



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE  $ZrO_2$   
DOPADAS CON EUROPIO DEPOSITADAS POR ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO”

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

FÍS. BRENDA CASANDRA VARGAS ROCHA

TUTOR

DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR

DR. JESÚS ARENAS ALATORRE

INSTITUTO DE FÍSICA DE LA UNAM

DR. LUIS RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ

INSTITUTO DE FÍSICA DE LA UNAM

MÉXICO D.F

NOVIEMBRE 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

*A mis padres*

## AGRADECIMIENTOS

He tenido la fortuna de contar con el apoyo de personas e instituciones que me han facilitado el trabajo y ayudado a terminar este proyecto de maestría. Por ello le agradezco:

Al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, director de mi tesis, por su guía durante este trabajo y por brindarme su apoyo y permitirme ser parte de su grupo de trabajo cuando parecía que todo estaba perdido.

A mis padres por apoyarme incondicionalmente sin darse por vencidos conmigo, sin ellos nunca hubiera llegado hasta aquí.

A Oscar Ovalle Encinia por su ayuda, paciencia y comprensión a lo largo de este proyecto y en mi vida.

A mis compañeros de laboratorio, especialmente a Benito Juárez por ayudarme en el trabajo experimental.

A los investigadores Dr. José Ortiz Landeros, Dr. Juan Carlos Durán y Dr. Jorge Rickards por facilitarme el permiso para utilizar equipos de caracterización.

A los investigadores Dr. Mayo Villagrán, Dr. Juan Carlos Durán, Dr. Edgar Álvarez y Dr. Raúl Escamilla que aceptaron formar parte de mi jurado de maestría y se tomaron el tiempo de revisar mi tesis.

A los técnicos académicos Ing. Carlos Flores Morales, M. C. Adriana Tejeda, QFB. Damaris Cabrero Palomino, Ing. Juan Manuel García León, Ing. Fernando Silvar, Dra. Marina Vega González y al Mtro. Manuel Aguilar Franco por toda su ayuda en sus respectivas áreas de trabajo.

Agradezco los apoyos económicos que me fueron brindados a lo largo de este proyecto de maestría al CONACYT y al PAPIIT UNAM a través del proyecto IG100614.

<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>I</b>
<b>ANTECEDENTES .....</b>	<b>II</b>
<b>JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO.....</b>	<b>IV</b>
<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>VI</b>
GENERAL.....	VI
PARTICULARES .....	VI
<b>CAPÍTULO I. TEORÍA DE LOS PROCESOS DE CONDUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1. TIPOS DE CELDA DE COMBUSTIBLE.....	1
2. FUNCIONAMIENTO DE UNA SOFC .....	2
3. ANTECEDENTES DE ELECTROLITOS PARA SOFCs .....	3
4. ELECTROLITOS CON ESTRUCTURA TIPO FLUORITA .....	6
5. CONDUCTIVIDAD IÓNICA EN ÓXIDOS TIPO FLUORITA .....	7
a) <i>Movilidad iónica</i> .....	7
b) <i>Conductividad iónica</i> .....	9
<b>CAPÍTULO II. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>12</b>
1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	12
a) <i>Producción y fuentes de rayos X</i> .....	12
b) <i>Proceso de difracción de rayos X</i> .....	13
c) <i>Configuraciones geométricas de los difractómetros</i> .....	14
d) <i>Método de Rietveld para el análisis de patrones de difracción de rayos X</i> .....	15
2. ANÁLISIS TÉRMICO .....	16
a) <i>Análisis termogravimétrico</i> .....	16
3. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA .....	17
a) <i>Luminiscencia</i> .....	17
b) <i>Fluorescencia en los lantánidos</i> .....	19
c) <i>Transiciones radiativas</i> .....	20
4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA .....	20
a) <i>Principio de funcionamiento</i> .....	20
b) <i>Teoría de corriente alterna A.C.</i> .....	21
c) <i>Formalismo A.C.</i> .....	22
d) <i>Circuitos equivalentes</i> .....	24
e) <i>Caracterización eléctrica de una muestra</i> .....	27
f) <i>Elemento de fase constante</i> .....	30
<b>CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>31</b>

1.	PREPARACIÓN DE MUESTRAS .....	31
a)	<i>Limpieza de los sustratos</i> .....	31
2.	PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA.....	31
3.	PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS POR ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO .....	31
4.	PARÁMETROS DE DEPÓSITO PARA LAS PELÍCULAS DE ZRO <sub>2</sub> :EU .....	32
a)	<i>Temperatura</i> .....	32
b)	<i>Flujos acarreador y director</i> .....	32
5.	TÉCNICA DE ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO .....	32
a)	<i>Etapas del depósito</i> .....	33
b)	<i>Pirólisis</i> .....	34
c)	<i>Proceso de reacción de depósito</i> .....	35
6.	TÉCNICA DE DEPÓSITO MEDIANTE EVAPORACIÓN TÉRMICA .....	36
7.	MEDICIONES DE PERFILOMETRÍA Y TRANSMITANCIA .....	37
8.	MEDICIONES ELÉCTRICAS .....	37
<b>CAPITULO IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....</b>		<b>39</b>
1.	INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DEL SUSTRATO.....	39
a)	<i>Análisis termogravimétrico</i> .....	39
b)	<i>Determinación de la fase por DRX</i> .....	42
2.	INFLUENCIA DE LOS FLUJOS ACARREADOR Y DIRECTOR .....	47
3.	INFLUENCIA DEL SOLVENTE. ....	49
4.	INFLUENCIA DEL GAS UTILIZADO PARA EL DEPÓSITO .....	52
5.	INCORPORACIÓN DEL EUROPIO EN LA RED CRISTALINA DEL ZRO <sub>2</sub> .....	53
a)	<i>Análisis de las muestras por EDX</i> .....	53
b)	<i>Análisis por DRX</i> .....	54
c)	<i>Espectroscopia de fluorescencia</i> .....	57
6.	MEDICIÓN DE ESPESORES POR TRANSMITANCIA .....	61
7.	MORFOLOGÍA DE LAS PELÍCULAS .....	62
8.	MEDICIONES DE IMPEDANCIA.....	64
a)	<i>Calibración del equipo</i> .....	64
b)	<i>Propiedades eléctricas y espesor de la película</i> .....	70
c)	<i>Conductividades y energías de activación para el grano</i> .....	74
d)	<i>Conductividades y energías de activación en la frontera de grano</i> .....	76
e)	<i>Conductividad total</i> .....	79
f)	<i>Depósito de películas sobre contactos conductores</i> .....	80
<b>CONCLUSIONES.....</b>		<b>87</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>		<b>88</b>

## RESUMEN

El presente trabajo presenta los resultados de la preparación, la caracterización estructural y conductividad eléctrica de películas delgadas de  $ZrO_2$  dopadas con europio como posible electrolito para celdas de combustible de óxido sólido. Las películas se depositaron mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico sobre vidrio variando el porcentaje de dopaje desde 0% hasta 14% de europio en la solución precursora. Para obtener películas homogéneas, se optimizaron la temperatura, los flujos director y de arrastre del depósito cuyos valores resultaron ser de 480°C, 0.1 L/min y 5.17 L/min respectivamente. Se estudió la influencia en la microestructura de las películas con el tipo de solvente de la solución precursora así como del tipo de gas utilizado durante el depósito. El solvente utilizado para las pruebas de conductividad fue metanol anhidro ya que el agua afecta la estabilidad de la fase cúbica de la zirconia. El gas de depósito no parece ser un parámetro que influye en las características físicas de las películas.

La caracterización de las muestras se realizó por medio de análisis termogravimétrico, difracción de rayos X, espectroscopia en el UV- visible y de fluorescencia, microscopía de fuerza atómica y de barrido. La conductividad eléctrica de las películas nanocristalinas se midió por medio de espectroscopia de impedancias. Se analizó la conductividad en función de la temperatura así como del porcentaje de dopaje de europio y se correlacionó con la microestructura de las mismas. Las películas con espesores de entre 200 nm y 500 nm y tamaño nanométrico de cristal se caracterizaron por presentar una mayor conductividad eléctrica que la zirconia estabilizada con itria al 8% (8YSZ), material que se utiliza en las celdas comerciales de óxido sólido, y que películas con menores espesores ( $d=15\text{nm}$ ) de 16YSZ. Esta alta conductividad se asoció al tamaño de cristal nanométrico así como a la incorporación de europio en la red cristalina de la zirconia.

## **Introducción**

En años recientes se ha establecido que el calentamiento global se debe a las emisiones de gases invernadero, principalmente de dióxido de carbono CO<sub>2</sub>, generado por el suministro de energía en todo el mundo. La temperatura terrestre ha aumentado en promedio de 0.28°C por década sobre tierra y 0.11°C por década sobre el océano (1). Según el Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE por sus siglas en inglés), se espera que las emisiones de carbón aumenten en un 54% en 2015 según los niveles de 1990, haciendo que la Tierra se caliente entre 1.7 y 4.9°C en el período comprendido entre 1990 y 2100 (2).

Los problemas con el suministro de energía están relacionados no solamente con el calentamiento global sino con problemas ambientales tales como la contaminación del aire, precipitación ácida, depleción de la capa de ozono, destrucción de bosques y emisiones de sustancias radioactivas.

La creciente demanda de energía es consecuencia del aumento de la población. La población mundial crece entre 1.2 y 2% por año, por lo que se espera llegará a los 12 mil millones de habitantes en 2050. Debido a esto, se espera que la demanda de energía primaria aumente en 1.5 a 3 veces. La demanda de energía se abastece principalmente a partir de tres fuentes: el petróleo, carbón y gas. El petróleo constituye 33% de la energía primaria mundial. Considerando las extrapolaciones lineales en el crecimiento del consumo de petróleo y la tasa de incremento en las reservas de petróleo conocidas, se puede predecir que su suministro se acabará alrededor del año 2050. El gas natural aparece como alternativa a un plazo medio aunque cálculos similares predicen que su consumo total se completará entre 70 y 100 años. Entre los combustibles fósiles utilizados actualmente, sólo el carbón podría continuar con su nivel de disponibilidad durante un par de siglos más, considerando su tasa de consumo (3).

Por lo anterior, el desarrollo de nuevas tecnologías para la generación de energía es de extrema importancia así como el interés por el desarrollo de energías limpias y amigables con el medio ambiente. Debido a esta urgente necesidad de energías limpias, se han propuesto varias soluciones que incluyen la conservación de energía a través de un mejoramiento en la eficiencia energética, reducción del consumo de combustibles fósiles, incremento en el suministro de energías amigables con el medio ambiente como lo son las energías renovables y las celdas de combustible.

Existen distintos tipos de celdas de combustible que operan en distintos rangos de temperatura. Este trabajo se enfoca en los electrólitos para celdas de combustible de óxido sólido (SOFC por sus siglas en inglés) que operan en un rango de temperaturas de entre 900 y 1000°C ya que ofrecen la posibilidad de generar energía electroquímicamente libre de contaminantes y con alta eficiencia(4).

## Antecedentes

Una celda de combustible de óxido sólido es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un combustible y de un gas oxidante en electricidad. Puede generar electricidad combinando hidrógeno y oxígeno electroquímicamente sin ninguna combustión. Estas celdas no se agotan como lo haría una batería, ni precisan recarga ya que producirán energía en forma de electricidad y calor en tanto se les suministre combustible.

Se han desarrollado celdas de combustible para fuentes de poder estacionarias, transporte y portátiles (5-14). Estas celdas de combustible funcionan a temperaturas que van desde temperatura ambiente hasta los 1000°C. Se les nombra según el tipo de electrolito que utilizan. Todas utilizan distintos tipos de materiales de construcción y se enfrentan a distintos retos tecnológicos y comerciales.

Este trabajo se enfoca en los electrolitos para celdas de combustible de óxido sólido que operan a temperaturas de los 900°C. Los materiales que pueden funcionar como electrolito para las celdas de óxido sólido deben cumplir con ciertas características físicas y químicas como: ser estables en ambientes reductores y oxidantes, así como tener una conductividad iónica suficientemente alta pero una conductividad electrónica baja a la temperatura de funcionamiento de la celda. Además el material debe poder formarse como película delgada resistente sin fugas de gas. También debe ser densa, sin porosidades (para evitar difusión transversal entre constituyentes del combustible y oxidantes). El electrolito está en contacto con el cátodo por donde fluye aire (es decir a ambiente altamente oxidantes), el ánodo por donde fluye el combustible (es decir a un ambiente altamente reductor) y materiales selladores por lo que no solo debe ser inerte a estos materiales sino también debe tener un coeficiente de expansión térmica parecido y con buenas propiedades mecánicas.

El electrolito que cumple con la mayoría de las características de operación en las SOFC y que se ha utilizado en la mayoría de sistemas prácticos está basado en el sistema zirconia estabilizada con itria ( $Y_2O_3-ZrO_2$  o YSZ por sus siglas en inglés) con concentraciones de  $Y_2O_3$  de 3 a 10% mol (ver Figura 1). En este sistema, a la temperatura de operación de las SOFC (1000°C), la composición de  $ZrO_2$  dopada al 8% mol con  $Y_2O_3$  (8YSZ) con estructura cúbica es la que tiene la mejor conductividad iónica con una fuerza mecánica de alrededor de 250-300MPa a temperatura ambiente y más de 150MPa a 500°C.

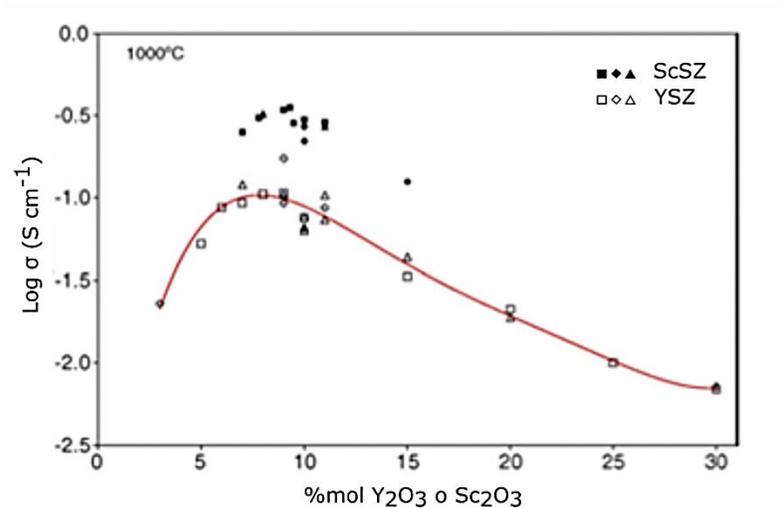


Figura 1. Variación de la conductividad de la zirconia estabilizada con itria y escandia en aire a 1000°C en función del %mol de  $Y_2O_3$  y  $Sc_2O_3$  (15).

Para disminuir la degradación del material así como el costo, se ha tratado de reducir las temperaturas de operación de las SOFC. Sin embargo, la conductividad iónica del 8YSZ se reduce de 0.178 S/cm a 0.052 S/cm al disminuir la temperatura de 1000°C a 800°C (16).

Se han realizado esfuerzos para lograr bajar la temperatura de las SOFC para reducir el costo y la degradación de los materiales. Por lo tanto se han investigado materiales alternativos que ofrezcan una mayor conductividad (17-19) (electrolito en forma de película delgada sobre ánodo o cátodo), en lugar de ser en forma de pastilla o capa gruesa, a menores temperaturas.

## Justificación del proyecto

Las SOFC utilizan normalmente electrolitos en pastillas gruesas ( $150\mu\text{m}$ ) de  $\text{ZrO}_2$  estabilizados con ytria (YSZ) gruesos. Debido a la baja conductividad iónica de la zirconia a temperatura ambiente, las temperaturas de operación de este tipo de celdas es de  $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ . Estas altas temperaturas de operación tienen como consecuencia la difusión interna de material y reacciones químicas que degradan la eficiencia de las SOFC. Por lo tanto, reducir las temperaturas de operación a  $700^\circ\text{C}$  es una opción para evitar esta difusión interna de material y reducir costos de operación.

Un problema asociado a disminuir las temperaturas de operación es el incremento en la resistividad del electrolito. Existen tres parámetros importantes que influyen directamente en la conductividad del material: la composición, la microestructura y el proceso de síntesis del material. Estos parámetros están correlacionados. La composición, la concentración de dopante, las condiciones de síntesis afectan las propiedades del grano y de la frontera de grano. Esto a su vez afecta la efectividad del dopante (20, 21). Se han reportado mejores conductividades en películas delgadas de espesores del orden de nanómetros así como tamaños de grano del mismo orden (22-24).

La conductividad de la zirconia se puede mejorar agregando un dopante es decir cambiando la composición del material. Para dopajes homogéneos, añadir iones aliovalentes a la zirconia produce vacancias de oxígeno que proveen el camino para los iones oxígeno conductor. Actualmente todavía no se entiende claramente la relación entre las propiedades del dopante en las estructuras tipo fluorita y la conductividad iónica, por lo que se han propuesto varias hipótesis. Trabajos de M. Morgensen y colaboradores (25) desarrollan la relación entre la distorsión de la red en los óxidos conductores iónicos tipo fluorita y la diferencia de radios iónicos entre el catión dopante y el metal en un intento por predecir si un material específico tendrá una alta conductividad iónica. El criterio de Van Gool (26) establece que para poder promover una alta conductividad iónica, los iones oxido en las distintas posiciones deben tener una energía similar o idéntica. Kim (27) publicó una serie de relaciones empíricas entre concentración, radio iónico del ion metálico (del óxido dopante) disueltos en óxidos con estructura tipo fluorita y el parámetro de red. El valor del radio de concordancia de Kim para la zirconia dopada con iones trivalentes es de  $0.95\text{ nm}$ , por lo que el  $\text{Eu}^{3+}$  con un radio iónico de  $1.066\text{ \AA}$  es candidato como dopante para la zirconia como material con una alta conductividad iónica similar o mejor a la del YSZ. Este último criterio es el que se tomó en cuenta en este trabajo.

Al disminuir el espesor del electrolito, este ya no puede ser el componente soporte de la estructura, por lo que uno de los electrodos porosos debe cumplir con esta función. Se han empleado una variedad de técnicas para depositar películas delgadas y recubrimientos que funcionan como electrolitos para SOFC entre las que se encuentran ablación por láser pulsado, sol-gel (spin coating y dip coating), CVD, MOCVD y rocío pirolítico en sus tres versiones: electrostático, neumático y ultrasónico (28-38). De entre estas técnicas, el rocío pirolítico es de las más atractivas para la industria de las SOFCs planares ya que permiten el depósito de una gran variedad de películas cerámicas sobre grandes áreas. Este método también tiene la ventaja de producir recubrimientos cerámicos delgados a temperaturas tan bajas como 500°C. El proceso de rocío pirolítico es simple y de bajo costo. El equipo que se utiliza es simple, el método es robusto y cuando se controla adecuadamente, se producen películas de óxidos de muy buena calidad a bajo costo. En este trabajo se optó por trabajar con el rocío pirolítico ultrasónico ya que es posible obtener un tamaño de gota homogéneo y pequeño permitiendo así obtener películas con buenas propiedades físicas y de espesores del orden de los 500 nm. El espesor en las películas también es un factor determinante en la conductividad y se ha reportado que un espesor menor aumenta la conductividad (19, 23, 39).

Otra motivación para estudiar la zirconia dopada con europio es que no se han encontrado trabajos reportando las propiedades eléctricas de la zirconia dopada con europio como electrolitos para SOFC, por lo que este trabajo se centra en caracterizar eléctricamente este material por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia.

## **Objetivos**

### **General**

El objetivo general de este trabajo es sintetizar películas delgadas de  $ZrO_2$  dopadas con Eu por medio de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico como posible electrólito para celdas de combustible de óxido sólido (SOFC por sus siglas en inglés).

### **Particulares**

Los objetivos particulares de este trabajo se dividen en dos categorías: la primera es determinar cuáles son los parámetros óptimos de depósito de las películas delgadas de  $ZrO_2$  dopadas con Eu sobre distintos tipos de sustratos y la segunda estudiar las propiedades eléctricas de las películas.

En la segunda parte, se determinará el tipo de configuración, planar o transversal, que se utilizará para realizar las mediciones de impedancia. Para esto se caracterizarán tres tipos de conductores así como el crecimiento de la película de  $Zr_{1-x}O_2:Eu_x$  sobre estos: aluminio, ZnO:Al (óxido de zinc dopado con aluminio) e ITO (óxido de estaño dopado con indio por sus siglas en inglés) sobre los cuáles se depositarán las películas de  $ZrO_2:Eu$  (en caso de escoger la configuración transversal para las mediciones).

Una vez escogida la configuración, se sintetizarán películas de  $ZrO_2$  con distintas concentraciones de europio, desde 2% hasta 14% molar. Las propiedades eléctricas de las películas delgadas de  $ZrO_2$  se medirán por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia.

En este tipo de materiales en bulto existe un máximo en la conductividad iónica del material para un cierto porcentaje de dopaje que varía según el tipo de dopante. En este trabajo, se determinará la concentración para la cual la conductividad de la zirconia dopada con Eu es máxima.

## CAPÍTULO I. TEORÍA DE LOS PROCESOS DE CONDUCCIÓN

### 1. Tipos de celda de combustible

Las celdas de combustible se componen de un ánodo, un cátodo y un electrólito. Todas las celdas de combustible (Figura 2) (40) funcionan bajo el mismo principio. En el ánodo, un combustible se oxida (generalmente hidrógeno) en electrones y protones, y en el cátodo, el oxígeno se reduce a especies de óxido. Dependiendo del electrólito, protones u iones oxido son transportados a través del conductor iónico (aunque aislante electrónico) para combinarse con iones óxido o protones para generar agua y electricidad.

Las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC por sus siglas en inglés) operan a temperaturas de 200°C y utilizan  $H_3PO_4$  como electrolito. Este tipo de celdas se han desarrollado principalmente para un mercado de generación de poder a escala media (200kW de potencia) (41).

Las celdas de combustible alcalinas (AFC por sus siglas en inglés), utilizan electrolitos fuertemente alcalinos (NaOH, KOH). Sin embargo, estos electrolitos adsorben  $CO_2$ , lo que eventualmente reduce su conductividad. Esto significa que  $H_2$  que contiene  $CO_2$  no se puede utilizar como combustible y el aire tiene que ser depurado de  $CO_2$  antes de utilizarlo como oxidante en la AFC. Este problema reduce mucho su utilidad a nivel comercial.

Las celdas de intercambio iónico (PEMFC por sus siglas en inglés), utilizan como electrolito una membrana de polímero. El funcionamiento de la membrana depende de la conducción de protones en agua líquida, lo que limita la temperatura de operación de este tipo de celdas. Por lo tanto, para alcanzar un buen desempeño, utilizan tecnología electro-catalítica. Se utilizan como fuentes de poder para transporte y también para aplicaciones estacionarias.

La celda de metanol directo (DMFC por sus siglas en inglés) es una celda de combustible PEM que opera con una mezcla de metanol/agua. Se utilizan en el sector de transporte y portátil. Generan hasta  $0.2W.cm^{-2}$  de poder eléctrico, aunque todavía no en condiciones de operación prácticas o con cargas de platino aceptables (42, 43).

Debido a limitaciones cinéticas, las celdas de bajas temperaturas requieren la utilización de catalizadores (metales nobles como platino o rutenio) para las reacciones en los electrodos. Estos catalizadores son sensibles a los venenos y por lo tanto necesitan combustible  $H_2$  limpio libre de monóxido de carbono y sulfuro, lo que encarece el producto. Sin embargo las celdas de altas temperaturas son más flexibles en este aspecto ya que pueden utilizar gases como  $CO$ ,  $H_2$  y  $CH_4$  como combustibles. El reformado de metano se puede realizar in-situ gracias a la alta temperatura de operación.

Interconexión/ combustible	Grafito	Grafito	Metálico	Aleaciones de Cr o Ni Cromitas de lantano
	Composito de carbón o metálico			
	Sólo H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	H <sub>2</sub> reformado externo	H <sub>2</sub> CO CH <sub>4</sub>
Ánodo	Pt, Ni	Pt	Pt	Aleación de Ni Cermet de Ni
Electrólito	Alcalino OH <sup>-</sup> ↑	Polímero H <sup>-</sup> ↓	Ácido fosfórico H <sup>+</sup> ↓	Carbonatos fundidos CO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ↑
Cátodo	Ni	Pt	Pt	NiO Compuestos basados en lantano
Temperatura	<70°C	<80°C	200°C IT-SOFC) 500	650°C (HT) 750°C-1000°C -----750°C

Figura 2. Resumen de las distintas celdas de combustible, incluyendo la temperatura de operación y los materiales utilizados (44).

Las dos celdas de alta temperatura son las de óxido sólido y carbonatos fundidos (SOFC y MCFC) con temperaturas de operación entre los 700-1000°C. Estas celdas se utilizan principalmente para aplicaciones estacionarias de generación de energía a gran escala. El electrolito consiste en materiales de transporte aniónicos, los iones O<sup>2-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> son los portadores de carga. Estas dos celdas tienen varias ventajas sobre las de bajas temperaturas. Pueden generar altas eficiencias eléctricas; algunos prototipos han alcanzado más del 45% con un 60% en la mira. Las altas temperaturas de operación permiten procesar directamente en la celda combustible como gas natural. Esto reduce la complejidad del sistema en comparación con el de las celdas de bajas temperaturas, que requieren generación de hidrógeno en proceso con un paso adicional (40).

## 2. Funcionamiento de una SOFC

La manera en que operan es mediante una celda electroquímica que consiste en dos electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito. El oxígeno proveniente del aire pasa sobre un electrodo (el cátodo) y el hidrógeno pasa sobre el otro (ánodo). En su trayecto a través del cátodo poroso el oxígeno se disocia y se reduce ganando electrones; al ocurrir esto, los iones negativos de oxígeno migran a través del electrolito hacia el ánodo, en donde se recombinan con los átomos de hidrógeno producidos por la disociación del material combustible que pasa a través del ánodo poroso. Debido a esta recombinación en el ánodo se forman moléculas neutras de agua, y se liberan electrones que migran hacia cátodo a través de un circuito o material conductor electrónico externo. Así, este proceso produce agua 100% pura, corriente eléctrica y calor útil, por ejemplo energía térmica.

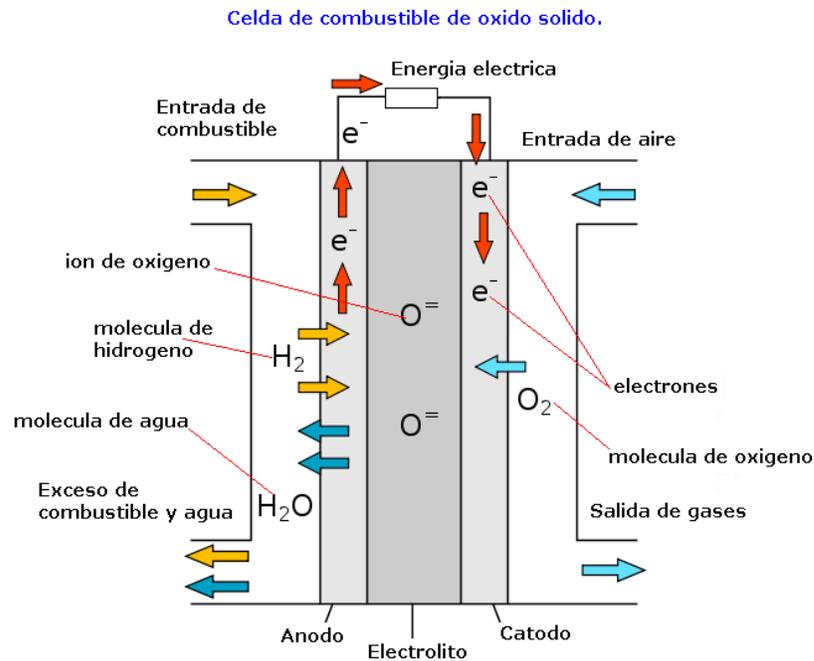


Figura 3. Diagrama de funcionamiento de una SOFC.

La primera reacción en el ánodo es:



La reacción en el cátodo es



El ion oxido O<sup>2-</sup> es conducido a través del electrolito para llegar al ánodo. En el ánodo, se forma agua según la reacción



### 3. Antecedentes de electrolitos para SOFCs

Muchos materiales son inestables bajo las condiciones de operación de las SOFC, desarrollan conductividad electrónica en atmósferas reductoras o tienen muy baja conductividad. Hasta ahora, la zirconia estabilizada, especialmente la zirconia estabilizada con ytrio, con una estructura tipo fluorita, ha sido el electrolito más favorecido para las SOFC. Existen cuatro tipos de materiales que han mostrado propiedades prometedoras para funcionar como electrolitos para SOFC: zirconia

totalmente o parcialmente estabilizada, ceria dopada, LaGaO<sub>3</sub> dopado y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado (15) (4) (45). Para cada sistema, existen un número de sub-categorías con uno a más dopantes que mejoran la conductividad iónica o incrementan la estabilidad de la fase. El tipo de dopante y su concentración tiene un efecto notable en la fase, estabilidad química, conductividad iónica y propiedades térmicas y mecánicas.

Para conductividades iónicas altas, se han considerado otros materiales que incluyen: Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, ceria dopada, BiO<sub>3</sub> dopado, perovskita lantano-estroncio-magnesio-galato (LSGM) (45). La zirconia dopada con escandio es de particular interés debido a su estabilidad en condiciones reductoras, y sus propiedades térmicas y mecánicas son similares a las de YSZ. La conductividad iónica de la Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> al 9%mol es casi el doble que la de 8YSZ a 1000°C (45) (Tabla 1). Sin embargo, el Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es escaso y costoso para su utilización práctica como electrólito para SOFC a gran escala (15).

Material	Conductividad $\sigma$ (Scm <sup>-1</sup> ) T, °C
3mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	0.058 (1000), 0.018 (800)
8%mol Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	0.178 (1000), 0.052(800)
10%mol Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	0.136 (1000), 0.037(800)
8%mol Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	0.31 (1000), 0.12 (800)
9%mol Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	0.34 (1000), 0.109 (800)
(Ce <sub>0.7</sub> Gd <sub>0.3</sub> )O <sub>1.85</sub>	0.25 (1000), 0.093 (800)
(Ce <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.2</sub> )O <sub>1.9</sub>	0.25 (1000), 0.096 (800)
(La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> )Ga <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	0.316 (1000), 0.121 (800)
(La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> )Ga <sub>0.83</sub> Mg <sub>0.17</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	0.17 (800)
25%Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.37 (700)

Tabla 1. Conductividad iónica de materiales para electrólitos para SOFCs (14).

Además de Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> las otras dos familias de electrolitos (ceria dopada, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado), no se pueden utilizar arriba de 600°C ya que desarrollan conductividad electrónica del lado del combustible y normalmente necesitan de una capa delgada de YSZ (45) (46) . Los electrólitos de ceria dopadas con gadolinio (CGO-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>) tienen conductividades iónicas a 600°C similares a las de YSZ a 800°C, sin embargo sufren de corto circuito debido a la conducción electrónica. Esto se debe a la reducción del Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup> en una perjudicial expansión de la red (45) (46). Se ha sugerido que las SOFC con electrólitos de CGO pueden operar a temperaturas tan bajas como 500°C, lo que disminuiría la contribución de la conductividad electrónica. Sin embargo, esto adiciona el requerimiento de electrodos que funcionen a estas temperaturas.

Los electrolitos LSGM tienen una conductividad similar a los de CGO pero ofrecen una ventana iónica más amplia y por lo tanto se pueden utilizar a temperaturas de 600°C (45). A pesar de que los LSGM ofrecen un potencial significativo como electrolitos para SOFC de temperatura intermedia y baja, es difícil producirlo en una sola fase. Se han detectado impurezas de fases secundarias ( $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ ,  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ ) en las fronteras de grano, y se ha anticipado que la fase preferida  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  es inestable a bajas temperaturas (17). Los electrolitos de cerias dopadas,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y LSGM tienen una fuerza mecánica pobre y son frágiles para aparatos prácticos (17).

Además de estos cuatro tipos de materiales existen un gran número de otros materiales con pyrochlore, perovskitas y estructuras tipo brownmillerita que se han estudiado y revisado aunque con mucho menos promesa para utilizarse en celdas de combustible (17, 45). La Figura 4 muestra el logaritmo de la conductividad para algunos materiales.

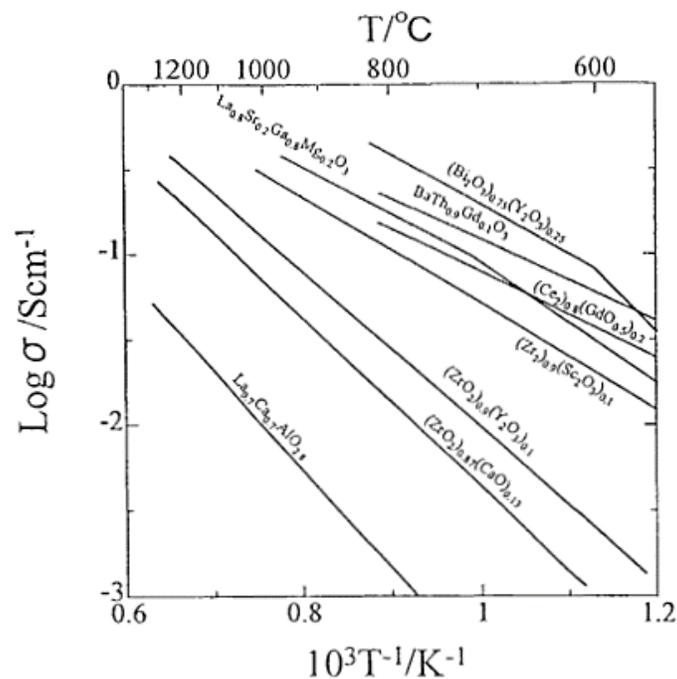


Figura 4. Dependencia del logaritmo de la conductividad eléctrica con la temperatura para distintos óxidos conductores iónicos (47).

#### 4. Electrolitos con estructura tipo fluorita

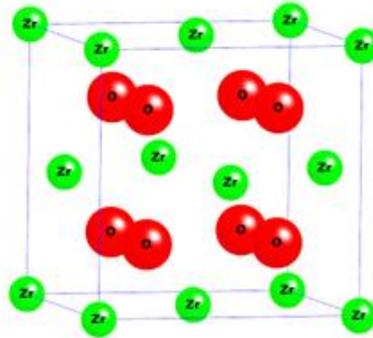


Figura 5. Estructura del  $ZrO_2$  tipo fluorita cúbica.

La estructura tipo fluorita es un arreglo cúbico centrado en las caras de cationes  $Zr^{4+}$  con aniones  $O^{2-}$  ocupando todos los sitios tetraédricos (ver Figura 5), lo que conduce a un gran número de vacíos intersticiales octaédricos. Estos hacen que la estructura sea abierta por lo que se puede esperar difusión rápida de iones  $O^{2-}$ . Para altas temperaturas, la zirconia tiene la estructura de tipo fluorita, estabilizada por cationes divalentes o trivalentes (como lo es el  $Y^{3+}$  o el  $Eu^{3+}$ ) a menores temperaturas (ver diagrama de fases de la YSZ en Figura 6).

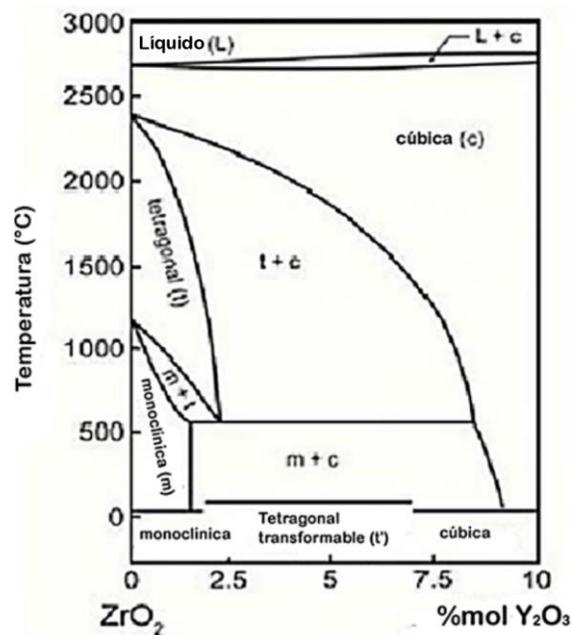
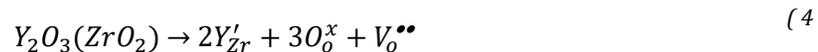


Figura 6. Diagrama de fases de la YSZ.

