

- <sup>29</sup> Cook, A.G., in "Enamines", ed. A.G. Cook, Marcel Dekker, New York, (1969), p. 230.
- <sup>30</sup> Huisgen, R., *Acc. Chem. Res.*, (1977), 10, 117.
- <sup>31</sup> Epiotis, N.D., *J. Am. Chem. Soc.*, (1973), 95, 1191.
- <sup>32</sup> Reinhoudt, D.W.; Verboom, W.; Visser, G.W.; Trompenaars, W.P.; Harkema, S. and van Hummel, G.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, (1984), 106, 1341.
- <sup>33</sup> Hall, R.H.; den Hertog, H.J.; Jr. and Reinhoudt, D.N., *J. Org. Chem.*, (1982), 47, 967.
- <sup>34</sup> Kissman, H.M.; Farnsworth, D.W. and Witkop, B. J. *Am. Chem. Soc.*, (1952), 74, 3948.
- <sup>35</sup> Janetzky, E.F. and Verkade, P.E., *Rec. Trav. Chim.*, (1946), 65, 691.

## ARTIGO

### ESTUDOS EM FILMES ANÓDICOS DE ÓXIDO DE TÂNTALO

Uilame Umbelino Gomes<sup>a</sup>,  
José Francisco Julião<sup>b</sup> e Daltro Garcia Pinatti<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Física — Universidade Federal do Rio Grande do Norte — 59072 — Natal — RN;

<sup>b</sup>Departamento de Física — Universidade Federal do Ceará — 60000 — Fortaleza — CE;

<sup>c</sup>Instituto de Física — Universidade Estadual de Campinas — 13100 — Campinas — SP e  
Fundação de Tecnologia Industrial — Centro de Materiais Refratários — 12600 — Lorena — SP

Recebido em 14/04/88; cópia revisada em 9/02/89

#### ABSTRACT

Polycrystalline Tantalum Electrodes have been anodized in 1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> electrolytic solution forming Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anodic Films of different colors. The film thickness was determined as function of the anodic voltage. The differential capacitance method is used to obtain Mott-Schottky plots to find the donor density and a tentative was made to correlate the film thickness to the depletion layer width.

#### 1. INTRODUÇÃO

O processo de oxidação anódica do Ta, a exemplo do Nb<sup>1</sup>, resulta em filmes superficiais de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com coloração e propriedades semicondutoras fortemente dependentes da espessura dos filmes<sup>1,2</sup>. A espessura dos filmes pode ser controlada através do potencial de anodização<sup>1,3</sup>. A cinética de crescimento desses filmes tem sido estudada através dos trabalhos de Young<sup>4</sup>, Haring<sup>5</sup> além de outros<sup>7,8,9</sup>.

Após o processo de formação do filme anódico, o sistema Ta - Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eletrólito (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1%), pode ser descrito através do modelo de um capacitor de placas planas e paralelas onde a capacitância total (C) é a capacitância da camada de cargas espaciais do filme de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nesse caso a relação entre a capacitância (C), área (A) e espessura do filme (X) é dada pela equação<sup>10</sup>,

$$C = \Sigma \Sigma_0 A / X \quad (1)$$

onde  $\Sigma$  é a constante dielétrica relativa do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e  $\Sigma_0$  a constante dielétrica do vácuo. No caso de materiais po-

rosos, por exemplo, sinterizados de metais refratários, a área é um parâmetro extremamente importante a ser determinado. Através de medidas experimentais de C e X, o valor de A pode ser obtido a partir da Eq. 1.

A medida de capacitância diferencial pelo método de detecção sensível à fase (DSF), feita com auxílio de um amplificador "lock-in", usando um sistema de três eletrodos<sup>11</sup>, apresenta sensíveis vantagens sobre a medida efetuada com uma ponte de capacitância<sup>12</sup>. Pelo método DSF observa-se o comportamento da capacitância em função da polarização externa aplicada ao eletrodo de Ta. Através de gráficos Mott-Schottky pode-se obter informações sobre o potencial de banda plana (V<sub>BP</sub>), densidade de doadores e largura da camada de depleção de cargas do filme anódico.

