANÓDICO A LOS -- BORNES DE UN SISTEMA METAL/ÓXIDO/METAL LOS ELECTRONES ENCUENTRAN MA YOR DIFICULTAD EN EL FLUJO, QUE CUANDO SE APLICA EL MISMO POTENCIAL EN EL SENTIDO CONTRARIO AL DE FORMACIÓN DE LA PELÍCULA.

CAPITULO VI

- a) Resumen del Trabajo Experimental.
- b) Discusión y Conclusiones.

A) RESUMEN DE LA PARTE EXPERIMENTAL.

EL TRABAJO EXPERIMENTAL SE PUEDE REDUCIR A DOS PUNTOS FUNDAMENTALES EL SISTEMA Zn/ZNO/ELECTROLITO Y EL SISTEMA Al/Al₂O₃/ELECTROLITO.

1) PARA EL PRIMER SISTEMA SE EMPEZÓ POR HACER UN ESTUDIO DE LAS DISOLUCIONES DEL H₂SO₄ EMPLEADO COMO ELECTROLITO PARA FORMAR LA PELÍCULA DE ÓXIDO EN CORRIENTES ALTERNAS.

LA PRIMERA OBSERVACIÓN QUE SE LLEVÓ A CABO FUÉ QUE EL ÁCIDO SULFÚRICO EN CASI TODAS LAS CONCENTRACIONES ATACA EN MAYOR O MENOR PROPORCIÓN A LOS ELECTRODOS DE ACERO USADOS COMO CÁTODOS.

SE OBSERVÓ QUE LAS DISOLUCIONES QUE MEJOR RELACIÓN DE RECTIFICACIÓN PRESENTARON SE ENCONTRARON ENTRE EL 60 Y 70 % EN VOLUMEN.

DESPUÉS SE INICIÓ EL ESTUDIO DE LOS ELECTROLITOS SEMISÓLIDOS, VARIANDO LAS CONCENTRACIONES DE ÁCIDO RESPECTO AL PESO TOTAL DE LA PASTA Y DETERMINANDO DE QUE MODO INTERVIENEN OTROS FACTORES, COMO LA DISTANCIA ENTRE LOS ELECTRODOS, LAS CARACTERÍSTICAS DE ÉSTOS Y EL EMPLEO DE SUSTANCIAS DE IMPORTANCIA SECUNDARIA COMO DEPOLARIZANTES.

LA PASTA QUE PROPORCIONÓ MEJORES RESULTADOS FUÉ PREPARADA CON CAOLÍN, ÁCIDO SULFÚRICO Y AGUA, TENIENDO UNA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO POR PESO TOTAL DE LA PASTA DE 45%.

TAMBIÉN SE LLEVARON A CABO EXPERIMENTOS FORMANDO LA PELÍCULA ZNO EN CORRIENTE DIRECTA.

SE HIZO EL ESTUDIO PARA SELECCIONAR LOS LÍMITES DE CONCENTRACIONES DE H₂SO₄ QUE OBTENÍAN MEJORES RELACIONES DE RECTIFICACIÓN

PARA CONCENTRACIONES DESDE 0,001 HASTA 10 N NO PUEDE LLEVARSE A CABO LA FORMACIÓN DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO, YA QUE EL ÁNODO PRESENTA UN ATAQUE QUE IMPIDE LA FORMACIÓN DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO.

LA FORMACIÓN ADECUADA DE LAS PELÍCULAS DE ÓXIDO SÓLO PUEDE REALIZARSE PARA CONCENTRACIONES MAYORES DEL 50% EN VOLUMEN DE ÁCIDO, EMPERO SE LLEVÓ A CABO LA OXIDACIÓN USANDO EL ÁCIDO CONCENTRADO (DENSIDAD 1,82 G.P.) YA QUE NO ATACA LOS ELECTRODOS EN FORMA -- TAN VIOLENTA QUE PARA CONCENTRACIONES MÁS BAJAS. SE SIGUIERON ESTUDIANDO LAS CARACTERÍSTICAS DE FORMACIÓN DE LA CELDA CON CORRIENTE-DIRECTA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO Y DE LA RESISTENCIA DEL CIRCUITO EXTERNO.

EN LAS PRUEBAS SUBSIGUIENTES SE USÓ CÁTODO DE CARBÓN, EN LUGAR DEL DE ACERO, QUE NO ES INERTE EN ESTAS CONDICIONES.

PAR ESTOS CASOS SE FORMA LA PELÍCULA DE ÓXIDO PRIMERO EN UNA CELDA CON EL ELECTROLITO LÍQUIDO, APLICANDO UNA TENSIÓN DIRECTA, PASANDO DESPUÉS LOS ÁNODOS A DISPOSITIVOS DONDE SE EMPLEAN LAS PASTAS COMO ELECTROLITOS.

LA MEJOR PASTA, ENCONTRADA DESPUÉS DE 25 DÍAS DE PRUEBA, - BAJO CONDICIONES DE TRABAJO INTERMITENTE, FUÉ PREPARADA CON CAOLÍN Y ÁCIDO SULFÚRICO CONCENTRADO (1,82 DE DENSIDAD) EN PROPORCIÓN DE- 55% EN PESO.

