

57
20jm



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ANALISIS ESTRUCTURAL Y QUIMICO DE LA
INTERFACE SUBSTRATO-ELECTROLITO DE
CELDAS COMBUSTIBLES DE OXIDO SOLIDO DEL
SISTEMA (ZrO_2 -Y/ Al_2O_3) POR MICROSCOPIA
ELECTRONICA Y DIFRACCION DE RAYOS X.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A :

MARISOL REYES REYES



DIRECTOR DE TESIS: DR. JOSÉ REYES GASGA.



MARZO 1998.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

258782



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: " Análisis estructural y químico de la interface sustrato-electrolito de celdas combustibles de óxido sólido del sistema (ZrO₂-Y/A12O₃) por microscopia electrónica y difracción de rayos X".

realizado por Marisol Reyes Reyes

con número de cuenta 9261551-1 , pasante de la carrera de Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

DR. JOSE REYES GASGA

Propietario

DR. ALIPIO GUSTAVO CALLES MARTINEZ

Propietario

DR. JULIO JUAREZ ISLAS

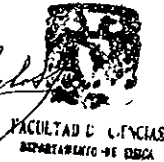
Suplente

DR. LUIS DAVID ROMEU CASAJUANA

Suplente

DR. ALFONSO HUANOSTA TERA

Consejo Departamental de Física
DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA



AGRADECIMIENTOS

Al Dr. José Reyes-Gasga, director de la presente tesis, por su excelente labor que desempeña como investigador y maestro. Personalmente agradezco su paciencia y sobre todo la confianza que me ha brindado.

Al comité revisor: Dr. Alipio G. Calles, Dr. Julio Juárez, Dr. Luis D. Romeu y Dr. Alfonso Huanosta por el tiempo dedicado y sus sugerencias dadas para el mejoramiento de este trabajo.

Al apoyo técnico, por su tiempo y amistad, Pedro Mexía Hernández, Roberto Hernández Reyes, Carlos Flores Sanchez y Martha Escuen Torres.

Agradezco también la colaboración de Alfredo Sánchez, Steve Morningthunder, Cristina Zorrilla, Samuel Tehuacanero, Luis Rendón, Francisco Solorio (Lab. MET-UMSNH), M. C. María Eugenia Contreras (Jefe de Lab. ME-UMSNH), M. C. Sandra Bribiesca (Coordinadora del laboratorio de Rayos-X, UMSNH), Dr. Juan Serrato Rodríguez (Director del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH), Armando Reyes Rojas (CIMAV), Hilda Esperanza Esparza (CIMAV), Dr. David Rios Jara (Director del CIMAV). Así también al IFUNAM y al CONACYT con el proyecto 3271P- A9608 por las facilidades otorgadas.

Al Dr. Jong-Wan Park. Universidad de Hayang. Seúl, Corea. Por suministrar las muestras y el apoyo conjunto durante el desarrollo de esta tesis.

A todas aquellas personas que han contribuido en mi formación personal y académica, profesores y amigos. Pao, Pily, Ale y Mauro gracias por compartir el color del tiempo de sus ojos.

Por último me agrada comentar que en la realización de esta tesis me llevo a conocer a dos personas admirables Pedro M. y José R. que viven guiados por la claridad de sus percepciones, de los que mueren de gozo, Jamás de dolor.

DEDICATORIA

A MIS PADRES JAIME Y TERESA.

Por su ejemplo de responsabilidad, gracias por el apoyo, aliento y sobre todo por su amor.

A MIS HERMANOS DELIA, JAIME, HUMBERTO, FERNANDO Y FRANCISCO.

Por su cariño y apoyo moral.

INDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
OBJETIVO	4
JUSTIFICACIÓN	5
CAPITULO I CONCEPTOS FUNDAMENTALES	
I.1 Electrólisis	6
I.2 Pila Voltaica	7
I.3 Pilas secas	9
I.4 Celdas solares	10
I.4.1 Conceptos físicos básicos de los semiconductores	10
a) Modelo de ligaduras de valencia	11
b) Modelo de bandas de energía de los semiconductores	12
c) Unión p-n	13
I.4.2 Celdas solares. Funcionamiento	15
CAPITULO II CELDAS COMBUSTIBLES	
II.1 Tipos de celdas combustibles	18
II.2 Celdas combustibles de óxido sólido	20
II.3 Comparación entre los tipos de celdas	22
II.4 Celdas combustibles de óxido sólido	24
II.5 Descripción de la fabricación de SOFC's	25
II.6 Funcionamiento de la celda combustible de película delgada	27
II.7 Condiciones y propiedades del electrólito (YSZ) para SOFC's	28
II.8 Situación actual y venidera de las celdas combustibles	29
CAPITULO III MICROSCOPIA ELECTRÓNICA Y TECNICAS DE ANALISIS (RAYOS X Y EDS)	
III.1 Microscopio electrónico	31
III.1.1 Microscopio electrónico de transmisión (MET)	33
III.1.2 Difracción de electrones	36
III.1.3 Formación de la imagen en el MET	38
III.1.4 Microscopio electrónico de barrido (MEB)	42
III.2 Microanálisis. Rayos	44
III.2.1 Rayos X característicos	44
III.2.2 Filtros β	47
III.2.3 Identificación de la sustancia cristalina	49
III.2.4 El difractor	51
III.3 Microsonda electrónica (EDS y WDS)	53

CAPITULO IV PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE SECCIÓN TRANSVERAL PARA EL ME

IV.1 Características de las muestras	55
IV.1.1 Fabricación de las películas delgadas	55
IV.1.2 Alúmina y Zirconia	56
IV.2 Corte de la muestra	56
IV.2.1 Corte de la muestra	58
IV.2.2 Proceso de corte	60
IV.3 Pulido mecánico	61
IV.3.1 Proceso del pulido mecánico	63
IV.4 Pulido mecánico de alta precisión	64
IV.4.1 Proceso del pulido mecánico de alta precisión	68
IV.5 Pulido iónico	70
IV.5.1 Cámara de ionización	70
IV.5.2 Factores que influyen en el pulido iónico	73
IV.5.3 Corriente iónica y rango de adelgazamiento en la muestra	75
IV.5.4 Parámetros para el sistema YSZ/Al ₂ O ₃	76
IV.6 Preparación de la muestra para el microscopio de barrido	78

CAPITULO V RESULTADOS

V.1 Microscopía Electrónica de Barrido	80
V.2 Microscopía Electrónica de Transmisión	83
V.3 Difracción de electrones	88
V.4 Análisis Químico. Rayos X y EDS	92

CAPITULO VI DISCUSIONES

CONCLUSIONES

ACTIVIDADES A REALIZAR EN EL FUTURO

BIBLIOGRAFIA

RESUMEN

Las fuentes de energía significan para la humanidad un medio de evolución. Desde que el hombre descubrió el fuego y le dio uso comenzó la búsqueda de nuevas fuentes de energía. Una de ellas, cuyo estudio se inició en el siglo XVIII, es la transformación de energía química en energía eléctrica dando lugar a la Pila Voltaica. Actualmente se conocen un número grande de tipos de baterías que permiten transformar la energía química en eléctrica y la preocupación principal de la Ciencia en esta rama es el aumentar la eficiencia de éstas. Entre las diferentes pilas o celdas, una que en estos momentos se encuentra con bastante actividad en el campo de la investigación es la Celda Combustible de Oxido Sólido (SOFC, Solid Oxide Fuel Cells en inglés) ya que su aplicación tecnológica es enorme. Una de estas aplicaciones es, por ejemplo, su uso en los generadores de las naves espaciales.

En este trabajo de tesis se ha caracterizado estructural y químicamente la interface substrato-película delgada en celdas combustibles de estado sólido por medio de microscopía electrónica, tanto de transmisión como de barrido, microanálisis químico de rayos X característicos y difracción de electrones y rayos X. Como resultado se obtuvo una película delgada altamente homogénea, sin fracturas y sin huecos, sobre un substrato de alumina porosa. La película delgada presenta como estructura la fase monoclinica de la Zirconia y está formada por granos de dimensiones nanométricas. La composición del substrato representó dos fases de alúmina: en su mayoría es Corundum y en menor proporción Alfa-Alúmina. Ambos tipos de alúmina tienen una celda hexagonal-romboedral y la única diferencia que representan son las dimensiones del eje c.

Posteriormente, en un futuro cercano, se analizará la caracterización estructural de las reacciones con los electrodos por medio de técnicas de microscopía electrónica para examinar las reacciones interfaciales entre película y substrato. Los resultados de esta investigación presentaran el análisis de una tecnología adecuada para SOFC's.

INTRODUCCION

Desde la primera crisis petrolera de 1973, las perspectivas de energía a nivel mundial han cambiado. La guerra del golfo en 1991 reenfatizó la importancia global del material más comercializado a nivel mundial, el petróleo crudo. Por lo tanto la mayoría de los países desarrollados han intentado reducir su dependencia de petróleo diversificando sus fuentes de energía. Un punto importante que también han tenido que tomar en cuenta en el proceso de investigación de estas fuentes es el cuidado del medio ambiente. De esta manera en los últimos años se ha discutido fuertemente el efecto que tiene, por ejemplo, el dióxido de carbono sobre el calentamiento atmosférico. Además los estudios han demostrado conclusivamente que los recursos de combustible fósil de la tierra deben ser mantenidos para asegurar un futuro sostenible. Por lo tanto, para solventar estos problemas, las celdas combustibles prometen ofrecer una alternativa atractiva a los modos de obtención de energía.

Existen diversos tipos de celdas combustibles que dependiendo de su electrolito operaran a ciertas temperaturas; dichas celdas son usadas para varias funciones en la tecnología. Las celdas combustibles de polímero sólido, por ejemplo, son usadas con gran eficiencia en automóviles. Las Alcalinas han sido usadas para misiones espaciales. Sin dejar de mencionar que las celdas combustibles de óxido sólido podrían ser usadas en gran escala en aplicaciones suscitadas por la generación de energía eléctrica. Algunas de estas celdas han sido usadas en motores de vehículos. Un sistema de óxido sólido usualmente esta compuesto por un cerámico que realiza la función de un electrolito líquido. Si las celdas combustibles llegaran a tener gran demanda en el transporte sería un gran avance, pues se tendría un ambiente libre de residuos contaminantes.

Para desarrollar celdas combustibles de oxido solidó (SOFC) es indispensable obtener películas delgadas de materiales que funcionen como electrolitos y cuya resistencia ohmica sea despreciable; al mismo tiempo la película delgada debe ser de una densidad tal que sea impermeable tanto al aire como al gas combustible. El método de sputterig magnetronica de radiofrecuencia ha sido escogido como la

técnica de fabricación de estas películas delgadas debido a que permite el depósito a bajas temperaturas de todos los materiales que componen la celda y además permitiéndonos un excelente control sobre el espesor de la película, su estructura, el esfuerzo intrínseco, su adhesión y composición^{1,2}. Para su desarrollo es vital el diseño de películas delgadas y entender los cambios microestructurales interfaciales que se producen en las reacciones entre los electrodos y los electrólitos.

Invertir económicamente en la investigación sobre celdas combustibles es en estos momentos un punto de alta prioridad en los países desarrollados. Estas representan una fuente alternativa de inagotable energía.

A continuación comentaremos los objetivos y los puntos que justifican el presente trabajo de tesis. En el capítulo I se presentan los principios físicos y químicos básicos necesarios para entender la forma en que las celdas combustibles funcionan. En el capítulo II se comentan los tipos de celdas combustibles y sus características, así como las ventajas y métodos de fabricación de las celdas combustibles de óxido sólido. En el capítulo III detalla las características de las técnicas de análisis estructural y químico que se usaron en el presente trabajo de tesis como son la microscopía electrónica, el microanálisis de rayos X característicos y la difracción electrónica y de rayos X. En el capítulo IV se presenta el proceso de preparación de las muestras de celdas combustibles de estado sólido para su análisis por las técnicas descritas en el capítulo III; la preparación de muestras es esencial en todo tipo de investigación que se realice en la Microscopía Electrónica de Transmisión y en este capítulo se describirá con detalle el proceso seguido en nuestro caso. Los resultados obtenidos se presentan en el capítulo V y su discusión en el capítulo VI. Se termina la presentación del presente trabajo de tesis con las conclusiones obtenidas.

OBJETIVO

El objetivo de este estudio es el de caracterizar estructural y químicamente películas delgadas para SOFCs de zirconio estabilizada con itrio (YSZ) sobre sustratos de alúmina. La YSZ funciona como óxido conductor iónico a partir de una temperatura dada y cuyo mecanismo de conducción se basa en vacancias del ion óxido³. Se evaluará las características estructurales y químicas de las películas delgadas así como el sustrato, los cuales serán examinados por varias técnicas analíticas entre las que se encuentra la microscopía electrónica y la difracción de rayos X.

JUSTIFICACIÓN

Varios intentos se han hecho en el desarrollo de SOFC usando zirconio estabilizado. Sin embargo a la temperatura de operación convencional, alrededor de 1000°C, es difícil establecer un tiempo de vida largo para las celdas y se necesitan costosísimos materiales resistentes al calor para los electrodos y las interconexiones. Una alternativa para resolver estos problemas es utilizar un electrólito en forma de película delgada ya que las celdas combustibles con electrólitos en esta presentación pueden operar en rango de temperaturas de 600 a 800°C debido a su baja resistencia interna^{4,5 y 6}. Otra alternativa es usar electrolitos de alta conductividad. Hay numerosos electrólitos sólidos con conductividad iónica mucho más grande que la presentada por el circonio estabilizado. Entre estas se incluyen, por ejemplo, Bi₂O₃ estabilizado, CeO₂ con impurezas, y algunas perovskitas³. Todos estos, sin embargo, presentan un número considerable de problemas de producción y deficiencias de operación que deben ser tomadas en cuenta y resolverlas si se quiere utilizar estos materiales como electrólitos sólidos para las SOFCs. El sistema YSZ que funge como electrólito y electrodo combustible, fue escogido principalmente por el razonable costo de los materiales, su estabilidad y a la excelente actividad catalítica al combustible⁷. Por lo tanto el objetivo del presente trabajo es la caracterización estructural y químico de películas delgadas del electrólito con baja resistencia.

CAPITULO I

CONCEPTOS FUNDAMENTALES.

Para entender el funcionamiento de las celdas combustibles, comentemos en este capítulo los procesos químicos y físicos que ocurren en la electrólisis, pilas voltaicas y celdas solares.

I.1 Electrólisis.

El experimento de electrólisis de agua consiste en la descomposición del agua (electrólito) por el paso de una corriente eléctrica. El diseño experimental es muy sencillo (figura I.1):

se colocan los electrodos del generador de corriente eléctrica en el electrolito: el electrodo de entrada (cátodo), va a traer a los iones positivos del electrolito H^+ mientras que en el electrodo de salida (ánodo) atrae los iones negativos, O^- .

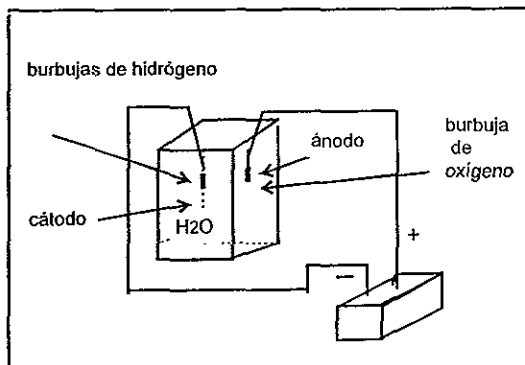


Fig. I.1 Esquemmatización del proceso de electrólisis, teniendo como electrolito al agua.

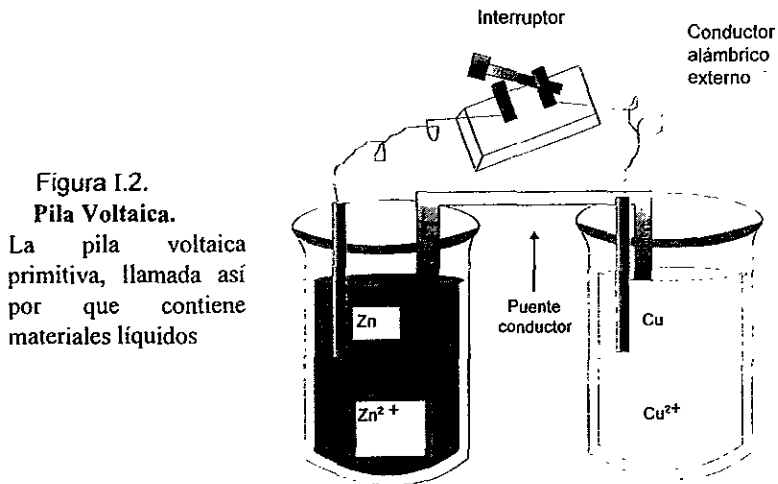
Si este proceso (electrólisis) es invertido, el oxidante, portador de oxígeno, es alimentado al cátodo donde se **reduce**, i.e el oxígeno disminuye su estado de oxidación (gana electrones). El combustible (hidrógeno) es alimentado al ánodo donde es **oxidado**, i.e el átomo libera electrones los cuales viajan hacia un circuito externo. Dicha reacción en la que un elemento incrementa su número de oxidación (pierde electrones) y otro elemento disminuye su estado de oxidación (gana

electrones) se le conoce como reacción de **oxidación-reducción**⁸. El flujo de electrones entre el ánodo y el cátodo a través del **circuito externo** produce electricidad del tipo de corriente directa o continua. A continuación se da un ejemplo de tal proceso.

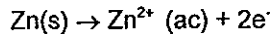
1.2 Pila Voltaica.

Un aparato en el que se separan las reacciones de oxidación-reducción mediante un puente conductor y pueden conectarse los electrodos con un conductor externo para obtener trabajo eléctrico útil se llama pila galvánica o pila voltaica⁸, dichos nombres dan mención a dos físicos: Galvani (1737-98) descubrió la producción de una corriente eléctrica que él atribuyó a fuerzas fisiológicas (1791) pero Volta, más tarde, demostró que procedía del intercambio o movimiento de electrones.

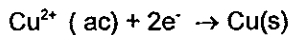
Una pila voltaica primitiva es aquella que contiene materiales líquidos. Para producir la reacción se coloca un electrodo de zinc en una solución que contenga una baja concentración de iones de zinc y un electrodo de cobre en una solución que contenga una alta concentración de iones de cobre(II). Las dos soluciones se conectan mediante un puente conductor como se muestra en la figura 1.2



Como las dos soluciones no están en contacto directo, no ocurre reacción alguna. Sin embargo, si se conectan los dos electrodos mediante un alambre, puede ocurrir la transferencia de electrones por el flujo de electrones (electricidad) a través del alambre. La oxidación se lleva a cabo en el electrodo de zinc de acuerdo a la ecuación:

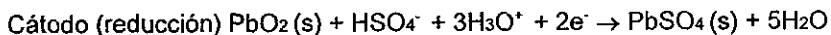
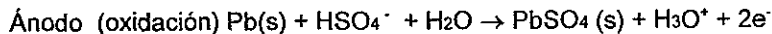


Al electrodo en donde ocurre la oxidación se le llama ánodo. Los electrones pueden fluir por el alambre externo, lo cual conduce a la reducción en el electrodo de cobre llamado cátodo de acuerdo con la ecuación:



La reacción ocurrirá espontáneamente y la corriente fluirá a través del alambre.

Otro tipo de pila voltaica líquida sería las que usan los automóviles, llamadas baterías que es el nombre a un conjunto de dos o más pilas. Una batería típica de 12 volts para automóvil consiste de seis pilas de 2 volts. Cada pila consiste de un electrodo de plomo en ácido sulfúrico y un electrodo de óxido de plomo(IV) en ácido sulfúrico⁸. Las reacciones que se llevan a cabo cuando se usa la batería son:



Conforme se usa la batería, se forma PbSO_4 . Una batería descargada tendrá los electrodos convertidos a PbSO_4 ; y puede recargarse, conectándola a una fuente externa de corriente opuesta al flujo normal de corriente para forzar las reacciones en la dirección inversa. El hecho de que la reacción de carga es la inversa de la reacción de descarga permite que la batería se recargue mientras se usa el automóvil. Las baterías dejan de trabajar cuando los electrodos se rompen o la solución de ácido sulfúrico se contamina.

1.3 Pilas Secas.

En la pila seca ordinaria, ver figura I.3, el ánodo es una barrita cilíndrica de carbón coronada con un casquete de bronce en extremo superior. El cátodo es de cinc y forma la envoltura de la pila. El electrolito lo constituye una pasta húmeda de cloruro de amonio y dióxido de manganeso que rodea a la barra de carbón; esta mezcla elimina las diminutas burbujas de gas que se forman en la barra ya que si de dejara acumular el gas, éste evitaría el flujo de la electricidad. En la actualidad este tipo de pila es la más comercializada por su uso en la mayoría de aparatos eléctricos. Se pueden encontrar en el mercado con varios valores de voltajes de acuerdo con su uso y tamaño: 1.5V, 9V, 12V, etc..

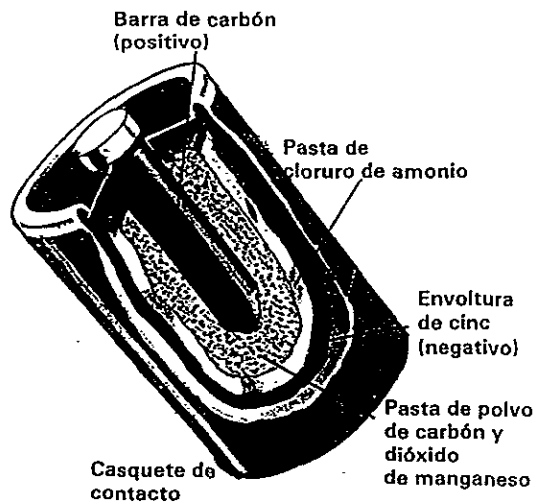


Figura I.3.

Diseño de una pila Seca.

I.4 Celdas Solares.

La energía solar total que recibimos en la faz de la tierra es aproximadamente 7.45×10^{17} KWH anualmente. Esta puede ser convertida a energía eléctrica por varios métodos tales como la fototérmica, fotoquímica, fotoelectroquímica, fotobioquímica y fotovoltaica. Entre todos estos procesos, el más notable por ser el mejor depurador y el más eficiente en el modo de conversión a energía eléctrica es la fotovoltaica (PV). A los dispositivos que transforman la energía solar a eléctrica mediante el efecto fotovoltaico se les llama celdas solares.

La conversión de energía solar a eléctrica por la tecnología fotovoltaica, ha tenido gran avance sobre otros tipos de obtención o conversión⁹. Por ejemplo los sistemas fotovoltaicos son estables, requieren poco mantenimiento, no tienen un tamaño crítico y comienzan su operación al exponerlos al medio ambiente.

Para la optimización del dispositivo fotovoltaico se requiere de un material que cumpla las siguientes condiciones: que absorba la energía solar en pequeños espesores de material (centenas de micras), que la luz interactúe con el material produciendo cargas positivas y negativas, y que dichas cargas tengan una duración tal que puedan llegar a la zona del campo eléctrico separador¹⁰. Entre los materiales existentes que cumplen estos requisitos están los semiconductores.

I.4.1 Conceptos físicos básicos de los semiconductores.

Hay dos modelos para explicar las propiedades eléctricas de los semiconductores, el modelo de las ligaduras de valencia y el modelo de las bandas de energía¹¹. El primer modelo es el más conveniente para la explicación cualitativa del comportamiento del semiconductor; el modelo de bandas es un estudio más cuantitativo.

a) Modelo de ligaduras de valencia.

El número de electrones que se hallan en la órbita externa de cada átomo de un elemento establece la valencia de éste. Los electrones de valencia al no estar ligados a ciertos átomos en particular, tienen libertad para moverse en el seno del material. Al aplicar un campo eléctrico se provoca un movimiento global de los electrones determinando una corriente eléctrica. La influencia de la temperatura sobre la conductividad de un semiconductor es tal que el material es un buen aislador cuando la temperatura es extremadamente baja y un buen conductor cuando la temperatura es alta.

La conductividad eléctrica del semiconductor se origina a causa de la liberación de cargas originalmente vinculadas a los centros iónicos del cristal, a la liberación de cargas vinculadas a ciertas impurezas o a una combinación de los dos efectos. Cuando las impurezas tienen un efecto despreciable sobre la conductividad, el material constituye un semiconductor intrínseco. Si la conductividad se debe principalmente a la acción de las impurezas, el material forma un semiconductor extrínseco.

semiconductor intrínseco. Al aumentar la temperatura, la energía térmica comunicada a los electrones resulta suficiente para que se liberen, "rompiendo" sus ligaduras, y pueden moverse al azar a través del cristal. Al producir una ruptura, queda una vacante; esta vacante recibe el nombre de hueco y representa una carga positiva. El átomo correspondiente se transforma en un ion positivo. El puede "robar" con cierta facilidad un electrón de una ligadura vecina con lo que se produce la transferencia del hueco a otra posición en la estructura cristalina. En presencia de un campo eléctrico moderado, los electrones ligados sufren la acción de una fuerza que, aunque insuficiente para liberarlos, aumenta la probabilidad de que puedan pasar a ocupar una vacante próxima en la dirección en que actúa la fuerza. Cuando un hueco llega al electrodo negativo, emerge de éste un electrón que la neutraliza, anulando la carga positiva del ion. Esto da lugar al desplazamiento de un electrón a lo largo del circuito externo al semiconductor y a la deficiencia de un electrón en el

electrodo positivo, lo que crea por consecuencia un nuevo hueco en el primero, listo para actuar como portador de corriente.