Neste trabalho são apresentados filmes anódicos de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, estudada a relação entre espessura dos filmes e o potencial de anodização, onde a espessura foi determinada através da lei de Faraday assim como pesagem em microbalança. Sequencialmente, foram feitas medidas de capacitância em função da polarização do filme e através de gráficos Mott-Schottky determinou-se a largura da camada de depleção de elétrons (L) e densidade de doadores (N<sub>D</sub>) para cada caso, como também o potencial de banda plana do filme de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### 2. PARTE EXPERIMENTAL

As amostras, folhas laminadas de Ta foram obtidas de lingotes refinados em forno de feixe eletrônico, produzidas no Centro de Materiais Refratários da Fundação de Tecnologia Industrial-Lorena(SP). A preparação

dos eletrodos de trabalho consistiu na fixação das folhas de Ta no suporte para contacto elétrico com recobrimento em resina deixando exposta uma face de lâmina de Ta com área circular de 1 cm<sup>2</sup>. O processo de limpeza superficial das amostras se constituiu do desengorduramento através de banho em água destilada fervente seguido de lavagem em metanol. Os processos de anodização foram desenvolvidos numa cuba eletrolítica esquematizada na fig. 1a. A solução eletrolítica empregada foi ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ajustada para concentração 1% (pH = 1); a temperatura foi mantida constante por meio de um termostato em torno de (80 ± 2)°C. Empregou-se uma fonte de corrente Keitley mod. 223, e a densidade de corrente empregada foi 10mA/cm<sup>2</sup>; o eletrodo de trabalho (Ta) é polarizado positivamente em relação ao contra-eletrodo de platina.

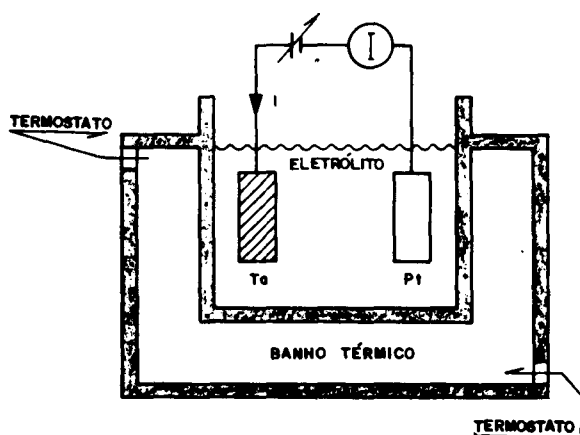


FIG. 1a - ESQUEMA DA CUBA ELETROLÍTICA.

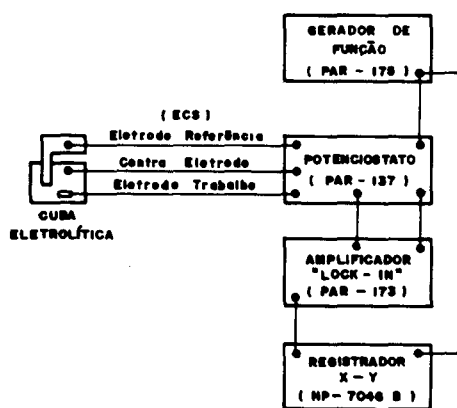


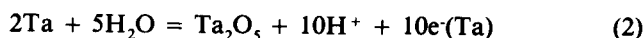
FIG. 1b - ARRANJO EXPERIMENTAL PARA MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA DIFERENCIAL.

O arranjo experimental para as medidas de capacitância é esquematizado na fig. 1b. Além do eletrodo de trabalho (Ta) e contra eletrodo (Pt) foi usado um eletrodo saturado de calomelano (ESC) como referência. Um sinal senoidal de 3mV do "lock-in" é sobreposto ao sinal DC em forma de rampa do gerador de função, ambos aplicados ao eletrodo de trabalho através do potenciostato. A frequência empregada foi de 129Hz. O mesmo

arranjo experimental, excetuando-se o "lock-in", foi empregado para obter os voltamogramas (curva I x V). A voltagem do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo saturado de calomelano é designada por V<sub>ESC</sub>. Os demais resultados referentes às medidas de capacitância diferencial são derivados dos gráficos C x V.

### 3. FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

Na cuba eletrolítica, o eletrodo de Ta submetido ao potencial de anodização forma irreversivelmente o filme anódico de acordo com a reação<sup>9</sup>



O crescimento do filme anódico se processa pela migração de íons metálicos através da camada de óxido para reagir com os íons de oxigênio na superfície externa do filme (interface filme-eletrólito). A taxa de crescimento do filme obedece uma lei específica.<sup>8</sup>

No processo de anodização à corrente constante, a voltagem aplicada cresce a taxa constante até a um valor final pré-selecionado onde a corrente começa a decair e neste instante a fonte é desligada. Pela lei de Faraday a espessura X(cm) do filme é dada por

$$X = J.t.M/10 F \rho \quad (3)$$

sendo J a densidade de corrente (A/cm<sup>2</sup>), t o tempo de anodização para o qual J é constante, M o peso molecular (para o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 441,893 g) F a constante de Faraday (C), ρ a densidade (para o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ~ 8 g/cm<sup>3</sup>) e o número 10 resulta do produto das valências do Ta |5| pela do oxigênio |2|.

