



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Crecimiento y Caracterización de Películas
Delgadas Obtenidas por Rocío Pirolítico
Ultrasónico**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

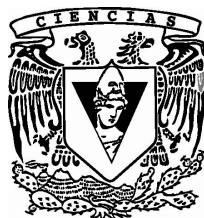
FÍSICO

P R E S E N T A:

JOSÉ JUAN PEÑA LEAL

DIRECTOR DE TESIS:

**Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón
2013**





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS
Secretaría General
División de Estudios Profesionales

Votos Aprobatorios

DR. ISIDRO ÁVILA MARTÍNEZ
Director General
Dirección General de Administración Escolar
Presente

Por este medio hacemos de su conocimiento que hemos revisado el trabajo escrito titulado:

Crecimiento y Caracterización de Películas Delgadas Obtenidas por Roció Pirolítico Ultrasónico

realizado por PEÑA LEAL JOSÉ JUAN con número de cuenta 0-8309731-7 quien ha decidido titularse mediante la opción de tesis en la licenciatura en Física. Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Propietario	Dra. Beatriz Elizabeth Fuentes Madariaga	
Propietario	Dra. Citlali Sánchez Aké	
Propietario Tutor	Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón	
Suplente	Dra. Monserrat Bizarro Sordo	
Suplente	Dr. José Álvaro Chávez Carvayar	

Atentamente

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., a 11 de octubre de 2012
EL JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ

Señor sinodal: antes de firmar este documento, solicite al estudiante que le muestre la versión digital de su trabajo y verifique que la misma incluya todas las observaciones y correcciones que usted hizo sobre el mismo.

MAG/mdm

Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del alumno

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Teléfono

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Carrera

Número de cuenta

2. Datos del tutor

Grado

Nombre(s)

Apellido paterno

Apellido materno

3. Datos del sinodal 1

Grado

Nombre(s)

Apellido paterno

Apellido materno

4. Datos del sinodal 2

Grado

Nombre(s)

Apellido paterno

Apellido Materno

5. Datos del sinodal 3

Grado

Nombre(s)

Apellido paterno

Apellido materno

6. Datos del sinodal 4

Grado

Nombre(s)

Apellido paterno

Apellido materno

7. Datos del trabajo escrito.

Título

Número de páginas

Año

1. Datos del alumno

Peña

Leal

José Juan

50341998

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

08309731-7

2. Datos del tutor

Dr. Ciencias Físicas

Juan Carlos

Alonso

Huitrón

3. Datos del sinodal 1

Dra. Ciencias Físicas

Beatriz Elizabeth

Fuentes

Madariaga

4. Datos del sinodal 2

Dra., Ciencias e Ingeniería de Materiales

Citlali

Sanchez

Ake

5. Datos del sinodal 3

Dra., Ciencias e Ingeniería de Materiales

Montserrat

Bizarro

Sordo

6. Datos del sinodal 4

PhD. (D. Phil.) Dr. En Química

José

Chávez

Carvayar

7. Datos del trabajo escrito

Crecimiento y Caracterización de Películas Delgadas Obtenidas por Rocío Pírolítico Ultrasónico

54 p

2013

AGRADECIMIENTOS

A mi Madre

A mi pequeño sol Jean Uriel, por esa lucha tenaz por la vida a la que te has enfrentado a tan corta edad

A Viridiana y Gerardo

A mis profesores que con su afecto, apoyo y comprensión fueron partícipes para que finalmente logre este objetivo

Dr. Rafael Ángel Barrio Paredes

Dra. Rosario Paredes Gutiérrez

Profesor José Luis Navarro Urrutía

Profesor Romilio Tambutti Retamales. QEPD

Índice

Introducción	3
Capítulo I. Generalidades.	5
I.1 Materiales y características generales.	5
I.1.1 Materiales conductores de iones oxígeno.	6
I.2. Métodos de obtención.	8
I.2.1. Depósito químico en fase vapor	8
I.3. Técnicas de caracterización utilizadas en el estudio de materiales sólidos iónicos.	10
I.3.1. Técnicas eléctricas (dieléctricas).	10
I.3.1.1. Espectroscopía de impedancia.	10
I.3.2. Técnicas estructurales.	13
I.3.3. Técnicas ópticas.	15
I.4. Aplicaciones de los materiales sólidos iónicos.	16
CAPITULO II. Parte experimental y Resultados.	17
II.1 Introducción.	17
II.2. Obtención de capas delgadas por rocío pirolítico.	17
II.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM y EDS)	18
II.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	18
II.5 Difracción de Rayos-X	19
II.6 Cálculos de espesor de las películas	19
II.7 Espectroscopía dieléctrica	19
CAPITULO III. Resultados y discusión.	20
III.1 Estudio morfológico estructural de las películas.	20
III.2 Influencia de un tratamiento térmico en la película.	27
III.3 Propiedades eléctricas.	30
Conclusiones	34
Apéndice 1	35
Apéndice 2	42
Referencias bibliográficas.	48

Introducción

Uno de los grandes problemas que enfrenta la humanidad en el presente siglo es el de la obtención de energía. En estos momentos la producción de energía eléctrica apenas alcanza para satisfacer algunas de las regiones del planeta, y la demanda crece más rápidamente que la producción. Si a eso le sumamos que la producción actual de energía depende mayormente de los combustibles fósiles el problema se agrava, pues: i) los combustibles fósiles están en agotamiento y ii) el daño que producen en el planeta comienza a ser irreversible. No es extraño entonces que los programas de ciencia y tecnología en casi todo el mundo comiencen cada vez más a convocar proyectos para investigación en el campo de las energías renovables.

Dentro de las energías renovables, una de las que va ganando más interés es la de hidrógeno. Este es un gas abundante, el proceso de obtención de energía a través de él es muy eficiente y el residuo de este proceso es agua. Los dispositivos para obtener energía a partir del hidrógeno se denominan “celdas de combustible”. Su aplicación se ha ido implementando poco a poco, aunque aun hay aun varios aspectos que necesitan investigarse para minimizar los costos de producción y mejorar la eficiencia.

Entre las celdas de combustible se encuentran las denominadas de “estado sólido”, las que se perfilan como las de mejor perspectiva para aplicaciones estacionarias por su alta eficiencia y durabilidad, entre otros aspectos. Sin embargo, su desarrollo se ha limitado fundamentalmente por las altas temperaturas de operación que requieren. Este es un límite que imponen los electrolitos. El material más utilizado como electrolito a la actualidad es el óxido de zirconio impurificado con itrio. Este es un material que tiene una alta conductividad iónica de oxígeno a temperaturas entre 900 y 1000 °C y una conductividad iónica despreciable. Acorde a esto, actualmente la investigación sobre los electrolitos se basa en dos líneas fundamentales: i) la búsqueda de nuevos materiales como electrolitos y ii) el desarrollo de celdas de combustible en base a películas delgadas.

Un nuevo aspecto que ha irrumpido en el ámbito científico es la nanotecnología. Los estudios en materiales nanoestructurados son bastante recientes y hay muchas divergencias en los reportes, pero algunos investigadores sugieren que el producir materiales nanoestructurados tendría una influencia en sus propiedades eléctricas. A partir de esto se plantea como **hipótesis de este trabajo** que *los materiales nanoestructurados pueden mejorar sus propiedades eléctricas con respecto a los materiales microcristalinos.*

El **objetivo principal** de este trabajo es ***obtener películas nanoestructuradas de óxido de zirconio impurificado con itrio por rocío pirolítico para su aplicación en celdas de combustible de estado sólido.*** Se elige la técnica de rocío pirolítico por ser una técnica económica, escalable a la industria y que permite obtener materiales homogéneos y densos. A partir de este objetivo principal no proponemos los siguientes objetivos particulares:

1. Optimizar las condiciones de crecimiento para obtener películas delgadas nanoestructuradas de óxido de zirconio impurificado con itrio por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.
2. Caracterizar estructuralmente las películas obtenidas buscando obtener películas densas, homogéneas y sin fracturas que puedan afectar el material para la aplicación buscada.
3. Estudiar los efectos de un tratamiento térmico sobre las películas obtenidas.
4. Hacer una caracterización eléctrica de las películas y comparar los resultados obtenidos con los de materiales microcristalinos.

La tesis está dividida en tres capítulos. El **Capítulo I** muestra las generalidades de los conductores iónicos, métodos de obtención y aplicaciones. El **Capítulo II** describe la parte experimental y las técnicas de caracterización utilizadas en el trabajo. En el **Capítulo III** se

muestran y se discuten los resultados obtenidos en este trabajo. Por último se añaden las **Conclusiones** y **Referencias bibliográficas** utilizadas para este trabajo.

Capítulo I. Generalidades.

Desde su descubrimiento, la electricidad ha pasado a ser algo imprescindible en la vida del hombre. Estudiar las propiedades eléctricas de los materiales conductores y semiconductores fue una de las tareas principales que la ciencia abordó exitosamente el pasado siglo. El problema surgió cuando el hombre observó que los materiales dieléctricos presentaban una alta conductividad, sobre todo a elevadas temperaturas, y que esta conductividad no era debida al movimiento de los electrones. La justificación físico - química de las propiedades eléctricas de estos materiales fue por muchos años un misterio para la ciencia. Aunque se han ido desarrollando modelos de conductividad, aún no existe una teoría unificada que logre explicar la conducción iónica.

Teniendo en cuenta la importancia del tema, en este capítulo se exponen algunas de las características generales de estos materiales, así como algunos de los métodos de obtención y aplicaciones, haciendo énfasis en óxido de zirconio, material de estudio en este trabajo.

1.1 Materiales y características generales.

Los **conductores iónicos sólidos** (CIS) son materiales con un transporte de carga y masa muy inusual, consistente en un movimiento a escala macroscópica de una o más de las especies iónicas que lo conforman, dando lugar a una corriente eléctrica independiente del tiempo. Una clase muy importante dentro de los CIS por sus propiedades eléctricas, son los denominados conductores superiónicos (CSI). Según el Prof. Chandra [1], sus principales características son:

- i) **la presencia de una alta conductividad eléctrica ($10^1 - 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$);**
- ii) **los principales portadores de carga son iones, con número de transporte cercano a uno (por número de transporte se entiende a la razón entre la conductividad iónica y la conductividad total);**
- iii) **son materiales con conductividad electrónica pequeña, con número de transporte electrónico no mayor a 10^{-4} .**

Otros autores [2, 3] han enumerado una serie de características generales que se asemejan mucho a las anteriores, con la importante adición de:

- iv) **la presencia de estructuras abiertas.** Con el término de estructuras abiertas se quiere expresar que son estructuras en las cuales, para un determinado ión, el número de sitios cristalográficos disponibles por celda es mayor que el número de iones. Esto provoca un desorden estructural presente en todos los CSI;
- v) **un pequeño radio iónico de los iones móviles.** El radio iónico de los principales iones presentes en los CSI se muestra en la Tabla I, donde los iones móviles aparecen señalados con un asterisco.

Tabla I: Radio iónico de algunos de los principales iones presentes en los CSI. Con un asterisco están señalados los iones móviles [1].

Ión	Radio iónico (Å)	Ión	Radio iónico (Å)	Ión	Radio iónico (Å)
*Li ⁺	0.60	*Ag ⁺	1.26	Ca ²⁺	0.99
*Na ⁺	0.95	*O ²⁻	1.40	Al ³⁺	0.50
*K ⁺	1.33	*F ⁻	1.36	Zr ⁴⁺	0.80
*Cu ⁺	0.96	Cl ⁻	1.81	Ce ⁴⁺	1.01

Los CSI se han clasificado atendiendo al tipo de ión móvil, a las características estructurales, o una mezcla de ellos. Esta última forma parece ser la más estandarizada y según el Prof. Catlow [4] los CSI se pueden dividir en:

- i) **Sólidos con transiciones de fase:** son aquellos compuestos dieléctricos cuyas fases de alta temperatura muestran una conductividad iónica significativa. Las transiciones pueden ser de primer orden, como en la transición $\beta \rightarrow \alpha$ en el AgI, o difusa como en el SrCl₂ y el PbF₂ (y aparentemente todos los compuestos con estructura tipo fluorita).
- ii) **Compuestos con estructuras laminares o de túneles:** son materiales que presentan caminos conductivos preferenciales en el material. La conducción en estos materiales ocurre, en la mayoría de los casos, en una o dos dimensiones, como en el caso de las β - y β'' -alúminas y el Li₃N. No obstante, hay ejemplos de materiales, como el NASICON (Na₃Zr₂PSi₂O₁₂) y determinadas zeolitas deshidratadas, con túneles interconectados en tres dimensiones.
- iii) **Sólidos altamente impurificados y masivamente desordenados:** son compuestos con grandes concentraciones de defectos móviles. Estos se crean por la introducción de altas concentraciones de impurificadores, como en el óxido de zirconio estabilizado con ytrio o calcio, o por la presencia de una estructura altamente desordenada, como ocurre en el δ Bi₂O₃ y el RbBiF₄.
- iv) **Conductores protónicos:** son esencialmente compuestos hidratados, como zeolitas e hidrógeno fosfato de uranilo, y óxidos metálicos impurificados, como las perovskitas de cerio impurificados con iterbio, en los cuales las vacancias de oxígeno, inducidas por los impurificadores, reaccionan con el agua formando grupos OH.
- v) **Polímeros conductores iónicos:** son polímeros orgánicos con sales inorgánicas disueltas, como por ejemplo haluros alcalinos disueltos en óxidos de polietileno o polipropileno. En la actualidad, estos compuestos han acaparado gran atención debido a su flexibilidad para la confección de dispositivos.
- vi) **Materiales vítreos:** son materiales que en su mayoría están basados en boratos y silicatos.

Esta clasificación no es exhaustiva y pudieran incluirse, como clase aparte por ejemplo, los electrólitos composites.

En adelante sólo se hará énfasis en los materiales conductores de oxígeno, objeto de estudio de este trabajo. Los compuestos incluidos en este grupo son generalmente CSI, que en la clasificación anterior caen, como ya se señaló para el óxido de zirconio estabilizado, dentro de los materiales altamente impurificados.

1.1.1 Materiales conductores de iones oxígeno.

Los materiales clásicos conductores de oxígeno son los óxidos de zirconio [1, 5-9] y cerio [1, 7, 8, 10-15] impurificados con metales alcalino - térreos o de las tierras raras. Se caracterizan por poseer una energía de activación (E_a) relativamente alta, comúnmente entre 0.5 y 1.5 eV. Estos valores de energía de activación están asociados, en primer lugar, al marcado carácter iónico - covalente de los enlaces y, en segundo lugar, a los altos valores de polarizabilidad y radio iónico del oxígeno comparado con los otros iones móviles (ver Tabla I.1). De acuerdo con este valor de E_a , estos óxidos sólo presentan conductividades apreciables por encima de 600 °C, dependiendo del material en cuestión.

La química de los defectos en estos óxidos está dada por la compensación del desbalance de cargas, introducido por los impurificadores de valencia dos y/o tres, con vacancias de oxígeno [16]. De esta forma, a bajas concentraciones de impurificadores los iones responsables de la conducción (iones de oxígeno) migran siguiendo un mecanismo simple

de difusión de vacancias (saltos del ión de oxígeno hasta una posición vacante) [4]. Con el aumento de la concentración del impurificador el mecanismo de difusión de vacancias pasa a tener un carácter correlacionado. En semejante caso, los defectos que se crean en los materiales interactúan entre sí y la configuración de menor energía se logra al formarse complejos aglomerados o estructuras de defectos [17], conocidos como cúmulos (del inglés: clusters). En este caso, a la energía de activación del mecanismo de difusión (saltos) se le suma la energía de disociación de dichos cúmulos, de forma tal que la energía de activación total aumenta. En la figura 1 se muestra la dependencia de la conductividad y la energía de activación para el sistema $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ con el fin de ilustrar la influencia de la adición de impurificadores en exceso.

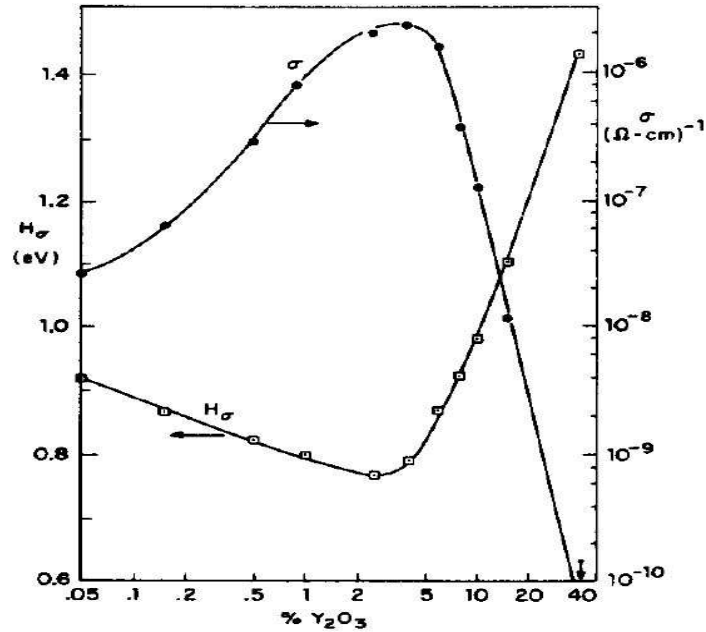


Figura 1. Variación de la conductividad y la energía de activación con la concentración de Y_2O_3 , para el sistema $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [16].

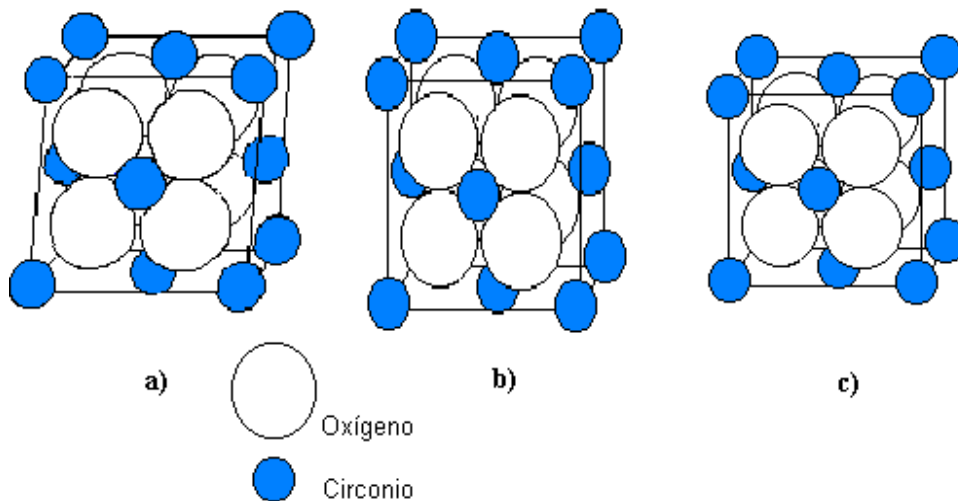


Figura 2. Distintas fases del óxido de zirconio, a) monoclinica, b) tetragonal y c) cúbica.

De los conductores de oxígeno, quizás el más estudiado sea el óxido de zirconio por su mejor estabilidad mecánica y química. El óxido de zirconio puro es monoclinico a temperatura ambiente, tetragonal por encima de 1200 °C y cúbico, con estructura tipo fluorita, a partir de 1900 °C [18] (figura 2). Además de estas tres modificaciones, a este óxido se le conoce una configuración tetragonal metaestable, en dependencia del tamaño de partícula, la cual puede ser observada hasta 650 °C [18].

Está bien establecido en la literatura que la adición de iones aliovalentes (Ca^{2+} , Y^{3+} , entre otros) como impurificadores al ZrO_2 en un rango de concentraciones determinado, estabiliza la fase cúbica a temperatura ambiente [19]. Es precisamente dicha fase, la que presenta la conductividad iónica más elevada. Es muy importante señalar que la estabilización del óxido de zirconio no es sólo una necesidad geométrica, sino que la introducción de impurezas aliovalentes aumenta el número de vacancias de oxígeno mejorando, de esta forma, la conductividad iónica del material [19].

Intensas investigaciones se han llevado a cabo en los últimos veinte años en los materiales conductores de oxígeno, motivadas en primer lugar por sus aplicaciones en sensores químicos [1, 5, 9, 20], celdas de combustible [1, 5, 6, 21, 22], descomposiciones de gases [1] y soportes para catalizadores [18] entre otras.