Semiconductor extrínseco. En este proceso de contaminación, los átomos impureza reemplaza a los átomos originales. Los átomos impureza han entregado (donado) electrones libres al cristal sin producir ningún hueco. Al aplicar un campo eléctrico, la corriente que circula es la resultante del desplazamiento de los electrones donados por la impurezas, los huecos y electrones producidos a pares por ruptura de ligaduras de valencia. Los átomos como impurezas se les conocen como donadores.

Los materiales semiconductores con impurezas donadoras se clasifican como de tipo n, porque los portadores de corriente electrones.

Si el material semiconductor puro se contamina con un elemento de valencia menor que el del elemento constituyente del semiconductor, los átomos de impureza aceptaran electrones de los átomos del material original, las impurezas de este tipo se denominan aceptoras. Al aplicar un campo eléctrico, la corriente es el resultado del desplazamiento de huecos creados por los átomos de impureza, de los electrones y los huecos creados a pares por la ruptura de ligaduras de valencia normales. Cuando el grado de contaminación y la temperatura son tales que los huecos positivos son responsables de la mayor parte de la corriente, dicese que el material es de tipo p.

Se producen pares de electrón-hueco en un semiconductor como consecuencia de la ruptura de las ligaduras de valencia. Para romper una ligadura de esta clase se necesita una energía que puede obtenerse térmicamente o por absorción de un fotón luminoso, siempre que la frecuencia asociada con éste sea suficientemente alta. Los semiconductores utilizados en la práctica son muy sensibles a la luz en la región del infrarrojo próximo y en la región visible del espectro.

b) Modelo de bandas de energía.

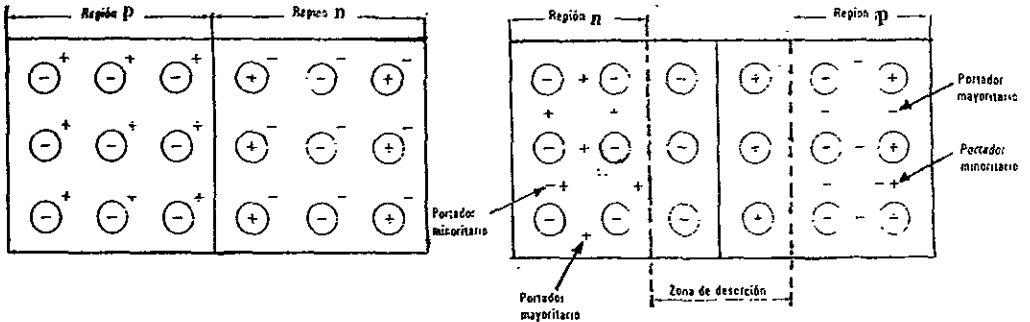
Si un átomo recibe energía suficiente es posible que uno de sus electrones, en estado normal o excitado, se aleje tanto del núcleo como para escapar por completo a su influencia, i.e. el electrón se desprende del átomo y se dice entonces que éste se ha ionizado. El electrón resulta así un electrón libre y el átomo ion positivo. Los niveles de energía están tan próximos los unos a los otros que la diferencia de energía entre ellos deja de ser significativa, por lo que se les considera en su conjunto como una banda de energía permitida. La banda formada por la aparición del primer nivel de excitación se denomina banda de conducción, mientras que la que deriva del nivel de valencia recibe el nombre de banda de valencia. En estado de excitación la banda de conducción normalmente no están ocupados por electrones. Entre las bandas permitidas pueden existir bandas prohibidas, en estas bandas no hay niveles de energía permitidas. La altura de la banda prohibida tiene particular importancia en la teoría de los semiconductores y es la energía E_g , que es la energía necesaria para romper una ligadura de valencia y producir un electrón libre, tal valor es una característica de cada material.

En el semiconductor intrínseco el nivel de energía E_g es la altura de la banda prohibida, mientras que en los semiconductores extrínsecos el efecto de la presencia de impurezas es el de dar niveles de energía permitidos adicionales en la banda prohibida.

c) Unión p-n

En un cristal semiconductor se hace variar el contenido de impurezas a lo largo de una dirección determinada dando lugar a una sección tipo p y a una sección tipo n. A la temperatura del cero absoluto, los electrones donados de la región n y los huecos de la región p permanecen vinculados a sus átomos padres, ver figura I.4a. Si la energía térmica comunicada a la estructura del cristal es suficiente para que los electrones y los huecos de los átomos de impureza se liberen y también para crear nuevos pares electrón-hueco por ruptura de las ligaduras de valencia, los portadores

liberados podrán moverse a través del cristal y comenzar por tanto la difusión de huecos hacia la zona n y de electrones hacia la zona p. En el estado de equilibrio los electrones que emigran hacia la zona p dejan tras sí iones donadores positivos descubiertos, a la vez que los huecos que migran hacia la región n dejan iones aceptores negativos sin cubrir en la zona p. Estas cargas efectivas crean en la unión p-n un campo eléctrico que se opone al proceso de difusión, figura I.4b. A cada lado de la conjuntura se crea una capa fina en la que prácticamente no hay portadores, la cual recibe el nombre de zona de deserción. La diferencia de potencial electrostático entre las regiones n y p es una medida de la cantidad de energía necesaria para llevar un hueco de la región p a la región n, o un electrón de la región n a la p. Esta diferencia de potencial recibe el nombre de potencial de barrera. La altura de la barrera de potencial en equilibrio depende del material (de la altura de su banda prohibida) y de los grados de contaminación.



a) Para $T = 0^{\circ} \text{K}$.

b) A temperatura ambiente

Los átomos de impurezas inmóviles se representan por medio de un signo de polaridad rodeado por un círculo; los signos de polaridad no rodeados representan a su vez, electrones o huecos.

Figura I.4 Distribución de carga en la unión pn.

1.4.2 Celdas solares. Funcionamiento.

Básicamente la conversión fotovoltaica ocurre en por tres procesos separados⁹.

- i) La absorción de luz crea un par electrón-hueco en un apropiado semiconductor.
- ii) Agrupación y separación de estos portadores por un campo eléctrico interno.
- iii) Distribución de una carga externa.

El efecto fotovoltaico se descubrió en 1839 cuando Beequerel puso de manifiesto la existencia de un fotovoltaje si se iluminaba un electrodo de una solución electrolítica¹⁰. En cuerpos sólidos se descubrió por vez primera en el selenio cuarenta años mas tarde. En 1954, P. Rappaport describió la aplicación de una unión p-n a la conversión de energía radiactiva en energía eléctrica.

Fundamentalmente, para que el efecto fotovoltaico se produzca en un sólido se precisa la existencia de una heterogeneidad en el gradiente de impurezas (celda convencional p-n), la afinidad electrónica o la anchura de la banda prohibida del material (heterounión). Dicha heterogeneidad es capaz de afectar al sistema de portadores libres, electrones y huecos, mediante la aparición de campos electrónicos internos. Bajo condiciones de iluminación se crean pares electrón-hueco en exceso sobre las concentraciones de equilibrio en el volumen semiconductor que son separados por el campo eléctrico de la unión p-n provocando la aparición de una corriente eléctrica en la carga conectada exteriormente. El valor máximo viene dado por

$$\lambda < hc/E_G \quad \dots (*)$$

h : cte. planck, c : velocidad de la luz

E_G : anchura de la banda prohibida.

Los fotones cuyas longitudes de onda sean superiores al máximo establecido por la condición de la ecuación (*) no serán capaces de crear pares electrón-hueco y no serán absorbidos. Por el contrario, los fotones cuya energía supere el valor de E_G crearán pares y la energía en exceso será disipada por el cristal.

El material deberá cumplir las siguientes condiciones: que absorba la energía solar en pequeños espesores de material (centenas de micras), que la luz

interaccione con el material produciendo cargas positivas y negativas, y que dichas cargas tengan una duración tal que puedan llegar a la zona del campo eléctrico separador. Entre los materiales existentes, que cumplen estos requisitos son los semiconductores. Estos materiales tienen una zona de energía prohibida (gap) que determina el rendimiento teórico máximo del dispositivo, pues fotones de una energía menor que la energía del gap no pueden crear pares de cargas en el semiconductor. De esto se deduce que los materiales más adecuados tendrán un gap comprendido entre 0.9 y 1.5eV. De dichos materiales, los que tienen el suficiente desarrollo tecnológico son el GaAs y Si.

Para una combinación apropiada de muchas celdas, por ejemplo 36 celdas, la eficiencia teórica esperada es alta: 72%. La tecnología para PV tiene que ser necesariamente basada en forma de películas delgadas, cuyo grosor típico para éstas va desde 5 a 50 μ m, por lo que a dicho dispositivo finalmente reduce su costo ya que la actual desventaja de la celda solar es su elevado costo⁹.

Históricamente, la primera celda solar de película delgada producida fue emprendida por Clevite Corporation en U.S.A y S.A.T en Francia. Sin embargo, debido a su mala calidad fue retirada del mercado. Hoy en día, Sanyo, Fuji y Sharp de Japón, producen de 2 a 3 MW por año. Tales celdas son aplicables para la electrónica de bajo poder.

La celda solar es un excelente sistema puesto que es una fuente de energía que tiene poco impacto nocivo al medio ambiente. Sin embargo, como la generación de poder por la celda solar esta limitada al día, y es dependiente del tiempo, tal celda no puede ser usada como un sistema fundamental para abastecer energía por sí sola. La baja densidad de energía dada por la celda solar dificulta el abastecimiento suficiente de energía para ciudades densas como Japón y México. Tal celda puede ser usada solo como una fuente auxiliar. La celda solar podría ser instalada en el desierto o en el océano, y la generación de poder podría ser utilizado en la descomposición del agua por electrólisis para así producir hidrógeno, el cual entonces sería posible almacenarlo y transportarlo a lugares donde se generaría energía por medio de celdas combustibles. La combinación de celdas solares y celdas combustibles junto con un sistema de abastecimiento d.c de interrumpido

proveedor de energía puede crear un sistema eficiente, práctico y sin residuos dañinos.

CAPITULO II

CELDAS COMBUSTIBLES

Las pilas galvánicas secas al igual que la compuesta por sustancia líquida dejaran de trabajar cuando se consuman sus reactivos. Una pila en la que se suministra continuamente los reactivos y se eliminan continuamente los productos se les llaman Celdas Combustibles. Las Celdas Combustibles son realmente un nuevo método, importantísimo en la obtención de energía eléctrica.

II.1 La celda combustible

Las Celdas Combustibles son una fuente de alta eficiencia que transforman la energía química a energía eléctrica además de que no dañan el medio ambiente^{12,13}. La principal diferencia entre las celdas combustibles y las baterías es que las primeras podrán disponer continuamente de combustible y oxidante mediante una fuente externa. La celda combustible mas simple utiliza, hidrógeno como combustible y oxígeno como el oxidante y opera en forma inversa al funcionamiento del conocido experimento de electrólisis de agua. Una celda combustible consiste de dos electrodos (el ánodo y el cátodo) separados por un electrolito. El combustible alimenta al ánodo donde es oxidado y libera electrones hacia un circuito exterior. El oxidante alimenta al cátodo donde se reduce y los electrones del circuito son aceptados. El flujo de electrones

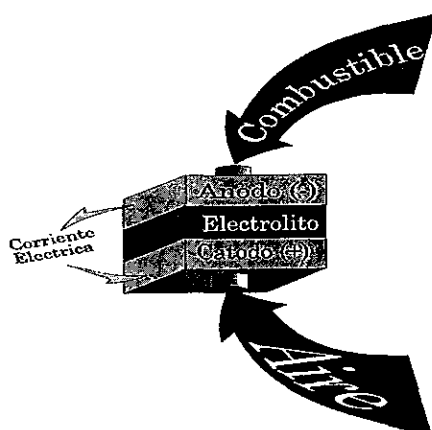


Figura II.1 Componentes básicos de la celda combustible para la generación de corriente eléctrica.

entre el ánodo y el cátodo a través del circuito externo produce corriente eléctrica directa (figura II.1). Desde un punto de vista práctico las celdas combustibles no operan como unidades sino que tienen que estar conectadas varias en serie para producir el voltaje requerido. A esta serie de celdas se les da el nombre de batería. Un componente llamado separador bipolar o interconector, conecta el ánodo de una de las celdas con el cátodo de la siguiente. Las baterías de celdas combustibles pueden ser configuradas en serie o en paralelo; también puede utilizarse como unidad dependiendo de la aplicación particular.

Las celdas combustibles fueron primeramente usadas en aplicaciones espaciales en donde el hidrógeno puro y el oxígeno son disponibles. En el espacio terrestre el hidrógeno ha sido generado de hidrocarburos fósiles o fuentes de biomasa, también puede ser obtenido en gases mezclados que contengan hidrógeno como en el dióxido de carbón, monóxido de carbón, agua y quizás nitrógeno.

En la conversión de energía la celda combustible tiene una eficiencia del más del 70%, lo cual representa un método de generación de energía importante. Dicha fuente es adecuado para la generación de energía a gran escala, inclusive en para la región polar. Por lo tanto existe gran interés en la fabricación e investigación de celdas combustibles.

La celda combustible convierte la energía química del combustible directamente a energía eléctrica sin la necesidad de pasar por la energía térmica, su eficiencia de conversión no esta sujeta al principio de Carnot. Comparado con métodos convencionales de generación de energía, las celdas combustibles presentan varias ventajas: substancialmente mayor eficiencia de conversión, una alta eficiencia con respecto a la carga, mínima restricción de colocación, potencial para congeneración y mínima producción de contaminantes.

Los principios de operación de las celdas combustibles fueron primeramente reportados por Sir William Grove en 1839. El utilizo una celda combustible con ácido sulfúrico diluido como electrólito y la operó a temperatura ambiente.

II.2 Tipos de celdas combustibles

En el desarrollo de la tecnología para la obtención de energía y su utilización ha dado una nueva visión al futuro en la fabricación de celdas combustibles que dependiendo de sus características tendrán una variedad de usos. Los tipos de celdas más empleadas son^{14,15}.

1. Celdas combustibles alcalinas (AFC; temperatura de operación 60 a 90°C), se basan en electrólito de KOH y requieren de hidrógeno puro y oxígeno relativamente puro. Estas celdas han sido exitosamente usadas en las misiones espaciales Apolo y Transbordador Espacial donde el agua que se produjo se uso para beber; tales celdas no pueden tolerar el dióxido de carbono. En la práctica estas celdas tienen un tiempo de vida de 2000 a 4000 horas.

2. Celdas combustibles de polímero sólido (SPFC; temperatura de operación 60 a 100°C); el electrólito de polímero sólido (principalmente una membrana Nafion de DuPont) es un conductor iónico de hidrógeno. El ánodo requiere de hidrógeno puro pero el cátodo puede operar al medio ambiente. Fueron desarrolladas para aplicaciones espaciales, se usaron en el programa Gemini; actualmente son las primeras candidatas a utilizarse en automóviles.

3. Celdas combustibles de ácido fosfórico (PAFC; temperatura de operación 200°C); estas celdas operan con hidrógeno puro y actualmente se encuentran en el mercado. La corriente de salida de estas celdas es de aproximadamente 150 mA/cm², donde un voltaje de operación de 0.7V corresponde a aproximadamente 100 mW/cm² lo que representa 1 KW/m². Estas Celdas han sido las mas desarrolladas hasta ahora y una planta de 11 megawatts fabricada a partir de este tipo de celdas combustibles ha sido probada en EU en 1987 y casi comercializada. Sin embargo el manejo de sus materiales componentes es problemático ya que su electrólito esta en estado líquido además de presentar otros problemas como durabilidad y decrecimiento de su

eficiencia. Otros problemas son la corrosión de los electrodos y polarización del material de los electrodos producido por efectos de carga.

4. Celda combustible de carbonato fundido (MCFC; temperatura de operación 600°C). El electrólito más común utilizado en este tipo de celdas es un eutéctico de carbonato de litio y potasio en una matriz de aluminato de litio. Las celdas trabajan tanto con hidrocarburos como con aire. Esto es una ventaja sobre las celdas combustibles de baja temperatura. Sin embargo ya que este electrólito es un conductor iónico carbonatado, el dióxido de carbono tiene que ser aplicado al cátodo en mezcla con el aire; de otra manera el electrólito se degenera. Este proceso incrementa la complejidad de la operación. Existe además varios problemas en los materiales utilizados que deben ser resueltos y que conciernen principalmente a la corrosión de los electrodos y la modificación estructural de los materiales y el sellado de la celda. Presenta una potencia de salida de 100 W/cm². Las MCFCs son improbables que existan con capacidad menor de 1 MW.

5. Celdas combustibles de óxido sólido (SOFC; temperatura de operación 1000°C). Este es el tipo de celda que puede ser de gran utilidad en las aplicaciones estáticas. Las SOFCs no presentan problemas de corrosión ni de sellado como las MCFCs ya que tienen todos sus componentes en estado sólido. La celda se basa en un electrólito de óxido sólido que es un conductor iónico de oxígeno. Para asegurar una excelente conductividad en el electrólito, la celda debe operar en temperaturas de 900 a 1000°C; Más alta temperatura de operación significa que los requerimientos en los materiales para las otras componentes son muy especiales. La eficiencia de estas celdas puede ser de 60%. Sistemas de celdas que trabajen con hidrógeno en lugar de metano presentaran baja eficiencia por el antecedente del proceso de deformación. La potencia obtenida en la actual generación de SOFCs es de aproximadamente 200mW/cm². Potencias de 1550mW/cm² (0.516V, 3A/cm²) ha sido reportado por Sasaki et al en 1992.

II.3 Comparación entre los tipos de celdas

El mayor problema de las celdas AFC, SPFC y PAFC (además de los problemas que representan los materiales utilizados) es que operan con hidrógeno y no metano. Esto significa que el combustible tiene que pasar a través de un proceso de reformado para convertir el gas natural en hidrógeno antes de ser aplicado a la celda. Este paso extra reduce la eficiencia de las celdas a un 40% o peor. Por el contrario los dos tipos de celdas MCFC y SOFC que operan a altas temperaturas pueden operar con metano e hidrocarburos de alto grado usando un proceso de reformación interna. Esto podría representar una gran ventaja sobre las celdas de baja temperatura.

En MCFCs y SOFCs, el agua es producida en el electrodo combustible porque el electrólito conduce el oxígeno de el cátodo al ánodo. El vapor necesario para la reacción es entonces obtenido simplemente por reciclamiento. pero desafortunadamente ambos tipos de celdas necesitan altas temperaturas para su operación lo que las convierten en un problema.

Las celdas utilizadas para la producción de energía en el consumo industrial utilizan como combustible el hidrocarburo. Entre éstas se encuentran en desarrollo la celda combustible de ácido fosfórico (PAFC). La celda combustible de carbono fundido (MCFC) y la celda de oxido sólido (SOFC). Todas operan a temperaturas relativamente altas (200 a 1000°C); estas celdas no pueden tolerar el óxido de carbón.

En la tabla 1 se hace un resumen de datos básicos de las celdas combustibles¹⁵ arriba mencionadas.

TABLA 1

**DATOS BÁSICOS DE LAS CELDAS COMBUSTIBLES
MAS EMPLEADAS**

TIPO ^(a) DE CELDA	RANGO DE TEMPERATURA (°C)	GAS COMBUSTIBLE (PRIMARIO)	OXIDANTE	EFICIENCIA ELÉCTRICA DE LA CELDA (%) TEÓRICA PRÁCTICA	OTROS
ALKALINA AFC	60-90	H ₂ (PURO)	O ₂ (PURO)	83 60	SENSIBLE CO ₂
MEMBRANA SPFC	80	H ₂	O ₂ AIRE	83 60	SENSIBLE CO ₂
ACIDO FOSFORICO PAFc	160-220	H ₂	O ₂ AIRE	80 55	SENSIBLE CO ₂
CARBONATO FUNDIDO MCFC	600	METANO GAS NATURAL Y CARBÓN H ₂	O ₂ AIRE	78 55-65 47-50	
ÓXIDO SOLIDÓ SOFC	800-1000	METANO GAS NATURAL Y CARBÓN H ₂	O ₂ AIRE	73 60-65 44-47	

(a) El nombre que reciben las celdas es dado según el electrólito empleado.

II.4 Celdas combustibles de óxido sólido

Las celdas combustibles de óxido sólido (SOFCs) fueron ideadas a partir del descubrimiento de Nerst sobre electrólitos de estado sólido en 1899. La operación de la primera SOFC la realizaron Baur y Preis en 1937 y desde entonces su tecnología ha mostrado un excelente progreso^{12,13}. Las SOFCs son altamente ecológicas: generan electricidad a partir de gases naturales de una forma eficiente y limpia. Ellas son una de las más prometedoras celdas combustibles para uso industrial y casero debido a su buena estabilidad química a altas temperaturas, su alta potencia, no presenta polarización en sus electrodos y es más fácil de manejar.

Las SOFCs presentan muchas ventajas sobre los otros tipos de celdas combustibles: el uso de un electrólito sólido elimina problemas de corrosión y de manejo, pueden ser fabricadas en capas muy delgadas y los componentes de conexión de la celda pueden ser configurados en formas únicas que no son posibles si se usara electrólitos líquidos. Este hecho permite que el diseño de las celdas presenten cada día mejoramientos. Las altas temperaturas de operación de estas celdas (mayores a 800°C) promueven una rápida cinética de reacción, permiten reformar los combustibles de hidrocarburo dentro de la celda (reformación interna) y produce una alta calidad al generar el calor adecuado para usarlo en la cogeneración o reinicio del ciclo. De esta manera, los sistemas de energía basados en SOFC pueden ser simple y mucho más eficiente que otros sistemas.

Varios programas de investigación a nivel mundial han fabricado prototipos del SOFC pero hasta ahora existen algunos problemas relacionados con los materiales a utilizarse que deben ser solucionados antes que las celdas sean aceptadas como un método viable en la generación de energía a gran escala. Si las SOFCs tienen tiempo de vida largo, de 20 o más años, es vital el diseño de sus películas delgadas y entender los cambios microestructurales interfaciales que se producen en las reacciones entre los electrodos y los electrólitos.

El desarrollo de SOFCs se ha visto favorecido principalmente por la búsqueda de mejores electrolitos sólidos que presenten una alta conductividad y mejoramiento de la potencia al variar el apilamiento estructural de la celda.

También por la caracterización de los materiales utilizados como electrodos y el desarrollo de nuevos métodos de fabricación; principalmente los que permiten obtener películas delgadas policristalinas de los electrólitos sólidos, ya que este tipo de películas eliminaría el problema de temperatura de operación debido a la baja resistencia interna de el electrólito. Sin embargo hasta la fecha existe poco trabajo con respecto al estudio de la microestructura y a la tecnología de películas delgadas para estas celdas. Recientemente la investigación sobre las SOFCs ha recibido mucha atención, reflejando ampliamente el interés sobre esta tecnología. Las compañías Westinghouse y Allied Signal Aerospace de los EU, la Asociación Nacional de Investigación Japonesa con el proyecto Moonlight y la Comunidad Económica Europea han realizado una intensa actividad en la investigación de SOFCs y el establecimiento de plantas prototipo con capacidades de varios cientos de Kilowatts. Celdas combustibles con potencia de multikilowatts, basadas en el electrólito de zirconio estabilizado, han sido operadas por cientos de horas y han mostrado un excelente desempeño.

II.5 Descripción de la fabricación de SOFC.

Para una alta ejecución de las SOFCs es indispensable hacer un electrólito delgado que tenga una resistencia ohmica significativamente pequeña; al mismo tiempo la capa del electrólito sólido debe ser una barrera al aire o a la dosis del gas combustible para que éstos no la atraviesen y se produzca la reacción requerida. Una película de óxido sólido funciona como electrólito en la celda combustible, el método de sputtering magnetrónico de radiofrecuencia (SMRF) es usado en la depositación tanto de la película de platino (como electrodo) como la película de zirconio estabilizado con itrio YSZ (como electrólito) sobre substratos de alúmina porosa y usando una capa de vidrio como aislante.

En la figura II.2 se da una idea sobre la secuencia de fabricación de la celda de película delgada de YSZ. Primero, el platino (material de los electrodos) es depositado en el substrato formando un rectángulo (8mm x 20mm) con un espesor de alrededor de 2 μ m. Un disco de alúmina porosa (30 mm de diámetro y 2mm de

espesor) es utilizado como el sustrato. Así que, YSZ se deposita sobre el electrodo y la superficie del disco. Finalmente, sobre la superficie de YSZ se pinta un rectángulo (8mm x 20mm) con pasta de platino. En la otra área de la superficie de YSZ se cubre con pasta de vidrio para prevenir una inesperada fuga. Ambos cuadrados (8mm x 20mm) de capas de platino son los electrodos.

