



UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO  
DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA

DETERMINACION DE RESISTIVIDAD ELÉCTRICA MEDIANTE  
UN ROBOT DE MANIPULACIÓN MICROMÉTRICA

TESIS  
PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN MECATRÓNICA

PRESENTA  
ING. MANUEL MAXIMILIANO LEY SAMOS

DIRECTOR DE TESIS  
DR. GLISERIO ROMELI BARBOSA POOL

CO-DIRECTOR DE TESIS  
DR. ABIMAEEL RODRÍGUEZ SÁNCHEZ

ASESORES  
DRA. BEATRIZ ESCOBAR MORALES  
DR. JAIME SILVERIO ORTEGÓN AGUILAR  
DR. JAVIER VÁZQUEZ CASTILLO





UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO  
DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA

TRABAJO DE TESIS TITULADO  
"DETERMINACIÓN DE RESISTIVIDAD ELÉCTRICA MEDIANTE UN ROBOT DE MANIPULACIÓN  
MICROMÉTRICA"

ELABORADO POR  
ING. MANUEL MAXIMILIANO LEY SAMOS

BAJO SUPERVISIÓN DEL COMITÉ DE ASESORÍA Y APROBADO COMO REQUISITO  
PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRÍA EN MECATRÓNICA

COMITÉ DE TESIS

DIRECTOR:

  
DR. GLISERIO ROMELI BARBOSA POOL

CO-DIRECTOR:

  
DR. ABIMAELO RODRÍGUEZ SÁNCHEZ

ASESORA:

  
DRA. BEATRIZ ESCOBAR MORALES

ASESOR:

  
DR. JAIME SILVERIO ORTEGÓN ACOSTA

ASESOR:

  
DR. JAVIER VÁZQUEZ CASTILLO



*Al amor de mi vida, el año que inicia nuestra gran aventura...*

# *Agradecimientos*

A mi director de tesis y mentor, Dr. Romeli Barbosa, por darme la oportunidad de desarrollar este trabajo y guiarme todo el camino para poder llegar a un final satisfactorio, a pesar de todas las adversidades a las que nos enfrentamos y se enfrentó el mundo entero.

Un especial agradecimiento al co-director de este trabajo, Dr. Abimael Rodríguez, por brindarme todo su apoyo en los momentos más complicados en el desarrollo de la tesis. Por poner mucha dedicación, tiempo y esfuerzo para que este trabajo logre llegar a buen fin.

A la Dra. Beatriz Escobar y al Centro de Investigación Científica de Yucatan (CICY) por recibirme con mucho entusiasmo y afecto durante la estancia desarrollada en sus instalaciones de Mérida para el desarrollo experimental del trabajo.

A mis asesores de tesis que se dieron el tiempo de revisar el trabajo y dar el visto bueno para su conclusión.

A cada uno de los doctores que guiaron mi camino durante mi paso por la Maestría en Mecatrónica de la Universidad de Quintana Roo (UQROO). Muchas de sus enseñanzas fueron esenciales para el desarrollo de mi trabajo y, sobretodo, para mi crecimiento personal y profesional.

A mi amigo y compañero de aventuras, Erin, juntos nos motivamos a terminar la tesis y titularnos de la maestría.

Finalmente, a mis padres y a Jade, sin ellos, sin su motivación, sus regaños y sus consejos, no estaría donde estoy ahora. Es por ustedes que me esfuerzo por superarme cada día.

Muchas gracias a todos.

# *Contenido*

<b>Resumen</b>	I
<b>Introducción</b>	II
<b>Objetivos</b>	V
<b>CAPÍTULO I - Estado del arte</b>	1
Método de 3 puntas	1
Aplicaciones del método de 4 puntas	3
<b>CAPÍTULO II - Fundamentos teóricos</b>	12
Importancia de los coeficientes efectivos de transporte	12
Método de 4 puntas	15
Volumen finito	26
<b>CAPÍTULO III - Metodología</b>	28
Potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT302N	29
Microscopio óptico digital	30
Robot	31
Descripción metodológica	32
Implementación de robot con potenciostato-galvanostato	32
Configuración del potenciostato-galvanostato	32
Conexión a la muestra	37
Procedimiento	38
Configuración de microscopio óptico	39

Pruebas con materiales homogéneos	40
Pruebas en aluminio	42
Pruebas con materiales heterogéneos estocásticos (electrodos PEMFC)	43
Cambio microestructural	44
Ajuste de la experimentación a las variables de simulación	45
<b>CAPÍTULO IV - Resultados</b>	48
Pruebas en oro	48
Mediciones en el nafion	49
Mediciones en electrodos	51
Escala a 50X	51
Escala a 800X	55
Solución analítica del modelo de distribución del campo eléctrico y potencial	57
Resultados de simulación	58
<b>Conclusiones</b>	65
<b>Recomendaciones</b>	67
<b>Referencias</b>	68

# *Resumen*

En este trabajo se estudió la implementación del método de las cuatro puntas, también conocido como método de Kelvin, para la medición de la impedancia eléctrica utilizando como herramientas principales un potenciostato-galvanostato con el objetivo de determinar mediciones más exactas de la resistividad en distintos materiales, para este proyecto aplicado a electrodos de una celda de combustible. Se empleó, el método de cuatro puntas a materiales heterogéneos estocásticos (electrodos PEMFC) con la ayuda de un robot de resolución de  $0.1 \mu\text{m}$  y de un microscopio óptico con capacidad de 800 X aumentos. El estudio incluyó cambios en las escalas de la medición para determinar la resistividad de los materiales y obtener, sus coeficientes efectivos de transporte, validando el método con la solución numérica del campo eléctrico. Los resultados muestran que un electrodo de celda de combustible, tiene dos magnitudes de conductividad K: 1) se determinó  $K=4 \times 10^6 \text{ S/m}$  en la escala correspondiente a 50X magnificaciones y  $K=11.7 \times 10^6 \text{ S/m}$  en la escala correspondiente a 800X.

# *Introducción*

La contaminación mundial por gases de efecto invernadero, como el dióxido de carbono, se acumulan en la atmosfera evitando que la radiación solar térmica, que se introduce al planeta, logre escapar, provocando una elevación de la temperatura ambiental que amenaza a la estabilidad de los ecosistemas (calentamiento global). Una alternativa sostenible para enfrentar estos retos son las energías renovables. Shaopeng Guo et al., menciona que el aumento en la demanda de energía y la extrema necesidad de protección ambiental exigen sistemas de energía eficientes y amigables con el medio ambiente. La opción de utilizar energías renovables se considera, en general, como una alternativa muy viable a los sistemas de combustibles fósiles convencionales y, por lo tanto, atraen cada vez más la atención [1].

Uno de los principales retos para la transición a fuentes renovables es que la tecnología con la cual se produce esta energía comenzó a tener un desarrollo significativo y a tener gran interés en el sector energético apenas en la década de los 90 por lo que sus costos son todavía muy elevados comparados con las tecnologías provenientes de los combustibles fósiles. Aun así, la producción de energía a base de fuentes renovables aumenta cada año y, para el 2020, la mayoría de los países pretende alcanzar más del 15% de su producción de energía a base de energías renovables [1].

Entre tantas opciones de fuentes de energías renovables se encuentran las celdas de combustible (Fuel cell, FC), más específicamente las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (Proton exchange membrane fuel cells, PEMFC). Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico el cual convierte la energía química contenida en el hidrógeno o en algún combustible rico en hidrógeno en energía eléctrica [2].

Estas son las candidatas más prometedoras para equipos de conversión de energía renovables y sostenibles debido a sus cero emisiones de gases de efecto invernadero.



Se espera que esta tecnología represente en un mediano plazo una gran alternativa en cuanto a fuentes de energía eficientes que estén libres de contaminantes y que tengan altas densidades de energía capaces de competir con las fuentes no convencionales. Las PEMFC son utilizadas en gran medida como dispositivos de conversión de energía limpia, en vehículos y en sistemas de generación de energía estacionarios y portátiles, debido a su densidad de potencia, eficiencia energética, cero emisiones de gases contaminantes y baja temperatura de funcionamiento [3].

El centro de una FC está compuesto básicamente de tres componentes principales: ánodo, cátodo y el electrolito. Este último es de un material no conductor que permite el cruce de protones a través de él. El ánodo y el cátodo son los electrodos catalíticos, la electricidad se produce desde el primero al segundo respectivamente, es decir, los electrones fluyen desde el ánodo hasta el cátodo a través de un circuito externo. Una sola FC entrega voltajes bajos, alrededor de 0.4 a 0.9 volts, pero altas densidades de corriente, entre 0.5 a 1 A/cm<sup>2</sup> [2]. Con lo antes mencionado, es fácil deducir que las resistencias eléctricas internas de una FC deben ser lo más bajas posibles considerando el bajo voltaje que proporcionan.

Es importante mencionar que los electrodos son una de las partes prioritarias en las FC, ya que son los elementos donde se generan los electrones, así como la primera ruta de conducción hacia el circuito eléctrico externo. En un diseño ideal estos deberían tener una resistencia eléctrica prácticamente nula.

La conductividad eléctrica es la medida de la capacidad de un electrodo para conducir los electrones desde la capa catalítica hasta los difusores de gases, y luego a la placa bipolar, esta propiedad se puede medir a través del plano o en el plano. La conductividad en el plano es muy importante para describir de manera correcta la capacidad de la capa de gases difusores de conducir los electrones en la superficie de la placa bipolar [3]. Por lo anterior, se puede deducir la importancia de conocer la propiedad electroconductiva del material. Es necesario aclarar que la conductividad

eléctrica es el inverso de la resistividad, entonces, conociendo la conductividad podemos calcular la resistividad y viceversa.

Mironov et al., menciona que se pueden utilizar dos métodos para la medición de la resistividad en el plano de un material, el método estándar de cuatro electrodos y el método de cuatro puntas, este último desarrollado para pruebas no destructivas de láminas semiconductoras y películas delgadas. Una de sus ventajas es que se puede acoplar a una computadora que permite la prueba rápida y automática [4].

Los electrodos de una PEMFC son capas delgadas porosas que conectan la capa de difusión de gas con membrana electrolítica. Esta capa se conoce comúnmente como capa catalítica (CL), y los más utilizados suelen ser tela de carbón y papel de carbón. Estos materiales son porosos para permitir el transporte de gas y la conducción electrónica garantizando que los electrones se transporten hacia o desde los sitios del catalizador. Los poros de los electrodos proporcionan una vía para la eliminación del agua líquida generada en la CL del cátodo, está claro que los electrodos sirven como medio para el transporte de distintos elementos [5]. Estos están compuestos de materiales heterogéneos estocásticos, es decir, están constituidos por distintas fases y distintos materiales. La fase sólida de este componente está formada por un conductor electrónico que también sirve como soporte para un catalizador nanoestructurado, que debe estar en contacto con un conductor iónico dispersado para completar las reacciones [6].

En este trabajo se aplicó el método de 4 puntas en electrodos de PEMFC compuestos de materiales heterogéneos. Se empleó un robot que realiza movimientos con resolución de  $0.1 \mu\text{m}$ , además de un microscopio óptico digital con aumentos de 800x que permitieron realizar cambios de escala durante la aplicación del método y observar qué sucede. Se comprobó la utilidad del método de cuatro puntas en el cálculo de la conductividad en electrodos porosos con la ayuda de la solución numérica del campo eléctrico.

# *Objetivos*

## Objetivo general

Implementar la técnica de cuatro puntas a diferentes escalas con ayuda de un robot para determinar la resistividad eléctrica de electrodos carbonosos, considerando la solución numérica del campo eléctrico y su validación experimental.

## Objetivos específicos

- Implementar los equipos disponibles para obtener una estación de pruebas de determinación de resistividad eléctrica mediante la técnica de 4 puntas, considerando el cambio de la posición y escala.
- Aplicar la teoría del método de 4 puntas para obtener la resistividad de acuerdo con las mediciones experimentales.
- Modelar el potencial eléctrico para comparar la respuesta teórica y experimental, considerando soluciones analíticas y numéricas.

# Capítulo I

## *Estado del arte*

### Método de 3 puntas

Lozanova y Roumenin [7] propusieron un método de 3 puntas para la medición de resistividad eléctrica en materiales semiconductores utilizando sensores de efecto Hall con una complejidad de diseño mínima. La configuración de tres contactos de los sensores Hall de campo paralelo podrían utilizarse con éxito para evaluar empíricamente la resistividad  $\rho$  de las capas de semiconductores. Tal configuración de medición se muestra en la figura 1.

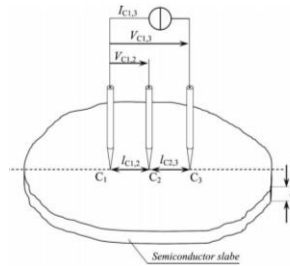


Figura 1 - Método de 3 puntos para la medición de resistividad eléctrica [7].

Se colocan tres sondas colineales  $C_1$ ,  $C_2$ , y  $C_3$  en forma de aguja, igualmente espaciadas y presionadas sobre la muestra. La corriente constante aplicada  $I_{C1,3}$  es forzada a cruzar a través de los contactos externos  $C_1$  y  $C_3$ . Las caídas de tensión  $V_{C1,3}$  y  $V_{C1,2}$ , se miden entre los puntos  $C_1$ - $C_3$  y  $C_1$ - $C_2$ , en consecuencia. Se tiene entonces la ecuación para el cálculo de la resistividad  $\rho$ :

$$\rho = \frac{\frac{S_0^*}{I_{C1,3}} (V_{C1,3} - V_{C1,2})}{I_{C1,3} - I_{C1,2}} \quad \text{ecuación 1}$$

donde  $S_0^*$  es la sección transversal efectiva del área de flujo de corriente.

Además, Lozanova y Roumenin mencionan las condiciones que se deben cumplir para que el método de 3 puntas se aplique correctamente.

1. El espaciamiento entre las puntas de prueba y la corriente aplicada para calibrar el parámetro  $\rho_0$  y la relación  $t^*/G^*$  deben mantenerse constantes. Cualquier cambio puede afectar los voltajes medidos e introducir un error en el valor del parámetro.
2. La aplicabilidad del método está garantizada por el hecho de que la movilidad general de los portadores mayoritarios (electrones o huecos) en el silicio en primera aproximación dentro del rango  $10^{15} \leq n; p \leq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  en  $T = 300 \text{ K}$  es constante, lo que hace que el nuevo enfoque sea relevante para la producción de IC.
3. La evaluación de los parámetros de calibración del enfoque del método de tres puntas utilizando las estructuras de Hall clásicas y el método de medición de resistividad de dos puntas debe realizarse a la misma temperatura  $T$  a la que se utilizará el nuevo método. Además, todas las mediciones deben realizarse en condiciones oscuras.
4. La corriente aplicada  $I_{C1}$  debe cumplir la condición  $I_{C1} \leq 15 \text{ mA}$  para evitar el calentamiento en la zona de medición.
5. La muestra de silicio debe colocarse en un aislante eléctrico. Si hay metalización por el lado opuesto al de las puntas de prueba, cambiará la distribución actual y potencial en el sustrato, introduciendo así un error en los datos obtenidos.

La configuración para la medición de la resistividad  $\rho$  y el coeficiente Hall  $R_H$  por medio de la técnica de 3 puntas se ilustra en la figura 2.

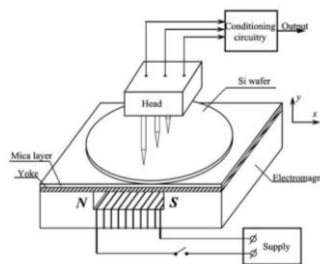


Figura 2 – Configuración para la aplicación del método de 3 puntas [7].

El campo magnético  $B$  paralelo a la superficie de la muestra es generado por un circuito magnético mostrado también en la figura 2. El sistema incluye un electroimán

en el que la inducción  $B$  necesaria se establece mediante una corriente de suministro de corriente continua a través de las bobinas. La muestra está expuesta al campo magnético paralelo  $B$  por un yugo delgado ferromagnético suave. Sobre este yugo se coloca un material aislante muy delgado, como podría ser una mica. La muestra para estudiar se coloca justo encima de la mica.

## Aplicaciones del método de 4 puntas

Como se ha mencionado, en este trabajo el cambio de escala es un aspecto muy importante en la aplicación del método de 4 puntas. Asbaek [8] et al, menciona alguna de las limitaciones al aplicar el método en una escala milimétrica. En su trabajo utiliza un tipo de sonda genérico que consta de cuatro haces colineales en voladizo que entran en contacto con la muestra en un ángulo de inclinación  $\phi = \pi/6$  como se muestra en la figura 3. El ángulo de inclinación  $\phi$  se define como el ángulo entre el plano  $xy$  de las vigas y el plano  $x'y'$  de la superficie de la muestra. Las vigas en voladizo de ancho  $W$  y longitud  $L$  puede consistir en una sola capa conductora o una estructura bicapa de altura total  $H$ . La estructura bicapa combina, ventajosamente, un metal de baja resistividad de altura  $H_m$  con un material base con un alto módulo de Young ( $E_b$ ) de altura  $H_b$ . La relación de espesores de capa es  $\gamma = H_m/H_b$ , y utilizó  $\gamma = 1/5$  en el cálculo de la viga de doble capa. En ambos casos el módulo de Young (efectivo) es  $E$ . Las puntas de prueba sobre salen de un soporte de silicio significativamente más grande y están aisladas eléctricamente por un dieléctrico de dióxido de silicio.

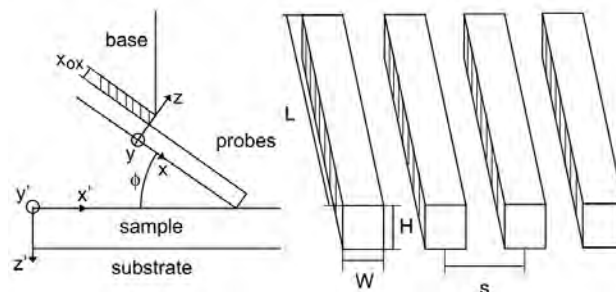


Figura 3 – Dibujo esquemático del modelo del Método de 4 puntas. Del lado izquierdo el perfil del voladizo de la punta de prueba y estructura de soporte. Del lado derecho los voladizos de las puntas de prueba y sus dimensiones [8].

En cuanto a las limitaciones mecánicas, menciona que las puntas de prueba en voladizo se modelan como una viga libre sujeta con una carga de corte puntual  $F = N \cos(\phi)$ , donde  $N$  es la fuerza normal a la superficie de la muestra. Los voladizos se caracterizan por sus constantes de resorte  $K_z$  y  $K_y$  en las direcciones de  $z$  e  $y$ , respectivamente. Las constantes de resorte:

$$K_z = \frac{EWH^3}{(4L^3)}, K_y = \frac{EHW^3}{(4L^3)} \alpha \lambda \quad \text{ecuación 2}$$

Ambos disminuyen con el factor de escala lineal  $\lambda$ , por lo tanto, los voladizos se vuelven más suaves para una escala lineal simple de  $L$ ,  $W$  y  $H$ . Con el fin de minimizar la desviación lateral de los voladizos durante el enganche,  $K_y$  debería ser lo más grande posible en comparación con  $K_z$ , pero dado que  $K_y/K_z = (W/H)^2$  esta condición afecta el paso de la punta de prueba alcanzable para un espesor de voladizo dado. Empíricamente, se evita el contacto entre sondas adyacentes, se garantiza un contacto eléctrico adecuado con la muestra y se logra un paso razonable de la sonda si se elige una relación óptima de altura a ancho  $H/W = 3/2$  y se restringe el paso a  $s = 2W$ .