La conducción del ion oxido es proveída por las vacancias del ion oxígeno y los iones oxígeno intersticiales. Los defectos intrínsecos se fijan por equilibrio termodinámico en compuestos

puros mientras que los defectos extrínsecos se establecen por la presencia de dopantes aliovalentes. Para mantener la neutralidad electrónica, un ion aliovalente soluble en un compuesto iónico se compensa por el incremento en la concentración de un defecto iónico (48-50). En el caso de  $ZrO_2$  puro, la conductividad eléctrica es muy baja porque la concentración de vacancias del ion oxígeno y iones intersticiales es baja. Sin embargo, agregando dopantes como itria, la conductividad aumenta.

Esta alta conductividad del YSZ se origina por la existencia de las vacancias en los sitios de oxígeno. La sustitución del Zr(IV) por Y(III) provoca una carga neta negativa en la red. La disolución de itria en la fase fluorita del  $ZrO_2$  se puede escribir según la ecuación por defecto en la notación de Kröger-Vink:



Donde  $Y'_{Zr}$  significa Y en el sitio Zr con la carga aparente negativa (símbolo'),  $V_o^{''}$  es la vacancia en el sitio oxígeno con doble carga positiva ( $''$ ).  $O_0^x$  significa la red de oxígeno, es decir, el oxígeno en el sitio oxígeno con carga neta igual a cero.

Cada molécula adicional de itria crea una vacancia de oxígeno. La concentración de vacancias está dada por la condición de neutralidad eléctrica, para este caso,  $2[Y'_{Zr}] = [V_o^{''}]$ , implicando que la concentración de vacancias depende linealmente del nivel de dopante. Esta ecuación de neutralidad es general y se aplica a todos los iones que substituyen metales trivalentes.

## 5. Conductividad iónica en óxidos tipo fluorita

### a) Movilidad iónica

Consideremos un cristal con N sitios equivalentes por volumen que están parcialmente ocupados. Se puede definir la fracción ocupada como  $c$  y consecuentemente la fracción de sitios que no están ocupados como  $(1-c)$ . Para moverse a través del cristal los iones deben poder moverse a un sitio equivalente con un mínimo de obstáculos. Para que el ion se pueda mover fácilmente de un sitio equivalente a otro se requiere que la barrera de energía,  $\Delta G_m$ , sea pequeña.

La relación de Einstein relaciona la movilidad iónica con el coeficiente de auto-difusión.

$$\mu = \frac{qD}{kT} \quad (5)$$

El coeficiente de auto-difusión, D, se puede expandir a partir de consideraciones de la caminata aleatoria en una red tridimensional para dar:

$$D = \frac{\xi}{6} f(1-c) a_0^2 v_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{kT}\right) \quad (6)$$

Donde  $\xi$  es el número de sitios equivalentes vecinos,  $a_0$  es la distancia entre sitios equivalentes,  $\nu_0$  una frecuencia característica de la red y  $\Delta G_m$  es la energía libre de migración,  $f$  es el factor de correlación y representa la desviación de la aleatoriedad de los saltos atómicos.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (7)$$

$\Delta H_m$  es la entalpía de migración y  $\Delta S_m$  la entropía de migración. Definiendo al término

$$\gamma = \frac{\xi}{6} f \exp\left(\frac{\Delta S_m}{T}\right) \quad (8)$$

Entonces

$$\mu = \frac{q}{kT} \gamma (1 - c) a_0^2 \nu_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{kT}\right) \quad (9)$$

Claramente la entalpía de migración,  $\Delta H_m$ , es un parámetro muy importante ya que domina la dependencia de la temperatura de la movilidad iónica.

La expresión final para conductividad se puede obtener de la siguiente ecuación:

$$\sigma = nq\mu \quad (10)$$

Por lo que

$$\sigma = N \frac{q^2}{kT} \gamma c (1 - c) a_0^2 \nu_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{kT}\right) \quad (11)$$

Igualando (1-c) con la fracción de vacancias móviles  $[V_0'']_s$ , nos da una expresión alterna, específica para los conductores iónicos:

$$\sigma = N \frac{q^2}{kT} \gamma [V_0'']_s (1 - [V_0'']_s) a_0^2 \nu_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{kT}\right) \quad (12)$$

Esta expresión (49) se puede comparar con la ecuación empírica para la conductividad, la ecuación de Arrhenius:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{kT}\right) \quad (13)$$

Donde  $E_a$  es la energía de activación para conducción,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  temperatura absoluta, y  $A$  es el factor pre-exponencial (47). La conductividad de la zirconia dopada

varía como función de la concentración de dopante y muestra un máximo para una concentración específica.

Cuando se grafica  $\log(\sigma T)$  vs  $1/T$ , normalmente se observa una línea recta con pendiente  $-E_a/k$  y una ordenada al origen  $A$ .

### b) Conductividad iónica

Estudios sugieren que la conductividad del ion oxígeno en la zirconia dopada depende de la concentración, la valencia y el tamaño del catión dopante. La valencia menor de los cationes trivalentes o divalentes produce vacancias de iones oxígeno para mantener la neutralidad en las redes. Se sabe que las isothermas de conductividad iónica de la zirconia dopada exhiben un máximo para una concentración de dopante de MO o  $M_2O_3$ .

Kilner y Brook (48) (49) han mostrado los efectos en la diferencia en las energías de asociación ( $E_a$ ) concluyendo que la contribución a la entalpía de asociación debido a la energía de deformación elástica es grande y está relacionada con un desajuste entre los tamaños entre los cationes dopantes y huéspedes (51). El máximo en la conductividad se ha atribuido a la formación de cúmulos o agregados de defectos, empezando por pares de defectos simples (Frenkel y Schottky).

Se ha propuesto que la formación de los pares de “defectos asociados” entre el catión dopante y la vacancia de oxígeno que compensa la carga se puede utilizar para explicar el comportamiento de la conductividad en este tipo de materiales. Utilizando el ejemplo del YSZ la reacción de formación de pares de defectos es como sigue:



Una vez que el complejo se ha formado, la vacancia de oxígeno no está libre para participar en el proceso de conducción y por lo tanto la concentración de vacancias libres es menor. Los complejos tienen una entalpía de asociación de  $\Delta H_a$ , por lo que, a cualquier temperatura, la concentración al equilibrio de las vacancias libres y ligadas está determinada por la magnitud de  $\Delta H_a$  (49). La principal razón para la ocurrencia de este máximo es la presencia de un mínimo en la entalpía de activación conforme aumenta la concentración de dopante. Este mínimo se ha observado en numerosos sistemas tipo fluorita. Wang, Faber y colaboradores (52) (53) han investigado esto con mayor profundidad. Este mínimo en la entalpía de activación se encuentra en cada caso.

Trabajos de Gerhard-Anderson y Norwick (54) revelaron grandes diferencias en las energías de activación dependiendo del tipo de dopante. Cálculos sobre redes estáticas hechos por Butler y colaboradores (55) revelaron que el origen de este fenómeno era el efecto de la energía de la tensión elástica en la entalpía de asociación del par simple. Se encontró que era dependiente del radio

iónico del dopante. Kilner (49) señaló que los datos de entalpías de activación se pueden asociar al radio del dopante como se ve en la Figura 7.

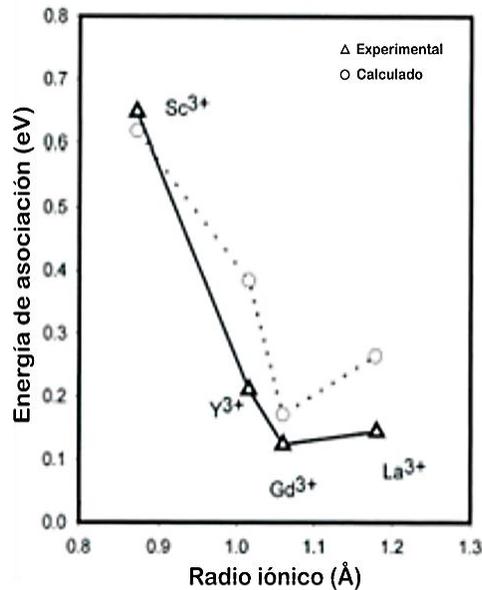


Figura 7. Energía de asociación según el catión dopante (49).

Cuando se grafica esta dependencia, se encuentra otro mínimo en la energía de activación. Este mínimo ocurre cuando el radio iónico del dopante y del metal tienen tamaños parecidos por lo que la tensión en la red se minimiza. Un tamaño similar en entre el catión dopante y el metal es importante para optimizar la conducción de iones oxígeno al minimizar la entalpía de asociación de las vacancias.

Trabajos de M. Morgensen y colaboradores (25) desarrollan la relación entre la distorsión de la red en los óxidos conductores iónicos tipo fluorita debido a la diferencia de radios iónicos entre el catión dopante y el metal. El criterio de van Gool (26) establece que para poder promover una alta conductividad iónica, los iones oxido en las distintas posiciones deben tener una energía similar o idéntica. Esto apunta hacia estructuras con una alta simetría, de ser posible cúbica. Kim (27) publicó una serie de relaciones empíricas entre concentración, radio iónico del ion metálico (del óxido dopante) disueltos en óxidos con estructura tipo fluorita y el parámetro de red. Los valores de los radios de concordancia de Kim para cuatro estructuras tipo fluorita se muestran en la Tabla 3, en la que también se muestran algunos iones trivalentes que concuerdan.

De la Tabla 2 se puede ver que no existe una correlación entre conductividad, energía de la red o punto de fusión del material huésped. Por lo tanto, el radio de concordancia parece ser el parámetro principal a la hora de determinar la concentración y la movilidad de las vacancias de oxígeno, que son los portadores de carga. Se debe notar que,  $\text{Sc}^{3+}$  en la zirconia y hafnia constituye una excepción a las reglas utilizando el valor de Kim para el radio de concordancia. La

conductividad de la zirconia dopada con escandia es mucho mayor (2 o 3 veces) y tiene una energía de activación menor que cualquier zirconia dopada aun cuando el radio de  $\text{Sc}^{3+}$  en la configuración octaédrica es de solo 0.87 Å.

Catión matriz $\text{Mh}^{4+}$	$\text{Zr}^{4+}$	$\text{Ce}^{4+}$	$\text{Hf}^{4+}$	$\text{Th}^{4+}$
Radio de $\text{Mh}^{4+}$ en con número de coordinación 8, Å	0.84	0.97	0.83	1.05
Radio de concordancia del ion trivalente $r_m$ , Å	0.95	1.04	0.94	1.10
Ion con radio iónico de mayor similitud, $\text{Md}^{3+}$ y radio en Å	$\text{Yb}^{3+}$ 0.99	$\text{Gd}^{3+}$ 1.05	$\text{Yb}^{3+}$ 0.99	$\text{Nd}^{3+}$ 1.11
Energía de red Born-Haber de $\text{MhO}_2$ , MJ/mol	5.4	5.1	5.6	5.3
Punto de fusión de $\text{MhO}_2$ , °C	2680	2750	2770	3390
Conductividad de $\text{Mh}_{0.8}\text{Md}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ a 800°C, mS/cm	40	40	30	----

Tabla 2. Radios de concordancia de cuatro iones trivalentes (38).

## CAPÍTULO II. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se revisan las siguientes técnicas de caracterización que se utilizaron en el presente trabajo: difracción de rayos X, análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia de fluorescencia y espectroscopia de impedancia.

### 1. Difracción de rayos X

#### a) Producción y fuentes de rayos X

La longitud de onda de los rayos X varía entre 1 y 3Å, que es una longitud del orden de las distancias interatómicas de los sólidos y es por eso que los rayos X satisfacen las condiciones de difracción en sólidos cristalinos.

Los rayos X se producen cuando electrones que son acelerados a partir de un filamento de tungsteno (cátodo) mientras penetran en el material blanco (ánodo) son rápidamente desacelerados por una fuerza resistiva. Debido a la desaceleración de los electrones bombardeados, la energía perdida se emite como rayos X. Este espectro de rayos X varía continuamente en intensidad desde una longitud de onda mínima con un valor conocido como “límite de longitud de onda corta”. Este espectro de radiación se le llama continuo o radiación general (56).

Cuando el potencial de aceleración de los electrones se incrementa, el bombardeo posee todavía suficiente energía para desplazar electrones de las orbitas de los átomos blanco. Cuando se desplazan electrones de la capa K, los átomos blanco aumentan en una energía potencial que corresponde a la capa K. Los electrones de las capas con mayor energía como la capa L o M bajan a la capa K para llenar la vacancia y bajar la energía potencial de los átomos. Debido a estos procesos, los átomos emiten radiación de longitudes de onda específicas que son características de los átomos blancos porque dependen de su número atómico Z. A estas radiaciones que dependen del número atómico se les llama radiación característica.

El blanco metálico más utilizado es el de cobre que emite radiación  $K_{\alpha 1}$  de longitud de onda 1.54056 Å (57). Existen otros blancos como el molibdeno, cobalto o cromo que emiten radiación  $K_{\alpha 1}$  en longitudes distintas al cobre, específicamente en 0.70930 Å, 1.788965 Å y 2.28970 Å respectivamente (ver Figura 8).

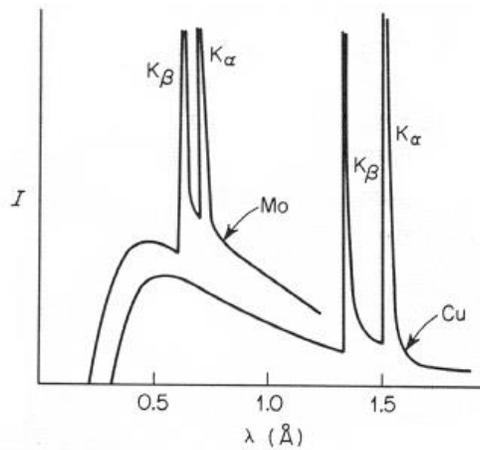


Figura 8. Espectros de radiación de blancos metálicos de molibdeno y cobre.

**b) Proceso de difracción de rayos X.**

En la Figura 9 se consideran dos planos paralelos de átomos A-A' y B-B' que tienen los mismos índices de Miller hkl y están separados una distancia interplanar  $d_{hkl}$ . Se supone que un haz paralelo, monocromático y coherente de rayos X de longitud de onda  $\lambda$  incide en estos dos planos según un ángulo  $\theta$ . Dos rayos de este haz, señalados como 1 y 2, son dispersados por los átomos P y Q. Según un ángulo  $\theta$  con los planos, ocurre una interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2', siempre que las diferencias de recorrido óptico de los dos rayos correspondan a un número entero  $n$  de longitud de onda. Es decir, la condición para la difracción es:

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \tag{15}$$

La ecuación (15) es conocida como la ley de Bragg, donde  $n$  es el orden de difracción que puede ser cualquier número entero siempre que  $\text{sen}\theta$  no exceda la unidad. Así, se obtiene una expresión simple que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica en el ángulo de incidencia del haz difractado.

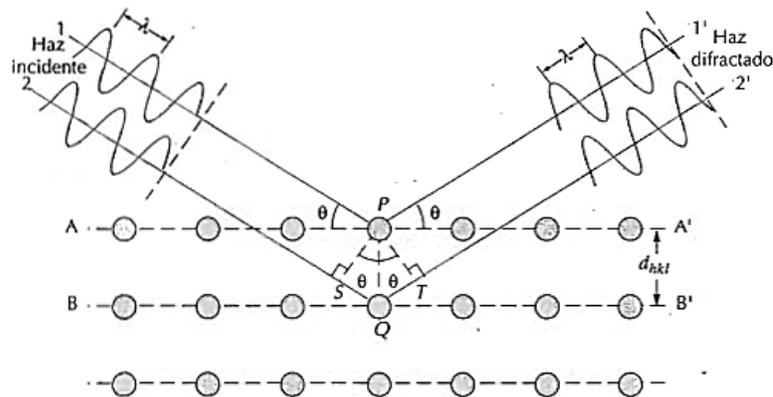


Figura 9. Rayos difractados por un cristal siguen la ley de Bragg (58).

La magnitud de la distancia entre dos planos de átomos contiguos y paralelos (por ejemplo la distancia interplanar  $d_{hkl}$ ) es función de los índices de Miller ( $hkl$ ) así como de los parámetros de red.

### c) Configuraciones geométricas de los difractómetros

#### i. Configuración Bragg-Brentano

La difracción de rayos X de polvos (DRX) emplea generalmente la geometría convencional theta-2theta o Bragg- Brentano, en la que el ángulo del haz de incidencia es igual a la del ángulo difractado con respecto a la superficie de la muestra estudiada. Esta configuración permite que un haz intenso difractado por cualquier grupo particular de planos cristalinos de la muestra sea enfocado hacia una rendija colocada frente al detector rotatorio (Figura 10). Sin embargo, los rayos X con ángulos bajos de incidencia atraviesan la muestra unos cuantos micrómetros.

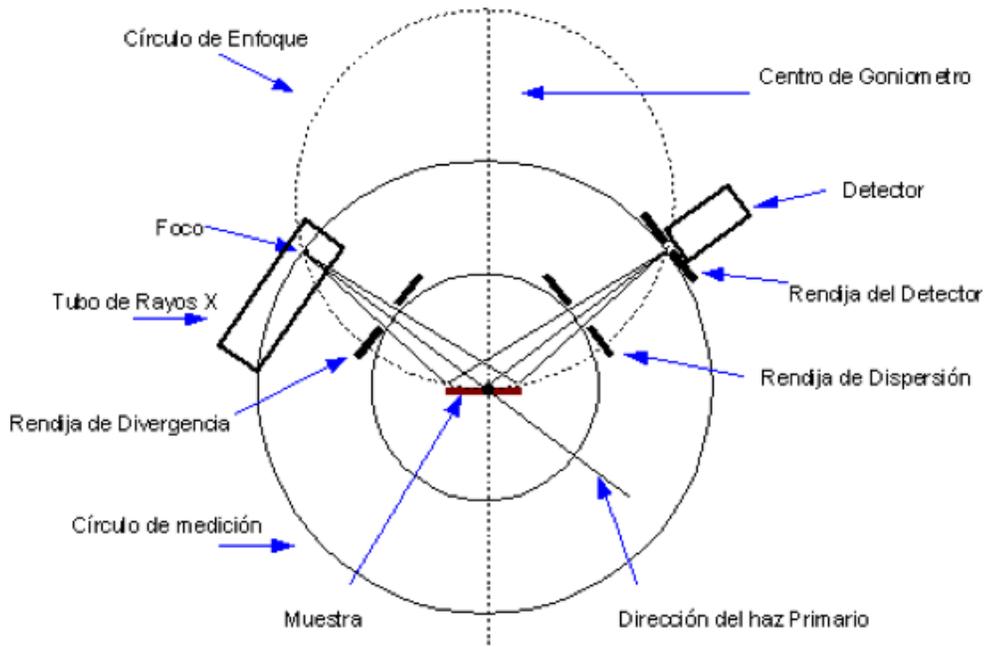


Figura 10. Esquema de la configuración Bragg-Brentano (59).

#### ii. Configuración en haz rasante

La configuración geométrica de rayos X convencional Bragg-Brentano no es útil para películas delgadas, en parte debido a la interferencia del sustrato. Una geometría útil debe estar basada en un bajo ángulo de difracción para poder analizar al material hasta una profundidad específica. Se han explotado tres técnicas para este propósito: la primera es la geometría

“parafocusing Seemann-Bohlin”, y las otras dos se clasifican como de haz rasante y están basadas en una modificación de la geometría convencional Bragg-Brentano.

La configuración en haz rasante se ha desarrollado para poder hacer mediciones más sensibles cerca de la superficie y minimizar la contribución del sustrato en la difracción (60). En este tipo de difracción, se modifica la geometría Bragg-Brentano de tal manera que un haz monocromático de rayos X incide sobre la muestra a un ángulo fijo (generalmente menor a 10°), el brazo del haz secundario con el detector es el que se desplaza para obtener el difractograma de la muestra (Figura 11).

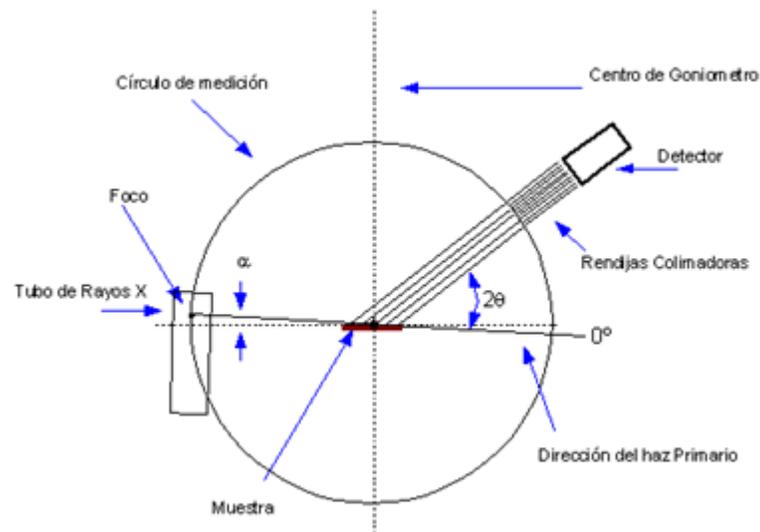


Figura 11. Esquema de funcionamiento de un difractómetro en la configuración de haz rasante.

#### d) Método de Rietveld para el análisis de patrones de difracción de rayos X

El método de Rietveld, desarrollado entre 1967 y 1969 por Hugo Rietveld, consiste en el refinamiento de la estructura cristalina a través de un patrón de difracción de rayos X, empleando la técnica estadística de mínimos cuadrados. Esta técnica se basa en minimizar las diferencias entre dos patrones de difracción, uno experimental y otro teórico mediante la relación siguiente:

$$R(p) = \sum_{i=1}^N w_i [y_i - y_{ci}(p)]^2 \quad (16)$$

Donde  $y_i$  es la intensidad de los datos experimentales en el  $i$ -ésimo punto en  $2\theta$  del patrón de difracción,  $y_{ci}(p)$  es la respectiva intensidad calculada del modelo con respecto a los parámetros estructurales  $p$ ,  $w_i=1/y_i$ .

Se puede pensar ver un patrón de difracción de rayos X como una colección de reflexiones individuales, cada una de las cuales tiene una altura de pico, posición y una integral de ancho  $\beta$  que será proporcional a la intensidad de Bragg  $I_K$ , donde K corresponde a los índices de reflexión h, k, l.  $I_K$  es proporcional al cuadrado de la norma del factor de estructura, es decir  $|F_p(\vec{h})|^2$ .

Las intensidades calculadas  $y_{ci}$  están determinadas a partir de los valores  $|F_p(\vec{h})|^2$  calculados a partir del modelo de la estructura cristalina a través de la suma de las contribuciones de las reflexiones de Bragg vecinas (dentro de un rango específico) más el fondo (61),

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (17)$$

Donde s es el factor de escala de la intensidad de las reflexiones,

K representa a los índices de Miller asociados a la reflexión hkl,

$L_K$  es el factor de Lorentz, la polarización y los factores de multiplicidad,

$\varphi$  es la función del perfil del pico de difracción,

$P_K$  es la función de la orientación preferencial,

A es el factor de absorción,

$|F_K|^2$  es el factor de estructura,

$y_{bi}$  es la intensidad del fondo en el i-ésimo valor del ángulo 2theta.

## 2. Análisis térmico

### a) Análisis termogravimétrico

La termogravimetría es una técnica que permite medir el cambio en peso de una sustancia como función de la temperatura o el tiempo en una atmósfera determinada. La gráfica de la masa o porcentaje de masa como función del tiempo se llama termograma o curva de descomposición térmica (ver Figura 12). También se pueden presentar los resultados del análisis en una gráfica de velocidad de pérdida de masa contra temperatura, a esta curva se le llama termograma diferencial o curva de descomposición térmica diferencial. Entre las aplicaciones más importantes del TGA se encuentran el análisis de composición y perfiles de descomposición de sistemas (62).

Se pueden identificar las siguientes características de la curva de descomposición térmica (63):

- Una porción horizontal que indica masa constante
- Una porción curva; la pendiente de la curva indica la velocidad de pérdida de masa, que pasará por un máximo, lo que dará una inflexión en un máximo  $dW/dT$ .

- Una inflexión (en la que  $dW/dT$  es un mínimo pero no cero) puede implicar la formación de un compuesto intermedio.

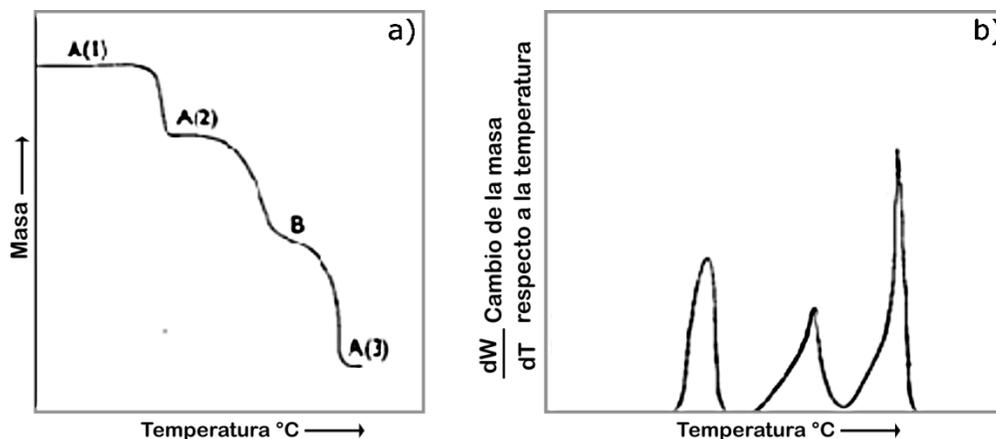


Figura 12. a) Curva termogravimétrica: A(1), (2) y (3) son porciones horizontales en la curva de descomposición del material. B es un punto de inflexión (en el que  $dW/dT$  es un mínimo). b). Curva diferencial termogravimétrica: A(1), (2), (3) corresponden a las porciones horizontales en la curva termogravimétrica (en la  $dW/dT=0$ ). B es un punto de inflexión (en el que  $dW/dT$  es un mínimo) (63).

Una depresión en la curva diferencial corresponde a un punto de inflexión en el  $dW/dT$  es un mínimo en el termograma. La altura de la depresión por encima de la línea  $dW/dT=0$  indica de cierta manera una medida de estabilidad del compuesto intermedio y el grado de traslape de dos reacciones consecutivas (que corresponden a los dos picos de cada lado de la depresión).

### 3. Espectroscopia de fluorescencia

#### a) Luminiscencia

La luminiscencia es la emisión de luz de cualquier sustancia y ocurre desde estados electrónicos excitados. La luminiscencia se divide en dos categorías principales: la fluorescencia y la fosforescencia, dependiendo de la naturaleza del estado excitado. En estados singletes, el electrón en los orbitales excitados está apareado con el segundo electrón en el orbital del estado base. Por lo tanto, regresar al estado base está permitido y ocurre rápidamente con la emisión de un fotón. Las velocidades de emisión de la fluorescencia son típicamente del orden de  $10^{-8}$  s por lo que los tiempos de vida de la fluorescencia son de 10 ns. El tiempo de vida de un fluoróforo es el tiempo promedio que tarda en regresar al estado base del estado excitado.

La fosforescencia ocurre cuando hay emisión de luz desde un estado triplete excitado en el que el electrón tiene la misma orientación de espín que el electrón en el estado base. Las transiciones al estado base están prohibidas por lo que las velocidades de emisión son lentas ( $10^{-3}$ -

$10^0$  s) y los tiempos de vida de la fosforescencia son del orden de los milisegundos a los segundos. Los procesos que ocurren entre la absorción y la emisión de luz se ilustran en el diagrama de Jablonski (ver Figura 13).

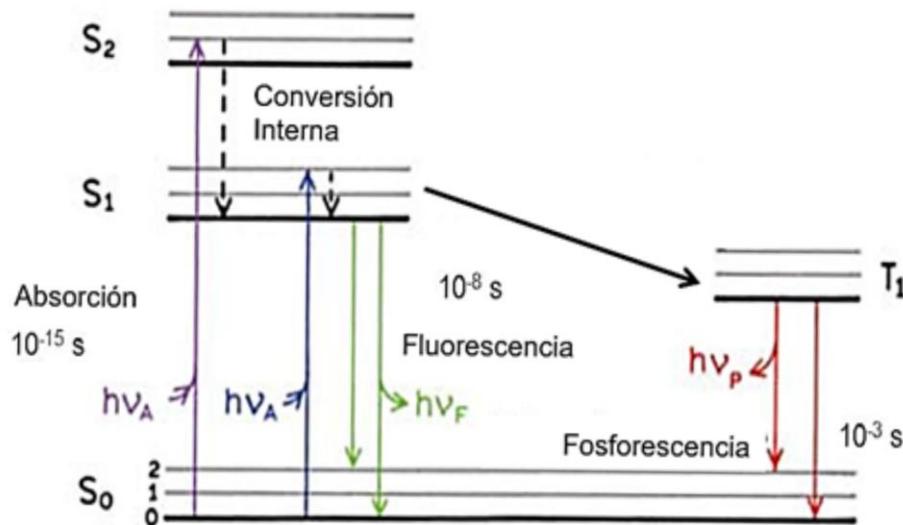


Figura 13. Diagrama de Jablonski (64).

El diagrama muestra las transiciones de absorción y emisión entre dos estados electrónicos de una molécula con estado base  $S_0$  y excitado  $S_1$ ,  $S_2$  y  $T_0$ . Los átomos en una molécula vibran, lo que les confiere energía de vibración además de la energía electrónica. Es por esto que se le asocian una serie de niveles “vibracionales” a cada nivel electrónico.

Cuando se absorbe energía, varios procesos ocurren. Un fluoróforo normalmente se excita a un nivel de vibración de  $S_1$  o  $S_2$ . Luego, las moléculas rápidamente se relajan a los niveles más bajos de  $S_1$ , a este proceso se le llama conversión interna. Debido a que el tiempo de vida de este proceso es de  $10^{-12}$  s y el de la fluorescencia es de  $10^{-8}$  s, la conversión interna se completa en general antes de la emisión. Por lo tanto la emisión de fluorescencia se efectúa desde el estado de menor energía de vibración de  $S_1$ . Una vez que la molécula se ha relajado al menor nivel de energía de  $S_0$ , regresa al estado base emitiendo un fotón. Esto deja a la molécula en un estado excitado vibracional del estado base. La molécula regresa finalmente al nivel 0 del estado base perdiendo su exceso de energía vibracional a través de procesos de relajación. La absorción ocurre por lo tanto a mayor energía que la emisión y a la diferencia entre la absorción máxima y la máxima emisión se le llama desplazamiento de Stokes (65).

### b) Fluorescencia en los lantánidos

Los espectros de luminiscencia de los lantánidos se caracterizan por picos pronunciados, cuyas posiciones son independientes de la matriz en la que se encuentran, pero cuyas intensidades y estructura fina varía.

Los iones trivalentes de la serie de los lantánidos se caracterizan por un llenado gradual de los orbitales 4f. Varios iones lantánidos muestran luminiscencia en el visible o en el infrarrojo cercano cuando se les irradia con luz ultravioleta. El color de la luz emitida depende del ion, por ejemplo el ion  $\text{Eu}^{3+}$  emite en el rojo,  $\text{Tb}^{3+}$  en el verde, etc. Esta emisión se debe a las transiciones en la capa 4f. Debido a que la capa 4f se encuentra protegida del entorno por las capas 5s y 5p, los electrones en esta capa interactúan poco con el entorno químico del ion. Las transiciones electrónicas que son responsables de los espectros de luminiscencia de estos elementos se deben a transiciones en la configuración  $5s^25p^64f^n$ , y por lo tanto se ven poco afectadas por la matriz.

La aparición de distintos niveles de energía que pertenecen a la misma configuración es el resultado de varias interacciones en el ion. Las interacciones que dividen los niveles que pertenecen a las configuraciones  $[\text{Xe}]4f^n5d^0$  se especifican en la Figura 14, donde el  $\text{Eu}^{3+}$  se toma como ejemplo.

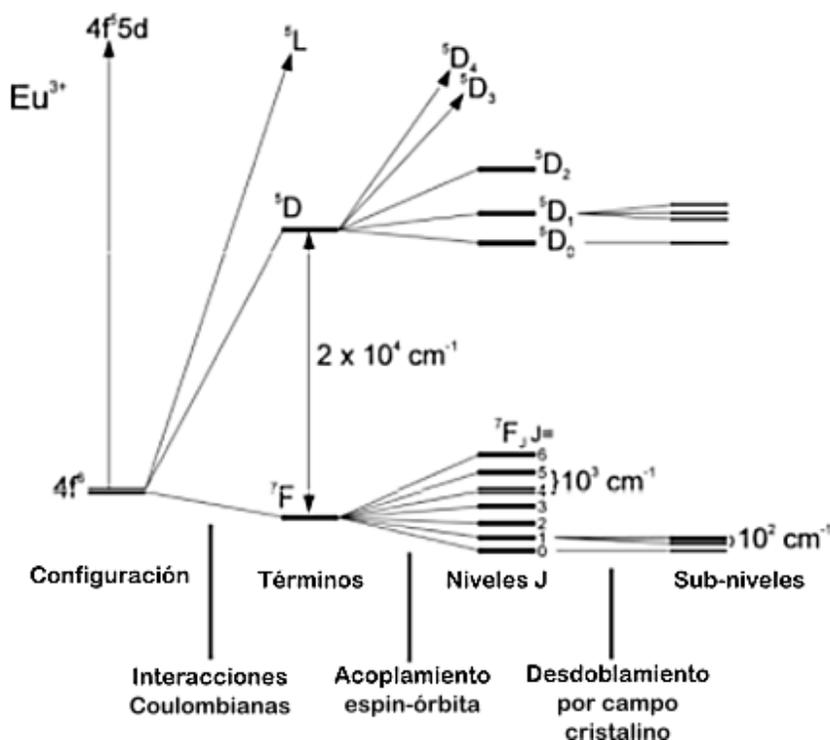


Figura 14. Desdoblamiento de niveles del ion  $\text{Eu}^{3+}$  debido a diversas interacciones eléctricas (66).

La interacción coulombica, que representa las repulsiones entre electrones dentro de los orbitales 4f, es la mayor entre las interacciones eléctricas y tiene una separación del orden de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$

<sup>1</sup>. Cada uno de estos términos se divide a su vez en niveles J por el acoplamiento espín-órbita, que es relativamente grande ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) en iones lantánidos debido a sus núcleos pesados.

Cuando los iones se introducen en una matriz como un cristal, los niveles J se dividen debido al campo eléctrico de la matriz, al que se le suele llamar como campo cristalino. Estas separaciones son pequeñas ( $10^2 \text{ cm}^{-1}$ ) y se ven si el espectrofotómetro tiene la resolución suficiente.

### c) Transiciones radiativas

En un ion lantánido hipotéticamente libre, solo las transiciones de dipolo magnético (MD) están permitidas. Estas son seleccionadas en base a la regla  $\Delta J=0, \pm 1$  (la transición  $J=0 \rightarrow J=0$  está prohibida). La probabilidad es prácticamente independiente de la matriz. Un ejemplo de una transición puramente MD es la línea de emisión correspondiente a la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ .

En un entorno de coordinación se introducen las transiciones eléctricas (ED). Las intensidades de algunas transiciones ED son muy sensibles al entorno. Un ejemplo de una transición hipersensible es la línea de emisión la  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  del  $\text{Eu}^{3+}$ . En la Tabla 3 se muestran algunas transiciones del  $\text{Eu}^{3+}$  y las longitudes de onda correspondientes que se reportan generalmente.

Ion	Transición	$\lambda_{\text{emisión}} \text{ (nm)}$
$\text{Eu}^{3+}$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	580
	$\rightarrow ^7F_1$	590
	$\rightarrow ^7F_2$	613
	$\rightarrow ^7F_3$	650
	$\rightarrow ^7F_4$	690
	$\rightarrow ^7F_5$	710

Tabla 3. Bandas de emisión comúnmente observadas de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  en solución (66).