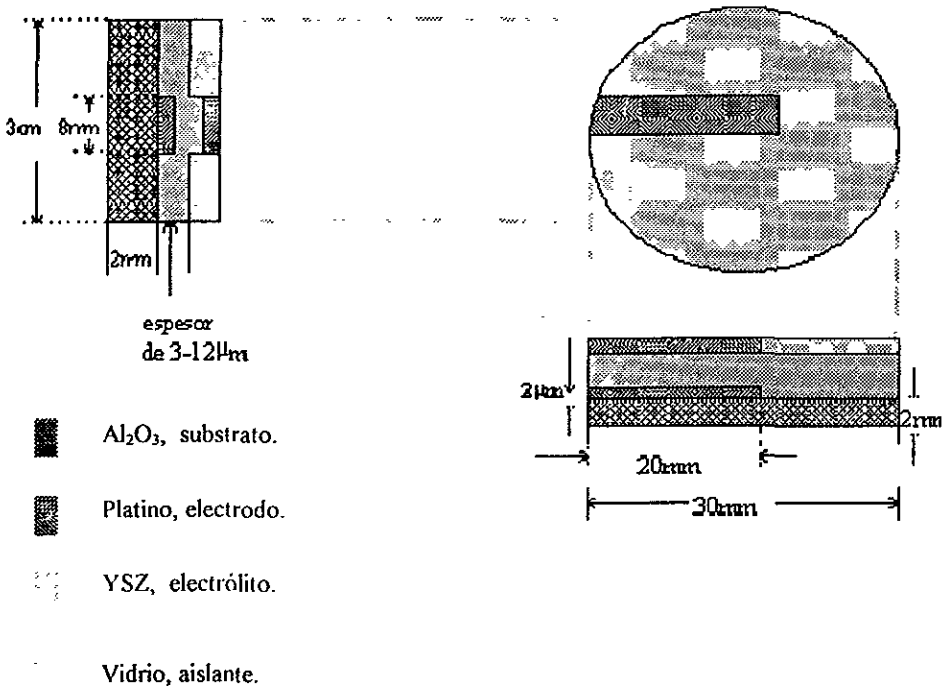


Figura II.2
Esquema sobre el diseño de fabricación de una celda combustible de óxido sólido mostrando sus componentes y dimensiones.

II.6 Funcionamiento de la celda combustible de película delgada.

En la figura II.3 se muestra el montaje experimental donde se prueba el funcionamiento de la celda combustible. El disco de alúmina es soportado por dos tubos de mullita en un horno eléctrico. La película delgada de la celda es colocada hacia arriba de la superficie del disco. Un anillo de vidrio es utilizado para sellar las superficies entre el disco y los tubos de mullita. Saturando el hidrógeno con vapor de agua (a temperatura ambiente), esta mezcla es llevada como combustible hacia la superficie superior de la celda. Así, la capa de pasta de platino funciona como el electrodo combustible. En la parte inferior del disco, el aire es llevado hacia la capa de platino que se encuentra en sandwich a través de los poros del substrato y la película YSZ; así el substrato funciona como un electrodo de aire. Un termopar es colocado alrededor de el electrodo combustible para monitorear la temperatura.

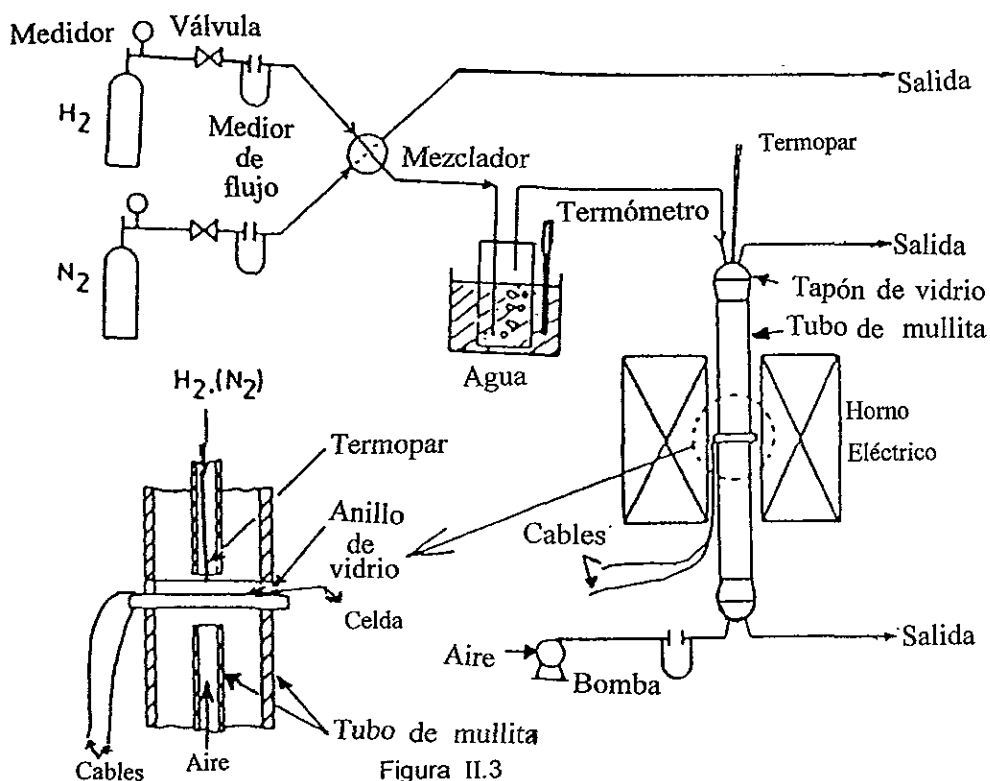


Figura II.3

Montaje experimental para probar el funcionamiento de las celdas combustible de película delgada

Cuando se enciende el horno y los electrodos son alimentados con los gases adecuados, en el electrólito se presenta la conducción. Para el funcionamiento de la celda descrita en la figura II.2, el ánodo puede ser alimentado con hidrógeno, H. Pero debido a que la celda no es acuosa, de manera que contenga H₂O₂ para así poder producir "iones portadores", el hidrógeno es saturado con vapor de agua previamente, resultando así una reacción de reducción, $H(H_2O)^*_n$, donde n esta entre 1 y 4. Por otro lado, el cátodo es alimentado con aire, donde ocurre la oxidación. Tal concentración de gradientes en el electrólito, activa la conducción de tal forma que los iones portadores producidos de un electrodo son consumidos por el otro, registrándose así una corriente¹⁴.

II.7 Condiciones y propiedades del electrolito (YSZ) para SOFC

La película delgada electrólítica de las SOFCs debe tener una conductividad iónica alta y una electrónica despreciable y para reducir las pérdidas por sobrepotencial ohmico, debe ser lo más delgado posible. El número de transferencia iónica debe ser cercano a la unidad. Esta película debe ser además muy densa para evitar el cruzamiento de reactantes. Una permeabilidad a los gases de menos de 10⁻⁷cm²/s reduce la densidad de corriente de fuga por cruzamiento a un nivel 1 mA/cm². Se ha reportado que las películas delgadas de zirconio estabilizado con ytrio (YSZ) con densidades menores de 90% del valor teórico tienen permeabilidad mayores a 10⁻⁷cm²/s y aquellas con densidades dentro de 92-93% de la densidad teórica tienen permeabilidad despreciables. Apartir de esto se puede concluir que las muestras de YSZ teniendo densidades mejores que 94% de la densidad teórica son adecuadas para las SOFCs. La película delgada electrólítica es la más frágil de todos los componentes que conforman la SOFC.

La película delgada de YSZ es uno de los electrólitos sólidos ampliamente estudiados para las SOFCs debido a su bajo costo, alta conductividad y dificultad para ser contaminada. Sin embargo estas películas son difíciles de fabricar ya que necesitan ser bastante delgadas, mecánicamente estables y inerte a gases. Por lo tanto el método de SMRF es el adecuado para depositar este tipo de películas sobre

substratos porosos para las SOFCs, solo se requiere establecer las condiciones óptimas de fabricación.

II.8 Situación actual y venidera de las celdas combustibles

Las SOFCs presentan estrictos requerimientos sobre los materiales a utilizarse como sus componentes. Los procesos de fabricación de cerámicas necesitan cada vez mejores diseños y equipos para incorporar los materiales dentro de la configuración de las baterías. Actualmente el desafío técnico importante es el mejoramiento de los materiales adecuados y la fabricación de las estructuras cerámicas. La Ingeniería de polvos cerámicos, los métodos de síntesis y procesamiento juegan un papel importante en la tecnología de las SOFCs.

Para realzar la importancia de la investigación en celdas combustibles, veamos algunos números. El Departamento de Energía (DOE) en los E.U. ha gastado en los 90's cerca de 50 millones en dólares para la investigación de celdas combustibles de óxido sólido y de carbono fundido para plantas de energía, así como también destino cerca de 20 millones en dólares para la investigación de celdas combustibles aplicadas al transporte. El departamento de Defensa de ese país gastó alrededor de 24 millones en dólares en una planta de energía de prueba, constituida por celdas combustibles. Esta planta abastecerá calor y energía a las bases militares ubicadas alrededor de la ciudad Vandenberg en California.

El sistema de energía generado por celdas combustibles hacia el año 2000 podrían exceder a los tres billones de dólares de acuerdo al reciente estudio de Arthur D. Little, Inc. Otro estudio proyecta que para el año 2007 la demanda de las celdas combustibles para transportación será de 9 billones de dólares.

La alta dependencia de energía y la incrementación de exportación hoy en día podría llevarnos al "shock petrolero" sufrido en los E.U. en los 1970's. En ese país los vehículos de pasajeros consumen 6 millones de barriles en petróleo por día. Además, el Departamento de Energía de E.U. comenta que si el 10% de automóviles en circulación se abastecieran por medio de celdas combustibles, el aire

contaminado sería regulado y 60 millones en toneladas del gas dióxido de carbono sería eliminado, y con esto se ahorraría 800 000 barriles al día de petróleo.

CAPITULO III

MICROSCOPIA ELECTRONICA Y TECNICAS DE ANALISIS (RAYOS X, EDS Y WDS)

Al poder asociar una longitud de onda a las partículas y el poder de usar partículas en vez de luz, aumenta por *varias ordenes de magnitud* la resolución. El microscopio óptico ha alcanzado prácticamente el límite de resolución teórico impuesto por la longitud de onda de la luz. El inicio del desarrollo práctico del microscopio electrónico, lo marcaron los experimentos de David y Germer, en 1927 y en 1938 E. Ruska construyó el primer microscopio electrónico con una resolución que *sobre pasaba por mucho* la del microscopio óptico¹⁶. Aquí describiremos en forma breve el diseño y funcionamiento de un microscopio electrónico así como la difracción electrónica y de rayos X, que son las técnicas que utilizaremos para caracterizar estructuralmente las celdas combustibles de estado sólido.

III.1 Microscopio electrónico.

Los procesos físicos en los que se basa el diseño del microscopio electrónico y sus componentes son los mismos que el de un microscopio óptico, ambos tienen lentes condensadoras, objetivas, intermedias y proyectoras; su principal diferencia estriba en el sistema de iluminación: el primero usa electrones y el óptico luz visible. Tal condición determina el tipo de lente, para el microscopio óptico son de vidrio mientras que para el microscopio electrónico son bobinas. En la figura III.1 se presenta esquemáticamente los componentes del microscopio óptico como el electrónico.

Dependiendo de la información que se quiera extraer al ser observada la muestra, se utilizara un tipo de diseño especial de microscopio ya que los procesos

de interacción entre electrones y muestra determinara los diferentes modos de análisis. a) Imagen de un microscopio óptico b) Imagen de un microscopio Electrónico c) Patrón de difracción de electrones

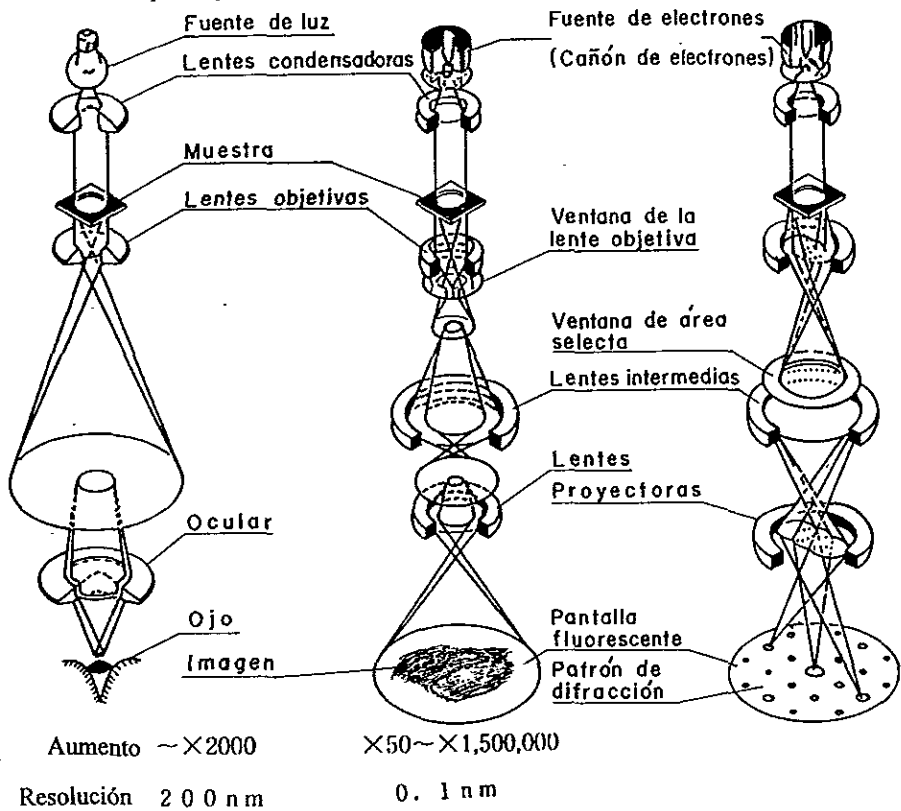


Figura III.1

Esquematzación de los componentes del microscopio óptico y electrónico.

Quando el haz de electrones interaccionan con la muestra se producen varios tipos de señales, las que nos permitirán hacer la caracterización estructural y química de tal muestra. Entre estas señales se encuentran: 1) **Electrones retrodispersados y secundarios**, estos nos darán información sobre la superficie de la muestra, teniendo así una imagen topográfica. Estos electrones son fuente de

información para la microscopía electrónica de barrido (MEB). 2) **Electrones absorbidos**, nos darán información sobre la conductividad de la muestra. 3) **Electrones Auger** y **rayos x** característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer por lo tanto, un análisis químico de ella; y 4) los que atraviesan la muestra, **electrones transmitidos** y **difractados** son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio

En la figura III.2 se muestra esquemáticamente la interacción del haz electrónico-muestra y las señales que se originan.

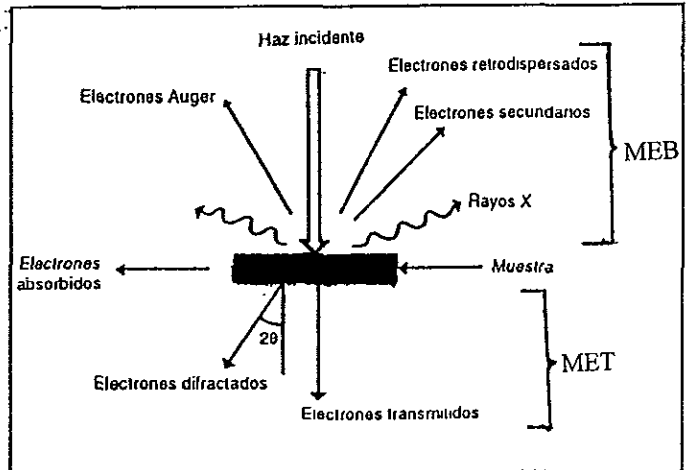
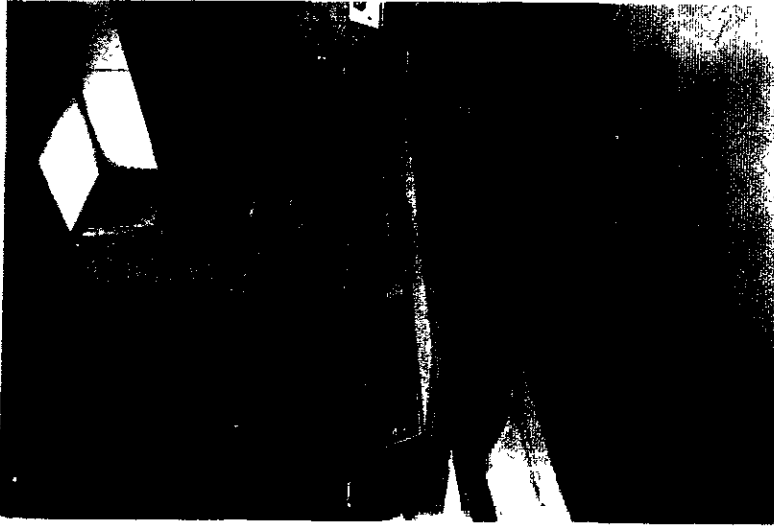


Figura III.2 Señales que se originan durante la interacción del haz electrónico con la muestra en observación.

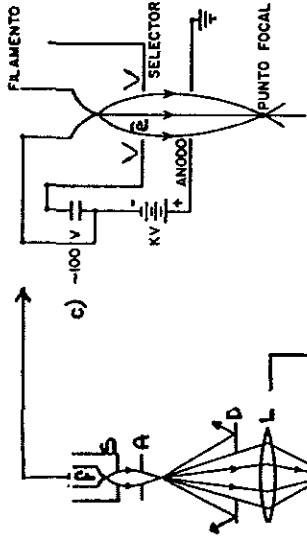
III.1.1 Microscopio Electronico de Transmision (MET).

El MET^{16,17} esta conformado fundamentalmente de un cañón de electrones, lentes condensadoras, lentes objetivas y lentes proyectora, (figura III.1b). El MET consiste de una columna cilíndrica (figura III.3) que esta a un vacío de al menos 10^{-7} Torr (1 Torr = 1mm de Hg) para evitar frenado de los electrones así como para darle mayor tiempo vida al filamento. En la parte superior del cilindro se encuentra el cañón electrónico, es la única lente electrostática, tal diseño hace posible la producción del haz electrónico: los electrones emitidos termiónicamente son

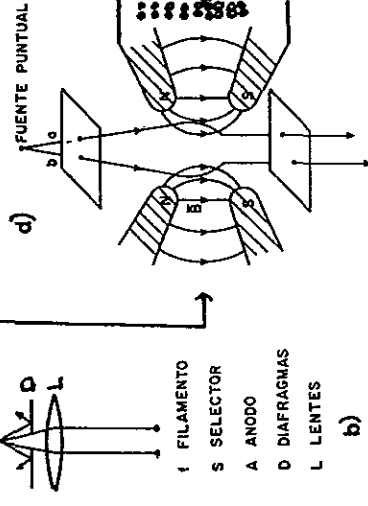
producidos por el filamento que sirve como uno de los electrodos (cátodo) de la lente, el otro electrodo (llamado selector, ánodo) es un capuchon metálico con una abertura central; si tal arreglo es elevado a un potencial 10^2 ó 10^3 veces más negativo que el filamento se producirá el efecto de enfoque y ayudará a la homogeneidad del flujo emitido. El movimiento de los electrones en una lente electromagnética experimenta una fuerza perpendicular a su velocidad y a la dirección del campo. En la figura III.3b se muestra el esquema de las lentes condensadoras; el diafragma D_1 impide el exceso de electrones en la columna y el diafragma D_2 es el que determina el cono de electrones que formará el haz definitivo. El enfoque y la amplificación se realizan al variar la corriente de las bobinas constituyentes de las lentes electromagnéticas (figura III.3e).



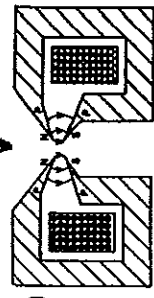
a)



c)



b)



e)

EMBOSINADO
 HIERRO DULCE

N,S POLOS MAGNETICOS
 P PIEZAS POLARES

Figura III.3. a) Microscopio Electrónico JEOL 100cx, b) Trayectoria del haz electrónico desde la fuente de electrones hasta la muestra, c) Diagrama del cañon electrónico, d) Trayectoria del haz electrónico dentro de un campo magnético, e) Diagrama de las lentes electromagnéticas.

II.1.2 Difracción electrónica.

Cuando el haz electrónico interactúa con la muestra se originan varios procesos (figura III.2). En este caso nos interesan los fenómenos que se detectan después de que los electrones han viajado y salido del otro lado de la muestra. ¹⁸Para esto hay que imaginarnos en forma simplificada la producción de electrones transmitidos y difractados tal y como se muestra en la siguiente figura III.4.

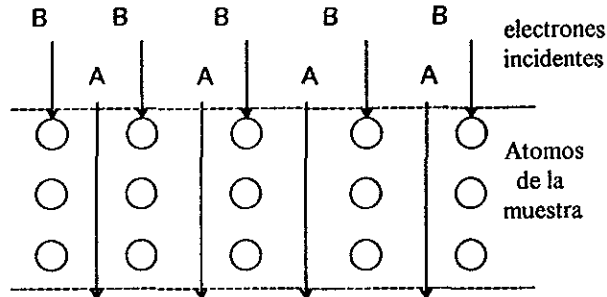


Figura III.4 Diseño simplificado de la producción de electrones transmitidos y difractados.

Los electrones viajando en las líneas A pasan de forma más o menos fácil a través de la muestra. Mientras que los electrones que son afectados por la dispersión viajan en las líneas B interactuando, y son desviados de su trayectoria. Por lo tanto, del otro lado de la muestra se tendrá electrones transmitidos y difractados.

Tanto Von Laue como Bragg determinaron las condiciones necesarias para la difracción aunque por enfoques distintos. Estas condiciones planteadas sólo dan las direcciones de los haces, no las intensidades. En la figura III.5 se muestra un arreglo atómico sobre planos de la red cristalina con distancia interplanar d . El haz primario (de longitud de onda λ) incide con un ángulo θ sobre estos planos. La interferencia constructiva ocurre cuando la diferencia entre las trayectorias recorridas por 2 rayos reflejados en los planos de la red es un múltiplo entero de la

longitud de onda. En la figura III.5a esta diferencia es de $2x$. También se observa que la relación que guarda x con respecto a d es $\text{sen}\theta = x/d$. Con la condición que $2x = n\lambda$, por lo que la ecuación de Bragg es:

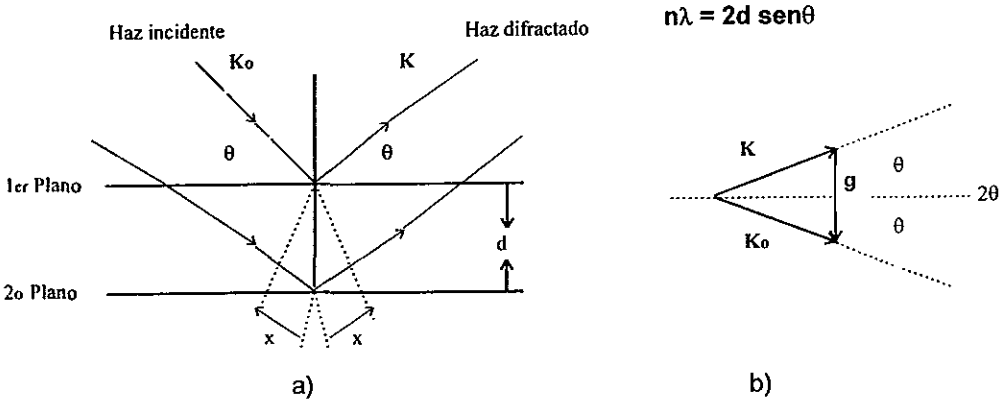


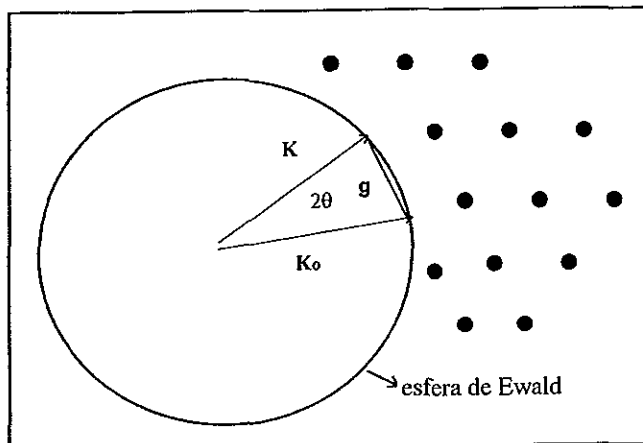
Figura III.5 Arreglo geométrico para demostrar la ley de Bragg.

De la figura III.5b se obtiene $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{g}$ donde \mathbf{k} y \mathbf{k}_0 son los vectores de los haces difractados e incidente respectivamente y \mathbf{g} es cualquier vector de la red recíproca. En el espacio recíproco todo lo que es grande en espacio real se convierte en pequeño y viceversa. Como estamos en presencia de dispersión elástica.