1.2 Métodos de obtención.

En general los métodos de obtención de materiales en capas delgadas se pueden clasificar de forma general en dos grupos: físicas y químicas. Los métodos físicos cubren las técnicas que dependen de evaporación o de espurreo catódico (sputtering), mientras que los métodos químicos dependen de reacciones químicas específicas.

Entre las técnicas de crecimiento de materiales, el depósito físico de capas delgadas comprende muchas formas experimentales. Ellas pueden ser clasificadas en procesos de equilibrio y no equilibrio, acorde al camino por el cual el material se evapora. Entre los procesos de equilibrio podemos encontrar la evaporación térmica, la evaporación por haces de electrones y epitaxia de haces moleculares (M.B.E). Los procesos de no equilibrio incluyen las técnicas de espurreo catódico y formas derivadas del depósito por haz de iones. La evaporación láser no puede incluirse estrictamente en ninguna categoría. En dependencia de los parámetros del láser los procesos pueden ser de equilibrio, no equilibrio o una mezcla de ellos.

En el depósito de capas delgadas por métodos químicos, pueden ser definidos dos grupos metodológicos: 1) Formación química de capas desde el medio, donde podemos mencionar, a modo de ejemplo, el depósito electroquímico, la metalización por reducción química y el depósito químico en la fase de vapor y 2) Formación química de capas desde el sustrato donde se incluyen técnicas como la anodización. Entre ellas la evaporación química desde la fase de vapor (CVD, del inglés Chemical vapor deposition) es uno de los métodos más versátiles y más utilizados en la obtención de películas delgadas.

1.2.1. Depósito químico en fase vapor.

El depósito químico en fase vapor (CVD) (del inglés: Chemical vapor deposition) es un proceso química utilizado para producir materiales sólidos de alta pureza. Este proceso se utiliza también con mucha frecuencia para producir películas delgadas de materiales. En un proceso típico de CVD el sustrato se expone a uno o más precursores volátiles, los cuales reaccionan o se descomponen en la superficie del sustrato para producir la película deseada. En general el precursor está formado por el material a depositar y otros compuestos volátiles que se eliminan por el mismo flujo de gas que atraviesa la cámara donde está el

substrato. Por esta técnica se pueden obtener tanto materiales en diferentes formas: monocristalinos, policristalinos, amorfos e incluso crecimiento epitaxial.

Hay varios tipos de CVD reportados en la literatura. Estos procesos se pueden diferenciar por la forma en la que se inician las reacciones químicas o por las condiciones del proceso:

- Si los clasificamos por la presión de operación se distinguen
 - **CVD a presión atmosférica (APCVD)** – Como dice el nombre es cuando el proceso de crecimiento se hace a presión atmosférica.
 - **CVD a baja presión (LPCVD)** – Es cuando el proceso de CVD ocurre a presiones menores a la presión atmosférica. La disminución de la presión tiende a reducir reacciones en fase gaseosa indeseadas y mejora la uniformidad de la película en el sustrato.
 - **CVD de ultraalto vacío (UHVCVD)** – En este caso los procesos de CVD se realizan a muy baja presión, típicamente por debajo de 10^{-6} Pa ($\sim 10^{-8}$ torr).
- Si se clasifica por las características físicas del vapor se tienen:
 - **CVD asistido por aerosol (AACVD)** – Este es un proceso de CVD en el cual los precursores se transportan al sustrato por medio de un aerosol líquido o gaseoso, el cual puede ser generado ultrasónicamente. Esta técnica es muy útil cuando se trabaja con precursores no volátiles.
 - **CVD de inyección directa de líquido (DLICVD)** – En este caso los precursores están en forma líquida (líquida o sólida disuelta en un disolvente adecuado). Las soluciones líquidas se inyectan en una cámara de vaporización hacia los inyectores. Entonces los precursores ya en fase vapor se transportan hacia el sustrato como en el clásico proceso de CVD. Por esta técnica se pueden alcanzar altas velocidades de crecimiento.
- Métodos de plasma
 - **CVD asistido por plasma (PECVD)** – En este caso el proceso de CVD utiliza un plasma para incrementar las velocidades de reacción química del precursor. La obtención de películas por PECVD permite obtener películas a bajas temperaturas del sustrato, lo que es crítico en el procesamiento de semiconductores, por ejemplo.
 - **CVD asistido por plasma remoto (RPECVD)** – Es muy similar al PECVD, pero el sustrato no esté directamente en la región donde se forma el plasma.
- **CVD de capas atómicas (ALCVD)** – En este caso se depositan los materiales capa atómica a capa atómica. En general las velocidades de crecimiento por este método son muy pequeñas.
- **CVD por combustión (CCVD)** – Esta es una variante de CVD a presión atmosférica a través de la descomposición de precursores con una flama.
- **CVD con un filamento caliente (HWCVD)** – En este caso es un filamento caliente lo que se utiliza para descomponer los gases.
- **CVD metalorgánico (MOCVD)** – En este caso la denominación viene de utilizar precursores metalorgánicos.
- **CVD térmico rápido (RTCVD)** – Esta variante de CVD utilice lámparas de calentamiento u otros métodos para calentar casi instantáneamente la superficie del sustrato. El hecho de calentar solo el sustrato en vez del gas o la cámara ayuda a reducir las reacciones indeseadas en fase gaseosa y permite la formación de partículas.

La técnica de rocío pirolítico, utilizada en este trabajo, puede considerarse en condiciones óptimas como una variante de CVD. Cuando se utilizan precursores metal-orgánicos se le denomina MOCVD [23, 24], aunque puede definirse también como AACVD. En general se

prepara una solución con los precursores contenidos en un disolvente, la cual se convierte en gotas que se trasladan con un flujo de gas hasta un sustrato que se encuentra a una temperatura superior a la temperatura de descomposición de los precursores. Existen muchas variantes de esta técnica, pero en este trabajo queremos destacar dos variantes fundamentales de la técnica de rocío pirolítico en cuanto a como se forman y trasladan las gotas:

- Neumática. En este caso el líquido que contiene el precursor se lleva a una boquilla en la cual entra también un gas a velocidades grandes de flujo que convierte el líquido en gotas.
- Ultrasónica. En este caso la disolución se somete a un ultrasonido el cual la descompone en pequeñas gotas, las cuales se trasladan hasta el sustrato con un flujo de gas.

1.3. Técnicas de caracterización utilizadas en el estudio de materiales sólidos iónicos.

1.3.1. Técnicas eléctricas (dieléctricas).

Son las técnicas más importantes en el estudio de estos materiales, pues de ellas se derivan los parámetros más significativos respecto a la naturaleza de los mismos: la conductividad y la energía de activación.

Originalmente las mediciones se realizaban con corriente directa y fueron sustituidas por mediciones con corriente alterna debido fundamentalmente a los problemas presentados con efectos de polarización. La espectroscopía de impedancia compleja pasó a ser, por tanto, una de las técnicas esenciales de caracterización de estos materiales [25-28].

En el año 1969 por primera vez se aplica la espectroscopía de impedancia compleja a conductores iónicos [6]. En ese primer trabajo se utilizaron las expresiones obtenidas por Cole – Cole [29]. Con el tiempo fueron apareciendo modelos que ajustaban los datos experimentales con mayor exactitud [25, 26, 28, 30]. Todos ellos tenían como raíz común el modelo de Debye [31].

Los trabajos realizados posteriormente por Jonscher y su grupo evidenciaron que para los sólidos la teoría de Debye no era la más adecuada [32, 33]. Ellos se basan en modelos que toman en cuenta la interacción de muchos cuerpos y encuentran que la conductividad como función de la frecuencia (ω) responde a una ley potencial del tipo:

$$\sigma_{(\omega)} = \sigma_o + A\omega^n \quad (1)$$

Este comportamiento ha sido observado en conductores iónicos por otros autores [25, 26]. La parte no dependiente de la frecuencia (σ_o) corresponde a la conductividad DC. Este modelo no solo nos da una explicación más válida y ajuste a los datos experimentales, sino que nos brinda un método mucho más cómodo de medición de la conductividad DC. El valor del parámetro n representa la correlación de los portadores a corto alcance y toma valores entre 0.6 y 1.

1.3.1.1 Espectroscopía de impedancia.

Dentro de las medidas eléctricas es importante destacar los análisis de impedancia que, por su alto desarrollo, han pasado a considerarse como una espectroscopía independiente: la Espectroscopía de Impedancia (EI) [25, 28]. Desde los primeros trabajos de Bauerle et. al.

[34] en cerámicas, esta técnica ha sido ampliamente usada para investigar las contribuciones a la respuesta dieléctrica de los distintos procesos eléctricos y mecanismos de polarización en presencia de inhomogeneidades en el sistema [1, 7-9, 13, 25-28, 32, 33, 35-39]. Desde el punto de vista práctico, estas contribuciones pueden ser esbozadas en términos de circuitos equivalentes, o sea, combinación de determinados parámetros eléctricos (resistencias, inductancias y capacitancias), cuyas magnitudes se ajustan para reproducir los espectros de impedancia medidos. Esos parámetros circuitales son asociados a los distintos procesos físicos que ocurren en el material. Así, por ejemplo, las resistencias representan la existencia de caminos conductivos, mientras que las capacitancias e inductancias están generalmente asociadas a mecanismos de polarización por orientación dipolar, regiones de polarización de la carga espacial, procesos de absorción específica o electrocristalización en los electrodos [25, 26, 28].

En la fig. 3 se muestra la representación en los planos de impedancia de la respuesta eléctrica que corresponde a algunos de los circuitos que con frecuencia se pueden encontrar en la literatura [25, 26, 28]. En dicha figura se han incluido también los respectivos espectros de permitividad, por su importancia en los estudios dieléctricos.

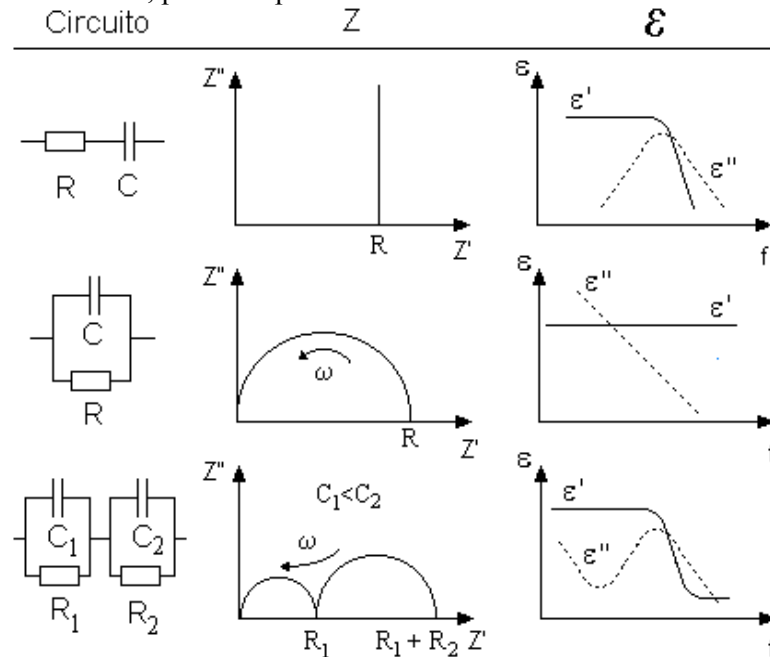


Figura 3 Representación esquemática de la respuesta eléctrica de algunas combinaciones de circuitos simples de capacitores C y resistencias R ideales. Los circuitos se muestran en la primera columna. En la segunda columna se muestran los gráficos de impedancia Z^* correspondientes y en la tercera los diagramas logarítmicos de permitividad real e imaginaria contra frecuencia.

Se puede ver que la combinación de una resistencia con un capacitor en paralelo muestra un arco en el gráfico de planos complejos de impedancia. A esta combinación circuital se puede comprobar que corresponde una dispersión de la parte imaginaria de la permitividad, siendo $\epsilon''(\omega) \sim \omega^{-1}$, típica de un proceso conductivo, mientras que la parte real se mantiene independiente de la frecuencia. Es muy importante señalar la utilidad de hacer un análisis en cada estudio dieléctrico de ambas partes (real e imaginaria) de la permitividad (o capacidad), ya que la ausencia de una de ellas puede llevar en algunas ocasiones a interpretaciones erradas de los resultados. En la figura 2.3 puede verse también la combinación de una resistencia en serie con un capacitor, cuya respuesta dieléctrica revela una dispersión de ϵ' y

un pico de relajación en ϵ'' , lo que es típico de un proceso de relajación dipolar. Resulta interesante señalar que una respuesta bastante semejante a ésta, en términos de permitividad, se obtiene cuando se procede a la combinación de dos procesos conductivos, o sea, dos circuitos RC en paralelo conectados en serie entre sí [25, 26, 28]. Nótese, sin embargo, el comportamiento totalmente diferente que muestra este arreglo circuital (dos arcos) con respecto al circuito RC en serie en el gráfico de impedancia. He aquí una muestra de la importancia del empleo de los distintos métodos de graficación para la interpretación de respuestas dieléctricas.

En el caso del modelo circuital RC en paralelo, típico de un proceso conductivo como ya se señaló, la impedancia del arco obedece la siguiente relación:

$$Z = R / (1 + \omega^2 R^2 C^2) - j \omega CR^2 / (1 + \omega^2 R^2 C^2) \quad (2)$$

Donde R y C son la resistencia y la capacidad asociadas al proceso y ω la frecuencia de medición. De esta ecuación se puede observar que el valor máximo de Z' se alcanza para $\omega = \omega_0$ tal que $\omega_0 RC = 1$. Para dicha frecuencia se cumple que $Z' = R/2$, lo que quiere decir que el diámetro del semicírculo (medido sobre el eje real) es una medida del valor de la resistencia.

En general, la EI ha sido ampliamente aplicada en el estudio de sistemas dieléctricos y semiconductores, tanto monocristalinos como policristalinos. Cuando se aplica a materiales dieléctricos de tipo cerámicos, esta técnica puede a menudo ser capaz de caracterizar las contribuciones eléctricas provenientes de las distintas regiones del material, dígame granos, fases secundarias, fronteras de granos e interfaces material - electrodos, entre otras [1, 25, 26, 28, 36, 39]. De este modo, luego de un análisis minucioso de la respuesta dieléctrica de un material, el problema, desde el punto de vista práctico, se puede resumir en la construcción del modelo circuital tal equivalente más apropiado para dicha respuesta y la determinación o caracterización cuantitativa de los parámetros eléctricos (resistencias internas y capacidades) envueltos en dicho modelo.

Los espectros dieléctricos mostrados en la figura 2.3 corresponden a respuestas de tipo Debye, donde el arco de impedancia (igualmente pasaría para el arco de permitividad en un gráfico de ϵ'' vs. ϵ') tiene su centro sobre el eje real. Este resultado es consecuencia de haber asumido capacidades ideales (independientes de la frecuencia) en los modelos circuitales correspondientes. En la práctica, como ya se ha señalado oportunamente, los materiales reales tienen generalmente desviaciones del comportamiento predicho por el modelo de Debye. Estas desviaciones se traducen en una depresión más o menos fuerte (en dependencia del material) de los centros de los arcos por debajo del eje real. Esto lleva a pensar que esta metodología no es la más adecuada para profundizar en el origen microscópico de los procesos de relajación.

No obstante, esto no quiere decir que la interpretación de la ED y, en particular, la EI en términos de Debye haya dejado de ser útil en el estudio y caracterización de materiales, sobre todo desde el punto de vista aplicado como una buena aproximación. De hecho, esta metodología se sigue manejando hasta nuestros días con alta frecuencia en la literatura [1, 25, 26, 28, 36, 39] y constituye la herramienta fundamental de este trabajo. Es importante señalar, además, que esta técnica no sólo se ha empleado en el estudio de la dinámica de las cargas móviles y enlazadas en el volumen e interfaces de prácticamente cualquier tipo de material sólido o líquido, sino que tiene amplias aplicaciones en estudios de corrosión de materiales [25, 26, 28] y en la determinación de importantes parámetros de diversos dispositivos de estado sólido como sensores, baterías de estado sólido y celdas solares, entre otros [1, 9, 25-28, 36, 39].

I.3.2. Técnicas estructurales.

La caracterización es una parte esencial de todas las investigaciones realizadas con materiales sólidos. Los aspectos más importantes a tomar en cuenta son composición química y homogeneidad composicional, estructura cristalográfica y fina, y posteriormente la identificación y análisis de defectos e impurezas y sus influencias en las propiedades del material. También se deben describir todas las fases de composición y estructura de una preparación particular que puede bastar para reproducir el material. En los últimos años se han dado grandes avances en lo que respecta a técnicas de caracterización, especialmente en definición de estructuras, las cuales han tenido gran impacto y tienen abiertos nuevos caminos en la ciencia del estado sólido.

La difracción de Rayos-X ha jugado un rol central en la identificación y caracterización cristalográfica de sólidos, sobre todo en la primera mitad de este siglo. Mientras este método permanece como el más usado para obtener información, programado sobre un gran número de celdas unitarias, muchos otros han aparecido en el arsenal de los materiales científicos y este continuará aumentando. Hablaremos algo ahora sobre algunos de los métodos más conocidos.

a) Métodos de difracción.

Una descripción de la estructura de un sólido requiere la determinación del sistema cristalino, grupo espacial, dimensiones de la celda unitaria, número de coordinación atómico y finalmente la densidad de distribución de electrones alrededor de los átomos. Para obtener mucha de esta información se emplean esencialmente los métodos de difracción, tanto de Rayos-X, electrones o neutrones.

a.1) Difracción de Rayos-X.

La difracción de Rayos-X nos dice el tipo de estructura, las dimensiones de la celda unitaria y el número de coordinación [40]. Un análisis detallado de los espectros permite determinar con gran precisión la ocupación de los iones en las distintas posiciones cristalográficas y la amplitud de las vibraciones térmicas conocido como factor de Debye-Waller, a partir del cual se puede calcular la altura del pozo de potencial en el que se encuentran los iones, o sea, la energía de activación para la conductividad iónica. Para estos estudios se emplean comúnmente programas de refinamiento de estructuras y dentro de ellos han tomado gran popularidad los basados en el método de Rietveld [41], originalmente propuesto para difracción de neutrones [42].

Además de la determinación de estructuras la difracción de Rayos-X nos ofrece otras facilidades como análisis cuantitativo de una mezcla de fases, análisis de tamaño de cristalitas y caracterización de imperfecciones físicas.

En el caso de los conductores iónicos amorfos, de los datos de la difracción de Rayos-X se obtiene la función de distribución radial, la cual da el número de átomos por unidad de volumen a una distancia del átomo de referencia. La función de distribución radial de un sólido amorfo exhibe picos a la distancia correspondiente a la separación interatómica de la primera capa, la segunda capa y así, todo superpuesto a una curva de fondo. De este modo se estudia el ordenamiento a corto alcance existente en estos materiales. La interpretación estructural de la función de distribución radial en un material amorfo es muy difícil porque esta es un promedio cuantitativo que describe el promedio espacial del arreglo estructural

sobre un átomo dado, y es también un promedio químico sobre todos los tipos de átomos en la muestra.

La difracción de Rayos-X a temperatura variable de materiales cristalinos es usada para estudiar transiciones de fase, expansión térmica y amplitud térmica vibracional de átomos en sólidos. Similarmente la difracción de rayos-X a altas presiones permite estudiar las transiciones de fase inducidas por presión. Dentro de las transiciones de fase son interesantes las de no-conductor a conductor iónico, que se caracteriza por un gran ensanchamiento de algunos picos en el patrón demostrando el carácter "amorfo" de una de las subredes.

a.2) Difracción de electrones.

Aparece más adelante en el tópico de microscopía electrónica.

a.3) Difracción de neutrones.

La dispersión elástica de neutrones ofrece todas las bondades de la difracción de Rayos-X, con la ventaja de que no hay interacción electrostática. Neutrones térmicos (velocidades del orden de 4000 m/s, lo que implica longitudes de onda del orden de los 10 nm) son usados en los experimentos. Dicha difracción tiene como ventajas fundamentales mayor precisión y es sensible a átomos ligeros. Además de la dispersión elástica, la dispersión inelástica también puede ocurrir. La dispersión inelástica de neutrones por cristales es utilizada en el estudio de modos vibracionales cuantizados (fonones, magnones y otros) y de dinámica en sólidos [42].

b) Microscopía electrónica.