A eficiência de corrente é 100% devido à não solubilidade do Ta quando se emprega um eletrólito adequado. Como consequência os íons positivos e negativos se acumulam em quantidades equivalentes na interface do ânodo até que o potencial das cargas seja suficiente para ativar a difusão dos íons metálicos através do filme óxido. O erro na medida do tempo é desprezível tendo em vista que contado até se atingir o valor máximo da voltagem de anodização. No processo a voltagem constante a taxa de crescimento é muito alta no início tornando extremamente lenta após alguns segundos<sup>8</sup>, não havendo portanto precisão na medida do tempo.

A capacitância diferencial da interface filme-eletrólito é medida em função da polarização do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo saturado de calomelano. Os efeitos capacitivos neste sistema são originados pela camada espacial de cargas (ou camada de depleção do filme), pelos estados de superfície, por espécies adsorvidas e pela dupla camada de Helmholtz. O esquema mostrado na fig.2 ilustra a distribuição de cargas na interface e o circuito equivalente para a capacitância interfacial do sistema; ES, os estados de superfície; ad as espécies adsorvidas; e H, a dupla camada de Helmholtz.

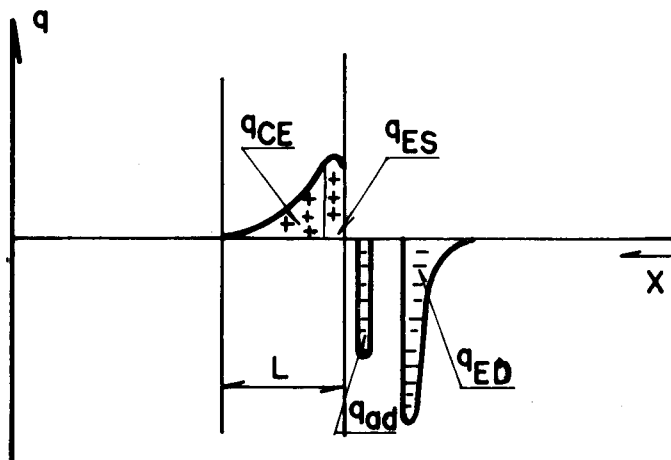


Fig. 2. a - Distribuição de Carga na interface Filme-Eletrólito.

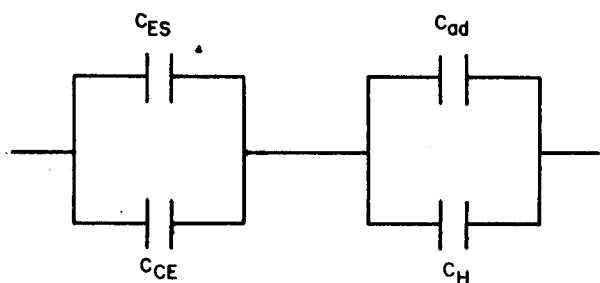


Fig. 2. b - Circuito Capacitivo equivalente.

Como discutidos por De Gryse et al<sup>13</sup>, Gerische<sup>14</sup> e Julião<sup>11</sup> - p. 46-54, a capacitância dominante pode ser considerada como aquela devida apenas à camada espacial de cargas desprezando-se os efeitos capacitivos das outras distribuições de cargas. Deste modo a capacitância (C) pode ser descrita em função da polarização aplicada ( $V_{ESC}$ ), pela relação de Mott-Schottky.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V - V_{BP} - KT/q)}{q \epsilon \epsilon_0 N_D} [\text{F}^{-2} \text{ cm}^4], \quad (4)$$

onde  $KT$  é a energia térmica,  $q$  a carga eletrônica elementar,  $\epsilon$  a constante dielétrica do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\epsilon_0$  a constante dielétrica do vácuo,  $N_D$  a densidade de doadores e  $V_{BP}$  o potencial de banda plana do semiconductor. Este último termo é um parâmetro importante porque permite determinar a posição das bandas de valência e condução na superfície do filme semiconductor. A relação entre o nível de Fermi ( $E_F$ ) na condição de banda plana e o potencial de banda plana ( $V_{BP}$ ), é dada por  $E_F = \text{const} - q V_{BP}$ . Na eq. 4 o termo  $KT/q$ , para  $T = 85^\circ\text{C}$  é da ordem de mV, (o qual em geral é da mesma ordem de grandeza do erro de leitura cometido) e portanto pode ser desprezado frente a  $V - V_{BP}$ . Substituindo  $\epsilon(\text{Ta}_2\text{O}_5) = 27^{3,9}$ ,  $q$  e  $\epsilon_0$  por seus valores conhecidos e transformando as unidades de F em  $\mu\text{F}$ , resulta para a eq. 4.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{5.23 \times 10^{18}}{N_D} (V - V_{BP}) [\mu\text{F}^{-2} \text{ cm}^4] \quad (5)$$