$|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}| = 1/\lambda$ donde λ es la longitud de onda. Generalmente se define $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$.

Con este razonamiento se origina la construcción de la llamada esfera de Ewald (figura III.6), una esfera dibujada en el espacio recíproco con radio $|\mathbf{k}| = 1/\lambda$. Todos los puntos de la red recíproca que toque la esfera de Ewald obedecen la ley de Bragg.

Figura III.6
 Construcción de la esfera
 de Ewald en el espacio



El vector g puede ser escrito como: $g = ha^* + kb^* + lc^*$ donde a^* , b^* , c^* son la base de la celda unitaria del cristal en la red recíproca; entonces g es perpendicular a la familia de planos con índices de Miller (hkl) y su longitud es el recíproco de la distancia interplanar d_{hkl} . $|g| = 1/d_{hkl}$

Los índices de Miller se utilizan para designar los planos cristalográficos de las estructuras cristalinas, y son los tres menores enteros que están en la misma proporción que los inversos de las intercepciones del plano con los ejes del sistema de referencia, generalmente el sistema cartesiano. En general, los índices de Miller se designan con las letras hkl por lo que el plano general es (hkl) .

III.1.3 Formación de la imagen en el MET.

En las figura III.7 se muestra esquemáticamente la trayectoria seguida de los electrones en el MET para formar la imagen y el patrón de difracción respectivamente.

Los fenómenos esenciales que permiten hacer esto se producen en la lente objetiva que pueden ser explicados en términos del diagrama mostrado en la figura figura III.8: los haces transmitido y difractado por separado se intersectan en el plano focal atrás de la lente formándose un patrón de difracción. Más adelante se

reunirán tanto transmitidos como difractados que provienen de un punto creándose una imagen real.

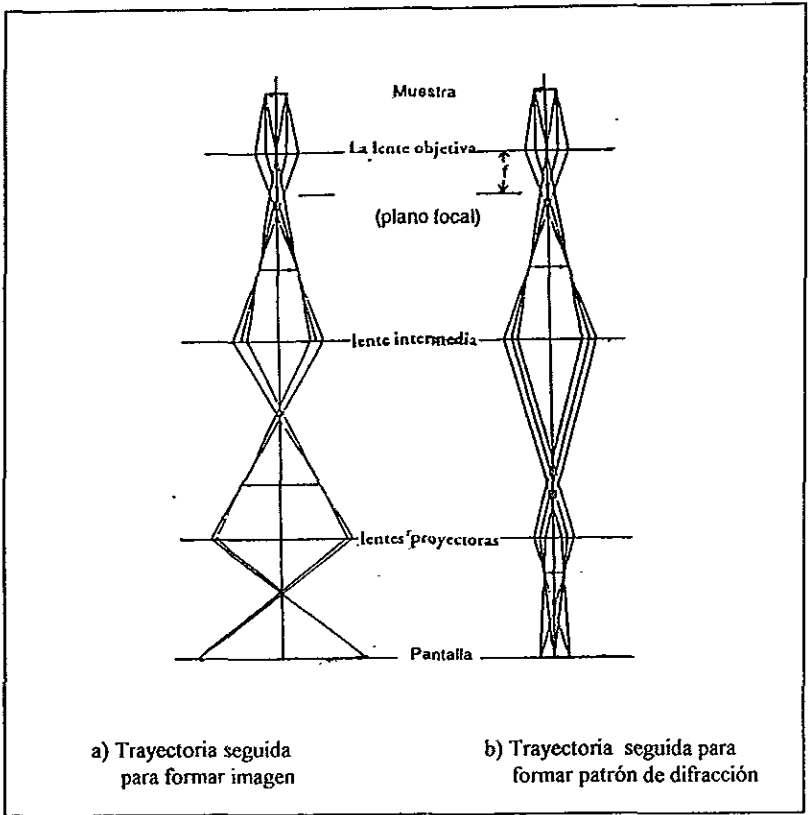
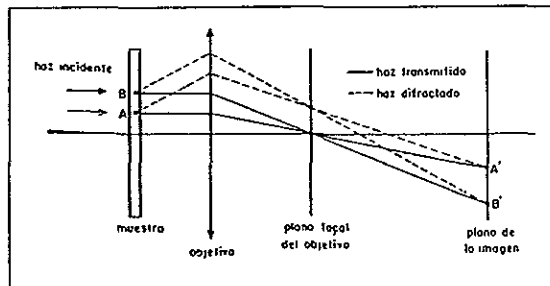


Figura III.7 Formación de la imagen en el microscopio óptico y electrónico.

Figura III.8 Trayectoria del haz electrónico para la formación de imágenes



Los haces que usa la lente objetiva (figura III.7) para formar la imagen de la muestra en el MET portaran información sobre las características estructurales de ésta. La imagen se obtiene de la siguiente manera (figura III.8), una vez que los electrones dejan la lente objetiva se enfoca el plano-imagen, esto se logra colocando la apertura lente objetiva (en el plano focal del objetivo), así sólo se permite pasar un solo haz. Si se deja pasar el transmitido se dice que se observa una imagen de **campo claro**; por otro lado si se deja pasar uno de los haces difractados se formara una imagen de campo oscuro. En la figura III.9 se muestra un ejemplo de tales imágenes. En imagen de **campo oscuro** sólo la región de donde proviene el haz difractado seleccionado se mostrará brillante y el resto de la imagen será oscura. La amplificación de la imagen real formada detrás del objetivo (primera imagen intermedia) se lleva a cabo por las lentes intermedias y proyectoras. Una pantalla fluorescente ó placa fotográfica se coloca en el plano imagen de la lente proyectora de manera que si existen diferencias en el número de electrones que llegan a cada punto se registran las diferencias correspondientes de la luz emitida por la pantalla. La pantalla tiene una substancia sensible a electrones (sulfuro de zinc) que al interactuar con los electrones emite luz visible.

Si se enfoca el plano focal de la lente objetiva se observa un arreglo de los haces difractados y transmitidos (figura III.10). Este arreglo recibe el nombre de **patrón de difracción**; tal aspecto geométrico será característico de la muestra, por lo que su análisis nos permitirá hacer el estudio de la estructura atómica de la muestra. La apertura localizada en el plano imagen de la lente objetiva se le conoce como apertura de área selecta, la cual nos permitirá seleccionar con alta precisión el área de donde proviene el patrón de difracción. El Microscopio Electrónico de Transmisión utilizado para este trabajo es el Jeol 100CX que cuenta con un portamuestras de doble inclinación.

A



B



Figura III.9 Imágenes de MET de polvo de zirconia estabilizada con itrio. A) Campo claro
B) Campo oscuro.

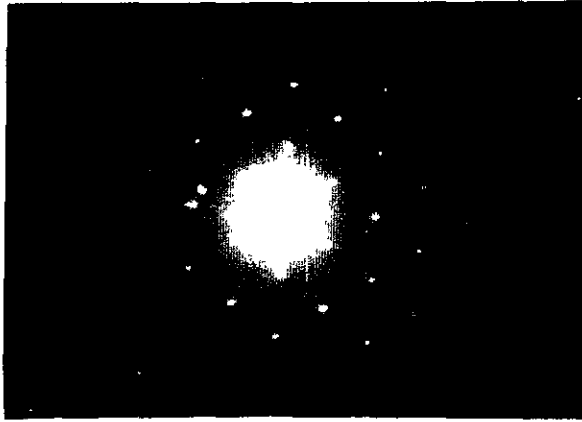


Figura III.10 Patron de difracción de area selecta tomada en el MET para alúmina.

III.1.4 Microscopio electronico de barrido (MEB).

El microscopio de barrido es un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, la superficie de los sólidos y la interacción de los electrones sobre tal sólido como: la orientación cristalina, la composición química, la estructura magnética o el potencial eléctrico. El principio de la microscopía de barrido es enfocar el haz electrónico sobre una pequeña área de la muestra y barrer en sección transversal la superficie detectando en cada zona una intensidad promedio de los electrones generados¹⁶. En la figura III.11 se muestra el modo de formación de la imagen en el MEB. Las señales producidas por los electrones emitidos son amplificadas por medio de un tubo de rayos catódicos. De esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo. Por lo tanto, la imagen en la pantalla de televisión de MEB es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra.

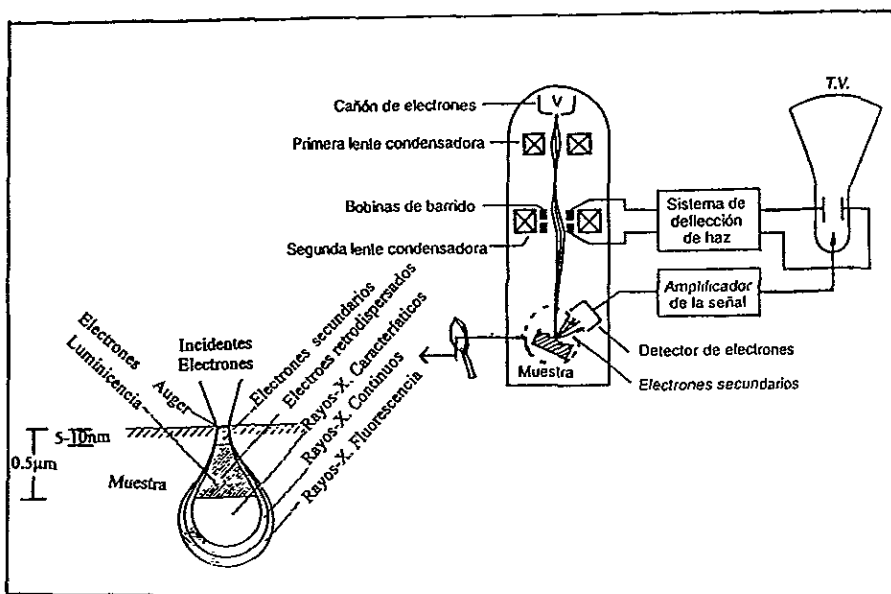


Figura III.11 Modo de formación de imagen en un microscopio electrónico de barrido

El impacto de los electrones con la muestra producirá colisiones, no sólo confinados a la superficie sino también a un volumen dentro de esta (figura III.11). El desparrame de estas colisiones semejan una botella esférica por debajo de la superficie y cuyo volumen se incrementa con la energía del haz y decrece con el número atómico del elemento que forma la muestra. Los electrones retrodispersados provienen de una región que se encuentra a $0.5\mu\text{m}$ por debajo de la superficie, mientras que los electrones secundarios sólo logran penetrar de 5 a 10nm . Por lo tanto, si queremos estudiar la superficie de la muestra utilizaremos electrones secundarios para formar su imagen. La imagen formada en el MEB dependerá de la capacidad de la muestra para emitir electrones secundarios. Si una región de la muestra emite más electrones que otra, la imagen correspondiente aparecerá con diferente contraste que el de una región con diferente emisión, y

consecuentemente veremos un contraste compuesto de zonas que van del claro al oscuro. El Microscopio Electrónico de Barrido utilizado en este trabajo es el JEOL SEM 6400 con unidad de análisis de rayos X característicos EDS de la marca NORAN.

III.2 Microanálisis, rayos X y microsonda electrónica

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética (fotones, correspondientes al rango de longitud de 0.1 a 45Å). Los generadores de rayos X tiene como componentes principales (figura III.15) un bulbo de vidrio de alto vacío, con dos electrodos a los que se les conecta un alto voltaje²². El electrodo negativo, o cátodo contiene un filamento emisor de electrones y es de forma tal que los electrones emitidos se enfocan en una pequeña región del ánodo, o electrodo positivo. El ánodo generalmente es de wolfranio (tungsteno), cuyo elemento puede soportar las altas temperaturas que resultan del bombardeo electrónico. Si se conecta a un alto voltaje entre los dos electrodos, los electrodos catódicos se aceleran a altas velocidades y adquieren la energía correspondiente al voltaje aplicado. Cuando llegan al ánodo, se frenan bruscamente, produciendo rayos X y calor.

III.2.1 Rayos X característicos.

Los rayos X característicos son característicos del elemento que los produce¹⁹ y permiten obtener el análisis químico de la muestra. Cuando un electrón de una capa interna del átomo sacado por un electrón de alta energía del haz, el átomo puede regresar a su estado base, a algún otro estado de baja energía, por dos caminos distintos: un electrón de las capas superiores puede ocupar el hueco en la capa interna emitiendo un fotón, o emitiendo otro electrón de una capa superior. La emisión de fotones produce un espectro característico de rayos X, mientras que los electrones emitidos son conocidos como electrones Auger

(descubiertos por Auger en 1925). Sus energías son características de los elementos que los emitieron. Por lo tanto, la medida de estas energías permiten el análisis químico cuantitativo.

Se dice que un átomo esta en su "estado base" cuando su energía total es mínima. El átomo está formado de electrones que se mueven en diferentes niveles o capas de energía llamados K, L, M, N ó O en los que se pueden acomodar 2, 8, 18, 32 y 18 electrones respectivamente. La energía de estos niveles decrece conforme aumenta la distancia al núcleo. Para excitar un átomo el haz electrónico debe tener una energía mas alta que la energía crítica para sacar un electrón de un nivel dado.

Las energías de los rayos X característicos son clasificados de acuerdo con el tipo de transición que las provoca. Por ejemplo, los rayos X "K" resultan de una transición de un electrón de otro nivel hacia el nivel K. Los rayos X "L" resultan de la transición de los electrones de otros niveles al nivel L, y así sucesivamente. Los rayos X característicos tienen subíndices que nos van a indicar de capa provienen (figura 18) por ejemplo el rayo X K se le etiqueta como $K\alpha$, $K\beta$ ó $K\gamma$ si provienen de capa L, M ó N respectivamente. los rayos X "L" son divididos en $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$ y $L\lambda$ y así sucesivamente con la serie M. Pero también existen subniveles de energía dentro de los niveles K, L, M, etc. El nivel L tiene tres subniveles, el nivel M tiene cinco, el nivel N tiene siete. Los rayos X relacionados con electrones de estos subniveles varían ligeramente, estas variaciones son tomadas en cuenta y, nuevamente son etiquetados, por ejemplo si la transición es de L a K se tiene rayos Característicos $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ y $K\alpha_3$ pero en este caso solo son representativos $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, esto es, por que en los subniveles L_i (con 2 electrones) y L_{iii} (con 4 electrones) la diferencia de energía es despreciable, por lo que es tomado en cuenta solo uno de ellos. Similarmente, el pico $K\beta$ es constituido por un doblete dado por la transferencia de dos de los 5 subniveles de M. Un tercer doblete, el pico $K\gamma$ es formado por los electrones transferidos, dos, de los cinco del subnivel N. El total de tales transferencias da el espectro característico "K". Para el espectro L

se ha identificado cerca de 30 picos. Un espectro típico de rayos X característicos es mostrado en la figura III.12.

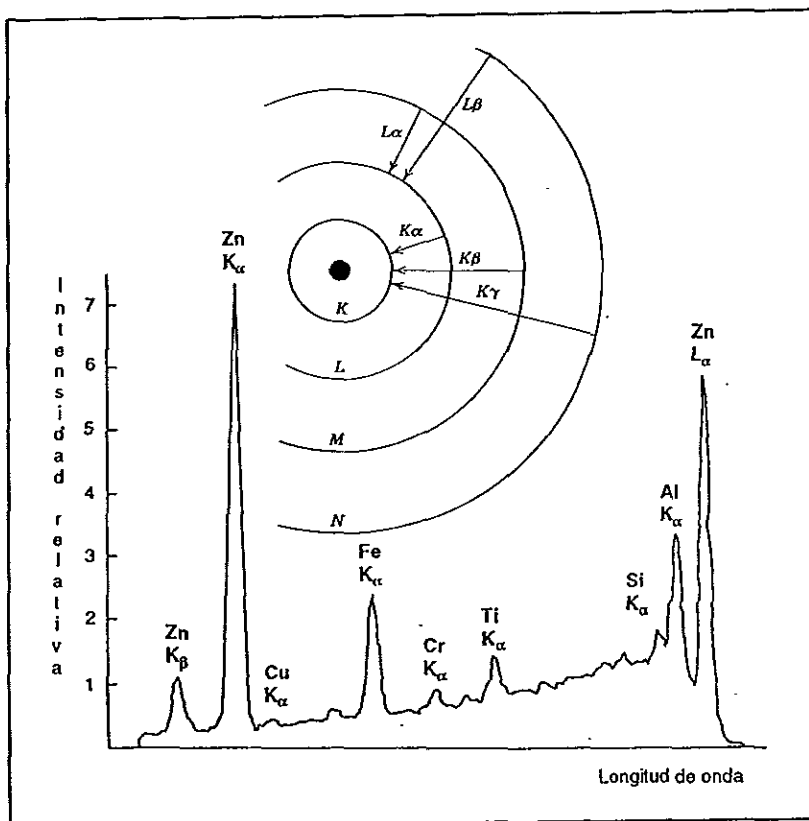


Figura III.12 Espectro típico de un microanálisis por rayos X característicos.

Si los electrones emitidos desde el cátodo de un tubo de rayos X tiene la energía para expulsar electrones de capa K, obviamente tales electrones podrán expulsar electrones de las otras capas. En la tabla 2 se da la longitud de onda emitida correspondiente a la serie K y la energía de excitación para varios blancos.

	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$	$K\alpha'$	$K\beta$	Potencial $K_{abs\ edge}$	de excitación $\frac{12.4}{K_{abs\ edge}}$
Ag	0.56378 Å	0.55936 Å	0.5608 Å	0.49701 Å	0.4858 Å	25.5 kV
Mo	0.71354	0.70926	0.7107	0.63225	0.6197	20.0
Cu	1.54433	1.54051	1.5418	1.39217	1.380	8.98
Co	1.79278	1.78892	1.7902	1.62075	1.608	7.71
Fe	1.93991	1.93597	1.9373	1.75653	1.743	7.10
Cr	2.29351	2.28962	2.2909	2.08480	2.070	5.98

Tabla 2. Longitud de onda correspondiente a la serie K emitida y la energía de excitación para ciertos blancos

probabilidades relativas de la transferencia de electrones a varias capas. Esto también depende particularmente del número de electrones en cada subnivel, conforme a lo observado la intensidad $K\alpha_1 : K\alpha_2$ es aproximadamente proporcional 2 : 1 para todos los elementos. La relación $\alpha_1 : \alpha_2 : \beta$, ha sido observada como 10:5:2 de un blanco compuesto por cobre. La componente $K\gamma$ del espectro es muy débil, no produce efectos de radiación detectable.

Solo el espectro K, y en particular los picos $K\alpha$ y $K\beta$, son significativos en la difracción de rayos X. El rango de longitud usual en la práctica va de 0.7 a 2.3 Å. Esta radiación es provista por el espectro K es dada por los elementos con número atómico de 42 a 24. Si la longitud de onda es mayor a la recomendada, esta sería fácilmente absorbida por la ventana del tubo de rayos X y por el aire, y por el contrario tal longitud esta por debajo a 0.5Å, la radiación es acompañada por una serie de radiación blanca.

II.2.2 Filtros β

Un rayo monocromático de rayos X es deseable para ciertos estudios de difracción, por lo que se propone que después de obtener el espectro K colocar un material que funcione como filtro²⁰; tal filtro absorberá el pico de la longitud de onda

no deseada. Por ejemplo la radiación producida por el blanco de cobre correspondiente a $Cu_{K\alpha}$ (1.5418Å) y $Cu_{K\beta}$ (1.3922Å), se requiere filtrar dejando pasar solamente $Cu_{K\alpha}$. Para esto se utilizara como filtro el elemento níquel, que tiene un limite de absorción correspondiente a 1.49Å. En la figura III.13 se describe el efecto de absorción de tal elemento: traslapando el rango de absorción del níquel con los picos correspondientes al espectro K en el cobre, se observa que la radiación α es relativamente transparente en el níquel, sin embargo la componente β es completamente absorbida por el elemento. A tal elemento se le llama filtro β , en la tabla 3 se dan algunos elementos que sirven como filtros para ciertos blancos.

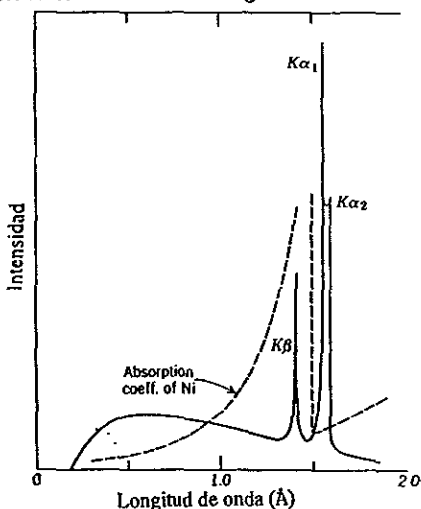


Figura III.13 Curva de absorción para un filtro de níquel superponiéndola a un espectro continuo de un blanco de cobre.

Blanco	$K\alpha$	$K\beta$	datos de filtros		
			filtro	grosor	perdida $K\alpha_1$
Cr	2.2909 Å	2.0848 Å	V (V_2O_5)	0.036 mm	48 %
Fe	1.9373	1.7565	Mn (MnO_2)	0.026	45
Co	1.7902	1.6208	Fe	0.012	39
Cu	1.5418	1.3922	Ni	0.015	45
Mo	0.7107	0.6323	Zr	0.081	57
Ag	0.5608	0.49701	Rh	0.062	59
			Pd	0.062	60

Tabla 3. Filtros.

El filtro β también reduce la intensidad de la radiación α . Parte de la radiación X es siempre absorbida cuando este pasa a través de la materia²². La intensidad del rayo transmitido I_x , después de pasar a través de un grosor x es atenuado de acuerdo a la atenuación obedece la ley exponencial

$$I_x = I_0 e^{-\mu x}$$

Donde I_0 es la intensidad del rayo incidente y μ es el coeficiente lineal de atenuación del absorbedor. Este coeficiente es dependiente de la densidad del absorbedor, $\mu_m = \mu / \rho$, con μ_m el coeficiente másico.

El grosor del filtro aumentara como la razón de la intensidad α/β , el valor 600/1 es usualmente recomendado en la literatura²⁰. Pero desafortunadamente con tal criterio la intensidad de la componente α es mas que reducida a la mitad. Parrish y Taylor han sugerido que un filtro suficientemente delgado solo incrementa la razón de 100/1. Los efectos de radiación producidos por $K\beta$ no son completamente eliminados, pero los efectos causados por $K\alpha$ son fácilmente reconocidos. La pérdida de intensidad de $K\alpha$ para ciertos materiales se muestra en la tabla 3.

III.2.3 Identificación de la sustancia cristalina

El principio de la identificación de la sustancia por difracción de rayos X fue descrita por primera vez por Hull en 1919 como sigue: " Cada sustancia cristalina produce un patrón de difracción; y cada mezcla de sustancias produce patrones independientes unos de otros, así que la fotografía obtenida en una mezcla es la superposición de las fotografías que podrían ser obtenidas por exposición de cada una de ellas por separado".

Al ir estudiando las sustancias surgió la necesidad de recopilar los datos obtenidos de las sustancias standard, para utilizarlas como herramienta de identificación rutinaria. En 1938, Hanawalt, Rinn y Frevel pertenecientes a la compañía de química Dow publicaron los datos obtenidos de polvos correspondientes a 1000 sustancias químicas, en donde se les daba un esquema simple para su clasificación y también usando los datos se podría identificar alguna sustancia desconocida. Meanwhile, Hanawalt fueron acumulando los datos obtenidos por polvos de minerales y los publicaron en 1942 en tablas para su identificación. El comite Joint de la Sociedad Americana de Atestiguamiento de Materiales y la Sociedad Americana de Rayos X y Difracción de Electrones se

reunieron para publicar los datos Hanawalt y otros disponibles como tarjetas en fila. Estos datos, cubrían alrededor de 1300 compuestos, los cuales fueron publicados como primera edición en 1942 bajo el título de **ASTM X-ray Powder Data Diffraction File**. Para 1964 el **ASTM X-ray diffraction** contenía mas de 11000 tarjetas.

Una típica tarjeta contenida en el **ASTM** se muestra en la figura III.14. Dicha tarjeta nos da información del material sometido a radiación X.