Las pequeñas longitudes de onda de los electrones guían a pequeños ángulos de Bragg y hace posible grabar amplias secciones de la red recíproca directamente con un pequeño cristal estacionario. Como además los electrones están cargados, la interacción de estos con los átomos es mucho más fuerte que la de los Rayos-X, esto hace posible grabar los patrones de difracción de electrones casi instantáneamente, la fuerte interacción pone condiciones muy exigentes con el espesor de la muestra. Empleando la difracción de electrones uno puede investigar eficientemente: orden de defectos, superestructuras, muestras de partículas finas y otras. Los electrones con energías en el rango 10 - 200 eV tienen su longitud de onda en el mismo orden del espaciamiento interatómico en cristales. Estos electrones de baja energía tienen muy poco poder de penetración. La difracción de electrones de baja energía nos da patrones característicos del arreglo atómico de las capas superficiales [43, 44].

El microscopio electrónico es uno de los instrumentos más versátiles para estudiar la estructura fina de materiales, fases nuevas o ya conocidas y simultáneamente obtener información de campos en composición. Usualmente la difracción de electrones es empleada en los microscopios de transmisión electrónica. El mecanismo de formación de imágenes en dicho microscopio envuelve la dispersión elástica e inelástica. El contraste de la imagen en el microscopio electrónico surge del contraste de la amplitud y de la fase. En las muestras cristalinas surge un contraste adicional debido a la fuerte preferencia de la dispersión de Bragg en cierta dirección bien definida.

En el microscopio electrónico de barrido un haz electrónico finamente focalizado se mueve de un punto de la muestra a otro en forma de un patrón de barrido. Las intensidades de los electrones (secundarios) dispersados son medidas continuamente y llevadas a la pantalla de un monitor de televisión formando una imagen de barrido.

Otra de las aplicaciones más importantes de la microscopía electrónica es la espectroscopía Auger, pues además de brindar una información detallada de la composición química del material ofrece un panorama de la coordinación atómica en el material.

c) Microscopía óptica.

Esta es una técnica simple que nos da un nivel cualitativo de la estructura de la muestra a gran escala. Mediante ella podemos observar las distintas fases que componen el material, en el caso de materiales con estructuras granulares se puede determinar el tamaño de grano, obtener fotos a escala microscópica de la muestra, etc.

I.3.3. Técnicas ópticas.

a) Espectroscopía Raman.

En este caso la muestra es excitada con un láser y lo que se observa es la respuesta de los fonones en el material. Los saltos iónicos en sólidos van acompañados de una fuerte interacción ion-fonón la cual se estudia eficientemente por medio de estas técnicas.

b) Absorción.

Los electrones en los átomos aislados se encuentran en niveles de energía cuantizados. Al formarse un sólido estos niveles se van solapando y degenerando formando lo que se conoce como bandas de energía. De dichas bandas las más importantes, por ser las causantes de la conductividad electrónica, son la última que está ocupada por electrones y la primera sin ocupar, denominadas bandas de valencia y conducción respectivamente, las cuales están separadas por una denominada banda prohibida (gap).

Para el proceso de conducción (electrónica) los electrones deben tener una energía mayor o igual al ancho de esta banda prohibida (E_g). Mientras mayor sea la energía del gap más difícil le será a los electrones saltar a la banda de conducción y por tanto más dieléctrico, desde el punto de vista electrónico, será el material.

En todo material sólido la probabilidad de que ocurran saltos electrónicos e iónicos es diferente de cero, por tanto en una sencilla aproximación la conducción se produce a través de dos resistores en paralelo uno representativo de cada portador. En los conductores iónicos se desea que la conductividad electrónica sea mucho menor que la iónica. Es de esperar que el gap electrónico sea apreciablemente mayor al iónico, al cual se le denomina comúnmente energía de activación. Por tanto, un parámetro importante para caracterizar los conductores iónicos es la energía de ambas bandas prohibidas.

Cuando un fotón interacciona con un sólido le comunica su energía. Si dicha energía es igual a la diferencia de dos niveles energéticos el electrón la absorbe y salta al estado más energético. El mayor salto en energía corresponde al saltar el gap, esto implica que la absorción es función del gap electrónico. En las transiciones directas permitidas el coeficiente de absorción α (parámetro que la caracteriza) sigue una relación del tipo:

$$\alpha = A\sqrt{h\nu - E_g} \quad (3)$$

Donde:

A: constante,

h: constante de Planck,

v: frecuencia de la onda incidente,

E_g: energía del gap electrónico.

c) Elipsometría

La Elipsometría es una técnica que determina el cambio en el estado de polarización de la luz reflejada de la muestra. Es una técnica usada para caracterización de películas delgadas. Con esta técnica se pueden obtener propiedades ópticas del material, como son índice de refracción, coeficiente de extinción, brecha óptica y la constante dieléctrica. También se pueden obtener modelos estructurales de las películas con sus respectivos espesores y rugosidad.

1.4. Aplicaciones de los materiales sólidos iónicos.

Los CIS están presentes en casi cualquiera de las posibles vías energéticas alternativas a los combustibles sólidos. Sus aplicaciones van desde la obtención de energía eléctrica a partir del hidrógeno (celdas de combustible) o baterías, hasta el almacenamiento de carga, imprescindible para el uso de otras fuentes de energía que tienen su uso limitado a determinados períodos (como las celdas solares, por ejemplo) [1, 27, 45]. Se utilizan también en sensores electroquímicos, catalizadores y ventanas electrocrómicas [1, 5, 9, 18, 20].

Entre todas estas aplicaciones en energía una de las más importantes son las celdas de combustible por la alta eficiencia y por ser el hidrógeno una fuente de energía no contaminante. Las celdas de combustible se pueden dividir en cuatro grandes grupos; PEFC (Celdas poliméricas, del inglés: polymer electrolyte fuel cells); PAFC (Celdas de ácido fosfórico, del inglés: phosphoric acid fuel cells), MCFC (Celdas de carbonato fundido, del inglés: Molten carbonate fuel cells) y SOFC (Celdas de estado sólido, del inglés: solid oxide fuel cells). Algunas de las características fundamentales de estas celdas se muestran en la tabla II.

Tabla II. Tipos de celdas de combustible y sus parámetros más importantes [46].

	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Nafion, etc.	H ₃ PO ₄	Na ₂ CO ₂ - Li ₂ CO ₃	ZrO ₂ - Y ₂ O ₃
Temperatura de operación (°C)	70-80	200	650-700	900-1000
Combustible	H ₂	H ₂	H ₂ , CO, NH ₄	H₂, CO, NH₄
Eficiencia esperada (%)	30-40	35-42	45-60	45-65
Potencia (kW)	12.5	100	1000	100, 15
Eficiencia (%)	40	40	45	43, 50

Las celdas poliméricas se espera que sean la base de los coches del futuro. Las de ácido fosfórico son las más estudiadas al momento y ya se emplean en diversas aplicaciones, sobre todo en necesidades locales de electricidad. Sin embargo, la producción de energía eléctrica a gran escala recae en las celdas de carbonato fundido y de estado sólido. Como ya se señaló en la introducción el problema fundamental de estos dispositivos recae en la alta temperatura de operación, la que a su vez está marcada por la baja conductividad del electrolito a temperaturas inferiores.

CAPITULO II. Parte experimental y Resultados.

II.1 Introducción.

En este capítulo exponemos los pasos seguidos para la preparación y elaboración de las películas delgadas objeto de estudio. Posteriormente se describen las técnicas experimentales usadas para su caracterización estructural. Asimismo se presentan las técnicas y metodologías utilizadas para la caracterización de las propiedades eléctricas de los materiales.

II 2. Obtención de capas delgadas por rocío pirolítico.

En la figura 4 se muestra un diagrama del dispositivo experimental utilizado para crecer los materiales.

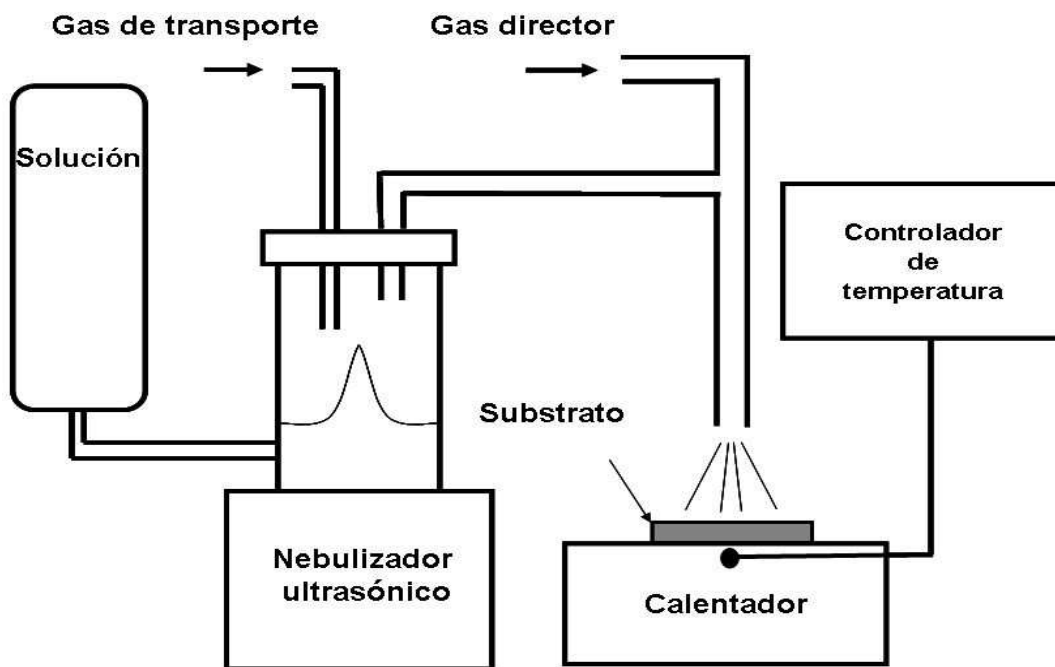


Figura 4. Esquema de un dispositivo de rocío pirolítico.

Para obtener películas delgadas por esta técnica se prepara primero una solución donde aparezcan los iones que nos interesa depositar (precursor) disueltos en un líquido (disolvente) que no contenga iones que puedan funcionar como contaminantes en la película final. En general se prefiere utilizar agua o alcoholes, los cuales se evaporan a 100 °C o menos y están compuestos esencialmente de hidrógeno, oxígeno y carbono. El disolvente se elige en función del tipo de precursor. El precursor se espera que tenga una temperatura de descomposición baja, pues determina la temperatura de crecimiento como se explicará más adelante. Una vez obtenida la solución se lleva a un ultrasonido que la convierte en una nube pequeñas gotas. Estas gotas son conducidas por el gas de transporte (también denominado gas de arrastre) hasta una parrilla de calentamiento, donde se encuentra el substrato a una temperatura determinada y ocurre el crecimiento. En el caso de nuestro sistema experimental se añade un segundo flujo, denominado gas director, el cual permite modificar

la velocidad de las gotas que se aproximan al sustrato sin alterar el flujo de transporte de estas.

Los parámetros importantes a tomar en cuenta en la técnica de rocío pirolítico son: tipo de precursor y disolvente, concentración, velocidad de flujo y temperatura del sustrato. Hay otros parámetros importantes como la selección del sustrato (la cual depende de la caracterización o aplicación de interés), el diseño de la boquilla por la que sale el gas (el cual es muy importante sobre todo en la variante neumática del rocío pirolítico), la distancia de la boquilla al sustrato, la potencia del ultrasonido. Muchos de estos parámetros están correlacionados, con lo cual se puede fijar alguno de ellos, acorde al sistema experimental en uso, y modificar los otros buscando optimizar el proceso de crecimiento.

En este trabajo se utilizó una boquilla de vidrio la cual tiene un diámetro de 16 mm y una distancia fija al sustrato de 20 mm. Las muestras se depositaron sobre sustratos de silicio tipo n de alta resistividad orientado en la dirección (100) con el objetivo de hacer mediciones de conductividad a altas temperaturas. Este sustrato permite además hacer la caracterización del espesor por elipsometría. Los sustratos se limpiaron con ultrasonido en tricloroetileno y acetona, para eliminar la grasa. Posteriormente se somete a un ataque en solución p (una mezcla de ácido nítrico, fluorhídrico y agua) para eliminar el óxido nativo.

Los precursores utilizados en este caso fueron acetilacetatos de zirconio (zirconium (IV) acetylacetonate $[Zr(acac)_4=Zr(C_5H_7O_2)_4]$) e itrio (yttrium acetylacetonate hydrate $[Y(acac)_3(H_2O)_x=Y(C_5H_7O_2)_3(H_2O)_x]$), y el disolvente fue metanol anhidro de 99% de pureza, todos de Sigma-Aldrich Chemicals. La solución se preparó mezclando una concentración 0.025 M de acetilacetato de zirconio y 0.01 M de acetilacetato de itrio en el disolvente, lo que ya en estudios previos había mostrado que permitía una relación óptima de 8 % molar de itrio en el zirconio en la película.

Los flujos de gases (aire comprimido en todos los casos) establecidos fueron 3.5 l/min. y de 1.5 l/min. para el gas de transporte y director respectivamente. Los parámetros que se variaron fueron la temperatura del sustrato, la cual se varió entre 300 °C y 475 °C, con un paso de 25 °C, y el tiempo de crecimiento, variable entre 5 y 30 min., con un paso de 5 min. El tiempo se varió con el objetivo de obtener muestras con espesores entre 200 y 500 nm, los cuales se espera que sean óptimos para su aplicación en celdas de combustible.

II.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM y EDS)

En este trabajo se realizó una observación microscópica de los materiales con el propósito de observar la homogeneidad morfológica y composicional de las muestras, calcular los tamaños de grano y comparar los resultados obtenidos por diferentes técnicas. Los análisis de SEM se realizaron en un microscopio XL 30 FEG/SIRION con un haz de iones y electrones enfocados y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) GENESIS 4000. Las muestras fueron cubiertas con una fina capa de oro para evitar efectos visuales indeseados por la acumulación de cargas en la superficie de la película.

II.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica se utilizó con el objetivo de estudiar la superficie de la muestra a nivel micro y nanométrico. Para este propósito se utilizó un microscopio Jeol, JSPM-4210.

II.5 Difracción de Rayos-X

Con el objetivo de identificar la fase presente en la película y determinar los parámetros de la celda unidad y el tamaño de grano el producto obtenido fue analizado por difracción de rayos-X (DRX). Los análisis se hicieron en un difractómetro Siemens D-500, usando la radiación K_{α} del cobre ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$). La fuente de rayos X se operó con un voltaje de 25 kV y una corriente de 30 mA para producir un haz intenso. El ángulo de incidencia fue 1° buscando que el haz atravesase la mayor cantidad de muestra y evitar reflexiones provenientes del sustrato. El espectro de DRX se obtuvo para ángulos 2Θ en el rango de 2° a 70° con un paso de 0.02° . Se utilizó un tiempo de integración largo (6.9 s) para obtener un espectro de calidad, considerando el pequeño espesor de la muestra. Bajo esas condiciones experimentales el tiempo total de adquisición de cada espectro fue de alrededor de 11 h.

La designación de los índices de Miller y el cálculo de los parámetros de celda se han llevado a cabo mediante el programa Cel [47]. El parámetro de celda fue comparado con resultados previos reportados, lo que permite tener un estimado del porcentaje de itrio presente en la película.

El tamaño de grano fue estimado de los patrones de DRX para el pico (111) utilizando la fórmula de Scherrer [39]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \Theta_B} \quad (3)$$

En esta ecuación, λ es la longitud de onda del haz incidente, β es el ancho intrínseco a la mitad del máximo de la línea hkl y Θ_B es el ángulo de difracción de Bragg.

II.6 Cálculos de espesor de las películas

El espesor de las películas se midió con un perfilómetro Sloan Dektac. Para esto, una pequeña parte del sustrato se cubrió antes del crecimiento para formar un escalón durante el depósito. El espesor de la capa también se midió por elipsometría con un elipsómetro Gaertner 117A utilizando la línea de 633 nm de un láser de He-Ne. Los valores del espesor obtenidos por ambos métodos de medición, elipsometría y perfilometría, fueron similares.

II.7 Espectroscopía dieléctrica

Los materiales se estudiaron por espectroscopía dieléctrica para analizar la conductividad de cada microrregión del material y conocer cual es el paso limitante en la conductividad total del material. Las mediciones se realizaron en un analizador de impedancias Solartron 1260 en combinación con una interfase electroquímica 1287 en el rango de frecuencias de 0.1 Hz a 32 MHz y en un rango de temperaturas entre 25°C y 650°C . Los contactos de oro se depositaron por espurreo catódico utilizando una máscara de dimensión conocida. En algunos casos las medidas se hicieron tanto subiendo, como bajando temperatura con lo que se comprobó la reproducibilidad de los resultados obtenidos. Las muestras se analizaron utilizando los planos de impedancia compleja por el formalismo de los circuitos equivalentes.

CAPITULO III. Resultados y discusión.

III.1 Estudio morfológico estructural de las películas.

Como ya se señaló, uno de los parámetros más importantes en la obtención de materiales por rocío pirolítico es la temperatura del sustrato. La Figura 5 muestra la imagen de SEM de una muestra crecida a 310 °C por 10 min. En la imagen se puede apreciar una capa homogénea con algunas partículas en la superficie, donde llama la atención la presencia de burbujas. Esto es un efecto indeseado, pues puede provocar fracturas e inhomogeneidad en la película. La presencia de burbujas indica que la temperatura del sustrato no es suficientemente alta y el precursor se está descomponiendo sobre la superficie del sustrato.

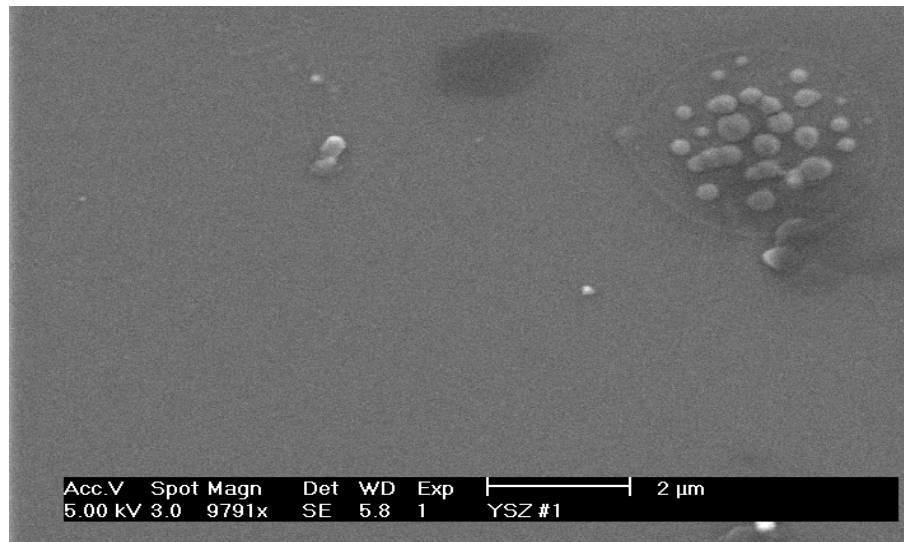


Figura 5. Imagen de SEM de capas de YSZ crecidas a 310 °C por 10 min.

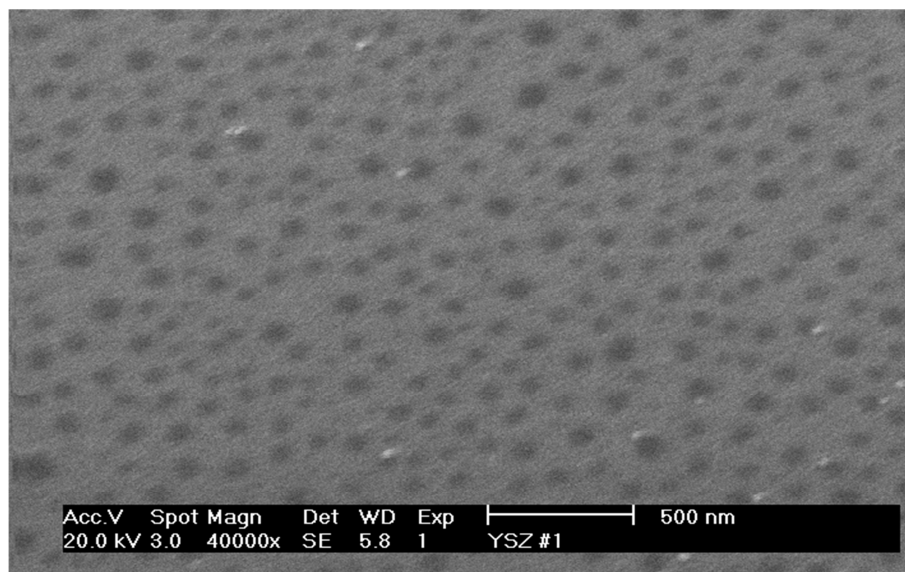


Figura 6. Imagen de SEM de capas de YSZ crecidas a 400 °C por 10 min.