TOMANDO COMO BASE ESTA PASTA SE DISEÑÓ UN DISPOSITIVO COMO- EL DE LA FIGURA 67.

2) PARA EL SISTEMA Al/Al_2O_3 /ELECTROLITO LAS PRUEBAS SE INICIARON DEL MISMO MODO QUE PARA EL Zn/ZnO , O SEA ESTUDIANDO QUÉ ELECTROLITOS Y EN QUÉ CONCENTRACIONES PRODUCÍAN LA MEJOR RELACIÓN -

DE RECTIFICACIÓN, AL PRINCIPIO (COMO EN EL CASO ANTERIOR) LA FORMACIÓN DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO SE HIZO EN CORRIENTE ALTERNA.

SE PUEDE OBSERVAR EN LA TABLA XVIII QUE PARA IGUALES CONCENTRACIONES DE LÍQUIDO POR PESO DE PASTA, EXISTE UNA DIFERENCIA NOTABLE ENTRE EL SISTEMA $ZnZnO/ÁCIDO-CAOLÍN$ Y EL $Al/Al_2O_3/ELECTROLITO DÉBIL-CAOLÍN$, PUES LA EFICIENCIA DE ESTE ÚLTIMO DISMINUYE EN RELACIÓN CON EL PRIMERO, PRINCIPALMENTE DEBIDO A LA CAÍDA DE POTENCIAL EN LA CELDA.

POR ESTA RAZÓN, PARA ESTAS CELDAS SE USAN CONCENTRACIONES MENORES DE SÓLIDOS, AUNQUE PIERDAN CONSISTENCIA EN LAS PASTAS.

PARA EL SISTEMA $Al/Al_2O_3/ELECTROLITO$ TAMBIÉN SE HICIERON PRUEBAS FORMANDO LA PELÍCULA CON CORRIENTE DIRECTA Y ESTUDIANDO QUE CONCENTRACIONES Y QUE ELECTROLITOS SON LOS ADECUADOS PARA PREPARAR POSTERIORMENTE LAS PASTAS.

EN TODOS LOS CASOS SE FORMARON PRIMERO LOS ÁNODOS EN CORRIENTE DIRECTA EN CELDAS APARTE CON UN ELECTROLITO ADECUADO (GENERALMENTE 40 G/L DE BÓRAX Y 40 G/L DE ÁC. BÓRICO). LOS MATERIALES SÓLIDOS QUE SE EMPLEARON COMO SOPORTE EN LAS PASTAS FUERON LOS SIGUIENTES: MICA EN POLVO (BLANCA Y CAFÉ), CAOLÍN, CELULOSA DE ALGODÓN Y DE CAÑA Y SÍLICA GEL DE 0,008 CM.

LA PASTA SELECCIONADA COMO LA MEJOR PARA ESTE SISTEMA FUE PREPARADA CON UNA SOLUCIÓN DE 40 G/L DE ÁCIDO BÓRICO Y 40 G/L DE BÓRAX, MEZCLADA CON EL CAOLÍN DE MANERA QUE LA PROPORCIÓN DE AGUA EN LA PASTA FUÉ DE 60%.

POR ÚLTIMO SE DETERMINARON LOS LÍMITES DE CARGA EN EL CIRCUITO EXTERNO, PARA EL CUAL ESTOS SISTEMAS MOSTRARON MEJOR RELACIÓN DE RECTIFICACIÓN.

b) DISCUSION Y CONCLUSIONES.

PARA VALORAR EL SISTEMA SEMISÓLIDO DE RECTIFICACIÓN CABE - HACER SOBRE ÉL UN ANÁLISIS QUE INFORME SI EL SISTEMA ES EFICIENTE- O NO, VENTAJOSO, INDUSTRIALIZABLE, EN FIN CUÁLES SON SUS CUALIDA-- DES Y DEFECTOS. SE EMPEZARÁ POR VER QUE TAN EFICIENTES SON ESTOS - SISTEMAS.

SE PUEDE ASEGURAR SIN TEMOR A EQUIVOCACIÓN QUE TODOS LOS - SISTEMAS DE RECTIFICACIÓN ELECTROLÍTICA SON INEFICIENTES - ¿ ES LA EFICIENCIA INHERENTE A ESTOS SISTEMAS O DEPENDE DEL GRADO DE PURE- ZA DE LOS ELECTRODOS Y LA CONCENTRACIÓN DEL ELECTROLITO EXCLUSIVA- MENTE? -

ESTA PREGUNTA ENCIERRA PRÁCTICAMENTE LA CLAVE PARA SABER - EL PORVENIR DE ESTOS SISTEMAS EMPLEADOS COMO RECTIFICADORES.