37-1484 ★

ZrO ₂		d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Zirconium Oxide	Baddeleyite, syn	5.087	3	001	1.6574	9	311
		3.698	14	110	1.6439	6	031
		3.639	10	011	1.6100	7	113
		3.165	100	111	1.5924	4	131
		2.841	68	111	1.5822	3	222
Rad. CuKα	λ 1.540598 Filter Mo-co. 4-sp Diff.	2.623	21	200	1.5459	8	131
Cell dim. 17.7	Int. Diffractometer U _{max}	2.606	11	020	1.5393	7	203
Ref. McMurdie, H. et al., Powder Diffraction Journal, 1 275 (1966)		2.540	13	002	1.5095	5	311
Syn. Monoclinic	S.G. P2 ₁ /a (14)	2.499	2	201	1.4960	5	312
a 5.3129(4)	b 5.2125(4) c 5.1471(5) A 1.0193 C 0.9875	2.3340	4	120	1.4777	8	113
α	β 99.218(8) γ	2.2845	<1	012	1.4520	1	320
Ref. Ibid.	Z 4 mp	2.2527	<1	111	1.4486	2	230
D ₂ 5.82	D _m SS/FOM F ₅₀ = 101.1(0076.39)	2.2138	12	112	1.4343	<1	032
Color Colorless		2.1919	5	201	1.4162	2	231
Peak height micranities. The mean temperature of the data collection was 25.5°. The sample was obtained from the Titanium Alloy Manufacturing Co. (1960) and was heated to 1300° for 48 hours. CAS# 1314-73-4. Spectrographic analysis showed that this sample contained less than 0.01% each of Al, Fe and Mg and between 0.1 and 0.01% each of Fe, Si and Ti. σ(1 ₀₀) = ± 1. There are a number of polymorphic forms of ZrO ₂ stable at different temperatures and pressures (Levin and McMurdie, 3). The structure of ZrO ₂ (baddeleyite) was determined by McCubough and Truoblood (1)		2.1805	5	121	1.4201	6	023
		2.0203	7	211	1.4165	4	132
		1.9910	6	202	1.3615	1	231
		1.8593	2	212	1.3494	<1	321
		1.8461	18	220	1.3398	<1	322
		1.8187	22	022	1.3253	2	223
		1.8038	13	221	1.3217	4	201
		1.7830	5	122	1.3113	1	400
		1.6937	11	003	1.3089	1	232
		1.6772	<1	221	1.3035	<1	040
		1.6571	11	310	-1.3005	<1	312

See following card

Figura III.14 Tarjeta de rayos X contenida en el ASTM

El número colocado en la parte superior izquierdo de la tarjeta sirve para identificar a la substancia. Los datos dados por las tres columnas en la tarjeta nos dan información de la distancia interplanar (d Å), de las intensidades relativas y los índices de Miller de las reflexiones. Las tarjetas marcadas con un estrella en la parte superior derecho indican que los datos son altamente confiables.

El archivo de tarjetas fue diseñado para ser usado como un libro de índices, dividido en dos secciones: el numérico (Hanawalt) donde se localiza una tarjeta y

entonces se identifica el compuesto cuando las distancias interplanares y las intensidades relativas son conocidas; el alfabético (o Davey) donde es enlistado en orden alfabético los nombres de las substancias, éste es dividido en cuatro partes: material inorgánico, orgánico, formula orgánica y mineral. En la tabla 4 se muestra parte de una página correspondiente al libro "The index to the x-ray powder diffraction file".

Tabla 4.
Página característica del
archivo de difracción de
rayos X.

3.55	2.18	1.86	90	100	90	CuInTe ₂	Copper indium telluride	6-0605
3.54	2.17	3.07	100	74	34	AlSb	Aluminum antimony	6-0233
3.54	2.17	3.07	100	41	32	SnI ₄	Tin IV iodide	6-0232
3.54	2.17	1.85	100	90	80	Li ₃ TiAs ₃	Lithium titanium arsenide	7-91
3.50	2.17	1.85	52	100	90	α-CuI	Alpha copper iodide	6-0623
3.54	2.16	3.19	40	100	83	BaCrO ₄	Barium chromate	1-1221
3.53	2.16	2.74	44	100	65	ZrB ₂	Zirconium boride	6-0610
3.54	2.16	1.86	100	100	90	Li-MnAs ₄	Lithium manganese (V) arsenide	14-43
3.53	2.16	1.85	80	100	80	α-Cu ₂ HgI ₄ (at 90°C)	Alpha copper iodomercurate (II)	3-0967
3.52	2.16	1.84	100	67	44	GaSb	Gallium antimony	7-215
3.51	2.16	1.84	100	100	70	Cu ₂ Te (high temp.)	Copper tellurium	7-106
3.52	2.16	1.83	100	100	90	Li ₃ MnAs ₂	Lithium manganese (III) arsenide	14-42
3.51	2.15	1.84	90	100	90	Li ₃ GeAs ₃	Lithium germanium arsenide	7-100
3.51	2.15	1.84	100	51	32	HgSe	Mercury (II) selenide	8-469
3.51	2.15	1.24	60	100	100D	AuGa ₂	Gallium gold	3-0969
3.51	2.14	3.05	100	50	45	Rb ₃ U ₆ F ₃₁	Rubidium uranium fluoride	10-137
3.50	2.14	1.83	100	80	70	Li ₃ SiAs ₃	Lithium silicon arsenide	7-148

Cada pagina del libro index esta dividido en columnas correspondientes a la distancia interplanar (de las tres reflexiones mas intensas), las intensidades relativas, la formula química, el nombre de la substancia, así como la colocación y número de tarjeta.

III.2.4 El difractómetro.

El difractómetro consiste de un goniómetro el cual mide el ángulo de difracción y de un contador que mide la intensidad de difracción para cualquier ángulo²¹. En la figura III.15 se muestra una esquematización de tal instrumento. Un

filtra es colocado frente al tubo de rayos X, el haz es dirigido hacia la cara del cristal y este los difractara, dichos haces difractados serán recolectados por un contador Geiger. El contador transforma la radiación del espectro emitido por la muestra en un espectro de pulso. Los pulsos, seguidos dentro de fluctuaciones de corriente, pueden ser seguidos por una pluma para así producir una gráfica de intensidad contra ángulo de difracción correspondiente 2θ .

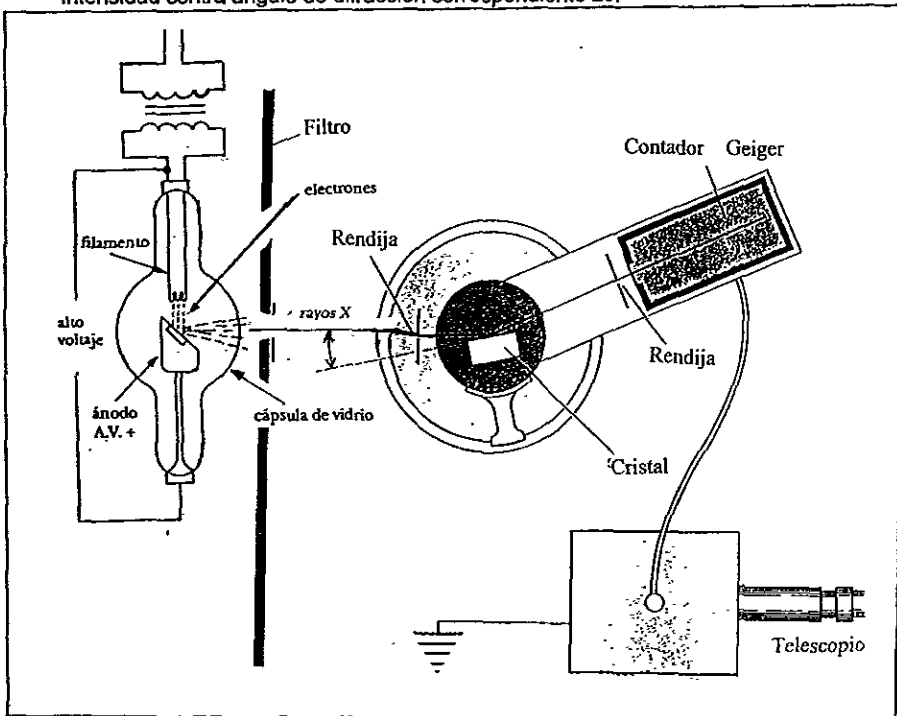


Figura III.15 Difractómetro.

III.3 Microsonda electrónica (EDS Y WDS)

Un técnica de microanálisis empleada para realizar el análisis químico de la muestra en estudio es la microsonda electrónica. La microsonda electrónica mide la intensidad y la longitud de onda de la radiación de rayos X característicos de un elemento o compuesto al ser excitado por un haz de electrones. La microsonda electrónica se combina muy fácilmente con la microscopía electrónica de barrido y transmisión.

El diseño de la microsonda electrónica se usan dos tipos de espectrómetros: el espectrómetro de dispersión de energía (EDS) y el espectrómetro de dispersión de longitud de onda (WDS). En el espectrómetro dispersor de energía se usa un detector de estado sólido colocado cerca de la muestra, el cual, al momento de su interacción con los rayos X, se produce un pulso eléctrico que es proporcional a la energía del rayo X característico. Conociendo el número de pulsos y su intensidad, puede medirse la energía de los rayos X y la composición química de la muestra. Los dispersores de longitud de onda (WDS) analizan esta última, difractando la radiación de rayos X característicos de la muestra mediante un cristal adecuado. Así, usando la ley de Bragg y la geometría detector-contador, puede medirse la longitud de onda de la radiación que llega al detector. De acuerdo con la ley de Bragg se tiene $2d \sin\theta = n\lambda$, si medimos θ (ángulo de difracción) y conocemos d (distancia interplanar) podemos medir λ y, por tanto, la energía. Al conocer ésta, determinamos el elemento.

CAPITULO IV

PREPARACIÓN DE MUESTRAS EN SECCIÓN TRANSVERSAL PARA EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN Y BARRIDO

La preparación de muestras en Microscopía Electrónica (ME) es un punto muy importante ya que si al ser observada por ME la muestra preparada presenta artificios que fueron introducidos durante el proceso de preparación, éstos serán erróneamente cuantificados conjuntamente con la verdadera microestructura del material y se obtendrán resultados erróneos. De hecho se puede afirmar que dentro del aprendizaje de la ME, este es un tema en el que se debe poner un mayor énfasis ya que de él depende gran parte del éxito o fracaso de una investigación. Además, siempre se tiene que tener en mente que una fotografía impresionante de ME tiene atrás un tiempo enorme de trabajo en la preparación de la muestra. Por lo tanto, la preparación de muestras de cualquier material es una área tal que todo microscopista electrónico debe aprender con maestría para que así siempre pueda controlar todos los parámetros involucrados de ahí en adelante. En este capítulo describiremos paso a paso el método de preparación de muestras en sección transversal poniendo mayor énfasis en aquellos que son de crucial importancia en la preparación del sistema Zirconia - Alúmina.

IV.1 Características de las muestras

IV.1.1 Fabricación de las películas delgadas

Las celdas combustibles de óxido sólido consisten de películas delgadas de circonio estabilizado con itrio (YSZ) depositadas sobre sustratos de alúmina. El método de sputtering magnetrónica de radiofrecuencia (SMRF) fue escogido para la fabricación de estas películas delgadas debido a que con éste se permite el depósito a bajas temperaturas de todos los materiales que componen la celda y además permitiéndose un excelente control sobre el espesor de la película, su estructura, el esfuerzo intrínseco, su adhesión y composición.

El grosor de las muestras obtenidas corresponde a 1mm en total. El grosor de la película (YSZ) analizada corresponde a $1.5\mu\text{m}$, las condiciones para su depósito por el método SMRF fueron las siguientes.

Temperatura	300°K
Presión sputtering	= 5mTorr
Poder de rf	= $4.4\text{W}/\text{cm}^2$
Sputtering	= Ar+O ₂ (= 8 : 2)

IV.1.2 Alúmina y Zirconia

El óxido de aluminio, Alúmina (Al_2O_3)^{24,25}. Se encuentra en la naturaleza como los minerales: bauxite, bayerite, boehmite, corundum, diaspore y gibbsite. Los minerales corundum y bauxite son óxido de aluminio hidratado

Propiedades del óxido de aluminio. Varían según el método de preparación ; polvo blanco, bolas o terrones de distintos tamaños; peso específico = 3.4 a 4.0; punto de fusión = 2030°C , insoluble en agua, difícilmente soluble en ácidos minerales. No combustible, no tóxico.

Zirconio, óxido. (Zirconia ZrO_2). Se halla en la naturaleza como badeleyita²⁵. Propiedades: polvo blanco. Amorfo y pesado, peso específico = 5.73; punto de fusión = 2700°C , insoluble en agua y en la mayoría de ácidos nítricos y los ácidos clorhídrico, fluorhídrico y sulfúrico concentrados. Obtención: calentado hidróxido o carbono de zirconio.

IV.2 Preparación de muestras para su pulido

Dado que se desea conocer información sobre la película, substrato y la interface substrato-películas. Para su estudio por MET y MEB estas muestras deben ser observadas en sección transversal directamente por Microscopía Electrónica de Transmisión y Barrido, (fig. IV.1)

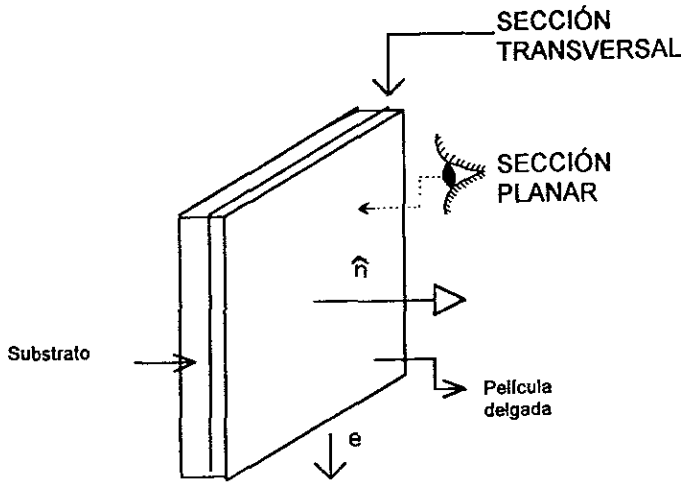


Figura IV.1

Muestra en sección transversal, el vector normal a la película es perpendicular al haz electrónico

Los parámetros que influyen en la preparación de la muestra para su observación por MET son²³:

1. El material.- Su dureza o la relación de las durezas de sus elementos, composición química y respuesta a los procesos abrasivos de sus constituyentes.
2. Tipo de disco a emplear durante el proceso de corte.
3. El abrasivo.
4. El soporte del abrasivo.
6. La cantidad de abrasivo.
7. El lubricante.- De tipo acuoso u otro, su viscosidad y compatibilidad.
8. La rotación.- Dirección y velocidad de giro del plato y/o el portamuestra.
9. La presión.- Fuerza aplicada a cada muestra
10. El tiempo que durará cada paso.

IV.2.1 Corte de la muestra

Durante el corte se deben evitar los aspectos y procesos que causen daño en la superficie así como en la estructura de la muestra. El seccionamiento de la muestra produce calor debido a la fricción entre el instrumento cortante y la muestra, lo que aumenta considerablemente la temperatura de la muestra y lo cual puede cambiar su estructura cristalográfica; aquí el refrigerante es esencial para asegurar un corte libre de sobrecalentamientos. El agua enfría adecuadamente, sirve como lubricante y además evacua las partículas de residuos provenientes del corte. Según estudios experimentales²³, diversos materiales cerámicos presentan menor deformación superficial cuando se cortan con una cortadora de baja velocidad con disco diamantado, los cuales tienen el borde recubierto con partículas de diamante aglutinante.

MÉTODOS DE MONTAJE.- El montaje seleccionado no debe dañar la microestructura de la muestra ya sea mecánicamente o térmicamente. El montaje escogido fue el montaje en caliente también conocido como moldeo por compresión²³, este método es preferido cuando se requiere rapidez y un montaje relativamente duro. Las variables involucradas son: temperatura de moldeo, presión y tiempo.

Los materiales usados para montaje en caliente (ambos medios utilizados en la preparación de la muestra) son:

- a) Termoendurecibles o termofijos.
- b) Termoplásticos.

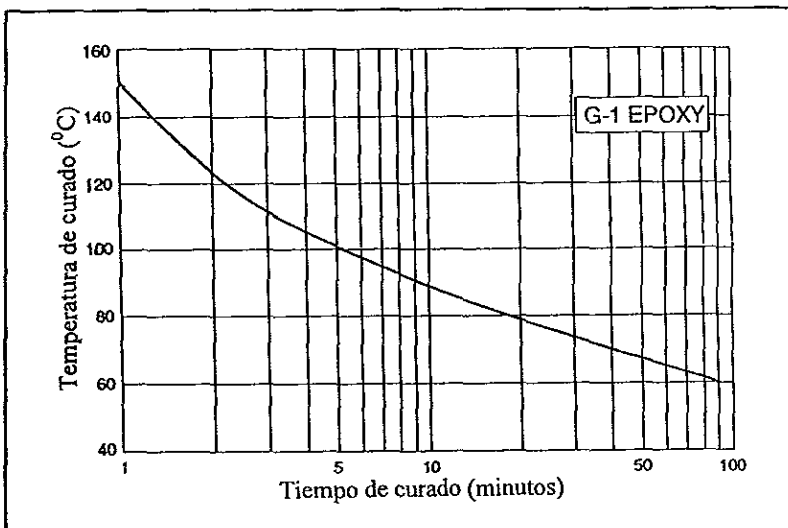
Los materiales termoendurecibles endurecen con el calor y la presión irreversibles y pueden ser sacados del molde aún a la temperatura máxima de moldeo. El utilizado fue el pegamento Epóxico cuyas características son: alta dureza; bajo índice de contracción; resistente a los agentes químicos; ciclo de curado rápido; temperatura de moldeo 140 - 149° C ; presión máxima de 21. - 295 kg / cm².

Para pegar pedazos de muestras entre sí o con otro tipo de material de tal forma que ya no se despeguen durante todo el resto del proceso de preparación de muestras, se recomienda utilizar el pegamento G-1 de la marca "Gatan". Dicho pegamento crea una película de adhesión la cual resiste el esfuerzo al ser seccionada la muestra²⁶. Sus ventajas principales sobre otras resinas epoxicas son su elevada dureza, su rápido curado y la estabilidad que ofrece ante el sin número de condiciones utilizados para preparar la muestra en Disco de Diamante: el pulidor mecánico, el pulidor mecánico fino Dimpler y el pulidor iónico DuoMill.

El G-1 es una resina epoxy termocurable de dos componentes, 100% sólida y que funciona muy bien en aplicaciones a muy altas temperaturas. Tiene excelentes características de maleabilidad y forma una película adhesiva extremadamente delgada en vidrios, cerámicos y con la mayoría de los plásticos. Estas propiedades hacen del G-1 un pegamento particularmente útil en experimentos de calentamiento de la muestra in situ en el del Microscopio Electrónico: "G-1" permanece intacto a temperaturas de hasta 1000°C.

La preparación del termofijo consiste de 10 partes de epóxico con una parte de endurecedor. La temperatura y tiempo de curado aparecen en la gráfica mostrada en la figura IV.2. Los cambios de color que registra durante el curando van desde el ámbar hasta el rosa, que es cuando se acompleta el curado.

Figura IV.2
Características de curado del Epoxy G-1.



Para pegar las muestras a los soportes para corte y pulido se usa un pegamento que no contenga endurecedor, de fácil manejo y de bajo punto de fusión (60°C). Estos materiales termoplásticos permanecen fundidos a la temperatura máxima de moldeo y solidifican al enfriarse, pero pueden ser vueltos a fundir. De este tipo fue utilizado el " Cristal - Bond" que es una resina fácil de manejar. Sus características son: transparente, curado relativamente lento; resistente al esfuerzo de corte y que además permite a la muestra despegarse fácilmente.

IV.2.2 Proceso de corte.

Durante los pasos siguientes, en el proceso de la preparación de la muestra, se mantuvo siempre bien identificada presente la cara que contenía la película delgada, ésto fue para no dañarla con el termoplástico.

1. Las tabletas fueron colocadas en portamuestras de lucita usando el termoplástico " cristal - Bond", para usar la cortadora de diamante y agua como refrigerante. La tableta fue rebanada en piezas de 3mm x 1mm.
2. Las piezas fueron pegadas "película con película", formando un "sandwich", usando el termoendurecible G - 1 de "Gatan" tipo epoxy.

Teniendo como referencia datos sobre el cocido del pegamento G-1 (su temperatura moldeo esta entre 140 - 149°C) y gráfica de la figura IV.2, se encontró que para una temperatura de cocido entre 120 - 125°C con un tiempo de 60 segundos se tiene una buena adhesión resistente al esfuerzo de corte.

3. Teniendo el "sandwich" se monto en el portamuestras de lucita usando el adhesivo "Crystal-Bond". Con la cortadora con disco de diamante se hicieron secciones de 1mm (figura IV.3). De esta manera se obtuvieron muestras con dimensiones correspondientes a 3mm x 2mm x 1mm (figura IV.4).

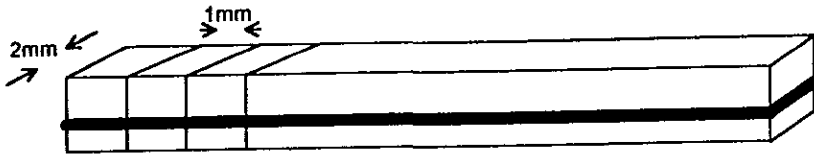


Figura IV.3

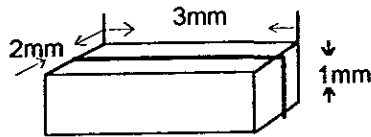


Figura IV.4

IV.3 Pulido mecánico

El pulido mecánico es para el adelgazamiento de la muestra a un grosor necesario para después ser llevado al pulido de alta precisión. El desbaste se realiza frotando la superficie de la muestra con granos abrasivos (lijas), cuyo propósito es el de producir la superficie plana e ir eliminando las capas de deformación. Se ha observado que en el desbaste giratorio la profundidad aparente de las rayas es la diferencia entre tamaños de granos.

Determinar el tamaño de grano de la lija con la cual se va a pulir en la primera etapa del desbaste dependerá del resultado obtenido del corte; si la superficie es muy irregular se empieza con granos gruesos pero si la superficie es bastante plana se empieza con abrasivos medios. Después de esto se continuará con granos sucesivamente más finos. Se consideran abrasivos gruesos aquellos que pasan una malla entre 40 a 180, y finos entre mallas 240 a 1200. Al desbastar la superficie de la muestra se está cortando material y no sólo queda una raya provocada por el grano abrasivo, sino que debajo de la superficie se provoca una

capa de material deformado debido a los esfuerzos desarrollados durante el corte con dicho grano. Entre más grueso es el abrasivo mayor será esta capa y viceversa. En la figura IV.5 se representa la profundidad de la capa de formada en el proceso de desbastación²³.

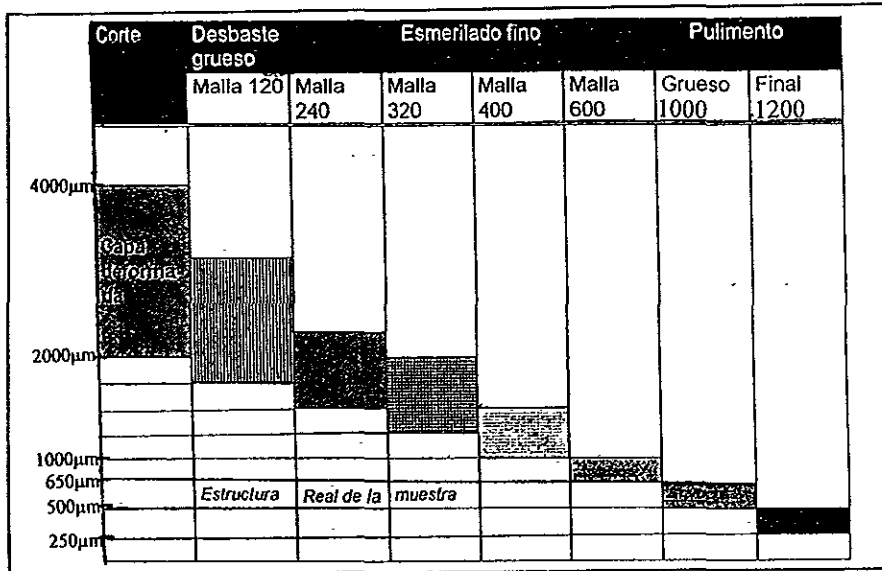


Figura IV.5. ²³Profundidad de la capa deformada producida por la desbastación por métodos convencionales

Un buen desbaste será aquel que deje una pequeña capa deformada, la cual pueda ser disminuida o eliminada con los siguientes pasos de desbastación y el pulimento super fino. La capa deformada no sólo depende del tamaño de las partículas abrasivas usadas sino también de la dureza de la muestra; a mayor dureza menor capa deformada y viceversa. En general se encuentra que el espesor de la capa deformada puede ser de 10 a 50 veces la profundidad de penetración de la partícula abrasiva. Un factor importante en el desbaste es la presión ejercida sobre la muestra. Si dicha presión es muy ligera no se elimina suficiente material y si, por lo contrario, es muy fuerte las rayas no serán parejas; serán profundas y

probablemente queden partículas incrustadas en la muestra. Por lo tanto se recomienda una presión moderada dependiendo del material. Generalmente la experiencia irá mostrando el peso óptimo para una muestra dada.