La figura 6 muestra la imagen de SEM de una muestra crecida a 400 °C. Se puede observar que las burbujas desaparecen y se observa una superficie más homogénea. Llama la

atención en este caso la presencia de zonas oscuras. Un estudio de EDS en toda la superficie no mostró diferencias en composición, por lo que se decidió rotar la muestra a ver si era un efecto de espesor.

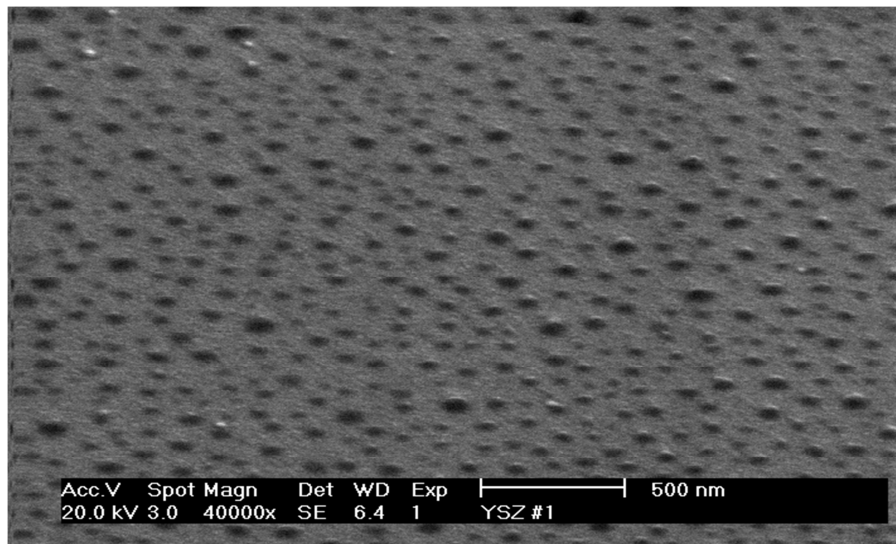


Figura 7. Imagen de SEM de capas de YSZ crecidas a 400 °C por 10 min.

La figura 7 muestra una imagen de la muestra rotada en la que se observa que las zonas negras son ondulaciones en la superficie y no poros en la película. En general la formación de películas en la superficie de un sustrato tiene una primera etapa en la cual se forman centros de nucleación a modo de pequeñas islas, a partir de las cuales se comienza a formar la capa. Con el aumento del tiempo de crecimiento estas islas se unen formando una capa que poco a poco alcanza un espesor homogéneo. Los pequeños tiempos de crecimiento de estas películas podrían ser la causa de esta rugosidad. Se debe señalar que la altura de estas ondulaciones es de unos pocos nanómetros.

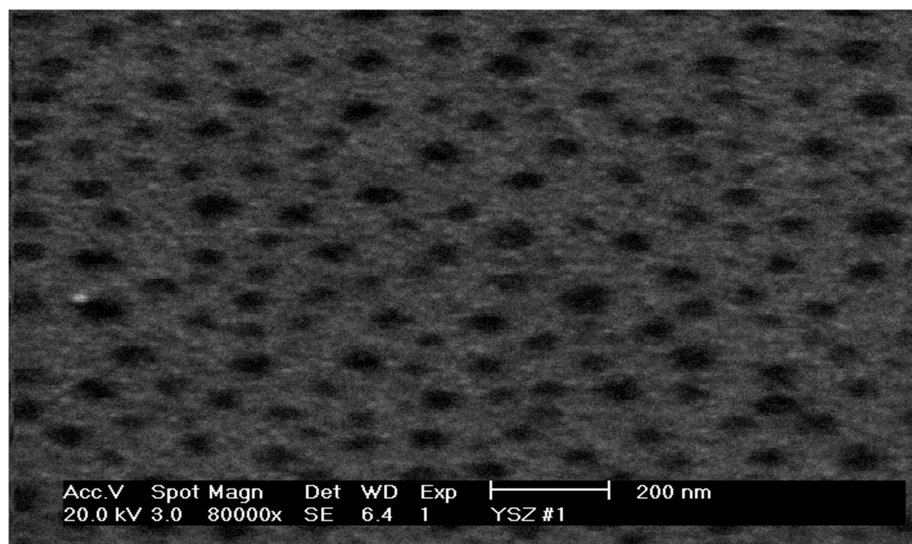


Figura 8. Acercamiento de una imagen de SEM de capas de YSZ obtenidas a 400 °C por 10 min.

Un acercamiento a la máxima resolución que permite el microscopio para estas muestras permite observar la superficie nanoestructuradas de la película, como se muestra en la figura

8. Utilizando el software Digital Micrograph [48] se analizaron las imágenes y se obtuvo un tamaño de grano menor a 10 nm en todos los casos en que pudo ser medido. Es importante señalar que esta superficie nanoestructurada solo pudo ser observada en muestras crecidas a temperaturas del sustrato de 400 °C o más.

Al aumentar la temperatura no se observan cambios apreciables en la morfología de las películas, como se muestra en la figura 9 para una película crecida a 475 °C.

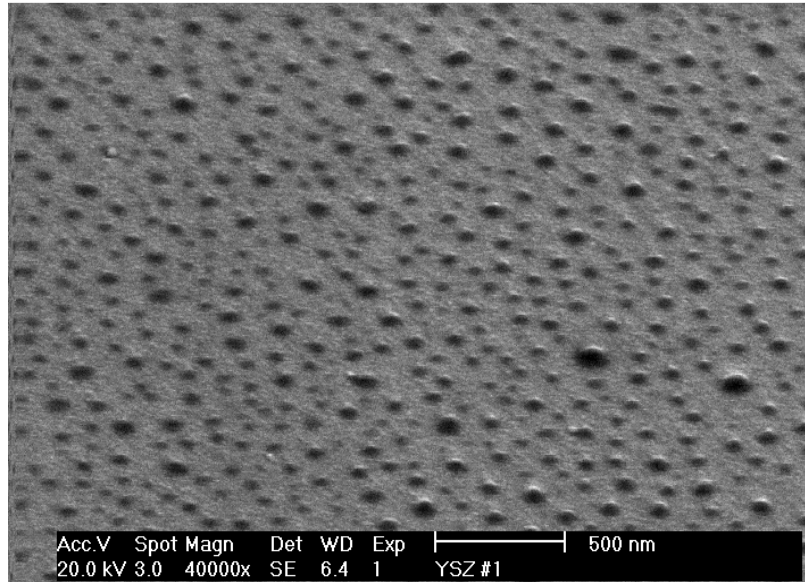


Figura 9. Imagen de SEM de capas de YSZ crecidas a 475 °C por 10 min.

Sin embargo, con el aumento del tiempo de crecimiento desaparece la rugosidad observada en las figuras anteriores y se obtiene una superficie suave (figura 10). Esto hace pensar que dicha rugosidad era debida fundamentalmente a la formación de islas en las primeras etapas del crecimiento, como se discutió antes.

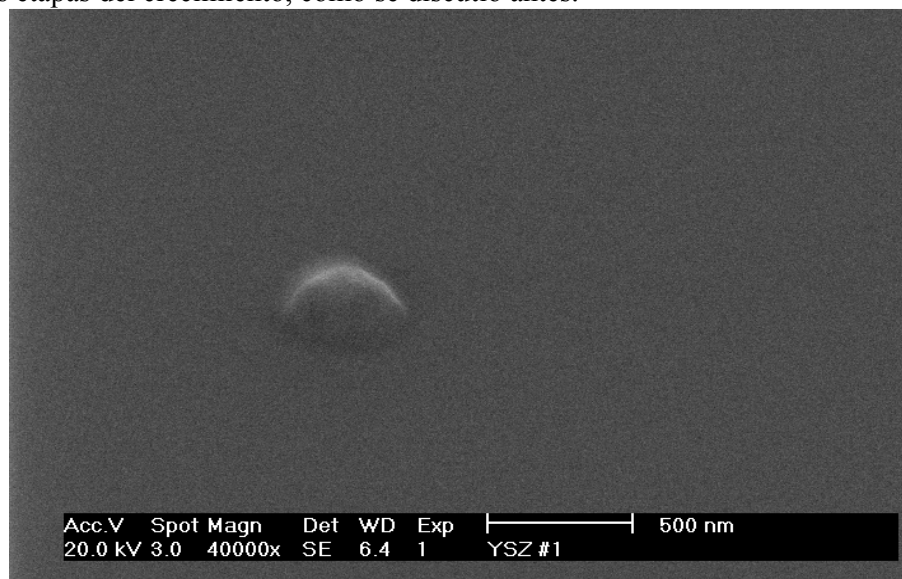


Figura 10. Imagen de SEM de capas de YSZ crecidas a 400 °C por 25 min.

Se debe destacar que en todos los casos las películas obtenidas tienen buena adherencia a los sustratos y no se observan fracturas, aun a bajas temperaturas de crecimiento. La presencia de fracturas es algo bastante común en trabajos reportados de obtención de

películas delgadas de YSZ a bajas temperaturas de crecimiento. Estas fracturas se atribuyen a que el solvente no se evapora antes de arribar al sustrato y se produce un gran estrés en la película durante el proceso de secado rápido de este [49]. En este trabajo se utiliza metanol como disolvente, el cual tiene una menor temperatura de ebullición que el butyl-carbitol [49-54] utilizado en la mayoría de los trabajos. Esto, unido al pequeño tamaño de las gotas y al uso de un pequeño flujo del gas portador, lo cual permite la evaporación de los solventes antes de arribar a la superficie del sustrato y que la reacción ocurra sobre esta. La ausencia de fracturas es imprescindible en la posible aplicación de estos materiales en celdas de combustible de estado sólido o en sensores de oxígeno.

Con el objetivo de hacer un estudio más detallado de la superficie de las muestras se realizaron medidas de AFM. En la figura 11 se observa la imagen de AFM de una muestra crecida a una temperatura del sustrato de 310 °C por 10 min.

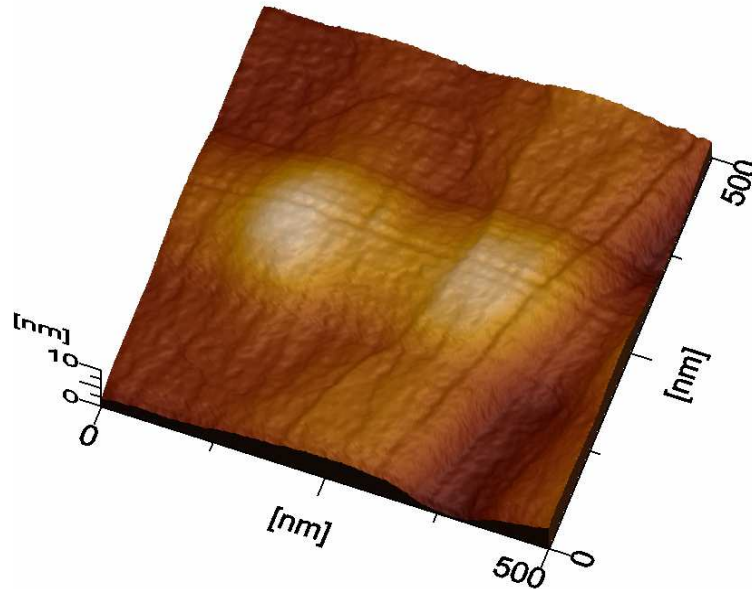


Figura 11. Imagen de AFM de una película de YSZ crecida a 310 °C por 10 min.

En la figura 11 se puede observar la superficie ondulada que marca como la presencia gotas dispersadas en la superficie, más que un material policristalino como se espera en estos crecimientos. Este hecho sugiere que la temperatura de crecimiento es baja tal y como se discutió en el análisis de las imágenes de SEM. Esta capa puede ser amorfa e incluso contener residuos indeseados de los precursores, aunque estos no hayan sido observados por EDS.

Con el incremento de la temperatura de crecimiento se observa una superficie nanoestructurada, homogénea, sin poros y con tamaño de grano de aproximadamente 10 nm (figura 12). El hecho de tener un material tan denso permite utilizar películas muy delgadas, y por tanto menos resistivas, sin riesgo de difusión de gases a través de ellas. La pequeña rugosidad superficial permite lograr buenas interfases y por tanto mejores propiedades de los dispositivos como ya se comentó.

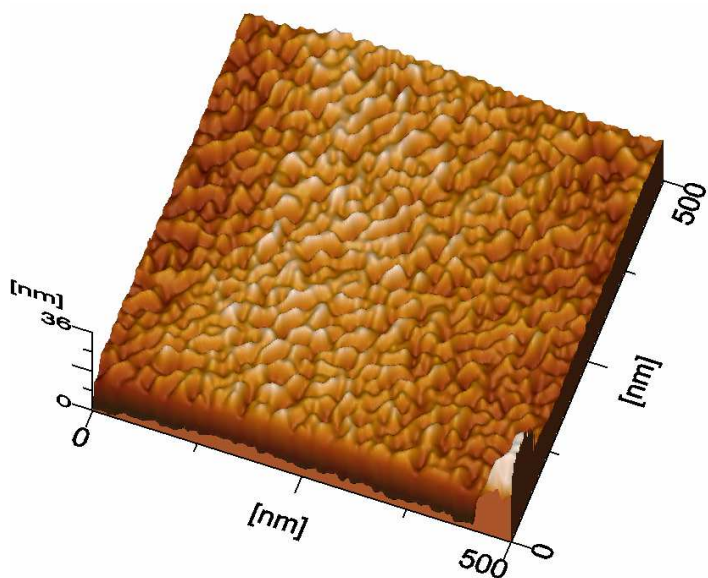


Figura 12. Imagen de AFM de una película de YSZ crecida a 400 °C por 10 min.

La figura 13 muestra una imagen de AFM de una muestra obtenida a una temperatura de crecimiento de 475 °C. Se puede observar que la película tiene una estructura tipo coralina con muchos poros en su interior. El aumento de la temperatura del sustrato no solo incide en la superficie, también incrementa la temperatura de las gotas en la medida de que acercan a él. El pequeño tamaño de las gotas favorece la evaporación del solvente y que la reacción de descomposición de los precursores ocurra antes de llegar a la superficie del sustrato, con lo cual el material se deposita en forma de polvos. Este tipo de estructura tampoco es deseada para las aplicaciones de interés en este trabajo.

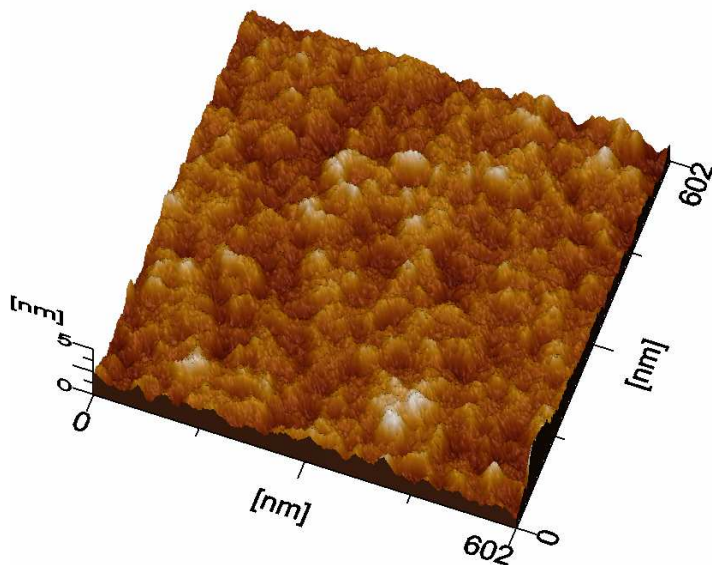


Figura 13. Imagen de AFM de una película de YSZ crecida a 475 °C por 10 min.

En la figura 14 se muestra el patrón de difracción de rayos X de una muestra crecida a 400 °C por 30 min. Se pueden distinguir sobre todo tres picos anchos coincidentes con los picos principales correspondientes a la fase cúbica del óxido de zirconio estabilizado con itrio (JCPDS30-1468). No se pueden distinguir picos de otras fases, aunque el ruido de fondo del difractograma es muy grande como para tener resultados conclusivos. La fórmula

de Scherrer se utilizó para estimar el tamaño de grano y se obtuvieron valores de 8.4 nm, lo que está en concordancia con los valores obtenidos de AFM y SEM. Aun cuando cada una de estas técnicas tiene limitaciones en cuando a medir tamaño de granos, el hecho de que las tres coincidan da una mayor seguridad de los resultados obtenidos. El valor del parámetro de red calculado se reporta en la tabla III. El hecho de introducir itrio en el óxido de zirconio provoca un cambio en el parámetro de red que es proporcional a la relación Y/Zr en el material final [55]. A partir de los valores reportados se puede hacer un estimado de dicha relación en la película comparando el parámetro de la red (o las posiciones de los picos) obtenido con lo reportado anteriormente. Considerando esto podemos decir que la relación molar Y/Zr en la composición final para nuestras películas está en concordancia con la relación en la solución precursora.

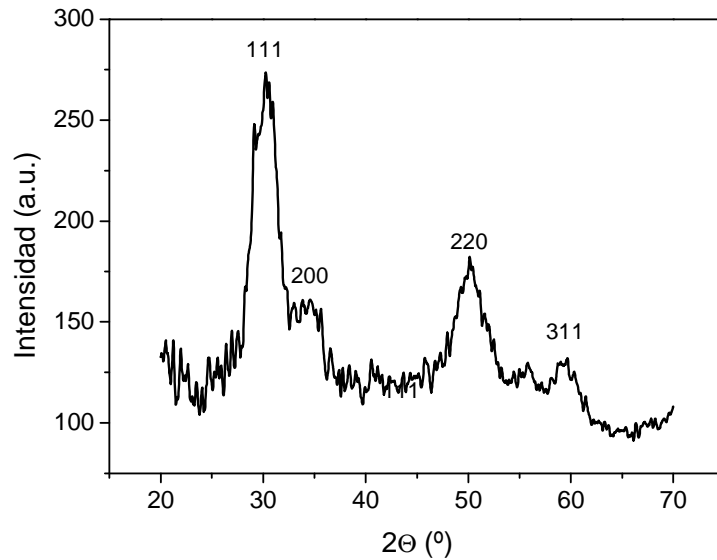


Figura 14. Patrón de difracción de rayos X de una película crecida a 400 °C por 30 min.

Tabla III Posición de los cuatro picos principales y parámetros de la celda para las muestras analizadas, así como los reportados en la referencia [55].

Muestra	1 ^{er} pico	2 ^{do} pico	3 ^{er} pico	4 ^{to} pico	a (Å)
Sin tratamiento térmico	30.292		50.162	59.680	5.14
Con tratamiento térmico	30.106	34.683	50.291	59.575	5.14
Ref. 23	30.31	34.96	50.39	59.66	-

Un parámetro importante para la industria es la velocidad de depósito. La figura 15 muestra la variación del espesor con el tiempo de depósito para una muestra crecida a 425 °C. Se puede observar que el aumento del espesor se puede ajustar como una línea recta con una buena aproximación. Esto es muy importante, pues permite ajustar el espesor de la película con facilidad sin necesidad de hacer mediciones *in situ*. La velocidad de

crecimiento obtenida a esta temperatura (29 nm/min.), calculada de la pendiente del mejor ajuste, es superior a la reportada en la mayoría de las películas obtenidas por esta técnica [49, 51, 52, 54, 56-59]. Esto se atribuye a la pequeña distancia de la boquilla al sustrato, lo cual disminuye la cantidad de gotas que se escapan sin reaccionar en el sustrato.