## 4. Espectroscopia de impedancia

### a) Principio de funcionamiento

La espectroscopia de impedancia es una herramienta poderosa para la caracterización electroquímica de un amplio rango de sistemas electroquímicos y para la determinación de la contribución de electrodos individuales o procesos electrolíticos. Esta técnica se ha utilizado en electroquímica líquida por un largo tiempo. Para materiales conductores iónicos, la técnica se aplicó por primera vez por Bauerle en 1969 para analizar la respuesta de una celda de electrolito sólido de óxido de zirconio a perturbaciones sinusoidales. Desde entonces esta técnica se ha utilizado ampliamente en la investigación de semiconductores iónicos que incluyen polímeros, cerámicos y vidrios. Normalmente varios procesos que van desde reacciones de electrodos en la interfaz

electrodo/electrólito (difusión, adsorción/disociación, transferencia de carga) y aquellos asociados al transporte de masa en los granos del electrolito y a través de las fronteras de grano, tienen distintas constantes de tiempo y se pueden separar en el dominio de frecuencias. Las fluctuaciones microestructurales, variaciones en la composición, segregación de impurezas o fases secundarias en la frontera de grano, influyen en la migración de las especies portadoras de carga en los granos y a través de los granos y por lo tanto en el tiempo de respuesta del proceso en el dominio de frecuencia.

La caracterización eléctrica de los materiales cerámicos se puede llevar a cabo gracias a una variedad de técnicas, entre estas el uso del método de corriente directa D. C que no siempre es adecuado debido a la creación de efectos de polarización en la interface electrodo/material y la información limitada obtenida por la respuesta del método. La técnica de corriente alterna A.C., realizada sobre un rango amplio de frecuencias, es un método alternativo para la caracterización eléctrica de muestras, que provee más información de lo que es posible con el método D.C.

La conductividad eléctrica es una propiedad sensible a la microestructura del material, es decir a las interfaces como las fronteras de grano, cuando el tamaño de grano es pequeño.

#### **b) Teoría de corriente alterna A.C.**

El principio básico consiste en aplicar un estímulo eléctrico (un voltaje o corriente conocido) a los electrodos y observar la respuesta (la corriente o voltaje resultante) (67).

La teoría a.c. tiene que ver con el análisis de las respuestas eléctricas de los materiales cuando se aplica un voltaje dependiente del tiempo a la muestra, sobre un amplio rango de frecuencias. La espectroscopia de impedancia es una técnica poderosa para caracterizar materiales heterogéneos, cuyo comportamiento es determinado por un número de procesos fuertemente acoplados. En condiciones favorables, utilizando métodos A.C. es posible identificar la respuesta característica de cada región en el sistema.

Las respuestas de la espectroscopia de impedancia se pueden correlacionar con variables complejas del material: desde transporte de masa, velocidad de reacciones químicas, corrosión y propiedades dieléctricas, defectos, influencias de microestructura y composición en la conductividad de los sólidos, siendo estos dos últimos los que más interesan en este trabajo. Los métodos a.c se han utilizado ampliamente para estudiar las propiedades eléctricas de materiales iónicos, semiconductores, mixtos electrónicos-iónicos y dieléctricos; en electrolitos sólidos, para estudiar la conducción iónica, propiedades de frontera de grano, transferencia de carga y características de las interfaces electrodo/electrólito.

Una multitud de procesos microscópicos se ponen en marcha a través de la celda cuando se le estimula eléctricamente, lo que lleva a la respuesta eléctrica global. Estos incluyen el transporte de electrones a través de conductores electrónicos, la transferencia de electrones en las interfaces electrodo-electrólito de o hacia especies atómicas cargadas o no cargadas que se originan de los materiales de la celda y su atmósfera (reacciones de oxidación o reducción), y del flujo de partículas cargadas o aglomeraciones de átomos vía defectos en el electrolito. La tasa de flujo de las partículas cargadas (corriente) depende de la resistencia óhmica de los electrodos y el electrolito y de las velocidades de reacción en las interfaces electrodo-electrólito. El flujo puede ser impedido por anomalías en la estructura de bandas en cualquier frontera de grano presente (particularmente si hay segundas fases presentes en estas regiones) y por defectos puntuales en el material.

Se mide la impedancia aplicando un voltaje o corriente a una cierta frecuencia a la interface y midiendo el cambio de fase y amplitud, de la corriente resultante en esa frecuencia utilizando un circuito análogo.

### c) Formalismo A.C.

En la técnica A.C., el voltaje aplicado a un sistema prueba varía con el tiempo de tal forma que:

$$V = V_0 e^{j\omega t} \quad (18)$$

donde  $\omega=2\pi f$  es la frecuencia angular. En general la corriente I, a través de la muestra, con la misma frecuencia que V, no se encuentra en fase con el voltaje aplicado:

$$I = I_0 e^{j(\omega t + \varphi)} \quad (19)$$

La relación entre voltaje y corriente se caracteriza por la impedancia. De forma similar a la resistencia en los métodos d.c, en las técnicas a.c la impedancia se puede definir como la oposición al flujo de carga en un sistema, dado por:

$$Z^* = \frac{V}{I} \quad (20)$$

Sustituyendo las ecuaciones

$$Z^* = V_0 \frac{e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t + \varphi)}} = Z_0 e^{-j\varphi} \quad (21)$$

Con la relación de Euler resulta en

$$Z^* = Z_0(\cos\varphi - j\text{sen}\varphi) \quad (22)$$

$Z^*$  es un número complejo que se puede expresar como:

$$Z^* = Z'' - jZ' \quad (23)$$

donde  $j=(-1)^{1/2}$ . La parte real de la impedancia,  $Z'$ , engloba la componente resistiva R, mientras que  $Z''$ , la parte imaginaria, incluye los elementos reactivos, componentes capacitivos e inductivos.

Los datos de impedancia se pueden representar utilizando coordenadas polares, de la ecuación tal:

$$Z^* = |Z|e^{-j\varphi} \quad (24)$$

Donde

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (25)$$

Y

$$\varphi = \tan^{-1} \left[ \frac{Z''}{Z'} \right] \quad (26)$$

A la gráfica  $Z'$  vs  $Z''$  parametrizada en función de la frecuencia se le llama se le llama diagrama de Nyquist (ver Figura 15). Se puede utilizar una representación alterna en las que las partes reales e imaginarias se grafican contra la frecuencia. Este tipo de gráfico, usualmente en escala logarítmica, se conoce como gráfico Bode. En cualquier caso, los gráficos de impedancia enfatizan los elementos que tienen las mayores resistencias.

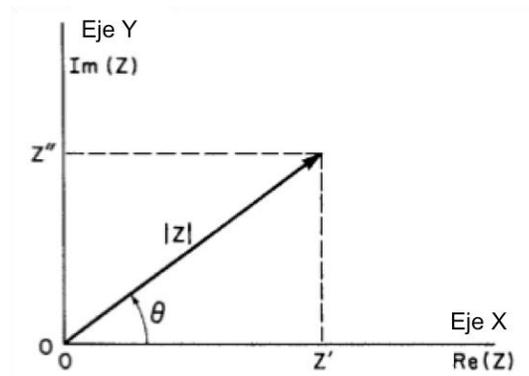


Figura 15. Diagrama de Nyquist, representación esquemática del vector impedancia en el plano de impedancia [56].

#### d) Circuitos equivalentes

Las leyes fundamentales que gobiernan las relaciones entre carga y potencial y las propiedades de sistemas lineales son similares al pasar de materiales electrónicos a iónicos. Por lo tanto, como primera aproximación, es razonable asumir que existe una relación directa entre el comportamiento de un sistema electroquímico real y el de un circuito eléctrico compuesto por componentes discretas (resistencias, capacitores, inductores). Randles sugirió que varios procesos en un sistema electroquímico se pueden representar por un circuito eléctrico equivalente que representa la manera en cómo se conectan varios elementos conductores en la celda electroquímica.

En la representación más simple, una celda de electrolito sólido consiste en redes en serie de varias resistencias y capacitores en paralelo con cada sub-circuito representando un electrodo distinto o un proceso electrolítico. La respuesta de un capacitor en paralelo con una resistencia en el plano complejo (diagrama de Nyquist) es un semicírculo con su centro en el eje x. Se puede probar que si cada sub-circuito (o un proceso electroquímico representado por uno) tiene una constante de tiempo distinta asociada a este entonces la respuesta del circuito equivalente en el plano complejo consistirá de varios semicírculos, cada uno correspondiendo a cada sub-circuito. En las celdas electroquímicas, si las constantes de tiempo de varios procesos difieren en menos de dos órdenes de magnitud, entonces los arcos no se separan bien y ocurrirá un traslape de los semicírculos individuales.

Las propiedades eléctricas de la mayoría de las cerámicas se pueden describir por un circuito equivalente apropiado, basado en la combinación de elementos RC en serie o en paralelo. Estos elementos RC representan los procesos macroscópicos involucrados en el transporte de carga debido a las irregularidades en la estructura, por ejemplo el grano y la frontera de grano; el efecto de las interfases electrolito/sólido se deben incluir en el circuito propuesto ya que representan una parte del sistema en medición.

Se intenta mostrar que los datos experimentales de impedancia  $Z_e(w)$  se aproximen a la impedancia  $Z_{ec}(w)$  de un circuito equivalente compuesto por resistores ideales, capacitores, inductancias (a veces) y posiblemente varios elementos distribuidos de circuito. En un circuito como este una resistencia representa un camino conductivo, y un resistor en el circuito podría representar la conductividad del material. Similarmente, las capacitancias e inductancias se asocian generalmente con regiones de polarización de carga.

#### i. Resistor ideal

Si se le aplica un voltaje  $V = V_0 e^{j\omega t}$  a un resistor ideal  $R(\Omega)$ , la corriente  $I$  (A) a través del elemento  $R$ , está dada por la ley de Ohm:

$$I = \frac{V}{Z} \quad (27)$$

Y dado que la impedancia resistiva es

$$Z^* = R = Z_R \quad (28)$$

Entonces

$$I = V_0 e^{j\omega t} / R \quad (29)$$

Comparando (27) con la ecuación general para (19) se sigue que  $\varphi=0$ , es decir que el voltaje está en fase con la corriente. La impedancia  $Z_R$  del sistema, con magnitud  $R$ , es un número real que se puede representar en un plano de impedancia como un punto en el eje real  $Z'$  a una distancia  $R$  del origen.

### ii. Capacitor ideal

Si se le aplica un voltaje dependiente del tiempo,  $V=V_0 e^{j\omega t}$ , al capacitor, se almacenará una carga  $Q$  entre las placas del capacitor:

$$Q = CV \quad (30)$$

Por lo que

$$I = \frac{dQ}{dt} = j\omega CV \quad (31)$$

Es la corriente del capacitor. Un capacitor ideal permite el flujo de una corriente a.c. proporcional en magnitud a la frecuencia del voltaje aplicado. La corriente no está en fase con el potencial, sino desfasada con  $V$  en  $\varphi=\pi/2$ . La impedancia de un capacitor,  $Z_c$ , es:

$$Z = \frac{1}{j\omega C} = -\frac{j}{\omega C} \quad (32)$$

En el plano de impedancia se gráfica como una línea vertical en el eje  $-Z''$  que se aproxima al origen a medida que crece la frecuencia.

### iii. Inductor ideal

Muchos componentes electrónicos y conductores tienen asociada una inductancia, cuyo efecto en un circuito específico depende principalmente de la frecuencia de la corriente a.c. Una

característica de un inductor es que siempre se opone al cambio en la corriente. Si se aplica un voltaje  $V=V_0e^{j\omega t}$  al inductor, existe la siguiente relación:

$$L = \frac{V}{\frac{dI}{dt}} \quad (33)$$

Donde L es la inductancia del elemento; por lo tanto

$$I = \frac{V}{j\omega L} \quad (34)$$

$$Z_L = j\omega L \quad (35)$$

Es la impedancia debido a la inductancia, y se le llama reactancia inductiva  $X_L$ . La fase entre el voltaje aplicado y la corriente es  $\varphi=-\pi/2$ ; es decir que la corriente está rezagada con respecto al voltaje. La inductancia se representa en el plano de impedancia como una línea vertical en el eje  $-Z''$ . Conforme crece la frecuencia también incrementa la reactancia inductiva.

#### iv. Resistor y capacitor en paralelo

Un circuito RC en paralelo tiene asociada una impedancia total:

$$Z_{tot}^* = \frac{1}{\frac{1}{R} + \frac{1}{j\omega C}} = \frac{R - j\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (36)$$

con partes real e imaginaria:

$$Z' = R \left[ \frac{1}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad (37)$$

$$Z'' = R \left[ \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad (38)$$

En el plano de impedancia se define un semi-círculo de radio  $R/2$ . A bajas frecuencias este semicírculo intercepta el eje real  $Z'$  en  $R$  y en el origen a altas frecuencias (Figura 16).

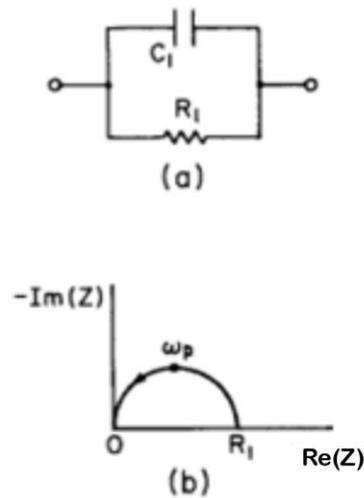


Figura 16. (a) Arreglo paralelo de un resistor y un capacitor. (b) Representación de un elemento RC en paralelo en el plano de impedancia.

### e) Caracterización eléctrica de una muestra

El comportamiento eléctrico de una muestra, como resultado de fenómenos de variación de carga en las distintas regiones del sistema, se puede modelar por un circuito equivalente apropiado donde los elementos RC que representan al grano, la frontera de grano y los electrodos, están conectados en el mismo orden que los procesos físicos que ocurren.

#### i. Propiedades del bulto

En la representación más simple, un electrolito sólido se puede considerar como una serie de redes de resistores y capacitores en paralelo donde cada sub-circuito representa un proceso en el electrolito o un electrodo. Si cada sub-circuito (que representa un proceso electroquímico diferente) tiene una constante de tiempo asociada distinta entonces la respuesta asociada del circuito equivalente en el plano de impedancia se compone de varios semicírculos que corresponden a cada sub-circuito (Figura 17).

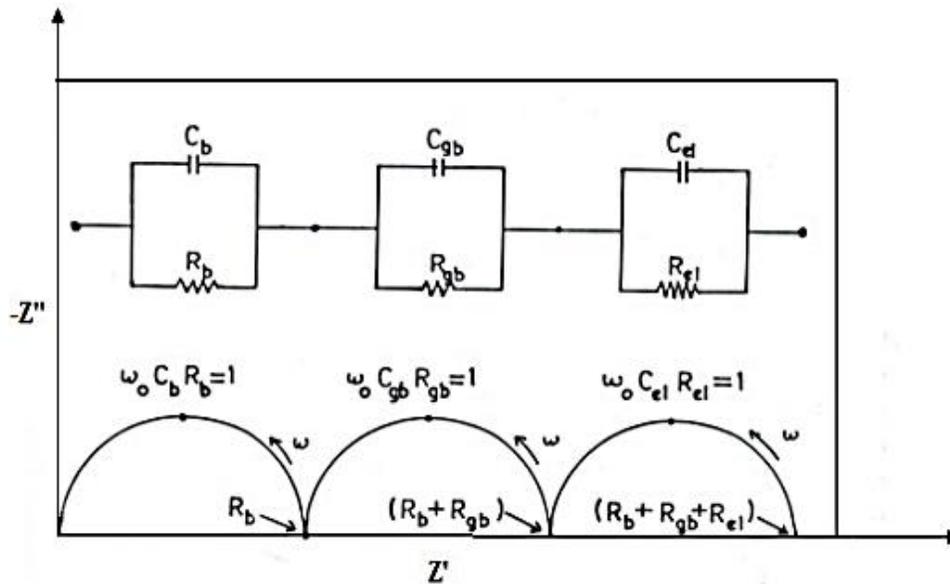


Figura 17. Circuito equivalente que representa un electrolito y su respuesta en el plano de impedancia.  $R_b$ ,  $R_{gb}$ ,  $R_{el}$ ,  $C_b$ ,  $C_{gb}$  y  $C_{el}$  representan las resistencias y capacitancias asociadas a los procesos en el grano, frontera de grano y electrodo respectivamente.

## ii. Frontera de grano

En las cerámicas, las propiedades de transporte dependen de la microestructura donde las fronteras de grano juegan un papel importante en los procesos de conducción. La naturaleza de las fronteras de grano es afectada por varios factores, especialmente aquellos asociados con la fabricación de las muestras como el sinterizado y los procesos de enfriamiento. Adicionalmente pueden estar presentes impurezas como segundas fases en las fronteras de grano. Para analizar el efecto de la frontera de grano en las propiedades eléctricas del material se han desarrollado varios modelos que caen en dos categorías: el modelo de capas y el de ladrillos.

El modelo de ladrillos (ver Figura 18) visualiza la microestructura como un arreglo ordenado de granos cúbicos de la  $L$  separados por fronteras de grano planas de espesor  $l$ , donde  $L \gg l$ .

Como se asume que el flujo de corriente es en una dimensión, existen dos posibles caminos de conducción que dependen de la magnitud relativa de las resistencias del grano y la frontera de grano:

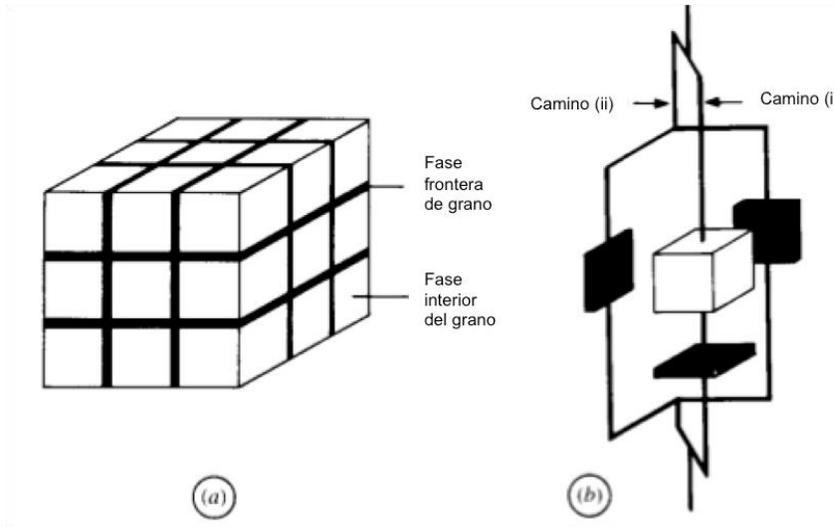


Figura 18. (a) Microestructura del modelo de ladrillos. (b) Dos caminos son posibles en este modelo, el camino i) cuando  $R_{fg} \gg R_g$  y ii) cuando  $R_{fg} \ll R_g$ .

• Granos conductores con fronteras de grano no conductoras:  $R_{fg} \gg R_g$ . La conducción se da principalmente a través del grano y a través las fronteras de grano, la conducción a lo largo de las fronteras de grano es despreciable, camino i) (Fig 19 (b)). El circuito equivalente se muestra en la Figura 19:

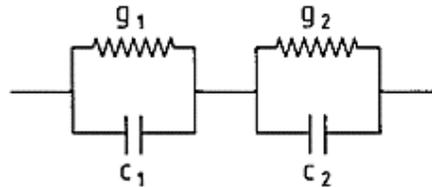


Figura 19. Circuito equivalente del modelo de ladrillos cuando  $R_{fg} \gg R_g$ .

Una gráfica de impedancia se caracteriza por dos semi-círculos que corresponden a las resistencias del grano y de la frontera de grano, con diámetros  $R_{fg}$  y  $R_g$ , a altas y bajas frecuencias.

• Granos poco conductores con fronteras de grano altamente conductoras:  $R_g \gg R_{fg}$ . La conducción se da principalmente a través a través del grano (camino ii) en la Fig. 18 (b)). El circuito equivalente se muestra en la Figura 20:

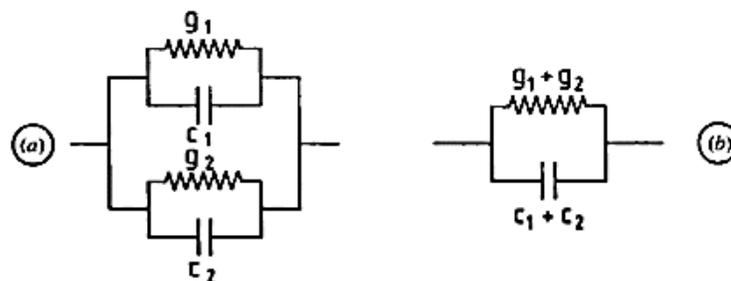


Figura 20. Modelo de ladrillos para el caso en que  $R_{fg} \ll R_g$ .

La gráfica de impedancia mostrará sólo un semi-círculo con información limitada sobre la microestructura.

#### f) Elemento de fase constante

La impedancia de sistemas de electrolitos sólidos, en realidad no se puede aproximar bien por la impedancia de un circuito equivalente que involucra un número finito de resistores y capacitores ideales que dan lugar a semicírculos perfectos con tiempos de relajación discretos para cada proceso electroquímico. El comportamiento común observado en un sistema de electrolito sólido se presenta rara vez como un semicírculo con su centro en el eje de impedancia real. Estos arcos están sesgados en la parte alta o baja del espectro de frecuencias. Este tipo de comportamiento indica muchas veces heterogeneidad en el sistema y distribución de las constantes de tiempo, y se puede simular al incluir un elemento de fase constante (CPE) o distribuida en el circuito equivalente. Para un proceso en el que las constantes de tiempo están distribuidas más o menos simétricamente, Cole- Cole dio una relación matemática para las partes real e imaginaria de la impedancia.

$$Z_R = \frac{R \left[ 1 + (\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right]}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + 1 + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}} \quad (39)$$

$$Z_R = \frac{R(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + 1 + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}} \quad (40)$$

## CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el proceso de preparación de las muestras (limpieza de los sustratos, preparación de la solución precursora) así como los parámetros de depósito de las películas delgadas. Después se describen las técnicas de depósito por rocío pirolítico ultrasónico y por evaporación térmica al vacío. Finalmente se describe el procedimiento de medición de espesores por espectroscopia uv-vis y medición de conductividad por espectroscopia de impedancia.

### 1. Preparación de muestras

#### a) Limpieza de los sustratos

Se emplearon sustratos marca Lauka de dimensiones 2x1 cm aproximadamente. Antes del depósito se limpiaron los vidrios con 3 solventes: tricloroetileno, acetona y metanol. Primero se limpiaron los vidrios con tricloroetileno en un baño ultrasónico durante 5 minutos. Se repitió el proceso de limpieza con acetona y por último con metanol. Después del baño ultrasónico se secaron los vidrios con nitrógeno puro.

### 2. Preparación de la solución precursora

Las soluciones precursoras se prepararon disolviendo acetylacetonato de circonio (IV)  $Zr(C_5H_8O_2)_4$  Sigma Aldrich para obtener una concentración de 0.025M, en metanol. La concentración de dopante se reguló agregando distintas concentraciones de cloruro de europio hexahidratado  $EuCl_3 \cdot 6H_2O$  Sigma Aldrich, en la solución. Los porcentajes de  $EuCl_3 \cdot 6H_2O$  utilizados fueron desde 0 hasta 14% de la concentración inicial de 0.025M de  $Zr(C_5H_8O_2)_4$  lo que corresponde a concentraciones de 0.0005M, 0.01M, 0.015M, 0.02M, 0.025M, 0.030M y 0.035M respectivamente.

Se debe hacer una aclaración en cuanto a la nomenclatura que se utiliza para nombrar las muestras. Por ejemplo la muestra  $ZrO_2$ : Eu al 8%, el porcentaje se refiere a la cantidad de europio que contiene la solución precursora que se utilizó para depositar esa muestra. Se debe realizar esta aclaración ya que como se verá más adelante, la cantidad de europio que se encuentra en las muestras no es la misma que la que contiene la solución precursora con la que se depositó la muestra.

### 3. Preparación de películas delgadas por rocío pirolítico ultrasónico

Los métodos empleados para el depósito de películas delgadas se dividen en dos grupos basados en la naturaleza del proceso de depósito: físicos y químicos. Los métodos físicos incluyen ablación láser, molecular beam epitaxy, sputtering, evaporación térmica al vacío, y otros. Los

métodos químicos se dividen en dos categorías: en fase gaseosa y en solución (ver Figura 21). Los métodos en fase gaseosa son: chemical vapour deposition (CVD) y atomic layer epitaxy (ALE). Los métodos de rocío pirolítico, sol-gel, spin y dip coating utilizan precursores en solución acuosa (68) (34).

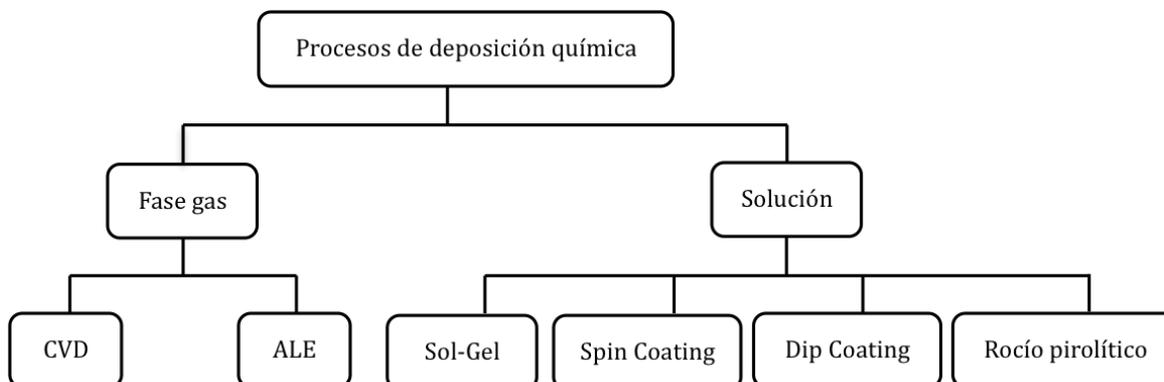


Figura 21. Esquema de las distintas técnicas de depósito de películas delgadas.

Las películas de  $ZrO_2:Eu$  se depositaron por medio de rocío pirolítico ultrasónico mientras que los contactos conductores se depositaron por evaporación térmica al vacío. A continuación se describen las dos técnicas que se utilizaron así como los parámetros que influyen en los depósitos.

#### 4. Parámetros de depósito para las películas de $ZrO_2:Eu$

##### a) Temperatura

Se estudió la influencia de la temperatura en el depósito de las películas delgadas de  $ZrO_2:Eu$ . Para esto se depositaron películas con una misma concentración desde  $400^\circ C$  hasta  $500^\circ C$  sobre el sustrato con un paso de  $25^\circ C$ . Finalmente se determinó la temperatura óptima de depósito en  $480^\circ C$ .

##### b) Flujos acarreador y director

Se estudió el efecto de los flujos acarreador y director en el depósito por lo que se hicieron pruebas para distintos valores de flujos. Finalmente se determinó que los flujos óptimos de arrastre y director eran de  $5.17L/min$  y  $0.088L/min$  respectivamente.

Para cada depósito se utilizaron  $40mL$  de solución precursora lo que resultó en películas de espesor aproximado de entre  $200$  y  $500$  nm y un tiempo de depósito de  $15$  minutos en promedio.

#### 5. Técnica de rocío pirolítico ultrasónico

Dentro de las técnicas de depósito de películas delgadas, la técnica de rocío pirolítico se encuentra en los tipos de deposición química en solución (ver Figura 23). Esta técnica está basada en el transporte y subsecuente pirolisis de un spray generado por un atomizador ultrasónico. La

originalidad y ventaja de esta técnica yace en el proceso de atomización ultrasónica. A continuación se describe este proceso.

Cuando un rayo ultrasónico de alta frecuencia (en el rango de los 100kHz-10MHz) se dirige hacia una interfaz gas-líquido, se forma un géiser en la superficie. Al mismo tiempo se genera un rocío, resultado de las vibraciones en la interfaz del líquido. La cantidad de spray que se produce depende de la intensidad acústica y de propiedades físicas del líquido (presión de vapor, viscosidad y tensión superficial).

El aparato está compuesto por dos zonas: la zona de atomización y la de pirolisis. El rocío generado en la primera zona es dirigido hacia la segunda zona por un gas acarreador en donde hace pirolisis sobre un sustrato caliente (ver Figura 22). El producto de pirolisis es una película delgada cuya composición, adherencia y morfología dependen de las condiciones de depósito.

### **a) Etapas del depósito**

#### **i. Atomización**

Una esfera de vidrio contiene la solución precursora con las especies que se van a depositar. El humidificador ultrasónico está compuesto de un transductor conectado a una fuente de voltaje. Al prender el humidificador se generan las ondas acústicas que a su vez producirán el geiser en la superficie del líquido. La atomización ocurre cuando la amplitud de las vibraciones acústicas excede un cierto valor. Justo por arriba de este umbral, la niebla que se produce es intermitente y corresponde a una desintegración intermitente del geiser. Para valores mucho mayores que el umbral, la niebla se vuelve continua y regular.

#### **ii. Transporte**

Un gas (en este caso aire) se inyecta en la esfera que contiene la solución precursora que dirige o acarrea la niebla producida por la atomización a través de una manguera conectada con la campana en donde se encuentra el sustrato caliente. El flujo de este gas es uno de los parámetros a controlar. Durante la etapa de atomización, el líquido se calienta como resultado de una concentración de ondas acústicas. Por lo tanto, una pequeña parte del líquido atomizado puede cambiar a vapor, lo que no es favorable para un depósito homogéneo. Para evitar esto, la manguera que dirige la niebla debe ser suficientemente angosta y larga para dar tiempo al vapor de condensarse en pequeñas gotas durante la etapa de transporte. Sin embargo, la manguera no debe ser muy larga ya que las colisiones entre las gotas pueden dar lugar a un cambio considerable en la distribución de tamaño de las gotas.

### b) Pirólisis

La reacción de pirólisis se lleva a cabo cuando el rocío pasa cerca del sustrato y es calentado por un soporte caliente cuya temperatura es controlada por un termopar conectado a un controlador de temperatura. El sistema de calentamiento es un baño de estaño fundido sobre el cual flota una oblea de silicio.

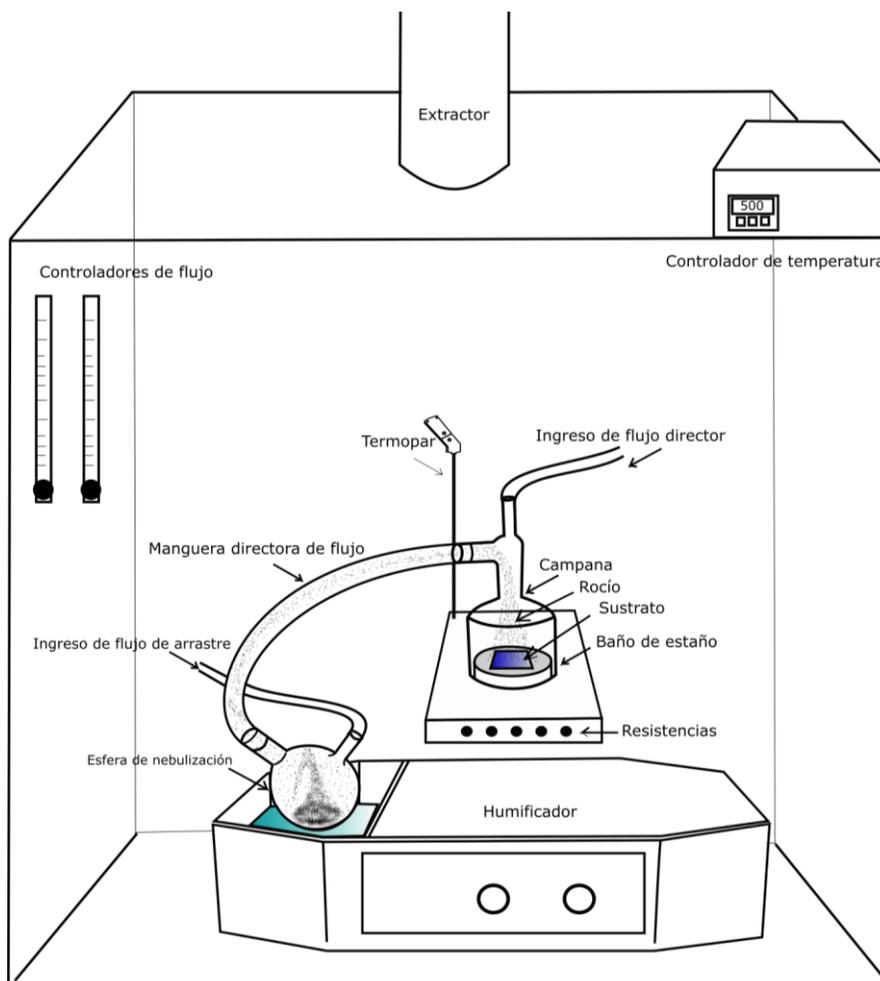


Figura 22. Esquema del sistema de rocío pirolítico ultrasónico.

Este tipo de sistema de calentamiento permite homogeneidad de calentamiento sobre toda la superficie del sustrato para temperaturas mayores a la de fundición del estaño. Se escogió estaño como metal conductor de calor por su bajo punto de fusión ( $T_f=231.9^\circ\text{C}$ ), su buena conductividad térmica y baja presión de vapor en las temperaturas involucradas. El sustrato se coloca sobre la oblea. Para obtener una temperatura del sustrato real, se calibra el equipo midiendo la temperatura sobre el sustrato con un termopar.

### c) Proceso de reacción de depósito

Se pueden considerar varios procesos de depósito dependiendo de la temperatura del sustrato como se muestra en la Figura 23.

-Esquema A. A bajas temperaturas, las gotas llegan al sustrato en forma líquida. El solvente en que está disuelto el compuesto se evapora lentamente lo que deja un precipitado en el sustrato.

-Esquema B. A mayores temperaturas, el solvente tiene tiempo de evaporarse antes de llegar al sustrato y el precipitado impacta el sustrato en estado sólido.

-Esquema C. Para una temperatura suficientemente alta y una fuente del compuesto suficientemente volátil, la evaporación del solvente y sublimación del precipitado ocurren en sucesión. El vapor químico obtenido se difunde hacia el sustrato donde reacciona químicamente en fase heterogénea gas-sólido para dar lugar al compuesto final: este es un caso típico de CVD.

-Esquema D. A temperaturas excesivamente altas, la reacción química se lleva a cabo antes de que el vapor llegue al sustrato. El producto de esta reacción química se deposita en el sustrato en forma de polvo fino.

Aunque es posible obtener una película en los cuatro casos que se describieron anteriormente, la adherencia es pobre para los casos A, B y D. Por otro lado, los depósitos obtenidos con la reacción del esquema C, tienen excelente adherencia y alta calidad óptica, sin necesidad de recocer. En muchos casos se ha encontrado que los depósitos son cristalinos. Desde un punto de vista práctico, es mejor utilizar cuando es posible, las condiciones del esquema C (69).