IV.3.1 Proceso del pulido mecánico

Un factor muy importante para poder determinar el grosor "óptimo" en el adelgazamiento de la muestra por medio del pulido mecánico son las dimensiones de la muestra en cuestión. Dicho análisis es detallado más adelante (Pulido mecánico de alta precisión, sección IV.4). El grosor "óptimo" encontrado corresponde a $85\mu\text{m}$. Pero por este proceso la muestra solo fue rebajada a $100\mu\text{m}$, lo restante fue rebajado en el pulido mecánico de alta precisión en donde el desbaste es mas controlado. La muestra fue rebajada con diferentes tamaños de granos abrasivos basándose en la tabla 4.

El desbaste y pulimiento de la muestra se realizó con el equipo BUEHLER MINIMET® POLISHER/GRINDER. El MINIMET contiene un tazón en donde es colocado un disco de vidrio en el que se adhiere el papel abrasivo, que combinado con un portamuestra giratorio se realiza tal desbaste. En el equipo son controlados y seleccionados los parámetros de rapidez, presión y tiempo de desbaste. Los parámetros de rapidez y tiempo fueron puestos al mínimo. La presión ejercida sobre la muestra, durante todo el proceso de desbastamiento, fue el propio peso de la muestra ya que en dicha postura se tiene un buen desbaste y además así se asegura de no tener deformaciones profundas.

La muestra debe ser rebajada de $1000\mu\text{m}$ a $100\mu\text{m}$. Durante el proceso de desbaste se utilizaron tres tamaños de granos abrasivos correspondientes a las mallas 600, 1200 y 4000, tal elección fue basada de la figura IV.5. La muestra se

colocó en el portamuestra del MINIMET usando como adhesivo el termoplástico "Cristal - Bond"; durante la medición de su espesor se utilizó un MICRÓMETRO.

La utilización de cada malla correspondió a un determinado rango de desbastación, el cual se indica en la tabla 4. El lubricante para el desbaste fue agua común, y como soporte utilizado en el adherimiento del papel abrasivo un disco de vidrio.

TABLA 4. Parametros fijados, para el desbaste correspondiente al pulido mecánico

GROSOR INICIAL (μm) $\pm 10\mu\text{m}$	GROSOR FINAL (μm) $\pm 10\mu\text{m}$	No MALLA (lija)
1000	500	600
500	150	1200
150	100	4000

La muestra con un grosor de $85\mu\text{m}$ estaba preparada para el pulido mecánico de alta precisión, DIMPLER.

IV.4 Pulido mecánico de alta precisión.

El pulidor mecánico de alta precisión (DIMPLE GRINDER) es capaz de adelgazar muestras mecánicamente ó el de producir concavidades necesarias para que los electrones puedan atravesar la muestra; en la figura IV.6 se muestra esquemáticamente el modo del desbaste. Desafortunadamente tal proceso ocasiona artefactos debido a los daños mecánicos, que hacen de la muestra inusual al trabajar en MET.

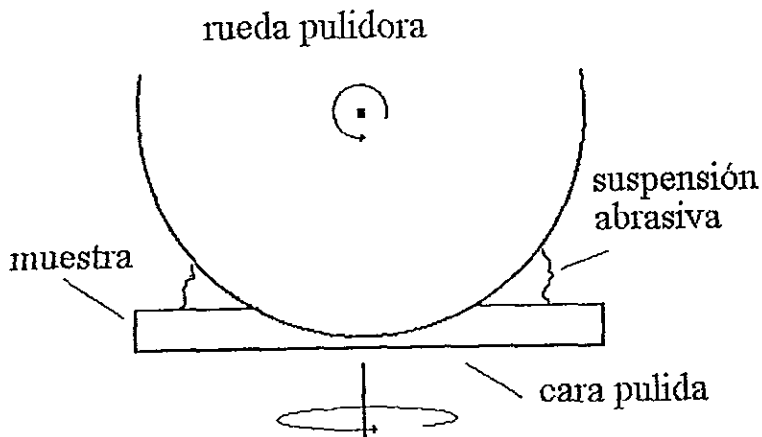


Figura IV.6 Esquemización del modo de desbaste.

diámetro de los discos deabastadores (pertenecientes al dimple grinder), del líquido pulidor y de la fuerza aplicada en el proceso de desbaste. Para muestras como los semiconductores y cerámicas, observadas por MET, quedan libres de daños mecánicos si se obtiene un pre-adelgazamiento (para luego pasar al ion millig) mecánico de aproximadamente $5\mu\text{m}$.

La concavidad requerida, producida por el DIMPLE GRINDER ²⁸(figura IV.7) dependerá de las dimensiones de la muestra, así como de las dimensiones de los discos deabastadores.

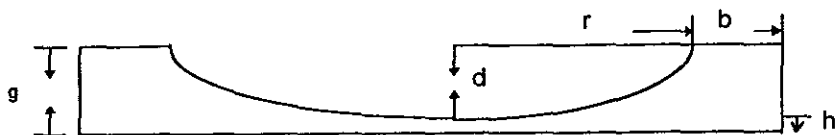


Figura IV.7
Concavidad producida por el disco deabastador

De la figura IV.7 se obtiene la siguiente expresión

$$d = R - (R^2 - r^2)^{1/2} \quad (1)$$

$$h = g - d \quad (2)$$

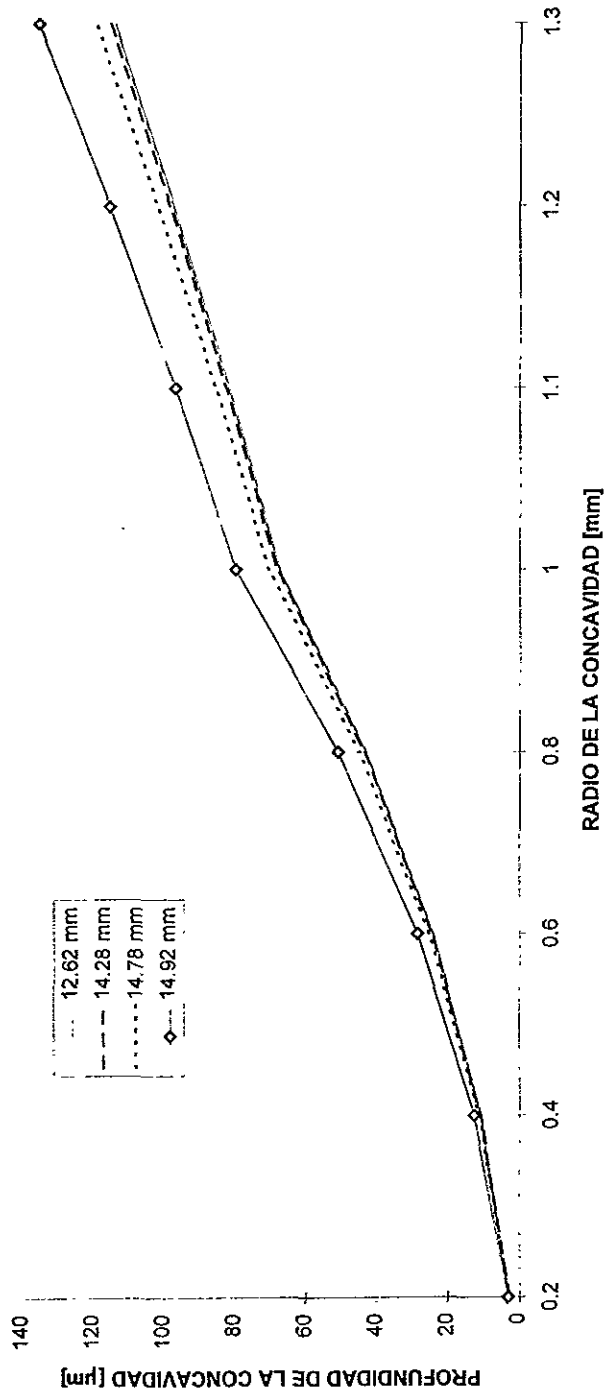
donde R es el radio del disco desbastador; r el radio de la concavidad; g grosor de la muestra; d profundidad de la concavidad; h base de la concavidad y b longitud de la muestra. El DIMPLER cuenta con cuatro discos desbastadores cuyas características son dados en la tabla 5.

TABLA 5. Características de los discos desbastadores

DISCO	DIÁMETRO (mm) $\pm 0.01\text{mm}$	GROSOR (mm) $\pm 0.01\text{mm}$
1	14.92	3.52
2	14.78	1.02
3	14.28	1.02
4	12.62	0.54

De los datos obtenidos de la tabla 5 y de la expresión 1, se obtuvo la gráfica mostrada en la figura IV.8 donde se muestran los valores obtenidos de la profundidad de la cavidad para distintos radios de está, esto fue hecho para cada disco desbastador.

FIGURA IV.8



Al determinar el grosor "óptimo" para el adelgazamiento de pulido mecánico, se tomaron en cuenta los siguientes criterios.

- a) Obtener en el pulido mecánico del alta precisión con una concavidad $h = 5\mu\text{m}$.
- b) El radio de la concavidad debe ser menor a la mitad de la longitud y anchura para evitar posibles fracturas a la muestra.

La muestra en cuestión cuenta con las características mostradas en la figura IV.9.

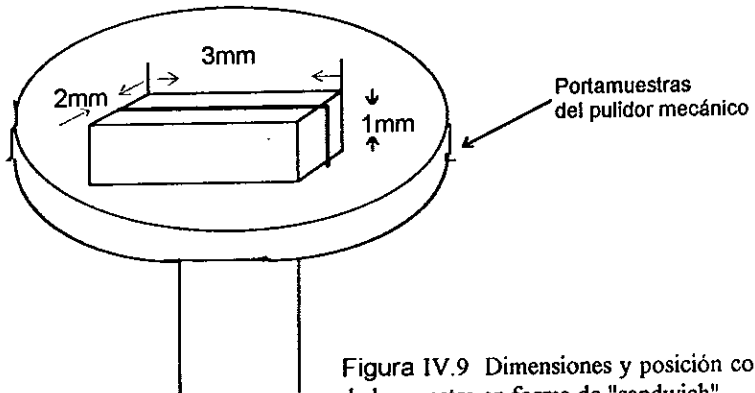


Figura IV.9 Dimensiones y posición correcta de la muestra en forma de "sandwich"

IV.4.1 Proceso del pulido mecánico de alta precisión.

Tomando en cuenta los criterios anteriores y teniendo las dimensiones de la muestra, el paso siguiente fue el obtener las condiciones óptimas en la producción de la concavidad.

i) De la figura IV.9 se obtiene que $r < 1000\mu\text{m}$, así satisfaciendo el criterio (b).

ii) De la figura IV.8 se observa que para $r = 1000\mu\text{m}$ se obtiene $d = 80\mu\text{m}$ sustituyendo en la ecuación (3), se obtiene el grosor "óptimo" (dicho dato es usado en proceso de pulido mecánico, sección anterior IV.3.2).

$$g_{\text{óptimo}} = 85\mu\text{m}$$

iii) En la práctica se obtuvo mejores resultados tomando $r = 800\mu\text{m}$, así satisfaciendo condición i y criterio b. El disco debastador utilizado en proceso experimental corresponde al diámetro 12.62mm (disco 4, ver tabla 5). De la gráfica se obtiene con tales condiciones, una profundidad de concavidad correspondiente a

$$d = 50\mu\text{m} \text{ por lo que } g = 55\mu\text{m}.$$

Con ayuda del "Dimpler" se rebajo la muestra de un grosor de $85\mu\text{m}$ a $55\mu\text{m}$. Después de esto se produjo la concavidad, siguiendo los siguientes pasos.

a) Se colocó la muestra en el portamuestras del Dimpler utilizando el adhesivo "Cristal-Bond" ; la posición correcta de la muestra a pegar se muestra en la figura IV.9. La cara donde se realizó tal desbastación será la base de la concavidad, por lo que primeramente se rebajo de un grosor de $85\mu\text{m}$ a $55\mu\text{m}$ con pasta de diamante de 1.0μ , utilizando el disco mas grueso (disco 1, tabla 5). Se produjo el pulido a espejo, utilizando el líquido pulidor "Syton" y utilizando el mismo disco (1) pero adhiriéndole un paño. El tiempo requerido para tal proceso es de alrededor de 30 minutos.

b) Se despegó la muestra para cambiar de cara y adhiriéndola al portamuestras. Se monto el disco 4 (con el que obtuvo mejores resultados) y utilizando pasta de diamante de $6\mu\text{m}$ se produjo la concavidad. Cuando se llegó a un radio de 0.7mm se comenzó a pulir hasta llegar a $r = 0.8\text{mm}$ con pasta de diamante de $1\mu\text{m}$.

c) Para Producir el pulido a espejo se usó el líquido pulidor "Syton" por 15 minutos.

d) Adherir una rejilla de cobre de 3mm con orificio en el centro a la muestra; tal orificio servirá como ventana a la zona mas delgada de la muestra. Adherir esta rejilla usando adhesivo de plata (pintura de plata). Esta rejilla nos permitirá el fácil manejo de la muestra. Remover la muestra del portamuestras. La muestra esta preparada para el adelgazamiento final.

IV.5 Pulido iónico

Después de adelgazar la muestra en el DIMPLER, ésta queda lista para el pulido final y de éste obtener los espesores adecuados que permitan analizarla con el MET. El ion millig es una técnica para adelgazar metal, cerámicas y minerales con esta finalidad. Esta técnica emplea como haz debastador o pulidor ionico a los átomos ionizados de un gas inerte (Ar^+) a voltajes de 5-10 Kv. En el proceso de pulido hay un rompimiento de las ligaduras de los átomos en la superficie al incidir dichos iones. La penetración incrementa con la energía cinética del haz iónico. Si queremos evitar artificios o daños en las muestras a pulir, una optimización de los parámetros involucrados se debe de buscar.

IV.5.1 Cámara de ionización.

El pulidor ionico (ion millig) contiene el llamado octogun que es la parte en donde se produce la ionización. El octogun consiste de 8 elementos (figura IV.10):

- (1) Cápsula química.
- (2) Válvula para el gas.
- (3) Perilla para el cañón.
- (4) Ocho aperturas en el cátodo.
- (5) Anodo.
- (6) Contacto de ánodo.
- (7) Catodo
- (8) Aislador cerámico.

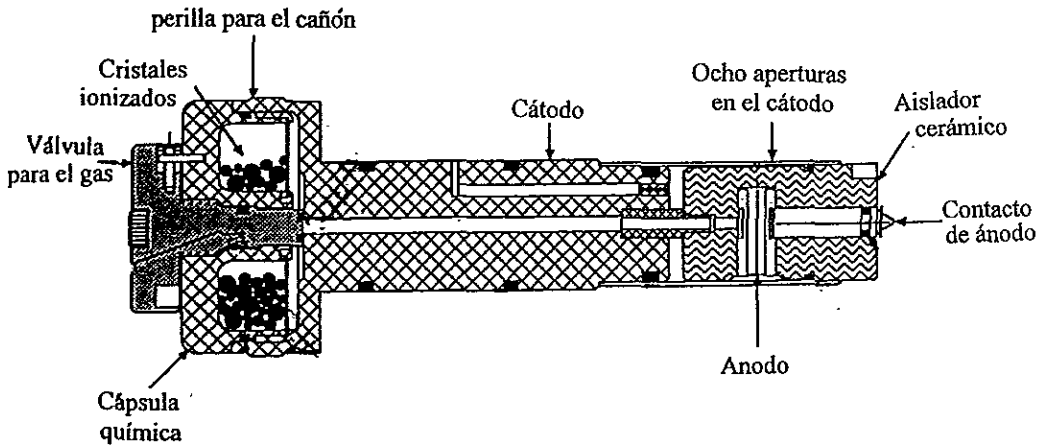


Figura IV.10 Cámara de ionización. Octogun

En la producción del rayo iónico, se tienen como variables a controlar la corriente y el voltaje. En la figura IV.11, se representa la esquematización de la cámara donde se realiza la ionización. La llave es donde se deja pasar el argón puro, pero es el electrodo de chisporroteo (sputtering) con el que se controla el flujo de corriente. El flujo es dirigido hacia una diferencia de potencial entre dos electrodos. Al abrir la válvula el gas de argón reaccionará al potencial (figura IV.11), los electrones de la última capa del argón son atraídos hacia el ánodo. La partícula ionizada, Ar^+ , es atraída hacia el cátodo.

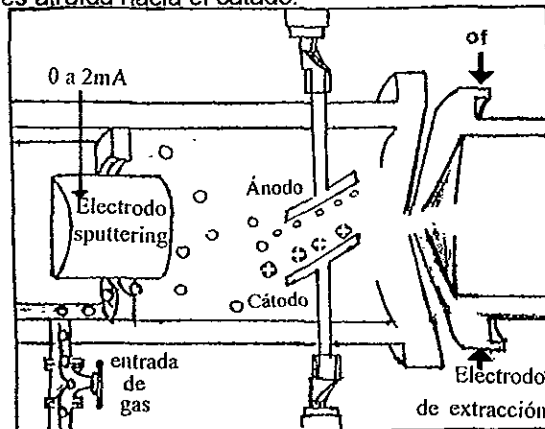


Figura IV.11 Esquema de la cámara donde se produce la ionización.

Los iones son extraídos por un electrodo negativo (armazón de la cámara, figura IV.12). Los iones son acelerados al aplicar un voltaje a tal electrodo. Debido a que las partículas se están moviendo bajo la influencia de una diferencia de potencial acelerador V , entonces la energía cinética será $E_k = eV$ donde V es una variable a controlar, pues será establecida según el tipo de muestra a desbastar.

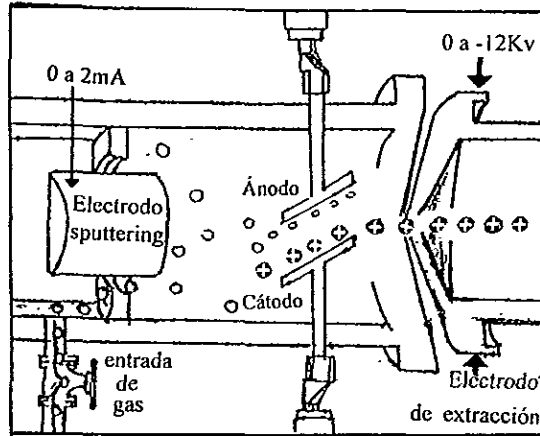


Figura IV.1 Aceleración de los iones.

El haz iónico podrá ser dirigido hacia el centro de la muestra a varios ángulos (Figura IV.13). La apertura por donde se deja pasar el rayo iónico está acoplado a una perilla graduada desde -40° a 40° .

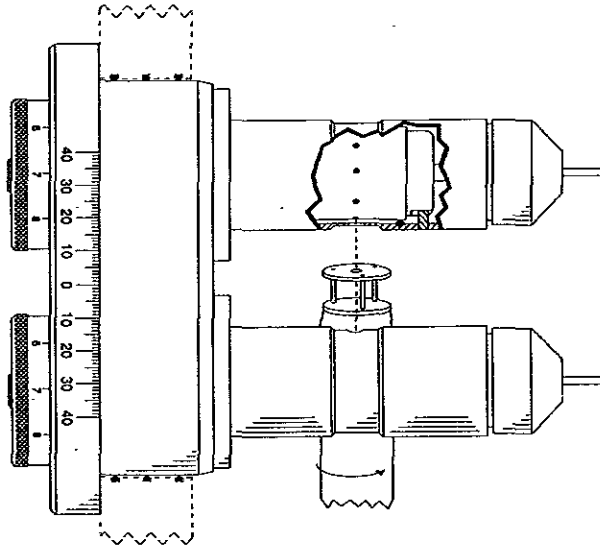


Figura IV.13 Apertura del haz acoplado a una perrilla graduada

IV.5.2 Factores que influyen en el pulido iónico

Factores primarios: a) el flujo y la velocidad de las partículas incidentes, i.e. iones y neutros; b) el ángulo de incidencia del haz pulidor. c) la masa relativa de los átomos de la muestra y de las partículas incidentes; y d) la energía de enlace de los átomos de la muestra. Factores secundarios: temperatura de la muestra, la concentración y la naturaleza química de cualquier gas residual, la cristalinidad de la muestra, cualquier interacción química que ocurre entre las partículas incidentes a la muestra y la contaminación de la muestra.

El rango de niveles de flujo normalmente usados para el pulido es directamente proporcional al flujo incidente de partículas de una energía dada hacia al blanco. Alrededor de 10 kV se comporta linealmente y arriba de 100kV los niveles bajan dado que mucha de la energía de las partículas incidentes contribuyen mínimamente al proceso de debastación.

En un ion millig convencional el haz pulidor es inversamente proporcional a la trayectoria media libre de un átomo incidente en el blanco y esto varía ampliamente de un material a otro.

El frenado de las partículas incidentes ocurre principalmente por colisiones elásticas, las cuales se desarrollan dentro de cascadas y el pulido ocurre cuando la energía de un átomo en cascada que alcanza la superficie de la muestra es más grande que la energía de amarre superficial. El número de cascadas energéticas que tocan las superficies se incrementa con el ángulo de incidencia entre la superficie de la muestra y el haz incidente, sin embargo el momentum transferido a la muestra correspondiente decrece y por eso hay un ángulo óptimo. Esto además permite que el debastado sea realizado en una gama amplia de ángulos lo cual es importante cuando es necesario minimizar la profundidad de los daños provocados por la radiación.

El momentum transferido a la muestra (y de aquí además el rango de debastación) varía con la razón de masas entre las partículas incidentes y los átomos que forman la muestra. El rango de debastación llega al máximo cuando las masas de las partículas incidentes y los átomos de la muestra son iguales y decrece cuando la diferencia entre sus masas incrementa.

Una presión de fondo producida por gases electronegativos, como el oxígeno, generalmente incrementan la producción de iones pulidores. Excepto para material reactivos, este gas de fondo tiene una muy pequeña influencia en el pulido por iones y neutros; para una superficie, por ejemplo, metálica limpia los átomos neutros sobrepasan en un número a los iones expulsados por un factor de 10^4 . En algunos casos (por ejemplo aluminio) un gas reactivo puede reducir *significativamente* el rango de pulido por la formación de capas químicoabsorbentes las cuales incrementan la energía de amarre superficial en los átomos. Es por lo tanto importante minimizar la cantidad de oxígeno y vapor de agua introducidos dentro del sistema de vacío durante el intercambio de muestras usando seguros contra aire o rellenando la cámara con nitrógeno seco. Una trampa de nitrógeno líquido frío puede ser además utilizado para reducir la presión parcial de vapor de

agua y minimizar la contaminación de hidrocarburos (aceite de las bombas difusoras).

IV.5.3 Corriente iónica y rango de adelgazamiento en la muestra.

El haz de pulido en los ion-millig es a menudo relacionado con la llamada corriente de iones provocada por la muestra o por un sensor de corriente removible. Desafortunadamente éste termino es mal empleado ya que no solo disminuye el poder de pulido de las partículas neutras energéticas incidentes sino que además impide reconocer si la corriente medida es la verdadera. Las partículas golpean la muestra desde un cañón iónico que expulsa electrones e iones secundarios que deben ser separados de la corriente total si la verdadera corriente iónica quiere ser medida. Esto puede ser hecho rodeando la muestra con un conductor (jaula de Faraday) la cual colecta la corriente secundaria y la regresa a la muestra (figura IV.14). Con este arreglo la corriente neta medida es la real.

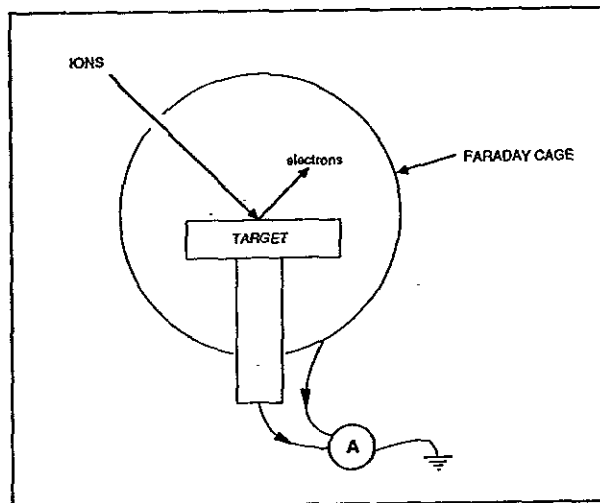


Figura IV.1 Medida de la corriente iónica mediante una jaula de Faraday.

La inclusión de una jaula de Faraday alrededor de la muestra en un ion-millig es muy restrictiva y por esta razón es continuo el minitoreo con este arreglo. La corriente medida es determinada como "corriente de la muestra" (specimen current) y sirve principalmente para confirmar rápidamente que el haz de iones está incidiendo sobre la muestra. Este monitoreo además da idea del grado de contaminación del sistema de vacío y cañón iónico con, por ejemplo, vapor de agua dado que tal contaminación producirá una alta corriente de muestra para cualquier voltaje y corriente de cañón usado.