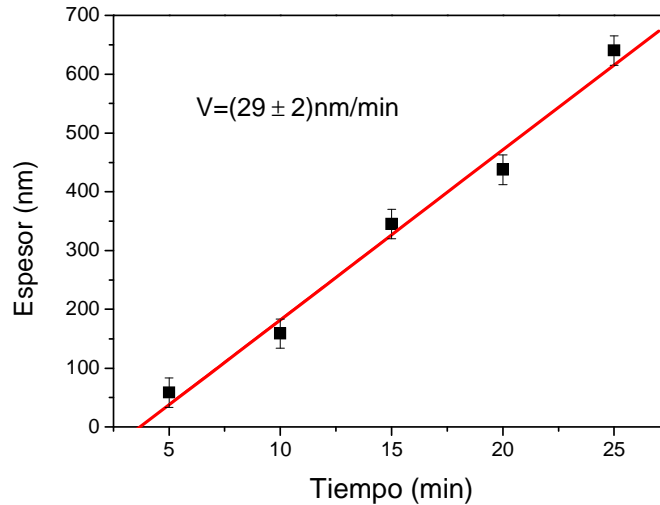


Figura 15. Espesor contra tiempo de depósito en una película crecida a 425 °C.

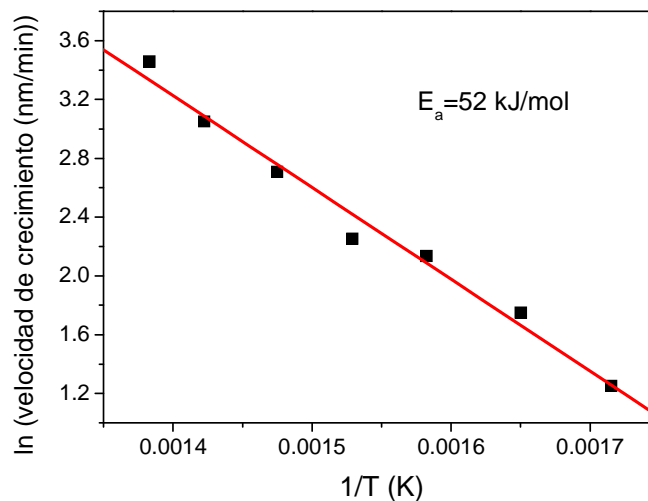


Figura 16. Variación del espesor con el tiempo de depósito.

La velocidad de crecimiento se incrementa con el aumento de la temperatura del sustrato. Este incremento varía en dependencia del proceso de crecimiento. La figura 16 muestra que hay una buena linealidad entre el logaritmo natural de la velocidad de crecimiento y el inverso de la temperatura para las películas crecidas entre 300 y 450 °C. La energía de activación de la velocidad de crecimiento obtenida de la pendiente del mejor ajuste es 52 kJ/mol. Está reportado en la literatura que cuando esta energía de activación es mayor a 42 kJ/mol la reacción en el depósito está controlada por reacciones en la superficie [24]. Por tanto, la energía de activación obtenida puede ser relacionada a un proceso de

depósito térmicamente activado tipo CVD, en el cual los precursores se descomponen al alcanzar la superficie de la película.

III.2 Influencia de un tratamiento térmico en la película.

Estudios previos de espectroscopía infrarroja en los precursores utilizados en este trabajo muestran que todas las estructuras de acetilacetonato descomponen completamente a 310 °C. Sin embargo, en las curvas termogravimetricas se puede observar una pérdida de peso hasta temperaturas de 440°C [60]. Considerando esto se realizó un tratamiento térmico a 500 °C por dos horas a todas las películas crecidas. La figura 17 muestra imágenes de SEM de películas crecidas a 310 y 400 °C después del tratamiento térmico. En ninguno de los dos casos se observan cambios apreciables en las características de las películas, aun cuando la muestra crecida a 310 °C está crecida a una temperatura del sustrato por debajo de la temperatura de descomposición de los precursores. Este no es un resultado esperado, pues con el tratamiento térmico debían ocurrir reacciones en esta película que al menos afecten su superficie.

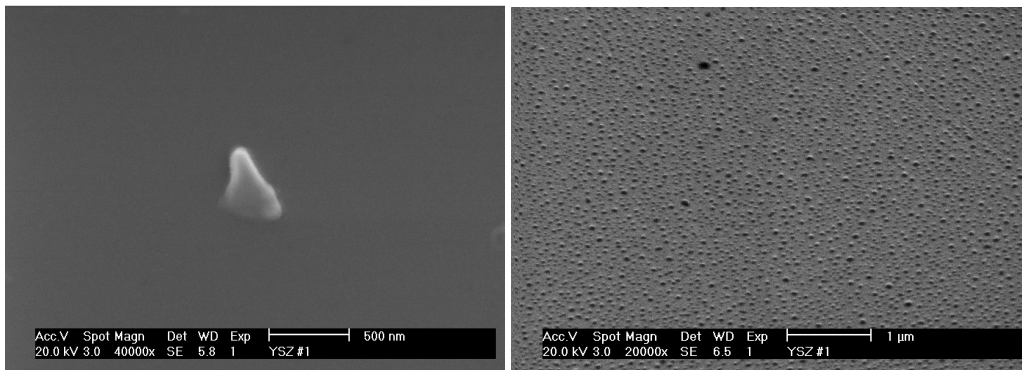


Figura 17. Imagen de SEM de capas de YSZ crecidas a a) 310 °C y b) 400 °C por 25 min. con un tratamiento térmico a 500 °C por 2h.

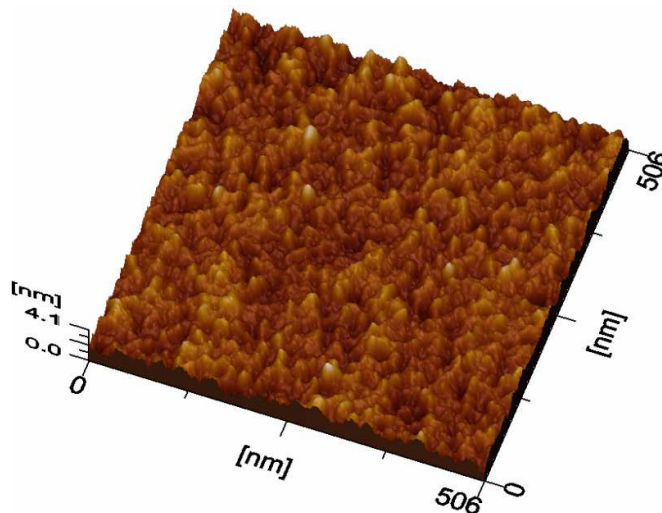


Figura 18. Imagen de AFM de una película de YSZ crecida a 310 °C por 10 min. sometida a un tratamiento térmico a 500 °C por 2h.

Con el objetivo de analizar con mayor resolución la superficie de las muestras se hicieron mediciones de AFM de las muestras con tratamiento térmico. En la figura 18 se muestra una

imagen de AFM de la muestra crecida a 310 °C después del tratamiento térmico. Se puede observar un cambio importante en la superficie de la película si se compara con la figura 11. La película pasa a tener una estructura de granos nanométricos pero con abundantes poros en la superficie, lo que debe ser producto a la cristalización de la capa y la descomposición total de los precursores. El hecho de que el tamaño de granos y poros sea pequeño es lo que determina que no puedan observarse en las imágenes de SEM.

En la figura 19 se observa que con el aumento de la temperatura del sustrato no se observa la formación de poros en la superficie de la película. Esto indica que a esta temperatura quedan pocos o ningún residuo orgánico de los precursores, lo que está acorde con lo planteado en el epígrafe anterior. Lo que si se observa en este caso es un pequeños aumento en el tamaño de los granos, el cual se asocia con la reunificación de pequeños granos y el aumento en la cristalinidad del material.

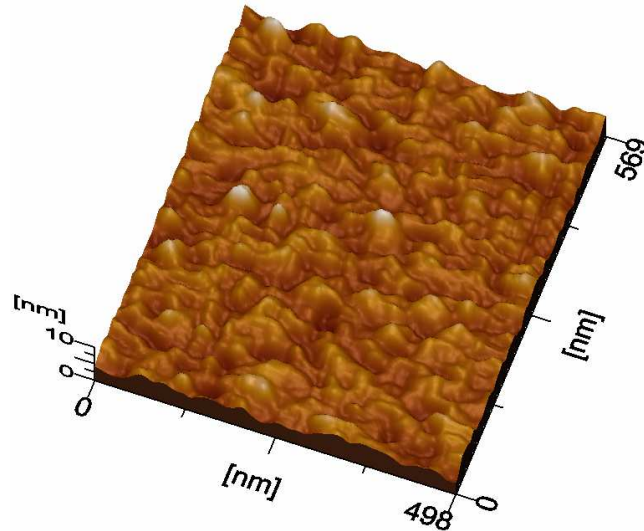


Figura 19. Imagen de AFM de una película de YSZ crecida a 400 °C por 10 min. sometida a un tratamiento térmico a 500 °C por 2h.

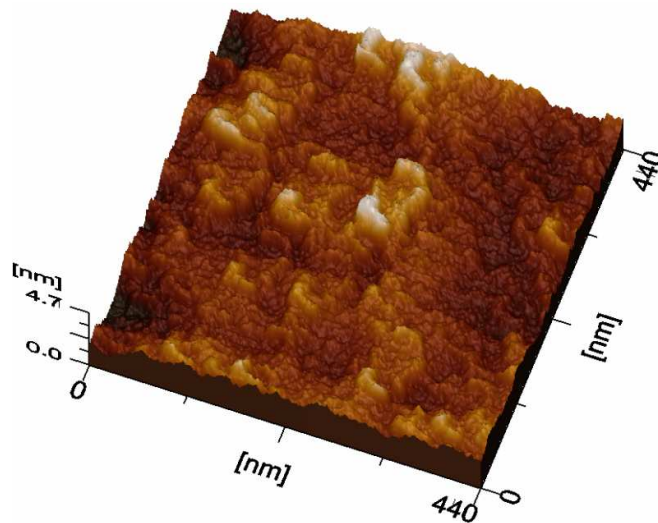


Figura 20. Imagen de AFM de una película de YSZ crecida a 475 °C por 10 min. y sometida a un tratamiento térmico a 500 °C por 2h.

Para las muestras crecidas a 475 °C se observa aun una superficie tipo coralina con abundantes poros, con lo que el tratamiento térmico no mejora las propiedades de la película (figura 20).

La figura 21 muestra el patrón de difracción de rayos X de una muestra crecida a 400 °C por 30 minutos después del tratamiento térmico. Se observan los cuatro picos fundamentales de la fase cúbica del óxido de zirconio bien definidos. La cristalización parcial de estas muestras ya había sido sugerida a partir de los resultados de AFM. La posición de los picos fundamentales y el valor del parámetro de red están reportados en la tabla I. Las posiciones de los picos no varían. Esto es esperado si se mantiene la estructura cristalina, ya que este valor solo dependería del contenido de itrio y no se esperan pérdidas de este compuesto durante el tratamiento térmico. El tamaño promedio de grano calculado a partir de la fórmula de Scherrer si aumenta a 9.5 nm, resultado que coincide con las observaciones de AFM.

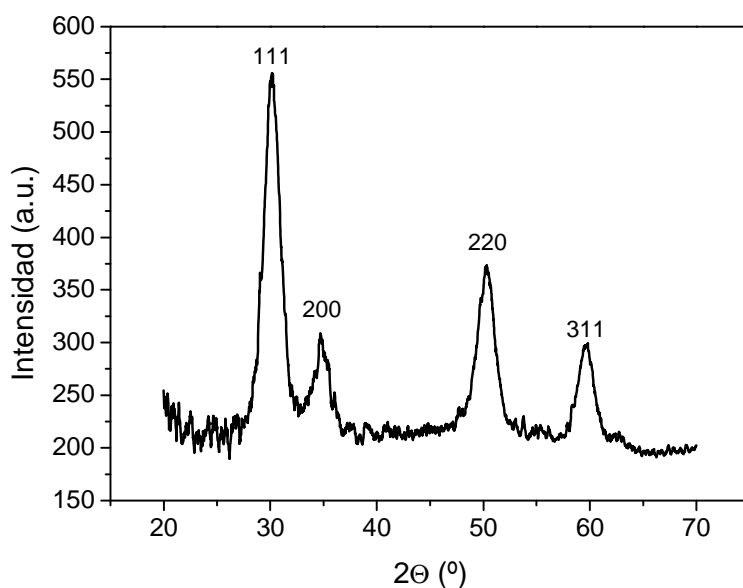


Figura 21. Patrón de difracción de rayos X de una película crecida a 400 °C por 30 min. con un tratamiento térmico a 600 °C por 2 h.

Es importante hacer notar que en ningún caso se obtuvieron fracturas en el material durante el crecimiento o el tratamiento térmico, independientemente de la velocidad de crecimiento. Este es un buen resultado y se asocia al hecho de utilizar una baja concentración molar en la solución de partida y la utilización de un ultrasonido que permite generar gotas homogéneas y muy pequeñas [59]. Es bueno recordar que entre los parámetros que más influyen la morfología en estas películas está el tamaño de gotas y la temperatura del sustrato. ***La temperatura del sustrato debe estar por encima de la temperatura de ebullición del solvente y alrededor de la temperatura de sublimación de los precursores, pero si las gotas son muy grandes necesitan más tiempo o más temperatura para evaporarse durante su trayecto al sustrato. La disminución del tamaño de gota, permite reducir la velocidad de flujo, la distancia al sustrato y la temperatura de crecimiento. Reducir la velocidad de flujo disminuye la probabilidad de la formación de turbulencias y evita la aglomeración de las gotas. El uso de un gas director permite aumentar la velocidad de las gotas que se aproximan al sustrato sin cambiar el flujo del gas de arrastre. La disminución de la distancia al sustrato permite mejorar la velocidad***

de crecimiento y la homogeneidad de la capa. La disminución de la temperatura es un parámetro fundamental para reducir costos al aplicar este procedimiento en la industria.

III.3 Propiedades eléctricas.

De los resultados obtenidos en el epígrafe anterior se tomó como temperatura óptima de crecimiento de los materiales 425 °C. Las propiedades eléctricas se estudiaron para muestra crecidas en estas condiciones utilizando espectroscopía de impedancia en un rango de temperaturas de 25-650 °C. La figura 22 muestra la respuesta de impedancia de una muestra medida a una temperatura de 450 °C.

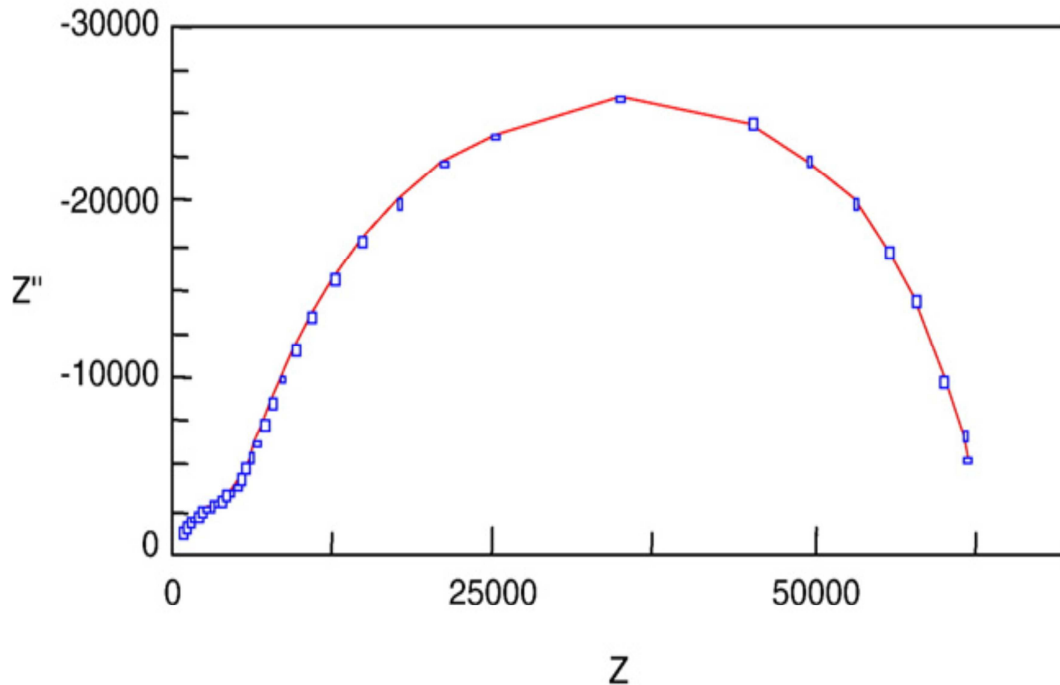


Figura 22. Gráfico de impedancia compleja de una muestra a 450 °C.

En la figura 22 se puede observar la presencia de dos semicírculos solapados, con el centro ubicado por debajo del eje real. Este comportamiento indica la presencia de dos procesos diferentes en el material. Los diagramas de impedancia fueron simulados a través del software Zview utilizando la metodología de circuitos equivalentes [61]. Para simular cada uno de los semicírculos se utiliza un subcircuito formado por una resistencia, un capacitor y un elemento de fase constante (CPE). La respuesta total se estudia colocando los dos subcircuitos en serie. El resistor indica las pérdidas en cada proceso, el capacitor la polarización y el CPE indica la presencia de procesos correlacionados, típica de materiales con conductividad iónica donde el movimiento conductivo implica no solo un transporte de carga a través del material, sino también un transporte de masa [26, 62-64]. La discusión acerca de la interpretación física de este parámetro es objeto de estudio de muchos grupos alrededor del mundo y va más allá de los intereses de este trabajo.

Tabla IV. Valores de capacidad y su posible interpretación [25, 26, 65].

Capacidad (F)	Fenómeno responsable
10^{-12}	volumen del material (granos)
10^{-11}	fases secundarias (granos)
$10^{-11} - 10^{-8}$	frontera de granos
$10^{-10} - 10^{-9}$	volumen en ferroeléctricos
$10^{-9} - 10^{-7}$	efectos superficiales
$10^{-7} - 10^{-5}$	interfaces muestra - electrodo
10^{-4}	reacciones electroquímicas

El cálculo de la capacidad asociada a cada semicírculo reportó valores de 10^{-9} y 10^{-12} F. Está bien establecido en la literatura que en materiales policristalinos los valores de capacidad de las diferentes microrregiones son muy diferentes y su cálculo permite definir en que región ocurre el proceso (tabla IV). A partir de este análisis la respuesta observada en la figura 22 se puede asociar a procesos conductivos en la región del grano y de la frontera de grano [25, 26, 64, 65]. Considerando que el óxido de zirconio tiene un número de transporte electrónico (relación entre la conductividad electrónica y la conductividad total) bajo ($t_e < 10^{-5}$), se entiende entonces que la respuesta de impedancia observada se refiere al movimiento de los iones oxígeno a través del material. La respuesta de los electrodos no se observa en este caso, posiblemente por el hecho de trabajar a bajas temperaturas si se compara con las temperaturas comunes de trabajo ($\sim 900-1000$ °C). Es importante señalar que con el aumento de la temperatura los tiempos de respuesta del material disminuyen, o lo que es igual, el espectro se va desplazando a frecuencias más altas con el aumento de la temperatura. Esto quiere decir que se pueden compensar las limitaciones del espectro de frecuencias acorde a las posibilidades del equipo cambiando la temperatura. Si a una temperatura determinada se observa el comportamiento típico de una región del material subiendo la temperatura se pierden los procesos más rápidos (se desplazan hacia fuera del espectro) y se observan los procesos más lentos. Esta es una de las ventajas de esta técnica de caracterización.

El hecho de variar la temperatura también permite calcular la energía de activación de procesos térmicamente activados. De la simulación circuital anterior se determinó la resistencia de la película a cada temperatura en que pudo ser medida. A partir de estos valores se calculó la conductividad acorde a la expresión $\sigma = K/R$, donde K es un factor geométrico que considera el tamaño y la posición de los electrodos. En todos los casos se despreció la contribución del substrato de silicio, por ser órdenes de magnitud más baja que el la de la película. Con los valores de conductividad obtenidos se hizo un gráfico de $\log(\sigma T)$ contra inverso de la temperatura, el cual ajusta bastante bien a una línea recta para ambos procesos estudiados (figuras 23 y 24). Esto indica que la conductividad para todas las muestras sigue una relación tipo Arrhenius: $\sigma T = A \exp(-E_a/kT)$, donde E_a es la energía de activación para la migración iónica, A es el factor preexponencial, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura en Kelvin.