Tomando-se o trecho linear do gráfico  $1/C^2 \times V$  e extrapolando-se a reta até interceptar o eixo de potencial, este ponto corresponde aproximadamente ao valor de  $V_{BP}$ . O coeficiente angular da reta é dado por,

$$\alpha = \frac{\Delta(1/C^2)}{\Delta V} = \frac{5.23 \times 10^{18}}{N_D} \quad (6)$$

Portanto, desta última equação pode-se obter a densidade de doadores ( $N_D$ ) em função do coeficiente angular  $\alpha$ , ou seja,

$$N_D = \frac{523 \times 10^{18}}{\alpha} [\text{cm}^{-3}] \quad (7)$$

A largura da camada de depleção ( $L$ ) do filme anódico é uma função da queda de potencial ( $V - V_{BP}$ ) através da distribuição espacial de cargas e de impurezas dada por<sup>11,14</sup>.

$$L = L_0 (V - V_{BP})^{1/2} [\text{cm}] \quad (8)$$

onde  $L_0$  é o comprimento de Debye e corresponde ao valor de  $L$  quando  $V - V_{BP} = 1\text{V}$ , cujo valor é obtido da expressão<sup>11</sup>,

$$L_0 = (2 \epsilon \epsilon_0 / q N_D)^{1/2} \quad (9)$$

onde os parâmetros  $\epsilon$ ,  $\epsilon_0$ ,  $q$  e  $N_D$  já foram definidos anteriormente.

Portanto, determinados  $V_{BP}$  e  $N_D$  dos gráficos Mott-Schottky (eq. 5 e 7),  $L_0$  e  $L$  serão facilmente calculados através das eqs. 8 e 9.

#### 4. RESULTADOS

A fig. 3 mostra o voltamograma cíclico do eletrodo de Ta em solução eletrolítica  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1%, à temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , no intervalo de voltagem -0,15 a  $5,0 V_{ESC}$ . A velocidade de varredura foi 200 mV/s e a área do eletrodo de  $1 \text{ cm}^2$ . A curva ao ser varrida para potenciais decrescentes anula a corrente para o valor do potencial em torno de 1,2 V, correspondente ao limiar da voltagem de formação do filme de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . A cascata de corrente catódica para  $V \leq -0,5\text{V}$  corresponde a evolução de  $\text{H}_2$  do Ta. O pico de corrente anódica ( $\sim -0,25\text{v}$ ) para varreduras crescentes corresponde a oxidação do hidrogênio produzido na cascata de corrente catódica. Uma análise mais detalhada da evolução do voltamograma cíclico foi feita para o filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>1</sup>.

Na fig. 4 é mostrado o gráfico da espessura  $X$  em função do potencial (valor final) de cada processo de anodização. Observa-se pelo gráfico, que a espessura é uma função linear do potencial de anodização, com coeficiente angular aproximadamente igual a  $16,2 \text{ \AA/V}$ . Este resultado está em concordância com a literatura<sup>3,4,9</sup>. Como foi verificado<sup>1</sup> para filmes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , esses filmes também apresentam coloração específica que depende da espessura, o que concorda com resultados reportados anteriormente<sup>15</sup>.

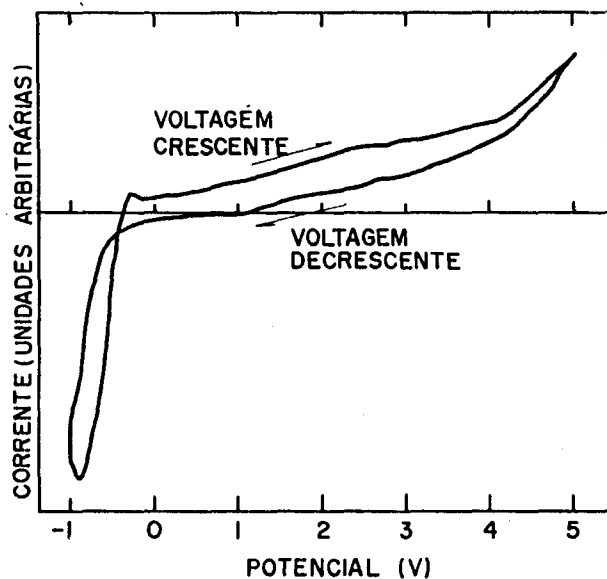


Fig. 3 - Voltamograma de formação do filme anódico  $Ta_2O_5$  sobre Ta. Eletrólito  $H_3PO_4$  1%: pH=1,  $T=80^\circ C$ ; velocidade de varredura 200 mV/s. Área do eletrodo  $1\text{ cm}^2$ .