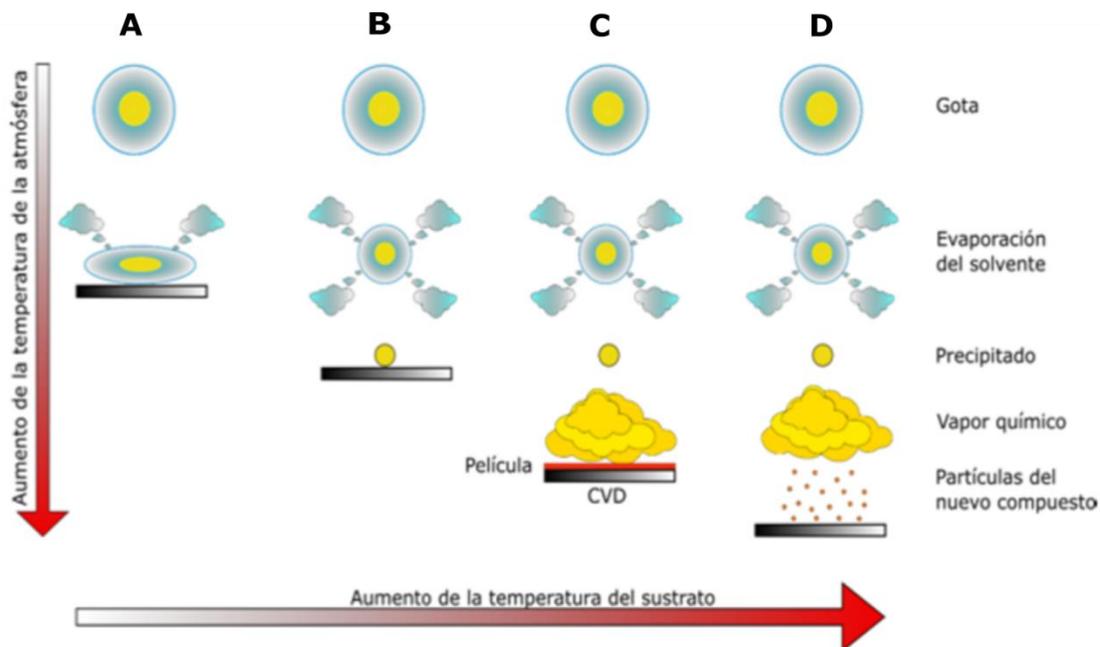


Figura 23. Esquemas de los distintos tipos de procesos de depósito cuando incrementa la temperatura (69)

## 6. Técnica de depósito mediante evaporación térmica

La técnica de evaporación térmica (ver Figura 24) consiste en los siguientes pasos:

- Un vapor es generado debido a la evaporación de un material fuente, en este caso aluminio marca Aldrich de pureza 99.999%. El aluminio es calentado gracias al paso de una corriente eléctrica (que llega hasta 40 A) que pasa por un crisol en donde se encuentra el material a depositar, el material se funde y se evapora por efecto Joule.
- El vapor es transportado desde la fuente hacia el sustrato. Para evaporar se requiere de un alto vacío (aproximadamente  $10^{-5}$  Torr) por lo que la cámara de evaporación está conectada a un sistema de vacío compuesto por dos bombas. La primera es la bomba mecánica que permite alcanzar vacíos de hasta  $10^{-2}$  Torr. Una vez alcanzado este vacío se enciende la segunda bomba o bomba difusora, que permite alcanzar un vacío de hasta  $10^{-5}$  Torr. Debido a este vacío, el camino medio libre del aluminio es grande, permitiendo que material llegue hasta el sustrato sin desviarse debido a la presencia de otras moléculas en la atmosfera.
- El vapor se condensa en una película sólida en la superficie del sustrato. Previamente se colocó una mascarilla sobre el sustrato con la forma del electrodo.
- Para mantener un control sobre el espesor del electrodo y la tasa de depósito del material, el sistema cuenta con un sensor resonador de cuarzo. Estos parámetros son los que determinan en gran parte la morfología superficial de los electrodos de aluminio (70). En este trabajo, el aluminio se depositó a una tasa de aproximadamente  $10\text{Å}/\text{min}$  para obtener un espesor final de alrededor de  $1400\text{Å}$ .

- 1) Cámara de evaporación
- 2) Válvula mecánica-cámara
- 3) Válvula mecánica-difusora
- 4) Válvula difusora-cámara
- 5) Válvula de venteo
- 6) Bomba difusora de aceite
- 7) Bomba mecánica de aceite
- 8) Barómetro de alto vacío
- 9) Barómetro de vacío burdo
- 10) Dewar
- 11) Trampa de nitrógeno
- 12) Fuente de corriente

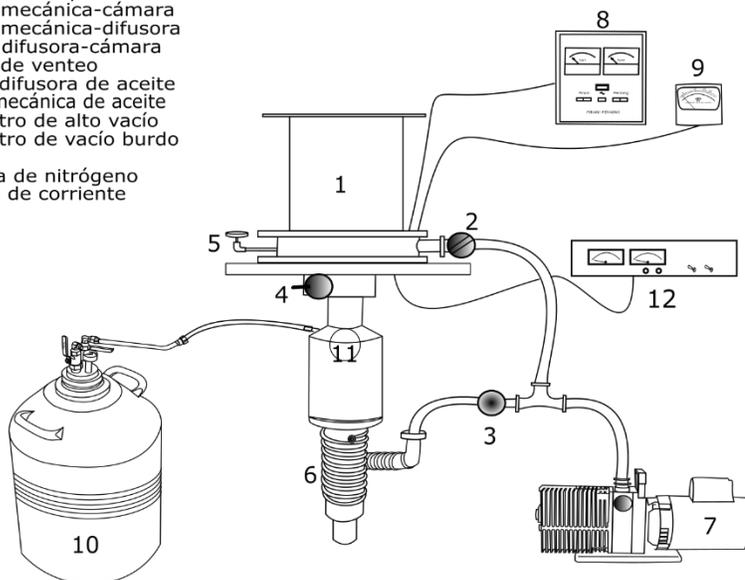


Figura 24. Esquema del sistema de evaporación térmica.

### 7. Mediciones de perfilometría y transmitancia

Se midió la transmitancia óptica de las muestras en el rango de 190 a 1100 nm con un espectrofotómetro UV-Vis PerkinElmer 35 de doble haz. El espesor de las películas se calculó a partir de los picos de interferencia observados en el espectro de transmitancia utilizando la fórmula:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (41)$$

donde  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son las longitudes de onda picos máximos consecutivos en el patrón de interferencia, y  $n=2.16$  es el índice de refracción de las películas de  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$  (71).

El espesor de las películas se midió también con un perfilómetro Sloan Dektak IIA. Para esto se recubrió una pequeña porción de la película con silicio para formar un escalón durante el depósito.

### 8. Mediciones eléctricas

La conductividad eléctrica de las películas de  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$  como función de la temperatura se midió aplicando el método de espectroscopia de impedancia electroquímica a las celdas  $\text{Al}/\text{ZrO}_2:\text{Eu}$  (modo planar) y  $\text{Al}/\text{ZrO}_2:\text{Eu}/\text{contacto conductor}$  (modo transversal). Los contactos de aluminio se depositaron por evaporación térmica. El diámetro de los electrodos es de 3mm y aproximadamente 160 nm de espesor. Para las mediciones de impedancia, las muestras se colocaron en una mufla con temperatura controlable. El equipo que se utilizó fue un “Solartron 1260 Frequency Response Analyser”, en un rango de frecuencias de 1 MHz a 0.1 Hz. Los rangos de temperatura utilizados fueron de 250°C a 475°C con un paso de 25°C. Entre cada medición se esperaron 30 minutos para dar tiempo a la muestra de alcanzar el equilibrio térmico con la atmósfera de aire. La temperatura se limitó a 475°C para evitar la oxidación de los contactos de aluminio, que se refleja en un aumento en la impedancia.

Existen dos configuraciones posibles para realizar las mediciones de impedancia: la configuración planar (Figura 25) y la transversal (Figura 26). La configuración utilizada en este trabajo fue la planar aunque también se realizaron algunas pruebas en la configuración transversal como se menciona en secciones posteriores. Para realizar las mediciones de impedancia se deben colocar electrodos sobre la película delgada de  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ .

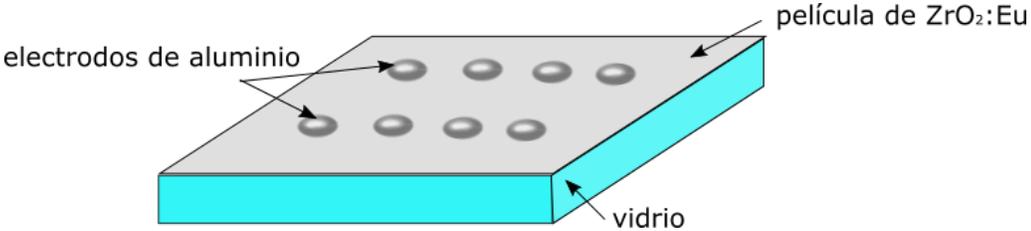


Figura 25. Configuración planar o paralela de los electrodos.

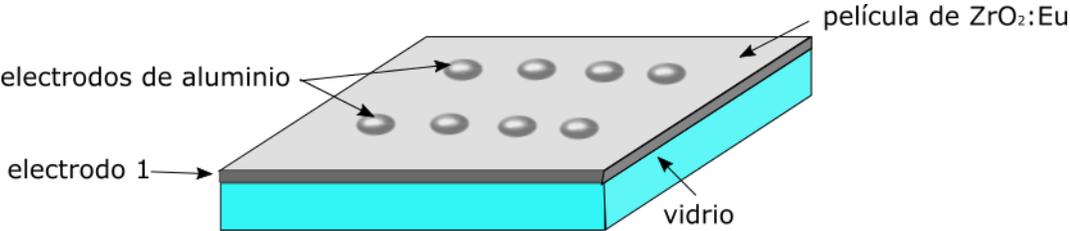


Figura 26. Configuración transversal de los electrodos.

## CAPITULO IV. RESULTADOS Y ANALISIS

En este capítulo se reportan los resultados de la caracterización de las películas delgadas de  $ZrO_2$  dopadas con europio por análisis termogravimétrico, DRX, EDX, microscopía de fuerza atómica y de barrido, espectroscopia de fluorescencia y de impedancia. Así mismo se reportan también los parámetros óptimos de depósito de las películas y la caracterización de tres contactos conductores: Aluminio, ZnO:Al e ITO.

### 1. Influencia de la temperatura del sustrato

#### a) Análisis termogravimétrico

Se investigó en primer lugar el comportamiento térmico de los precursores  $Zr(acac)_4$  y  $EuCl_3 \cdot 6H_2O$  por medio del análisis termogravimétrico para poder establecer correctamente la temperatura de depósito. Los dos análisis se realizaron en una atmósfera de aire, a presión atmosférica y a una velocidad de calentamiento de  $5^\circ C/min$  con un TGA Q5000 IR TA Instruments.

#### i. Acetilacetonato de zirconio

El acetylacetonato de zirconio  $Zr(acac)_4$  se ha utilizado bastante como precursor en los depósitos de películas de zirconia. Ismail y colaboradores estudiaron las reacciones de descomposición del  $Zr(acac)_4$  en nitrógeno seco (72). Los resultados mostraron que el compuesto se descompone en  $ZrO_2$  a  $800^\circ C$  pasando por intermediarios  $Zr(CH_3COO)_2(C_5H_7O_2)_2$  a  $190^\circ C$ ,  $ZrO(CH_3COO)_2$  a  $340^\circ C$  y  $ZrCO_3$  a  $450^\circ C$ . Wang y colaboradores (73) investigaron la descomposición térmica del  $Zr(acac)_4$  en aire utilizando termogravimetría y espectrometría infrarroja. Las pérdidas de peso ocurrieron en tres regiones: en  $110-187^\circ C$ ,  $187-245^\circ C$  y  $245-440^\circ C$ . El espectro IR del  $Zr(acac)_4$  calentado a diferentes temperaturas desde temperatura ambiente a  $450^\circ C$  indica que todas las estructuras acetilacetona se descomponen completamente a  $310^\circ C$ . Las investigaciones sugieren que el  $Zr(acac)_4$  no sublima a presión atmosférica y que las descomposiciones de los compuestos precursores se completan a  $440^\circ C$  (73, 74).

Se sabe que las temperaturas de descomposición dependen fuertemente de la atmósfera en la que se realiza el experimento, de la presión y de la velocidad de calentamiento.

En el presente trabajo se encontraron dos regiones donde ocurren pérdidas de peso:  $150-225^\circ C$  y  $225-410^\circ C$  para una velocidad de calentamiento de  $10^\circ/min$ . Las temperaturas a las que ocurre la mayor pérdida de peso son  $200^\circ C$  y  $400^\circ C$  (ver Figura 27). La curva correspondiente a la masa contra temperatura se estabiliza alrededor de los  $450^\circ C$ , que corresponde una pérdida de masa del 73%. El porcentaje de masa de 27% con respecto a la masa inicial concuerda bastante bien con el cociente del peso molecular entre el  $ZrO_2$  y el  $Zr(C_5H_7O_2)_4$  que es de 25%, esto implica la

formación de  $ZrO_2$  por descomposición térmica del precursor. En la Tabla 4 se muestran las transiciones de temperatura para este trabajo y los mencionados anteriormente.

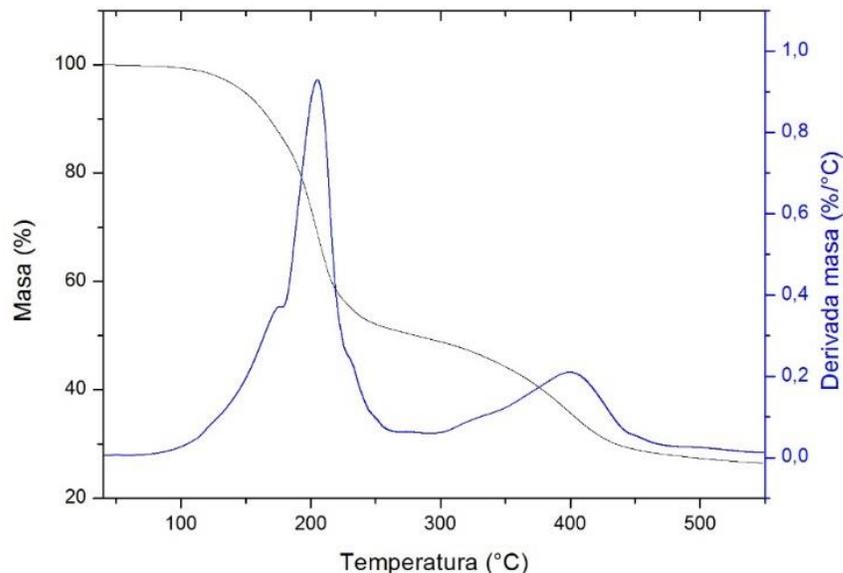


Figura 27. Curvas termogravimétricas del  $Zr(acac)_4$  a una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  en aire.

Temperaturas de descomposición aproximada determinadas por:			
<b>Referencia</b>	Este trabajo	H.B. Wang (73)	H. Ismail (72)
<b>Atmósfera</b>	Aire	Aire	Nitrógeno puro
<b>Velocidad de calentamiento</b>	$5^\circ\text{C}/\text{min}$	$5^\circ\text{C}/\text{min}$	$10^\circ\text{C}/\text{min}$
<b>Transiciones de temperatura o temperaturas de descomposición</b>	$150 \rightarrow 225^\circ\text{C}$	$110 \rightarrow 187^\circ\text{C}$	$190^\circ\text{C}$
	$225 \rightarrow 410^\circ\text{C}$	$187 \rightarrow 245^\circ\text{C}$	$340^\circ\text{C}$
	-----	$245 \rightarrow 440^\circ\text{C}$	$450^\circ\text{C}$

Tabla 4. Temperaturas de descomposición del  $Zr(C_5H_7O_2)_4$  en distintos trabajos.

La temperatura del sustrato debe ser mayor a la de descomposición del precursor debido a la resistencia a la transferencia de calor así como a la transferencia de masa entre el precipitado y la fase gaseosa. Asimismo se debe tomar en cuenta la descomposición del precursor  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para determinar la temperatura a la cual se realizará el depósito.

## ii. Cloruro de europio hexahidratado

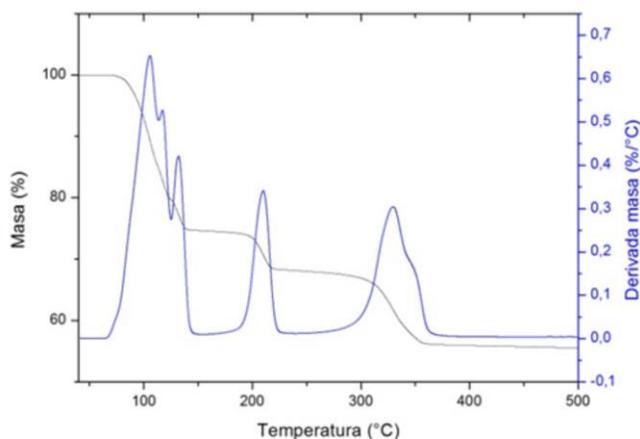
N. A. Stump y colaboradores reportaron los siguientes pasos en la descomposición térmica del  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Tabla 5 (75).

Especies	Temperatura (°C)
$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	23
$\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	124
$\text{EuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	151
$\text{EuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	165
$\text{Eu}(\text{OH})\text{Cl}_2$	215
$\text{EuOCl}$	250

Tabla 5. Temperaturas de descomposición térmica del  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  según N.A. Stump y col (75).

Se han reportado como productos finales de la descomposición, además del  $\text{EuOCl}$ , una mezcla de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y  $\text{EuOCl}$  (76).

a)



b)

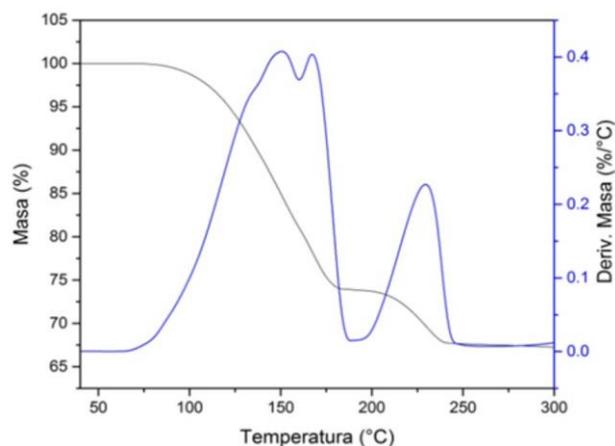


Figura 28. Curvas TG del  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a una velocidad a) de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  y b)  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  en aire.

Como se muestra en la Figura 28 a), se encontraron 3 regiones de pérdida de peso para una velocidad de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ :  $80^\circ\text{C}$ - $120^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$ - $220^\circ\text{C}$  y  $220^\circ\text{C}$ - $350^\circ\text{C}$ . A partir de  $380^\circ\text{C}$ , la masa es constante, lo que indica que el  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se ha descompuesto por completo. El porcentaje de masa correspondiente es de 57% lo que concuerda bastante bien con el cociente del peso molecular entre el  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{EuOCl}$ .

Para una velocidad de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  (ver Figura 28 b)) se encuentran dos regiones de pérdida de peso:  $90^\circ\text{C}$ - $175^\circ\text{C}$  y  $175^\circ\text{C}$ - $237^\circ\text{C}$ . La masa es constante a partir de  $237^\circ\text{C}$  a lo que le corresponde una pérdida de masa de 67%. Este porcentaje concuerda con el cociente de los pesos moleculares del  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Eu}(\text{OH})\text{Cl}_2$ . A esta velocidad, la descomposición se lleva a cabo a menor

temperatura, sin embargo, el producto de la descomposición tiene una masa mayor que podría deberse al cloro.

El sustrato sobre el cual se deposita es vidrio, que se deforma a temperaturas mayores a 550°C. Por el análisis anterior, se propuso una temperatura de depósito de 480°C.

### b) Determinación de la fase por DRX

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un equipo de difracción de rayos X de polvos marca Bruker D8 en la configuración theta-2theta, con radiación de  $\text{Cu K}\alpha_1$  y  $\text{K}\alpha_2$  y longitud de onda 1.54056Å. También se analizaron las muestras en un difractómetro RIGAKU modelo ULTIMA-IV con la misma radiación pero en configuración de haz rasante.

Todos los difractogramas presentan la fase cúbica del  $\text{ZrO}_2$ . En la Figura 29 se indican los índices de reflexión de Bragg correspondientes a esta fase cuyo grupo espacial es F m-3m con número 225.

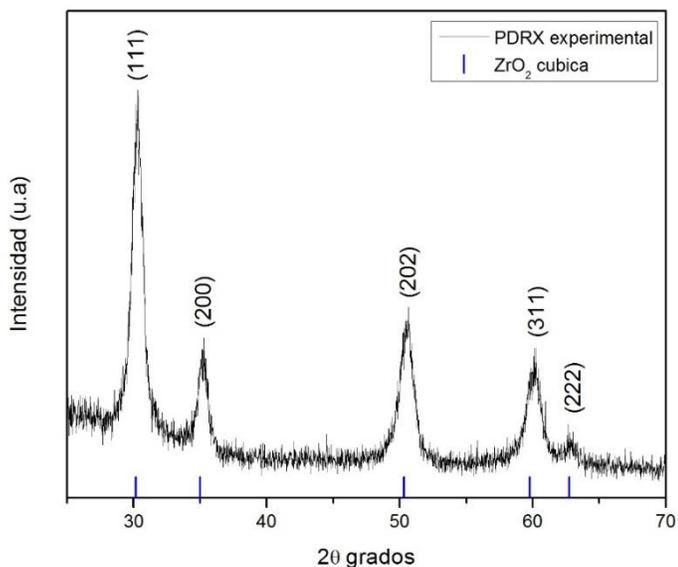


Figura 29. Difractograma de la muestra de  $\text{ZrO}_2$  dopada al 8% con Eu. Las marcas azules corresponden a la ficha de identificación de la fase cúbica del  $\text{ZrO}_2$ .

Cabe mencionar que la fase tetragonal del  $\text{ZrO}_2$  también se ajusta bastante bien a los difractogramas obtenidos. Esto se debe a que las fases cúbica y tetragonal de la zirconia presentan reflexiones en ángulos muy similares sólo que la fase tetragonal presenta reflexiones para ángulos muy cercanos, de tal forma que en el difractograma de esta fase se aprecian en general dos picos traslapados o muy cercanos dependiendo del tamaño de grano del material (ver difractogramas de la fase tetragonal en la Figura 30 a)). En la Figura 29 no se logran distinguir las dobles reflexiones de

la fase tetragonal pero esto podría deberse a que el tamaño de cristal de la muestra es nanométrico, lo que implica un ancho de pico grande. Para determinar si se trataba de la fase tetragonal o cúbica de la zirconia, se realizó una medición sobre el pico correspondiente al plano (202) de la fase cúbica durante 10 horas ya que en este pico se notaría claramente la doble reflexión de la fase tetragonal de los planos (102) y (112). El difractograma obtenido se muestra en la Figura 30, no se distingue la doble reflexión de la tetragonal.

Se realizó el refinamiento de varias muestras tomando en cuenta las tres fases de la zirconia: monoclinica, tetragonal y cúbica. El residuo entre los patrones experimentales y calculados permite determinar en cierta manera qué tan bueno es el ajuste de los parámetros refinados. Si se realiza el refinamiento considerando primero una mezcla de fase cúbica con monoclinica, luego una mezcla entre las tres fases y finalmente entre la fase tetragonal y monoclinica, el residuo varía entre 5 y 9%, sin una tendencia hacia menores residuos para alguno de los tres casos mencionados. La dificultad del refinamiento reside en que el tamaño de cristal de las muestras es del orden de los nanómetros. La única manera de determinar con certeza la presencia de estas fases es analizando la muestra por MET y obtener el patrón de difracción de los cristales de zirconia.

En este trabajo se tomará de aquí en adelante a la fase cúbica o la fase monoclinica como las fases mayoritarias según, sea el caso, ya que en ningún difractograma se distinguen las dobles reflexiones.

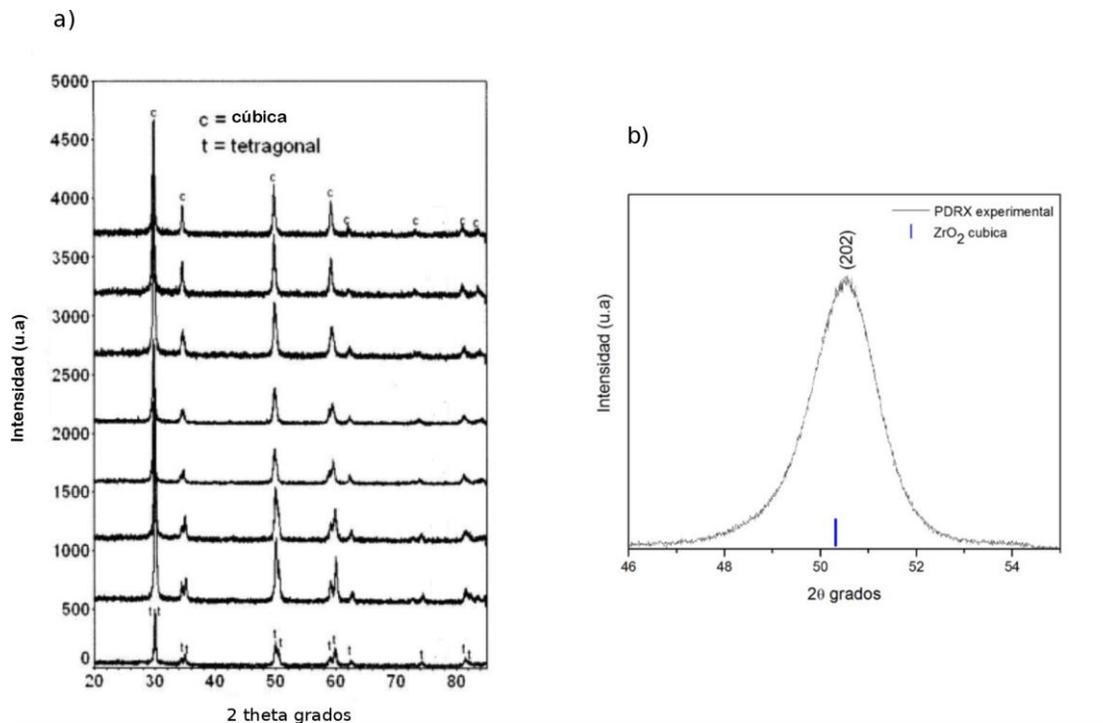


Figura 30. a) Evolución de la fase tetragonal a la fase cúbica de la zirconia dopada con europio (77) y b) pico de difracción del plano (202) que no tiene indicios de una doble reflexión, permitiendo identificar la fase como cúbica.

Los difractogramas que se observan en la Figura 31, se obtuvieron de películas delgadas de  $ZrO_2$  dopadas con europio a distintas concentraciones, depositadas a una temperatura de  $460^\circ C$ , con flujos acarreador y director de 0.5 y 0.67 L/min respectivamente. Todas las muestras presentan una fase cúbica del  $ZrO_2$  excepto la zirconia sin dopaje que es amorfa.

La Tabla 6 muestra los parámetros de red y el tamaño de cristal de las muestras. Las muestras están compuestas por nanocristales con tamaños que varían en tamaño desde 7.2 nm para 2% de europio hasta 11.6 nm para 10%. Se puede observar que el tamaño de cristal aumenta con el aumento de la concentración de europio, el parámetro de red parece disminuir con el aumento de la concentración de europio aunque la tendencia no es clara.

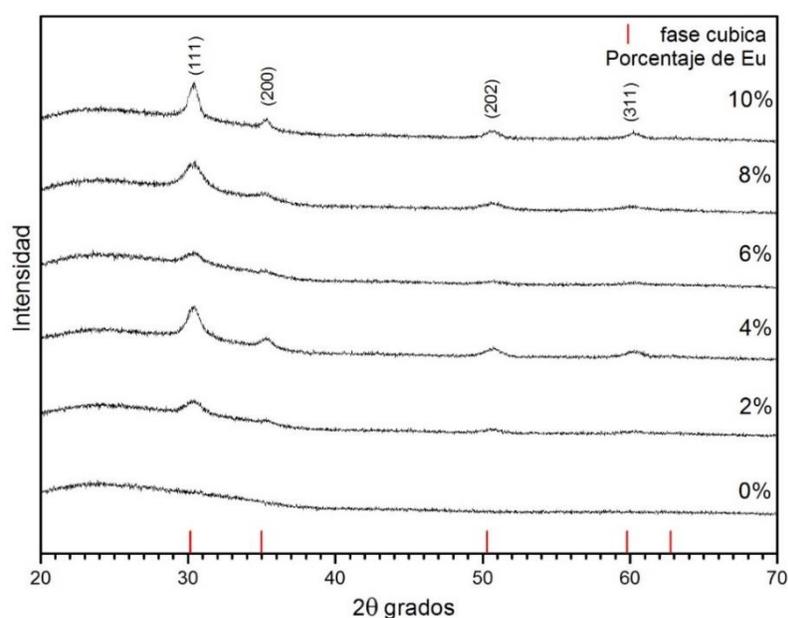


Figura 31. Difractogramas obtenidos de las películas delgadas de  $ZrO_2$  para distintas concentraciones del dopante europio.

Muestra	Parámetro de red (Å)	Tamaño de cristal (nm)	Temperatura ( $^\circ C$ )
$Zr_{0.98}O_2:Eu_{0.02}$	5.105(5)	7.2(3)	460
$Zr_{0.96}O_2:Eu_{0.04}$	5.097(2)	8.3(1)	460
$Zr_{0.94}O_2:Eu_{0.06}$	5.097(2)	8.3(1)	460
$Zr_{0.92}O_2:Eu_{0.08}$	5.097(2)	8.3(1)	460
$Zr_{0.90}O_2:Eu_{0.1}$	5.094(2)	11.6(2)	460

Tabla 6. Parámetros de red y tamaño de cristal de las muestras de  $ZrO_2$  dopada con europio obtenidos a partir del refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld.

Normalmente cuando el  $ZrO_2$  no se encuentra dopado, atraviesa distintas transformaciones de fase, desde la fase monoclinica (estable a temperatura ambiente), a la fase tetragonal (a partir de  $1000^\circ C$ ) y finalmente a la fase cúbica ( $2690^\circ C$ ). Existen varios factores que influyen en la estabilización de una fase que normalmente no es estable a temperatura ambiente (como es el caso de las fases tetragonal y cúbica de la zirconia). De entre estos factores los más importantes son el tamaño de cristal y el dopante (aunque más adelante se verán otros). Se ha reportado la estabilización de la fase tetragonal de la zirconia a temperatura ambiente en polvos nanocristalinos cuando el tamaño de grano se mantuvo por debajo de 15 nm para zirconia pura y 71 nm para zirconia dopada con 1.5 moles de itria (78). Según S. Shukla y colaboradores (78) existe un tamaño de cristal crítico por debajo del cual la fase tetragonal es estable a temperatura ambiente, a este efecto le llaman “efecto de tamaño nanocristalino”. Ellos proponen que entre menor es el tamaño de cristal mayor es el área superficial específica de los polvos de  $ZrO_2$ . Como resultado, un gran número de enlaces metal-oxígeno podrían debilitarse permitiendo la desorción de los iones oxígeno de la red, lo que crearía un gran número de vacancias de oxígeno, permitiendo así estabilizar la fase tetragonal o cúbica. La introducción de un dopante aliovalente también induce la creación de vacancias de oxígeno por compensación de carga lo que también permite estabilizar la fase tetragonal o cúbica. La estabilización de una fase u otra, depende de la concentración de vacancias de oxígeno: cuando la concentración es muy grande se estabiliza la fase cúbica sino se estabiliza la fase tetragonal.

Como ya se mencionó anteriormente, el tamaño de cristal en este trabajo se encuentra en el orden de 10 nm, lo que podría indicar que la fase cúbica es estable por el “efecto de tamaño nanocristalino” aunque se trate de películas delgadas. Sin embargo, como se verá más adelante cuando se hace un recocido a las muestras, estas presentan una fase monoclinica que disminuye con el aumento en la concentración de europio, por lo que también debe influir el dopante en la estabilización de la fase cúbica.

Los difractogramas obtenidos en la Figura 32 se obtuvieron con un paso de  $0.1^\circ$  y una velocidad de  $0.375^\circ/s$  que resulta en un tiempo de medición de 20 minutos. Se utilizó un modelo isotrópico de tamaño de cristal.

En la Figura 32 se muestran los difractogramas de las muestras de  $ZrO_2:Eu$  al 4% depositadas a distintas temperaturas con flujos acarreador y director de 0.5L/min y 0.6L/min respectivamente. A  $400^\circ C$ , la muestra es amorfa ya que no se detectaron picos de difracción. Una posible explicación de este fenómeno es que a  $400^\circ C$  todavía se encuentren presentes compuestos amorfos (distintos al  $ZrO_2$ ) debido a una descomposición parcial de los reactivos. También se ha reportado que polvos nanocristalinos sintetizados por métodos químicos, se muestran amorfos en rayos X bajo

condiciones secas (78) probablemente debido a que la energía térmica no es suficiente para formar cristales suficientemente grandes para observar los picos en el difractograma.

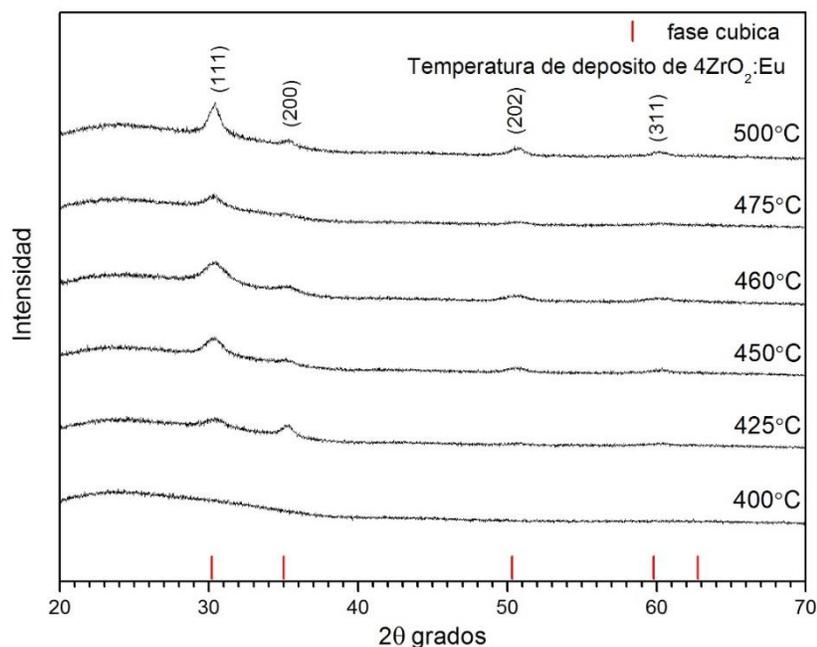


Figura 32. Difractogramas obtenidos para muestras de  $ZrO_2$  dopado al 4% con europio depositadas a temperaturas desde  $400^\circ C$  hasta  $500^\circ C$ .

Muestra	Parámetro de red a ( $\text{\AA}$ )	Tamaño de cristal (nm)	Temperatura ( $^\circ C$ )
$Zr_{0.96}O_2:Eu_{0.04}$	--	--	400
$Zr_{0.96}O_2:Eu_{0.04}$	5.101(5)	6.8(2)	450
$Zr_{0.96}O_2:Eu_{0.04}$	5.097(2)	8.3(1)	460
$Zr_{0.96}O_2:Eu_{0.04}$	5.098(3)	9.4(2)	500

Tabla 7. Parámetros de red y tamaño de cristal de las muestras de  $ZrO_2$  dopadas al 4% con europio obtenidos a partir del refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld.

A partir de  $425^\circ C$ , se presenta la fase cúbica del  $ZrO_2$  aunque con una intensidad mayor del pico correspondiente a la reflexión (200), con respecto a los difractogramas de las muestras depositadas a mayor temperatura, con un tamaño de cristal que aumenta con la temperatura de depósito (Tabla 7).

La Figura 33 muestra un ejemplo de las gráficas que se obtienen con el refinamiento a partir de las cuales se calculó el tamaño de cristal. El programa que se utilizó para hacer el refinamiento fue el BGMN.

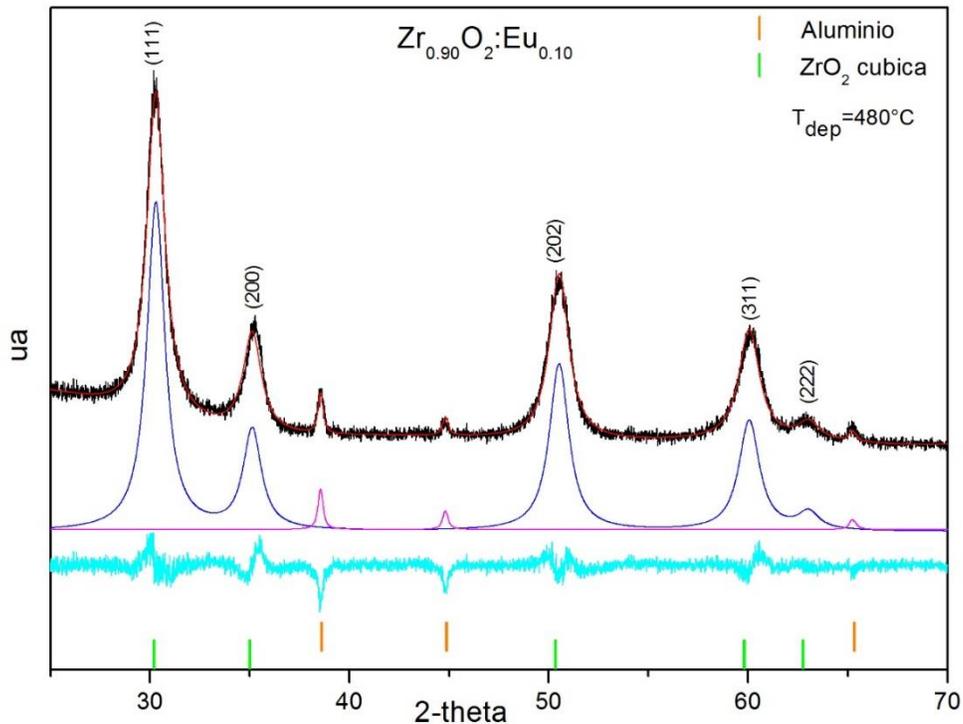


Figura 33. Gráficas del refinamiento por el método de Rietveld. Difractograma experimental curva de color negro, difractograma modelado curva color rojo, modelo teórico de la fase cúbica en azul, del aluminio en color magenta y en cyan la diferencia.