La producción de iones y neutros por el revolver (octogun) en el modelo 600 ha sido medido usando planos deflectores para separar los iones de los neutros antes de que ellos pasen por el sensor de corriente. Se encontró que para 5 kV casi el 99% de las partículas presentes están en forma de partículas neutras. Aún para 10 kV solo alrededor del 10% son iones. Esto es importante si se quiere enfatizar la naturaleza de las partículas que inciden sobre la muestra. Sin importar si las partículas son iones o neutros lo primordial es el rango de pulido para establecer la acción de una máquina ion-milling. Para checar si el modelo 600 está cumpliendo con el rango de debastación especificado hay que medir el tiempo para perforar una muestra de cobre con un espesor de $50\mu\text{m}$ a 6kV y una corriente de $1\mu\text{A}$ en el cañón. El tiempo debe ser de 2 horas o menos, si el cañón está cumpliendo con sus funciones. Al examinar en un microscopio electrónico la muestra preparada con un rango de pulido a ángulo de incidencia bajo y unas buenas condiciones de vacío presenta áreas delgadas. Las mejores muestras se obtienen si el tiempo de pulido es reducido por un adelgazamiento mecánico (dimpler) de la muestra en tanto como sea posible antes de perforarla.

IV.5.4 Parámetros en el pulido iónico para el sistema YSZ/ Al_2O_3

Se encontró experimentalmente que la corriente en la muestra se incrementa de forma no lineal con respecto al tiempo de bombardeo para un voltaje determinado (figura IV.15), esto es debido a que el incremento en Kilovoltios no

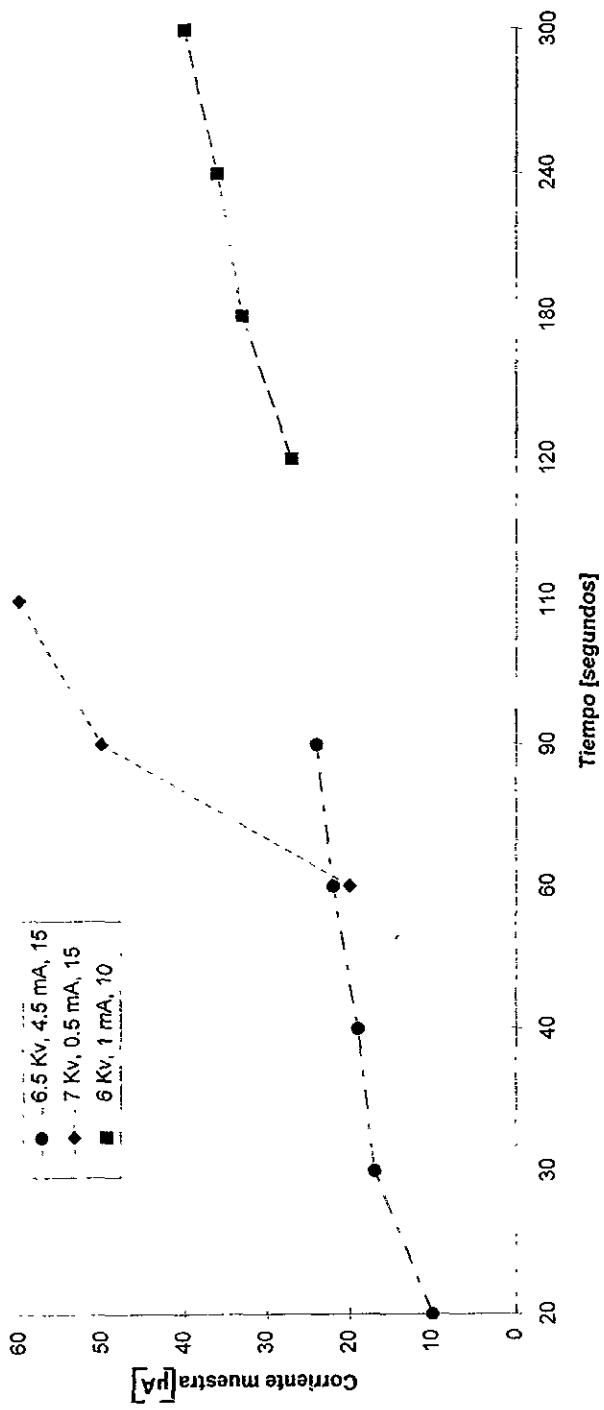
solo aumenta la energía de la partículas sino que además enfoca el haz una densidad de mayor de partículas sobre la muestra. Se encontro experimentalmente que para el ángulo de incidencia el rango de 10 a 15° es el óptimo.

En la gráficas mostradas en la figura IV.15, las variables fueron corriente en la muestra y tiempo. Se dejo de registrar dichas variables cuando la corriente en muestra se estabilizaba, *permaneciendo constante*.

Basandose en los datos experimentales se encontro como óptimas condiciones, para el pulido iónico de las muestras de las celdas combustibles aqui estudiadas, las siguientes:

Voltaje en cañon	7Kv
Corriente	0.5mA
Ángulo	15°

Figura IV.15



IV.6 Preparación de la muestra para el microscopio de barrido.

Para obtener las muestras para el microscopio electrónico de barrido se utilizó la cortadora con disco de diamante; el tamaño de muestra obtenida correspondía a 1cm x 1cm x 1mm, largo, ancho y grosor respectivamente. La muestra debía de estar libre de partículas, por lo que fue sometida a lavado por ultrasonido alrededor de 30 minutos. Posteriormente se les cubrió con una capa de aluminio o carbón, para poder extraer la información necesaria en el MEB.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

CAPITULO V

RESULTADOS

Los resultados obtenidos los podemos calificar de excelentes. La interface electrolito-substrato fué estudiada por microscopía electrónica de barrido y transmisión, rayos X, y difracción electrónica. En este capítulo comentaremos los resultados obtenidos en cada caso y de los cuales nos permitirán tener una caracterización estructural y química de esta interface.

V.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) nos permitió estudiar la topografía tanto de la película delgada depositada como del substrato (figura V.1a). En la figura V.1b la muestra se observa de tal forma que el haz electrónico es perpendicular a la normal de la película (digamos que la imagen se tomó en sección transversal a la interface substrato-película). Esta imagen se formó con electrones secundarios, y como se puede observar es muy difícil distinguir la interface. Sin embargo se puede notar claramente lo granulado que está el substrato; el tamaño de grano es del orden de $0.2\mu\text{m}$.

Si la imagen de la muestra en el MEB se forma con electrones retrodispersados en lugar de usar electrones secundarios, ésta nos permite reconocer inmediatamente si la muestra presenta regiones de distinta composición química debido a que la producción de electrones retrodispersados depende del número atómico de la muestra mientras que los secundarios no. Por lo tanto la figura V.1c nos presenta claramente la interface substrato-película delgada. Aquí se observa que el grosor de la película es de aproximadamente $1\mu\text{m}$. Como se puede observar en estas imágenes el grosor de la película no es constante sino variable, producto de lo granulado de la muestra. También se observa lo altamente poroso del substrato con este tipo de

imágenes. La figura V.2 nos presenta otro ejemplo entre los tipos de información que se puede obtener de las imágenes de electrones secundarios y electrones retrodispersados. Además nos demuestra claramente que para conocer el espesor de la película delgada lo mejor es tomar las imágenes en sección transversal a la interface substrato-película (figuras V.2c y d) que en otra dirección (figuras V.2a y b).

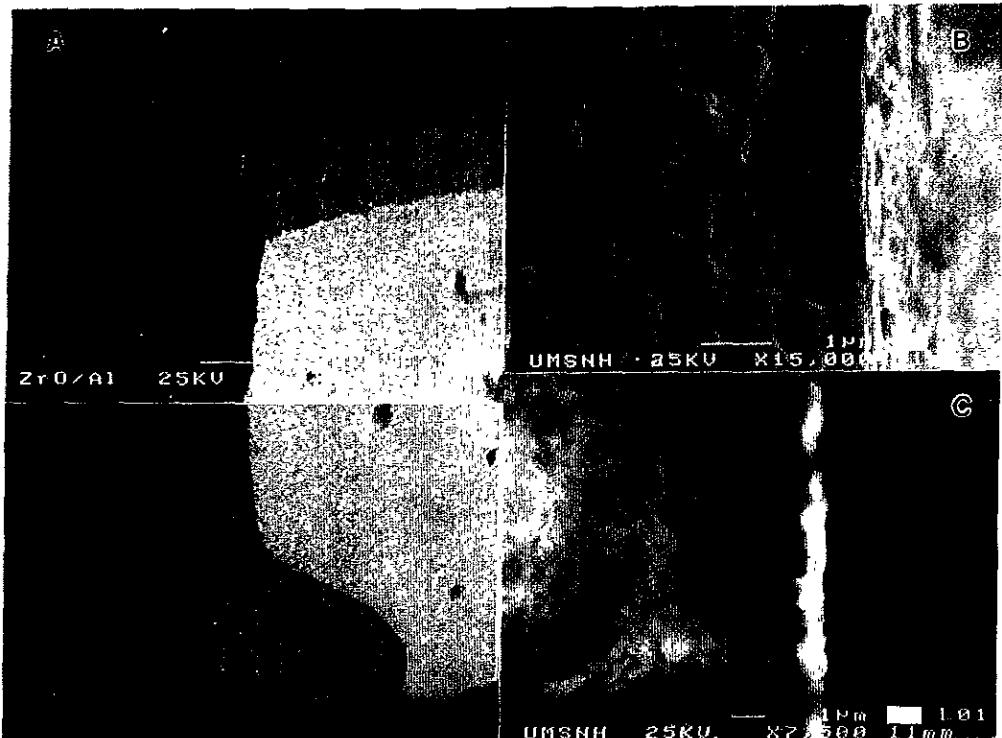


Figura V.1 Imágenes de MEB de la muestra a analizarse (A) la cara mas brillante es el lado donde se evaporó la película delgada. (B) Imagen de electrones secundarios en sección transversal a la interface substrato-película delgada. (C) Imagen de electrones retrodispersados correspondiente a (B) donde se observa claramente el perfil de la película delgada.

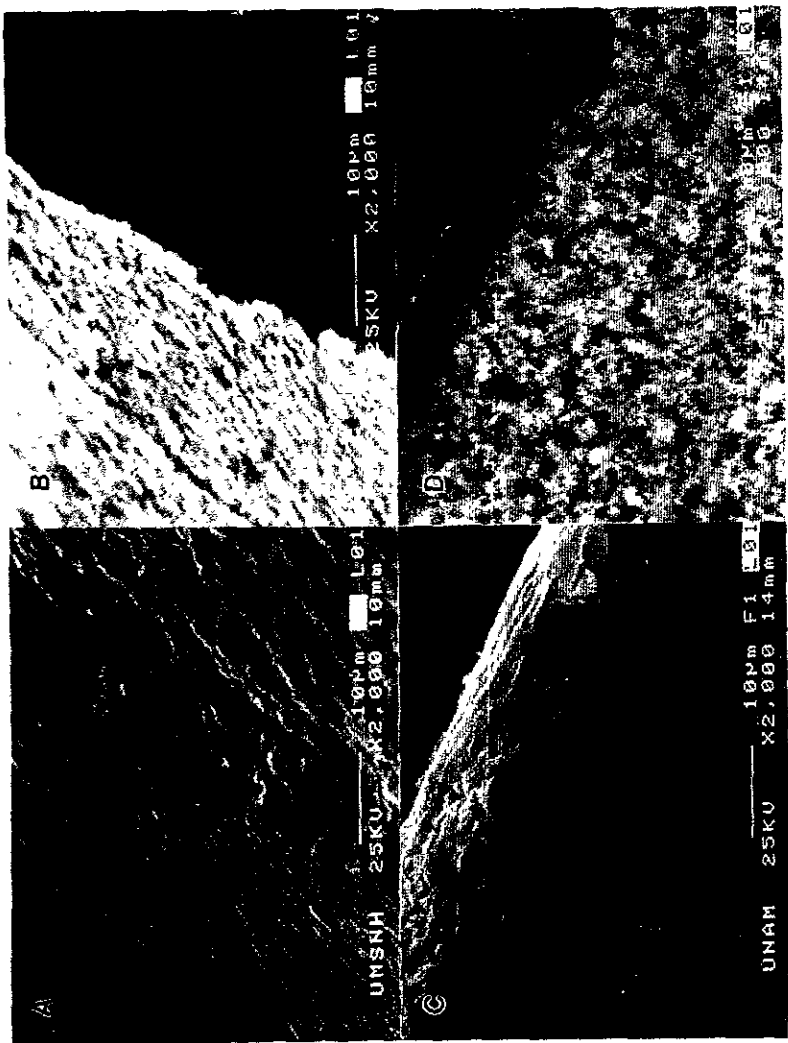


Figura V.2 Imágenes de MEB por electrones secundarios (A y C) y sus correspondientes imágenes de electrones retrodispersados (B y D) respectivas. Notese que el perfil de la película delgada se observa mejor en sección transversal (D).

V.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Como ya se comentó en el capítulo del procedimiento experimental, la preparación de muestra para microscopía electrónica de transmisión (MET) debe ser tal que la normal a la interface substrato- película delgada debe paralela a la dirección del haz electrónico (sección transversal) con lo cual se facilita enormemente el estudio de esta interface. La figura V.3 nos presenta la muestra después de haber sido preparada de acuerdo al procedimiento de preparación de muestras en sección transversal para el MET comentado en el capítulo del procedimiento experimental. En esta imagen se muestra la calidad de la preparación.

La figura V.4 nos muestra un acercamiento de la interface entre el substrato (c) y la película delgada (B). Las figuras V.4b y c ya nos presentan el tipo de cristalinidad que se tiene en el substrato (figura V.4c) y en la película (figura V.4b). El substrato, como ya lo habíamos deducido de las imágenes de barrido, se observa granulado y microporoso (figura V.5). El tamaño de grano promedio es de 250nm y su estructura fué caracterizada de forma completa por difracción de rayos X (figura V.6). En la figura V.6 se muestra el espectro de rayos X obtenido del substrato en donde se presenta la intensidad en el eje "y" y el ángulo 2θ en el eje x. La indentificación de estos picos muestran que el substrato no es homogéneo: se identificarón picos de la fase Alfa-Alúmina y Corundum. La fase mayoritaria en la correspondiente a Corundum.

La película delgada al igual que el substrato presenta una estructura granulada, pero a diferencia del substrato, su tamaño de grano es de aproximadamente 50nm. Además, como se describirá más adelante, su estructura atómica presenta un ordenamiento tal que la fase amorfa parece ser mayoritaria cuando se compara con la fase cristalina presentada.

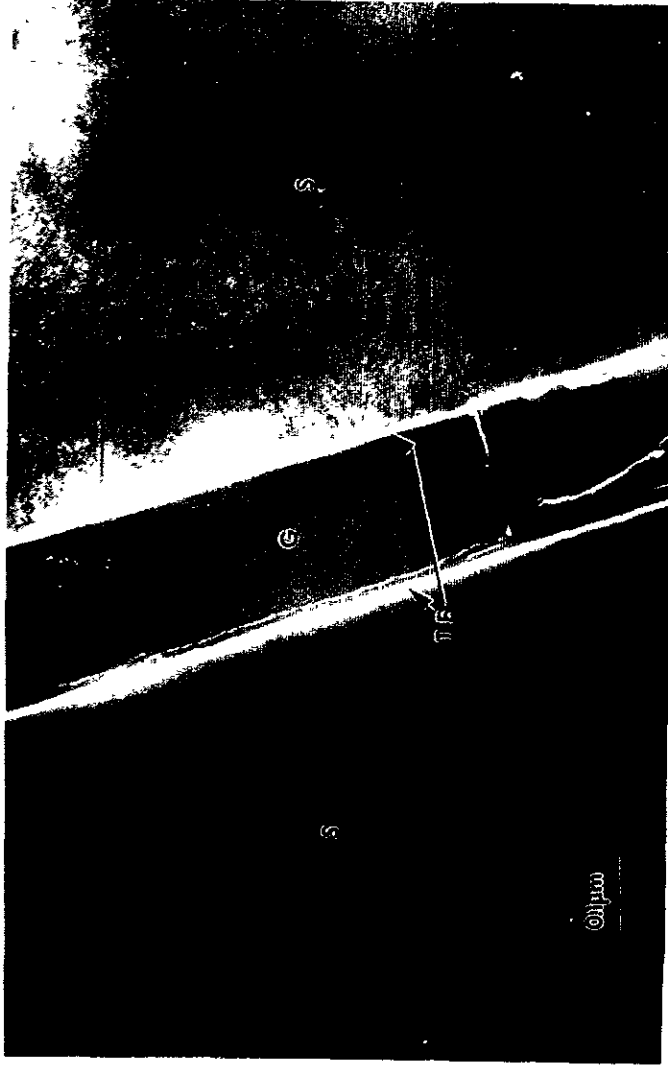


Figura V.3 Imagen de MEB de la muestra obtenida en sección transversal y en donde se muestra el sustrato (S), la película delgada (TF) y el pegamento (G).



Figura V.4 Imagen de MET de la sección transversal obtenida. (A) Presentación a baja amplificación de la interfase entre el sustrato (C) y la película delgada (B). En A y B se presentan las componentes respectivas a mayor amplificación. Notose diferencia entre las estructuras cristalinas.

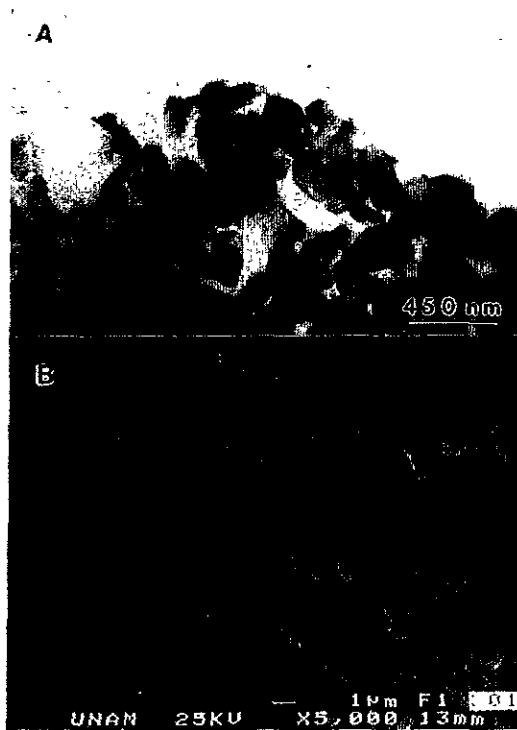


Figura V.5 Imagen de MET (A) y de MEB (B) del sustrato mostrado las dimensiones de los granos que lo forman. Notose también que el sustrato es altamente poroso, tal y como se requiere en las celdas combustibles.

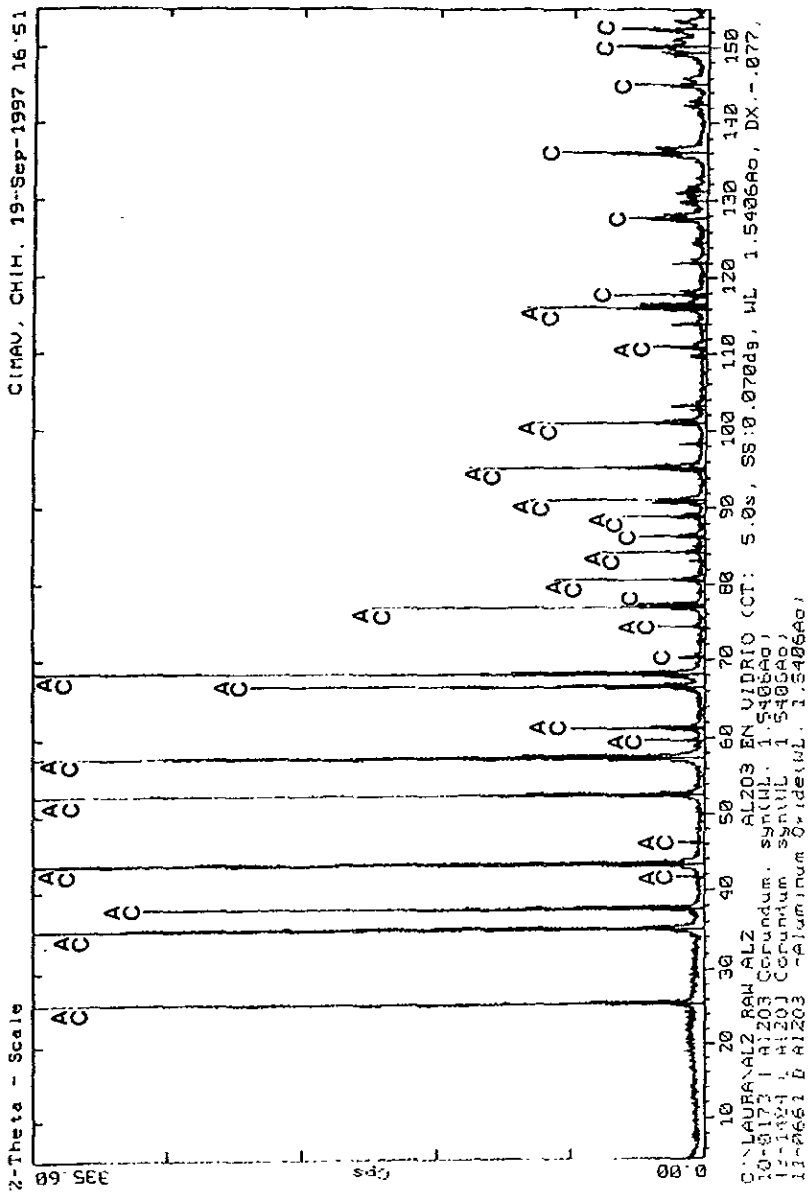


Figura V.6 Difractograma de rayos X del sustrato en donde "A" identifica los picos correspondientes a Alumina y "C" a Corundum. La fase mayoritaria corresponde a Corundum.

V.3 DIFRACCIÓN DE ELECTRONES

La difracción electrónica del sustrato (figura V.7c) confirmó lo ya obtenido por difracción de rayos x, una fase romboedra (hexagonal) para el sustrato. Los patrones de difracción electrónica de éste se indexaron bastante bien con esta celda unitaria (figura V.8). En el caso de la película delgada la difracción electrónica presenta un patrón de anillos concéntricos características de muestras policristalinas (figura V.9c). Sin embargo este patrón de difracción es muy débil, representado que el tamaño de grano es todavía más pequeño que el mostrado en la figura V.9a. De hecho este patrón de difracción casi nos asegura que proviene de una muestra casi-amorfa. Pero los anillos débiles de éste se pueden indexar y demostrar que se trata de la fase ZrO_2 -Y con celda unitaria monoclinica. La muy marcada poca intensidad de los anillos nos muestran que los granos cristalinos de esta película están en el rango de unos cuantos nanómetros. La figura V.9b nos presenta la imagen de campo oscuro de la figura V.9a cuando se utiliza el anillo (400) para obtenerla. Aquí no se alcanza a distinguir la nano-dimensión de los cristales que conforman la película como en el caso de la figura V.9d en donde se ha utilizado el anillo (201) del patrón de difracción. En este caso se observa que las dimensiones de estos granos son del orden de 80nm y tal vez menores. Posiblemente tengamos el caso de un efecto mosaico.

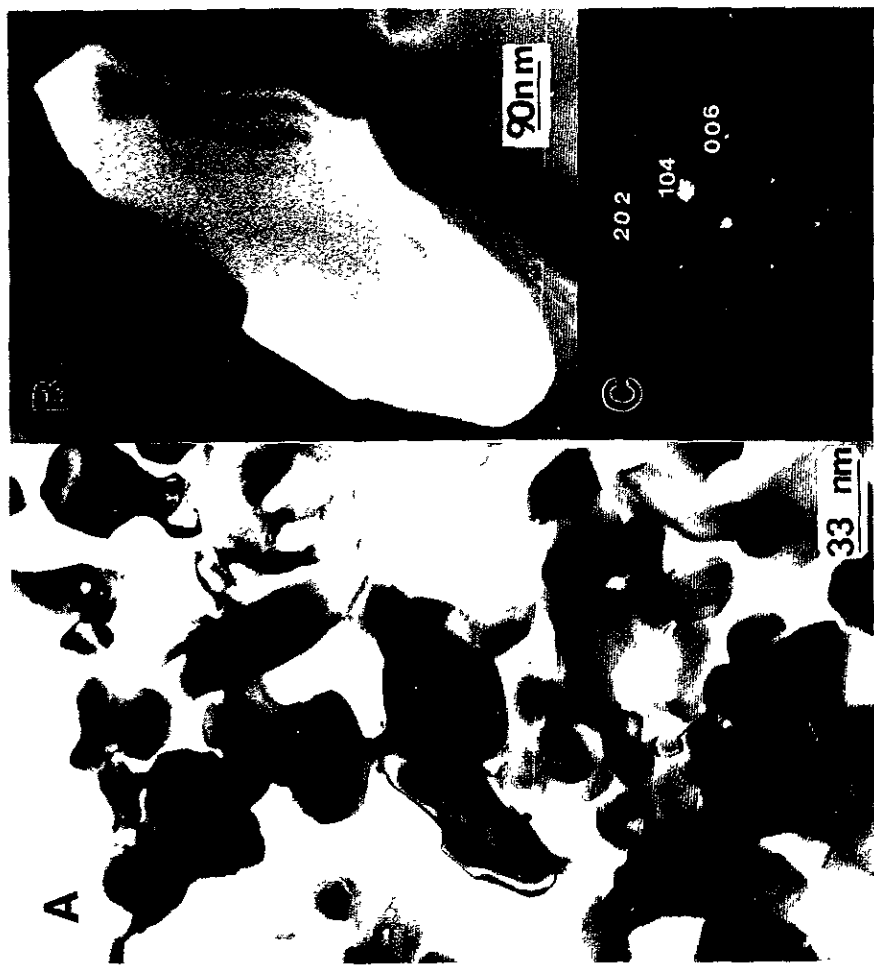


Figura V.7 Imagen de MET de los granos del sustrato. (A) Campo claro, (B) Campo oscuro, y (C) Patrón de difracción. La indexación del patrón de difracción concuerda con una celda romboedra (hexagonal) tal y como se obtuvo por rayos X (figura V.6).