En una medición práctica, la posición eléctrica de las puntas de la sonda será diferente de la posición prevista. Si se supone que la desviación estándar  $\sigma_y$  de las posiciones de las puntas es idéntica para todas las puntas de la prueba, entonces la desviación estándar relativa de la resistencia medida,  $\sigma_{R_{4PP}}/R_{4PP}$  será:

$$\frac{\sigma_{R_{4PP}}}{R_{4PP}} = \frac{\sqrt{5}}{2\ln(2)} \frac{\sigma_y}{s} \alpha \lambda^{-1} \quad \text{ecuación 3}$$

Donde la dependencia del espaciado de la sonda ha sido experimentalmente verificada.

La fuerza cortante  $F_s$  en el voladizo acoplado depende de la geometría de este y es proporcional al ángulo de deflexión final  $\theta_L$ , que es un parámetro de diseño que se mantiene fijo.

$$F_s = \theta_L EWH^3 / (6L^2) \alpha \lambda^2 \quad \text{ecuación 4}$$

Como limitaciones térmicas menciona que se deben tomar en consideración dos efectos térmicos:

- i. La electromigración en la punta de prueba y el efecto Joule de la sonda combinada forman un mecanismo de falla grave que establece un límite en la cantidad de densidad de corriente y el aumento permisible de la temperatura de la punta de prueba.
- ii. El calentamiento por el efecto Joule afecta la temperatura de la muestra en los puntos de medición y puede causar problemas de precisión de medición si las propiedades de la muestra dependen de la temperatura.

El calentamiento por efecto Joule es un problema grave cuando se utilizan puntas de pruebas pequeñas, ya que la corriente total permanece constante. El calentamiento de la punta de prueba contribuirá a la disminución del tiempo de falla.

Finalmente expone las limitaciones eléctricas que se tienen. El voltaje aplicado  $V_B$  está limitado por la ionización por impacto y el arco en el aire alrededor de las puntas de prueba, lo que provocará una falla catastrófica si este se supera. Para evitar la ionización por impacto, el voltaje entre las puntas de prueba debe mantenerse por debajo de aproximadamente 15 V. A una corriente de medición constante, la resistencia total en la ruta de corriente establece el voltaje aplicado. La resistencia total  $R_{tot}$  del sistema es la suma de la resistencia: de las puntas de prueba, la de contacto y de la muestra.

$$R_{tot} = 2 \frac{\rho_{eff} L}{HW} + 2 \left( \frac{\rho_c}{\pi a^2} + \frac{R_{\blacksquare}}{8\pi} \right) + \frac{R_{\blacksquare}}{\pi} \cosh^{-1} \left( \frac{3s}{2a} \right) \quad \text{ecuación 5}$$



La resistencia de contacto se modela como la de un disco de radio  $a$  que incluye la resistencia de dispersión, mientras que la resistencia de muestra se modela como la resistencia entre dos cilindros paralelos de radio  $a$  y de paso  $3s$ . La resistencia de contacto es dominante cuando las sondas se reducen.

Por otra parte, Chandra [9] et al., utilizó el método de 4 puntas para la caracterización del carburo de silicio SiC 4H. Las muestras consistieron en obleas de 4H-SiC tipo n con un corte fuera del eje de  $4^\circ$ . La resistencia de la oblea fue determinada por medición de corrientes de Eddy, en un rango de  $0.018$  a  $0.023 \Omega \text{ cm}$ , con un espesor de oblea aproximada de  $375 \mu\text{m}$ . El método de 4 puntas se aplicó con un Signatone S 308-8 con un espaciado entre puntas de  $1 \text{ mm}$ , presión de resorte de  $85\text{G}$ , puntas de carburo de tungsteno con radios de punta de  $125 \mu$ . El voltímetro Keithley 2400 de este sistema de pruebas tiene una resistencia de entrada  $>10^{10} \Omega$ .

Se desconoce la incapacidad del método de cuatro puntas para medir la resistividad del SiC si se supone que las resistencias de contacto de las puntas no desempeñan un papel durante las mediciones. Se observa en la figura 4 las mediciones corriente-voltaje del SiC. Si bien, dichos datos para la muestra de Si exponen una buena línea recta como se esperaba, los datos de SiC no son nada lineales. Esta no linealidad se cumple para un rango de corrientes e incluso algunas exhiben regiones de resistencia negativa. Para descubrir si la cara del Si es diferente de la cara del C, se muestran en la figura 4 datos para ambas caras. La cara del C exhibe corrientes más altas.

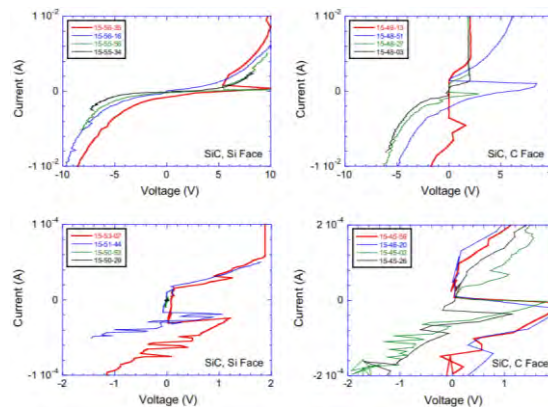


Figura 4 – Mediciones corriente-voltaje del SiC, datos de ambas caras [9].

Chandra et al., recurrió a los métodos de una y dos puntas para aclarar este problema, para las mediciones se varió el espaciamiento entre puntas de 1 mm a 2 cm. La figura 5 describe las curvas características de corriente-voltaje de una muestra. Otras muestras se comportan de igual manera. Las curvas son claramente no lineales, pero no exhiben el comportamiento del diodo Schottky como se esperaría de los dispositivos metal/semiconductor. Además, las curvas para las dos configuraciones de sonda son similares a las mediciones de una sonda. Para verificar si las caras de carbono o silicio se comportan de manera diferente, se muestran en la figura 6 los datos tanto en forma lineal como en forma semilogarítmica. En la gráfica semilogarítmica, la corriente negativa se hizo positiva a lo largo de la gráfica. Con esto se observa que ambas caras exhiben esencialmente el mismo comportamiento con la cara del carbono mostrando corrientes ligeramente más altas para voltajes positivos.

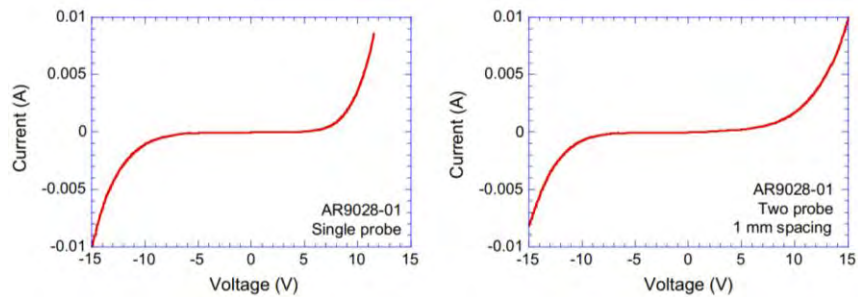


Figura 5 – Datos corriente-voltaje del SiC para los métodos de 1 y 2 puntas [9].

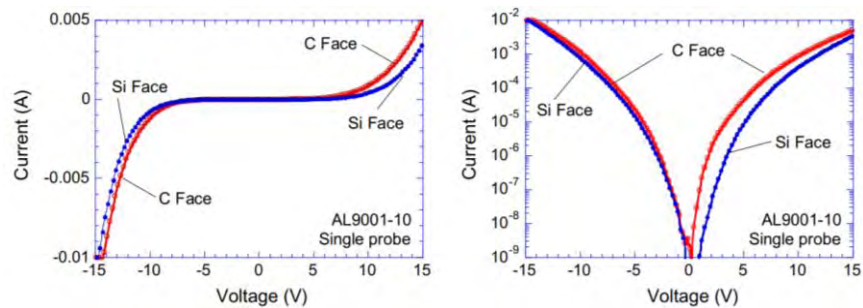


Figura 6 – Gráficas de corriente-voltaje de SiC para las caras de carbono y silicio [9].

La resistencia de contacto de las puntas de medición de voltaje puede desempeñar un papel importante en las mediciones de resistividad del SiC, ya que la altura de la barrera de contacto metal/semiconductor es muy alta, probablemente de 1 a 1.5 eV.

En su artículo, Li [10] et al., explica que a medida que continúa la disminución de escala de dispositivos electrónicos, se están desarrollando nuevos materiales a nanoescala y biomateriales. Para adaptarse a esta situación, el espaciamiento de las puntas del método de 4 puntas debe reducirse a microescala para obtener la sensibilidad superficial esperada y la resolución especial. Esto requiere que la técnica se combine con la microtecnología. Los métodos de 4 puntas que se han desarrollado con la ayuda de la técnica microscópica son variados y se dividen principalmente en dos tipos, sondas monolíticas de micro cuatro puntos y sondas de microscopía de túnel de exploración de cuatro puntos (STM).

Desde su desarrollo en 1999, el método de cuatro micro-puntas (M4PP) ha demostrado ser muy útil para caracterizar las propiedades eléctricas de sólidos y películas delgadas con una resolución y precisión extra. El método es ahora una herramienta de metrología importante para desarrollar dispositivos de unión de túnel magnético, como cabezales de lectura de discos duros y memorias magnéticas de acceso aleatorio. Incluso, recientemente las mediciones de micro efecto Hall del método de 4 puntas se han aplicado para la caracterización de películas semiconductoras. Esta técnica tiene ventajas de alta precisión y caracterización muy rápida de la densidad y movilidad del portador de láminas con una preparación mínima de la muestra. Además, los materiales recientemente desarrollados, como la realización de películas delgadas de plástico y biomateriales, pueden tener algunas propiedades desconocidas que serán únicas en el campo de la ciencia de la superficie y las aplicaciones biológicas. Por lo tanto, es necesario evaluar las propiedades eléctricas de su superficie e inter-superficies utilizando el método de 4 puntas para establecer el conocimiento para predecir su comportamiento en situaciones reales del dispositivo.

Para una medición de cristales semiconductores o películas delgadas, la corriente de M4PP fluirá en principio a través de tres canales, es decir, estado de superficie, capa de carga de espacio de superficie y estado de masa. Por lo tanto, es muy difícil caracterizar con precisión las propiedades eléctricas debido a las contribuciones actuales de estos canales enredados. Si el espaciado de la sonda es menor que el grosor de la capa de carga espacial, la corriente medida se derivará principalmente de la región de la superficie, lo que puede disminuir la contribución de volumen. Los estudios demuestran que, al reducir el espacio de la sonda, podemos minimizar las influencias de la corriente de fuga y los defectos de la superficie y, por lo tanto, maximizar la sensibilidad de la superficie.

En comparación con la medición de 2 puntos, la medición de 4 puntas es capaz de ignorar la resistencia de contacto (la resistencia que se crea por el contacto de las puntas con el material), sino que tampoco tiene suposiciones sobre la forma y el tamaño del contacto.

La técnica M4PP a lo largo de una superficie biselada es un nuevo enfoque para el perfil de portadores de uniones de menos de 30 nm para las cuales las puntas de resistencia de propagación (SRP) convencionales no son confiables. En comparación con SRP, la M4PP tiene muchas ventajas. Primero, es una técnica absoluta, mientras que SRP es comparativo, es decir, no se necesitan muestras de calibración. En segundo lugar, se pudo obtener una buena reproducibilidad y una alta sensibilidad en las mediciones de M4PP. Sin embargo, el resultado de SRP está dominado tanto por la resistividad debajo del contacto de la sonda como por la resistencia de la lámina alrededor del contacto de la sonda. Tales inconvenientes limitan la precisión de SRP. Por el contrario, la M4PP utiliza cuatro órdenes de magnitud de fuerza de contacto más baja y solo son sensibles al área circundante de los contactos.

La resistencia precisa de la lámina de muestras pequeñas se puede medir con M4PP sin utilizar factores de corrección. Utilizando la configuración dual, la resistencia de la lámina puede extraerse con alta precisión cuando la medición se realiza cerca del

plano espejo de muestras pequeñas con dimensiones de unas pocas veces el espacio de la sonda. Para una alineación de punta de prueba a muestra con una precisión de  $\pm 2.5 \mu\text{m}$ , el área de prueba más pequeña con un error de medición inferior al 0.1% es de aproximadamente  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  cuando se utiliza un paso de electrodo de  $10 \mu\text{m}$ .

Cuando el espacio de las puntas se reduce a microescala, debe combinarse con algún sistema de observación por microscopía de menores escalas, como la microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope). Hasta ahora, se han propuesto varios enfoques para el método de 4 puntas. Se pueden clasificar principalmente en dos tipos: sondas monolíticas de micro cuatro puntos y sondas STM (Scanning tunneling microscope) de cuatro puntos. En la figura 7 se observa los diferentes tipos de sondas que se pueden utilizar en la aplicación de micro cuatro puntas, observados con la ayuda de algún sistema de observación por microscopía de menores escalas.

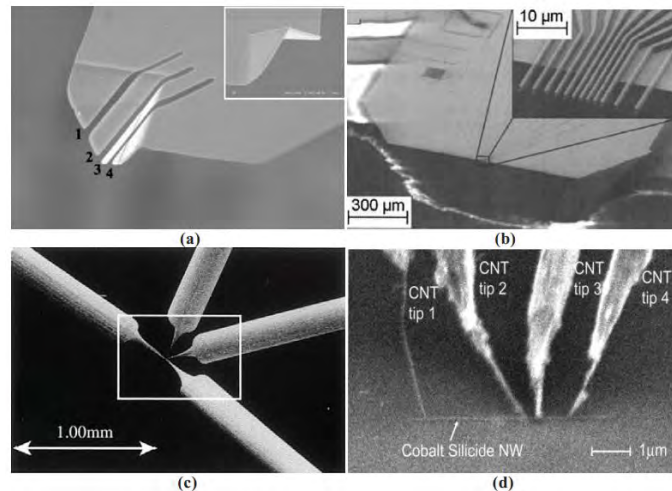


Figura 7 - Imágenes de M4PP monolíticas y STM de cuatro puntos. (a) AFM de cuatro puntos, (b) sondas micro-12 puntos, (c) STM de cuatro puntos y (d) nanocables  $\text{CoSi}_2$  en contacto con cuatro carbonos recubiertos con PtIr puntas de nanotubos [10].

Las M4PP monolíticas utilizan cuatro voladizos independientes como electrodos o cuatro electrodos fabricados directamente en las ramas frontales de un solo voladizo. La más avanzada son las sondas microscópicas utilizadas en los microscopios de fuerza atómica (AFM) de cuatro puntos y observación AFM. Como se muestra en la

figura 8, el equipo está integrado con un AFM multimodo, una fuente de corriente constante y un preamplificador de voltaje combinado con un voltímetro digital. Las conductividades locales de películas delgadas de 6,0  $\mu\text{m}$  de espesor de Al y 350 nm de espesor de óxido de indio y estaño (ITO) se miden con una velocidad de exploración de 0.25 Hz. Se ha demostrado que la técnica de la sonda AFM de cuatro puntos tiene la capacidad de medir de manera no destructiva la conductividad eléctrica submicrométrica.

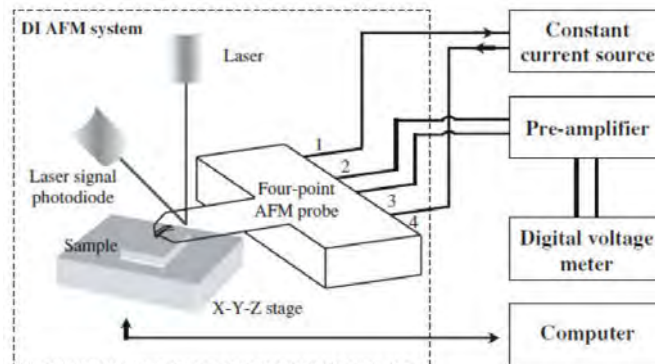


Figura 8 – Vista esquemática del AFM [10].

# Capítulo II

## *Fundamentos teóricos*

### Importancia de los coeficientes efectivos de transporte

La capa catalítica (Catalic layer, CL) de una PEMFC se define como un material heterogéneo aleatorio por su composición y estructura. Un material heterogéneo se puede definir como un medio que puede ser estudiado como un solo elemento a niveles “macroscópicos”, pero a niveles “microscópicos” está conformado por diferentes “fases”. Podemos decir que cada “fase” tiene un dominio identificable con propiedades particulares del resto de las otras fases que componen el medio. Cuando estas fases mencionadas no están ordenadas en el material, estos materiales suelen llamarse “Materiales heterogéneos aleatorios” (MHA).

Uvarov [11] explica que la conductividad de los materiales compuestos depende de muchos factores: la conductividad de las fases individuales, la concentración y la morfología del material compuesto, es decir, la forma, el tamaño y la distribución espacial de las áreas monofásicas sobre el material compuesto.

El rendimiento, el ciclo de vida y la capacidad de la capa catalítica están estrechamente relacionados con los Coeficientes Efectivos de Transporte (CET), como la conductividad eléctrica efectiva. Estos coeficientes de transporte efectivos están determinados principalmente por las propiedades intrínsecas de las fases del material y su microestructura. La fracción volumétrica de cada fase, la forma de la partícula y la distribución del tamaño del material activo sólido y la conectividad geométrica del componente individual, etc., pueden tener un impacto profundo en los CETs [12]. Además, Das [13] et al, menciona que una estimación precisa de las propiedades efectivas de transporte en las PEMFC, como las conductividades

efectivas en la CL, son cruciales para predecir con precisión el rendimiento de la celda de combustible y optimizar los parámetros de diseño.

La microestructura de una CL de PEMFC consiste en una matriz de partículas de catalizador, membrana electrolítica, también conocida como ionómero (Nafion®), y espacio vacío. Idealmente, las partículas de platino (Pt) soportadas en una gran partícula de carbono rodeada por una membrana de Nafion forman un aglomerado de catalizador, o varias partículas de carbono se combinan rodeadas por una membrana de Nafion formando un gran aglomerado. Tal catalizador también se conoce como platino soportado sobre carbono o simplemente se denomina partícula Pt/C. En la figura 9, cada uno de estos aglomerados es una versión a escala del aglomerado de carbono único original (figura 9a) o aglomerado de múltiples carbonos (figura 9b). Generalmente, el tamaño de las partículas de Pt es mucho más pequeño que las partículas de carbono; así que, tanto las partículas de platino como las de carbono pueden considerarse como una fase sólida. De esta manera, el aglomerado de catalizador se puede simplificar como una esfera recubierta de dos fases que tiene un núcleo sólido (fase 1) recubierto con una membrana de Nafion (fase 2) como se muestra en la figura 9d.

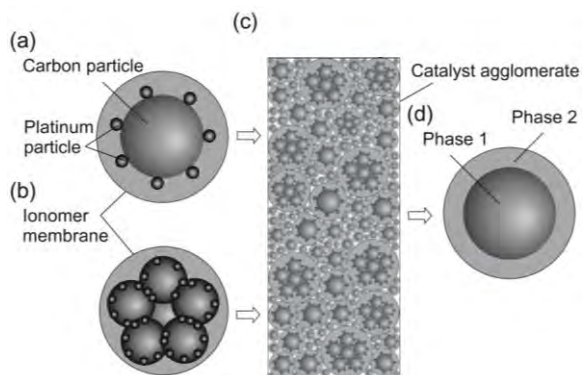


Figura 9 - Representación esquemática de: (a) la estructura idealizada de un pequeño aglomerado de catalizador con partículas de catalizador de platino y una sola partícula de carbono, (b) estructura idealizada de un gran aglomerado de catalizador formado por múltiples partículas de carbono, (c) microestructura idealizada de capa de catalizador hecha de aglomerados pequeños y grandes con región vacía insignificante, y (d) estructura simplificada de un aglomerado de catalizador [13].