SI ATENDEMOS LA ESTRUCTURA PROPUESTA EN EL CAPÍTULO ANTE--- RIOR PARA EXPLICAR LA NATURALEZA DE LA CAPA DE ÓXIDO, ES FÁCIL HAS TA CIERTO PUNTO DARSE CUENTA Y VER QUE LAS PÉRDIDAS PRINCIPALES DE EFICIENCIA RADICAN EN LA ZONA QUE SE HA CONSIDERADO COMO AISLANTE, O SEA LA DE COMPOSICIÓN ESTEQUIOMÉTRICA, PORQUE AL SOMETER EL SIS- TEMA BAJO UNA CORRIENTE ALTERNA, EL MECANISMO "FORMACIÓN"- "DEFORMA CIÓN" MANTIENE LA PELÍCULA DE ÓXIDO EN SU PARTE AISLANTE SIEMPRE- CON UNA RESISTENCIA DETERMINADA Y POR OTRA PARTE, COMO EL BLOQUEO- NUNCA LLEGA A SER PERFECTO, TAMBIÉN HABRÁ SIEMPRE UNA CORRIENTE DE FUGA, TODAVÍA MAYOR QUE LA QUE SE OBTIENE DURANTE EL CURSO DE LA-- FORMACIÓN DE LA PELÍCULA. ESTO EXPLICA LA DOBLE PÉRDIDA EN LA EFI- CIENCIA DEL SISTEMA, POR UNA PARTE LA CAPA DE COMPOSICIÓN ESTE--- QUIOMÉTRICA CON SU RESISTENCIA EN EL SENTIDO DE CONDUCCIÓN HACE --

CAER EL POTENCIAL EN ÉLLA Y POR OTRO LADO LA FALTA DE RESISTENCIA - EN EL SENTIDO DE BLOQUEO PROVOCA UNA FUGA EN LA CORRIENTE QUE CIRCULA POR EL TRANSFORMADOR, ABATIENDO DE ESTE MODO LA EFICIENCIA.

COMO SE HIZO OBSERVAR, UN RECTIFICADOR ELECTROLÍTICO ES DE POR SI POCO EFICIENTE, SUS MÁXIMAS EFICIENCIAS TEÓRICAS NO PASAN - DEL 70 %, LO CUAL LO HACE QUEDAR CASI TOTALMENTE FUERA DE LOS OJOS DE LOS INDUSTRIALES.

SIN EMBARGO, CABE TAMBIÉN SEÑALAR, QUE NO TODAS LAS PÉRDIDAS DE EFICIENCIA SON INHERENTES AL SISTEMA ELECTROLÍTICO, YA QUE BUENA PARTE DE LAS PÉRDIDAS SON DEBIDAS A IMPUREZAS EN LOS METALES QUE SIRVEN COMO ÁNODOS. POR EJEMPLO, LA EXISTENCIA DE IONES Fe^{++} Ó Fe^{+++} SOBRE EL ALUMINIO ES ALTAMENTE PERJUDICIAL, LO MISMO QUE LA PRESENCIA DE CLORUROS EN CUALQUIER COMPONENTE DEL ELECTROLITO; --- PUES PROVOCA LA RUPTURA DE LA PELÍCULA DE OXIDO EN FORMA DE "POROS" O "FIGURAS".

TAMBIÉN ES CONVENIENTE APUNTAR QUE ESTOS DISPOSITIVOS ELECTROLÍTICOS FUERON USADOS HACE MÁS DE 35 AÑOS PARA CARGAR BATERÍAS - Y EN ALGUNOS CASOS SUSTITUYENDO A LOS BULBOS, SIN EMBARGO DESPUÉS - DEL DESARROLLO DE LOS SEMICONDUCTORES LOS SISTEMAS ELECTROLÍTICOS - PERDIERON TOTALMENTE SU APLICACIÓN INDUSTRIAL. -¿ QUÉ VENTAJAS PODRÍA PRESENTAR UN SISTEMA ELECTROLÍTICO PARA RECTIFICAR LA CORRIENTE, CUANDO EXISTEN DISPOSITIVOS COMPACTOS Y SUMAMENTE EFICIENTES - COMO LOS DIODOS DE SILICIO Y GERMANIO ?.-

AUNQUE EL SISTEMA PUEDE HACERSE MANUABLE SUSTITUYENDO EL - ELECTROLITO LÍQUIDO POR UNA PASTA, EN HONOR A LA VERDAD TAMPOCO ES UNA GRAN SOLUCIÓN, YA QUE LA EFICIENCIA SE VE AFECTADA TODAVÍA MÁS A CAUSA DE LA RESISTENCIA INTERNA DE LA CELDA.

DE ACUERDO CON LAS EXPERIENCIAS LLEVADAS A CABO EN ESTE -- TRABAJO Y APOYÁNDONOS EN LAS PUBLICACIONES QUE SOBRE EL TEMA HAN A PARECIDO, ES POSIBLE AFIRMAR QUE ESTOS SISTEMAS ELECTROLÍTICOS, -- YA SEA QUE EMPLEÉN PASTAS O ELECTROLITOS LÍQUIDOS, NO TIENEN NINGU NA PERSPECTIVA INDUSTRIAL, YA QUE DESDE HACE TIEMPO SON OBSOLETOS.