## 2. Influencia de los flujos acarreador y director

Generalmente los flujos de depósito tienen un efecto menor en la morfología de la película. Sin embargo no deben exceder un cierto valor a partir del cual la película presenta fracturas. El valor máximo depende de varios factores como la temperatura, la frecuencia de nebulización, etc. Las fracturas se deben a un secado demasiado rápido. La Figura 34 muestra las micrográficas de MEB de las películas depositadas a  $480^\circ C$  con flujos director de  $0.7L/min$  y distintos flujos acarreadores,  $0.83L/min$  y  $1.15L/min$  respectivamente. Como se puede ver, las películas presentan fracturas aunque parecen ser muy densas y sin aglomerados en la superficie.

A una temperatura de  $480^\circ C$  con un flujo director menor  $0.2L/min$  y flujo acarreador mayor de  $1.7L/min$  se obtienen películas como se muestran en la Figura 35. Se observa que las películas tienen aglomerados en la superficie. Asimismo, parece estar dividida en dominios en los que son visibles las fronteras de grano y otros en los que no se ve el grano sino fracturas en la película.

Con la misma temperatura pero con flujos director y arrastre de 0.1L/min y 5.17L/min, las películas son homogéneas sin muchas partículas en la superficie. El tamaño de grano no se pudo determinar pero es mucho menor a los 100 nm (ver Figura 36).

En general se puede concluir que para obtener un deposito homogéneo y con pocas partículas superficiales se deben utilizar flujos directores del orden de 0.1L/min y flujos de arrastre del orden de los 5L/min (ver Tabla 8).

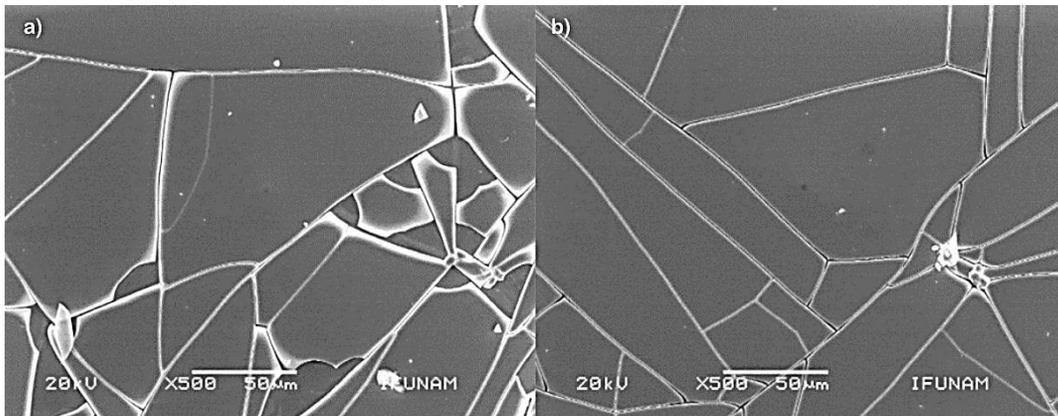


Figura 34. Micrografías de MEB de películas de depositadas a 475°C con flujos director de 0.7L/min y distintos flujos acarreadores, a) 0.83L/min y b) 1.15L/min respectivamente a 500 aumentos.

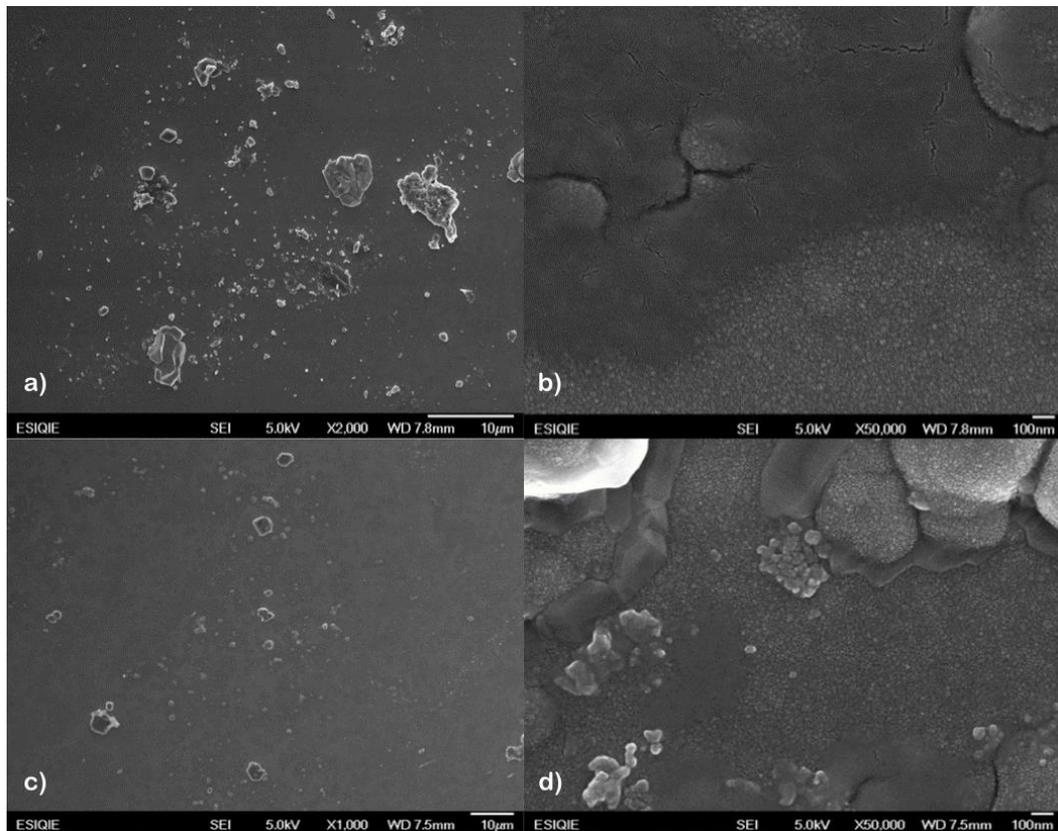


Figura 35. Las 4 micrografías de MEB corresponden a películas depositadas a 475°C con un flujo director de 0.2L/min y flujo acarreador de 1.7 L/min a 1000 y 50 000 aumentos en una escala de a)y c) 10 micrómetros, b)y d).100 nm.

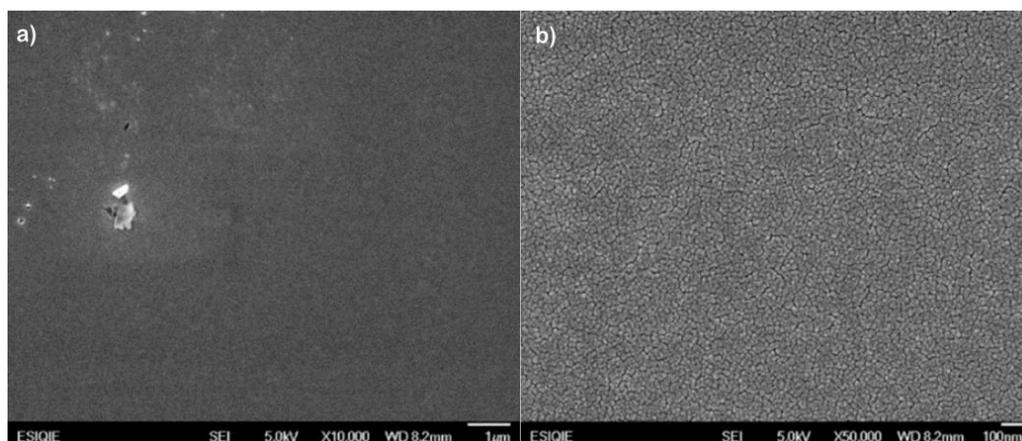


Figura 36. Las 2 micrografías de MEB corresponden a películas depositadas a 480°C y flujos director y de arrastre de 0.1L/min y 5.17L/min, a 10 000 y 50 000 aumentos a una escala de a) 1 micrómetro y b) 100 nm.

Flujo director (L/min)	Flujo de arrastre (L/min)	Apariencia de la película
0.7	0.83	Con grietas
0.7	1.15	Con grietas
0.2	1.7	Aglomerados en la superficie, poco homogéneas
0.1	5.17	Pocas partículas grandes en la superficie, tamaño de grano pequeño pero homogéneo.

Tabla 8. Flujos director, acarreador y morfología de la película obtenida con los flujos correspondientes.

### 3. Influencia del solvente.

El depósito de las películas se realizó con metanol y metanol anhidro. Los resultados de DRX indican que las películas de  $ZrO_2$  en las que se utilizó metanol en la solución precursora presentan una fase cúbica luego del depósito. Sin embargo, luego de realizar un recocido por 4 y 6 horas a 500°C, se forma una fase monoclinica.

En la Figura 38 se muestran los difractogramas de las muestras sin tratamiento térmico, después de 4 y 6 horas de tratamiento. Para obtener el porcentaje de fase monoclinica en la muestra así como los tamaños de red y parámetros de red, se realizó un refinamiento de estructura por el método de Rietveld (Tabla 9). El grupo espacial de la fase monoclinica es el 14, P 121/c1.

Muestra	Tamaño de cristal fase cúbica (Å)	Parámetros de red fase cúbica (nm)	% en peso Monoclínica
	(111)	a	
Sin tratamiento	4.0(8)	5.1100(4)	0.23
4 horas de recocido	6.8(7)	5.1084(1)	6.2
6 horas de recocido	6.8(7)	5.1084(1)	10.8

Tabla 9. Refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld de una muestra de  $ZrO_2:Eu$  al 4%.

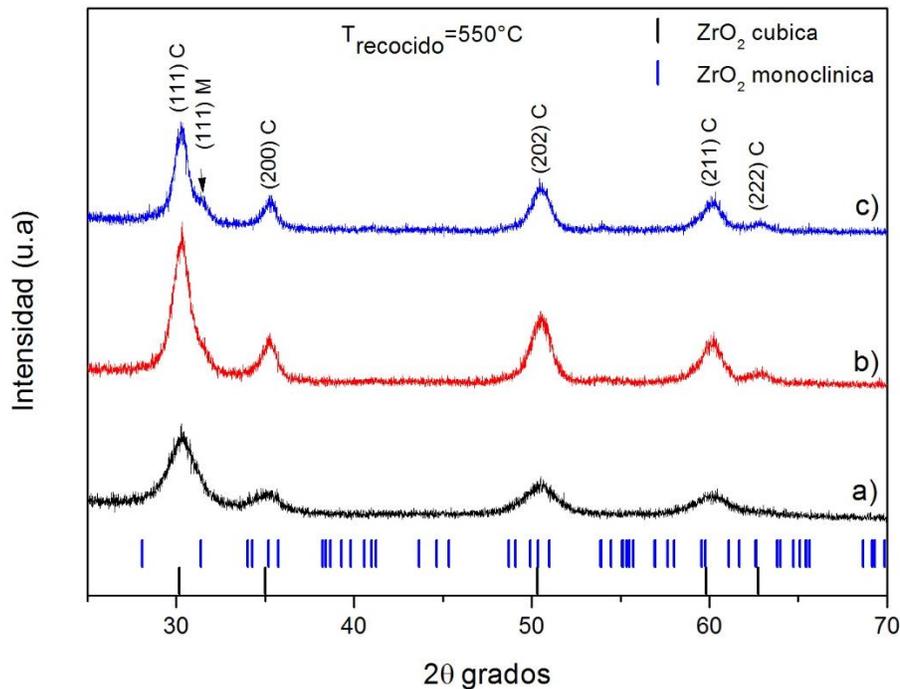


Figura 37. Diffractogramas de a) la muestra sin tratamiento térmico, b) 4 horas de tratamiento térmico, c) 6 horas de tratamiento térmico. Las letras M y C en los planos de reflexión indican que se trata de una reflexión de la fase monoclínica y C una reflexión de la fase cúbica.

Se ha reportado que la Y-TSZ (zirconia tetragonal estabilizada con itria) sufre una degradación a bajas temperaturas ( $150^\circ\text{C}$  a  $400^\circ\text{C}$ ). Esta degradación provoca una disminución en la fuerza y densidad del material así como un incremento en el contenido de fase monoclínica. Se ha establecido que esta degradación se debe a la transformación de la fase tetragonal o cúbica a monoclínica y se acompaña de grietas y micro-grietas que se forman por el cambio de un volumen menor (fase tetragonal) a uno mayor (fase monoclínica). Se sabe también que esta transformación se acelera en la presencia de agua o vapor de agua (79).

En el caso de la zirconia dopada con europio la fase estable es cúbica, y lo que se observa es un cambio a la fase monoclinica con la temperatura. El metanol contiene 10 veces más agua que el metanol anhidro (este contiene <0.005% de agua según las especificaciones del fabricante). Aunque la cantidad de agua parece insignificante, el material parece ser extremadamente sensible al agua ya que las muestras depositadas con metanol anhidro presentan un porcentaje menor o ningún porcentaje de fase monoclinica como se muestra en secciones posteriores.

Ya se ha demostrado que la eliminación de los grupos OH provocan el cambio de fase de tetragonal a monoclinica en polvos nanocrystalinos (78). Una hipótesis sobre este comportamiento propone que el agua se disocia y forma enlaces Zr-OH que crean sitios de tensión. Estos sitios de tensión se convierten en sitios de nucleación para la transformación de fase. Cuando la tensión llega a un punto crítico, ocurre la transformación de fase.

Por todo lo anterior se puede concluir que la muestra depositada con metanol no es estable ya que este cambio de fase afecta no sólo las propiedades mecánicas del  $ZrO_2$ , que son importantes en los electrolitos para SOFCs como ya se mencionó anteriormente, sino también las propiedades eléctricas del material. En este tipo de estructura con menor simetría, los sitios del oxígeno en la red cristalina no son equivalentes en cualquier dirección (como en la fase cúbica) por lo que se puede esperar una disminución de la conductividad. Además la conducción también se ve disminuida por la presencia de una segunda fase al interrumpir el camino de conducción de los iones. Por lo tanto, la presencia de esta fase no es deseable en la estructura si se requiere una buena conductividad iónica.

Se optó entonces por utilizar metanol anhidro en los depósitos subsecuentes para evitar la formación de una fase monoclinica (al menos por consecuencia de la evaporación de agua).

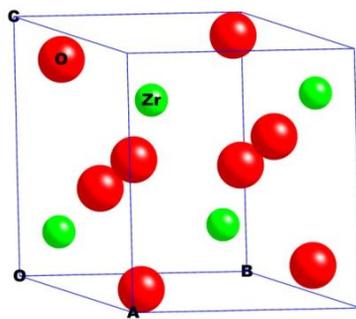


Figura 38. Celda unitaria de la zirconia en su fase monoclinica.

#### 4. Influencia del gas utilizado para el depósito

El depósito de las películas se llevó a cabo con dos tipos de gases acarreadores: aire y nitrógeno. En la Figura 39 se muestran los difractogramas de dos películas dopadas al 10% depositadas a una temperatura de 480°C con nitrógeno y aire.

Según los resultados en la Tabla 10 el tamaño de cristal de la muestra depositada en aire es mayor al de la muestra depositada con nitrógeno. Las micrografías de AFM se obtuvieron con un microscopio JSPM-4210 Jeol. Las micrografías de AFM (Figura 40 a) y c)) de las dos películas muestran la presencia de aglomerados compuestos por cristales aunque en la muestra depositada con aire son mucho más visibles. Estos aglomerados tienen un tamaño de alrededor de 200 nm.

Las micrografías de MEB (Figura 40) muestran que la separación entre granos es mayor en la muestra depositada con N<sub>2</sub>. Esta afirmación es solo cualitativa puesto que el aumento de las micrografías no permite obtener un promedio del tamaño de grano.

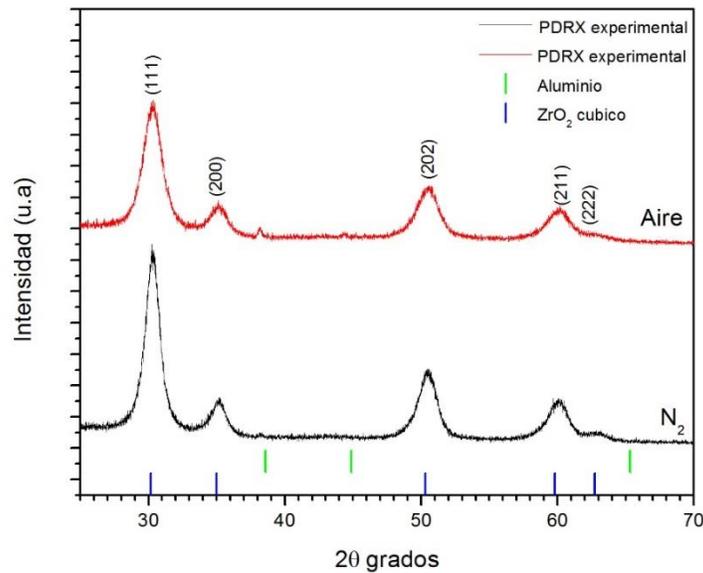


Figura 39. Difractogramas de las muestras de  $Zr_{0.90}O_2: Eu_{0.10}$  depositadas a una misma temperatura de 480°C con aire y con nitrógeno.

Atmósfera	Parámetro de red a (nm)	Tamaño de cristal (nm)
Aire	0.511(7)	5.988
N <sub>2</sub>	0.513(4)	4.746

Tabla 10. Parámetros de red y tamaño de cristal de las muestras de  $ZrO_2$  dopadas al 10% con europio depositadas en aire y N<sub>2</sub> obtenidos a partir del refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld.

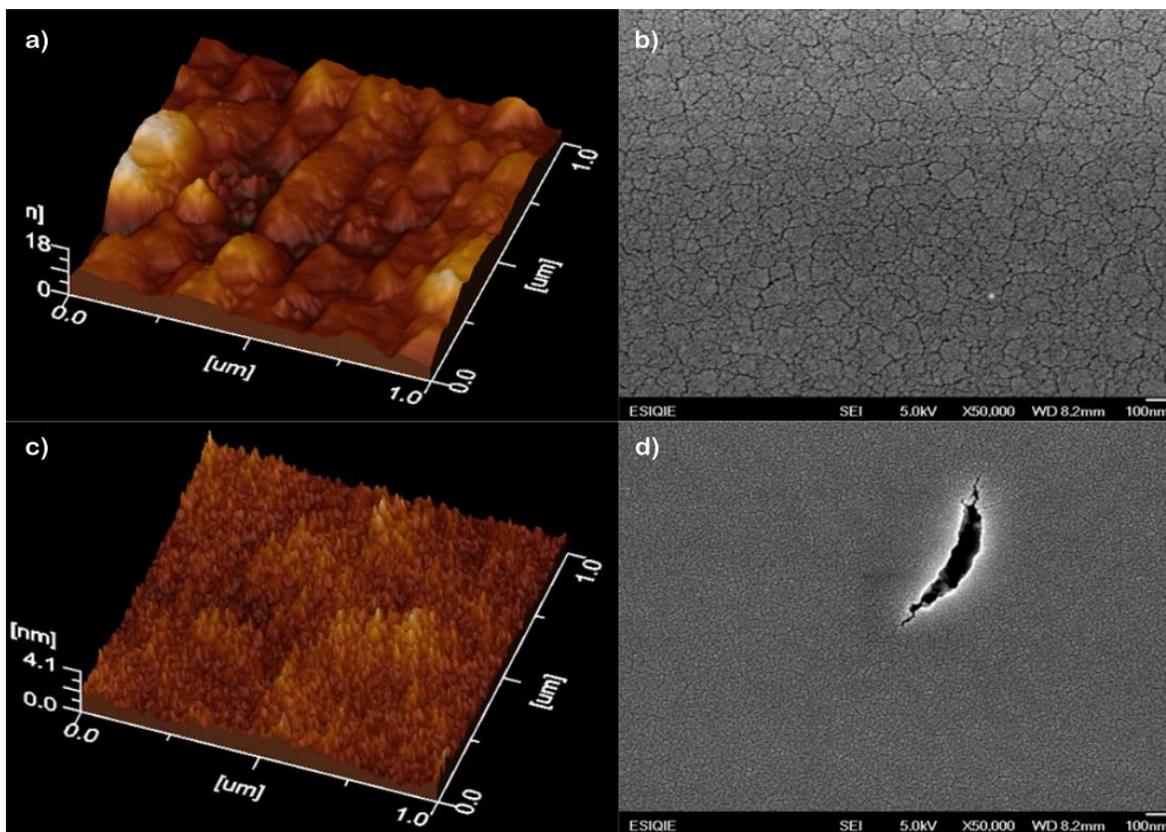


Figura 40. a) y b) corresponden a las micrografías de AFM y MEB de una muestra de  $Zr_{0.92}O_2:Eu_{0.08}$  depositada con  $N_2$ , c) y d) son las micrografías de AFM y MEB de una muestra de  $Zr_{0.92}O_2:Eu_{0.08}$  depositada con aire.

La microestructura de las muestras depositadas con aire y con nitrógeno es muy similar. Se puede decir que el gas acarreador no tiene un gran influencia en la microestructura de estas películas aunque se tendrían que realizar más pruebas sobre estas muestras para determinar las diferencias.

## 5. Incorporación del europio en la red cristalina del $ZrO_2$

### a) Análisis de las muestras por EDX

El análisis por EDX de la Tabla 11 se realizó con un equipo Jeol 5600-LV, la composición elemental se obtuvo con un microanalizador de EDX Noran acoplado al microscopio. El tiempo de conteo fue de 60 s y sólo se realizó sobre un punto de la muestra.

Las composiciones elementales de las películas de  $ZrO_2:Eu$  obtenidas de los espectros de EDX se muestran en la Tabla 11. No se puede realizar un análisis cuantitativo del contenido de oxígeno en las muestras porque el haz penetró hasta el sustrato (vidrio) que contiene oxígeno, calcio, magnesio y potasio. Sin embargo, sí indica la presencia de europio en las muestras.

No se detectaron los picos característicos del europio en las muestras preparadas con 2% y 4% de europio, lo que sugiere que la incorporación de los átomos de Eu en las películas se

encuentra en una concentración relativa muy baja ( $[Eu]/[Zr] < 10^{-4}$ ) o por debajo del límite de detección del espectrofotómetro de rayos X. Las muestras preparadas con 6%, 8% y 10% sí presentan una proporción de 1.82% , 1.72% y 1.6% en peso respectivamente.

Muestra	%Peso			%Atómico		
	O K	Zr L	Eu L	O K	Zr L	Eu L
ZrO <sub>2</sub>	28.83	71.17	0	69.79	30.21	0
Zr <sub>0.98</sub> O <sub>2</sub> :Eu <sub>0.02</sub>	48.07	51.93	0	84.07	15.93	0
Zr <sub>0.96</sub> O <sub>2</sub> :Eu <sub>0.04</sub>	38.06	61.94	0	77.8	22.2	0
Zr <sub>0.94</sub> O <sub>2</sub> :Eu <sub>0.06</sub>	61.32	36.86	1.82	90.21	9.51	0.28
Zr <sub>0.92</sub> O <sub>2</sub> :Eu <sub>0.08</sub>	41.34	56.94	1.72	80.26	19.39	0.35
Zr <sub>0.9</sub> O <sub>2</sub> :Eu <sub>0.1</sub>	41.45	56.95	1.6	80.32	19.35	0.33

Tabla 11. Análisis elemental de las películas con distintas concentraciones de europio obtenidos a partir de EDX.

Los resultados de EDX muestran que los porcentajes de europio en la película no corresponden al porcentaje de europio inicial en la solución precursora. Esto indica que sólo una parte del europio se incorpora en la red cristalina de la zirconia. Cuando se realiza el depósito de las películas, el rocío generado por el baño ultrasónico llega al sustrato en donde se lleva a cabo la reacción química por pirolisis. En este momento, el solvente se evapora junto con algunas especies químicas presentes en el rocío, en este caso los átomos de cloro, carbono e hidrógeno. Es posible que debido a la diferencia de los radios iónicos del Zr<sup>4+</sup> y Eu<sup>3+</sup>, el europio que no se puede incorporar en la red sufra una re-evaporación durante el depósito. Ya se han reportado trabajos en los que se reporta que se incorpora alrededor del 10% al 20% del contenido de dopante de la solución precursora en la película, por la técnica de rocío pirolítico (80).

#### b) Análisis por DRX

Con la intención de crecer el tamaño de cristal de las muestras, se les hizo un recocido a una temperatura de 550°C durante 14 horas. Las muestras muestran un cambio en el tamaño de cristal (ver Tabla 12): aunque la tendencia no es clara.

Los difractogramas obtenidos en la Figuras 41 y 42 se obtuvieron con un paso de 0.1° y una velocidad de 0.01°/s que resulta en un tiempo de medición de 12 horas, lo que mejora la resolución de los difractogramas y permite hacer un mejor refinamiento.

Después del recocido, la muestra sin europio presenta picos de difracción (a diferencia de la muestra sin recocido) pero presenta dos fases: la fase cúbica y la monoclinica (Figura 41).

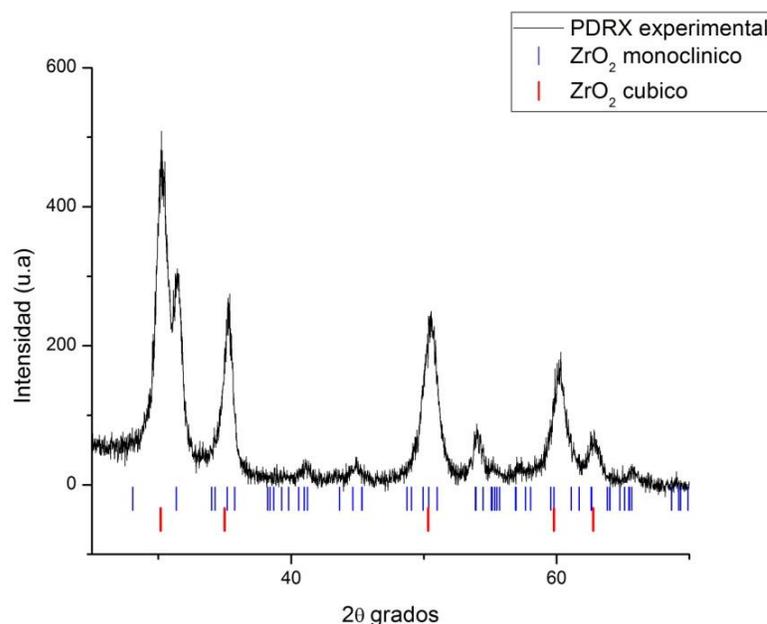


Figura 41. Diffractograma de la muestra de  $ZrO_2$  sin europio. Se identifican las fase cúbica y monoclinica de la zirconia.

Las muestras con 2% y 4% también presentan un cierto porcentaje de fase monoclinica que disminuye conforme aumenta el dopaje hasta ser indetectable por rayos X para las muestras a partir de 6% de europio como se muestra en la Tabla 13.

Como ya se mencionó en secciones anteriores existen varios mecanismos de estabilización de fase pero el “efecto por tamaño nanocrystalino” no es suficiente para explicar la estabilización de la fase cúbica después de un recocido de las muestras. La disminución en el porcentaje de la fase monoclinica presente en las muestras disminuye hasta no ser detectable para porcentajes mayores a 6% de europio (Tabla 12) (aunque según el análisis por EDS el porcentaje de europio es constante a partir de la muestra con 6% de europio en la solución precursora). Esto indica que las películas son estables con la temperatura (ya que fueron recocidas a  $550^{\circ}C$  durante 14 horas) debido al dopaje de europio. Es decir que el europio estabiliza la fase cúbica del  $ZrO_2$  para temperaturas de hasta  $550^{\circ}C$ . Esta estabilización se debe a la incorporación del europio en la red de la zirconia.

Si se compara con la YSZ en bulto, la fase cúbica se forma a altas temperaturas y alta concentración de itria (mayor a 7.5%). La fase monoclinica se forma a concentraciones menores al 2.5% (82). Aunque el tamaño de grano no se especifica, en el presente trabajo se obtuvo una estabilización de la fase cúbica para un porcentaje de aproximadamente 1.7% wt de europio a temperaturas en el rango de los  $25^{\circ}C$  y  $550^{\circ}C$ .

Como se puede ver en el acercamiento del pico (111) de la Figura 42, existe un corrimiento del pico hacia ángulos menores cuando la concentración de europio aumenta que se confirma con el

aumento del parámetro de red (Tabla 12). Sin embargo el corrimiento en los picos no tiene una tendencia clara ya que a partir de 12% de dopaje el parámetro de red vuelve a disminuir. El tamaño de cristal tampoco parece tener una tendencia clara.

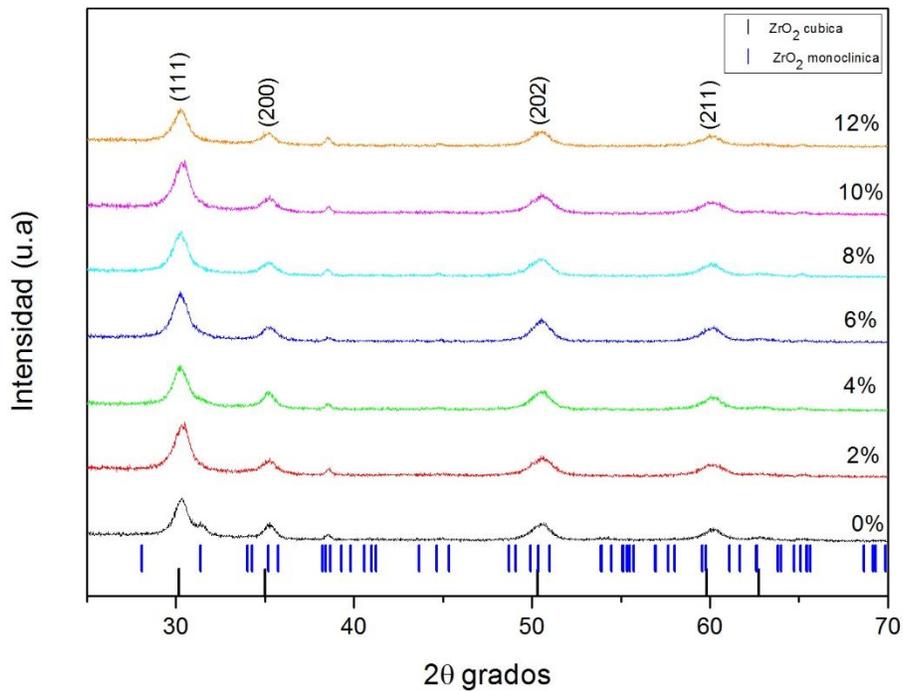


Figura 42. Difractogramas de las muestras y acercamiento de los picos correspondientes a la reflexión (111) según el porcentaje de europio.

En la Figura 31, se observa que el patrón de difracción de la muestra sin europio no presenta picos de difracción por lo que se puede concluir que es amorfa. Sin embargo en la Figura 42, el patrón de difracción de la misma película muestra picos de difracción correspondientes a las fases cúbica y monoclinica después de un recocido. Este fenómeno ya se ha observado antes: las fases tetragonal y/o monoclinica evolucionan a partir de la fase amorfa después de un recocido a bajas temperaturas (400-500°C). Esto se le atribuye a las similitudes estructurales entre las fases emergentes y la fase amorfa. Cuando se obtiene el patrón de difracción de electrones de estas muestras se distinguen puntos, lo que sugiere un cierto grado de cristalinidad (1.5-3 nm) en las estructuras amorfas de rayos X (78).

Muestra	% Fase Cúbica	% Fase monoclinica	Tamaño de cristal de la fase cúbica a (nm)	Parámetro de red de la fase cúbica (nm)
ZrO <sub>2</sub>	62.02 ± 0.55	37.98 ± 0.55	7.62(5)	0.5103(9)
Zr <sub>0.98</sub> O <sub>2-δ</sub> :Eu <sub>0.02</sub>	77.0 ± 1.4	23.0 ± 1.4	8.26(7)	0.5105(8)
Zr <sub>0.94</sub> O <sub>2-δ</sub> :Eu <sub>0.04</sub>	96.65 ± 0.52	3.35 ± 0.52	7.87(5)	0.5110(7)
Zr <sub>0.96</sub> O <sub>2-δ</sub> :Eu <sub>0.06</sub>	100.00	0.00	7.77(5)	0.5099(2)
Zr <sub>0.98</sub> O <sub>2-δ</sub> :Eu <sub>0.08</sub>	100.00	0.00	7.34(5)	0.5111(7)
Zr <sub>0.90</sub> O <sub>2-δ</sub> :Eu <sub>0.10</sub>	100.00	0.00	7.34(1)	0.5110(2)
Zr <sub>0.88</sub> O <sub>2-δ</sub> :Eu <sub>0.12</sub>	100.00	0.00	8.00(3)	0.5114(6)
Zr <sub>0.86</sub> O <sub>2-δ</sub> :Eu <sub>0.14</sub>	100.00	0.00	7.26(6)	0.5117(2)

Tabla 12. Evolución de los porcentajes en la fase cúbica y monoclinica, tamaño de cristal y parámetro de red de la fase cúbica en las muestras.

### c) Espectroscopia de fluorescencia

Se sabe que el europio presenta luminiscencia debido a su configuración electrónica por lo que el análisis por espectroscopia de fluorescencia permite determinar su incorporación en la red y las características del sitio de incorporación. El europio se puede incorporar en la red con valencia +3 o +2, el primero emite en el rojo y el segundo en el verde. En la Figura 44 se muestran los espectros de emisión de fluorescencia de las muestras dopadas con porcentajes de europio desde 0 hasta 14% molar para una longitud de excitación de  $\lambda_{ex}=250$  nm.

Se observan picos intensos en  $\lambda=591$  nm, que corresponde a la transición  $^5D_0 \rightarrow ^1F_1$  y en  $\lambda=606$  nm (transición  $^5D_0 \rightarrow ^1F_2$ ) (82) (83). A esta última transición le corresponde normalmente un solo pico pero en los espectros obtenidos también se le atribuye el pico en  $\lambda=630$  nm. Además se observan dos picos más en  $\lambda=650$  nm y 710 nm correspondientes a las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$  respectivamente. La banda de luminiscencia que se encuentra desde 400 a 500 nm con un máximo en 467 nm corresponde a la lámpara de xenón del equipo.

La intensidad del espectro es proporcional a la concentración de europio en las muestras. Sin embargo, se observa que la muestra con 14% de europio no es la más luminiscente aun cuando se supone tiene la mayor concentración de europio. Esto se debe a que la intensidad del espectro correspondiente a ciertas transiciones es proporcional al número de fósforos en la muestra, si la muestra tiene un mayor espesor entonces tendrá más centros de luminiscencia. Las muestras no tienen los mismos espesores, por lo que se normalizó la intensidad del pico más intenso

correspondiente a  $\lambda=606$  nm para cada una de las muestras dividiendo ese valor por el espesor promedio de la película. Los resultados se muestran en la Figura 43.

Investigaciones de K. Smits y colaboradores (84) así como J. Ovenstone y col. (85) demostraron que es posible determinar la estructura de la zirconia dopada con europio a partir de los espectros de luminiscencia de las muestras. Determinaron que la posición de la banda de luminiscencia correspondiente a la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  del  $\text{Eu}^{3+}$  provoca un pico en 613 nm para la fase monoclinica y 607 nm para las fases tetragonal y cúbica del  $\text{ZrO}_2$ . Esta transición de tipo dipolo eléctrico está permitida sólo cuando el ion ocupa un sitio de baja simetría sin centro de inversión en la red de la matriz y por lo tanto depende del entorno en el que se encuentra el ion. Cuando el ion  $\text{Eu}^{3+}$  se incorpora en el sitio del  $\text{Zr}^{4+}$  provoca deformaciones en la red debido a la diferencia de radios iónicos. Estas deformaciones disminuyen la simetría del sitio.