Durante el siglo pasado, se realizaron arduos trabajos con el interés de calcular las propiedades físicas efectivas de un material compuesto como lo es la conductividad eléctrica efectiva. Existen diversas técnicas disponibles que incluyen métodos de aproximación, técnicas rigurosas de delimitación y métodos numéricos.

Zeng [14] et al, menciona que los modelos teóricos más directos para la predicción de coeficientes de transporte efectivos en materiales heterogéneos de múltiples componentes son generalmente algunas combinaciones de las series clásicas y los modelos paralelos. En estos modelos teóricos, las configuraciones microscópicas en materiales porosos se simplifican o idealizan y los coeficientes de transporte efectivos obtenidos solo dependen de la fracción de volumen y el coeficiente de transporte a granel de cada componente.

Debido al rápido desarrollo de las técnicas informáticas y computacionales en los últimos años, los métodos numéricos se han utilizado ampliamente para predecir los coeficientes de transporte efectivos de los materiales de múltiples componentes.

Es posible definir a los coeficientes efectivos de transporte de un MHA como el coeficiente de proporcionalidad que caracteriza todo el dominio del material. Para un material heterogéneo aleatorio consistente de  $n$  fases, su coeficiente efectivo de transporte es:

$$\Gamma_{eff} = f(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_n; \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n; \Omega) \quad \text{ecuación 6}$$

donde el subíndice de las variables indica la fase en cuestión,  $\Gamma$  es la constante de proporcionalidad de la fase,  $\phi$  la fracción volumétrica de la fase y  $\Omega$  la información microestructural de todo el medio.

En otras palabras, los CETs están en función de los coeficientes de transporte de cada una de las fases, por ejemplo, si tenemos un material poroso de dos fases (vacío y sólido), los CETs dependerán de los coeficientes de transporte de la fase sólida y de los coeficientes de transporte de la fase de vacío.

En general, para un flujo de dos fases en un medio poroso como en CL o GDL de una celda de combustible PEM, la propiedad física efectiva se puede expresar como:

$$\phi_{eff} = \phi_b f(\epsilon) f(s) \quad \text{ecuación 7}$$

donde  $\phi_b$  representa la propiedad de volumen,  $\epsilon$  es la porosidad y  $s$  es la saturación líquida en un medio poroso. Varias correlaciones empíricas para la ecuación 2 han sido propuestos en la literatura. La formulación más destacada utilizada para las celdas de combustible PEM es la aproximación de Bruggeman que se basa en la Teoría Media Efectiva (EMT) [15]. Según el EMT, la propiedad efectiva a granel para un sistema compuesto de un flujo de dos fases en un medio poroso satisface:

$$f_1 \frac{\phi_1 - \phi_{eff}}{\phi_1 + (d-1)\phi_{eff}} + f_2 \frac{\phi_2 - \phi_{eff}}{\phi_2 + (d-1)\phi_{eff}} = 0 \quad \text{ecuación 8}$$

donde  $\phi_{eff}$  representa la propiedad efectiva en un sistema compuesto de dos fases, y  $\phi_1$  y  $\phi_2$  son las propiedades generales de las fases 1 y 2, respectivamente. Los términos  $f_1$  y  $f_2$  representan las fracciones de volumen de las fases 1 y 2 en el sistema compuesto de dos fases, respectivamente, y  $d$  es la dimensionalidad del sistema.

## Método de 4 puntas

Este método es utilizado para la medición de resistividad eléctrica a temperatura ambiente en materiales [16]. Esta técnica se desarrolló originalmente por Lord Kelvin, y posteriormente perfeccionada por Frank Wenner a comienzos del siglo XX para la medición de la resistividad de muestras de tierra.

Entre los diversos métodos disponibles para medir los parámetros característicos de diversos materiales, la medición de resistividad eléctrica mediante la técnica de 4 puntas se considera de las mejores y un método estándar para medir las propiedades eléctricas de los sólidos y las películas delgadas en la ciencia de los materiales y en la industria de los semiconductores. La disposición típica es de cuatro puntas conductoras colocadas en una fila, donde la corriente pasa a través de la muestra a

través de dos electrodos, y la diferencia de potencial se mide a través de los otros dos electrodos, lo que permite determinar la resistividad o resistencia de la lámina con una influencia mínima de la resistencia de contacto. Para medir con precisión en conductores delgados localizados en o cerca de la superficie, como películas ultrafinas y estados de superficie, el paso del electrodo debe reducirse a dimensiones de microescala. Otra ventaja de reducir el paso del electrodo es la posibilidad de mapeo espacial de dominios submilimétricos con resolución a microescala [8]. La principal ventaja de este método es que la corriente y el voltaje se leen en dos circuitos completamente independientes que, idealmente, están acoplados únicamente por la muestra. La principal desventaja es la gran área superficial de integración que asciende a varios milímetros con un espaciamiento de puntas en promedio de  $s = 660 \mu\text{m}$ . La precisión y exactitud que se puede lograr con esta técnica están determinados por la uniformidad de la muestra [16]. Teniendo en cuenta lo anterior, se puede suponer la complejidad de aplicar el método a las muestras de MHA a estudiar.

El método de 4 puntas permite la medición de la resistividad en muestras que tienen una amplia variedad de formas, incluida la resistividad de pequeños volúmenes dentro de piezas más grandes de material. El modelo básico para todas estas mediciones se indica en la figura 10.

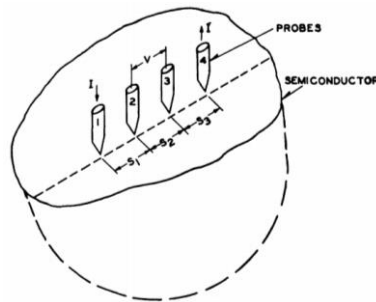


Figura 10 – Modelo de la técnica de 4 puntas para medición de la resistividad eléctrica [17].

El método consiste en colocar 4 puntas en una superficie plana del material a medir, la corriente pasa a través de los dos electrodos externos y el potencial de flotación se mide a través del par interno. Si la superficie plana sobre la que descansan las puntas de prueba y el material es grande, se puede considerar que el material es un volumen

semi-infinito. Valdes [17] proporciona las ecuaciones para diferentes condiciones de pruebas las cuales se enlistan a continuación.

*Caso 1. Medición de resistividad en una muestra grande.*

El modelo para un volumen de material semi-infinito se ejemplifica en la figura 10. Esto se aproxima a una muestra grande. La resistividad se calcula como:

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{2\pi}{\left(\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_2 + s_3}\right)} \quad \text{ecuación 9}$$

donde  $V$  es la diferencial de potencial flotante entre las puntas interiores en volts,  $I$  es la corriente entre el par de puntas exteriores en amperes,  $s_1$ ,  $s_2$  y  $s_3$  el espaciamiento entre las puntas en centímetros y  $\rho$  la resistividad en  $\Omega \cdot \text{cm}$ .

Cuando  $s_1$ ,  $s_2$  y  $s_3$  son iguales a  $s$ , se puede simplificar a:

$$\rho_0 = \frac{V}{I} 2\pi s \quad \text{ecuación 10}$$

*Caso 2. Puntas de prueba perpendiculares a un límite no conductor*

El modelo se ilustra en la figura 11. El límite de la muestra es perpendicular a la superficie donde se realiza la prueba y a las puntas de pruebas, además de que es límite no conductor.

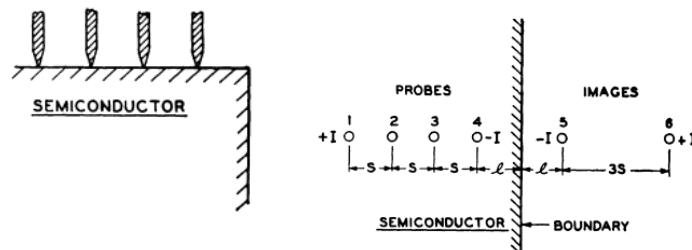


Figura 11 - Puntas de prueba perpendicular al límite [17].

La resistividad puede calcularse como:

$$\rho = \rho_0 F_2 \left( \frac{l}{s} \right) \quad \text{ecuación 11}$$

donde  $\rho_0$  es calculado con la ecuación 10 y el factores de corrección (según la posición de las puntas)  $F_2(l/s)$  está graficado en la figura 12. La distancia  $l$  entre la punta de prueba más cercana al límite y el espaciamiento  $s$  son definidos en la figura 11.

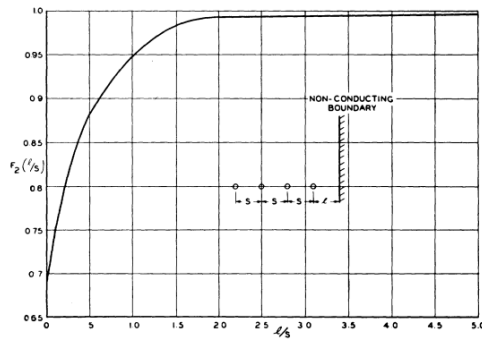


Figura 12 – Factor de corrección para puntas de prueba perpendiculares a un límite no conductor [17].

La resistividad  $\rho_0$  puede ser calculada por la ecuación 9, si el espaciamiento de las puntas de prueba son diferentes pero se aproximan en un 5%.

### Caso 3. Puntas de prueba paralelas a un límite no conductor

El modelo está ilustrado en la figura 13. Es un tanto parecido al caso dos, con la diferencia de que las puntas de prueba están en una disposición paralela al límite.

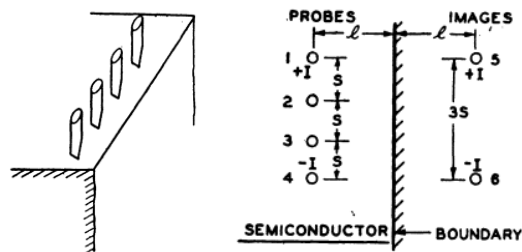


Figura 13 – Puntas de prueba paralelas al límite [17].

La resistividad se puede calcular por:

$$\rho = \rho_0 F_3 \left( \frac{l}{s} \right) \quad \text{ecuación 12}$$

Donde, el factor de corrección (según la posición de las puntas)  $F_3(l/s)$  es graficada en la figura 14.

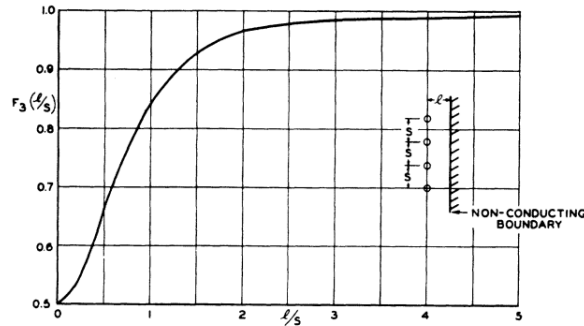


Figura 14 – Factor de corrección para puntas de prueba paralelas al límite no conductor [17].

*Caso 4. Puntas de prueba perpendiculares a un límite conductor*

Este caso difiere del caso 2 únicamente en la propiedad conductora del límite ya que, en este caso, el límite es un buen conductor eléctrico. El modelo se ilustra en la figura 12. La ecuación para la resistividad es:

$$\rho = \rho_0 F_4 \left( \frac{l}{s} \right) \quad \text{ecuación 13}$$

Donde, el factor de corrección (según la posición de las puntas)  $F_4(l/s)$  es graficada en la figura 15.

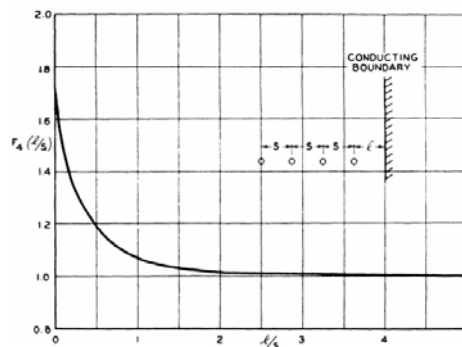


Figura 15 – Factor de corrección para puntas de prueba perpendiculares al límite conductor [17].

*Caso 5. Puntas de prueba paralelas a un límite conductor.*

Es el mismo modelo de la figura 13 con la excepción que el límite, en este caso, es un buen conductor eléctrico. La ecuación que define este caso es la siguiente:

$$\rho = \rho_0 F_5 \left( \frac{l}{s} \right) \quad \text{ecuación 14}$$

Donde, el factor de corrección (según la posición de las puntas)  $F_5(l/s)$  es graficada en la figura 16.

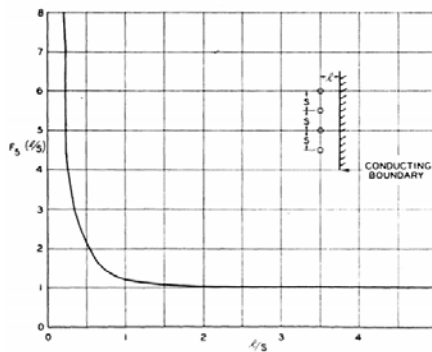


Figura 16 – Factor de corrección para puntas de prueba paralelas al límite conductor [17].

*Caso 6. Medición de resistividad en una rebanada delgada con una superficie conductora de fondo.*

La figura 17 muestra las puntas de prueba en una sección del material. Si los límites laterales están adecuadamente alejados de las puntas de prueba la sección puede considerarse idéntico a la rebanada. Para un caso de una rebanada de espesor  $\omega$  y una superficie inferior conductora la resistividad se calcula por medio del divisor  $G_6(\omega/s)$  de la figura 18 como:

$$\rho = \frac{\rho_0}{G_6 \left( \frac{\omega}{s} \right)} \quad \text{ecuación 15}$$

Este método no es recomendado para  $\omega/s$  muy pequeños.

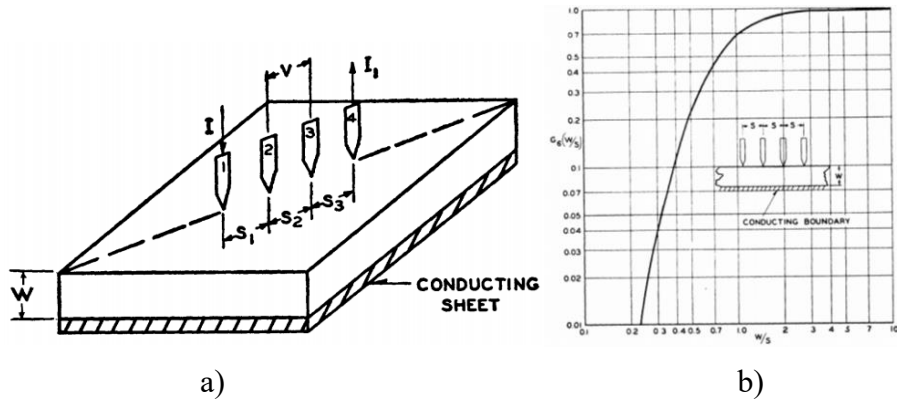


Figura 17 – a) Medición de resistividad en una rebanada delgada. b) Divisor de corrección para puntas de prueba en una rebanada delgada con una superficie conductora de fondo [17].

*Caso 7. Medición de resistividad en una rebanada delgada con una superficie no conductora de fondo*

Para el caso en el que no se tiene una superficie conductora al fondo de la rebanada delgada, la resistividad es calculada por:

$$\rho = \frac{\rho_0}{G_7\left(\frac{\omega}{s}\right)} \quad \text{ecuación 16}$$

La gráfica de  $G_7(\omega/s)$  se muestra en la figura 18.

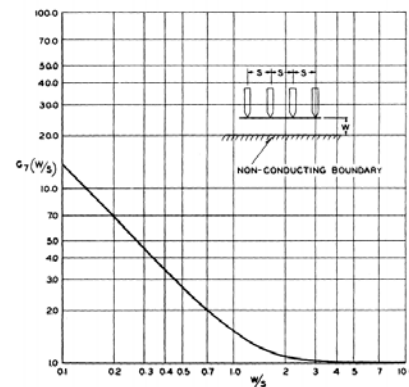


Figura 18 - Divisor de corrección para pruebas en una rebanada delgada con una superficie no conductora de fondo [17].



Valdes [18] también realizó experimentaciones para los casos 2 y 3 las cuales dieron como resultado lo siguiente:

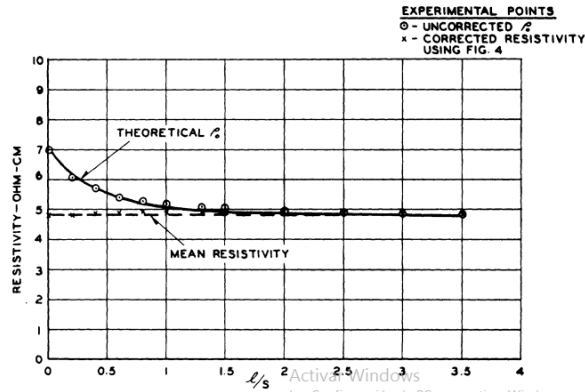


Figura 19 – Verificación experimental para el Caso 2 [17].

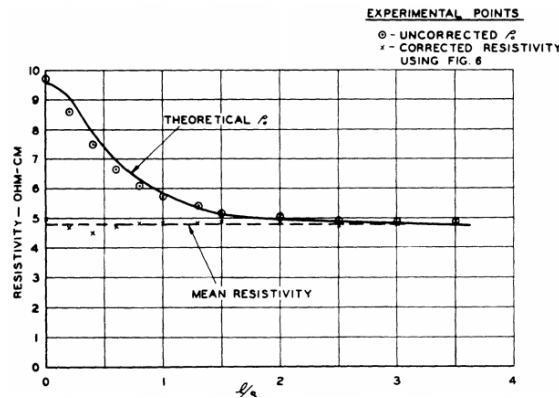


Figura 20 – Verificación experimental para el Caso 3 [17].

En las figuras 19 y 20 se muestran el valor no corregido de la resistividad  $\rho_0$  calculado por la ecuación 9 en diferentes relaciones  $l/s$ . Estos valores se muestran con puntos en círculos. Los valores corregidos  $\rho$  obtenidos por medio de las ecuaciones 11 y 12 se muestran mediante cruces.

Además de esto, Valdes también estudió como afecta la corriente aplicada a la muestra y a la resistividad medida del material utilizando un modelo de  $6.3 \Omega/\text{cm}$  obteniendo los siguientes resultados:

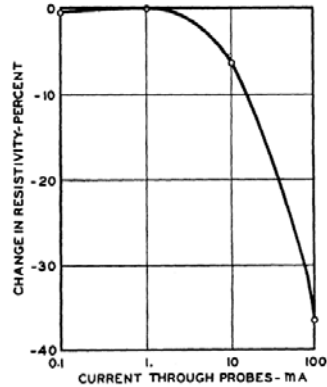


Figura 21 – Efecto de la corriente a la medición de resistividad [17].