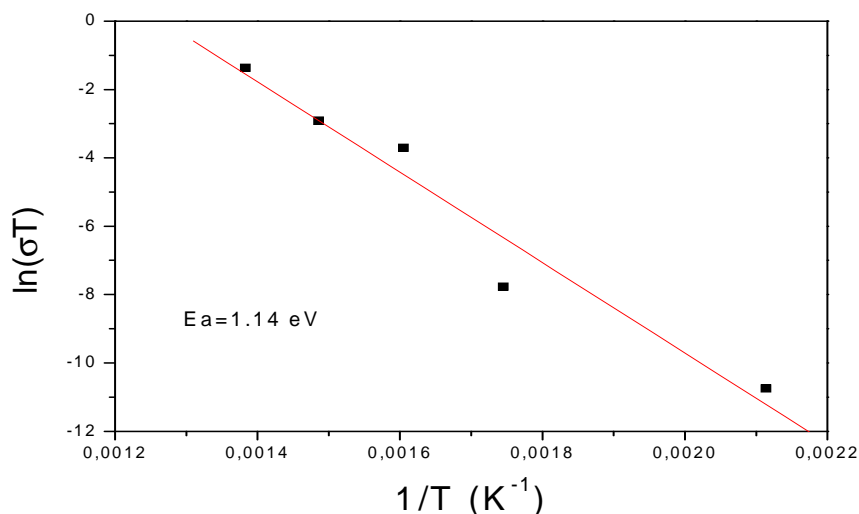


Figura 23. Gráfico de Arrhenius para la respuesta de los granos.

La figura 23 muestra el gráfico de Arrhenius para el proceso asociado a la respuesta de los granos. La energía de activación calculada reportó un valor de 1.14 eV. Este valor coincide con los valores reportados para el material en bulto [7, 9, 62, 66]. Este es un resultado esperado ya que la energía de activación es un parámetro intrínseco del material y no se espera que cambie con su forma de preparación. Los efectos cuánticos electrónicos que aparecen con la disminución del tamaño no se espera que afecten la conductividad iónica. El hecho de obtener el mismo valor de energía de activación que el reportado en materiales en bulto indica que el proceso de conducción iónica no ha cambiado y que no hay efectos apreciables de la conductividad electrónica en la respuesta del material con la disminución del tamaño de grano. Esto es importante para la utilización del material como electrolito sólido.

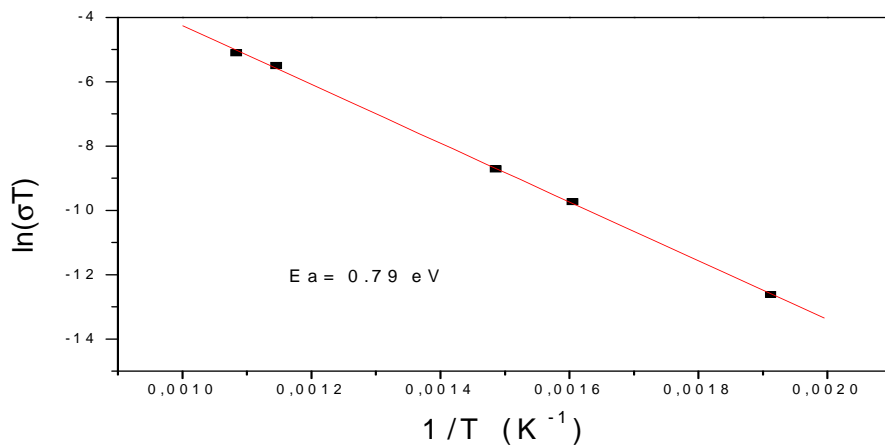


Figura 24. Gráfico de Arrhenius para la respuesta de la frontera de granos.

La figura 24 muestra el gráfico de Arrhenius para el proceso asociado a la frontera de granos. En este caso se obtiene una energía de activación menor a la obtenida normalmente en materiales policristalinos [9, 62]. Las fronteras de granos son regiones de muchos defectos producido por la ruptura de la red cristalina. La energía de activación es una medida de la concentración de estos defectos y sobre todo de la cantidad de contactos entre los granos a través de los cuales deben pasar los iones oxígeno en su camino a través del material. El decrecimiento de este parámetro para este material es una medida de que con la disminución del tamaño de grano aumenta la cantidad de uniones entre los granos y por tanto la cantidad de caminos percolativos posibles a través del material. Es importante señalar que en materiales policristalinos son precisamente las regiones de interfase, frontera de granos y electrodos, las más resistivas, y por tanto las que determinan la resistividad del dispositivo. Bajar la energía de activación de estas regiones es uno de los resultados más importantes de este trabajo.

En este trabajo obtuvimos una conductividad total de 0.033 S/cm a 650 °C. Este valor es tres órdenes de magnitud más bajo que el obtenido para materiales policristalinos de YSZ a esta misma temperatura [62]. Incluso es superior al obtenido por Jiang et al. [23] a 800 °C en películas de YSZ obtenidas por la misma técnica de rocío pirolítico, pero utilizando diferentes precursores. ***Esto implica que se podrían construir dispositivos electroquímicos a películas delgadas que trabajen a temperaturas del orden de los 600 °C y que aun tengan menos pérdidas que los convencionales en bulto a 1000 °C. Resultados similares de la mejora de la conductividad y la energía de activación con la disminución del tamaño de grano a los obtenidos en este trabajo ya fueron reportados por Kosacki et al. [67] en películas de 50 nm de espesor obtenidas por ablación láser.*** Quiero resaltar que la técnica de rocío pirolítico es una técnica más atractiva para la industria que la de ablación láser en cuanto a costos y maniobrabilidad del proceso productivo. En general el hecho de que la conductividad de las películas se pueda incrementar con la reducción del tamaño de grano en estos materiales es un paso muy importante en la fabricación de dispositivos electroquímicos de baja temperatura basados en YSZ [7, 67].

Conclusiones

- La técnica de rocío pirolítico permite obtener películas de óxido de zirconio impurificados con itrio, con buena densidad, homogéneas, poco rugosas, sin fracturas y con buena adherencia al sustrato.
- El uso de un ultrasonido para generar las gotas, unido a una baja concentración del precursor permite obtener gotas pequeñas. El decrecimiento del tamaño de las gotas permite el uso de una baja temperatura del sustrato y una menor distancia de la boquilla al sustrato con una alta velocidad de depósito.
- Con las condiciones experimentales óptimas se obtuvieron capas nanoestructuradas de óxido de zirconio impurificado con 8 % de itrio con tamaño de grano menos a 10 nm.
- El tratamiento térmico mejora la cristalinidad y produce un ligero aumento del tamaño de grano, pero no afecta la morfología de la película.
- Las películas obtenidas tienen una conductividad y energía de activación asociada al grano similar a la de los materiales en bulto, con lo cual el proceso de obtención no afecta sus propiedades conductoras.
- La conductividad y la energía de activación asociada a la frontera de granos disminuyen considerablemente, permitiendo que la conductividad final del material sea varios órdenes de magnitud más alta que la de los materiales policristalinos convencionales a temperaturas de 600°C, lo que permite bajar la temperatura de operación de dispositivos electroquímicos basados en estos materiales.

Available online at www.sciencedirect.com

Solid State Ionics 179 (2008) 243–249

**SOLID
STATE
IONICS**
www.elsevier.com/locate/ssi

Nanostructured YSZ thin films for solid oxide fuel cells deposited by ultrasonic spray pyrolysis

M.F. García-Sánchez^a, J. Peña^a, A. Ortiz^a, G. Santana^a, J. Fandiño^b, M. Bizarro^a,
F. Cruz-Gandarilla^c, J.C. Alonso^{a,*}

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, México D.F., México

^b Universidad Autónoma de la Ciudad de México, Prolongación San Isidro 151, Iztapalapa 09790, México D.F., México

^c Escuela Superior de Física y Matemáticas, IPN, Edif. 9, U.P.A.L.M., 07758, México D.F., México

Received 28 May 2007; received in revised form 26 September 2007; accepted 21 January 2008

Abstract

Nanostructured thin films of yttria-stabilized zirconia (YSZ) have been prepared on single-crystalline silicon substrates by ultrasonic spray pyrolysis using zirconium acetylacetonate and yttrium acetylacetonate hydrate as metallo-organic precursors dissolved in anhydrous methanol. The morphology, structure and electrical properties were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and impedance spectroscopy (IS). The substrate temperature was optimized for obtaining smooth, dense and homogeneous nanocrystalline films with grains sizes as small as 10 nm. The influence of thermal annealing on structural properties of films was studied. The activation energy measured for electrical conduction through the grains (1.14 eV) was similar to that obtained in bulk of YSZ, but for conduction through the grain boundaries it acquires a value of 0.79 eV, increasing the total conductivity of the material up to 0.033 S/cm at 650 °C. These activation energy values are related to the small grain size and the close boundaries obtained at the optimized conditions. The obtained films are good candidates for applications as electrolytes in solid oxide fuel cells (SOFC) operating at relatively low temperatures.
© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: YSZ; Nanostructure; Ultrasonic spray deposition

1. Introduction

Yttria-stabilized zirconia (YSZ) is commonly used as electrolyte material in solid oxide fuel cells (SOFC) and oxygen sensors due to its chemical and thermal stabilities, and its high oxygen ionic conductivity at high temperature [1–4]. However, in order to improve the performance of these devices, a lower operation temperature is desired. One approach to reduce this temperature is to increase the ionic conductivity of the YSZ electrolyte by decreasing its thickness as much as possible [5–9]. Some studies in this direction show that the ionic conductivity of YSZ can be enhanced by preparing cubic or tetragonal polycrystalline films with grain sizes in the nanometer range [8,9].

Several physical and chemical processes have been employed to prepare YSZ thin films, including pulsed laser ablation, electron-beam evaporation, sol-gel, polymeric precursor spin coating, spray pyrolysis in its three versions: electrostatic, pneumatic and ultrasonic, and others [6–25]. Among them, the spray pyrolysis techniques are very attractive for the industry of planar SOFCs, because they allow the deposition of a wide variety of ceramic films over large areas. Besides, they are probably the cheapest and simplest processes. Each one of the spray pyrolysis versions has advantages and drawbacks in terms of complexity and quality of deposit. Electrostatic spray deposition (ESD) has been widely used for preparing YSZ and other ZrO₂ based films [7,12–16]. This technique produce almost mono-dispersed and fine drops, however, the effect of preferential landing characteristic of the charged droplets can lead to porous and/or cracked films.

* Corresponding author. Tel.: +52 55 5622 4606; fax: +52 55 5616 1251.
E-mail address: alonso@servidor.unam.mx (J.C. Alonso).

Pressurized spray deposition is reported as a more adequate technique to deposit dense films compared to the ESD technique, however, there is less control on the microstructure of the deposited films due to a higher dispersion in droplet sizes [15]. Although in several papers an optimization of the ESD process parameters has been made to prepare dense YSZ films, their electrical properties were not reported in some of these cases [12–16]. Ultrasonic spray deposition (USD) allows a smaller and homogeneous droplet size than electrostatic or pressurized spray. This technique allows the deposition of homogeneous thin films with excellent physical properties [17]. USD using different solvents and precursors has been used for obtaining high quality ZrO_2 [18,19] and YSZ films [20–23]. For example, Matsuzaki et al. deposited thin films of YSZ using yttrium and zirconium octylates and substrate temperatures in the range from 873 to 1023 K. Although these YSZ films were dense, they have cubic crystalline structure with columnar growth and grains with sizes in the range from 73.5 to 265 nm. However, their electrical properties were not reported [20]. Beltrán et al. [22] used inorganic precursors and rapid thermal annealing at 900 °C to obtain crystalline YSZ films with cubic phase and activation energy for ionic conduction of 1.3 eV. Wang et al. [21] and Ramírez et al. [23] obtained better electrical properties in films deposited using yttrium and zirconium acetylacetonates at lower substrate temperatures (525–700 °C). In the former case the YSZ films deposited at 600 °C had a mixture of monoclinic and tetragonal crystalline phases with grain sizes from 80 to 120 nm, and the activation energy for ionic conduction was of 1.08 eV. In the latter case, YSZ film deposited at 525 °C had a cubic crystalline structure, with average grain size of ~22 nm and activation energy for ionic conduction of 1.0 eV. However, in both cases the effect of lower substrate temperatures on the microstructural and electrical properties of the films has not been investigated [21,23].

In the present work, ultrasonic spray deposition was used to deposit YSZ films at substrate temperatures lower than those previously used. In addition to ultrasonic mist, the influence of short distance of nozzle to substrate and a second gas injection zone in the nozzle was analyzed in order to improve the structural and electrical properties of the films. A study of the influence of temperature and deposition time on the morphology of the films was made. The electrical properties of the obtained films were measured and compared with previous reports.

2. Experimental

An experimental setup similar to that shown in reference [21] was used. However, in the present case the nozzle is equipped with a gas injection tube at the top of the nozzle (Fig. 1). This system allows to introduce a director gas for increasing or modifying the velocity of the droplets arriving on the heated substrate without altering the flow rate of the aerosol carrier gas. The diameter of the nozzle was 16 mm and the distance nozzle-substrate was fixed to 20 mm. Films were deposited onto (100) n-type, 200 Ω cm single-crystalline silicon slices in order to perform electrical measurements at high temperatures. The substrates were ultrasonically cleaned, with trichloroethylene,

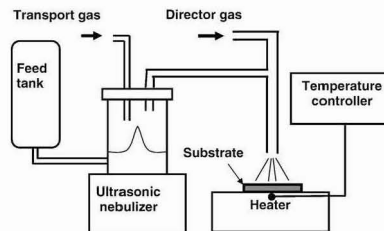


Fig. 1. Experimental setup used for ultrasonic spray deposition.

acetone, methanol and 5% HF solution in order to remove the native oxide. The spray solution was 0.025 M of zirconium (IV) acetylacetonate [$\text{Zr}(\text{acac})_4 = \text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$] from Sigma-Aldrich Chemicals and 0.01 M of yttrium acetylacetonate hydrate [$\text{Y}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_x = \text{Y}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_x$], dissolved in anhydrous methanol. The carrier gas and director gas flow rates, air in both cases, were fixed at 3.5 l/min and 1.5 l/min, respectively. The temperature of the heating plate (T_s) was controlled in the range of 300–475 °C, and the deposition time (t_d) was varied between 5 and 25 min.

SEM images were obtained with a XL 30 FEG/SIRION with focused ion- and electron-beam, energy dispersive X-ray spectroscopy, and energy dispersive angle X-ray GENESIS 4000. An atomic force microscope (AFM) (Jeol, JSPM-4210) was used to analyze the surface of the samples. X-ray diffraction (XRD) spectra were obtained with a Siemens D-500 diffractometer using the CuK_α wavelength (1.54056 Å). The X-ray source was operated with a voltage of 25 kV and a current of 30 mA, to produce an intense X-ray beam whose incidence angle was 1°. The XRD spectra were obtained for 2θ angles in the range from 2° to 70° with steps of 0.020°. Considering the small thickness of the film, a long integration or step time (6.9 s) was used in order to obtain high quality XRD spectra. Under these experimental conditions the total acquisition time of each spectrum was around 11 h.

The thickness of the films was measured with a Sloan Dektac IIA profilometer. For this purpose a small part of the substrate was covered with a cover pyrex glass to form a step during deposition. The thickness of films was also measured by ellipsometry with a Gaertner 117A ellipsometer using the 633 nm line from a He–Ne laser. Both methods, ellipsometry and profilometry, gave similar thickness values for films deposited at the same conditions.

AC measurements were carried out using a Solartron 1260 Frequency Response Analyzer in combination with 1287 electrochemical interface over the range 0.1 Hz < f < 32 MHz and for temperatures between 25 and 650 °C. A parallel pattern of two gold electrodes was sputtered on the film surface to be used as electrodes [21,26].

3. Results and discussion

Fig. 2a shows the dependence of the thickness of the film deposited at 425 °C as a function of deposition time. As can be

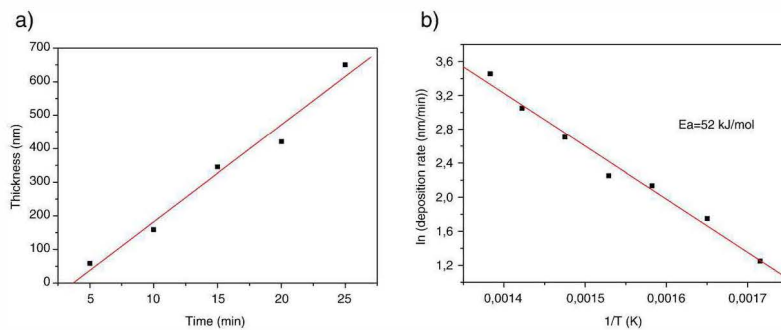


Fig. 2. a) Variation of thickness with deposition time and b) deposition rate as a function of substrate temperature.

seen, the thickness of the film increases linearly with the deposition time. A similar behavior was found for films deposited at the other substrate temperatures. The deposition rate, calculated from the slope of the best fitted straight line, increases as the substrate temperature increases. Fig. 2b shows a good linearity between the natural logarithm of deposition rate and the inverse of temperature for films deposited at temperatures between 310 and 450 °C. The activation energy of the growth rate obtained from the slope of the best-fit line in Fig. 2b is 52 kJ/mol. It is generally accepted that when the

activation energy is greater than 42 kJ/mol, the deposition reaction is controlled by surface reactions [20]. Thus, the activation energy obtained in the present work can be related to a thermally activated deposition process in which the precursors decompose on reaching the growing film surface.

Typical SEM micrographs of the films grown during 10 min at 310, 400 and 475 °C are shown in Fig. 3a, b, and c, respectively. The films have good adherence to substrates, and no cracks or detachments were observed, even for films deposited at low temperatures. It must be due to the small

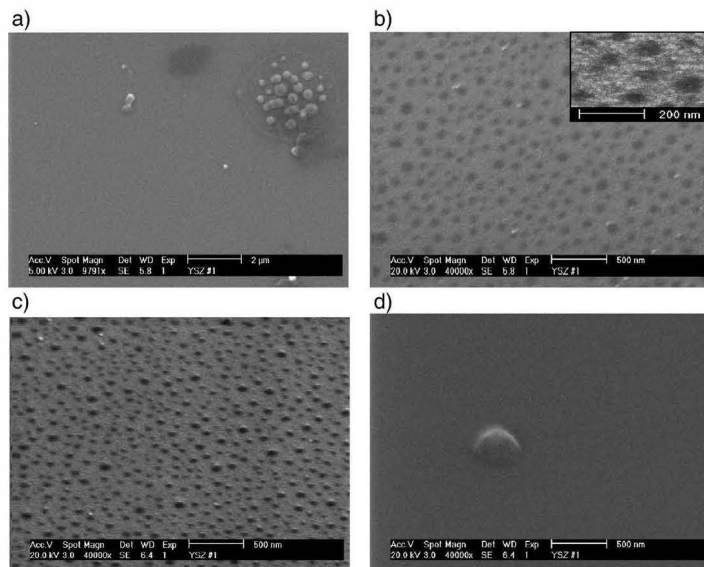


Fig. 3. SEM images of YSZ films grown at a) 310 °C for 10 min, b) 400 °C for 10 min, c) 475 °C for 10 min, d) 400 °C for 25 min.

droplet size and the small flow rate of the carrier gas, which allows the evaporation of solvents from droplets before arriving to the substrate, avoiding additional stresses during the fast drying process [24]. Moreover, taking into account that the temperature of substrate must be higher than the boiling temperature of the solvents [15], the use of methanol, with lower boiling temperature than that of the most used solvent butyl carbitol [6,12–16,24,27], is important in obtaining crack-free films at low substrate temperatures. This is a very important factor considering the potential application of these films in SOFC or oxygen sensor.

Fig. 3a shows that in samples deposited at the lowest substrate temperature (300 °C) can be observed splashes, forming more or less regular disk with a thin outer border. Inside the droplets there are trapped bubbles indicating that substrate temperature is not high enough to avoid that the solution boils on the surface of the substrate [16]. Then, the presence of splashes in the film is a clear indication that higher temperatures are necessary, as is described with details in reference 16. The splashes disappear with the increase of temperature.