Anteriormente se identificó que la zirconia de las películas dopadas con europio tiene una fase cúbica mayoritaria y una fase monoclinica minoritaria. En las muestras analizadas en este trabajo, el pico más intenso se encuentra en  $\lambda=606$  nm, longitud de onda que coincide con los resultados de Smits y colaboradores con respecto a la identificación de la fase, demostrando así la incorporación del europio en la red del  $\text{ZrO}_2$ .

El segundo pico más intenso en  $\lambda=591$  nm, correspondiente a la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  se debe a una interacción tipo dipolo magnético que no depende del entorno en el que se encuentra el ion y por lo tanto no depende del sitio o la simetría que tiene el ion  $\text{Eu}^{3+}$  en la matriz.

Tomando en cuenta las dos transiciones mencionadas anteriormente, se puede calcular la razón R entre las intensidades de los picos correspondientes al dipolo eléctrico y magnético como una medida de la simetría del sitio que ocupa el ion en la matriz (86) (87). Entre mayor es el cociente, menor es la simetría del sitio que ocupa. En la Tabla 13, se muestran los cocientes para cada dopaje. Los cambios en los valores de R según el porcentaje de dopaje no varían lo suficiente como para poder establecer una tendencia pero sí se pueden comparar los valores con los obtenidos en otros trabajos.

G. Ehrhart y colaboradores (87) analizaron el efecto de la sinterización en películas amorfas de  $\text{ZrO}_2$  dopadas con europio. Los valores del cociente R que encontraron son del orden de 4 para una temperatura de sinterizado de  $400^\circ\text{C}$  y una matriz  $\text{ZrO}_2$  amorfa. Sus valores disminuyen hasta un valor de 1.68 para un dopaje de 5% de europio y una temperatura de sinterizado de  $550^\circ\text{C}$ . Ellos le atribuyen a la disminución al valor de R a cambios en la estructura de la matriz. Tomando al valor del cociente igual a 4 como un mínimo en la simetría (ya que la matriz se encuentra en su fase amorfa), los valores encontrados en la Tabla 13 muestran que el sitio del  $\text{Eu}^{3+}$  en la red tiende a ser simétrico.

Porcentaje de europio en la muestra	Intensidad del espectro en $\lambda=591$ nm	Intensidad del espectro en $\lambda=606$ nm	Cociente R
2	19352	22366	1.156
4	46010	55664	1.210
6	35162	44782	1.274
8	138699	182163	1.313
10	138411	180000	1.300
12	192324	218719	1.137
14	354479	392175	1.106

Tabla 13. Valores del cociente R obtenidos a partir del espectro de luminiscencia de  $\text{Eu}^{3+}$  en películas de  $\text{ZrO}_2$  cúbica como función del porcentaje de dopaje de europio.

En la Figura 44, la intensidad normalizada alcanza un máximo para 10% de dopaje, lo que se puede traducir en la formación de aglomerados de iones  $\text{Eu}^{3+}$  cuando aumenta su concentración provocando una “extinción” (o quenching en inglés) por concentración de la luminiscencia de los iones (88). Para mayores porcentajes, los aglomerados de iones provocan el “quenching” disminuyendo la intensidad del pico de emisión. Este máximo es un máximo en la intensidad de la luminiscencia más no en la incorporación del europio en la red.

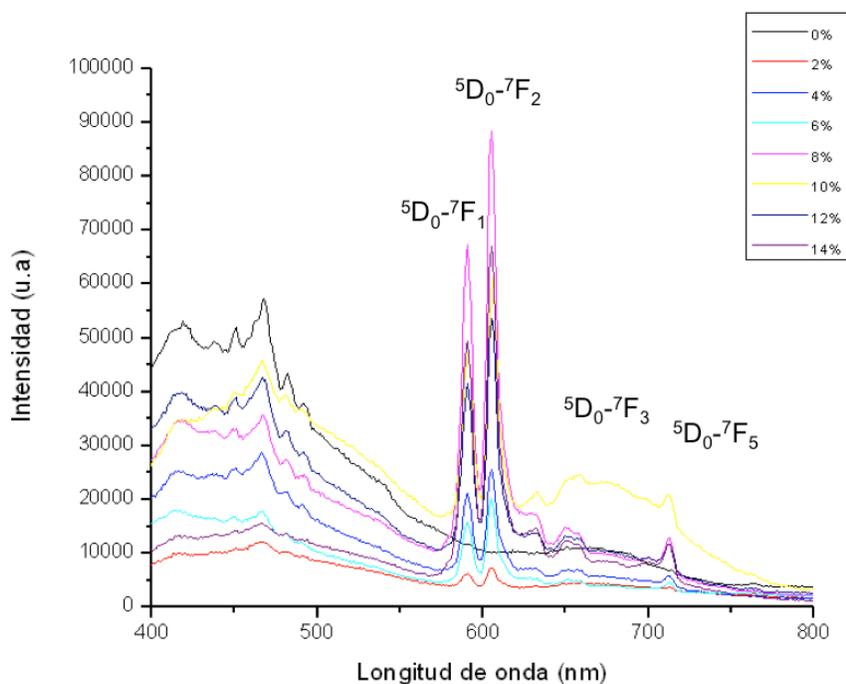


Figura 43. Espectros de luminiscencia de películas dopadas con europio a distintas concentraciones,  $\lambda_{\text{ex}}=250\text{nm}$ .

En la Figura 45, se muestran los espectros de fluorescencia de dos películas de  $Zr_{0.90}O_{2-\delta}$   $Eu_{0.10}$  depositadas con distintos gases acarreadores, aire y nitrógeno. Los espectros son prácticamente iguales aunque el espesor de la película depositada con nitrógeno tiene un espesor 135.8 nm mayor a la muestra depositada con aire, lo que indica que se incorporó más europio en la película depositada con aire. No se realizaron más pruebas con respecto a los gases de depósito.

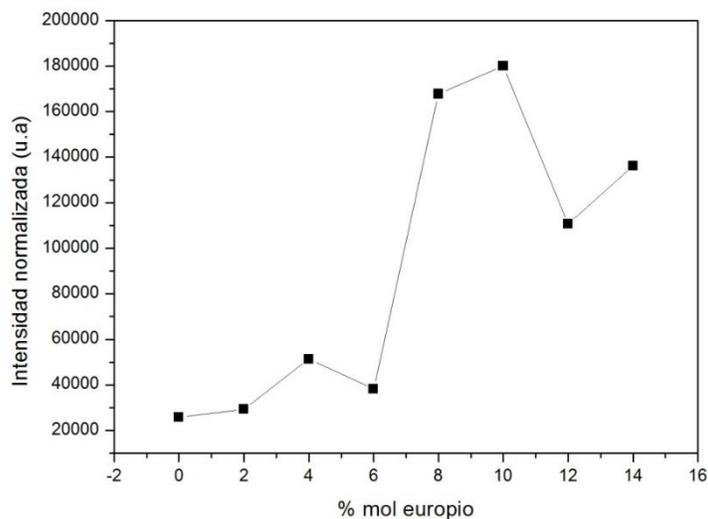


Figura 44. Normalización de la intensidad del pico correspondiente a  $\lambda=606\text{nm}$  con el espesor de las muestras.

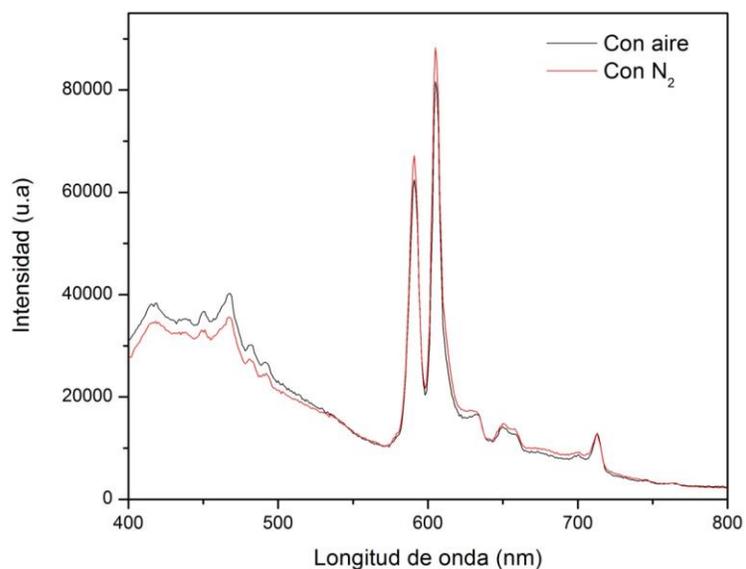


Figura 45. Espectros de luminiscencia de películas dopadas con europio a distintos gases acarreadores,  $\lambda_{ex}=250\text{nm}$ .

## 6. Medición de espesores por transmitancia

Los espectros de transmitancia se muestran en la Figura 46 y 47. Se puede ver que las películas son altamente transparentes en el visible y en regiones cercanas al infrarrojo independientemente de la temperatura de depósito o del dopaje. La transmitancia promedio, en el rango desde 400 a 800 nm, es de aproximadamente 80%.

Se midió el espesor de las películas a partir de estos espectros de transmitancia utilizando picos de interferencia consecutivos y la ecuación (39). Los espesores varían entre los 200 y 600 nm.

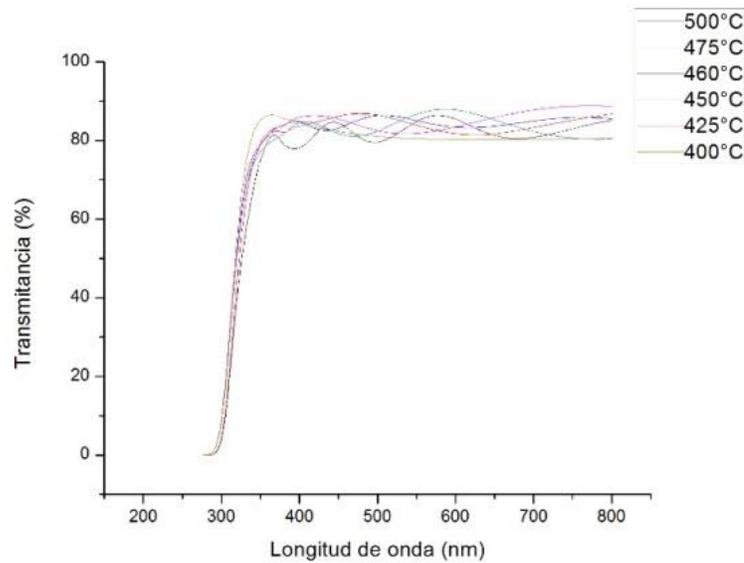


Figura 46. Espectros de transmitancia de las películas depositadas a distintas temperaturas.

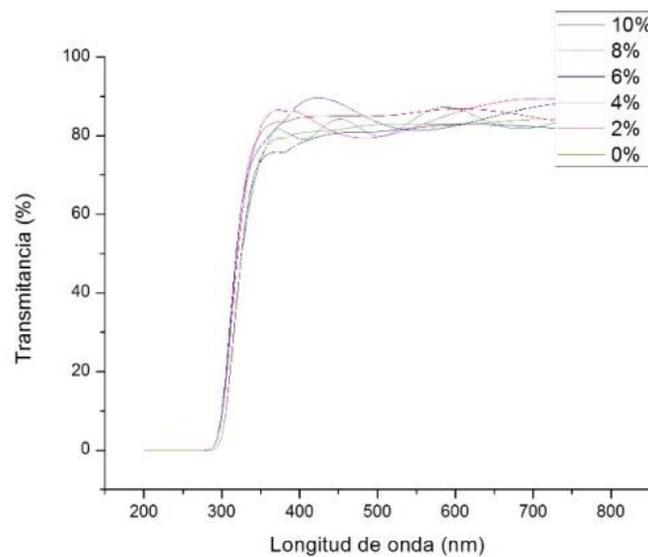
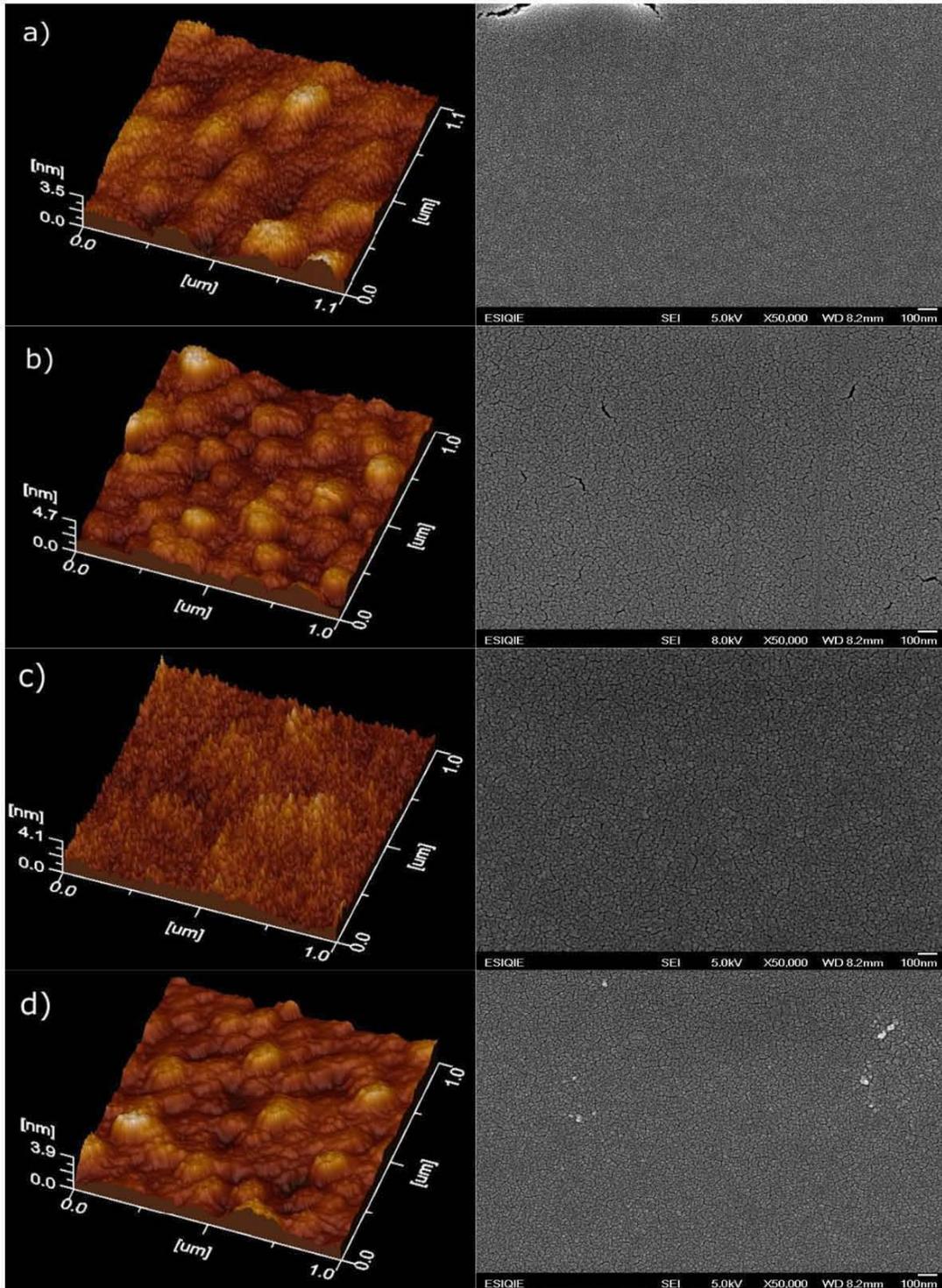


Figura 47. Espectros de transmitancia de películas de  $ZrO_2:Eu$  a distintas concentraciones.

### 7. Morfología de las películas

Las propiedades eléctricas de las películas dependen de la microestructura de la muestra por lo que estudiar la morfología de las películas es de suma importancia. A continuación se muestran las micrografías de MEB y AFM de las muestras a las que se les midió impedancias.



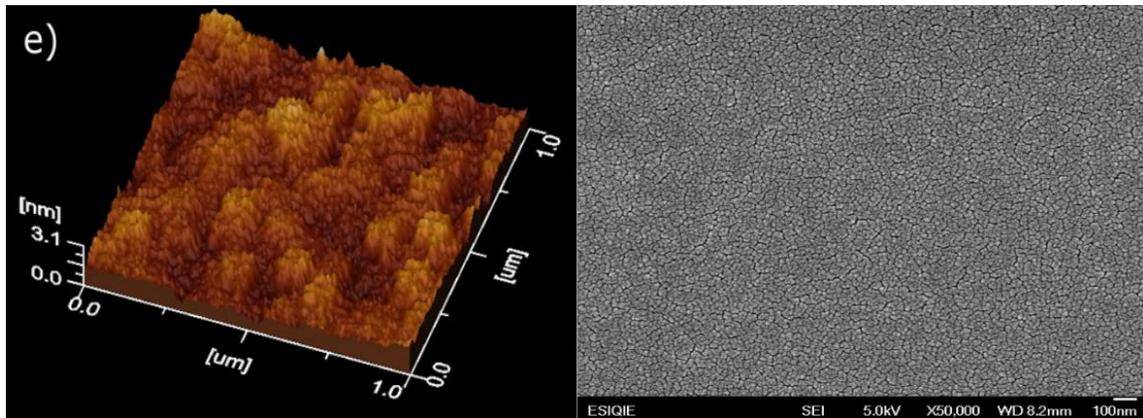


Figura 48. Micrografías de AFM y MEB para las muestras de  $ZrO_2$  dopadas con a) 0%., b) 4%, c) 8% y d) 10% e) 12% de europio.

Las micrografías de AFM (Figura 48) muestran que todas las películas están formadas por aglomerados de pequeños cristales. El tamaño de los aglomerados varía según la muestra. En particular en la muestra  $Zr_{0.92}O_2:Eu_{0.08}$  se notan pocos aglomerados pero muchos cristales en la superficie. Estas observaciones concuerdan con los tamaños de cristal obtenidos por refinamiento cuyos valores se encuentran en el rango de 7.05 a 9 nm.

La superficie de las películas parece bastante homogénea, con pocas partículas grandes en la superficie. En algunas muestras se ven fracturas. Estas pueden haberse formado por el sinterizado, o por el choque térmico después del sinterizado. Las fronteras de grano son muy visibles en las micrografías de MEB, lo que indica que la separación entre granos es grande. También se notan algunas grietas en la superficie que se podrían deber al recocido.

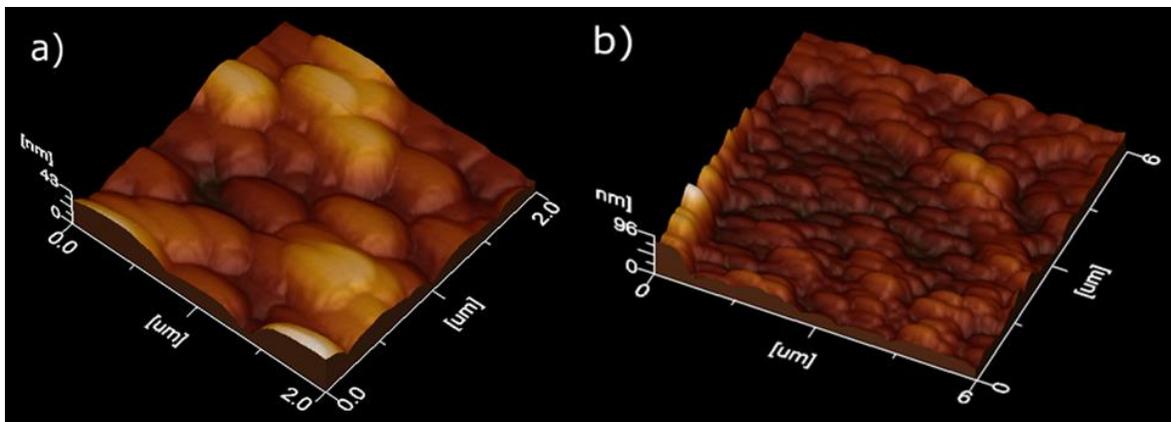


Figura 49. Muestra con 4% de europio depositada sobre ITO a una escala de a) 2 micras b) 6 micras .

Como se observa en la Figura 49, el tamaño de cristal del  $ZrO_2$  aumenta significativamente en las muestras depositadas sobre ITO. Según las micrografías de AFM son del orden de las micras y no de los nanómetros como las muestras depositadas sobre vidrio. Sin embargo no se logró

confirmar el efecto de este cambio en el tamaño de cristal ya que no fue posible medir la impedancia de estas muestras.

## 8. Mediciones de impedancia

### a) Calibración del equipo

En primer lugar se calibró el equipo de impedancia Solartron SI 1260. Para esto se utilizó el módulo de calibración de fábrica compuesto por un circuito como se muestra a continuación:

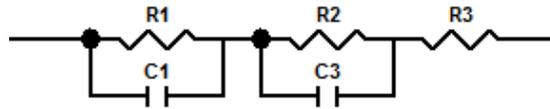


Figura 50. Circuito del módulo de calibración del equipo de impedancias.

donde

Resistencias	Capacitancias
$R_1=6.8 \text{ k}\Omega$	$C_1=4.7 \text{ }\mu\text{F}$
$R_2=1 \text{ k}\Omega$	$C_2=0.1 \text{ }\mu\text{F}$
$R_3=1.8 \text{ k}\Omega$	

El diagrama de Nyquist obtenido se muestra en la Figura 51. Las impedancias que aparecen a frecuencias altas no se deben al circuito del módulo de calibración ya que este sólo se compone de dos circuitos RC en serie. Con el objetivo de determinar el efecto de estas impedancias a altas frecuencias, se les asoció un circuito RC para obtener el valor de la resistencia y capacitancia que introducen en las mediciones.

Los errores en los valores de resistencia y capacitancia son relativamente bajos (Tabla 14). Las impedancias para frecuencias altas introducen un error en las mediciones. Estas impedancias se le atribuyen a una falla del equipo que no impide la obtención de valores de inductancias resistivas y capacitivas con errores porcentuales bajos.

Para corroborar la calibración con el módulo, se utilizó un circuito RC con valores de resistencia del orden de los  $\text{M}\Omega$  (que corresponde al valor de las resistencias obtenidas en la zirconia). En la Figura 52 se muestra la curva obtenida en el plano de impedancias.

Ajuste por circuito equivalente	Valor real	Frecuencia en la que aparece Z'' máxima	Error porcentual	
			Resistencia	Capacitancia
R <sub>1</sub> =1800 ohms C <sub>1</sub> = 2,204x10 <sup>-10</sup> F	-----	398107.2	-----	-----
R <sub>2</sub> =1000 ohms, C <sub>2</sub> =1.0424x10 <sup>-7</sup> F	R <sub>2</sub> =1000 ohms, C <sub>2</sub> =0.1x10 <sup>-6</sup> F	1584.893	0	4.24
R <sub>3</sub> =6800 ohms, C <sub>3</sub> =4.9367x10 <sup>-6</sup> F	R <sub>3</sub> =6800 ohms, C <sub>3</sub> =4.7x10 <sup>-6</sup> F	5.01187	0	5.04

Tabla 14. Errores porcentuales en las capacitancias y resistencias en la calibración del equipo con el módulo de calibración de fábrica..

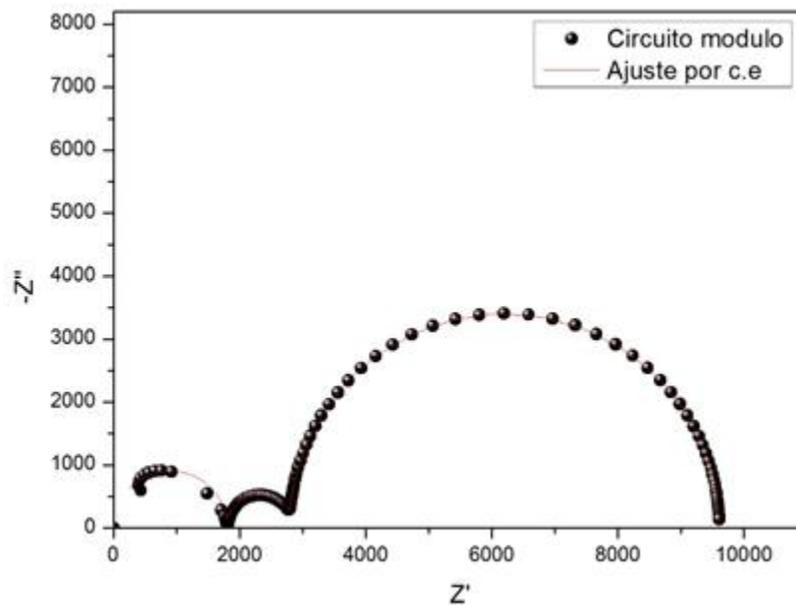


Figura 51. Gráfica de impedancias para el módulo de calibra

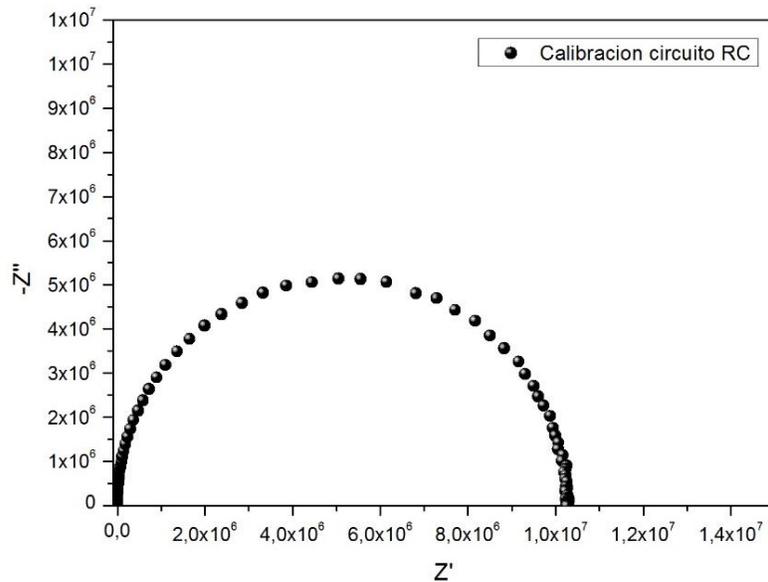


Figura 52. Gráfica obtenida para la calibración del equipo con un circuito RC.

Los errores porcentuales también son bajos (ver Tabla 15), por lo que aun cuando existe una resistencia y capacitancia adicional en las mediciones debido al equipo, los resultados siguen teniendo un error aceptable. Es importante notar que en la gráfica aparecen resistencias negativas para frecuencias altas (desde 1MHz hasta  $2.8 \times 10^5$  Hz). Las impedancias espurias encontradas en la calibración con el módulo de fábrica tienen un máximo para una frecuencia de  $3.8 \times 10^5$  Hz que justamente se encuentra en el intervalo de frecuencias en el que aparecen resistencias negativas. Por lo tanto, se puede concluir que estas resistencias se deben a un error del equipo.

Ajuste por circuito equivalente	Valor real	Error porcentual (%)	
		Resistencia	Capacitancia
$R_2 = 1.026 \times 10^7$ ohms, $C_2 = 1.067 \times 10^{-10}$ F	$R_2 = 10 \times 10^6$ ohms, $C_2 = 101 \times 10^{-12}$ F	2.6	5.6

Tabla 15. Resultados de la calibración del equipo con un circuito RC.

Una vez calibrado el equipo se procedió a medir la impedancia de las muestras de  $ZrO_2$  dopadas con distintas concentraciones de europio a distintas temperaturas, empezando en  $275^\circ\text{C}$  y subiendo con un paso de  $25^\circ\text{C}$  hasta los  $475^\circ\text{C}$ . Entre cada medición de temperatura se esperó un tiempo de 30 minutos para alcanzar el equilibrio térmico entre la muestra y el medio. El circuito equivalente que se utilizó para encontrar las resistencias y capacitancias se muestra a continuación:

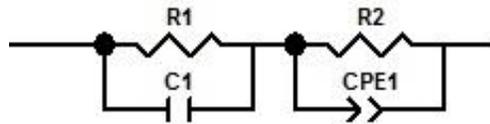


Figura 53. Circuito equivalente utilizado para las muestras de  $Zr_{1-x}O_{2-\delta}:Eu_x$ .

Las gráficas obtenidas en el plano de impedancias siguen la misma tendencia para todas las muestras, por lo que sólo se incluyen aquí las gráficas de la muestra  $Zr_{0.90}O_{2-\delta}:Eu_{0.1}$  (Figura 54). La capacitancia asociada al semicírculo que se forma a altas frecuencias es del orden de  $10^{-11}F$  y la de bajas frecuencias, del orden de  $10^{-7}F$ . Generalmente se le asocian a estos valores, resistencias de grano y frontera de grano respectivamente. Como se muestra en el circuito equivalente, el grano se modeló con un capacitor en paralelo con una resistencia mientras que la frontera de grano se modeló con un elemento de fase constante (CPE por sus siglas en inglés) en paralelo con una resistencia. La conductividad de las muestras se calculó a partir de la ecuación:

$$\sigma = \frac{K}{R} \quad (42)$$

donde K es el factor geométrico

$$K = \frac{l}{A} \quad (43)$$

y l es la distancia entre electrodos, A es el área transversal que atraviesan las cargas al desplazarse de un electrodo a otro. Las muestras se midieron en la configuración planar (Figura 25) por lo que el área en la ecuación 42 se calculó como el producto de la distancia promedio entre electrodos por el espesor de la película. Los espesores de las películas se encuentran entre 300 y 500nm, por lo que se obtuvieron constantes geométricas del orden de  $10^6 m^{-1}$ .

A medida que aumenta la temperatura, las resistencias para el grano y la frontera de grano disminuyen aunque la resistencia en la frontera de grano disminuye poco y sigue siendo considerable para temperaturas de  $450^\circ C$ , este efecto ya se ha reportado para bajas temperaturas (89, 90). Esto nos indica que a bajas temperaturas (que corresponden al rango de medición de estas muestras) el mecanismo de difusión de los iones oxígeno se lleva a cabo a través de los granos (ver Figura 54).

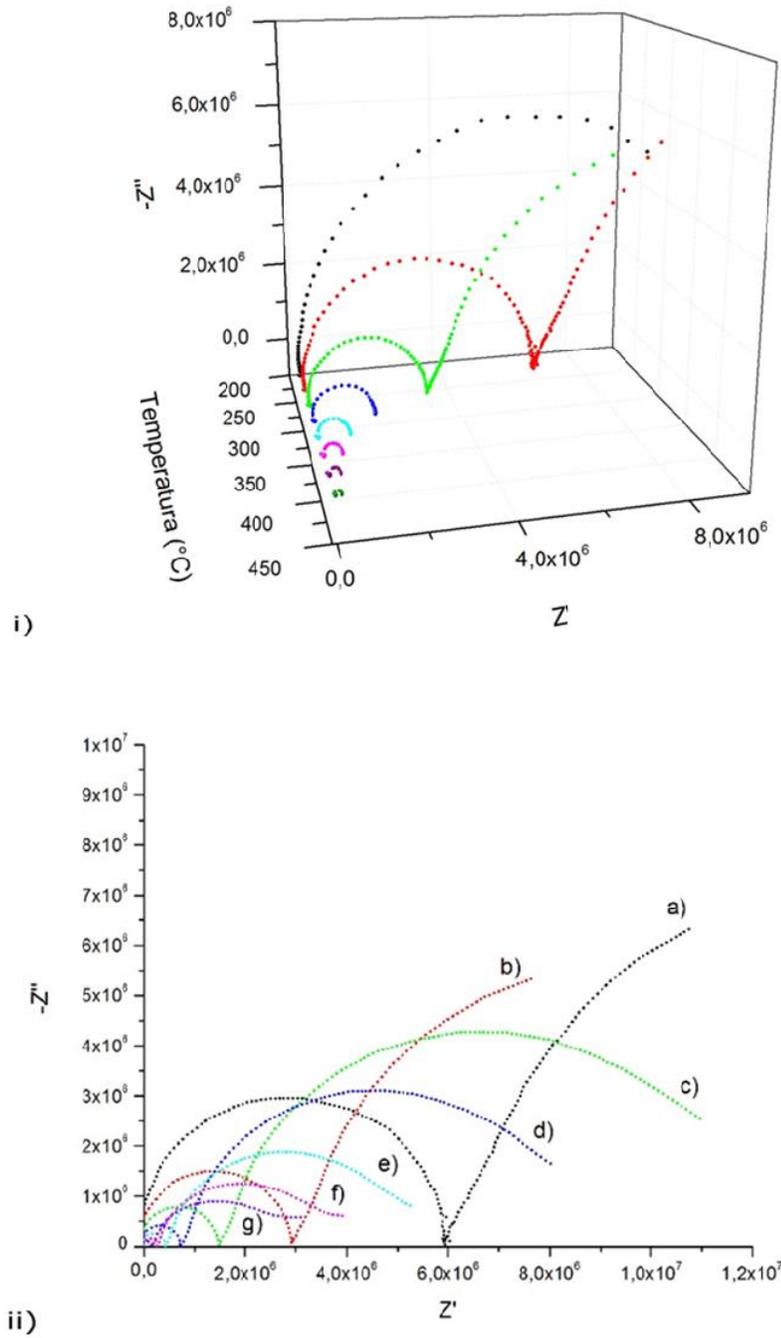


Figura 54. Impedancias para la muestra  $Zr_{0.90}O_2:Eu_{0.10}$  a varias temperaturas i) en 3D y ii) Diagrama de Nyquist s, a)  $275^{\circ}C$ , b)  $300^{\circ}C$ , c)  $325^{\circ}C$ , d)  $350^{\circ}C$ , e)  $375^{\circ}C$ , f)  $400^{\circ}C$ , g)  $425^{\circ}C$ , h)  $450^{\circ}C$ ,  $475^{\circ}C$ .

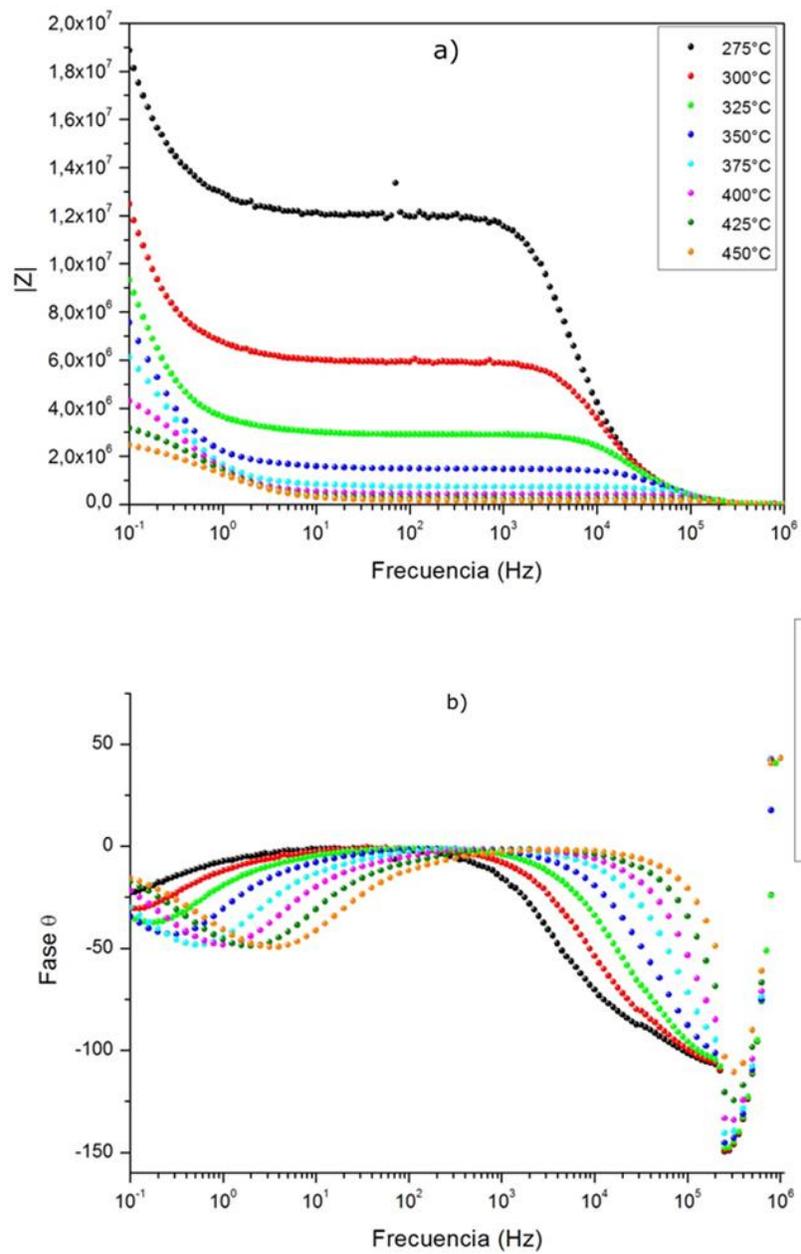


Figura 55. Diagrama de Bode a) magnitud b) fase para la muestra con 10% de europio.