SIN LMBARGO LO ANTERIOR NO DEBE HACER PENSAR ERRÓNEAMENTE - QUE NO TIENE NINGÚN OBJETO EL ESTUDIO DE ESTOS FENÓMENOS Y QUE TIE NE CERRADAS LAS PUERTAS DE LA INVESTIGACIÓN. -¿ PUEDE ENTONCES EX-- PPLICARSE EL HECHO QUE PODEROSAS COMPANÍAS DEDIQUEN TIEMPO Y ESFUER ZO EN ALGO QUE NO TIENE INTERÉS ?. CIERTAMENTE EL ESTUDIO DE ESTOS FENÓMENOS, AUNQUE QUIZÁ NO LLEVE A LA INDUSTRIALIZACIÓN DE ESTE TI PO DE RECTIFICADORES, PRESENTA HORIZONTES NUEVOS EN EL CAMPO DE LA ELECTROQUÍMICA Y SUS RELACIONES CON LA FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO. - UNA PRUEBA CONCRETA DEL AVANCE EN ESTOS TERRENOS ES EL DISEÑO DE - CONDENSADORES DE TANTALIO CON "ELECTROLITO" DE MnO_2 DEPOSITADO SO BRE PELÍCULAS DE Ta_2O_5 .

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFIA

- a) Libros.
- b) Revistas.
- e) Patentes

- P. J. HOLMES. "THE ELECTROCHEMISTRY OF SEMICONDUCTORS" ACAD. PRESS
CAP. I (1962)
- P. DELAHAY, R.W. GURNEY & G.W. TOBIAS. "ADVANCES IN ELECTROCHEMIS-
TRY AND ELECTROCHEMICAL ENGINEERING" INTERSCIENCE PUBLIC CO. (1962)
- S. GLASSTONE. "INTRODUCTION TO ELECTROCHEMISTRY" D. VAN NOSTRAND -
Co. INC. P. 435 (1960)
- J.J. BIKERMAN. "SURFACE CHEMISTRY" (THEORY AND APLICATIONS). ACAD.
PRESS INC. N.Y. (1958)
- W. WHRENBERG. "ELECTRIC CONDUCTION IN SEMICONDUCTORS AND METALS" -
CLARENDON PRESS OXFORD P. 263 (1958)
- H.K. HENSICH. "RECTIFYING SEMICONDUCTORS CONTACTS" CLARENDON PRESS
OXFORD P. 268 (1957)
- H. C. GATOS "THE SURFACE CHEMISTRY OF METALS AND SEMICONDUCTORS" -
JOHN WILEY & SONS, INC. CAP. I, 9-54. (1950)
- W. SHOCKLEY. "ELECTRONS AND HOLES IN SEMICONDUCTORS". P.86 D. VAN-
NOSTRAND & INC. N.Y. P. 86 (1950)
- H. K. HENSICH "METALIC RECTIFIERS". CLARENDON PRESS OXFORD P. 51
(1949).
- H.C. TORREY & G.A. WITHMER "CRISTAL RELTIFIERS" MC. GRAW HILL INC.
P. 68 (1948)
- N. F. MOTT AND R.W. GURNEY. "ELECTRONIC PROCESS IN IONIC CRISTALS"
OXFORD UNIV. PRESS ACAD. P. 174 (1948)
- R. M. BARRER "DIFFUSION IN AND THROUGH SOLIDS". MC. MILLAN CO. N.Y.
P. 239 (1941)
- G.W. MÜLLER UHLLNHOF. "TROCKENGLEICHRICHTER" MÜNCHEN (1939)
- W. CH. VAN GLEEL. "HALBLEITERPROBLEME" VIEWEG & SOHN BRAUNSCHWEIG -
I P. 299 (1954)

J. DE BOER, "ELECTRON EMISSION AND ADSORPTION PHENOMENA", CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. (1935)

A. GÜNTHERSCHULZE U. HANS BETZ. "ELECTROLYTIKKONDENSATOREN". M.K.-BERLÍN (1937); 2A. EDICIÓN (1952).

J.J. EDWARDS, "THE ALUMINUM INDUSTRY" MC. GRAW HILL, VOL II P. 725 - (1930).

H. SHERING. "DIE ISOLIERSTOFFE DER ELEKTROTECHNIK" M. KRAYN BERLÍN P.4 (1924).

G. JANDER, "DIE CHEMIE IN WASSERÄHNLICHEN LÖSSUNGSMITTEL" SPRING -- VERLAG BERLIN, P.230 (1940).

B) REVISTAS:

(1963)

1) A.T. FILYAER S.U. KARPACHEV & S.F. PAL'QUEV. DOKL. AKAD. NAUK. - S.S.S.R.; 149, 909-10

(1962)

2) V.G. LEVICH & B.M. GRAFOC. DOKL. AKAD. NAUK. S.S.S.R.; 147, --- 1402-5.