In samples grown at 400 and 475 °C (Fig. 3b and c, respectively) similar microstructures were observed in SEM images. Dark zones were observed on surface of samples grown at substrate temperatures of 400 °C, or higher, for 10 min (Fig. 3b). During SEM observations, the samples were rotated so that it can be inferred that the dark zones were a consequence of a rolling surface, as is shown in Fig. 3c, but without pores in the films. The height of these undulations with reference to surface is of few nanometers. Increasing the magnification of SEM images, a nanostructured surface can be observed in samples grown at substrate temperatures higher to 400 °C (see inset in Fig. 3b). Using the Digital Micrograph software, the SEM images of these samples were analyzed and an average size of nanocrystals less to 10 nm was obtained.

The increase in deposition time does not produce important changes in morphology (cracks or roughness), but the dark zones are not present in samples grown at 400 °C (Fig. 3d). This suggests that the decomposition of precursors occurs after the droplet impacts on the surface of the substrate and a thin layer of liquid forms on the surface due to the fused precursors. This

liquid layer may be responsible for the healing of surface defects observed in individual splats allowing a smooth surface [16]. We did not use too long deposition times as other reports [12–16,19,24,27,28] because it was not necessary to obtain films with thickness larger than 0.5 μm.

The low concentration of splashing residues at the surface of the film with respect to another report [12–16,24,26] is also a consequence of low substrate temperature and the low precursors concentration in the solution [16].

Considering that the decomposition temperature of $Zr(acac)_4$ and $Y(acac)_3$ is over 440 °C [21], a thermal annealing of the films was made at 500 °C. Although some changes should be expected with the total decomposition of organic precursors with the annealing (at least in films grown at 310 °C), the SEM results do not show any important change in the microstructure of the films (Fig. 4).

Fig. 5 shows the images obtained from AFM measurements for samples grown for 10 min with and without thermal annealing. At the lowest substrate temperature, the films have the prints of the droplets in their early states of spreading at the film surface [16]. This fact indicates that the temperature is too low, so that the droplets reach the heated substrate and there they form a liquid state before being decomposed into oxides (Fig. 5a), as was discussed in SEM measurements results (Fig. 3a). This film must be amorphous with residues of the precursors, which is undesirable. With the thermal annealing (Fig. 5b) some grains of less than 10 nm start to form in the film, but some nanopores also appear, which must be due to crystallization of the film and the total decomposition of the precursors. The small grain size could be the reason that clear differences can not be observed in SEM images.

The films grown at 400 °C show a homogeneous surface with grains of approximately 10 nm, without pores (Fig. 5c). The thermal annealing produces growing of the grain size [13], although without pores either (Fig. 5d). The fact that any important structural changes were observed with the thermal annealing indicates that this result is near to the optimal condition. That is, the solvent is evaporated while approaching the substrate surface, but the mist reaches the growing film surface, where the decomposition and chemical reaction

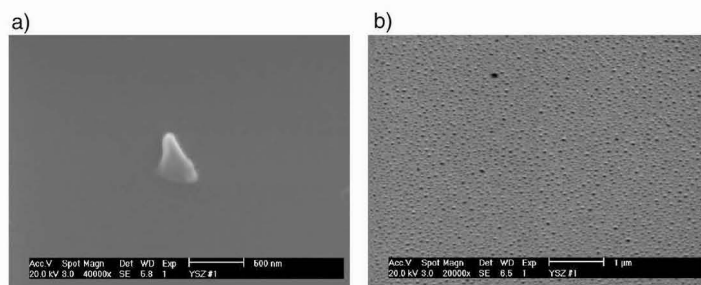


Fig. 4. SEM images of YSZ films grown at a) 310 °C and b) 400 °C for 10 min with a thermal annealing at 500 °C for 2 h.

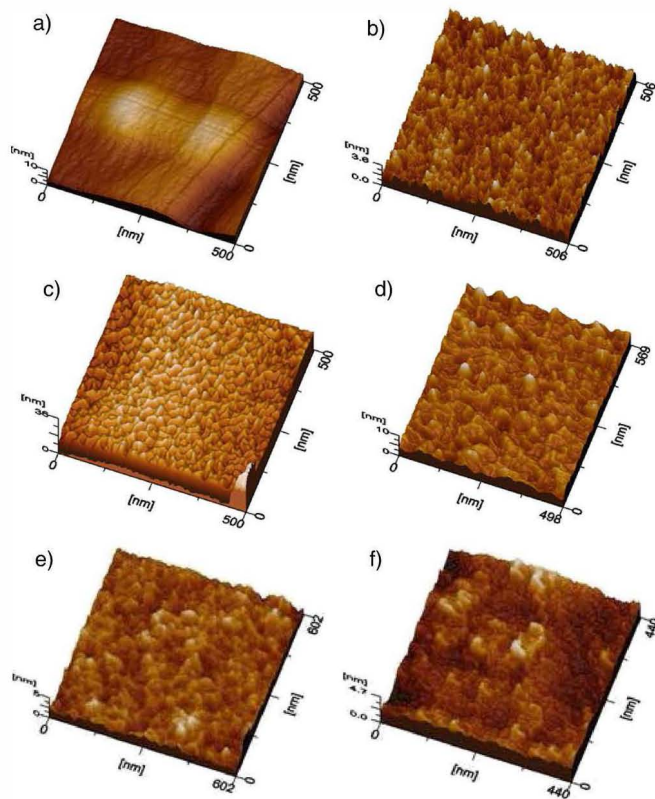


Fig. 5. AFM images of YSZ films grown for 10 min at a) 310 °C, b) 310 °C (TA), c) 400 °C, d) 400 °C (TA), e) 475 °C, f) 475 °C (TA); where (TA) indicates that samples were subjected to a thermal annealing.

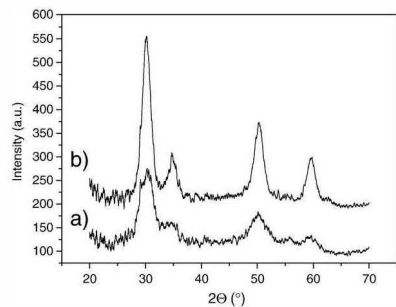


Fig. 6. XRD patterns of the film deposited at 400 °C a) without and b) with thermal annealing.

undergoes forming a dense thin film of YSZ [20,25]. This result is very important, as was commented, for applications of this material in SOFC.

The image of sample deposited at 475 °C shows a coral-like structure (Fig. 5e), which is indicative that dry material is impacting on the substrate. The increase of substrate temperature not only acts on its surface, but it also increases the droplets temperature while they are approaching to it. Due to the small

Table 1
Position of the four main XRD peaks and the determined cell parameters for analyzed samples, as well as the reported in Ref. [23]

Sample	1st peak	2nd peak	3rd peak	4th peak	a (Å)
Without TA	30.292		50.162	59.680	5.14
With TA	30.106	34.683	50.291	59.575	5.14
Ref. [23]	30.31	34.96	50.39	59.66	–

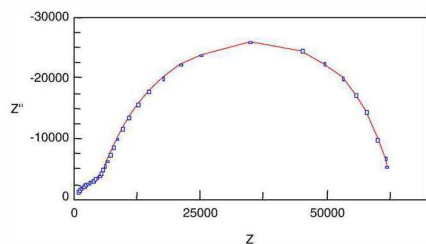


Fig. 7. Impedance response measured at 450 °C, for a sample grown at 425 °C.

droplets size and the low boiling point of the solvent, at 475 °C the droplets lose completely the solvent and the precursors begin to decompose before reaching the substrate. Consequently, the dry material simply adhere on the surface with no spreading, favouring the formation of a coral-like structure. The thermal annealing does not change appreciably the morphology of the film (Fig. 5f). These results indicate that chemical reaction and elimination of organic residues from precursors take place in the range between 400 °C and 475 °C, which is in agreement with previous reports [13].

Fig. 6 shows the results of DRX of a film grown at 400 °C. Before the thermal annealing three broad peaks can be observed (Fig. 6a), corresponding to a metastable cubic phase [19]. With the thermal annealing (Fig. 6b), more defined peaks appears, which could be attributed to either, the cubic and/or tetragonal phases since both exhibit diffraction peaks at nearly overlapping angles [21,23,24]. Given the yttria content and that the cubic phase is more stable at these temperatures [21,23], this phase was considered to make the analyses of the XRD spectra, although grain size effects must not be ruled out. In zirconia, with crystallite size below 30 nm, there exists either the metastable tetragonal phase at low temperature as result of the crystallite size effect [21,25], or amorphous material at sizes of few nanometers [29]. The partial crystallization in as-grown

samples is in correspondence with the results discussed for AFM measurements.

Table 1 summarizes the position of the four main XRD peaks for analyzed samples, as well as those reported in Ref. [23]. Considering the relation between the peaks position and the content of yttrium [23], the ratio Y/Zr in the final composition is in concordance with the ratio in the precursor solution.

The average crystallite size was calculated from the Scherrer formula, corrected from the instrument contribution, for the (111) peak zirconia. The crystallite sizes in as-grown and annealed samples were of 8.4 and 9.5 nm, respectively, in agreement with the measured values by SEM. In this system setup the use of a low precursor concentration and an ultrasonic generated aerosol, allows to obtain small particle sizes [15]. The most important parameters for the film morphology are the substrate temperature and the initial droplet size. Firstly, the substrate temperature has to be above the boiling point of the solvent. Secondly, the initial droplets have to be large enough so they can reach the substrate without complete evaporation. The small particle size and the low gas flow rate allow the reduction of the distance to substrate [12,14]. The use of a short distance to substrate lead to a major deposition rate and the use of a second gas injection point allow the increase of the final gas flow rate without changing the carrier gas flow rate.

AC measurements were carried out from 25–650 °C for films grown at substrate temperature of 425 °C for 10 min (Fig. 7).

Two overlapping and little depressed semicircles were observed in the impedance complex plane plots (Fig. 7). This behavior is indicative of two processes which are associated with the electrolyte bulk (grain) and the grain boundary, in correspondence with previous reports [22,23,30,31]. The impedance diagrams were simulated, using the Zview program, by a series network of two sub-circuits, each one consisting of one resistor, and Constant Phase Element (CPE) and one capacitor in parallel. The CPE is incorporated to adjust the depression below the baseline of semicircles, typical in ionic conductors [32–34]. From this simulation, the total resistance,

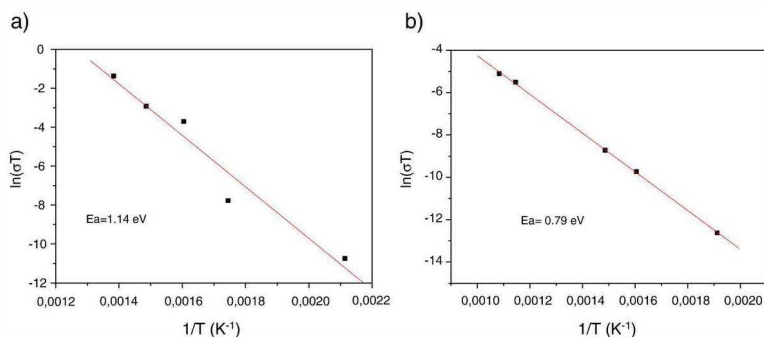


Fig. 8. Arrhenius ionic conductivity plots for a) grain and b) grain boundary.

R , was determined for each impedance diagram and then, the conductivity of each film as a function of temperature was calculated from the expression $\sigma = K/R$, where K is the geometric factor. The contribution of the Si substrate to the total resistance can be neglected because it is several orders of magnitude smaller.

The plot of $\log(\sigma T)$ versus $1/T$ adjust quite well to straight lines (Fig. 8), which indicates that the conductivity for all these samples can be expressed in the form of the Arrhenius relationship: $\sigma T = A \exp(-E_a/kT)$, where E_a is the activation energy for ion migration, A is the pre-exponential factor, k is the Boltzmann constant and T is the temperature in Kelvin.

The activation energy of grains (Fig. 8a) is in concordance with previous reports in bulk [4,8,10] and thin films [8,22,23,25,30,31]. This is an expected result because the activation energy is an intrinsic parameter of the material and it is supposed that not change with its way of preparation [8,33]. The activation energy of the grain boundary is slightly lower (Fig. 8b). In this case this value is related to concentration of defects in this zone and to the amount of contact points between the grains. The decrease of this parameter indicates that smooth boundaries were obtained with these experimental conditions. A total conductivity of 0.033 S/cm is obtained at 650 °C, which is better than that obtained at 800 °C by Jiang et al. [25] and is in correspondence with the results obtained by Kosacki et al. [8] in films with thickness of 50 nm obtained by pulsed laser ablation. This fact indicates that the conductivity of films is increased with the reduction of nanoparticles size, which is very important in low temperature electrochemical devices based in YSZ [8,9].

4. Conclusions

Smooth, dense and homogeneous YSZ films have been deposited in silicon substrates by ultrasonic spray pyrolysis. The use of ultrasonic generated mist and low concentration of precursor permitted to obtain small droplets. The decrease of droplet diameter allowed the use of low substrate temperature and short nozzle-substrate distance, increasing the deposition rate and reducing the splashing residues on the surface. Good adherence without cracks was obtained. With these experimental conditions nanostructured films with particles sizes smaller than 10 nm were obtained, which result in lower activation energy for conductivity through grain boundaries increasing the total conductivity of material.

Acknowledgements

The authors want to thank C. Flores, L. Baños, J. Camacho and S. Jimenez for technical assistance. This work has been partially supported by CONACyT—México, under project no. 47303-F and DGAPA—UNAM under project IN109803.

References

- [1] N.Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 563.
- [2] A.J. Appleby, *J. Power Sources* 69 (1996) 153.
- [3] W.C. Maskell, *Solid State Ionics* 134 (2000) 43.
- [4] R. Moreno, M.F. García, G. Rodríguez, E. Pérez-Capote, Y. Echevarría, G. Pérez, L. Ferrand, *Quim. Anal.* 18 (1999) 132.
- [5] S. de Souza, S.J. Visco, L.C. De Jonghe, *Solid State Ionics* 98 (1997) 57.
- [6] D. Perednis, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics* 166 (2004) 229.
- [7] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics* 131 (2000) 79.
- [8] I. Kosacki, C.M. Rouleau, P.F. Beecher, J. Bentley, D.H. Lowndes, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1319.
- [9] I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrovsky, H.U. Anderson, *Solid State Ionics* 136–137 (2000) 1225.
- [10] M. Hartmanová, M. Jergel, V. Navrátil, K. Gmucová, F.C. Gandarilla, J. Zemek, Š. Chomik, F. Kundracik, *Acta Phys. Slovaca* 55 (2005) 247.
- [11] H. Song, Ch. Xia, Y. Jiang, G. Meng, D. Peng, *Mater. Lett.* 57 (2003) 3833.
- [12] R. Neagu, D. Perednis, A. Princivalle, E. Djurado, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1981.
- [13] R. Neagu, E. Djurado, L. Ortega, T. Pagnier, *Solid State Ionics* 177 (2006) 3491.
- [14] R. Neagu, D. Perednis, A. Princivalle, E. Djurado, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 6815.
- [15] O. Wilhelm, S.E. Pratsinis, D. Perednis, L.J. Gauckler, *Thin Solid Films* 479 (2005) 121.
- [16] R. Neagu, D. Perednis, A. Princivalle, E. Djurado, *Chem. Mater.* 17 (2005) 902.
- [17] M. Langlet, J.C. Joubert, in: C.N.R. Rao (Ed.), *Chemistry of Advanced Materials*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1993, p. 55.
- [18] A. Ortiz, J.C. Alonso, E. Haro-Poniatowski, *J. Electron. Mater.* 34 (2005) 150.
- [19] H. Ruiz, H. Vesteghem, A.R. Di Giampaolo, J. Lira, *Surf. Coat. Technol.* 89 (1997) 77.
- [20] Y. Matsuzaki, M. Hishinuma, I. Yasuda, *Thin Solid Films* 340 (1999) 72.
- [21] H.B. Wang, C.R. Xia, G.Y. Meng, D.K. Peng, *Mater. Lett.* 44 (2000) 23.
- [22] N.H. Beltrán, C. Balocchi, X. Errazu, R.E. Avila, G. Píderit, *J. Electron. Mater.* 27 (1998) 96.
- [23] E.B. Ramírez, A. Huanosta, P.J. Sebastián, L. Huerta, A. Ortiz, J.C. Alonso, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 901.
- [24] T. Nguyen, E. Djurado, *Solid State Ionics* 138 (2001) 191.
- [25] Y. Jiang, J. Gao, M. Liu, Y. Wang, G. Meng, *Solid State Ionics* 177 (2007) 3405.
- [26] A. Ramírez Duvergel, A.R. Ruiz Salvador, M.P. Hernández Sánchez, M.F. García Sánchez, G. Rodríguez Gattorno, *Solid State Ionics* 96 (1997) 89.
- [27] D. Perednis, O. Wilhelm, S.E. Pratsinis, L.J. Gauckler, *Thin Solid Films* 474 (2005) 84.
- [28] C.H. Chen, M.H.J. Emond, E.M. Keldér, B. Meester, J. Schoonman, *J. Aerosol Sci.* 30, 7 (1999) 959.
- [29] M. Jouanne, J.F. Morhange, M.A. Kanehisa, E. Haro-Poniatowski, G.A. Fuentes, E. Torres, E. Hernández-Tellez, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 155404.
- [30] A. Rizea, G. Petot-Ervas, C. Petot, M. Abrudeanu, M.J. Graham, G.I. Sprule, *Solid State Ionics* 177 (2007) 3417.
- [31] A.V. Chadwick, S.L.P. Savin, *Solid State Ionics* 177 (2006) 3001.
- [32] M.F. García Sánchez, J.C. M'Peko, A.R. Ruiz Salvador, F. Fernández Gutierrez, G. Rodríguez Gattorno, A. Delgado, Y. Echevarría Inastrilla, *J. Chem. Educ.* 80 (9) (2003) 1062.
- [33] M.-F. García-Sánchez, N. Fernández, M.-L. Martínez-Sarrión, L. Mestres, M. Herraiz, P. Escibano, E. Cordoncillo, H. Beltrán, *Phys. Stat. Sol. B* 242 (9) (2005) 1924.
- [34] M.-L. Martínez-Sarrión, L. Mestres, M. Herraiz, O. Maqueda, N. Fernández, M.-F. García, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 2458.

Synthesis and Characterization of Nanostructured Cerium Dioxide Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis

Mario F. García-Sánchez,^{†,‡} Armando Ortiz,[‡] Guillermo Santana,[‡] Monserrat Bizarro,[‡] Juan Peña,[‡] Francisco Cruz-Gandarilla,[§] Miguel A. Aguilar-Frutis,[¶] and Juan C. Alonso[‡]

[‡]Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México; Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, México D.F., México

[§]Escuela Superior de Física y Matemáticas, Instituto Politécnico Nacional; Edif. 9, U.P.A.L.M. 07738, México D.F., México

[¶]Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional; Irrigación 11500, México D.F., México

Nanostructured thin films of cerium dioxide have been prepared on single-crystalline silicon substrates by ultrasonic spray pyrolysis using cerium acetylacetonate as a metal-organic precursor dissolved in anhydrous methanol and acetic acid as an additive. The morphology, structure, optical index, and electrical properties were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, ellipsometry, and impedance spectroscopy. The use of additives is very important to obtain crack-free films. The substrate temperature and flow rate was optimized for obtaining smooth ($R_a < 0.4$ nm), dense ($n > 2$), and homogeneous nanocrystalline films with grain sizes as small as 10 nm. The influence of thermal annealing on the structural properties of films was studied. The low activation energy calculated for total conductivity (0.133 eV) is attributed to the nanometric size of the grains.