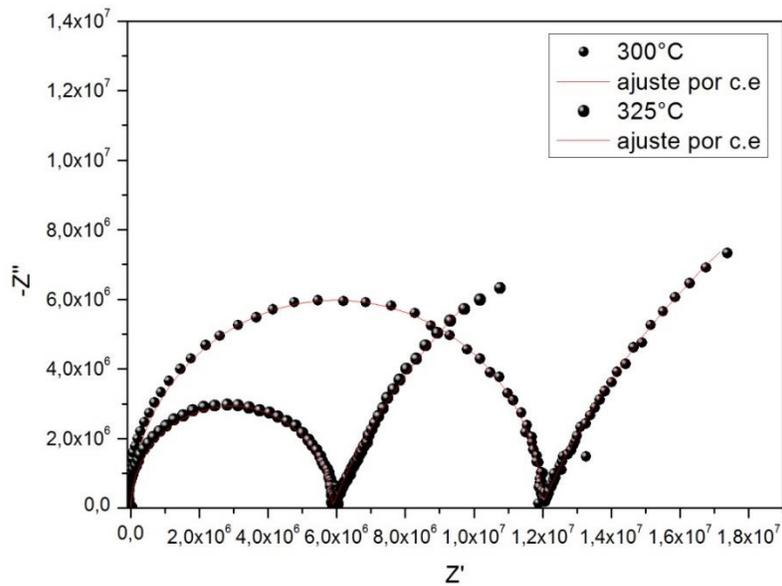


Figura 56. Impedancias de la muestra con 10% de europio a 300°C y 325°C así como sus ajustes por circuitos equivalentes.

La Figura 55 muestra las gráficas de Bode de la magnitud de  $Z$  (Figura 55 a)) y la fase (Figura 55 b)) contra la frecuencia. Los diagramas de Bode muestran un pico cuando el cambio de fase de la impedancia es máxima. En la gráfica de Bode para la fase, para altas frecuencias los puntos deberían comenzar en cero pero comienzan en 50. Este error se debe, como ya se mencionó anteriormente, al equipo.

El ajuste circuitos equivalentes (Figura 56) para estas dos temperaturas simula muy bien la microestructura de la muestra ya que hay muy poca diferencia entre la gráfica experimental y el ajuste. Este ajuste se realizó todas las muestras, a partir del cual se obtuvieron las resistencias correspondientes así como las conductividades.

El comportamiento eléctrico de las películas delgadas varía con el espesor de las películas, por lo que primero se realizó un breve estudio del cambio de estas propiedades con el espesor.

### b) Propiedades eléctricas y espesor de la película

Las gráficas en la Figura 57 muestran la dependencia de la conductividad del grano y la frontera de grano con la temperatura. Para el grano, las conductividades tienen un comportamiento exponencial con la temperatura ya que las gráficas de Arrhenius son rectas. La conductividad en la frontera de grano no sigue un comportamiento de Arrhenius puesto que las gráficas que se obtienen no son rectas (Figura 57 b).

En las gráficas de la Figura 59 se muestra la dependencia de la conductividad con el espesor de las películas. La energía de activación obtenida a partir de la pendiente de la recta para el grano, no varía significativamente con el espesor (Figura 58 a)). Para la frontera de grano, la conductividad disminuye en general para todos los espesores (Figura 58)). La conductividad en el grano parece seguir el mismo comportamiento que el material en bulto pero la frontera de grano tiene un comportamiento diferente a lo reportado en otros trabajos. Se tendrían que realizar mediciones de impedancia en muestras de mayores y menores espesores para obtener una mejor estadística.

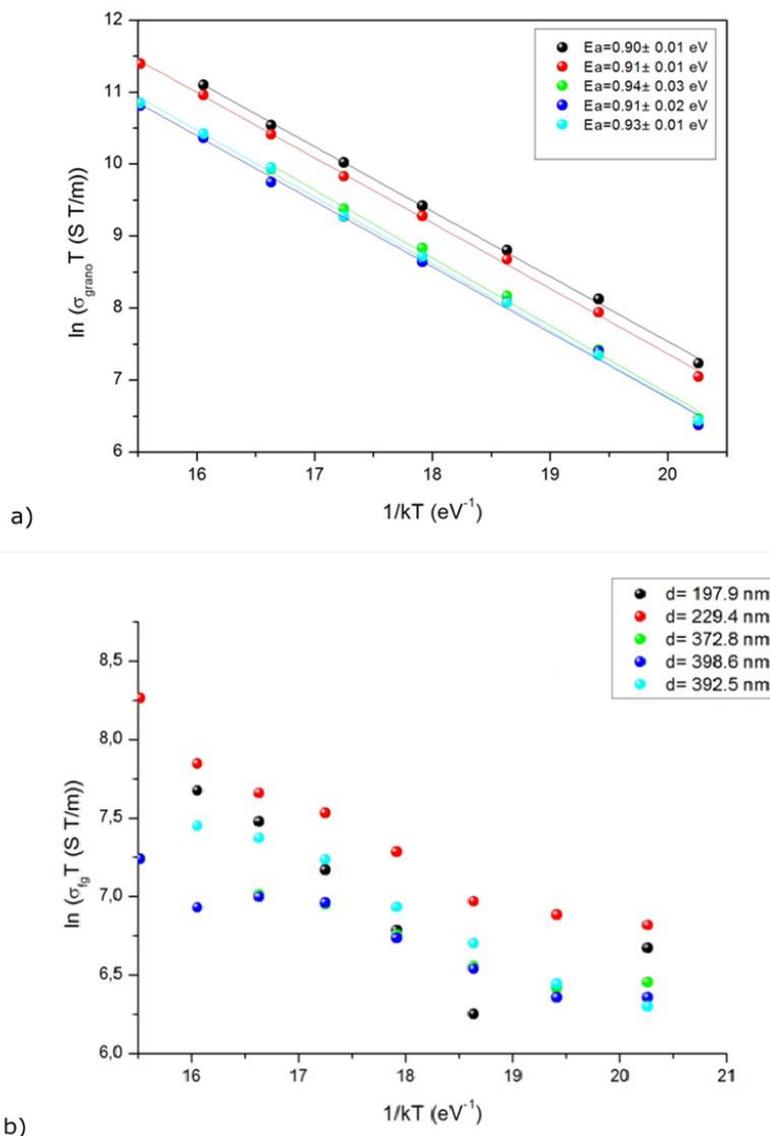


Figura 57. Curvas de Arrhenius a) del grano y b) la frontera de grano según el espesor de las películas.

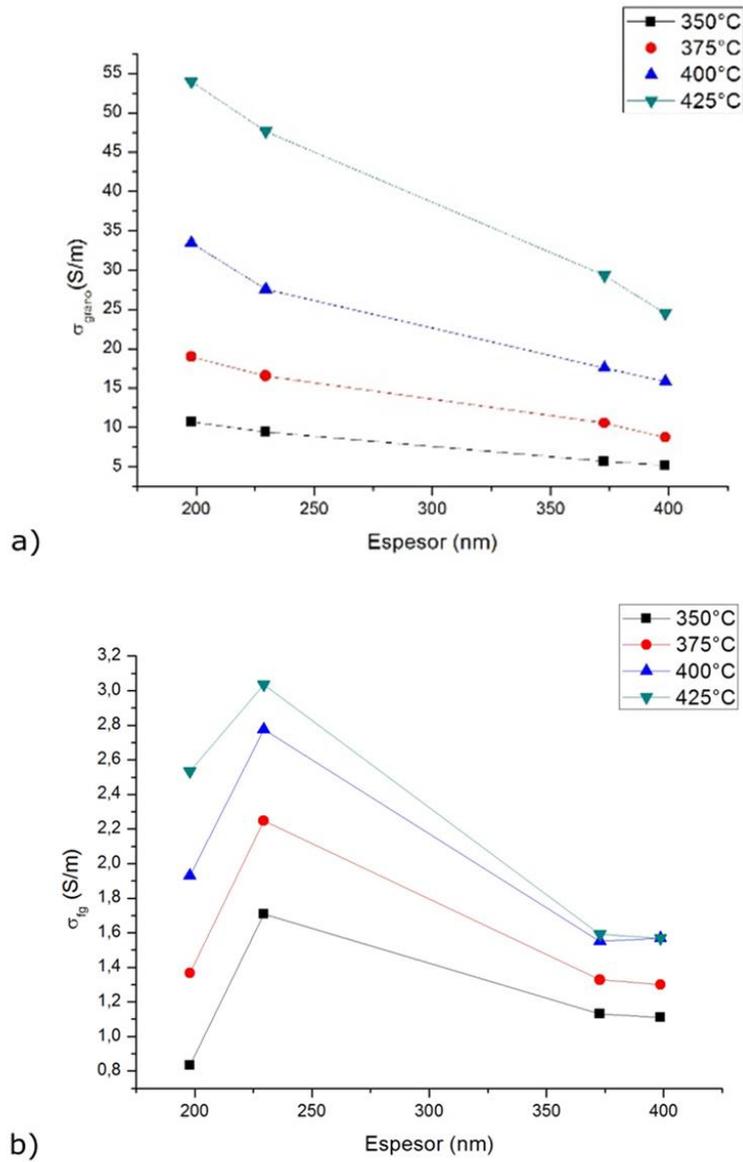


Figura 58. Variación de la conductividad a) del grano b) de la frontera de grano con el espesor a distintas temperaturas.

En la Figura 58 a) se observa que la conductividad del grano disminuye cuando el espesor aumenta y cuando la temperatura disminuye pero que la conductividad en la frontera de grano (Figura 58 b)) aumenta hasta un espesor de 270 nm y luego disminuye (es decir que no tiene un comportamiento de Arrhenius).

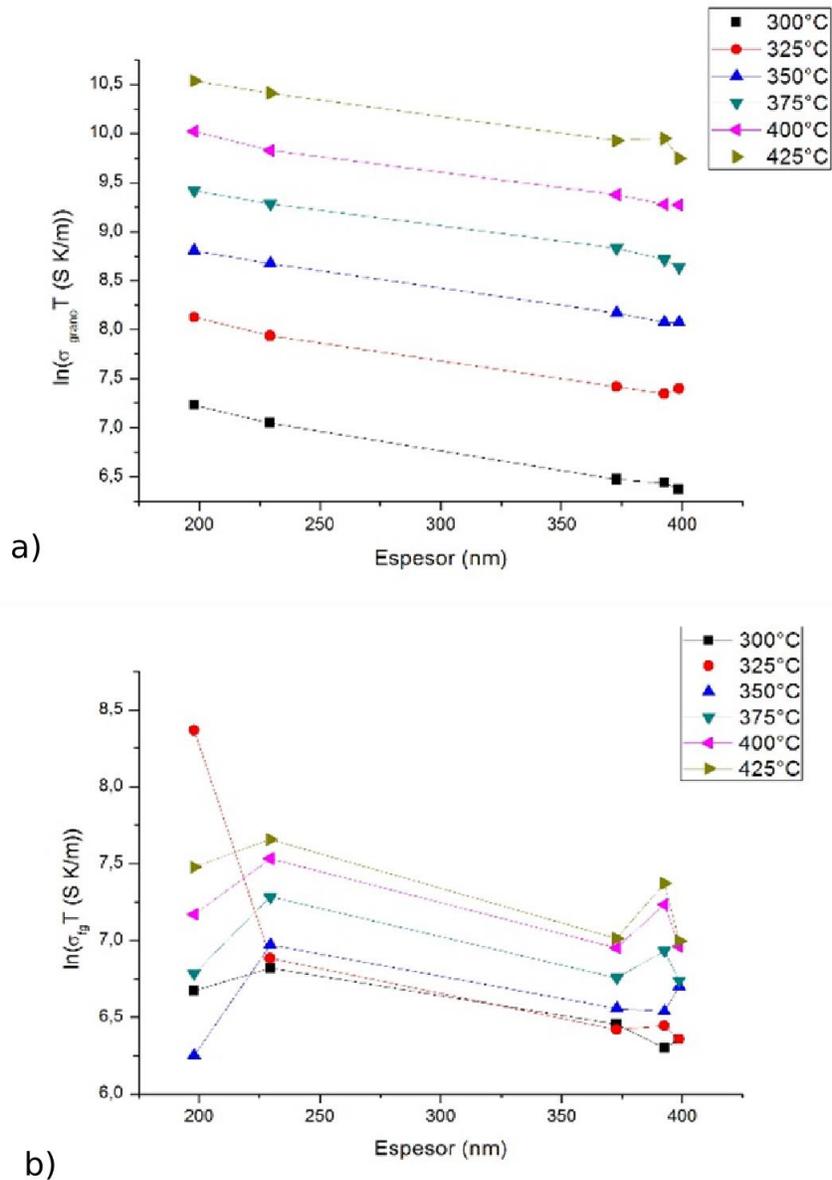


Figura 59. Gráficas de Arrhenius de la conductividad a) del grano y b) la frontera de grano en función del espesor.

En la Tabla 16 se muestran los espesores de las películas con distintos porcentajes de europio a las cuales se les midió la impedancia. Como se puede observar, los espesores de las películas varían entre 237.7 nm y 617 nm. Las películas delgadas que tienen espesores menores a 350 nm son las muestras correspondientes a 2% y 10% de dopaje de europio.

Muestra	Espesor de la película (nm)
ZrO <sub>2</sub>	617.1
Zr <sub>0.98</sub> O <sub>2</sub> :Eu <sub>0.02</sub>	237.7
Zr <sub>0.96</sub> O <sub>2</sub> :Eu <sub>0.04</sub>	450.2
Zr <sub>0.94</sub> O <sub>2</sub> :Eu <sub>0.06</sub>	461.7
Zr <sub>0.92</sub> O <sub>2</sub> :Eu <sub>0.08</sub>	462.8
Zr <sub>0.90</sub> O <sub>2</sub> :Eu <sub>0.10</sub>	329.8
Zr <sub>0.88</sub> O <sub>2</sub> :Eu <sub>0.12</sub>	451.5

Tabla 16. Espesores de las películas con distintos dopajes de Eu.

### c) Conductividades y energías de activación para el grano

La energía de activación del grano para todas las muestras se determinó a partir de las gráficas de Arrhenius a una temperatura de 350°C (ver Figura 60).

Las gráficas en la Figura 61 indican que la conductividad en el grano aumenta con la temperatura y que existen dos máximos en la conductividad que corresponden a 2% y 10% de europio. Estas muestras tienen los menores espesores de todas las muestras. Los espesores de estas películas son 238 y 330 nm respectivamente. Se encontró anteriormente que la conductividad aumenta cuando el espesor disminuye, lo que podría explicar porque se encuentran un máximo en estos dos porcentajes de dopaje. A los dos máximos en la conductividad le corresponden dos mínimos en la energía de activación lo que es consistente con la teoría.

La gráfica de energía de activación y la conductividad (Figura 62) muestra que estas dos cantidades son relativamente constante con ligeras variaciones (Tabla 17) para 2% y 10%, que como ya se mencionó anteriormente, se podrían deber a los bajos espesores de las películas. La energía de activación tiene un valor de 1.01 eV en promedio. La conductividad tiene un valor promedio de 5.6 S/m. El valor de la conductividad para 0% de europio es ligeramente menor que para otros porcentajes.

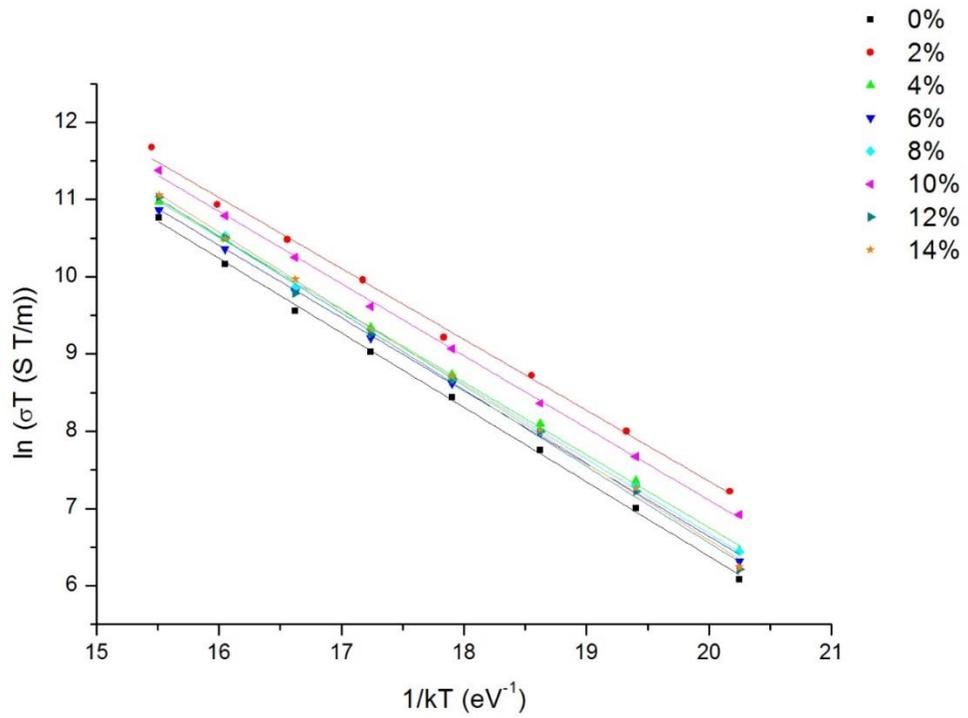


Figura 60. Gráficas de Arrhenius para el grano de las muestras de  $\text{ZrO}_2$  con distintas concentraciones de europio.

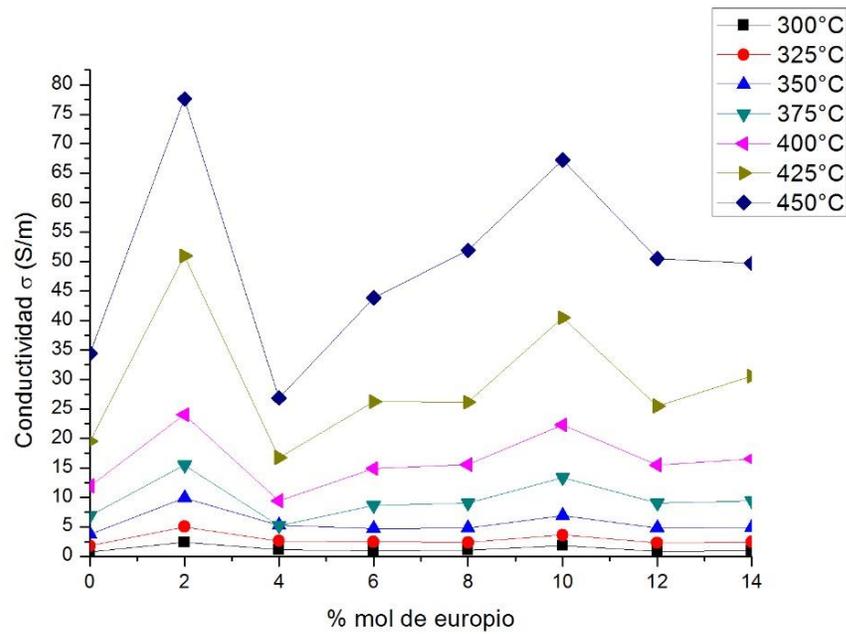


Figura 61. Conductividades según el porcentaje de dopaje de europio para el grano a distintas temperaturas.

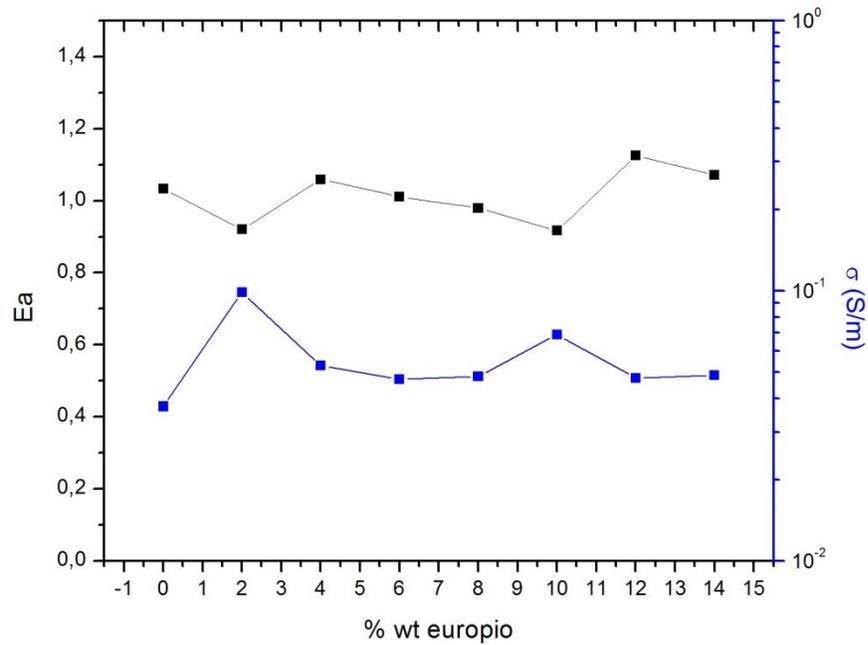


Figura 62. Energías de activación y conductividades para el grano según el porcentaje de europio a  $T=350^{\circ}\text{C}$ .

%dopaje	Conductividad grano (S/m)	Energía de activación Ea (eV)
<b>0</b>	3.72	1.03
<b>2</b>	9.86	0.92
<b>4</b>	5.28	1.05
<b>6</b>	4.70	1.01
<b>8</b>	4.80	0.98
<b>10</b>	6.87	0.91
<b>12</b>	4.76	1.12
<b>14</b>	4.86	1.07

Tabla 17. Valores de conductividades y energía de activación para las muestras con distintos porcentajes de europio.

#### d) Conductividades y energías de activación en la frontera de grano

Se obtuvieron las energías de activación de la frontera de grano para las muestras de zirconia dopada a partir de las gráficas de Arrhenius (ver Figura 63).

En la Figura 64 se muestran las energías de activación según el porcentaje de europio a una  $T=350^{\circ}\text{C}$ . Se puede observar que las energías de activación y las conductividades siguen misma tendencia que el grano, es decir que las variaciones son muy ligeras. El valor promedio en la energía de activación es de 0.33 eV y en la conductividad de 1.89 S/m que es 3 veces menor que la del grano (Tabla 18). La energía de activación para el  $\text{ZrO}_2$  sin dopar es ligeramente mayor al resto.

Se sabe que la conductividad en la frontera de grano es menor que la del grano, a este efecto se le llama efecto de bloqueo (“blocking effect”). Se ha demostrado que para el  $\text{ZrO}_2$ , desde el punto de vista eléctrico, la frontera de grano se compone de un núcleo positivo debido probablemente a una mayor concentración de vacancias de oxígeno. Esta carga del núcleo se compensa por zonas espaciales con una carga de signo opuesto (en este caso negativo). El núcleo positivo de las fronteras de grano repele a las vacancias de oxígeno y atrae cationes provocando una disminución de la concentración de vacancias de oxígeno y una acumulación de cationes (o segregación) aceptores en la zona de carga, en este caso de  $\text{Eu}^{3+}$ . Esto a su vez provoca una disminución en la conductividad (90, 91).

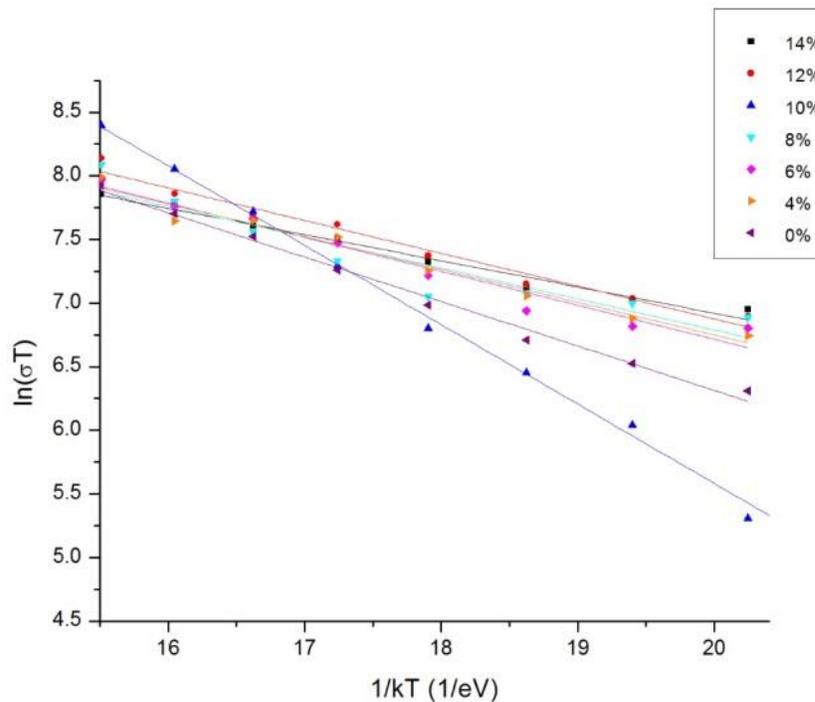


Figura 63. Gráficas de Arrhenius de la frontera de grano para las muestras de  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$  a distintas concentraciones.

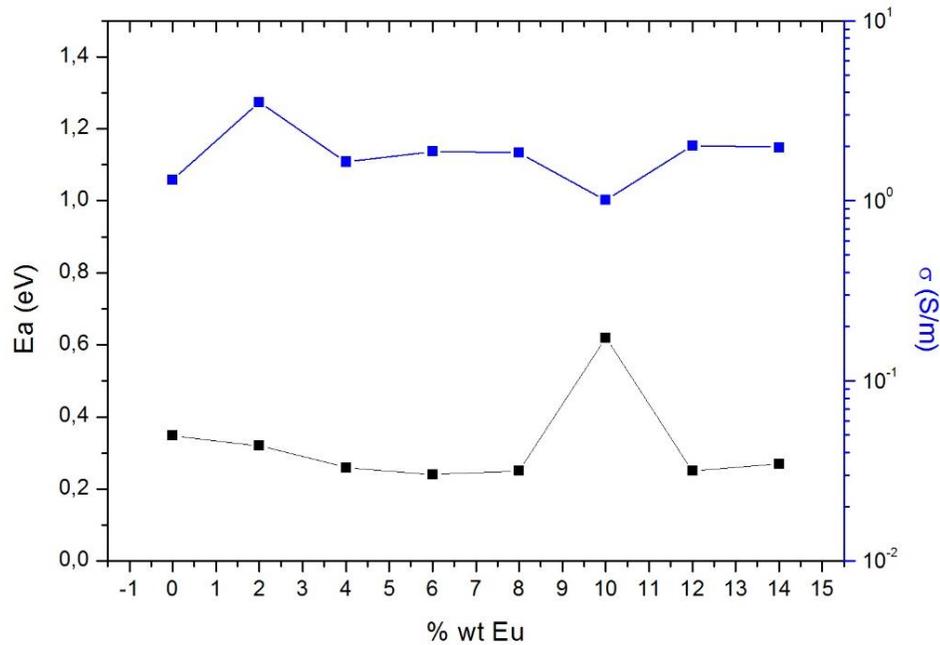


Figura 64. Energías de activación de la frontera de grano a distintas concentraciones de europio.

% dopaje	Conductividad grano (S/m)	Energía de activación (Ea)
<b>0</b>	1.31	0.34
<b>2</b>	3.54	0.32
<b>4</b>	1.65	0.26
<b>6</b>	1.88	0.24
<b>8</b>	1.85	0.25
<b>10</b>	1.01	0.62
<b>12</b>	2.03	0.25

Tabla 18. Conductividades y energías de activación de la frontera de grano a  $T=350^{\circ}\text{C}$ .

Este resultado está en acuerdo con los resultados encontrados en fluorescencia en donde se concluyó la formación de aglomerados de  $\text{Eu}^{3+}$  que provocaban un “quenching” de concentración que inhibía la fluorescencia de estos iones. Esta disminución en la conductividad provocaría un aumento en la energía de activación. Sin embargo, en este trabajo se encontró que la energía de activación aumenta en la frontera de grano aunque la conductividad no aumenta.

Una posible explicación de este fenómeno es que el potencial positivo del núcleo de la frontera de grano tiene un cierto valor (por ejemplo 0.25V para 8YSZ). Si el tamaño de grano es muy pequeño (del orden de los nanómetros), los potenciales de las fronteras de grano disminuyen lo que acarrea una mayor concentración de vacancias en la zona de carga espacial. Consecuentemente la energía de activación disminuiría (91, 92).

Otra posible explicación de la disminución en la energía de activación es que sean electrones los responsables de la conducción en la frontera de grano (aunque también exista conducción iónica) debida al tamaño de grano nanométrico (21). La energía necesaria para que los electrones se desplacen es menor que la energía necesaria para que los iones oxígeno se desplacen, de ahí la disminución en la energía de activación. En general, los materiales que se utilizan como electrolitos generan conductividad electrónica cuando se aumenta la temperatura.

Para determinar la contribución de cada portador de carga en la conductividad, se necesitaría variar la presión parcial de oxígeno y a partir de la ecuación (44) determinar la contribución de cada portador de carga a la conducción total.

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e^o p_{O_2}^{-r} \quad (44)$$

donde  $\sigma_i$  es la conductividad iónica independiente de la presión parcial de oxígeno y  $\sigma_e^o$  denota la conductividad electrónica dependiente de la temperatura. Para la región intrínseca (bajas temperaturas)  $r=1/6$ .

#### e) Conductividad total

La conductividad total se calcula con la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{\sigma_T} = \frac{1}{\sigma_g} + \frac{1}{\sigma_{fg}} \quad (45)$$

La zirconia dopada con europio al 10% en este trabajo tiene una conductividad total  $\sigma=0.06$  S/cm a 475°. La zirconia dopada con escandia al 8% en bulto (que tiene los mejores valores de conductividad en las estructuras tipo fluorita) a 800°C tiene una conductividad  $\sigma=0.12$  S/cm y la 8YSZ a 800°C tiene una conductividad  $\sigma=0.05$  S/cm (14), lo que significa que la conductividad obtenida para estas películas es muy buena con respecto a materiales en bulto.

Las conductividades de películas delgadas de 10YSZ sintetizadas por ablación láser se obtuvieron de trabajos de I. Kosacki y colaboradores (23) (ver Figura 65 a)). Para un espesor  $d=29$  nm obtienen  $\sigma=0.005$  S/cm y para  $d=15$  nm,  $\sigma=0.03$  S/cm a  $T=475^\circ\text{C}$ . Estos valores son menores que los obtenidos en este trabajo y con películas 100 veces más gruesas.

Como se puede apreciar en la Figura 65 b), la conductividad total baja debido a la contribución de la conductividad en la frontera de grano. Si se tomara sólo en cuenta la

conductividad del grano  $\sigma=1.17$  S/cm, el material sería un muy buen conductor iónico. Lo ideal sería eliminar la contribución de la frontera de grano en la que posiblemente hay conductividad

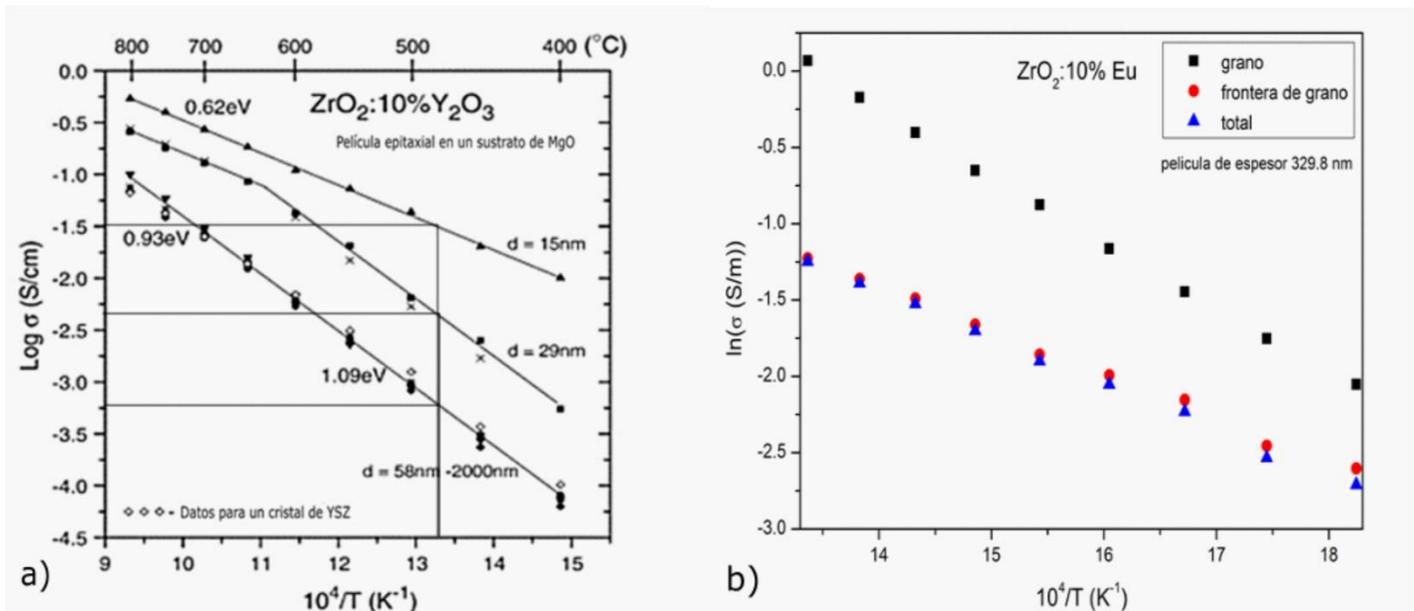


Figura 65.  $\log \sigma$  vs  $1/T$  a) para películas delgadas de 10YSZ y b) para películas de  $ZrO_2:10\% Eu$ .

#### f) Depósito de películas sobre contactos conductores

Con el propósito de medir la impedancia transversal, (ver Figura 26) se depositaron las películas sobre distintos contactos eléctricos: aluminio, ZnO:Al e ITO (óxido de estaño dopado con indio por sus siglas en inglés). El objetivo de medir la impedancia transversal es emular la configuración que se utiliza en las SOFCs, en las que el electrolito se deposita directamente sobre un cátodo o ánodo.

##### i) Electrodo de aluminio

El aluminio se depositó por evaporación al vacío. La película resultante tiene un espesor de aproximadamente 150 nm. Sobre esta película se depositaron las películas de  $ZrO_2: Eu$  teniendo cuidado de dejar un escalón libre de material sobre la película de aluminio que funciona como el electrodo 1. Finalmente se depositaron electrodos de aluminio en forma circular sobre la película de  $ZrO_2: Eu$  procurando no hacer contacto con el electrodo 1.

La Figura 66 muestra las micrografías se MEB de estas películas de aluminio. La superficie es bastante homogénea. Los granos parecen tener una forma circular.

Se detectó que una vez depositados los electrodos circulares sobre la película de  $ZrO_2: Eu$ , estos se conectaban al electrodo 1 imposibilitando las mediciones de impedancia. Una posible

explicación de este fenómeno son los “pinholes” que se estarían formando en la película. Los “pinholes” normalmente son visibles en las micrografías de MEB. Sin embargo no se observaron en las micrografías obtenidas.