(1961)

3) A.P. BELOVA, L.G. GORSKAYA Y L.N. ZAKGEIM. SOVIET PHYS. SOLID - STATE; V 3, No.6, 1349-53

4) P. DELAHAY. J. AM. CHEM. SOC.; V 83, 312-22

(1960)

5) B.M. TAREEV & M.N. LERNEV. F.T.I.; V2, 2487

6) P. DELAHAY, M. MATSUDA. J. AM. CHEM. SOC.; 82, 1547

7) P. DELAHAY, M. SENDA & C. WEIS. J. PHYS. CHEM.; 64, 960

- 8) H.H. BAUER J. ELECTROANAL. CHEM; 1, 256
- 9) P.F. SCHMIDT, F. HUBER & R.F. SCHWARZ; PYS. CHEM.OF SOLIDS; --
15; 3-4, 270-90.
- 10) J. SASAKI; PHYS. AND CHEM. OF SOLIDS; 13, 177
(1959)
- 11) W. CH. VAN GEEL & C.A. PISTORIUS; PHIL. RES. REPTS; 14, 123-31
- 12) L. YOUNG; TRANS FARADAY SOC; 55, 437
- 13) YU. A. VDOVIN, B.M. GRATOV & V.A. MIAMLIN; DOKL. AKAD. NAUK. -
S.S.S.R.; 129, 827-30
- 14) POLITICKY, A. FUCHSE; Z. NATURFOR; 149, 211.
- 15) R. BERRY & D. SLOAN; PROC. INST. RADIO ENGRS; 47, 1070.
- 16) VANABLES J. & R. BROUDY; J. APPL. PHYS.; 30, 1110.
- 17) M. KOBAYASHI; EXTENDER ABSTRACTS IRE COVENTION, PHILADELPHIA, -
PROCEEDING OF ELECTRONIC COMPONENTS CONFERENCE, U.S.A.
- 18) N. THIEN CHI; ONDE ELECTR. 39; 125.
- 19) HEILAND C. & P. HANDLER; J. APPL. PHYS.; 30, 446.
- 20) J. RUDOLF; Z. NATURFOR; 149, 727
- 21) K. BOER, H. HANSCH U. V. KUMMEL; Z. PHYS; 155, 170.
- 22) K. BOER; Z. PHYS.; 155, 184.
- 23) E. ADIROVITCH; Z. PHYS.; 155, 195.
(1958)
- 24) RUDOLPH J.; Z. NATURFOR.; 139, 757
- 25) RUETSCHI P; Z. PHYS. CHEM.; 14; 277
- 26) J. FLYN; J. ELECTROCHEM SOC.; 105, 715
- 27) MORIN F.J.; BELL SYSTEM TECH.; 37, 1047.
- 28) P. WINKEL U. VERKERK.; PHIL. RES. REPTS.; 13, 501
- 29) BARKER G. C.; ANAL. CHIM. ACTA.; 18, 118.

- 30) G.C. BARKER, R.L. FAIRCLOTH & A.W. GARDNER; NATURE; 181, 247.
31) I. A. VDOVIN; DOKL. AKAD. NAUK.; 120, 554
32) W. CH. VAN GEEL; PHIL. RES. REPTS.; 13, 265.
33) V. HAUSER & W. KERLER; REV. SCI. INSTRUM; 29, 380.
34) D. GROOT; PHIL. RES. REPTS.; 1, 489.
(1957)
35) K.B. OLDHAM; TRANS. FARADAY SOC.; 53, 80
36) P.F. SCHMIDT; J. APPL. PHYS.; 28, 278
37) W. CH. VAN GEEL & WINKEL; PHIL. RES. REPTS.; 12, 465.
38) P. BAYNTON, H. RAWSON & STANDWORTH J.; J. ELECTROCHEM. SOC.; -
104, 237.
39) HEILAND G.; Z. PHYS.; 148, 15
40) H. GERISCHER & F. BECK; J. PHYS. CHEM.; 13, 389.
41) J. BURNHAM; I.R.E. TRANS. ON COMPONENTS PARTS; CP-4, 3, 73.
42) L. YOUNG; PROC. ROYAL SOC. LONDON; 244, 1236-41
43) A.W. SMITH; CAN J. PHYS.; 35, 1151.
44) W. CH. VAN GEEL & B.I.I. SCHELEN. PHIL. RES. REPTS; 12, 240.
45) J. BURNHAM; I.R.E. TRANS. COMP. PARTS; 4, 73
46) H. CHURCH; CO-OPERAT. ELECTR. RES.; 3, 21-25
(1956)
47) W. CH. VAN GEEL; PHIL. RES. REPTS.; 11, 471-78
48) R. H. PLUMBLE; R.C.A. REV.; 17, 231.
49) D.A. VERMILYEA; J. APPL. PHYS; 27, 963.
50) R.J. TAYLOR & H.E. HARING; J. ELECTROCHEM. SOC.; 103, 611.
51) K. ANDO & H. HIRAI; J. INST. POLITECH. USAKA CITY UNIV.; E3, 88
52) D.A. MC. LEAN & F.S. POWER; PROC. INST. RADIO ENGRS.; 44, 872.