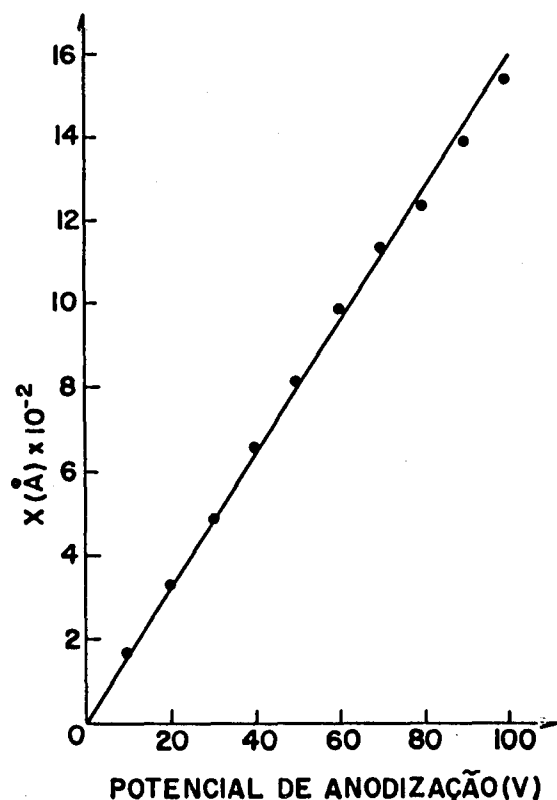


Fig. 4 - Espessura do filme anódico em função do potencial de anodização

A fig. 5 mostra os gráficos  $C \times V$  e  $1/C^2 \times V$  para a amostra-5 da tabela 1. O gráfico  $C \times V$  é característico de um semiconductor tipo n. Como pode ser observado também no gráfico  $C \times V$ , a capacitância varia com a polarização aplicada e tornando-se praticamente constante para  $V > 0,0V_{ESC}$ . Este resultado mostra que para se determinar com maior precisão a área efetiva do filme através da eq.2, a capacitância deve ser medida na região de potencial  $V > 0,0V_{ESC}$ .

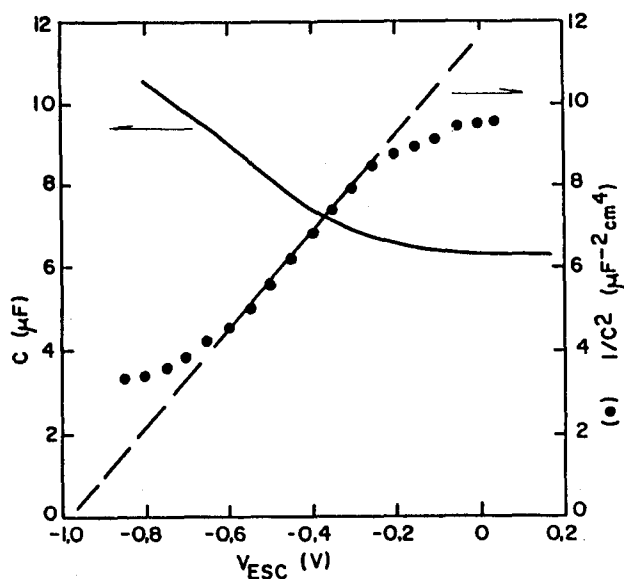


Fig. 5 - Curva  $C \times V$  (eixo esquerdo) e  $1/C^2 \times V$  (eixo direito) para amostra com voltagem final de anodização de 50 V.

Gráficos Mott-Schottky ( $1/C^2 \times V$ ) para as amostras 7,8,9 e 10 da tabela-1 são mostrados na figura 6. Da parte linear das curvas que ocorrem para potenciais entre  $-0,6$  e  $-0,2V_{ESC}$ , observa-se que a densidade de doadores ( $N_D$ ) decresce quando a espessura do filme aumenta. Este resultado é similar aquele encontrado para Nióbio<sup>1,16</sup>.