Como se observa en la figura 21, a mayor cantidad de corriente aplicada a la muestra la resistividad medida se reduce llegando hasta el 37 % de reducción a 100 mA, esto puede ser originado por el calentamiento de la muestra. Todas las mediciones de resistividad se realizan normalmente con 1 mA a través de las puntas.

Por otra parte, Uhlir [18] explica su forma de aplicar el método de cuatro puntas utilizando la ecuación:

$$\Delta V = q \left( \frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right) \quad \text{ecuación 17}$$

donde  $\Delta V$  es la diferencia de potencial medida entre las puntas 2 y 3 (figura 10),  $s_1$ ,  $s_2$  y  $s_3$  los espaciamentos entre las puntas de medición y  $q$  es la fuerza de una fuente correspondiente a la corriente  $I$ .

$$q = \frac{I\rho}{2\pi} \quad \text{ecuación 18}$$

donde  $\rho$  es la resistividad. Si se asume que el espaciamento entre las puntas es igual, se tiene que:

$$\Delta V = \frac{q}{s} \quad \text{ecuación 19}$$

Sustituyendo 18 en 19:

$$\Delta V = \frac{I\rho}{s2\pi} \quad \text{ecuación 19(a)}$$

Finalmente, despejando  $\rho$  se tiene:

$$\rho = \frac{\Delta V}{I} 2\pi s \quad \text{ecuación 20}$$

Que es la misma ecuación que la ecuación 10, ecuación que calculó Valdes en su análisis del método de 4 puntas.

Si se tienen condiciones particulares  $\rho$  pasa a ser  $\rho_0$  y la resistividad real se obtiene mediante:

$$\rho = \frac{\rho_0}{C.D.}$$

donde *C.D.* es un divisor de corrección para cada caso particular.

Menciona que también se pueden tratar numerosas situaciones menos frecuentes como la disposición cuadrada de las puntas de prueba la cual se observa en la figura 22, y expresa que es útil cuando se usa en la superficie de un sólido semi-infinito. La resistividad se calcula con:

$$\rho = \rho_0 = \frac{V}{I} \frac{2\pi b}{2 - \sqrt{2}} \quad \text{ecuación 21}$$

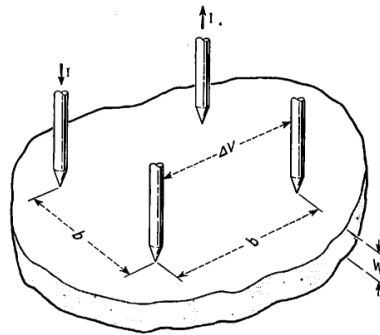


Figura 22 – Arreglo cuadrático de las puntas de prueba [18].

En este caso se puede considerar también el grosor de la muestra y se tiene que cuando el grosor es muy pequeño:

$$\rho \approx \frac{2\pi w \Delta V}{I \ln 2} = 9.06w \frac{\Delta V}{I} \quad \left( w \ll \frac{1}{2}b \right) \quad \text{ecuación 22}$$

Para condiciones de muestras finitas, Smits [20] realizó estudios donde determinó las ecuaciones para la medición de resistividad eléctrica para este tipo de muestras [19].

Para su análisis del método de 4 puntas Smits toma en cuenta el potencial logarítmico aplicado a una muestra infinita llegando a la siguiente ecuación:

$$\rho_s = \frac{V \pi}{I \ln 2} = \frac{V}{I} 4.5324 \quad \text{ecuación 23}$$

Si se tienen condiciones particulares la resistividad de la muestra es dada por:

$$\rho_s = \frac{V}{I} C \left( \frac{a}{d}; \frac{d}{s} \right) \quad \text{ecuación 24}$$

donde  $C(a/d; d/s)$  es una constante definida por la ecuación.

Para valores pequeños de  $d/s$  la cantidad  $C' = (s/d)C$  es cercana a la unidad. En estos casos la resistividad de la capa puede ser expresada como:

$$\rho_s = \frac{V d}{I s} C' \approx \frac{V d}{I s} \quad \text{ecuación 25}$$

En la tabla AII del anexo, extraída de Smits [19], se encuentra el factor de corrección C para el cálculo de la resistividad eléctrica de la capa con el método de 4 puntas, el cual depende de la relación entre el espaciamiento de las puntas y una distancia “d” de la muestra, además de la relación entre ambos lados de la muestra. La tabla AII del anexo, también extraída de Smits [19], proporciona información sobre el factor C’ para varias geometrías. La tabla puede ser usada para determinar el error que uno comete por aproximarse a  $C' = 1$ . Ambas tablas se presentan en los Anexos.

Smits [19] también señala cómo medir la resistividad de muestras de espesor finito. En este caso, el método de 4 puntas introduce gradientes de voltaje perpendiculares a la superficie. En la medida de que estos gradientes son insignificantes, la muestra se puede tratar de la misma manera que una muestra infinitamente delgada y se puede obtener la resistividad adecuada de la capa, dando así la resistividad del cuerpo con la relación  $\rho = p_s \omega$ .

Como se mencionó, para el método de 4 puntas en una muestra infinita la resistividad está dada por la ecuación 23.

Para una muestra infinita con un espesor finito  $\omega$ , se puede expresar la resistividad como:

$$\rho = p_s \omega = \frac{V}{I} \omega \frac{\pi}{\ln 2} F\left(\frac{\omega}{s}\right) \quad \text{ecuación 26}$$

Donde  $F(w/s)$  es un factor de corrección que se aproxima a la unidad cuando  $\omega$  se aproxima a cero.

La tabla AIII, del anexo, proporciona los valores para el factor de corrección  $F(w/s)$  que se utiliza para el cálculo de la resistividad eléctrica cuando la muestra tiene un espesor finito, el cual depende del espaciamiento de las puntas de medición y el espesor de la muestra. Ver anexos.

## Volumen finito

El método de volumen finito es un método lagrangiano-euleriano desarrollado para abordar problemas con límites complejos y móviles como los flujos de superficie libre. Se puede utilizar fácilmente para manipular diferentes materiales e interfaces deformantes. En particular, dado que cada material está representado y mapeado por partículas específicas, el usuario no necesita preocuparse por generar una malla de alta calidad ni por el enredo y remallado de la malla [20].

El método está compuesto por 3 pasos:

1. Integración formal de la ecuación que rige el fenómeno sobre todos los volúmenes de control (VCs).
2. La discretización, la cual involucra la substitución de una variedad de aproximaciones del tipo de diferencias finitas para los términos en la ecuación integrada. Esto convierte a la ecuación integral en un sistema de ecuaciones algebraicas.
3. Solución de las ecuaciones algebraicas por un método iterativo.

Antes de realizar la integración, todo el dominio se deberá dividir en pequeños VCs discretos, denominando el centro de cada uno de ellos a un punto nodal, es decir, las fronteras de cada volumen se encuentran a la mitad entre los nodos adyacentes.

# Capítulo III

## *Metodología*

La metodología utilizada se muestra en la figura 23. Para una mejor apreciación de cada una de las actividades realizadas se consideraron 4 etapas para la elaboración del proyecto.

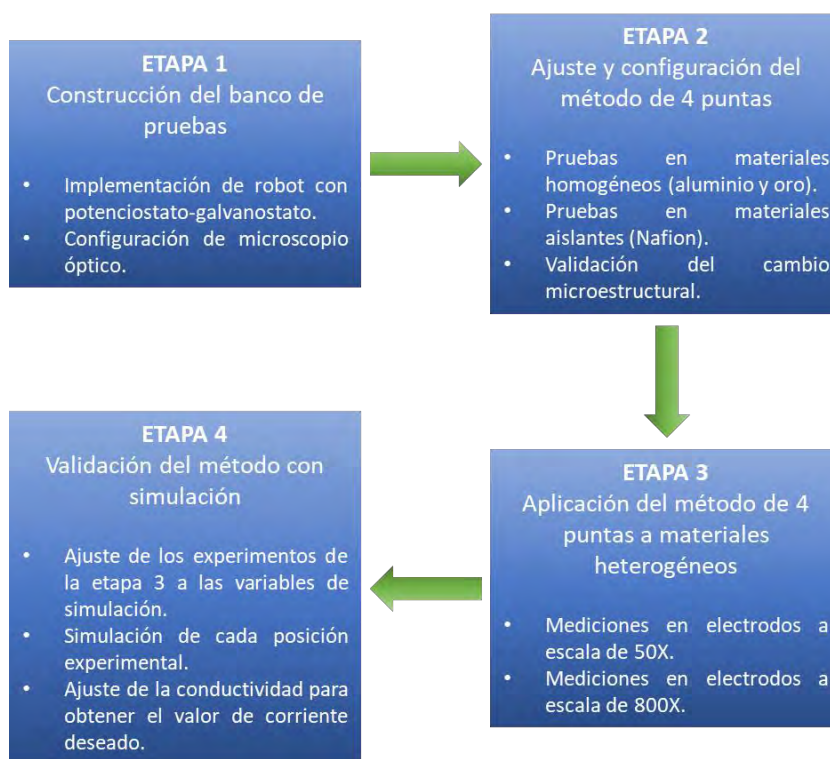


Figura 23 – Diagrama del desarrollo metodológico.

Para aplicar el método de 4 puntas fue necesario emplear un Potenciostato-Galvanostato, el cual suministra un flujo de corriente eléctrica constante a la muestra y, a la par, mide la diferencia de potencial eléctrico en diversos puntos, generado por la corriente eléctrica aplicada.

De igual forma, se requirió un microscopio con capacidad de aumento de 800x, el cual permitió observar la composición micrométrica de la muestra y, de esta manera, realizar los cambios de escala para el estudio microestructural que trabajo requiere.

Además de estos dos equipos ya mencionados, el robot es esencial para la aplicación del método en las muestras debido a que, para realizar los cambios de escala, el robot cuenta con movimientos en una resolución micrométrica, escala requerida para realizar mediciones de resistividad.

### Potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT302N

En la aplicación del método de 4 puntas, la corriente suministrada a la muestra está en el orden de miliampers (mA) mientras que, el potencial eléctrico que se mide, se encuentra en el orden de microvolts ( $\mu\text{V}$ ). Valores ínfimos que no cualquier equipo es capaz de medir.

El Potenciostato-Galvanostato Autolab es capaz de suministrar una corriente constante fija con un valor muy confiable, además, puede medir valores de voltaje minúsculos de manera muy exacta. Fue por estas propiedades que se eligió este equipo para la estación de pruebas del método de 4 puntas.



Figura 24 - Potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT302N.

El potenciostato-galvanostato (figura 24) con el que se cuenta es de la marca AUTOLAB el cual tiene las siguientes características:

- Conexiones de electrodos: 2, 3 y 4.
- Rango de potencial: +/- 10 V.
- Voltaje de salida: +/- 30 V.
- Corriente máxima: +/- 2 A (20 A con el Booster20A).



- Rangos de corriente: de 1 A – 10 nA, en 9 décadas (ampliable a 100 pA con el módulo ECD).
- Precisión del potencial: +/- 0.2%.
- Resolución del potencial: 0.3 uV.
- Presición de la corriente: +/- 0.2%.
- Resolución de la corriente: 0.0003% (del rango de corriente).
- Impedancia de entrada: >1 TOhm.
- Ancho de banda del potencióstato: 1 MHz.
- Interfaz de PC: USB.
- Software de control: NOVA.

### Microscopio óptico digital

El cambio de escala a una resolución de 800x es esencial en la aplicación del método de 4 puntas, conocer la información microestructural de la muestra es parte fundamental para los coeficientes efectivos de transporte. Por este motivo, el microscopio (figura 25) es una herramienta importante en el banco de pruebas para conocer la morfología de la muestra.



Figura 25 – Microscopio óptico digital.

El microscopio tiene las siguientes características:

- Sensor de imagen: 1.3 Mega Pixels (interpolated to 2M).
- Resolución de captura: 1600x1200, 1280x1024, 1280x960, 1024x768, 800x600, 640x480, 352x288, 320x240, 160x120.

- Resolución de captura de vídeo: 1600x1200, 1280x1024, 1280x960, 1024x768, 800x600, 640x480, 352x288, 320x240, 160x120.
- Rango de enfoque: Enfoque manual de 10 mm a 500 mm.
- Velocidad de cuadros: Max 30f/s por debajo de 600 Luz Brillo.
- Relación de magnificación: 20x a 800x.
- Formato de video: AVI.
- Formato de fotos: JPEG o BMP.
- Fuente de luz: 8 LED ajustable.
- Interfaz PC: USB.
- Fuente de alimentación: 5 VDC del puerto USB.
- Sistema operativo: Windows2000/XP/Vista/Win7/ Mac.
- Paquete de Software: Microcaptura con la función de medición y calibración.
- Tamaño: 125mm (L) x 33mm (R).

## Robot

Al hacerse un cambio de escala a una resolución microscópica, se requiere de manipuladores que sean capaces de mover las puntas de medición en un orden de desplazamiento dentro del rango de escala a trabajar. En este caso, el miBot™ fue el mejor candidato para realizar el trabajo gracias todas las cualidades que presenta.

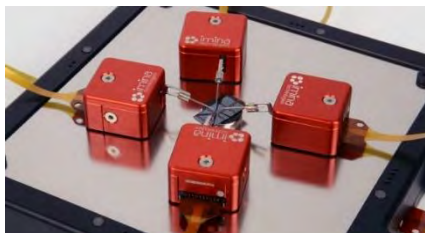


Figura 26 – miBot™ en su base de trabajo.

El robot (figura 26) es un miBot™ de la marca “Imina technologies”, es un manipulador de resolución en nanómetros más pequeño del mercado. El uso de actuadores piezoeléctricos en una revolucionaria tecnología de movimiento hace que el miBot sea extremadamente preciso y sencillo de controlar. Se pueden montar

diversas micro-herramientas en el soporte para herramientas, lo que lo hace especialmente adecuado para aplicaciones de ciencia de materiales, microelectrónica y fotónica, siempre que se busquen interacciones físicas in situ con la muestra.

## Descripción metodológica

### Implementación de robot con potenciostato-galvanostato

Antes de iniciar las etapas de experimentación, fue necesario conocer y controlar perfectamente los equipos que sirvieron para la aplicación del método de 4 puntas. Además de esto, tanto el potenciostato y el robot trabajaron mutuamente en la medición de la resistividad de las muestras por lo que su acoplamiento y sincronía deben ser perfectos para realizar mediciones con precisión y exactitud.

Fue necesario conocer las especificaciones técnicas tanto del robot como del potenciostato, conocer las capacidades y limitaciones para mantenerlos trabajando en un rango seguro e idear la mejor técnica para su acoplamiento.

### Configuración del potenciostato-galvanostato

Los cables de celda del Autolab PGSTAT (figura 27) tienen un total de cinco conectores: electrodo de trabajo (WE), contraelectrodo (CE), electrodo de referencia (RE), electrodo sensor (S) y tierra. El potencial siempre se mide entre el RE (azul) y el S (rojo). La corriente y el potencial siempre se aplican entre WE (rojo) y CE (negro). La corriente siempre se mide en WE. El conector de tierra (verde) se puede usar para conectar dispositivos externos a la misma tierra del PGSTAT.

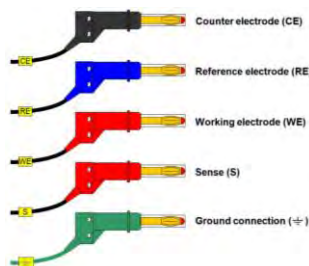


Figura 27 – Conectores en los cables de celda del PGSTAT y el código de color utilizado [21].

En modo potenciostático, un PGSTAT controlará con precisión el potencial del contraelectrodo (CE) contra el electrodo de trabajo (WE) para que la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo (WE) y el electrodo de referencia (RE) sea bien definido, y corresponde al valor especificado por el usuario. En modo galvanostático, se controla el flujo de corriente entre el WE y el CE. La diferencia de potencial entre RE y WE y la corriente que fluye entre CE y WE se controlan continuamente. Al usar un PGSTAT, el valor especificado por el usuario (es decir, el potencial aplicado o la corriente) se controla con precisión, en cualquier momento durante la medición mediante un mecanismo de retroalimentación negativa, que se ilustra en la figura 28.

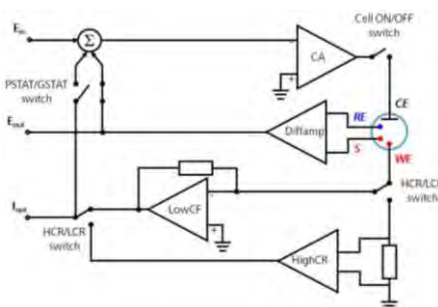


Figura 28 – Diagrama básico del PGSTAT [21].

Como se observa en el diagrama de la figura 28, el CE está conectado a la salida de un bloque electrónico, que se llama Amplificador de control (CA). El amplificador de control fuerza que la corriente fluya a través de la celda. El valor de la corriente se mide usando un Seguidor de corriente (LowCF) o una derivación (HighCR), para corrientes bajas y altas, respectivamente. La diferencia de potencial se mide siempre entre RE y S con un amplificador diferencial (Diffamp). Dependiendo del modo en que se use el instrumento (potenciostático o galvanostático), el interruptor PSTAT/GSTAT se configura en consecuencia.

La señal luego se alimenta al Punto de Suma ( $\Sigma$ ) que, junto con la forma de onda establecida por el convertidor digital a analógico ( $E_{in}$ ), se utilizará como entrada para el amplificador de control.

Los conectores de los cables de celda pueden tener distintas configuraciones las cuales se enlistan a continuación.

### *Configuración de 2 electrodos*

En una configuración de celda de dos electrodos (figura 29), CE y RE están en cortocircuito en uno de los electrodos mientras que WE y S están en cortocircuito en el electrodo opuesto. Se mide el potencial a través de la celda completa. Esto incluye contribuciones de la interfaz CE/electrolito y el propio electrolito. Por lo tanto, la configuración de dos electrodos se puede usar siempre que el control preciso del potencial interfacial a través de la interfaz de electrolito WE no sea crítico y el comportamiento de toda la celda esté bajo investigación. Esta configuración se usa típicamente con dispositivos de almacenamiento o conversión de energía como baterías, celdas de combustible, celdas solares, etc. También se usa en mediciones de la dinámica ultrarrápida de procesos de electrodos o mediciones de impedancia electroquímica a altas frecuencias ( $> 100 \text{ kHz}$ ).

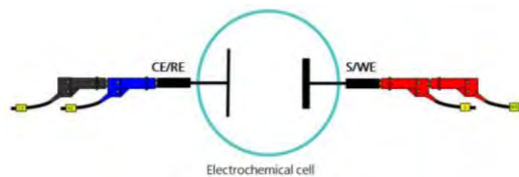


Figura 29 – Vista esquemática de la configuración de 2 electrodos [21].

### *Configuración de 3 electrodos*

La configuración de celda de tres electrodos (figura 30) es la configuración de celda electroquímica más utilizada. En este caso, la corriente fluye entre el CE y el WE. La diferencia de potencial se controla entre el WE y el CE y se mide entre el RE (colocado muy cerca del WE) y S. Porque el WE está conectado con S y el WE se mantiene en pseudo-tierra (potencial fijo y estable), al controlar la polarización del CE, la diferencia de potencial entre RE y WE se controla todo el tiempo. El potencial entre WE y CE generalmente no se mide. Este es el voltaje aplicado por el amplificador de control y está limitado por el voltaje de cumplimiento del

instrumento. Se ajusta de modo que la diferencia de potencial entre WE y RE sea igual a la diferencia de potencial especificada por el usuario. Esta configuración permite controlar el potencial a través de la interfaz electroquímica en el WE con respecto al RE.