- 53) T. GRIMLEY & TRAPNEL; PROC. ROYAL SOC.;A 234, 405
(1955)
- 54) M. SENDA & I. TACHI; BULL. CHEM. SOC. JAPAN; 28, 632
- 55) GERISCHER H. & VIELTICH W.; Z. PHYS. CHEM.; 3, 16.
- 56) YOUNG L.; TRANS. FARADAY SOC.; 51, 1250.
- 57) HETTI, O.F.; MH. CHEM.; 86, 699.
- 58) VERMILYEA D.; J. ELECTROCHEM. SOC.; 102, 207.
(1954)
- 59) W. CH. VAN GEEL; HALBLEITERPROBLEME; 1, 299
- 60) YPUNG. L.; TRANS. FARADAY SOC.; 50, 164.
- 61) E. MOLLWO; Z. PHYS.; 138, 478.
- 62) A. T. VAGRAMYAN & A.P. POPKOV; ZHUR. FIZ. KHIM.;28, 752-56.
- 63) VERMILYEA D.; ACTA MET.; 2, 346
- 64) L. N. ZARGEIM; 'ELECTROLYTIC CONDENSATORS', GOSENERGIZDAT.
(1953)
- 65) J.W.A. SCHOLTE & W. CH. VAN GEEL; PHIL. RES. REPTS.; 1, 45
- 66) MÜLLER E.; ERGEBN. EXAKT. NATURW.; 27, 290
- 67) KAWARMURA ? & AZUMA K.; J. PHYS. SOC. JAPAN; 8, 797.
- 68) J.W.A. SCHOLTE & W. CH VAN GEEL; PHIL. RES. REPTS.; 8, 47
- 69) A.J.W. SCHOLTE & W. CH. VAN GEEL; PHIL. RES. REPTS.; 1, 45
(1952)
- 70) G. LRWIN.; ACTA CRYST.; 5, 103-08
- 71) K. S. G. DOSS & H.P. AGARWAL; PROC. INDIA ACAD. SCI.; 35A, 45
- 72) H.L. HARING; J. ELECTROCHEM. SOC.; 99, 30-37
- 73) S. SHINOHARA & R. HOSCHINO; J. FAC. SCI. HOKKAIDO U. 114, 104-6
- 74) K. NAUSE. MEMOIRS OF THE INSTITUTE OF SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RES.; OSAKA UNIVERSITY 10; 66 71.

(1951)

- 75) W. CH. VAN GEEL & B. C. BOUMA; PHIL. RES. REPTS.; 6, 401-24
 76) F. ANSBACHER & W. EHRENBER; PROC. ROYAL SOC.; A64, 362.
 77) A. CHARLESBY; AERE. REP. M. R.-714, HARWELL.
 78) W. WEISKIRCHNER; Z. NATURFOR. 6A; 509-11.
 79) K.S.G. DOSS & H.P. AGARWAL; PROC. INDIA ACAD. SCI.; 34A, 263
 80) M. FOURNIER; COMP. REND.; 232, 1673.
 81) W. CH. VAN GEEL & J.W.A. SCHOLTE; PHIL. RES. REPTS.; 6, 54-74
 82) F. ROSE; ANN. PHYS.; (LEIPZIG) 9, 97
 83) F. H. RAYMOND; ANN. TELECOM.; 6, 262-72.
 84) W. CH. VAN GEEL; PHYCA GRAV.; 17, 761-76

(1950)

- 85) LOMER P.; PROC. PHYS.; 63, 808
 86) A. J. DEKKER & H.M.A. URQUHART; J. APPL. PHYS. 21, 708-13.
 87) LOMER P.; NATURE (LONDON); 166, 191.
 88) A.J. DEKKER & W. CH. VAN GEEL; PHIL. RES. REPTS.; 5, 250-261
 89) A. J. DEKKER & W. CH. VAN GEEL; 5, 303-14
 90) W. CH. VAN GEEL & B.C. BOUMA; PHIL. RES. REPTS; 5, 461-75.
 91) K.S.G. DOSS & H.P. ARGAWAL; J. SCI. INDUSTRIAL RES. INDIA; 9 B

(1949)

/ 280.

- 92) G. HASS; J. OPT. SOC. AM.; 39, 532-41
 93) E.A. VOLODIN; MLD. PROM. S.S.S.R.; 2, 31-32.
 94) G. PFOTZLER; Z. NATURFOR.; 4, 691-706

(1948)

- 95) S. TOLANSKI; MULTIPLE-BEAM INTERFEROMETRY OF SURFACES AND FILM,
 OXFORD, CLARENDON PRESS, 147.
 96) E. BRANDERBERGER & R. HÄFELI; HELV. CHIM. ACTA; 31, 1168

- 97) B.V. BERYAGIN & R.M. FRIEDLAND; J. TECH. PHYS;(MOSCÚ)18, 1443
(1947)
- 98) N.F. MOTT; TRANS. FARADAY SOC.; 43, 429
- 99) W. WALKENHORST; NATURWISS.; 34, 373.
- 100) A. J. DEKKER & W. CH. VAN GEEL; PHIL. RES. REPTS.; 2, 313-19
(1946)
- 101) I.R. KHEA & B.R. CONNELL. TRANS. ELECTROCHEM. SOC.; 90, 21.
(1944)
- 102) S. ANDERSON; J. APPL. PHYS.; 15, 477
(1943)
- 103) S. ANDERSON.; J. APPL. PHYS.; 14, 601-609.
(1940)
- 104) A. AUSTIN & WHITEHEADS; PROC. ROYAL SOC; A176, 33.
(1939)
- 105) M. GENTWERSWER & K. GUMINSKI; FUNDAMENTA. RADIOL.; 18, 24.
- 106) W. SCHOTTKY; Z. PHYS.; 113, 367-414
- 107) M. GENTWERSWER & K. GUMINSKI; CHEM. ZENTR.; 11, 796
(1938)
- 108) 'METAL CLEANING FINISHING' 10, 10. (SMITH)
- 109) L. E. PRICE & G.J. THOMAS; J. INST. OF METALS;63, 21.
- 110) L. DAVYDOV; TECH. PHYS. USSR.; 5, 87 95.
(1937)
- 110) TRANS. ELECTROCHEM. SOC.; 71, 225. (GRONDAHL)
- 112) A. GÜNTHERSCHULZE U. HANS BETZ; Z. PHYS.; 104, 440-41
- 113) A. GÜNTHER U. HANS BETZ; Z. PHYS.; 107, 633-41.
- 114) A. GÜNTHERSCHULZE U. HANS BETZ.; Z. PHYS.; 107, 347-53