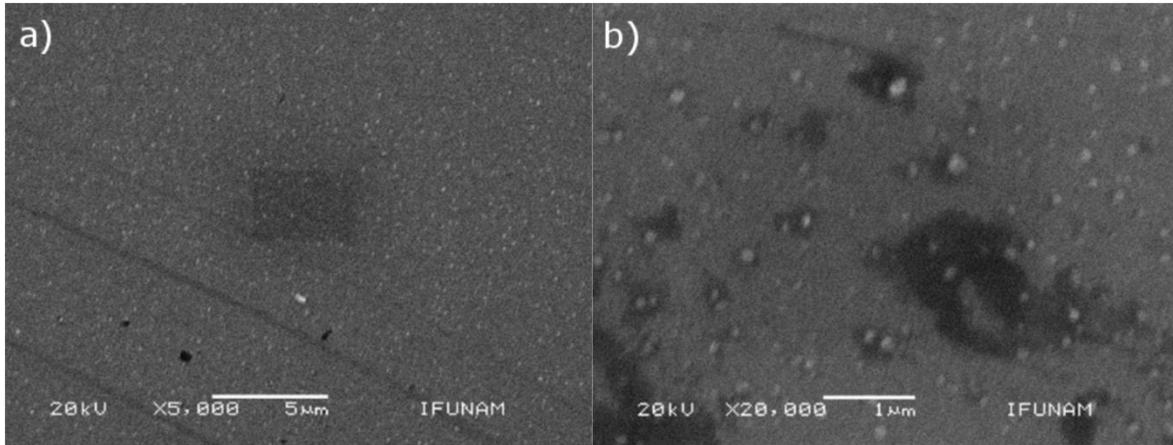


Figura 66. Micrografías de MEB del aluminio depositado sobre vidrio por evaporación térmica a) escala de 5 $\mu$ m y b) escala de 1 $\mu$ m.

Una segunda posibilidad es que la muestra no sea suficientemente densa de tal forma que los átomos de aluminio atraviesan la película de  $ZrO_2$ :Eu hasta conectarse con el electrodo 1. Por esta razón, se decidió recocer las muestras a 550°C durante 14 horas. Se eligió utilizar esta temperatura porque el vidrio se deforma a mayor temperatura.

#### ii) Caracterización de los contactos conductores de ZnO:Al

Se realizaron pruebas de estabilidad en distintos contactos conductores ya que las mediciones de impedancia se realizan durante aproximadamente 5 horas, aumentando la temperatura 25°C cada media hora hasta la oxidación de los electrodos de aluminio (que sucede a una temperatura aproximada de 500°C). A continuación se presentan los resultados de estas pruebas.

Se han obtenido muy buenos resultados con películas de ZnO:Al como contactos conductores. Las características físicas y eléctricas que presentan este tipo de películas se muestran en la Tabla 19 para distintas temperaturas de depósito.

La resistividad, concentración de portadores de cargas y movilidad para los dos depósitos no varían significativamente. Sin embargo, el tamaño de grano aumenta por un factor de tres, como se muestra en las micrografías de MEB (Figura 67) y la transmitancia en el visible disminuye considerablemente pasando de un 81% a un 42% en promedio en el visible (Figura 68).

Parámetros		
Temperatura de depósito	360°C	450°C
Espesor de la muestra	1075 nm	2577 nm
Tamaño de grano	34.9 nm	100 nm
Resistividad	$5.93 \times 10^{-3}$ ohms/cm	$1.31 \times 10^{-3}$ ohms/cm
Concentración de portadores de cargas	$1.72 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$1.635 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
Movilidad	$6.11 \text{ cm}^2/\text{V s}$	$29.08 \text{ cm}^2/\text{V s}$

Tabla 19. Comparación entre los parámetros físicos y eléctricos para películas depositadas a 360°C y 450°C.

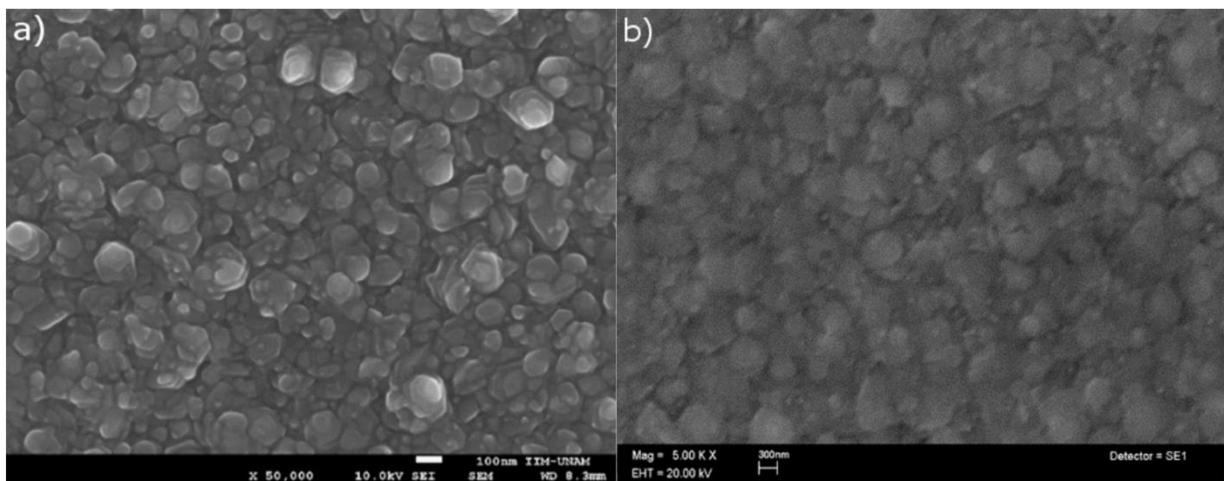


Figura 67. Micrografías de MEB de películas de ZnO:Al depositadas a a) 360°C y aumento de 50K y b) a 450°C y un aumento de 5K.

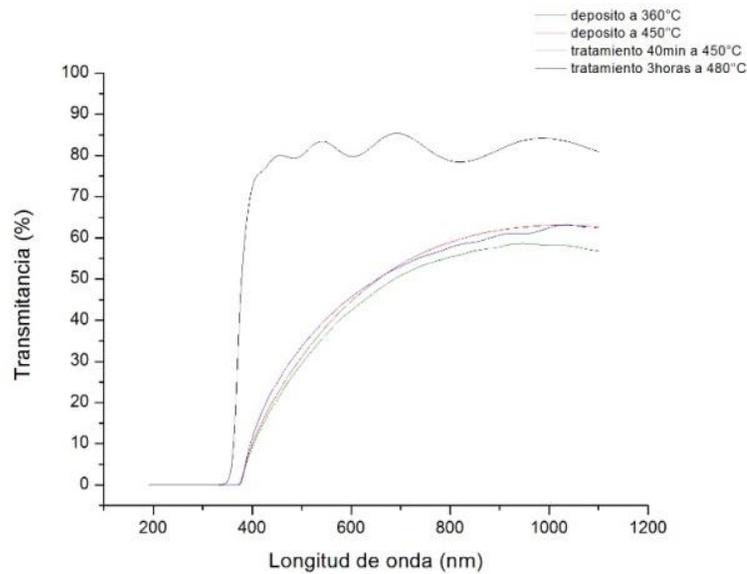


Figura 68. Espectros de transmitancia de las películas de ZnO:Al después de distintos tratamientos térmicos.

Después de realizar el depósito de la película de  $ZrO_2:Eu$  a  $475^\circ C$  durante 40min, la resistividad del contacto conductor aumento en varios ordenes de magnitud, lo que imposibilita las mediciones de impedancia utilizando esta película como electrodo. A continuación se muestra el patrón de difracción de la película después del depósito.

Comparando los difractogramas obtenidos antes del depósito de la película de  $ZrO_2:Eu$  y después del depósito (Figura 69), se puede observar que el plano de difracción (013) aumentó en intensidad aunque la muestra sigue teniendo una orientación preferencial en el plano (002). Este aumento en la intensidad se debe al proceso de sinterizado: un mayor número de cristales se orientaron en dirección del plano (013), aumentando así la intensidad de la señal en el ángulo correspondiente. Probablemente la alta conductividad de las películas de ZnO:Al se debe justamente a la orientación preferencial en el plano (002). Al realizar la sinterización, el crecimiento de cristales en planos distintos al (002) obstaculiza el movimiento de los electrones en ese plano, aumentando la resistividad de la película.

Para evitar la disminución en la conductividad de las películas se decidió depositarlas a una temperatura de  $450^\circ C$  con flujos director y de arrastre de 0.196 L/min y 3.5 L/min respectivamente.

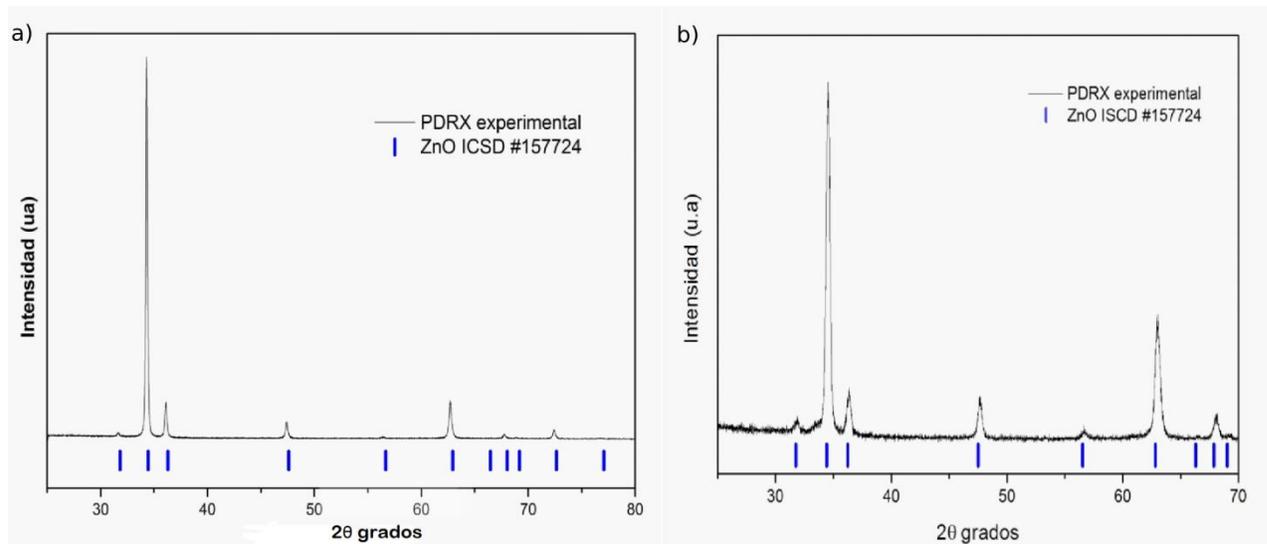


Figura 69. Comparación de los patrones de DRX del ZnO a) antes y b) después del tratamiento térmico.

En la Tabla 20 se muestran los cambios en los parámetros físicos y eléctricos de las películas de ZnO:Al después de un recocido durante 40min a 450°C y durante 3 horas a 480°C.

Parámetros		40 min a 450°C	3 horas a 480°C
Temperatura de depósito	450°C	360°C	450°C
Espesor de la muestra	2577 nm	2577 nm	2577 nm
Resistividad	$1.31 \times 10^{-3}$ ohms/cm	$2.63 \times 10^{-3}$ ohms/cm	$1.31 \times 10^{-2}$ ohms/cm
Concentración de portadores de cargas	$1.635 \times 10^{20}$ cm <sup>-3</sup>	$1.093 \times 10^{20}$ cm <sup>-3</sup>	$5.26 \times 10^{19}$ cm <sup>-3</sup>
Movilidad	29.08 cm <sup>2</sup> /V s	24.6 cm <sup>2</sup> /V s	7.3 cm <sup>2</sup> /V s

Tabla 20. Comparación de los parámetros eléctricos de las películas de ZnO:Al a distintos tiempos y temperaturas de sinterización.

Después de 3 horas a 480°C la resistividad de las películas aumento en un orden de magnitud y la concentración de portadores de carga disminuyó en un orden de magnitud. Las películas de ZnO:Al se degradan con la temperatura por lo que no son viables como contactos conductores para las mediciones de impedancia que se realizan en este trabajo.

#### i. Electrodo de ITO comercial

Se realizaron pruebas de estabilidad sobre películas delgadas de óxido de estaño dopadas con indio (ITO). Las Figuras 70 y 71 muestran el espectro de transmitancia y el patrón de difracción de la muestra. La Tabla 21 muestra los cambios en las propiedades eléctricas después del recocido de

10 horas con una temperatura de 550°C. La resistividad aumenta en  $1.58 \times 10^{-3}$  ohms/cm, la movilidad disminuye en  $4.708 \text{ cm}^2/\text{V s}$  y la concentración en portadores de cargas aumenta. Según estos resultados, el ITO es un buen candidato para funcionar como electrodo 1 ya que es bastante estable con la temperatura.

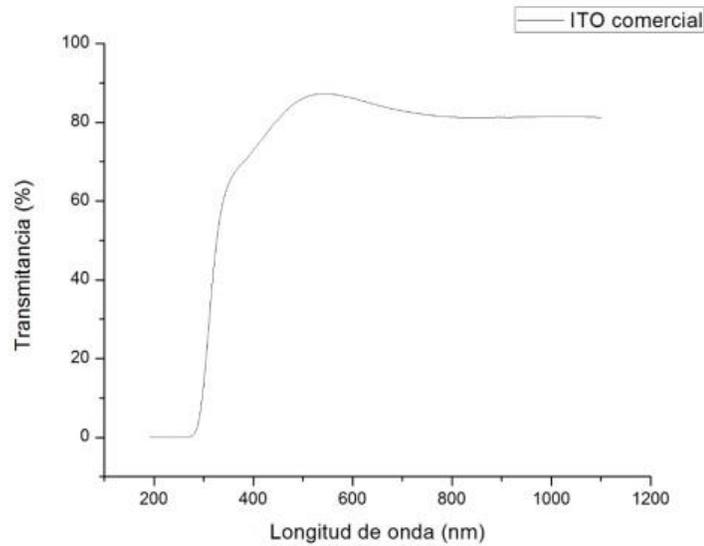


Figura 70. Espectro de transmitancia del ITO comercial.

Parámetros	Sin recocido	Después del recocido
Espesor de la muestra	289 nm	289nm
Tamaño de cristal	(111) 19.06nm (100) 20.23nm	----
Resistividad	$2.38 \times 10^{-3}$ ohms/cm	$3.961 \times 10^{-3}$ ohms/cm
Concentración de portadores de cargas	$2.24 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$2.254 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
Movilidad	$11.7 \text{ cm}^2/\text{V s}$	$6.992 \text{ cm}^2/\text{V s}$

Tabla 21. Cambios en las propiedades eléctricas del ITO después del sinterizado.

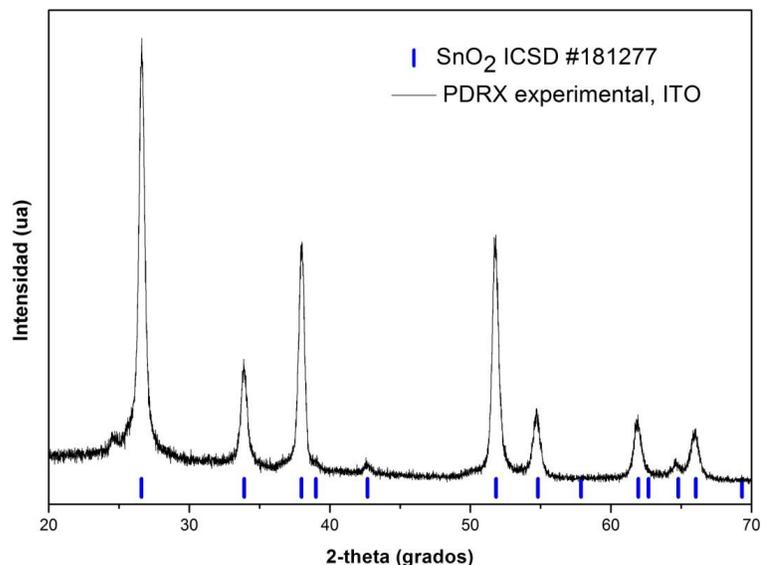


Figura 71. Diffractograma e identificación del ITO comercial.

Finalmente las mediciones de impedancia no se llevaron a cabo con estos conductores transparentes aun cuando el ITO comercial parecía ser un buen candidato para hacer la función de electrodo. Al depositar los electrodos de aluminio por evaporación sobre la película de  $ZrO_2:Eu$ , estos siguieron entrando en corto con el electrodo 1, no importando el material. El sinterizado de la película de  $ZrO_2:Eu$  no funcionó para evitar la difusión de los átomos de aluminio, se necesitan mayores temperaturas (mayores a  $1000^\circ C$  que es lo que se reporta en la literatura) para lograr aumentar el tamaño de grano pero para esto se necesitarían utilizar sustratos que no se deformen a esas temperaturas. Sin embargo, investigaciones de J. Hoon y colaboradores (93) determinan que la impedancia no varía con la configuración (planar o transversal) en películas delgadas de YSZ.

Se realizaron más pruebas variando la concentración de la solución precursora pero para los mismos flujos acarreador y director utilizados anteriormente, las películas presentaron grietas a simple vista y entre mayor concentración más grietas se observaron. Tendrían que variar los demás parámetros como temperatura y flujos para encontrar los parámetros óptimos para cada concentración.

Se varió también el tipo de solvente a etanol anhidro que tiene una mayor temperatura de evaporación que el metanol, pero no fue posible lograr un depósito. Se necesita encontrar los parámetros ideales depósito también.

Se depositaron las películas sobre sustratos de silicio tipo n y p aunque tampoco se logró medir la impedancia en esas muestras. Habría que realizar más pruebas para lograr un depósito adecuado.

---

## CONCLUSIONES

Se lograron depositar películas delgadas de  $Zr_{1-x}O_2: Eu_x$  por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico con una conductividad total de 0.06 S/cm a 475°C para una muestra al 10% de europio en la solución precursora. Estos valores rebasan la conductividad de la 8YSZ en bulto a 800°C (0.05 S/cm) y la de películas delgadas de 10YSZ de espesor 15 nm (0.03 S/cm) a 475°C. Este valor de conductividad hace de este material un posible candidato como electrolito para SOFCs.

Se encontró que la temperatura, los flujos de depósito y el solvente determinan la estructura y las propiedades físicas de las películas: la temperatura determina la cristalinidad de la película. A temperaturas mayores a 425°C se obtienen películas cristalinas. Los flujos determinaron la homogeneidad morfológica de las películas, para flujos directores bajos y acarreadores altos, se lograron obtener películas homogéneas y sin aglomerados en la superficie. Con metanol anhidro las películas son estables mientras que con metanol son inestables e incluso con etanol anhidro no se logró depositar material sobre el sustrato.

Se verificó la incorporación del europio en la red cristalina del  $ZrO_2$  mediante DRX. El  $ZrO_2$  sin europio es amorfo a temperatura ambiente. Al agregar el precursor de europio en la solución, en porcentajes mayores a 6% mol se estabiliza la fase cúbica del óxido de zirconio desde temperatura ambiente hasta temperaturas de 550°C. Asimismo se verificó la incorporación del europio por espectroscopia de fluorescencia. Se encontró que el pico más intenso en el espectro de emisión en  $\lambda=606$  nm (color rojo) corresponde a la emisión del  $Eu^{3+}$ . Al incorporarse el  $Eu^{3+}$  en la red de la zirconia se crean vacancias en la red permitiendo una mayor movilidad de los iones oxígeno y por lo tanto incrementando la conductividad iónica del material. Por último se analizaron las películas por EDX. Se detectó europio en las muestras con porcentajes arriba de 4% de dopaje.

Finalmente, se realizaron las pruebas de impedancia a las muestras. Se encontró que la conducción iónica en los rangos de temperaturas de este estudio (275°C a 475°C) se lleva a cabo principalmente por medio del grano. Las conductividades dependen del espesor de la película.

La alta conductividad de las películas se debe a su microestructura (tamaño de grano y espesores nanométricos) pero también a la incorporación del europio que estabiliza la fase cúbica de la zirconia a temperatura ambiente y a temperaturas de 550°C.

El comportamiento eléctrico en la frontera de grano (baja conductividad y baja energía de activación) podría deberse a que existe una componente de conducción de electrones. Para comprobar esta hipótesis se necesita realizar mediciones de impedancia variando las presiones parciales de oxígeno.

---

## REFERENCIAS

1. NOAA (National Centers for Environmental Information). *Earth's surface temperature*. 2013.
2. *Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy*. **Stambouli, A. Boudghene**. 5, 2002, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 6, págs. 433-455.
3. *Towards the hydrogen economy?* **G. Marbán, T. Valdés**. 2007, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, págs. 1625-1637.
4. **Singhal, S. C.** 2000, *Solid State Ionics*, Vol. 135, págs. 305-313.
5. *A Comprehensive Review of Direct Carbon Fuel Cell Technology*. **S. Giddey, S. P. S. Badwal, A. Kulkarni and C. Munnings**. 2012, *Progress in Energy and combustion Sciences*, Vol. 38, págs. 360-399.
6. *Materials for Solid Oxide Fuel Cells*. **S. P. S. Badwal, K. Foger**. 1997, *Materials Forum*, Vol. 21, págs. 183-220.
7. *Ceramic Fuel Cells*. **Minh, N. Q.** 1993, *Journal of the Am. Ceram. Soc*, Vol. 76, págs. 563-588.
8. **K. V. Kordesh, G. R. Simader**. *Fuel Cells and their Applications*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 1996.
9. *Materials and Concepts for Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) in Stationary and Mobile Applications*. **A. Webe, E. Ivers-Tiffée**. 2004, *J. Power Sources*, Vol. 127, págs. 273-283.
10. **EG&G Technical Services, Inc.** *Fuel Cell Handbook*. 7. Morgantown : U.S. Department of Energy, 2004.
11. *Characterising Fuel Cell Technology: Challenges of the Commercialization Process*. **H. L. Hellman, R. Van den Hoed**. 2007, *J. Hydrogen Energy*, Vol. 32, págs. 305-315.
12. *Fuel Cells- Fundamentals and Applications*. **L. Larrette, K. A. Friedrich, U. Stimming**. 2001, *Fuel Cells*, Vol. 1, págs. 5-39.
13. *Worldwide SOFC Technology Overview and Benchmark*. **L. Blum, W. A. Meulenber, H. Nabielek, R. S. Wilckens**. 2005, *Int. J. Ceram. Technol*, Vol. 2, págs. 482-492.
14. *Review of Progress in High Temperature Oxide Fuel Cells*. **S. P. S. Badwal, S. Giddey, C. Munnings, A. Kulkarni**. 2014, *J. of the Australian Ceramics Society*, Vol. 50, págs. 23-37.
15. **Fergus, J. W.** 2006, *Journal of Power Sources*, Vol. 162, págs. 30-40.
16. **V. V. Kharton, F. M. B. Marques, Atkinson**. 2004, *Solid State Ionics*, Vol. 174, págs. 135-149.

- 
17. *Oxygen-ion Conducting Electrolyte Materials for solid Oxide Fuel Cells*. **S. P. S Badwal, F. T. Ciacchi**. 2000, *Ionics*, Vol. 6, págs. 1-21.
18. *Appraisal of Ce<sub>1-y</sub>Gd<sub>y</sub>O<sub>2-2</sub> Electrolytes for IT-SOFC Operation at 500°C*. **Steele, B. C. H.** 2000, *Solid State Ionics*, Vol. 129, págs. 95-110.
19. **L. D. LaGrange, U. Mergen, C. F. Miller, J. T. Porter**. 2004, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 174, págs. 279-289.
20. **X. Guo, E. Vasco, S. Mi, K. Szot, E. Wachsman**. *Ionic conduction in zirconia films of nanometer thickness*. 2005, págs. 5161-5166. Vol. 53.
21. *A brief Review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes*. **S. Hui, J. Roller, S. Yick, X. Zhang, C. Dèces-Petit, Y. Xie, R. Maric, D. Ghosh**. 2007, *Journal of Power Sources*, Vol. 172, págs. 493-502.
22. *Ionic conduction in nanocrystalline materials*. **Tuller, H. L.** 2000, *Solid State Ionics*, Vol. 131, págs. 143-157.
23. *Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films*. **I. Kosacki, C. M. Rouleau, P. Becher, J. Bentley, D. H. Lowndes**. 176, 2005, *Solid State Ionics*, págs. 1319-1326.
24. *Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films*. **I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrovsky, H. U. Anderson**. 2000, *Solid State Ionics*, Vols. 136-137, págs. 1225-1233.
25. *Solid State Ionics*. **M. Morgensen, D. Lybye, N. Bonanos, P. V. Hendriksen, F. W. Poulsen**. 2004, Vol. 174.
26. **Gool, W. Van**. 1972, *Fast Ion Transport in Solids*, pág. 201.
27. **Kim, D. J.** 1989, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 72, pág. 141.
28. **J. P. Dekker, V. E. J. Van Dieten, J. Schoonman**. 1991, *Solid State Ionics*, Vol. 304, pág. 331.
29. *Fabrication and characterization of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>2</sub> films deposited with aerosol-assisted MOCVD*. **Y. Jiang, J. Gao, M. Liu, Y. Wang, G. Meng**. 2007, *Solid State Ionics*, Vol. 177, págs. 3405-3410.
30. **K. Mehta, R. Xu, Y. V. Vikar**. 1998, *J. Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 11, pág. 203.
31. **C. J. Brinker, G. W. Sherer**. *Sol-Gel Science*. New York : Academic Press, 1990.
32. **E. B. Ramirez, A. Huanosta, P. J. Sebastián, L. Huerta, A. Ortiz, J. C. Alonso**. 2007, *J. Mater Sci.*, Vol. 42, pág. 901.
33. **R. Neagu, D. Perednis, A. Princivalle, E. Djurado**. 2006, *Surf. Coat. Technol*, Vol. 200, pág. 6875.

- 
34. *Deposition and Characterization of Zirconia Oxide Thin Films.* **A. Ortiz, J. C. Alonso. E. Haro-Poniatowski.** 2, 2005, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 34.
35. *Processing of YSZ thin films on dense porous substrates.* **Y. Pan, J.H. Zhu, M. Z. Hu, E. A. Payzant.** 2005, *Surface & Coating technology*, Vol. 200, págs. 1242-1247.
36. *Growth of yttria zirconia thin films by metallo-organic ultrasonic spray pyrolysis.* **Y. Matsukazi, M. Hishinuma, I. Yasuda.** 1999, *Thin Solid Films*, págs. 72-76.
37. *Solid oxide fuel cells electrolytes prepared via spray pyrolysis.* **D. Perednis, L. J. Glaucker.** 2004, *Solid State Ionics*, Vol. 166, págs. 229-239.
38. *Fabrication of thin electrolytes for second generation solid oxide fuel cells.* **J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L. J. Glaucker.** 2000, *Solid State Ionics*, Vol. 131, págs. 79-96.
39. **D. W. Strickler, W. G. Carlson.** 3, 1964, *A. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 47, págs. 122-127.
40. *Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review.* **S. P. S. Badwal, K. Foger.** 1996, *Ceramics International*, Vol. 22, págs. 257-265.
41. *Performance review of phosphoric acid fuel cells.* **Staffell, I.**
42. *Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review.* **S. Wasmus, A. Kuver.**
43. *A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell.* **H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D. P. Wilkinson.**
44. *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells.* **D. J. L. Brett, A. Atkinson, N. P. Brandon, S. J. Skinner.** 2008, *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 37, págs. 1568-1578.
45. **Jacobson, A. J.** 2010, *Chem. Mater.*, Vol. 22, págs. 660-674.
46. *Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells.* **Wachsman, E. D.** 2011, *Science*, Vol. 334, págs. 935-939.
47. **Hoogers, G.** *Fuel Cell Technology.* [ed.] CRC Press. 2003.
48. *Fast Oxygen Transport in Acceptor Doped Oxides.* **Kilner, J. A.** 2000, *Solid State Ionics*, Vol. 19, págs. 13-23.
49. *Mass Transport in Anion Deficient Fluorite Oxides.* **J. A. Kilner, B. C. H. Steele.** 1981, *Nonstoichiometric Oxides*, págs. 61-96.
50. **Catlow, C. R. A.** *Defect Clustering Nonstoichiometric Oxides.* *Nonstoichiometric Oxides.* s.l. : Academic Press, 1981, págs. 233-267.
51. *Electrical Conductivity of ZrO<sub>2</sub>-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln=Lantanides) systems.* **Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishai.**

- 
52. **D. Y. Wang, D. S. Park, J. Griffith, A. S. Norwick.** 1981, *Solid State Ionics*, Vol. 2, pág. 95.
53. **J. Faber, C. Goeffroy, A. Roux, A. Silvestre, P. Abelard.** 1989, *Appl. Phys.*, pág. 225.
54. **Gerhard-Anderson, Norwick R.** 1981, *Solid State Ionics*, pág. 95.
55. **V. Butler, C. R. A. Catlow, B. E. F. Fender, J. H. Harding.** 1983, *Solid State Ionics*, Vol. 8, pág. 109.
56. *Cristallography and the World of Symmetry.* **Chatterjee, Sanat K.** 2008, Vol. 113.
57. *Study of the Ka emission Spectrum of Copper.* **Berger, H.** 1986, *X-Ray Spectrometry*, Vol. 15, págs. 241-243.
58. **Callister, W. D.** *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales.* México : Ed. Reverté.
59. **Orozco, Claudia Graciela Torres.** *Estudios optogeométricos de películas delgadas de YAG dopadas con Eu<sup>3+</sup> mediante un banco óptico de caracterización de líneas negras (M-lines).*
60. *Characterization of Thin Films by Low Incidence X- Ray Diffraction.* **M. Bouroushian, T. Kosanovic.** 2012, *Cristal Structure Theory and Applications*, págs. 35-39.
61. **Encinia, Oscar Ovalle.** *Anisotropía y distribución de tamaño de cristal dentro del modelo de refinamiento de estructuras cristalinas.* México : s.n., 2012.
62. **D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch.** *Principles of Instrumental Analysis.* [ed.] Thompson. 6. s.l. : David Harris, 2007. págs. 894-897.
63. *Termogravimetric Analysis: A Review.* **A. W. Coats, J. P. Redfern.** 1963, *Analyst*, Vol. 88, págs. 906-924.
64. **Lakowicz, J. R.** *Principles of Fluorescence Spectroscopy.* [ed.] Kluwer Academic/Plenum Publishers. New York : s.n., 1999.
65. **Fox, M.** *Optical Properties of Solids.* United States : Oxford Press, 2001.
66. *Making Sense of lanthanide luminiscence.* **Werts, M. H. V.** 2, 2005, *Science Progress*, Vol. 88, págs. 101-131.
67. **E. Barsoukov, J. Ross.** *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment And Applications.* [ed.] John Wiley & Sons. 2005.
68. *Morphology and sintering behaviour of yttriaStabilized zirconia (8-YSZ) powders synthesized by spray pyrolysis.* **M. Gaudon, E. Djurado, N. H. Menzler.** 2004, *Ceramics International*, Vol. 30, págs. 2295-2303.
69. **M. Langlet, J. C. Joubert.** *The Pyrosol Process or the Pyrolysis Ultrasonically Generated Aerosol.* [ed.] C.N.R. Rao. *Chemistry of Advanced Materials.* Oxford : Blackwell Scientific Publications, 1993, págs. 55-79.

- 
70. *Thermally evaporated aluminium thin films.* **Semaltianos, N. G.** 2001, *Applied Surface Science*, Vol. 183, págs. 223-229.
71. *Optical interference method for the approximate determination of refractive index and thickness of a transparent layer.* **Goodman, A. M.** 1978, *Applied Optics*, Vol. 17, págs. 2779-2787.
72. **Ismail, H. M.** 3, 1995, *Powder Technology*, Vol. 85, pág. 253.
73. **H. B. Wang, C. R. Xia, G. Y. Meng, D. K. Peng.** 1, 2000, *Materials Letters*, Vol. 44, págs. 23-28.
74. *Thin Films Deposition Using Spray Pyrolysis.* **D. Perednis, L. J. Glaucker.** 2005, *J. Of Electroceramics*, Vol. 14, págs. 103-111.
75. *Luminescence Study of the Thermal Decomposition of Europium Trichloride Hexahydrate EuCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O.* **N. A. Stump, G. G. K. Schweiter, J. K. Gibson, R. G. Haire, J. R. Peterson.** 8, 1994, *Applied Spectroscopy*, Vol. 48.
76. **L. G. Sokolova, A. V. Lapitskaya, A. F. Bolshakov, S. B. Pirkes, B. V. Abalduev.** 1981, *Russ. J. Inorg. Chem*, Vol. 26, pág. 936.
77. *Raman and luminescence spectroscopy study of europium doped zirconia.* **J. Ovenstone, R. Whithnall, J. Silver.** 2008, *J. Mater. Res*, Vol. 23, págs. 1854-1861.
78. *Crystallite and Grain Size dependent phase transformations in Ytria doped Zirconia.* **A. Suresh, M. J. Mayo, W. D. Porter, C. J. Raun.** 86, 2003, *J. Am. Ceram. Soc*, Vol. 2, págs. 360-362.
79. *Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilization in zirconia.* **S. Shukla, S. Seal.** 2005, *International Materials Reviews*, Vol. 50, págs. 445-64.
80. *Low temperature degradation of Y-TZP materials.* **Swab, J. J.** 26, 1991, *Journal of Material Sciences*, págs. 6706-6714.
81. *Optical and electrical properties of lithium doped nickel oxide films.* **I. A. Garduño, J. C. Alonso, M. Bizarro, R. Ortega, L. Rodríguez-Fernández, A. Ortiz.** 2010, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 312, págs. 3276-3281.
82. **M. Opoku, R. Kanakala, I. Charit.** *Superplasticity in Ceramics at High Temperature.* [aut. libro] T. Ohji, G. Pichrell, W. Wong-Ng, R. Kanakala J. Matyas. [ed.] John Wiley & Sons. *Advances in materials sciences for environmental and energy technologies IV: Ceramic Transactions.* 2015, Vol. 253.
83. *Opportunities and challenges in materials development for thin film oxide fuel cells.* **S. J. Litzelman, J. L. Hertz, W. Jung, H. L. Tuller.** 2008, *Fuel Cells*, págs. 294-302.
84. *Preparation and characterization of Eu doped zirconia luminescent films synthesized by the pryorol technique.* **M. García Hipólito, E. Martínez, O. Alvarez Fregoso, C. Falcony, M.A. Aguilar-Fruis.** 2001, *Journal of Material Science Letters*, págs. 1799-1801.

- 
85. *Europium doped zirconia luminiscence.* **K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, A. Opalinska, J. D. Fidelus, W. Lojkowski. 2010, *Optical Materials*, Vol. 32, págs. 827-831.**
86. *Sonochemical Preparation and Characterization of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doped in and Coated on Silica and alumina Nanoparticles.* **A. Patra, E. Sominska, S. Ramesh, Y. Koltypin, Z. Zhong, H. Minti, R. Reisfeld, A. Gedanken.** 1999, *J. Phys. Chem*, Vol. 103, págs. 3361-3365.
87. *Effects of rare-earth concentration and heat treatment on the structural and luminescent properties of europium doped zirconia sol-gel planar waveguides.* **G. Ehrhart, M. Bouazaoui, B. Capoen, V. Ferreiro, R. Mahiou, O. Robbe, S. Turrel.** 2007, *Optical Materials*, Vol. 29, págs. 1723-1730.
88. *Synthesis and characterization of spherical ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors by spray pirolisis.* **Z.W. Quan, L. S Wang, J. L. Lin.** 2005, *Materials Research Bulletin*, Vol. 40, págs. 810-820.
89. *Physical origin of the intrinsic grain boundary resistivity of stabilized zirconia: Role of space charged layers.* **Guo, X.** 1995, *Solid State Ionics*, Vol. 81, págs. 235-242.
90. *Space charge concept for acceptor doped zirconia and ceria experimental evidences.* **X. Guo, R. Waser.** 2004, *Solid State Ionics*, Vol. 173, págs. 63-67.
91. **Xia, C.** *Electrolytes.* [aut. libro] Rob Hui, Xianguo Li, David P. Wilkinson, JiuJun Zhang Jeffrey Fergus. [ed.] CRC Press. *Solid Oxide Fuel Cells: Materials and Performance.* 2009, pág. 13.
92. *Enhancing grain boundary ionic conductivity in mixed ionic-electronic conductors.* **Y. Lin, S. Fang, D. Su, K.S. Brinkman, F. Chen.** 2015, *Nature communications.*
93. *Electrical conductivity of YSZ film grown by pulsed laser ablation.* **J. Hoon Joo, G. Man Choi.** 2006, *Solid State Ionics*, Vol. 177, págs. 1053-1057.