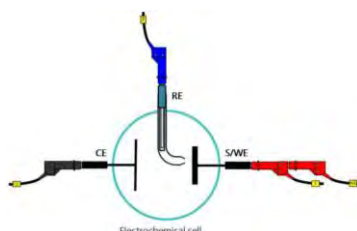


Figura 30 – Vista esquemática de la configuración de 3 electrodos [21].

#### *Configuración 4 electrodos*

La configuración de la celda de cuatro electrodos, ilustrada en la figura 31, se usa para aplicaciones donde la diferencia de potencial (entre RE y S) que ocurre debido al paso de una corriente a través de una interfaz bien definida (entre WE y CE) necesita ser medida. Este tipo de configuración experimental no es muy común en electroquímica y generalmente se usa para mediciones de potenciales de unión entre dos fases no miscibles o a través de una membrana, lo que brinda la posibilidad de calcular la resistencia de la interfaz o la conductividad de la membrana [21].

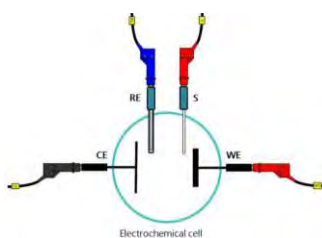


Figura 31 – Vista esquemática de la configuración de 4 electrodos [21].

Esta fue la configuración que se utilizó para la aplicación del método de 4 puntas, esta permite aplicar una corriente eléctrica a la muestra a través de dos electrodos (WE y CE) y medir el potencial eléctrico en otros dos electrodos restantes (RE y S).

Para corroborar que la idea sea correcta se realizó una prueba rápida con una celda “Dummy”, la cual es una pequeña celda del PGSTAT que, en su interior, tiene varios arreglos de resistencias y capacitores diseñada para la calibración del PGSTAT.

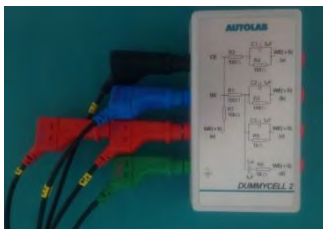


Figura 32 – Celda “Dummy” con los conectores de los cables de celda colocados.

En la figura 32 se aprecia la configuración en la que se colocaron los cables. Se sabe que la corriente aplicada fluye de CE a WE y que el potencial eléctrico se mide entre RE y S. Con la configuración que se utilizó, la corriente eléctrica aplicada, de  $10 \mu\text{A}$ , fluirá a través de la resistencia R7, que es de  $10 \text{ k}\Omega$ , y se medirá el potencial eléctrico en esta. Aplicando la ley de Ohm se tiene:

$$V = IR = 10 \times 10^3 (10 \times 10^{-6}) = 0.1V$$

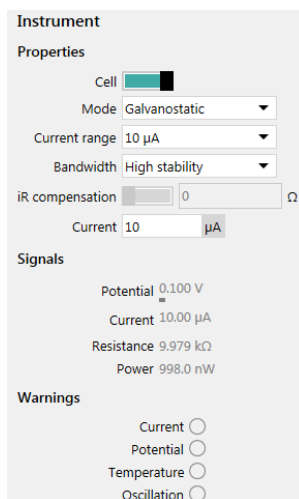


Figura 33 – Panel del instrumento.

La figura 33 muestra el panel del instrumento con la prueba corriendo. Se observa que la corriente aplicada es de  $10 \mu\text{A}$ , como se menciona con anterioridad, y el

potencial eléctrico que mide el instrumento es de 0.1 V, tal como se calculó, confirmando la correcta configuración de los electrodos.

#### Conexión a la muestra

Para conectar la muestra al PGSTAT y realizar las mediciones, CE y WE se conectaron de manera fija a la muestra mediante caimanes. Para las mediciones del potencial eléctrico entre RE y S, estos dos se conectan a las puntas de prueba de los nano-manipuladores miBot mediante su interfaz de conexión.

El miBot (figura 34) cuenta con unas puntas de prueba las cuales sirven para la conexión con el material y, a través de ellas, medir el potencial eléctrico en la muestra.

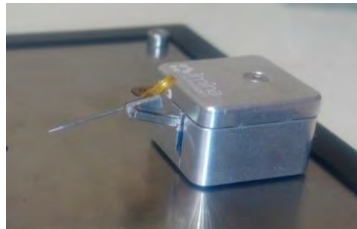


Figura 34 – Imagen del miBot donde se aprecia su punta de prueba.

Estas puntas de prueba están conectadas a unas terminales de su tabla de trabajo (figura 35) en las que se puede conectar el equipo final de medición.



Figura 35 – Terminales de las puntas de prueba del miBot.

Entre los instrumentos que incluye el robot se encuentran los cables para estas terminales, los cuales tienen una conexión tipo osciloscopio (figura 36). Para transformar la conexión tipo osciloscopio a conexiones tipo “caimán” se utilizó un sencillo adaptador (figura 36b) que separa la señal y la tierra, conectando la terminal de señal a los electrodos de medición del PGSTAT.





Figura 36 – Cables de conexión, a) cable con conector tipo osciloscopio, b) cable adaptador con conectores tipo caimán.

### Procedimiento

Para las mediciones se utilizó el comando “Chrono methods”, el cual es usado para grabar las señales de pasos potenciales durante una secuencia definida por el usuario.

Se programa una corriente que se establece de salida en el PGSTAT, aplicada a la muestra mediante dos puntas de cobre. Esta corriente aplicada generará una distribución de potencial eléctrico que se medirá a través de las puntas de prueba en los robots miBot (figura 34).

Se realizarán sondeos cada segundo durante 2 minutos obteniendo, de esta manera, 120 mediciones de la misma posición para analizar.

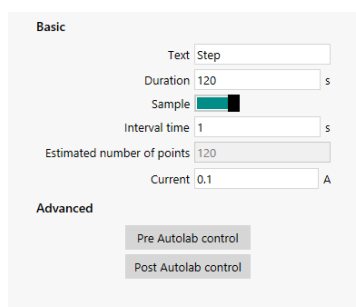


Figura 37 – Panel de configuración del comando “Chrono methods”.

El comando se configurará en modo “step” el cual despliega el panel que se observa en la figura 37, en este se pueden configurar la duración de la prueba, el intervalo de las mediciones y la corriente aplicada a la muestra.

## Configuración de microscopio óptico

Uno de los elementos fundamentales para la determinación de los coeficientes efectivos de transporte es la posición de las puntas y la información microestructural del material. El microscopio permite la caracterización de esta información morfológica. Se considera que 800X de aumento, tendrá la resolución de la imagen suficiente para observar una diferencia de escala, principalmente en cambios de “porosidad” del material.

Al igual que los equipos anteriores, es necesario conocer las capacidades y limitaciones tanto digitales como mecánicas del microscopio y saber hasta qué punto estas condiciones permitirán observar la composición del material, ya que de esto dependerán los cambios de escala que se realizarán para la aplicación del método de 4 puntas.

Se realizaron las primeras pruebas de la capacidad óptica del microscopio, una muestra de prueba fue colocada junto a una punta del robot, con el objetivo de conocer las limitaciones del microscopio.

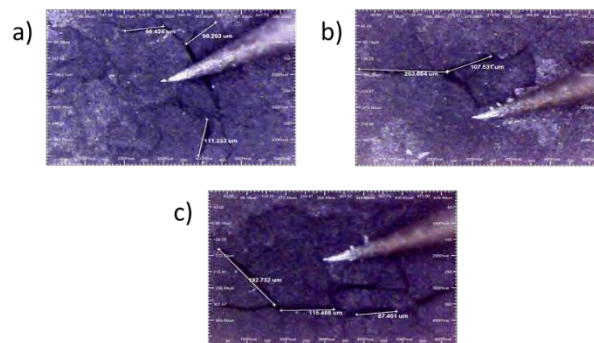


Figura 38 – Imágenes del microscopio óptico digital a diferentes escalas: a) a 600x, b) a 800x y c) a 1000x.

La figura 38 muestra el alcance visual del microscopio, en el orden de los micrómetros ( $\mu\text{m}$ ). En las imágenes se observa con facilidad las fracturas del electrodo, fisuras que, a simple vista, no son posibles de observar. Estas fracturas afectan directamente

a la conductividad eléctrica del electrodo en estos puntos porque se obstruye el camino libre del electrón aumentando la resistencia eléctrica.

En las 3 escalas que se estudiaron, las imágenes obtenidas son muy similares. Una ampliación a 1000x es capaz de relevar características morfológicas interesantes del electrodo, figura 38c. En la figura 38a se observan fracturas desde 49  $\mu\text{m}$  hasta 590  $\mu\text{m}$ , mientras que en la figura 38c se observan fisuras desde 43  $\mu\text{m}$  hasta 516  $\mu\text{m}$ .

Estas pruebas permiten vislumbrar las capacidades del microscopio y su potencialización con el método de 4 puntas.

### Pruebas con materiales homogéneos

Una herramienta fundamental para este trabajo es la simulación del transporte de carga, la cual utiliza imágenes que caracterizan un material heterogéneo estocástico (MHE) de 2 fases. Identificaremos a la fase “vacío” como  $J_1$ , la cual es de color blanco y la fase sólida como  $J_0$ , de color negro. Cada fase es identificada en los nodos de una malla de volúmenes de control.

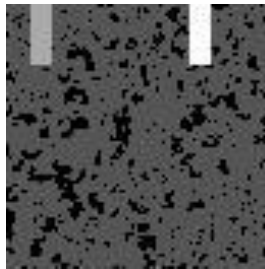


Figura 39 – Imagen de la malla de simulación de un material heterogéneo de 2 fases. Fuente: propia.

En la figura 39 se observa un ejemplo sintético de un MHE de dos fases.

En las configuraciones de la simulación se puede establecer la propiedad conductiva de cada una de las fases. Si ambas fases tienen la misma propiedad conductiva (no hay dos fases, solo una fase), se puede considerar como un material homogéneo. Por otra parte, si las fases tienen distintas propiedades conductoras, este se comportará como un material heterogéneo.

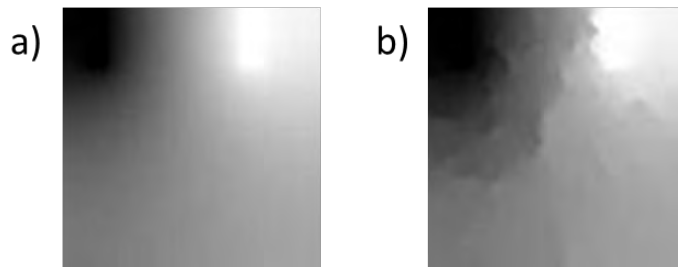


Figura 40 – Distribución de potencial eléctrico a) en un material homogéneo, b) en un material heterogéneo.

En la figura 40 se observa un ejemplo de los resultados obtenidos en la simulación de un material homogéneo (izquierda) y un MHE (derecha). Se aplica un potencial eléctrico entre ambos electrodos (se puede observar la posición de los electrodos en la parte superior de la figura 38), realizando dos situaciones diferentes:

- **Misma propiedad conductiva en ambas fases (material homogéneo, figura 40a).** En este caso se puede observar que el cambio del color en la escala de grises se distribuye de manera gradual y perfecta en los píxeles de la imagen, esto indica que la distribución del potencial eléctrico en toda la muestra es uniforme.
- **Distintas propiedades conductivas en cada fase (MHE, figura 40b).** En este caso, a la fase 1 se le asigna una propiedad muy conductora y a la fase 2 una propiedad muy poco conductora. Se observan grumos en la graduación de color en escala de grises en esta figura, indicando que la distribución de potencial eléctrico no se distribuye de manera uniforme creándose gradientes de potencial eléctrico a través de toda la muestra.

Con la ayuda de los resultados de esta simulación, es posible conocer el comportamiento del potencial eléctrico aplicado a la muestra de un material homogéneo. Con esta prueba, se pone a punto la estación de pruebas de 4 puntas aplicando la técnica a materiales homogéneos reales y comprobando que la distribución de potencial eléctrico es similar a los resultados obtenidos en la simulación.

## Pruebas en aluminio

Las primeras pruebas fueron realizadas en aluminio reciclado, obtenido de una lata de refresco, con nivel de pureza desconocida pero estimada arriba del 90%, sin recubrimiento polimérico. No existe ninguna cara de textura homogénea en la lata debido a la pintura utilizada para los logos distintivos de la marca, confiriendo al material un carácter heterogéneo.

Las dimensiones de la muestra fueron 85 mm de largo, 48 mm de ancho y 0.1 mm de espesor. La disposición de las puntas en la muestra fue como en el *caso 3* [17], cuando las puntas de prueba se encuentran paralelas al límite de la muestra.



Figura 41 – Aplicación del método de 4 puntas en la muestra de aluminio.

Se aplicó una corriente constante de 1 mA con la configuración del comando “Chrono methods” obteniéndose la gráfica de la figura 42.

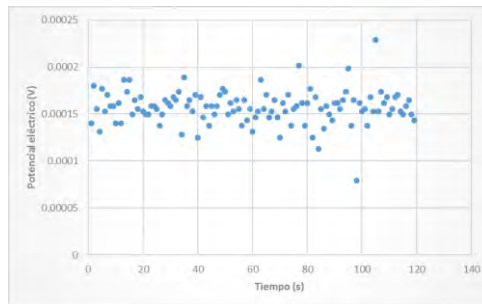


Figura 42 – Gráfica de las mediciones del potencial eléctrico en la muestra de aluminio.

Se observa que la dispersión del potencial medido en cada uno de los muestreos es grande. Esto se debe a que los voltajes son pequeños, siendo el valor más bajo medido de menos de 20  $\mu\text{V}$  hasta el máximo de poco más de 160  $\mu\text{V}$ , pudiendo parecer una diferencia grande cuando realmente no lo es, siendo la desviación estándar de 17.75  $\mu\text{V}$

y el coeficiente de variación de 1.07. En esa escala de voltajes, cualquier mínima perturbación puede afectar la medición y, como el equipo se encuentra conectado a la red eléctrica no aislada, puede ser afectado por otras perturbaciones provenientes de los equipos aledaños.

Se construyó una jaula de Faraday, herramienta que se utiliza para aislar la muestra de campos eléctricos a los que pudiera estar expuestos, además de que se aterrizaron tanto la muestra como la jaula para mantener una referencia.

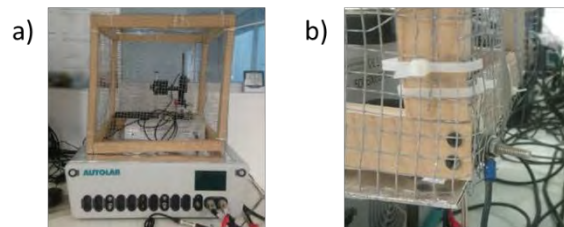


Figura 43 – a) Jaula de Faraday instalada; b) Puesta a tierra de la jaula.

La jaula de Faraday ayudó a mitigar el ruido eléctrico que se introducía a las mediciones, pero no de forma completa, ya que el equipo de medición se encontraba conectado a una red eléctrica compartida.

#### Pruebas con materiales heterogéneos estocásticos (electrodos PEMFC)

Una vez verificado el método de 4 puntas se definió la configuración de las puntas de prueba para realizar las mediciones subsecuentes, ya que, dependiendo de cada configuración, se evalúan distintos potenciales eléctricos. Esta variación es provocada por diferentes factores, pero cada configuración tiene su propio factor de corrección. Si se aplica un factor de corrección que no corresponde a la configuración utilizada, el valor de resistividad calculado será erróneo.

La primera prueba realizada a un material heterogéneo fue una pieza de tela de carbón con dimensiones de 75.25 mm de largo, 11.35 mm de ancho y 0.1 mm de espesor. Se aplicó el mismo procedimiento que al oro y al aluminio, colocando las puntas con un espaciamiento,  $s$  de 2 mm y una distancia  $l$  de 5.5 mm.



Figura 44 – Aplicación del método de 4 puntas a la tela carbón.

En este caso, el potencial eléctrico medido fue aproximadamente dos veces más grande que el medido en el oro y el aluminio, asumiendo, de estas primeras pruebas, que la propiedad heterogénea de la tela de carbón afecta considerablemente su resistividad ( $3.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ ).

#### Cambio microestructural

Uno de los retos de este trabajo es analizar lo que ocurre al realizar un cambio de escala en las mediciones en la muestra. El electrodo es un material heterogéneo, es decir, no está compuesto a nivel microestructural de sólo un elemento lo que implica una distribución de potencial eléctrico no uniforme. Fue necesario estudiar lo que se puede observar en una “macro-escala” y en una “micro-escala” y cómo esto afecta en las mediciones. En las cuatro imágenes de la figura 45 se observó la misma muestra con la posición de las puntas de medición exactamente en el mismo sitio, variando únicamente la escala de visión del microscopio óptico.

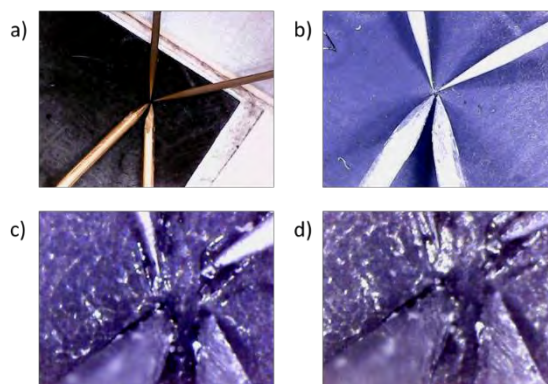


Figura 45 – Imágenes obtenidas a: a) 25X, b) 80X, c) 400X y d) 800X.

En la figura 45 se puede observar, de manera gráfica, la diferencia en la posición y dimensiones de longitud. En una “macro-escala” (a) 25X y (b) 80X, con respecto a las imágenes que se obtienen en una “micro-escala” (c) 400X y (d) 800X.

Se puede distinguir con facilidad el cambio de la microestructura estudiada observando en las dos primeras imágenes una muestra limpia, donde no se aprecia que se trata de un material heterogéneo. Analizando las últimas dos imágenes lo obtenido es completamente distinto, observándose un material más poroso, que tiene variaciones en su composición deduciéndose por los cambios de color entre el negro y blanco.

#### Ajuste de la experimentación a las variables de simulación

Cada posición estudiada experimentalmente también se simuló y trabajó mediante el código escrito en lenguaje C. Este código ha sido validado y desarrollado para el análisis de distribución de campo eléctrico en muestras heterogéneas [26]; en este trabajo fue modificado para simular la aplicación del método de 4 puntas. La entrada de este código, son condiciones de frontera, condiciones iniciales y propiedades de los materiales. La malla que representa al material heterogéneo estocástico de 2 fases, es interpretada mediante una matriz cuadrada binarizada (de unos y ceros), siendo los “1” una fase y los “0” la otra fase, en colores 1=Blanco, 0=Negro. En esta matriz también se identifica la posición en los cuales se aplica un potencial eléctrico. La nomenclatura es numérica, 2 para entrada de corriente (potencial alto) y 3 para salida (potencial bajo).

Una diferencia, en las condiciones de frontera entre la simulación y la experimentación es que, en la experimentación, se aplica una corriente eléctrica fija y se mide el potencial eléctrico resultante, en función de la resistencia de la muestra y la posición de las puntas. En la simulación, la variable de entrada es un potencial eléctrico puntual, aplicado a la muestra en la posición deseada; el código determina el flujo eléctrico en cada volumen de control. También se pueden determinar flujos generalizados y potenciales promedio, en las zonas geométricas deseadas.