(1936)

- 115) HUNG-AO YU Y PAO-YUEN TIEN; J. CHINESE CHEM. SOC.; 380-7.
 116) C. WAGNER; Z. PHYS. CHEM.; B 32, 447
 117) W. J. GULBA; ALUMINUM; 18, 145-7
 118) W. HARTMANN; Z. PHYS.; 102, 709-33

(1935)

- 119) WERNER BÄR; Z. PHYS.; 98, 267-79
 120) U. MOHR; Z. PHYS.; 93, 298-314
 121) E. W. CHAMBERS; TRANS ELECTROCHEM. SOC; 67
 122) STÖRMER; Z. TECH. PHYS.; 12, 508
 123) R. STÖRMER; Z. TECH. PHYS.; 16, 508
 124) H. KESSEL; Z. TECH. PHYS.; 12, 506
 125) E.J.W. VERWEY; Z. KRISTALLOGR. A 91; 317-321
 126) E.J.W. VERWEY; PHYSICA'S GRAV.; 2, 1059-1063
 127) E.J.W. VERWEY; J. CHEM. PHYS.; 3, 592-94

(1934)

- 128) DE BOER T. & W. VAN GEEL; PHYSICA 1, 449
 129) A GÜNTHERSCHULZE U. H. BETZ; Z. PHYS., 91, 82
 130) W. CH. VAN GEEL & H. EMMENS; PHYSICA; 1, 45
 131) W. CH. VAN GEEL; PHYSICA; 1, 531-42

(1933)

- 132) M. MARINESCO. CHEM. ZENTR.; 1, 983
 133) O. LOSEV.; RUSS.; 28, 548
 134) P.O. SCHUPP; Z. PHYS.; 84, 412-24
 135) P.O. SCHUPP; Z. ELEKTROCHEM; 39, 731-35
 136) W. MAYER & A. SCHMIDT; Z. TECH. PHYS.; 14, 10-18
 137) C. WAGNER; Z. PHYS. CHEM.; B 21, 25

- 138) W. CH. VAN GEEL; Z. PHYS.; 87, 220
(1932)
- 139) M. MARINESCO; SCI. ABS.; 36 B, 39-40
- 140) P.O. SCHUPP; Z. ELEKTROCHEM; 37, 726-34
- 141) W. G. BURGERS; Z. PHYS.; 74, 593-603
- 142) L.L. BARNES; PHIL. MAG.; 12, 76-81
- 143) A. GÜNTHERSCHULZE U. H. BETZ; Z. PHYS.; 73, 508-596
- 144) E. NEWBERG; PROC. ROYAL SOC.; A 137, 134-45
- 145) F.W. GODSEY; TRANS. AM. INST. ELECTR. ENGRS; 61,
(1931)
- 146) A. GÜNTHERSCHULZE U. H. BETZ; Z. PHYS.; 73, 580-85
- 147) A. GÜNTHERSCHULZE U. H. BETZ; Z. ELEKTROCHEM.; 37, 726-34
- 148) A. GÜNTHERSCHULZE U. H. BETZ; Z. PHYS.; 68, 145-61
- 149) W. CH. VAN GEEL; Z. PHYS.; 39, 765.
(1930)
- 150) S. FUJII; BULL. KIJOTTO IND. RES. INST.
- 151) W. OSTWALD; KOLLOIDCHEM. BEIHEFTE; 32, 1-113
- 152) A. DOBÍAS, L. KRAM & O. LEBEDISKAYA; Z. PHYS.; 61, 852
(1929)
- 153) W.B. PIETENPOL & A.P. FRIESEN; PHYS. REV.; 33, 277-8
(1928)
- 154) H.O. SILOMUND; TRANS. AM. ELECTROCHEM. SOC.; 53, 6.
- 155) W. L. HOLLAND; TRANS. AM. ELECTROCHEM. SOC.; 53, 203
(1917)
- 156) K. HAMBÜCHEN; TRANS. AM. ELECTROCHEM. SOC.; 51, 4
- 157) W.L. MESERVE; PHYS. REV.; 30, 215-21

(1924)

158) H.D. HOLLER & J.P. SCHORDT; NATL. BUR. ST. TECH. PAP. No. 265

(1922)

/465-527

159) A GÜNTHERSCHULZE; Z. PHYS.; 9, 225-45

(1921)

160) A. GÜNTHERSCHULZE; Z. PHYS.; 6, 237-47

161) A. GÜNTHERSCHULZE; ANN. PHYS.; 65, 223

162) A. GÜNTHERSCHULZE; ANN. PHYS.; 22, 146-8

163) C. HULTLER; Z. ELEKTROCHEM.; 27, 101-03

(1917)

164) E.R. WALCOTT & C. J. ERICKSON; PHYS. REV.; 9, 480.