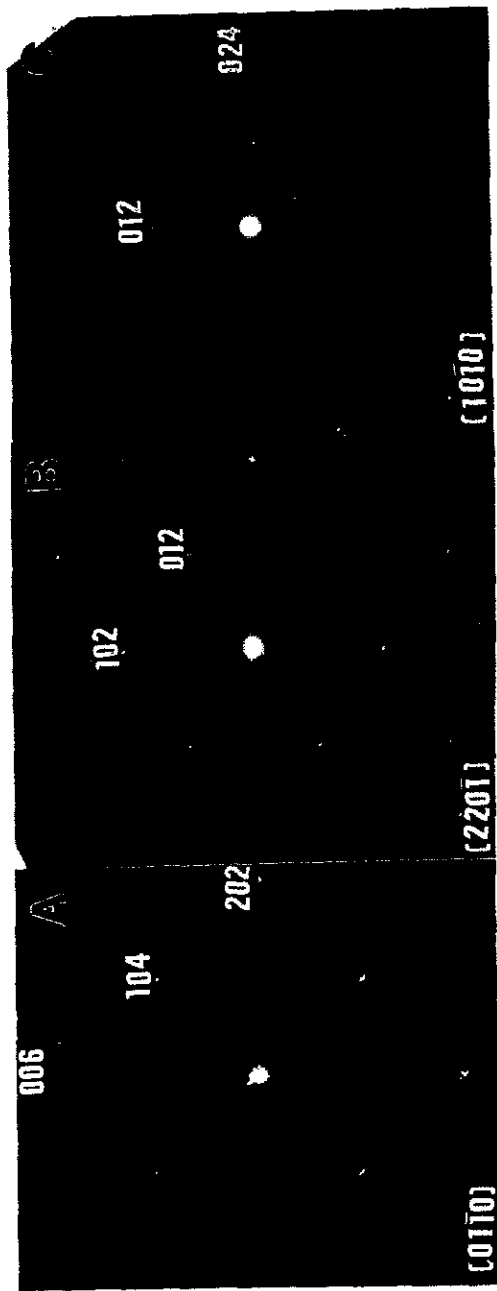


Figura V.8 Patrones de difracción de área selecta tomados en el MET para el sustrato. La indexación corresponde a una celda romboedrical con parámetros de red de $a = 4.75\text{\AA}$ y $c = 12.99\text{\AA}$ de la Alúmina.

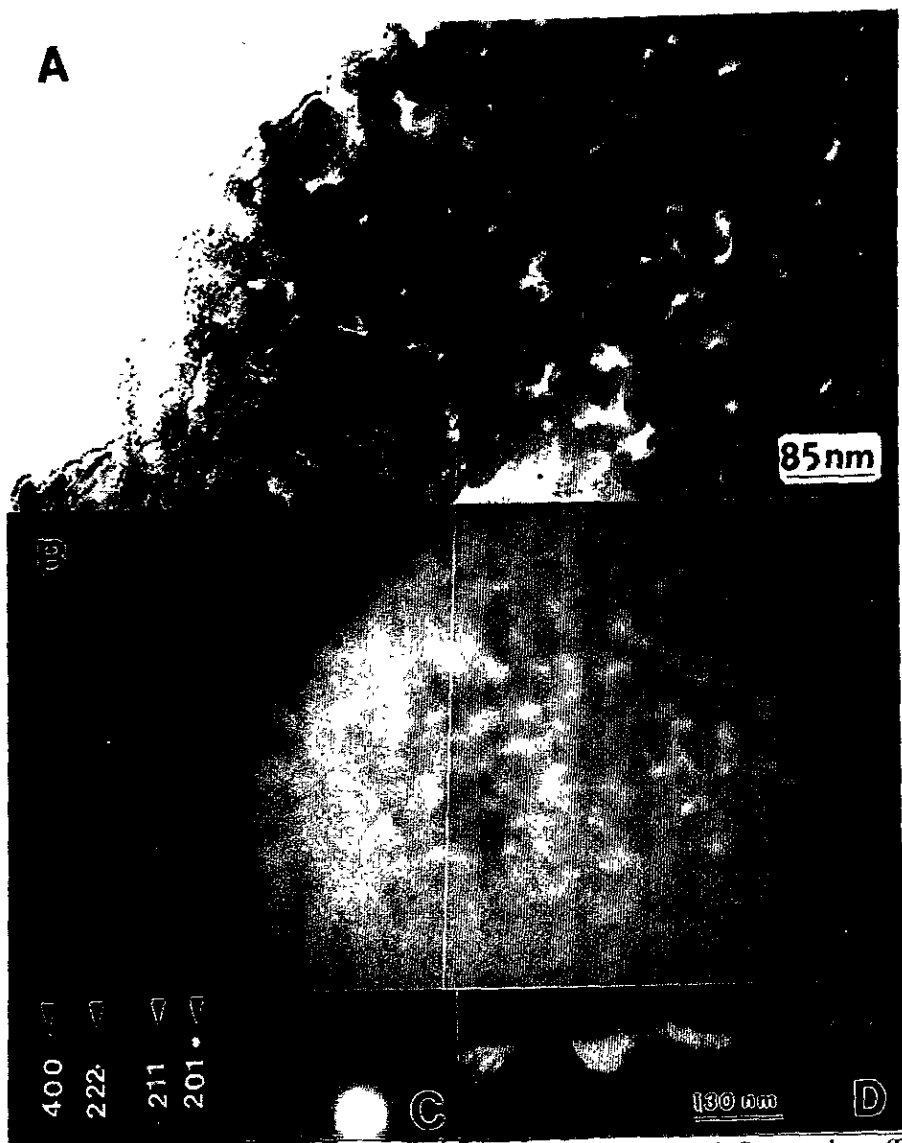


Figura V.9 Imágenes de MET de la película delgada evaporada. (A) Campo claro. (B) Campo oscuro formado con el anillo (400) del patrón de difracción mostrado en (C). (D) Campo oscuro formado con el anillo 201.

V.4 ANÁLISIS QUÍMICO.

El análisis químico del sustrato y de la película delgada se realizaron por técnicas de rayos X: difracción de rayos X (figura V.6) y rayos x característicos por espectroscopía de dispersión de energía (EDS) (figura V.10).

El sustrato, como ya lo comentamos en la sección de MET de este capítulo, está formado principalmente de Aluminio y oxígeno (figura V.6), pero las fases que se presentan son alfa-alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y corundum (siendo corundum fase mayoritaria). Por otro lado, la película delgada presenta una estructura nanogranulada, como se comentó en la sección de difracción electrónica, de la fase $\text{ZrO}_2\text{-Y}$ (figura V.10b). La composición química promedio de la película delgada se muestra en la tabla V.1, en donde se muestra la relación de concentración entre ZrO_2 y Y es de

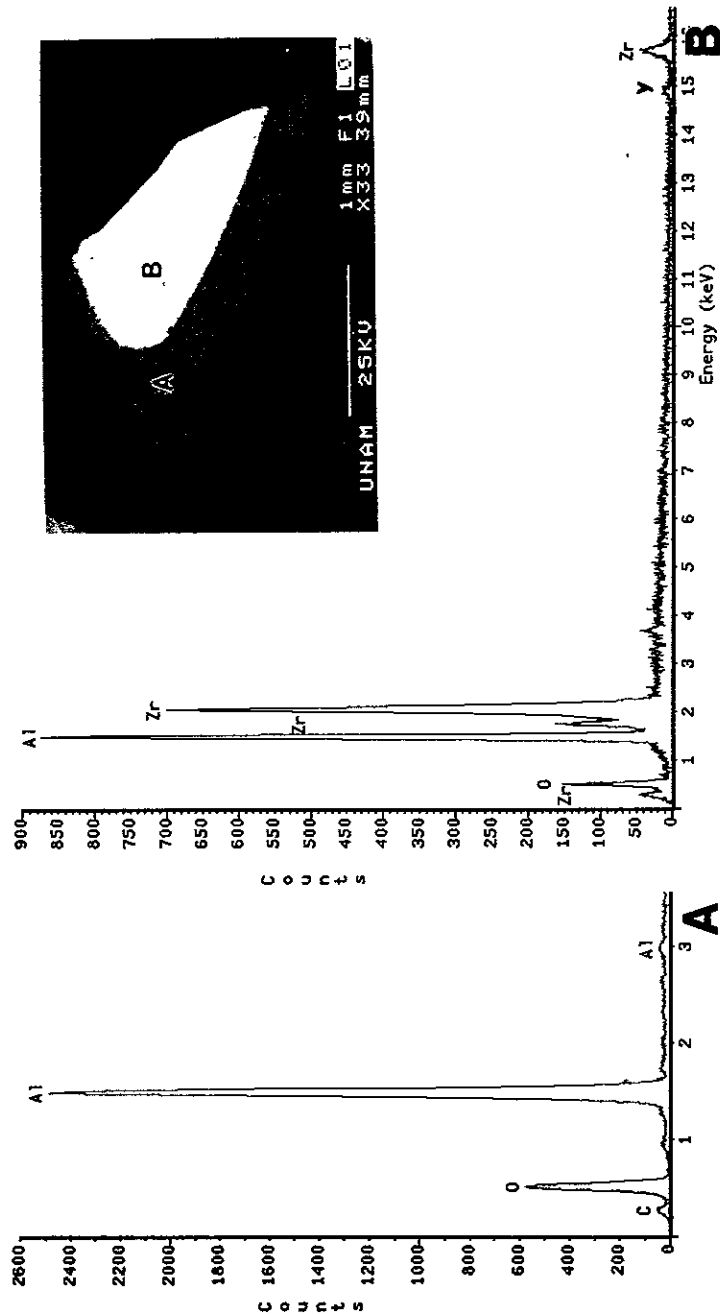


Figura V.10 Espectros de rayos X característicos tomados con el espectrómetro de dispersión de energía (EDS). (A) Espectro del sustrato; (B) Espectro de la película delgada. El recuadro muestra el tipo de muestra analizada con esta técnica. En el caso de la película este espectro fue tomado en la dirección transversal.

CAPITULO VI

DISCUSION

Como ya se ha comentado, las celdas combustibles convierten la energía libre de la oxidación en trabajo que se presenta en forma de corriente eléctrica. Para esto las celda usan combinaciones controladas de reactantes electroquímicos. Por lo tanto, la caracterización estructural y químico de sus componentes e interacción entre ellos es de gran importancia para mejorar su eficiencia y ampliar su campo de uso.

De acuerdo a su diseño, las celdas combustibles constan de electrodos y sitios de reacción colocados de tal manera que el material oxidable (el combustible) sea suministrado continuamente al ánodo. Por otro lado, el material reducible (un oxidante) debe ser aplicado también en forma continua al catodo y todo esto debe ser tal que el material de la reacción producido sea removido al momento de formarse. Al unir todo esto se obtiene una celda combustible la cual funciona igual que una batería, capaz de operar en forma continua mientras tenga combustible oxidable y se le aplique un oxidante. Comparando la celda con una pila seca, el combustible es análogo al zinc metálico y el oxidante al MnO_2 . A pesar de todo, es necesario contar con buenos diseños ingenieriles para que se reduzcan al mínimo las pérdidas ohmicas y difusionales las cuales siempre están presentes en éstas en condiciones de operación.

En el caso específico de sistemas de óxidos sólidos, ciertos óxidos contaminados pueden ser usados como electrolitos ya que funcionan como conductores efectivos de O^{2-} a altas temperaturas. Hasta el momento el único electrolito de óxido sólido práctico es la zirconia estabilizada con ytria (YSZ, 8% ytria) con el cual se pueden fabricar películas delgadas eficientemente conductoras a temperaturas por arriba de $600^{\circ}C$. Puesto que ésta es una cerámica, se puede ajustar con otros componentes de similar coeficiente de expansión; por ejemplo, con un catodo de manganetita de estroncio-lantano poroso y el ánodo de oxido de níquel dopado con Zirconia estabilizado con ytria el cual se reduce a Ni-YSZ durante operación. Las celdas combustibles de oxido sólido actualmente

presentan parámetros de 0.7 V a 200 mA/cm² con un 85% de eficiencia. En el afán de mejorar estos parámetros se está últimamente investigando el uso de cerámicas más duras y menos conductoras como es el caso de la zirconia parcialmente estabilizada (PSZ; 3% ytria) la cual estructuralmente es 80% de fase tetragonal con 20% de fase cúbica.

Apesar de todo zirconia estabilizada con itria (YSZ) tiene la única combinación de propiedades, entre las que se encuentra buena estabilidad mecánica, alta estabilidad química y térmica, y conductividad iónica para un amplio rango de condiciones. Por lo tanto es el material más usado como electrolito en aplicaciones tales como sensores de oxígeno³¹ y celdas combustibles oxido sólido³². En el caso de SOFC's, usar YSZ como película delgada en lugar de material volumétrico tiene varias ventajas ya que reduce la resistencia y/o la temperatura de operación así como aumentar la eficiencia de la celda. Con respecto a la microestructura, ya que electrolito debe ser una barrera al paso del gas, el electrolito debe ser cada vez más denso a medida que sea más delgado.

Una de las principales ventajas de utilizar películas delgadas en SOFC's es que la resistencia ohmica del electrolito disminuye de tal forma que la temperatura de operación se reduce al rango de 600 a 800°C. Esta reducción en temperatura facilita la selección de materiales a utilizar y disminuye los problemas asociados con la interconexión y el sellado de gas en el diseño de la SOFC. Además Con esto también se maximiza la producción de SOFC's.

Reducir la temperatura de operación de las celdas combustibles de estado sólido es de gran interés ya que su eficiencia se incrementa y varios tipos de materiales pueden usarse como interconectores y electrodos. Se ha comentado que una buena conducción ionica se obtiene con películas delgadas de YSZ del orden de 10nm³³, aunque éste es aun un punto de discusión. Otra manera de aumentar esta eficiencia con cualquier tipo de electrolito es cuidando el diseño de la interface electrodo-electrolito para minimizar su resistencia.

Otro punto importante en la producción de SOC's es tener una técnica de deposito de películas delgadas de YSZ. Se han utilizado tanto la de posición química de vapor (CVD) y la de posición física de vapor (PVD). Se busca

principalmente altas velocidades de depósitos y bajas temperaturas en el sustrato en el caso del procesamiento a gran escala. CVD generalmente se utiliza para depositar películas de espesores de 50nm para SOCF's³⁴. Las técnicas de CVD requiere generalmente de altas temperaturas de sustrato (800°C) en el caso convencional. De los métodos de PVD el de deposición de sputterig de radiofrecuencia es el que mas utiliza para películas delgadas YSZ de uso en SOCF's. A pesar de todo la de posición por magnetron reactivo debe de permitir altas velocidades de deposición. Se ha utilizado en la deposición de ZrO₂ a razón de 9nm/h se ha reportado la formación de películas delgadas de YSZ por depósito de radiofrecuencia pero sobre sustratos planos⁵. Es necesario tomar sustratos porosos por las razones técnicas de funcionamiento de las celdas combustibles ya comentadas. Las películas delgadas de Zirconia-Ytria se adhieren bastante bien sobre sustratos de Al₂O₃ platinizada. Los sustratos de α -Al₂O₃ tienen la superficie bastante rugosa y alta porosidad. En este caso la adhesión observada es el resultado de la formación de una interface mecanicamente unida³⁵.

El uso de diferentes técnicas analíticas para caracterizar tanto estructural, química y eléctricamente las celdas combustibles es una forma de mejorar el diseño y optimizar el funcionamiento de éstas. En este trabajo de tesis hemos utilizado tanto la microscopía electrónica de barrido (MEB) como la de transmisión (MET) las cuales nos han permitido tener información sobre tu topología, adhesión de la película sobre el sustrato, espesores, estructura granular y atómica así como información sobre su composición química. Asimismo su composición química completa se llevó a cabo por difracción de rayos X, análisis de rayos X característicos como por difracción electrónica.

De acuerdo a los resultados presentados, el sustrato presenta granos del orden de 250nm y altamente poroso. Se utilizó alúmina porosa y se observó que esta alúmina es del tipo Corundum en su mayor parte con presencia minoritaria de Alúmina Alfa. Ambos tipos de alúmina tienen una celda hexagonal-romboedra y grupo espacial R-3d (No. 167); la única diferencia es en los parámetros de red: a=4.758 Å y c=12.991 Å para el Corundum y a=4.759 Å y c=12.991 Å para la Alfa-

Alumina. La Alfa Alúmina es la fase más estable entre los tipos de alúminas aunque siempre coexiste con al menos otro tipo de ellas.

Las imágenes de MEB mostraron una película sin fracturas y una estructura de granos que crecieron en forma columnar orientados en la dirección de crecimiento indicando ausencia de esfuerzos tensionales, es decir que no existen fracturas o hoyos en la película. Se desea que no tenga hoyos ni fractura, ya que la porosidad de la película delgada se comenta que es la responsable de una reducción en la eficiencia de la SOFC⁶ y de una barrera al tanto paso de combustible como del aire. Por ejemplo, las películas delgadas depositadas por deposición de radiofrecuencia han presentado SOFC's con voltajes de circuito abierto (OCV) de aproximadamente el 75% del valor teórico a pesar de que las películas delgadas tengan espesores de 12 a 20nm y se ha relacionado este bajo porcentaje en el OCV directamente con la porosidad de la película que resulta de la porosidad del sustrato y la rugosidad de la superficie. Además, esta porosidad en la película delgada del electrolito es impráctica para aplicaciones reales ya que valores bajos de OCV no es funcional, sin contar el costo de producción de películas con los espesores mencionados.

En el caso de las películas aquí analizadas se demuestra que este problema se ha resultado a nivel de décimas de nanómetros y que la película es prácticamente continua. Las imágenes de la película MET muestran una estructura policristalina, con tamaño de grano de aproximadamente 15 nm, donde se observan, sin embargo, una densidad considerable de nanoporos en las fronteras de grano. Los patrones de difracción indican una estructura monoclinica de la YSZ para una parte minoritaria cristalina a dentro de una fase amorfa mayoritaria.

Los estudios de conducción eléctrica de estas películas realizadas por nuestros colaboradores coreanos³⁶ indican que este tipo de estructura presenta una muy buena conductividad. Sin embargo, ya que las cerámicas de zirconia parcialmente con ytrio presentan sus mejores resultados cuando son completamente cristalinos, esta conductividad puede ser mejorada si se reduce la fase amorfa y esto sólo se logrará variando los parámetros de depósito de las

películas delgadas. Este será el objetivo principal de nuestro proyecto en el futuro de esta investigación.

ACTIVIDADES A REALIZAR EN EL FUTURO.

Nuestro trabajo en este tema apenas ha comenzado y queda mucho por hacer. Las actividades a realizar en un tiempo a corto plazo los podemos enumerar de la siguiente manera.

1. Análisis estructural de la interface substrato-película delgada por Microscopía Electrónica de Alta Resolución en donde se analice el arreglo a nivel atómico de ésta.
2. Estudios similares al presentado aquí para las interfaces substrato-electrodo y electrodo-película delgada.
3. Análisis estructural y químico de las interfaces antes mencionadas para diferentes espesores y composiciones, haciendo énfasis en el estudio en el efecto que este parámetro presenta a las propiedades eléctricas de la celda combustible.
4. Análisis similares en diferentes compuestos para los diferentes componentes de la celda combustible, observando el porcentaje entre la fase cristalina y la fase amorfa.
5. Correlacionar los resultados obtenidos con las propiedades eléctricas de las SOFCs. De esta manera encontrar los parámetros que intervienen en las propiedades de conducción de las celdas.

Como puede observarse a través de todo el trabajo expuesto a lo largo de esta tesis se muestra que las actividades en el campo de las celdas combustibles apenas comienza y representa un excelente tema a seguir desarrollando en mi trabajo para obtener el grado de maestría.

BIBLIOGRAFIA

1. J. E. Greene, C. E. Wickersham, J. Zilko, L. B. Welsh and F. R. Szotran, J. Vacuum Sci. Technol. 13 (1976) 72.
2. E. S. Thiele, L. S. Wang, T. O. Mason and S. A. Barnett, J. Vac. Sci. Technol, 9, 6 (Nov/Dec 1991) 3054-3060.
3. L. S. Wang and S. A. Barnett, J. Electrochem. Soc; 139, 10(October 1992)
4. A. Negishi and T. Ozawa, Solid State Ionics, 3 / 4 (1981) 443-446. North-Holland Publishing Company.
5. J. E. Greene, C. E. Wickersham, J. L. Ziko, L. B. Welsh and F. R. Szofran, Vac. Sci. Technol, 13, 1 (Jan/feb 1976) 72-75.
6. T. Tsai and S. A. Barnett, J. Vac. Sci. Technol. 13, 3 (May/Jun 1995) 1073-1077.
7. Tsepin Tsai and Scott A. Barnett, J. Electrochem Soc. 142, 9 (Sept. 1995) 3084-3087.
8. T. R. Dickson: *Introducción a la química*, publicaciones cultural, México; D. F. 1975.
9. Kasturi Lai Chopra: *Thin film solar cells*, plenum press-New York and London, USA. 1983.
10. Poblet Mompin José, et al.: *Energía solar fotovoltaica*, marcombo , 20 edición, Berceonam, 1985.
11. Paul D. Ankrum. *Electrónica de los semiconductores*, Prentice/Hall, España, 1974.
12. A. J. Appleby, Fuel cell electrolytes: evolution, propertier and future prospects. J. of Power Sources, 49 (1994) 1-14.
13. B. C. H. Steele. Oxigen transport and exchange in oxide ceramics, J. of Power Sources, 49 (1994) 1-14.

14. Michael Krumpelt, Romesh Kumar and Kevin M. Myles, *Journal of Power Sources*, 49 (1994) 37-51.
15. B. Rohland, J. Nitsh, H. Wendt. *Journal of Power Sources*, 37 (1992) 271-277.
16. Miguel José Yacamán, José Reyes Gasga: *Microscopía electrónica. Una visión del microcosmo*, Fondo de Cultura Económica-CONACYT, 1995.
17. Rafael Ángel Barrio Paredes: *Formación de imágenes en el microscopio electrónico*, UNAM, 1982.
18. José Reyes Gasga, Héctor Calderon Benavides, Gerardo Cabañas Moreno: *Difractometría, III reunión nacional. Apuntes del curso de difracción. Asociación Mexicana de Microscopía, Morelia, Michoacán, México, 1996.*
19. Alan Ralph Bleiuh: *The story of X-rays from röntgen to isotopes*, Dover Publications, INC. USA. 1960.
20. E. W. Nuffield: *X-ray difracción methods*, John Wilwy and Sons, INC. USA. 1960.
21. Lawrence Bragg. *X-ray crystallography*, *Scientific American*, 219, 2 (July 1968) 58-70.
22. Jorge Rickards Campbell, Ricardo Cameras Ross: *Las radiaciones, II. El manejo de las radiaciones nucleares*, Fondo de Cultura Económica, 1991.
23. Rafael A. Vadillo. *Guía para la correcta selección y aprovechamiento de los materiales de consumo en el laboratorio metalográfico*, micro-tex, 1994.
24. Susan Budavari, et al.: *The merck index. An encyclopedia of chemicals, drugs and biological*, merck y co; Inc. U.S.A. 1984.
25. Gessner G. Hawley. *Diccionario de química y de productos químicos*, ediciones omega, S. A, España, 1988.
26. Manual Gatan: *G-1 Epoxy and Hardener technical information*, gatan, 1990.

27. Ron Anderson, Bryan Tracy John Bravman, et al.: *Specimen preparation for transmission electron microscopy of materials-III*, volumen 254, MRS, U.S.A. 1992.
28. José Reyes-Gasga. Método de preparación de muestras de sección transversal para su uso observacional por MET. UNAM.
29. James F. Ziegler et al.: *New uses of ion accelerators*, plenum press. New York and London, U.S.A. 1989.
30. Instructivo manual. Duo Mill modelo 600, Gatan, 1989.
31. T. H. Etsell and S. N. Flegas, *Chem. Rev.* 70, 339 (1970).
32. J. T. Brown, *Energy* 11, 209 (1986).
33. A. Barnet, *Energy* 15, 1 (1990).
34. M. F. Carolan and J. N. Michaels, *Solid State Ionics* 25, 207 (1987).
35. D. M. Mattox, *Proc. Sixth International Vacuum Congress*, Kyoto, Japan, March 1974.
36. Jong-Wan Park. Universidad de Hayang. Seúl, Corea. Comunicación personal.