En la simulación, la generación de la malla, y la especificación de los volúmenes y superficies con condiciones de frontera especiales, es un paradigma que involucra, aproximadamente el 80% de la meta. Cabe resaltar que la unidad de medida de la posición en la simulación son los pixeles, en la experimentación, la unidad es en centímetros. El punto de contacto experimental, de los electrodos con la muestra, es de  $1\mu\text{m}$ . En la simulación, la zona geométrica, que representa la entrada y salida de corriente (contacto de electrodos), fue definida con sólo un pixel. En la magnitud máxima ( $N_x=N_y$ ), el domino geométrico de la malla fue menor al tamaño real de la muestra. La zona definida como “pixel del electrodo”, en realidad, representa un área mayor al real lo cual representa un reto a la validación. La solución fue realizar mallas de mil por mil pixeles, con esta estrategia el pixel que representa la zona de los electrodos, es de  $10\mu\text{m}$ , siendo un valor muy cercano al tamaño real de contacto del electrodo. La figura 46 ejemplifica como el tamaño de contacto de electrodo (pixel del electrodo) no es el correcto en una malla de cien por cien pixeles.

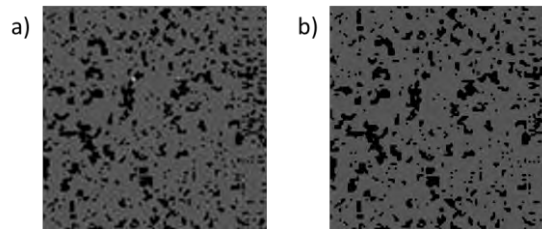


Figura 46 – a) Malla de 100 por 100 pixeles. b) Malla de 1000 por 1000 pixeles.

Ambas mallas de la figura 46 tienen los electrodos colocados sólo que, en la malla de 1000 por 1000 (46b), no es posible observarlos a simple vista, debido al tamaño de la muestra y la dimensión de la zona de los electrodos, de acuerdo con las condiciones de la experimentación.

Como ya se mencionó, la simulación aplica un potencial eléctrico a la muestra y determina la distribución de flujo de corriente eléctrica. El potencial eléctrico es una condición de frontera en el código de la simulación. Se utilizaron las magnitudes de los potenciales eléctricos experimentales, respectivamente para la posición de la experimentación, esperando que la respuesta de la simulación fuera la corriente

eléctrica que se le aplicó a la muestra. Fue necesario recrear cada posición de la experimentación en la simulación, por lo que era necesario construir diferentes mallas con las posiciones de los electrodos según correspondiera cada posición a estudiar.

Con la definición dimensional de los pixeles, el tamaño de la malla es de  $1000 \text{ pixeles} = 1\text{cm}$ , esta condición geométrica, determina la magnitud de separación de los electrodos. En pixeles, se obtiene la tabla 1:

Tabla 1 – Separación entre electrodos en malla de 1000 pixeles.

1000 pixeles							
Escala	Prueba	s1 (cm)	s2 (cm)	s3 (cm)	s1 (pixeles)	s2 (pixeles)	s3 (pixeles)
50x	1	0.1852	0.1986	0.1561	185.2	198.6	156.1
	2	0.0689	0.3691	0.0965	68.9	369.1	96.5
	3	0.3697	0.5457	0.3533	369.7	545.7	353.3
	4	0.442	0.0639	0.3998	442	63.9	399.8
800x	1	0.0067394	0.010824	0.0083369	6.7394	10.824	8.3369
	2	0.0174973	0.014341	0.0189531	17.4973	14.341	18.9531

Se construyeron cada una de las mallas de las distintas posiciones en los 4 tamaños y se simularon en las condiciones deseadas.

# Capítulo IV

## *Resultados*

En este capítulo se muestran los resultados de la investigación. En primera instancia se pone a punto el equipo de medición considerando todos los experimentos de la etapa 2 (figura 23), para después realizar las mediciones de los electrodos y validar con las simulaciones implementadas.

### Pruebas en oro

La alta conductividad del oro no permitió el análisis. El equipo de medición perdía referencia y los datos obtenidos tuvieron una desviación estandar muy alta. Se realizaron mediciones modificando las posiciones de las puntas de prueba sin resultados uniformes. En la figura 47 se observa las diferentes configuraciones aplicadas. Se concluyó que la resistencia de este material es muy baja para ser determinada por la configuración actual. Esto para efectos prácticos relacionados con el umbral de medición del equipo.

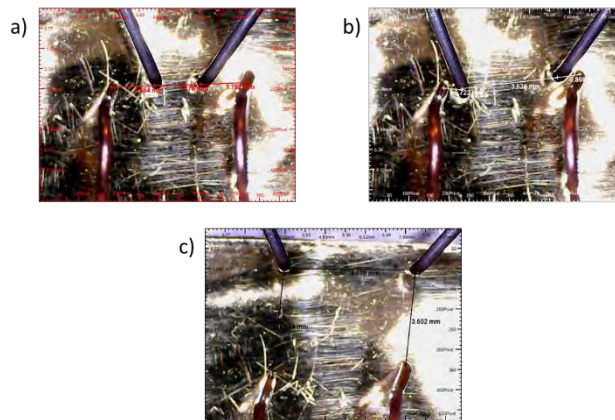


Figura 47 – Posiciones de las tres pruebas realizadas en la lámina de oro: a) puntas de prueba con separación equidistante, b) puntas de medición pegadas a puntas de corriente, c) puntas de prueba en forma de cuadrado.

En la figura 48 se muestran las gráficas de las mediciones realizadas. Como se observa, estas presentaron exceso de ruido y no proporcionaron información útil.

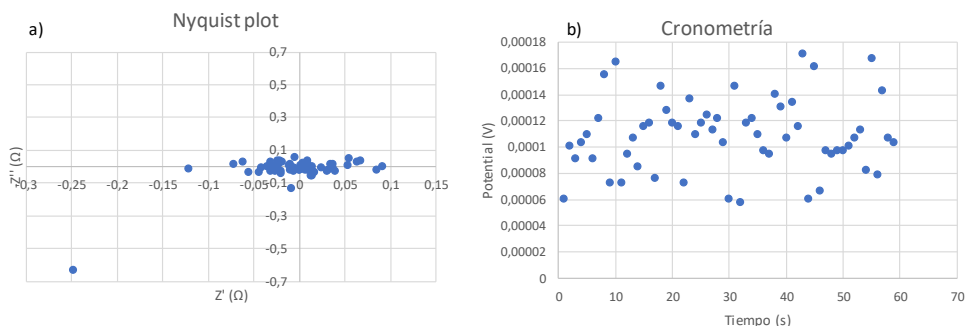


Figura 48 – a) Análisis de impedancia. b) Cronometría.

El potencial eléctrico promedio medido en la prueba 1 fue de  $109 \mu\text{V}$ . Para las siguientes pruebas se cambiaron de posición los electrodos, pero los resultados obtenidos fueron muy similares,  $117 \mu\text{V}$  y  $103 \mu\text{V}$ , prueba 2 y prueba 3 respectivamente. Es decir, no se observó una tendencia razonable de la función  $E=IR$ , debido a la resolución del equipo de medición.

### Mediciones en el nafion

El Nafion, es un polímero con alta conductividad protónica ( $70 \text{ mS/cm}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $180 \text{ mS/cm}$  a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  [22]) pero con baja conductividad electrónica (aislante). Las mediciones en este material presentaron resultados uniformes y con tendencias físicas coherentes. La relación  $f(E, I, R)$  es sensible a la posición de las puntas. Estos resultados permitieron la confirmación de los resultados obtenidos por otros investigadores que explican los factores de corrección según las posiciones de las puntas [17,19].

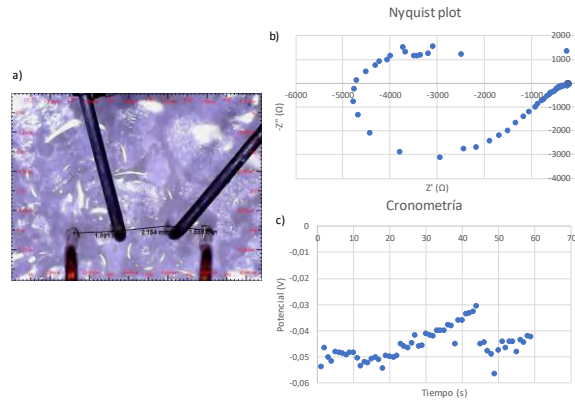


Figura 49 – a) Posición 1 de las puntas de prueba. b) Análisis de impedancia de la posición 1. c) Cronometría de la posición 2.

En la figura 49 se observa el comportamiento de las mediciones que se realizaron en la posición 1. Además de esta medición, se realizaron otras tres más en las posiciones que se ilustran en la figura 50.

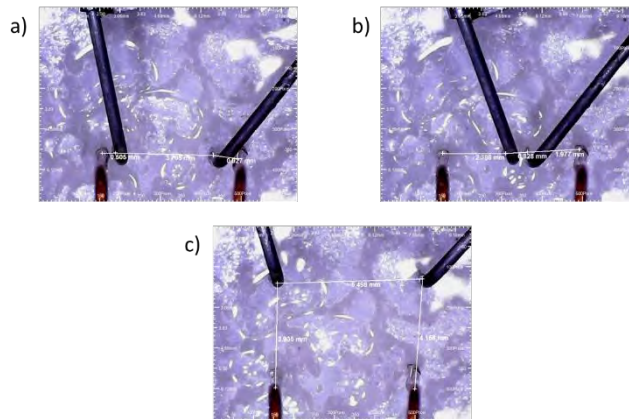


Figura 50 – a) Posición 2, puntas de medición pegadas a puntas de corriente. b) Posición 3, puntas de medición pegadas entre sí. c) Posición 4, puntas de medición en forma de cuadrado.

La tabla 2 muestra el resumen de los datos obtenidos en las mediciones realizadas en las 3 posiciones. Es importante observar el cambio de potencial eléctrico promedio conforme se cambia la posición de las puntas, confirmando de esta forma que los cambios de posición de las puntas tienen una influencia significativa en el potencial eléctrico de las muestras.

Tabla 2– Resultados de mediciones en el Nafion.

<i>Posición</i>	$Z'(\Omega)$	<i>Potencial eléctrico Promedio (mV)</i>
1	-223.798	-45.24
2	58.64	187
3	1127.591	-324.44
4	1640.526	167.39

## Mediciones en electrodos

Con el equipo de medición ya calibrado se realizó la aplicación del método de 4 puntas al material de interés en las escalas que se deseaban estudiar.

### Escala a 50X

El objetivo de las pruebas realizadas anteriormente fue determinar el comportamiento del equipo de medición y corroborar su correcto funcionamiento para la aplicación del método de cuatro puntas en el material de interés. Una vez realizadas y verificadas todas las pruebas, se procedió a realizar mediciones en electrodos variando la posición de las puntas de medición como se muestra en la figura 51.

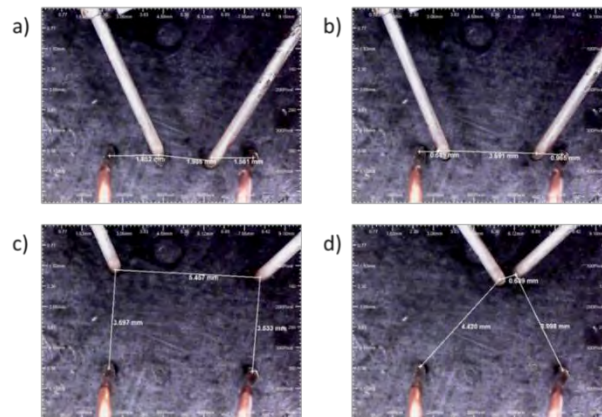


Figura 51 – Posición de puntas de prueba en diferentes mediciones en el electrodo a 50X: a) posición 1, b) posición 2, c) posición 3 y d) posición 4.

Se estudiaron 4 distintas posiciones de puntas de medición en el electrodo. En la primera (figura 51a) las puntas de medición se colocaron en línea, la segunda posición (figura 51b) es muy parecida a la posición 1, con la diferencia de que las puntas de medición de potencial se colocaron cerca de las puntas de corriente. Para la posición 3 (figura 51c) se colocaron las puntas de medición en forma de cuadrado y, finalmente, para la posición 4 (figura 51d) se colocaron las puntas en forma de “trapecio”. La tabla 3 muestra los datos de espaciamiento de las puntas en cada posición nombradas por “s1”, “s2” y “s3” según indica la figura 10.

Tabla 3 – Espaciamiento de las puntas de medición a escala de 50X.

<i>Prueba</i>	<i>s1 (cm)</i>	<i>s2 (cm)</i>	<i>s3 (cm)</i>
1	0.1852	0.1986	0.1561
2	0.0689	0.3691	0.0965
3	0.3697	0.5457	0.3533
4	0.442	0.0639	0.3998

En la tabla 4 se describen los potenciales medidos en las distintas posiciones sobre el electrodo, ejemplificadas en la figura 51. Las puntas de corriente en la muestra son fijas, es decir, siempre se aplica corriente eléctrica en el mismo punto. Por esta razón, la distribución del potencial eléctrico en cada una de las posiciones en las que se experimentó será el mismo, lo único que cambia es el punto en el que se mide el potencial eléctrico al mover en distintas posiciones las puntas de medición.

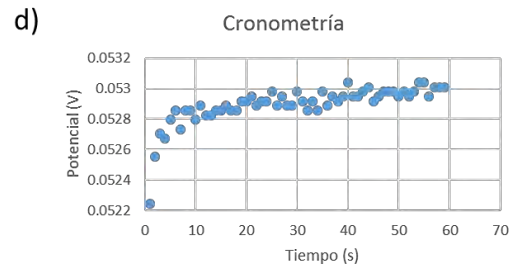
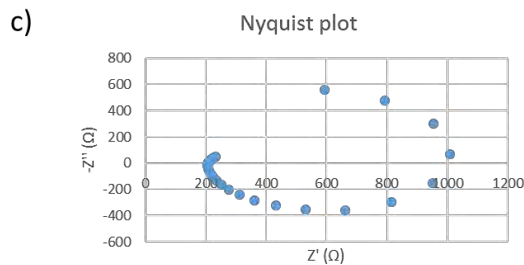
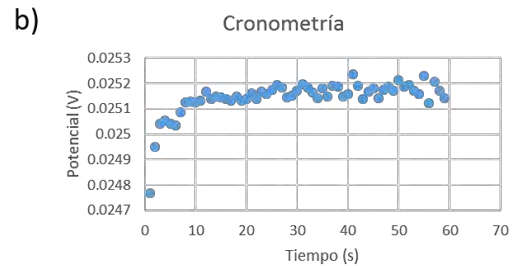
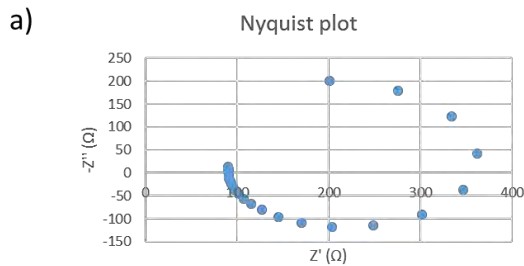
Tabla 4 – Resultado de mediciones en el electrodo a 50X.

<i>Posición</i>	<i>Potencial eléctrico Promedio (mV)</i>	<i>Desviación estándar (μV)</i>
1	25.125	69.06
2	52.907	123.7
3	10.353	51.06
4	1.906	26.46

La tabla 4 muestra el resumen de la información extraída de las mediciones realizadas en las 4 posiciones. Se determinó que el potencial eléctrico medido más alto fue en la posición 2, cuando ambas puntas de medición estaban colocadas en una posición muy cercana a una punta de corriente. Una explicación a esto sería que, al estar tan cerca cada una a una punta de corriente, en este punto pueden encontrar la máxima diferencia de potencial posible.

El comportamiento de las mediciones se observa en la figura 52, la medición que obtuvo más ruido fue la cronometría de la posición 4 (las puntas de medición se colocaron lo más cercanas posibles).

En la posición 3 se midió una diferencia de potencial más baja que en la posición 2, incluso aunque las puntas de medición en esta posición estuvieran separadas aproximadamente la misma distancia que en la posición 2. La diferencia radica en la forma en la que el potencial eléctrico se distribuye en la muestra, en este punto el potencial eléctrico es menor.





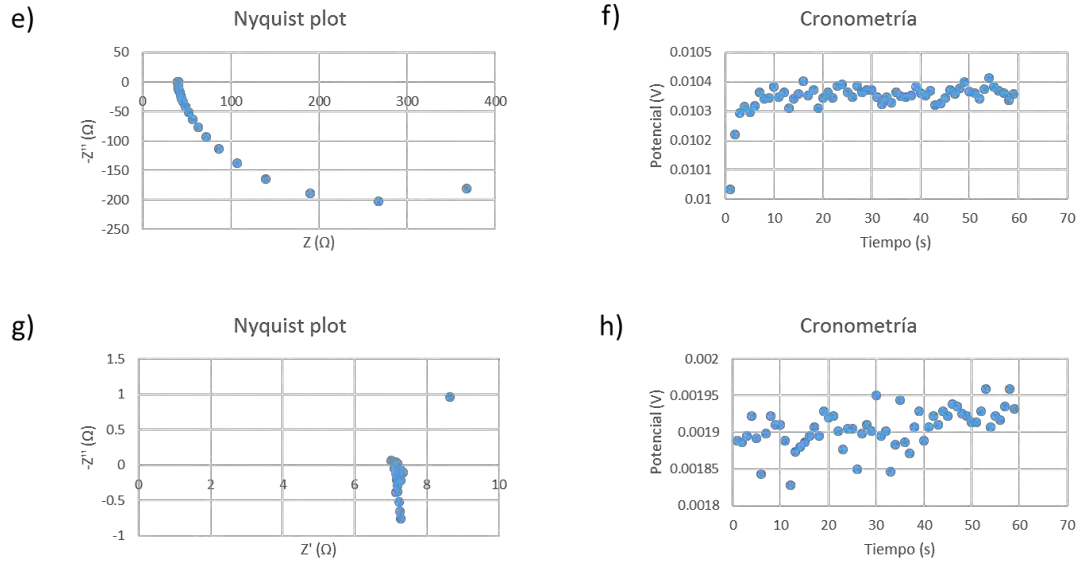


Figura 52 – Resultados de las mediciones: a) análisis de impedancia posición 1, b) cronometría posición 1, c) análisis de impedancia posición 2, d) cronometría posición 2, e) análisis de impedancias posición 3, f) cronometría posición 3, g) análisis de impedancia posición 4, h) cronometría posición 4.

Al ser un material con una alta resistividad, es decir, la resistencia que se tiene por unidad de distancia, al colocar las puntas de medición más cerca o más alejadas entre sí, el potencial eléctrico medido debe variar, tal como lo muestran los resultados. Estos cambios proporcionan información sobre la distribución del potencial eléctrico en la muestra y consecuentemente, contribuyen en determinar la resistividad del material.

En la figura 51d se observa la posición de las puntas en la última medición en el electrodo a 50X, el valor del potencial eléctrico fue muy bajo en comparación con las mediciones anteriores. Esta posición correspondió a la menor distancia entre las puntas (lo posible según la escala trabajada), considerando que a una menor distancia la resistencia también será pequeña indicando que se obtendrá por lo consiguiente un menor potencial eléctrico medido.