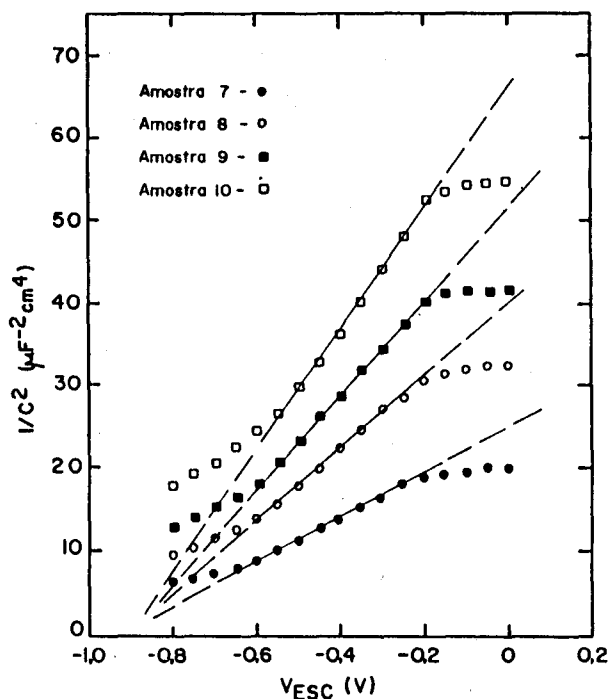


Fig. 6 - Curvas  $1/C^2 \times V$  para as amostras anodizadas a 70 V, 80 V, 90 V e 100 V respectivamente.

Na tabela-1 estão relacionados os valores dos parâmetros característicos de 10 eletrodos de filmes anódicos de  $Ta_2O_5$ , crescidos em diferentes potenciais de anodização. Esses valores foram obtidos a partir de gráficos co-

TABELA 1: Relação de valores obtidos para as várias amostras: Potencial de anodização ( $V_f$ ); Potencial de banda plana versus ESC ( $V_{BP}$ ); Polarização ( $V_{ESC}$ ) para a condição  $V - V_{BP} = 1V$ ; Densidade de doadores ( $N_D$ ); Comprimento de Debye ( $L_o$ ); Espessura dos filmes ( $X$ ) determinada pela lei de Faraday; largura da camada de depleção ( $L$ )  $V = V = 0,18V_{ESC}$ ; e a capacitância ( $C$ ) determinada pela eq. 1, para valor fixo da área de  $1 \text{ cm}^2$ .

AMOSTRA N°	$V_f$ ( $V_{oil}$ )	$V_{BD}$ (V)	$V_{ESC}$ (V)	$N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$L_o$ (Å)	$X$ (Å)	$L$ (n°)	$C$ ( $\mu\text{F}$ )
1	10	-0.93	+0.07	$8.9 \times 10^{18}$	183	168	193	1.3
2	20	-1.20	-0.42	$4.9 \times 10^{18}$	240	335	384	0.746
3	30	-1.1	-0.1	$1.4 \times 10^{18}$	452	498	511	0.497
4	40	-1.09	-0.09	$8.1 \times 10^{17}$	608	660	685	0.373
5	50	-0.98	+0.02	$4.5 \times 10^{17}$	813	810	875	0.298
6	60	-0.96	+0.04	$2.8 \times 10^{17}$	1020	980	1089	0.249
7	70	-0.94	+0.06	$1.9 \times 10^{17}$	1240	1137	1312	0.213
8	80	-0.92	+0.08	$1.2 \times 10^{17}$	1570	1234	1646	0.186
9	90	-0.90	+0.10	$9.3 \times 10^{16}$	1790	1400	1860	0.165
10	100	-0.90	+0.10	$7.3 \times 10^{16}$	2000	1532	2078	0.148

mo aqueles mostrados nas fig. 4, 5 e 6. Os parâmetros relacionados são: potencial de anodização,  $V_f$  (valor final); potencial de banda plana,  $V_{BP}$ ; polarização externa aplicada,  $V$ , para a condição tal que  $V - V_{BP} = 1V$ ; densidade de doadores,  $N_D$ ; largura da camada espacial de cargas,  $L$  (avaliada para polarização  $V$  tal que  $V - V_{BP} = 1V$ ); espessura do filme,  $X$  e capacitância ( $C$ ) por unidade de área, determinada numa polarização igual a  $0,18V_{ESC}$ . A medida da espessura por lei de Faraday e pesagem em microbalança deram resultados semelhantes, os valores da tabela-1 foram aqueles obtidos através da lei de Faraday.