(1911)

165) A. GÜNTHERSCHULZE; ANN. PHYS.; 34, 657-710

166) A. GÜNTHERSCHULZE; Z. ELEKTROCHEM.; 14, 33-47

(1909)

167) ATHANASIADIS; J. PHYSIQUE; 4, 7, 770.

168) A. GÜNTHERSCHULZE; ANN. PHYS.; 28, 787-807

(1902)

169) GÜTHE; PHYS. REV.; 14

170) GÜTHE; PHYS. REV.; 30, 215-21.

c) PATENTES:

1) R. D. MERSHON; U.S. 1, 141, 402; JUN 1

2) J. COULSON; U.S. 1, 387, 471; AUG. 6

3) J. COULSON; U.S. 1, 438, 636; DEC. 12

4) E.W. ENGLE; U.S. 1, 495, 582; MAY 27

5) J.W. FRASER; U.S. 1, 521, 441; DEC. 30

- 6) J. SLEPIAN; U.S. 1, 543, 729; JUNE 30
- 7) L. J. KEELER; U.S. 1, 628, 785; MAY 17
- 8) E.C. HALL; U.S. 1, 607, 075; Nov. 16
- 9) LE RUE P. BENSING; U.S. 1, 645, 085; OCT. 11
- 10) W. MORRISON; U.S. 1, 647, 649; Nov. 1
- 11) W. MORRISON; U.S. 1, 647, 650; Nov. 1
- 12) E. ROMANELLI; U.S. 1, 648, 963; Nov. 15
- 13) C.E. OGDEN; U.S. 1, 648, 703; MARCH 6
- 14) W.H. GRIMDITCH & J.N. HUNSBERGER JR.; U.S. 1, 662, 383; MARCH 13
- 15) A.B. MUNTYAN; U.S. 1, 662, 075; MARCH 13
- 16) F.W. BARHOFF & W.C. BROOKS; U.S. 1, 658, 914; FEB 14
- 17) W. MORRISON; U. S. 1, 668, 863; MAY 8
- 18) E. ENGLE. U.S. 1, 680, 210; AUG. 7
- 19) H. C. KREMERS; U.S. 1, 682, 846; SEP. 4
- 20) W.M.C. READ; U.S. 1, 687, 684; SEP. 18
- 21) E.W. ENGLE; U.S. 1, 686, 316; OCT. 2
- 22) J.K. ELDERKIN; U.S. 1, 689, 819; OCT 30.
- 23) WATTER L. HOLLAND; U.S. 1, 691, 806; Nov. 13
- 24) S. T. WOODHULL; U.S. 1, 695, 989; Dec 18
- 25) G. D. BAGLY & F.T. BOWDITCH; U.S. 1, 706, 950; MARCH 26
- 26) R. C. BENNER; U.S. 1, 700, 951; MARCH 26
- 27) C.E. OGDEN; U.S. 1, 707, 234; APR. 2
- 28) C. W. BAKER, US, 1, 710, 800; APR. 30
- 29) W. H. GIMDITCH; U. S. 1, 723, 154; AUG. 6
- 30) W. H. GIMDITCH; U. S. 1, 723, 155; AUG. 6
- 31) BOSCH MAGNETO CO.; U.S. 1, 721, 155; JUL 23

- 32) C.C. CARPENTER; U.S. 1, 727, 963; SEP. 10
- 33) R. D. MERSHON; U.S. 1, 728, 691; SEP. 27
- 34) N. V. HOPKINS; U.S. 1, 726, 182; SEP. 17
- 35) ERNEST F. LUNDEEN; U.S. 1, 729, 429; SER 24
- 36) F. H. MACKENZIE; U.S. 1, 727, 650; SEP. 10
- 37) F. T. BOWDICH; U.S. 1, 727, 462; SEP. 10
- 38) H.C. RENTSCHLER; U.S. 1, 748, 780; MARCH 11.
- 39) E.F. LUNDEEN; U.S. 1, 749, 145; MARCH 4.
- 40) W.M. DOOLEY; U.S. 1, 748, 011; FEB. 18
- 41) LE RUE P. BENSING; U.S. 1, 775, 417; SEP. 9
- 42) R.T. MACK; U.S. 1, 999, 408; APR. 30
- 43) R.D. MERSHOM; U.S. 2, 024, 320; DEC.17.
- 44) R. D. MERSHON; U.S. 2, 079, 081; MAY 4
- 45) A.M. GEORGIER; U.S. 2, 155, 086; APR. 18
- 46) A.M. GEORGIER; U.S. 2, 198, 494; APR. 23
- 47) J.B. BRENNAN & L. MARSCH; U.S. 2, 239, 988; APR. 29
- 48) J.B. BRENNAN; U.S. 2, 278, 161; MARCH 31
- 49) J.B. BRENNAN; U.S. 2, 290, 163; JULY 21
- 50) JOSEPH BRENNAN; U.S. 2, 310, 932; FEB. 16