Se puede observar que la medición que obtuvo más ruido fue la cronometría de la posición 4 (las puntas de medición se colocaron lo más cercanas posibles). Esto es

debido a la baja resistencia que se encuentra al colocar las puntas de medición tan juntas, algo parecido a lo que sucedió al medir el oro (muy baja resistencia).

#### Escala a 800X

Como ya se ha mencionado antes, para el análisis de menor escala, se predeterminó el análisis de 800X de aumento de acuerdo con los límites del microscopio óptico implementado. Por el espacio limitado en el que se trabajó, sólo se realizaron dos cambios de posiciones que se ilustran en la figura 53.

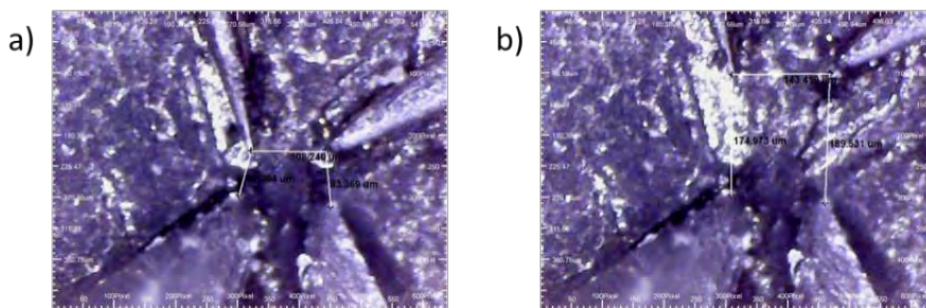


Figura 53 – Posición de puntas en electrodo a 800x: a) posición 1, b) posición 2.

La primera posición que se estudió a 800X (figura 53a) fue una disposición en cuadrado, como la posición 3 a 50X. La segunda posición (53b) es un poco más rectangular, es decir, las puntas de medición de potencial eléctrico se alejaron más de las puntas de corriente. Es espaciamiento de las puntas se muestra en la tabla 5.

Tabla 5 – Espaciamiento de las puntas de medición a escala de 800X

<i>Prueba</i>	<i>s1 (cm)</i>	<i>s2 (cm)</i>	<i>s3 (cm)</i>
<b>1</b>	0.0067394	0.010824	0.0083369
<b>2</b>	0.0174973	0.014341	0.0189531

En la figura 54 se muestran los esquemas correspondientes a las posiciones 1 y 2 de la figura 53 ya que, en esta última, las imágenes presentadas son muy difíciles de interpretar por la escala tan pequeña y el ruido que contienen.

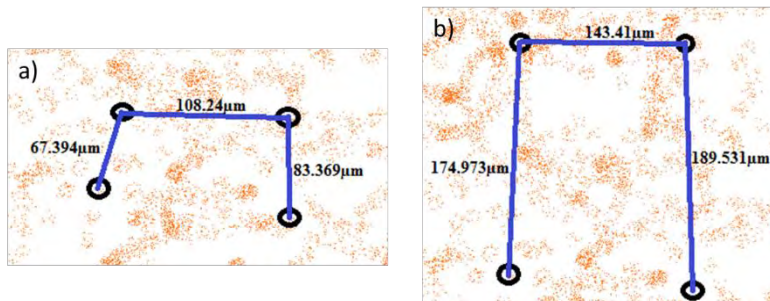


Figura 54 – Esquemas de las posiciones 1 y 2 de la figura 50: a) posición 1, b) posición 2.

En la figura 54 se observa claramente la diferencia de las dos posiciones que se utilizaron, ambas son en forma “cuadrada”, pero en la segunda, las puntas de medición se encuentran más separadas de las puntas de corriente. En la tabla 6 se muestra el resumen de los resultados obtenidos de las gráficas de las mediciones realizadas en cada posición (figura 53).

Tabla 6 – Resultados de mediciones en el electrodo a 800x.

<i>Posición</i>	<i>Potencial eléctrico Promedio (mV)</i>	<i>Desviación estándar (μV)</i>
1	1.204	30.15
2	0.736	33.48

Se observa el mismo fenómeno que ocurrió en las mediciones de las posiciones 2 y 3 de las pruebas realizadas al electrodo a 50X. El potencial eléctrico medido en la posición 1 es más grande que el medido en la posición 2, la explicación es la misma: la distribución del potencial eléctrico en la muestra se vuelve más débil según se aleje de las puntas de corriente.

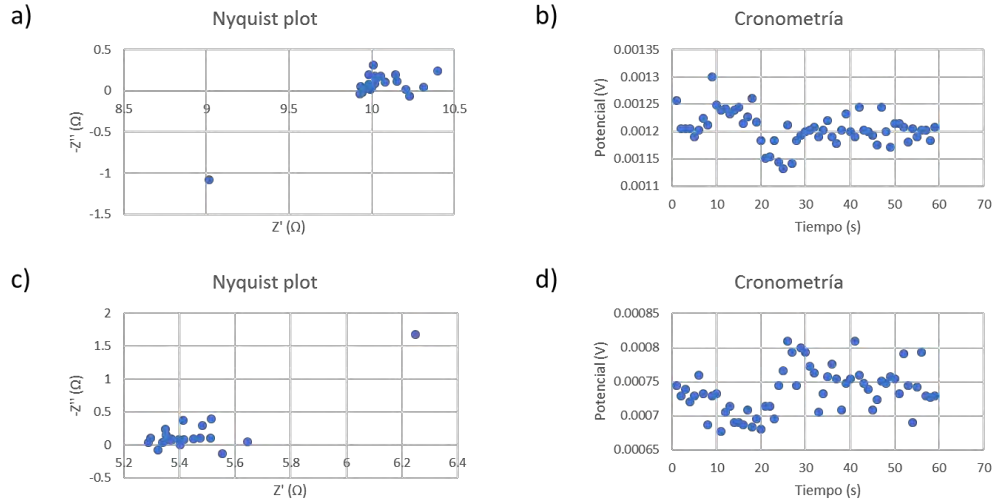


Figura 55 - Resultados de las mediciones: a) análisis de impedancia posición 1, b) cronometría posición 1, c) análisis de impedancia posición 2, d) cronometría posición 2.

De acuerdo con los resultados obtenidos, mientras menor sea la distancia entre las puntas de medición la resistencia eléctrica será más pequeña lo que conlleva a un potencial eléctrico bajo. Este fue el comportamiento obtenido en la experimentación a esta escala de 800X, en la que la distancia entre las puntas de medición estaba en un rango de separación entre  $140 \mu\text{m} - 100 \mu\text{m}$ .

## Solución analítica del modelo de distribución del campo eléctrico y potencial

Los resultados experimentales permiten aplicar las ecuaciones 9 y 10 del capítulo II. Las condiciones de frontera permiten ajustar el modelo analítico a las condiciones estudiadas. Al hacer la comparación de nuestras posiciones de medición con respecto a las posiciones que mencionan las investigaciones de Valdes [17], Uhlir [18] y Smits [19] se encontraron algunas similitudes pero realmente ninguno trabajó con alguna de las posiciones empleadas en este proyecto.

Se decidió utilizar la ecuación general, *ecuación 9*, para el cálculo de resistividad eléctrica con el potencial eléctrico medido en la aplicación del método de 4 puntas [17]. La ecuación 9 se aplicó en las mediciones realizadas al electrodo en ambas escalas: 50X y 800X, los resultados se observan la tabla 7.

Tabla 7 – Cálculo de la resistividad eléctrica del electrodo mediante la ecuación 9 [17].

Escala	Posición	s1 (cm)	s2 (cm)	s3 (cm)	I (A)	Potencial eléctrico (mV)	$\rho(\Omega \cdot \text{cm})$	$\sigma (\text{S/m})$
50x	1	0.1852	0.1986	0.1561	0.001	25.125	24.7402	4.04
	2	0.0689	0.3691	0.0965	0.001	52.907	16.2590	6.15
	3	0.3697	0.5457	0.3533	0.001	10.353	19.5310	5.12
	4	0.4420	0.0639	0.3998	0.001	1.906	18.9955	5.26
							Promedio	5.14
							Desvesta	0.86
800x	1	0.0067	0.0108	0.0083	0.001	1.204	0.0475	2104.49
	2	0.0175	0.0143	0.0190	0.001	0.736	0.0954	1048.12
							Promedio	1576.30
							Desvesta	746.97

En la última columna de la tabla 7 se enlistan los valores de la conductividad eléctrica calculados para cada una de las posiciones estudiadas. Se observa con sencillez el gran cambio de la conductividad calculada en la escala grande a la escala pequeña debiéndose a las distancias tan pequeñas en las que están separadas las puntas de prueba.

### Resultados de simulación

Como se mencionó anteriormente, se trabajó con la malla de 1000 por 1000 pixeles en la cual, el área de contacto de la punta de medición con la muestra, es representada por un pixel el cuál, tiene una dimensión equivalente de 10  $\mu\text{m}$  por lado. La malla con la que se realizarán las simulaciones se ilustra en la figura 56.

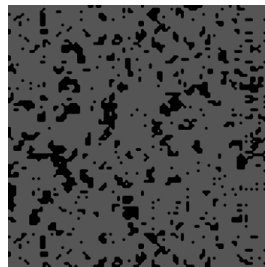


Figura 56 – Malla de 1000 por 1000 pixeles para realizar las simulaciones.

Se usó la malla de la figura 56, pero con condiciones de material homogéneo. Esta estrategia simplifica el ajuste de la conductividad del material, de acuerdo con las condiciones de frontera de los datos experimentales.

Se simularon todas las posiciones estudiadas en ambas escalas, 6 en total (4 a 50X y 2 a 800X). Para realizar esto se modificó la malla de la figura 56 para las condiciones de cada una de las posiciones colocando los “píxeles electrodos” de potencial eléctrico en el píxel que le corresponde a cada posición. Las coordenadas de los “píxeles electrodos” para cada posición se indican en la tabla 8.

Tabla 8 – Posición de puntas de potencial eléctrico y de corriente.

<i>Escala</i>	<i>Posición</i>	<i>Electrodo 1 (píxeles)</i>	<i>Electrodo 2 (píxeles)</i>	<i>Corriente 1 (píxeles)</i>	<i>Corriente 2 (píxeles)</i>
<b>50x</b>	1	(414,299)	(613,299)	(229,299)	(769,299)
	2	(314,199)	(683,199)	(245,199)	(779,199)
	3	(226,199)	(771,199)	(226,569)	(771,552)
	4	(469,199)	(529,179)	(179,529)	(719,529)
<b>800x</b>	1	(494,199)	(505,199)	(494,206)	(505,207)
	2	(492,199)	(506,199)	(492,216)	(506,218)

El proceso de la simulación consiste en aplicar el potencial eléctrico correspondiente a cada posición obtenida en cada experimento realizado (tabla 4 y tabla 6). Se debe transportar la posición física de las puntas de potencial a una posición que corresponda en la malla a simular (tabla 8). Se realizó el procedimiento de simulación, colocando la misma magnitud de conductividad a ambas fases, siendo ésta de 40 en las simulaciones de las posiciones a 50X y de 117 para las simulaciones de las posiciones a 800X, entregando una malla de nombre “FLUJO”, que es la distribución de la corriente eléctrica en la muestra. La tabla 8 también indica las coordenadas en las que se debe medir, en la malla “FLUJO”, las magnitudes de corriente en la muestra. Estas coordenadas también se obtienen transportando las dimensiones físicas a la escala correspondiente a la malla 1000 por 1000 píxeles.

La figura 57 muestra las imágenes obtenidas en la simulación de cada una de las posiciones experimentales en ambas escalas, siendo las del lado izquierdo la distribución del potencial eléctrico en las muestras y, las del lado derecho, la imagen del flujo eléctrico en las muestras. Partiendo de arriba hacia abajo desde la posición 1 a 50X hasta la posición 4 a 50X en la fila 4 y, las filas 5 y 6, siendo las posiciones 1 y 2 a 800X respectivamente.

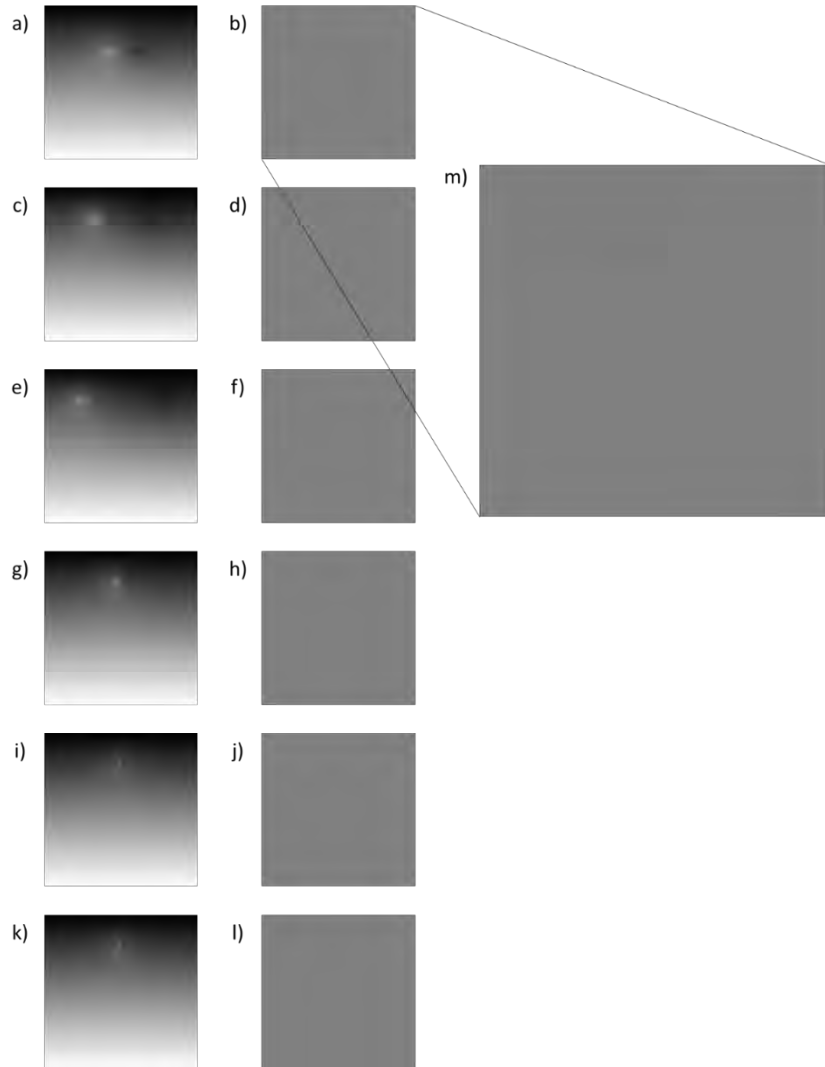


Figura 57 – Imágenes obtenidas de la simulación de las posiciones estudiadas: a) potencial eléctrico posición 1 a 50X, b) flujo de corriente posición 1 a 50X, c) potencial eléctrico posición 2 a 50X, d) flujo de corriente posición 2 a 50X, e) potencial eléctrico posición 3 a 50X, f) flujo de corriente posición 3 a 50X, g) potencial eléctrico posición 4 a 50X, h) flujo de corriente posición 4 a 50X, i) potencial eléctrico posición 1 a 800X, j) flujo de corriente posición 1 a 800X, k) potencial eléctrico posición 2 a 800X y l) flujo de corriente posición 2 a 800X, m) ampliación de una imagen obtenida del flujo de corriente.

Al ser una muestra de 1000 por 1000 pixeles, el punto de aplicación del potencial eléctrico, de 1 pixel, es de 10µm por lado. El potencial eléctrico aplicado es del orden de los 25mV hasta los 736µV, por lo cual, la distribución del potencial eléctrico y del flujo de corriente en la muestra no alcanza a ser percibido en la imagen. La corriente eléctrica aplicada a la muestra en las pruebas experimentales fue de 1 mA, por lo que los valores de corriente que se esperaban obtener en las simulaciones debería ser alrededor del aplicado experimentalmente.

Para estudiar los datos extraídos de las simulaciones fue necesario recurrir a métodos estadísticos. Primero se calculó el promedio de las corrientes obtenidas de cada posición para cada escala (4 para 50X y 2 para 800X). Se realizó la desviación estándar que existe entre el promedio calculado y el valor real deseado de corriente (1 mA).

$$D.E. = \sqrt{\frac{\sum_1^i (x_i - \bar{X})^2}{i - 1}} \quad \text{Desviación estandar}$$

donde  $\bar{X}$  es el promedio entre ambos valores.

También fue necesario el cálculo del coeficiente de variación entre las corrientes de cada posición para definir que tanto varían entre ellas.

$$C.V. = \frac{D.E.}{\bar{X}} \quad \text{Coeficiente de variación}$$

donde se debe calcular la desviación estándar entre las corrientes obtenidas de cada posición y se divide entre el promedio de las mismas.

Es necesario aclarar que la desviación estándar que es de interés es la que existe entre el promedio de las corrientes obtenidas y la corriente real deseada (1mA). Por otro lado, el coeficiente de variación, es el que existe entre las corrientes obtenidas, solamente.



Para usos prácticos, el valor de comparación en la escala de 50X fue  $-0.001$  ya que los valores de corriente obtenidos en la simulación fueron negativos.

Como ya fue mencionado, se puede definir el valor de conductividad que se desee en el código de simulación y, al variar este dato, los resultados obtenidos también variaban proporcionalmente. Al calcular la desviación estándar, de los datos obtenidos para cada variación de conductividad, va decreciendo, por lo que se corrieron varias simulaciones cambiando la conductividad buscando el menor valor de desviación estándar.

Las figuras 58 y 59 grafican la desviación estándar respecto al comportamiento de las conductividades, para las dos escalas que se estudiaron, respectivamente. Únicamente se tomaron en cuenta los valores obtenidos en el punto “Corriente 1”.



Figura 58 - Variación de la desviación estándar con distintas conductividades a 50X.

Como se observa en la gráfica de la figura 58, el valor de la varianza tiende a cero con forme el valor de la conductividad se acerca a 40 S/pixel. Esto nos indica que los valores de corriente obtenidos mediante simulación se acercan cada vez más a  $0.001$  mA.

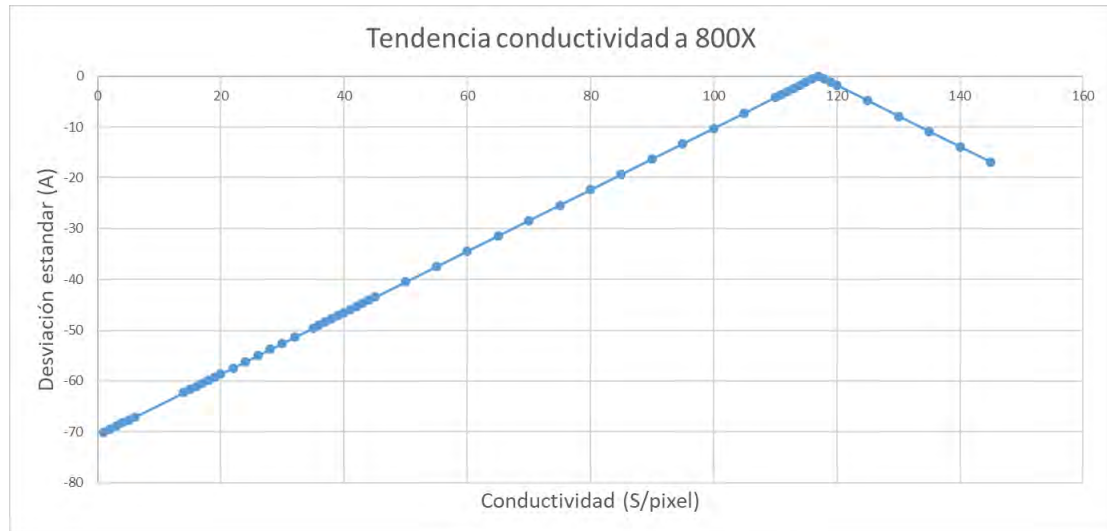


Figura 59 - Variación de la desviación estándar con distintas conductividades a 800X.