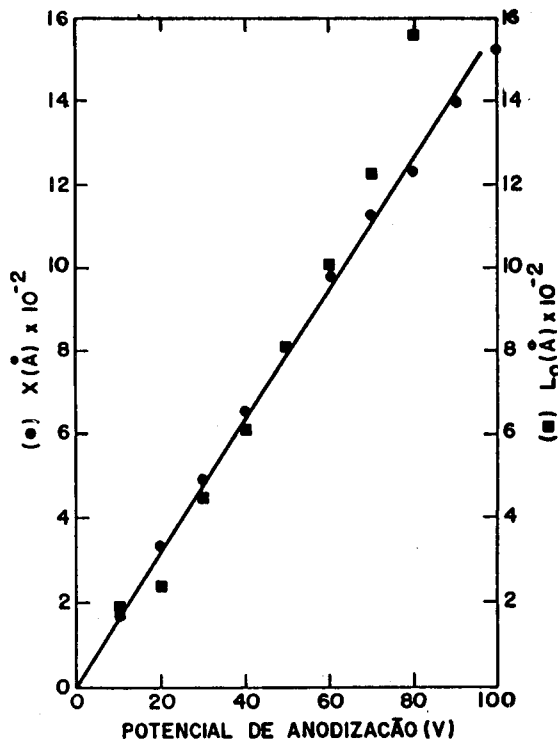


Fig. 7a - Espessura do filme (eixo esquerdo) e Largura de Debye (eixo direito) em função do potencial de anodização

Finalmente, são mostradas comparativamente, na fig. 7a, os valores de  $X$  versus  $V$  e  $L_o$  versus  $V$  e na fig. 7b os valores de  $X$  versus  $V$  e  $L$  versus  $V$ .

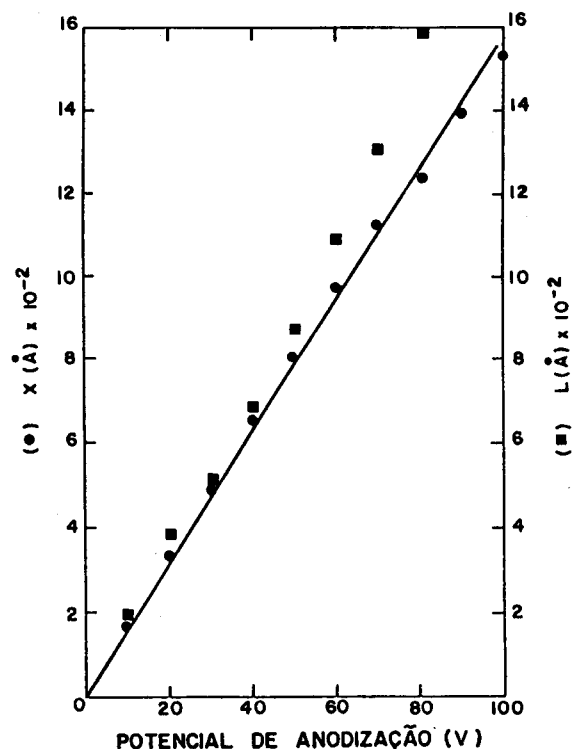


Fig. 7.b - Espessura do filme (eixo esquerdo) e Largura da camada de Depleção (eixo direito) em função do potencial de anodização

## 5. DISCUSSÕES

Examinando-se os resultados obtidos (tab. 1) vê-se que para o filme anódico de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$   $V_{BP} = -1.0 \pm 0.1 V_{ESC}$ .

diferindo bastante do de  $V_{BP}$  do filme anódico de  $Nb_2O_5$ , que é aproximadamente  $-0.1 V_{ESC}$ . Este valor de  $V_{BP}$  para o  $Ta_2O_5$  concorda com resultados publicados na literatura<sup>17</sup> medido por outra técnica.

A variação dos valores de  $V_{BP}$  entre os filmes de  $Nb_2O_5$  implicam no comportamento diferente entre X e L para esses respectivos filmes. Para polarização externa aplicada nula, a espessura do filme de  $Ta_2O_5$  pode ser dada por  $X = L_o = L$ , conforme figuras 7a e 7b. No caso do filme de  $Nb_2O_5$ ,  $X \neq L$  e  $X = L_o$ .<sup>1</sup> Esses resultados são coerentes com a eq. 8 e com o resultado experimental onde sempre ocorre  $X = L_o$ .

Na prática observa-se que para os filmes anódicos de  $Ta_2O_5$  (fig. 7b) crescido em potenciais anódicos superiores a 60V, ocorre discrepância entre os valores de X e  $L_o$ , não ocorrendo o mesmo com os filmes de  $Nb_2O_5$ .<sup>1</sup> A razão dessa discrepância não está clara até o momento.