Para la escala de 800X, la conductividad en la que se obtuvo el menor valor de desviación estándar fue de 117 S/pixel. El comportamiento de la gráfica, en este caso, fue similar al de 50X, con la diferencia de que la conductividad con el menor valor de desviación estándar se alejó más del cero. Con esta observación se evidencia que el comportamiento de la muestra a un nivel microestructural es diferente.

La tabla 9 y 10 enlista los valores de corriente obtenidos al extraer los datos resultantes de la simulación de las posiciones a 50X y 800X, respectivamente, en la malla “FLUJO” en las coordenadas que indica la tabla 8.

Tabla 9 – Corrientes obtenidas en las simulaciones de las posiciones estudiadas a 50X utilizando una conductividad de  $4 \times 10^6$  S/m.

Escala	Prueba	Corriente 1(mA)	Corriente 2(mA)
50x	1	-1.117	-1.028
	2	-2.422	-2.107
	3	-0.342	-0.427
	4	-0.071	-0.072

El promedio de los valores obtenidos en “corriente 1” fue de -0.988mA, con una diferencia de 0.012 mA con respecto al valor real de 1 mA, y, calculando la desviación

estándar entre estos dos datos, obtenemos  $8.485 \times 10^{-6} mA$ . Se obtuvo un valor muy cercano al, pero el coeficiente de variación entre las corrientes obtenidas en la simulación fue de 1.066, un valor muy grande.

Tabla 10 - Corrientes obtenidas en las simulaciones de las posiciones estudiadas a 800X utilizando una conductividad de  $11.7 \times 10^6$  S/m.

Escala	Prueba	Corriente 1(mA)	Corriente 2(mA)
800x	1	1.713	-0.586
	2	0.287	-0.044

En este caso, el promedio de los dos valores obtenidos en “Corriente 1” fue de 1mA exactamente, sin variación con respecto al valor real, por lo que el valor de la desviación estándar es 0 mA. Aun así, el coeficiente de desviación entre ambos valores siguió siendo muy grande, de 1 mA. Esto se puede observar fácilmente notando la gran distancia que existe entre ambos valores.

Comparando la magnitud de la conductividad aproximada con la ecuación 9 y los datos experimentales, vs la magnitud de la conductividad aproximada numéricamente, tenemos dos casos: caso A) escala 50X, donde la conductividad determinada numéricamente es  $4 \times 10^6$  S/m, lo cual sugiere un factor de corrección a la ecuación 9 de  $F\left(\frac{l}{s}\right) = 1 \times 10^6$ . Caso B) escala 800X, donde la conductividad determinada numéricamente es  $11.7 \times 10^6$  S/m, lo cual sugiere un factor de corrección  $F\left(\frac{l}{s}\right) = 1 \times 10^6$ .

# *Conclusiones*

En este trabajo se implementó el método de 4 puntas y se compara con el cálculo de Coeficientes Efectivos de Transporte utilizando el Método de Volumen Finito.

Las pruebas del método de 4 puntas realizadas a materiales homogéneos metálicos, indican que el potencióstato-galvanostato no tiene la resolución para determinar ese rango de resistencias eléctricas. Se realizaron distintas alternativas de configuración, pero no se logró la medición exitosa de los metales. La principal observación con los metales que las mediciones del potencial eléctrico, al variar la posición de los electrodos no cambiaba, pero, al variar la corriente eléctrica aplicada, se podía observar una variación de la resistencia eléctrica medida. Este resultado resulto interesante pero contradictorio ya que, al ser el mismo material medido la resistencia debe ser constante.

Con respecto a materiales poliméricos, la prueba dio resultados más favorables. La posición de los electrodos afectó directamente al potencial eléctrico medido, tal como indican los artículos de la teoría del método de 4 puntas. Esta experimentación y análisis preliminar nos permitió realizar los experimentos en materiales heterogéneos (electrodos de PEMFC).

Un reto importante fue que el potencial eléctrico medido era muy pequeño, en el orden de los  $\mu\text{V}$ . Al trabajar en esta escala de potencial, cualquier perturbación de la red eléctrica afecta a la medición, incluso hasta la estática de las manos podría ocasionar ruido en la gráfica. Se construyó la jaula de Faraday para reducir estas perturbaciones. Los retos persistieron, en un futuro se recomienda conectar el equipo a una red eléctrica aislada para evitar cualquier tipo de perturbación que pudiera entrar a las mediciones.

Los resultados obtenidos en la muestra heterogénea, permitieron el análisis de la distribución del potencial eléctrico en la muestra, de acuerdo con el fenómeno físico.

Los resultados experimentales se compararon con la simulación y el modelo analítico, logrando la validación del método.

Los datos obtenidos con la simulación fueron los valores de conductividad ideales para obtener la corriente eléctrica aplicada experimentalmente. Estos valores fueron diferentes para cada escala siendo de 40 S/pixel para 50X y de 117 S/pixel para 800X. Al compararlos con los valores de conductividad obtenidos experimentalmente, se observa que el comportamiento es similar, siendo el valor de conductividad más grande en la escala de 800X.

Con los resultados obtenidos en ambos casos también podemos concluir la diferencia de comportamiento que tiene la muestra al cambiar la escala, obteniendo distintos valores de conductividad en cada una.

Se debe tener en cuenta que en la microescala (800X) sólo se pudieron realizar dos posiciones distintas para el análisis, esto condicionándose por el reducido espacio de trabajo. Los robots ayudaron mucho en este aspecto, gracias a su movimiento de alta resolución; se pudieron realizar estas dos posiciones.

# *Recomendaciones*

Se podría elegir un instrumento de medición con un nivel más pequeño de sensibilidad óhmica ya que, el potencióstato-galvanostato con el que se trabajó, perdía referencia cuando se ponía a trabajar con resistencias muy pequeñas, como sucedió con el oro o el aluminio. Esto también pudo haberse reflejado en las mediciones con los electrodos, ya que se resistencia es muy baja.

Sería ideal conectar el equipo de medición en un sistema de alimentación aislado. En nuestro caso específico, el equipo se conectó a la red eléctrica común, de donde se alimentan distintos equipos junto a los aires acondicionados del laboratorio, esto ocasionaba la inducción de gran cantidad de ruido a las mediciones. La construcción de una Jaula de Faraday ayudó a la mitigación del ruido, pero no se eliminó por completo, ocasionando esto, una variación de los valores obtenidos.

Un problema al que se enfrentó fue que el microscopio óptico necesitaba gran cercanía con la muestra para poder enfocarla en la microescala (800X), esto condicionó la libertad de movimiento de los robots y, por ende, las posiciones en las que se pudo aplicar el método en esta escala. Sería conveniente elegir otro microscopio con la capacidad de observar a esta escala, pero sin la necesidad de estar tan cerca de la muestra, esto daría libertad a experimentar con más posiciones.

# Referencias

- [1] S. Guo, Q. Liu, J. Sun y H. Jin, «A review on the utilization of hybrid renewable energy,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 1121-1147, 2018.
  
- [2] T. Sutharssan, D. Montalvao, Y. Kang Chen, W.-C. Wang, C. Pisac y H. Elemara, «A review on prognostics and health monitoring of proton exchange membrane fuel cell,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 440-450, 2017.
  
- [3] E. Majlan, D. Rohendi, W. Daud, T. Husaini y M. Haque, «Electrode for proton exchange membrane fuel cells: A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 117-134, 2018.
  
- [4] V. Mironov, J. Kim, M. Park, S. Lim y W. Cho, «Comparison of electrical conductivity data obtained by four-electrode and four-point probe methods for graphite-based polymer composites,» *Polymer Testing*, pp. 547-555, 2007.
  
- [5] J. G. Pharoah, K. Karan y W. Su, «On effective transport coefficients in PEM fuel cell electrodes: Anisotropy of the porous transport layers,» *Journal of Power Sources*, vol. 161, pp. 214-224, 2006.
  
- [6] R. Barbosa, J. Andaverde, B. Escobar y U. Cano, «Stochastic reconstruction and a scaling method to determine effective transport coefficients of a proton

exchange membrane fuel cell catalyst layer,» *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 1248-1257, 2011.

- [7] S. V. Lozanova y C. S. Roumenin, «A three-point-probe method for measuring resistivity and the Hall coefficient using Hall devices with minimal design complexity,» *Measurement*, vol. 43, pp. 385-391, 2010.
- [8] T. Ansbaek, D. H. Petersen, O. Hansen, J. B. Larsen, T. M. Hansen y P. Boggild, «Fundamental size limitations of micro four-point probes,» *Microelectronic Engineering*, vol. 86, pp. 987-990, 2009.
- [9] N. Chandra, V. Sharma, G. Y. Chung y D. Schroder, «Four-point probe characterization of 4H silicon carbide,» *Solid-State Electronics*, vol. 64, pp. 73-77, 2011.
- [10] J. C. Li, Y. Wang y D. C. Ba, «Characterization of semiconductor surface conductivity by using microscopic four-point probe technique,» *Physica Procedia*, vol. 32, pp. 347-355, 2012.
- [11] N. Uvarov, «Estimation of composites conductivity using a general mixing rule.,» *Solid State Ionics*, vol. 136, pp. 1277-1272, 2000.
- [12] G. B. Less, J. H. H. S. Seo, A. M. Sastry, J. Zausch, A. Latz, S. Schmidt, C. Wieser, D. Kehrwald y S. Fell, «Micro-Scale Modeling of Li-Ion Batteries: Parameterization and Validation,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 159, pp. A697-A704, 2012.

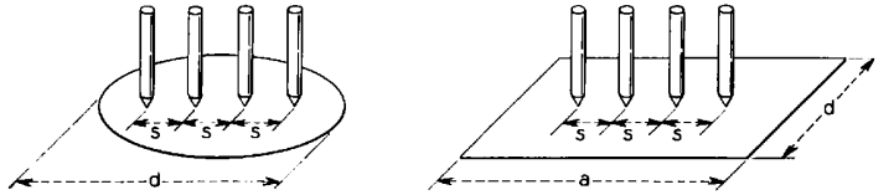


- [13] K. P. Das, X. Li y Z.-S. Liu, «Effective transport coefficients in PEM fuel cell catalyst and gas diffusion layers: Beyond Bruggeman approximation,» *Applied Energy*, vol. 87, pp. 2785-2796, 2010.
- [14] J. Zeng, W. Wu y F. Jiang, «Smoothed particle hydrodynamics prediction of effective transport coefficients of lithium-ion battery electrodes,» *Solid State Ionics*, vol. 260, pp. 76-85, 2014.
- [15] D. A. G. Bruggeman, «Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen,» *Annalen Der Physik*, vol. 24, pp. 79-636, 1935.
- [16] P. J. Severin, «Four-point-probe resistivity measurements on silicon heterotype epitaxial layers with altered probe order,» *Philips Res. Repts*, vol. 26, pp. 279-297, 1971.
- [17] B. L. Valdes, «Resistivity Measurement on Germanium for Transistors,» *Proceedings of the I-R-E*, pp. 420-427, 1954.
- [18] A. J. Uhler, «The potentials of infinite systems of sources and numerical solutions of problems in semiconductor engineering,» *The bell system technical journal*, vol. 34, pp. 105-128, 1955.
- [19] F. M. Smits, «Measurement of sheet resistivities with the Four-Point Probe,» *The bell system technical journal*, pp. 711-718, 1958.
- [20] A. Maertens, E. Jahanbakhsh y F. Avellan, «A novel approach to surface tension modelling with the Finite Volume Particle Method,» *Computer methods in applied mechanics and engineering*, pp. xxx-xxx, 2018.

- [21] «Metrohm,» [En línea]. Available: <https://www.metrohm.com/es-mx/aplicaciones/AN-EC-008>. [Último acceso: 20 octubre 2019].
- [22] J. Peron, A. Mani, X. Zhao, D. Edwards, M. Adachi, T. Soboleva, Z. Shi, Z. Xie, T. Navessin y S. Holdcroft, «Properties of Nafion® NR-211 membranes for PEMFCs,» *Journal of Membrane Science*, n° 356, pp. 044-051, 2010.
- [23] I. T. SA, «imina technologies,» [En línea]. Available: [https://www.imina.ch/sites/default/files/product\\_pdf/imatechnologies\\_mibot\\_technicalspecifications\\_en\\_web.pdf](https://www.imina.ch/sites/default/files/product_pdf/imatechnologies_mibot_technicalspecifications_en_web.pdf). [Último acceso: 3 julio 2019].
- [24] MatWeb, «Material Property Data,» [En línea]. Available: <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=0cd1edf33ac145ee93a0aa6fc666c0e0>. [Último acceso: 09 12 2019].
- [25] MatWeb, «Material Property Data,» [En línea]. Available: <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=d2a2119a08904a0fa706e9408cddb88e>. [Último acceso: 09 12 2019].

# Anexos

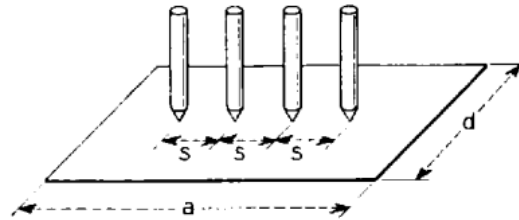
TABLA I – Factor de corrección C para la medición de la resistividad de la capa con el método de 4 puntas.



$$\rho_s = \frac{V}{I} C$$

$d/s$	circle diam $d/s$	$a/d = 1$	$a/d = 2$	$a/d = 3$	$a/d \geq 4$
1.0				0.9988	0.9994
1.25				1.2467	1.2248
1.5			1.4788	1.4893	1.4893
1.75			1.7196	1.7238	1.7238
2.0			1.9454	1.9475	1.9475
2.5			2.3532	2.3541	2.3541
3.0	2.2662	2.4575	2.7000	2.7005	2.7005
4.0	2.9289	3.1137	3.2246	3.2248	3.2248
5.0	3.3625	3.5098	3.5749	3.5750	3.5750
7.5	3.9273	4.0095	4.0361	4.0362	4.0362
10.0	4.1716	4.2209	4.2357	4.2357	4.2357
15.0	4.3646	4.3882	4.3947	4.3947	4.3947
20.0	4.4364	4.4516	4.4553	4.4553	4.4553
40.0	4.5076	4.5120	4.5129	4.5129	4.5129
$\infty$	4.5324	4.5324	4.5324	4.5325	4.5324

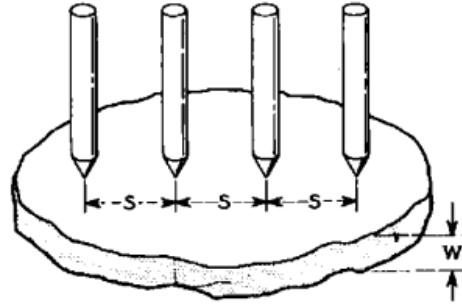
TABLA II – Factor de corrección C' para la medición de resistividad de la capa con el método de 4 puntas en estructuras estrechas.



$$\rho_s = \frac{V}{I} \frac{d}{s} C'$$

$d/s$	$a/d = 1$	$a/d = 2$	$a/d = 3$	$a/d \geq 4$
1.0			0.9988	0.9994
1.25			0.9973	0.9974
1.5		0.9859	0.9929	0.9920
1.75		0.9826	0.9850	0.9850
2.0		0.9727	0.9737	0.9737
2.5		0.9413	0.9416	0.9416
3.0	0.8192	0.9000	0.9002	0.9002
4.0	0.7784	0.8061	0.8062	0.8062

TABLA III – Medición de resistividad en muestras delgadas de espesor finito

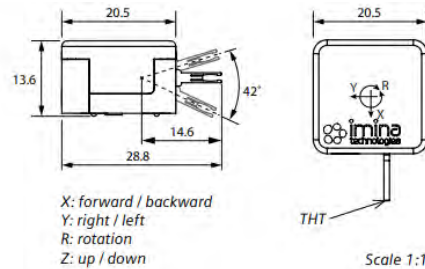


$$\rho = \rho_s \cdot w = \frac{V}{I} \cdot w \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \cdot F\left(\frac{w}{s}\right)$$

$w/s$	$F(w/s)$
0.4	0.9995
0.5	0.9974
0.5555	0.9948
0.6250	0.9898
0.7143	0.9798
0.8333	0.9600
1.0	0.9214
1.1111	0.8907
1.25	0.8490
1.4286	0.7938
1.6666	0.7225
2.0	0.6336

Degrees of Freedom	4: 2 translations (X & Y → body) 2 rotations (R & Z → body & arm)
Dimensions & Weight	body: 20.5 x 20.5 x 13.6 mm <sup>3</sup> arm: 8.3 mm (without tool) weight: 12 g (without tool)
Motion Range *	stepping: X, Y: typ. 5 cm <sup>7</sup> R: ± 180° <sup>2</sup> Z: 42° (arm rotation) scanning: X: 440 nm Y: 250 nm Z: 780 nm
Positioning Resolution *	stepping: 50 nm (X, Y), 120 nm (Z) scanning: 1.5 nm (X, Y), 3.5 nm (Z)
Speed *	X and Y: up to 2.5 mm.s <sup>-1</sup> Z: up to 150 mrad.s <sup>-1</sup>
Forces & Torques *	X and Y: push: 0.3 N hold: 0.2 N Z: lift: 0.7 mNm (5 g) hold: 0.9 mNm (6 g)
Temperature Range	273 K to 353 K
Humidity	< 95% (non condensing)
Lowest Pressure	10 <sup>-7</sup> mbar <sup>1</sup>
Probing Signal	voltage: ± 100V current: < 100fA <sup>2</sup> – 100mA frequency: < 25MHz <sup>2</sup> resistance: typ. 3.5 Ω

\* Specifications are measured at tool-holder tip (label "THT" on schema) and measured at 300 K. All technical specifications are approximate values.



Front Connector Pinout	Configuration Modes <sup>3</sup>		
	Probing	DC Voltage	Sensor
Pins 1+6	–	-185 – 185V DC <sup>5</sup>	5V DC
Pins 2+5	GND	GND	GND
Pins 3+4	Signal / GND <sup>4</sup>	Signal / GND <sup>4</sup>	0–5V <sup>6</sup>

<sup>1</sup> Vacuum compatible version required (miBot BT-11-VP).

<sup>2</sup> Low current, low noise probing accessories and suitable measuring environments required.

<sup>3</sup> Select and adjust parameters from software. Available with miBase BS-43 & MultiBot MB-43.

<sup>4</sup> Set pin to probing signal or ground.

<sup>5</sup> Adjust amplitude from software (resolution: 1.5V). Drive capacitive loads only.

<sup>6</sup> A/D signal output available from software (resolution: 10 bits).

<sup>7</sup> In stepping, actual motion range in X, Y, R are limited by the size and shape of the stage where the miBot moves, and the length of the driving cable. This varies depending of the solution package.

### Especificaciones del miBot™ [23]