Outros resultados a chamar à atenção são os altos valores de  $N_D$ , entre  $10^{16}$ - $10^{18}$  [cm<sup>3</sup>]. Esses filmes são semicondutores amorfos de larga banda proibida 4,6 eV<sup>18</sup>.

Finalmente através da eq. 1 o valor da área superficial do filme pode ser medida por esta técnica, substituindo X por  $L_o$  e o valor de C medido tal que  $V - V_{BP} = 1 V_{ESC}$ .

## 6. CONCLUSÕES

As medidas de CxV são extremamente convenientes para o cálculo de área superficial de filmes anódicos. Através dos gráficos Mott-Schottky traçados a partir dessas medidas, são obtidos o potencial de banda plana e a densidade de doadores. Esses parâmetros permitem caracterizar a interface filme-eletrólito através da determinação da largura da camada de depleção. O valor correto da área superficial efetiva é determinado quando na expressão  $A = CX/\epsilon\epsilon_o$ , C é substituído pelo valor  $C_o$ , medido para um potencial tal que  $V - V_{BP} = 1V$  e X é substituído por  $L_o$ , que é a medida da largura da camada de depleção do filme quando  $V - V_{BP} = 1V$ . Esses resultados mostram que a espessura (X) dos filmes de  $Ta_2O_5$  podem ser determinados aproximadamente pelo respectivo comprimento de Debye ( $L_o$ ). Neste caso específico dos filmes de  $Ta_2O_5$  como  $V_{BP} \cong -1,0V$  a medida obtida com ponte de capacitância (sem polarização externa aplicada) é uma medida correta para  $C_o$ .

Resultados ainda não publicados obtidos para filmes de uma liga de NbTa obteve-se um valor intermediário daqueles de  $Nb_2O_5$  e  $Ta_2O_5$  para o potencial de banda plana. Isto significa que através de um processo de dopagem (variando a concentração da liga  $Nb_xTa_{1-x}$ ) pode-se obter uma variação no potencial de banda plana desde  $-0.1V$  até  $-1.0V$ . Este resultado tem grande impor-

tância em dispositivos de junção semicondutor/eletrólito uma vez que é possível fazer uma variação contínua na barreira de potencial através da dopagem processada pela variação na composição da liga NbTa.

Finalmente vale salientar que esses resultados são muito importantes para os pesquisadores que trabalham com sinterização de metais refratários, onde parâmetros como área superficial e espessura de filmes anódicos são fundamentais para caracterização do sinterizado.

## REFERÊNCIAS

- 1 Gomes, U.U.; Julião, J.F.; Pinatti, D.G.; A ser publicado — *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*.
- 2 Stutzle, D.; Hueler, K.E.; *Z. Phys. Chem. NF*, (1969) 65, 201.
- 3 Krehl, M.; Schulze, K.; Petzow, G.; Wang, L.; *Proc. P/M 24th Conference, Toronto, Canadá, June 1984*.
- 4 Young, L.; *Trans. Faraday Soc.* (1954), 50, 153.
- 5 Haring, H.; *J. Electrochem. Soc.* (1952), 99, 30.
- 6 Dewald, J.F.; *J. Electrochem. Soc.* (1955), 102, 01.
- 7 Fromhold, A.T. et al; *Phys. Rev.* (1967), 158, 600.
- 8 Vermilyea, D.T., *Acta Metalurgia*, (1953), 1, 282.
- 9 Macagno, V. and Schultze, J.W., *J. Electroanal. Chem.* 180 (1984), 157.
- 10 Krehl, M., Schulze, K. and Petzow, G., *Metall. Trans.*, (1984), 15A, 1111.
- 11 Julião, J.F., *Tese de Doutorado*, IFGW-UNICAMP — 1980.
- 12 McDonald, D.D. - "Transient Techniques in Electrochemistry", Plenum Press-N.Y. 1977.
- 13 DeGryse, R., Gomes, W.P., Cardom, F. and Vennik, J.; *J. Electrochem. Soc.* (1975), 711.
- 14 Gerischer, H.; *Solar Energy Conversion — "Topics in Applied Phys"*. Vol. 31 - Springer Verlag — N.Y. — 1979.
- 15 Tantalum International Study Center. Bulletin n° 28 — December — 1981 — Rue Washington, 40, 1050 Brussels-Belgium.
- 16 Bulhões, L.O.S.; IV Simp. Bras. Eletroquim. e Eletroanal. Anais-p.543.
- 17 Memming, R.; "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", vol. 7, chap. 8, Plenum Press — N.Y. — 1983.
- 18 Kadary, V.; Klein, N.; *J. Electrochem. Soc.* (1981). 128, 749.