I. Introduction

Cerium dioxide (CeO_2) has been of great interest during the last years due to its multiple applications in several key areas of thin film technology. This material has a cubic fluorite-type crystal structure (lattice spacing 0.5411 nm) and combines a large bandgap (< 3.5 eV) with a high dielectric constant ($\epsilon \approx 26$), high ionic conductivity, and high-temperature stability.^{1–8} Because of its chemical stability and close lattice parameter matching with silicon (0.35% lattice matching), CeO_2 has potential applicability in the area of optoelectronics: in silicon-on-insulator structures, stable capacitor devices for large-scale integration, photoelectrodes in dye-sensitized solar cells, and stable buffer layers between high-temperature superconducting materials and silicon substrates.^{6–14} The high ionic conductivity has attracted great interest for applications such as gas sensors^{15,16} and electrolyte or anode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFC).^{17–28}

Several physical and chemical processes have been used to prepare CeO_2 thin films, including flash evaporation,³ electron-beam evaporation,^{4,5,9,15} spin coating,^{1,2,16,23} sputtering,^{5,29} MOCVD,³⁰ laser ablation,^{31–33} and spray pyrolysis in its three versions: electrostatic, pneumatic, and ultrasonic.^{7,11–14,18–20,33,34} Among them, the spray pyrolysis techniques are very attractive

for the industry, because they allow the deposition of a wide variety of ceramic films over large areas with a simple process at low costs. Each one of the spray pyrolysis versions has advantages and drawbacks in terms of complexity and quality of the deposit.^{35,36} Electrostatic spray deposition (ESD) has been used for preparing YSZ- and CeO_2 -based films.^{14,18,20,36,37} This technique produces almost monodispersed and fine droplets; however, the effect of preferential landing of the charged droplets can lead to porous and/or cracked films. In pressurized spray deposition, there is less control on the microstructure of the deposited films due to a higher dispersion of droplet sizes.³⁸ However, it is reported as a more adequate technique to deposit dense films compared with the ESD technique. Ultrasonic spray deposition (USD) allows a smaller and homogeneous droplet size than electrostatic or pressurized spray,³⁵ and it has been widely used to prepare YSZ thin films.^{35,39–41} In contrast, CeO_2 thin films have been produced only by Wang *et al.*¹³ using USD. Anyway, in the three cases, the selection of precursors and the process of parameters' optimization have a great influence in the final properties of the films.

Nanostructured materials are characterized by unique physico-chemical properties with important applications. One of the most rapidly growing areas of investigation is the IT-SOFC.^{21–24,27,28,34,35,42,43} Recently, ultrasonic spray pyrolysis with optimized process conditions has been used for obtaining nanostructured YSZ thin films, improving their electrical properties,³⁵ but conductivities are still low. The efficiency of this material as an electrolyte in SOFC can be increased using multilayer systems with nanostructured ceria-based materials.^{38,26,28} But there are no reports of nanostructured ceria thin films obtained by this technique.

In this work, ultrasonic spray pyrolysis was used to deposit dense CeO_2 thin films with nanometric grain size. A study of the influence of different deposition parameters and the thermal annealing in the morphology of the films was made. The electrical properties of the films obtained were measured and compared with previous reports.

II. Experimental Procedure

The experimental setup shown in García-Sánchez *et al.*³⁵ was used. The diameter of the nozzle was 16 mm and the distance nozzle-substrate was fixed to 20 mm. Films were deposited onto (100) n-type, 200 $\Omega \cdot \text{cm}$ single crystalline silicon slices in order to perform electrical measurements at high temperatures. The substrates were ultrasonically cleaned, with trichloroethylene, acetone, methanol, and 5% HF solution in order to remove the native oxide. The spray solution was 0.025M of cerium (IV)

M. P. Paranthaman—contributing editor

Manuscript No. 26043. Received March 27, 2009; approved August 5, 2009.

This research was partially supported by the Projects PUNTA-UNAM, DGAPA IN-115708, and CONACYT-48970.

[†]Author to whom correspondence should be addressed. e-mail: mf@im.unam.mx

acetylacetonate [$\text{Ce}(\text{acac})_4 = \text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$] from Sigma-Aldrich Chemicals, (México D.F., México) dissolved in anhydrous methanol. The additive's influence was studied by adding 1 mL of acetic acid (CH_3COOH) in 0.5 L of anhydrous methanol. The temperature of the heating plate (T_s) was controlled in the range of 325°–600°C, and the deposition time (t_d) was varied between 5 and 30 min. The carrier gas flow rate was fixed at 1.5 L/min and the director gas, air in both cases, was varied between 1 and 3.5 L/min.

The mass loss profile was registered by simultaneous thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) (TA Instruments model SDT Q600 version 8.3, México D.F., México). The instrument control software ("Universal Analysis") was used to process the data. The heating rate was 5°C/min in a flow of air. The films were examined with field emission scanning electron microscopy (SEM) (XL 30 FEG/SIRION with focused ion- and electron-beam, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and energy-dispersive angle X-ray GENESIS 4000). An atomic force microscope (AFM) (Jeol, JSPM-4210, México D.F., México) was used to analyze the surface of the samples. The crystalline structure was studied by X-ray diffraction (XRD) (Siemens D-500 diffractometer (México D.F., México) using the $\text{CuK}\alpha$ wavelength (1.54056 Å). The X-ray source was operated with a voltage of 25 kV and a current of 30 mA, to produce an intense X-ray beam whose incidence angle was 1°. The XRD spectra were obtained for 2θ angles in the range from 2° to 70° with steps of 0.020°. Considering the small thickness of the film, a long integration or step time (6.9 s) was used in order to obtain high-quality XRD spectra. Under these experimental conditions, the total acquisition time of each spectrum was around 11 h. The unit cell parameters were calculated using the Cefref3 program.

Fourier-transformed infrared spectroscopy measurements (FTIR Nicolet Nexus 670, México D.F., México) demonstrated the absence of water in the films. The thickness of the films was measured with a profilometer (Sloan Dektac IIA, Tucson, AZ). For this purpose, a small part of the substrate was covered with a cover pyrex glass to form a step during deposition. The thickness of films was also measured by ellipsometry (Gaertner 117A ellipsometer, Skokie, IL) using the 633 nm line from a He-Ne laser. Both methods ellipsometry and profilometry indicated similar thickness values for films deposited at the same conditions. The room-temperature refractive index was calculated using the AUTOST program provided by the ellipsometer.

AC measurements were carried out using a Frequency Response Analyzer (Solartron 1260) over the range 0.1 Hz < f < 10 MHz and for temperatures between 25° and 350°C. A parallel pattern of two gold electrodes was sputtered on the film surface to be used as electrodes.^{3,35}

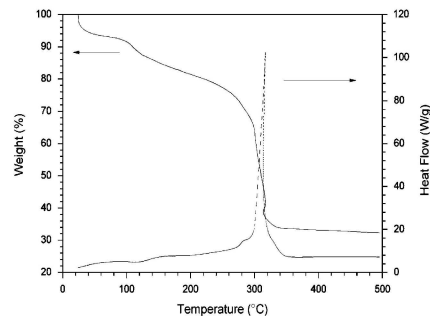


Fig. 1. Thermogravimetric and differential scanning calorimetric data for $\text{Ce}(\text{acac})_4$ in air, 5°C/min.

III. Results and Discussion

(1) Thermal Analysis of Metal–Organic Precursors

The TG and DSC curves of metal–organic precursor obtained in air atmosphere are shown in Fig. 1. TGA curve shows three well-defined steps. The first two steps (weight loss of ~13%) start at room temperature and finish at approximately 120°C. These are attributed to water desorption. From 275° to 325°C, there is a rapid weight loss (of ~53%) and finally, decomposition of $\text{Ce}(\text{acac})_4$ is completed at 342°C. The rapid loss is accompanied by a strong exothermic peak, which can be attributed to the decomposition of cerium acetylacetonate into oxides. The decomposition temperature of cerium acetylacetonate is thus found to be 342°C.

In spray pyrolysis, vaporization of the solvent occurs with the increase of droplets temperature while they gradually approach the surface of the substrate. Typical CVD characteristics are obtained in this method when the metal–organic precursor decomposes to metal oxides just above the substrate.⁴¹ Then, the substrate temperature should be higher than the decomposition temperature of the precursors.^{35,38,41} In this work, we chose 325°–600°C as the deposition temperatures for different films.

(2) Influence of Additives

SEM micrographs of the films grown during 10 min at 400°C with and without acetic acid are shown in Figs. 2(a) and (b), respectively. In films grown without additives, the presence of cracks is observed (Fig. 2(a)).

AFM images (supplementary information) show that the samples grown without additives present pores when either the temperature or time were varied. It is important to note that in the precursor solution of these samples, low solubility was also observed. This low solubility must be caused by the presence of water in the solution. Although anhydrous methanol is used, this solvent is hydrophilic, and the presence of water in cerium acetylacetonate was observed in thermal analysis in Fig. 1. The water in the solution produces cerium hydroxides, which have

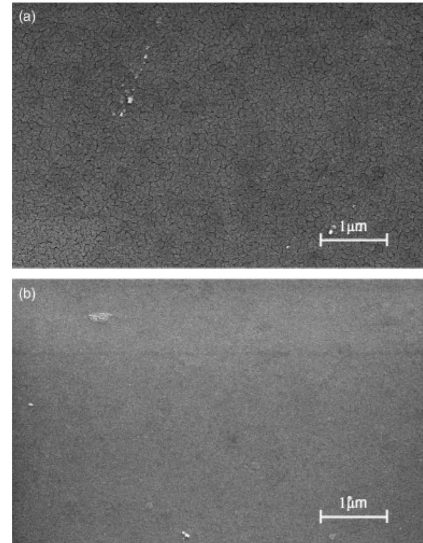


Fig. 2. Scanning electron microscopic images of films grown at 400°C for 10 min (a) without and (b) with additives.

low solubility and different decomposition temperature. Acetic acid avoids the formation of hydroxides, allowing the homogeneity of the solution and the formation of dense films (Fig. 2(b)).^{44,45} In other materials too it has been observed that the presence of acetic acid changes the pH, the surface tension of solution and favors the formation of more homogeneous and smaller droplets.⁴⁴⁻⁴⁷ Anyway, as crack-free samples are desired, additives were used in the solution for the rest of the samples.

(3) Influence of Substrate Temperature

SEM images (not shown) do not exhibit observable differences in samples grown at different temperatures for 10 min. The films have good adherence to substrates, and no cracks or detachments were observed, even for films deposited at low temperatures. It must be due to the small droplet size and the small flow rate of the carrier gas, which allows the evaporation of solvents from droplets before arriving to the substrate, avoiding additional stresses during the fast-drying process.³⁵ This is a very important factor considering the potential application of these films in SOFC or oxygen sensors.

However, in AFM images can be observed a more irregular surface with larger grain size (Fig. 3(a)) in the sample deposited at the lowest substrate temperature (325 °C). Although great splashes are not observed for the small size of droplets, the temperature of these samples is lower than the decomposition of precursor and the reaction occurs in the surface of the sample-forming spaced grains.^{35,37} With the increase of temperature at 425 °C (Fig. 3(b)), a smooth surface is obtained indicating a CVD-like process.⁴¹ The grain size was calculated increasing the magnification of SEM images and using the Digital Micrograph software.³⁵ An average grain size around 10 nm was estimated, in concordance with AFM results. The surface roughness (R_a) of the AFM scans in samples growth at these temperatures was lower than 0.4 nm, indicating a smooth surface. At higher temperatures, once again an irregular surface is obtained by the arrival of dry droplets in the surface of the substrate (Fig. 3(c)).³⁵

These results are in coincidence with the variations of refractive index with the substrate temperature (Fig. 4). It has been known that porosity decreases the refractive index of films.^{4,5,9,15,48} In general, it has been reported that CeO₂ grown in a columnar structure with a high amount of pores in the structure, results in a low refractive index ($n < 2$ for as-grown samples)^{4,5,9,15} related to the bulk ($n = 2.36^{49}$ or 2.4^4). In Fig. 4 is observed that the refractive index increases with the temperature of the substrate until 450°C, after which it remains constant. From the analysis of AFM results (Fig. 3(c)), it is expected that the refractive index decreases with the increase of porosity at higher temperatures. But the increase of experimental uncertainties at higher temperatures due to the increased superficial roughness that scatters the laser signal hinders a concluding result. Using the Lorentz-Lorentz law to relate the film density with the refractive index,^{1,5,48} the relative density of the films at 425°C is 0.89. This value indicates a higher density than at obtained in other reports.^{4,5,9,15} Then, 425°C was selected as the optimal substrate temperature.

(4) Influence of Flow Rates

When a liquid is subjected to a sufficiently high intensity of ultrasonic field, the splitting of liquid occurs to form droplets and they are ejected from the liquid interface into the surrounding air as a very fine dense fog. The flow rate of aerosol carrier gas adjusts the fog density varying the air flow passing over the liquid surface, an important factor to obtain homogeneous films.⁵⁰ This flow rate value was adjusted to 1.5 L/min to obtain a dense and constant fog. In the experimental system, a director gas was added, which allowed to increase the velocity of droplets arriving on the heated substrate, but in the same way reduced the time of approaching of droplets into the substrate.³⁵ The change of flow can also produce some droplets that join together to increase their size, and producing splashes in the surface of

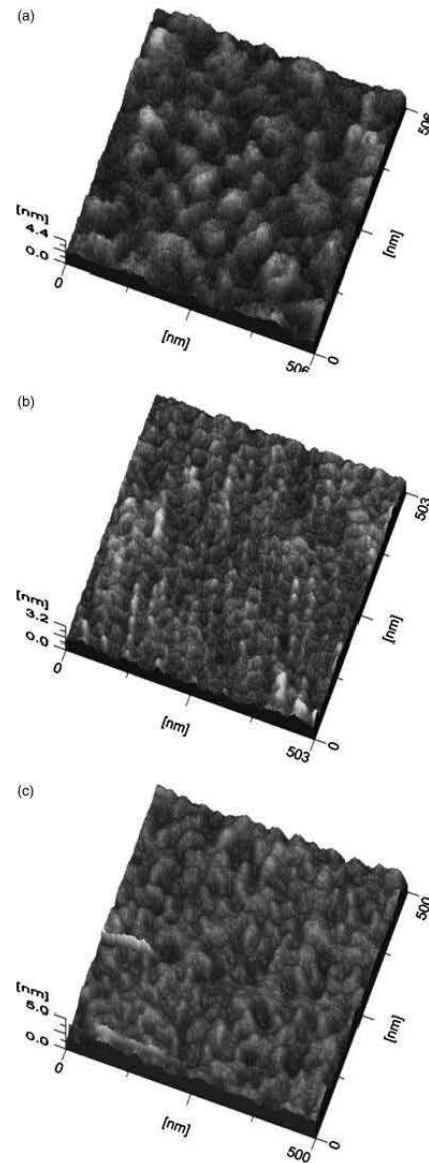


Fig. 3. Atomic force microscopic images of films grown at (a) 325°C, (b) 425°C, and (c) 600°C for 10 min.

the film, as it is observed in Fig. 5 for a director gas flow rate of 3.5 L/min. Then, a director gas flow rate of 1.0 L/min was used in the rest of the samples.

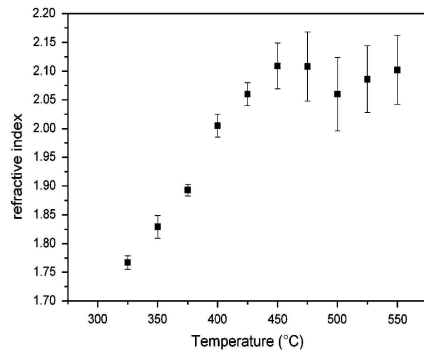


Fig. 4. Room temperature refractive index as a function of substrate temperature for film growth.

(5) Influence of the Deposition Time

An increase in deposition time does not produce important changes in the morphology of films.^{4,32,35,39} Figure 6 shows the dependence of the thickness of the film deposited at 425°C as a function of deposition time. As it can be seen, the thickness of the film increases linearly with the deposition time. This shows that the film layer can be well adjusted, which is very important in technological applications. A similar result was found at the other substrate temperatures.

(6) Influence of Thermal Annealing

Considering that the decomposition temperature of $\text{Ce}(\text{acac})_4$ is over 342°C (Fig. 1), CeO_2 films without organic residues must be expected in samples grown at temperatures higher than 350°C. Anyway, a thermal annealing at 600°C for 2 h, was conducted on to the films, considering that this temperature is close to the expected operating temperature of thin film fuel cell.¹⁸ Figure 7 shows the results of XRD of a film grown at 425°C with and without thermal annealing.

The XRD pattern shows that the film is crystalline in both cases, corresponding to cubic ceria (JCPDS file no. 34-0394) having a fluorite structure (space group $Fm\bar{3}m$) and the second phases are not present.^{2,3,12,30} The structure does not change with thermal annealing. No preferential orientation is observed in the XRD pattern in the direction of the substrate, but it is important to note that an amorphous silicon dioxide film of the

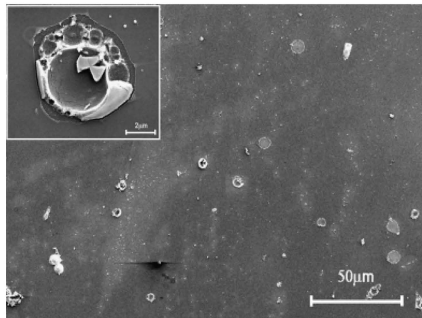


Fig. 5. Scanning electron microscopic image of film grown at 425°C with director gas flow rate of 3.5 L/min.

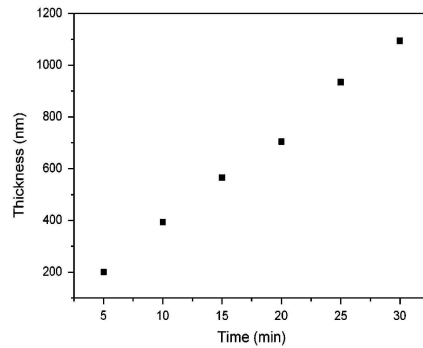


Fig. 6. Variation of thickness with deposition time in samples grown at 425°C.

order of 10 nm is formed at the Si/CeO_2 interface after and during the growth process.^{51,52} The lattice parameter (a), calculated from the peaks positions, is (0.5405 ± 0.0010) and (0.5418 ± 0.0013) nm for thermal treated and as-grown samples, respectively, in coincidence with the reported values.^{2,3,6,7,11,12,29,30} The average crystallite sizes (D) were estimated from XRD patterns for the (200) peak, using the Scherrer formula corrected for instrument contribution, as

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (1)$$

where λ is the wavelength of the incident beam, β is the intrinsic width at half maximum of the hkl line and θ_B is the Bragg diffraction angle. The crystallite sizes in as-grown and annealed samples were of 7.2 and 8.2 nm, respectively, in agreement with the measured values by SEM. As in previous reports, the crystallite size is higher in annealed samples.³⁵

(7) Electrical Properties

The ac impedance measurements were carried out from 21° to 350°C for films grown at a substrate temperature of 425°C for 10 min. Figure 8 shows the behavior of a real part of conductivity vs. frequency at different temperatures.

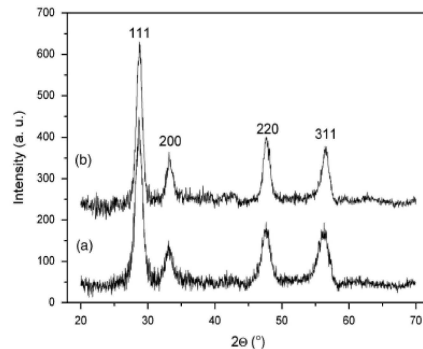


Fig. 7. X-ray diffraction plots of films grown at 425°C for 30 min (a) without and (b) with thermal annealing.

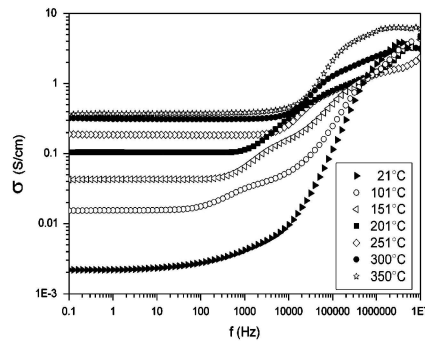


Fig. 8. An ac conductivity versus frequency at different temperatures.

At low frequencies, the conductivity shows almost no dependence on the frequency, corresponding to a dc conduction mechanism.⁵³ With the increase of frequency, a dispersion of conductivity is observed suggesting a power law. Next, the conductivity becomes constant again and forms another plateau. Finally, another dispersion is observed at higher frequencies that overlap with the plateau. Comparing with reports in CeO₂ thin films obtained by flash evaporation, the electrode response is not expected in this frequency range.³ Then, the first dispersion can be associated to a grain boundary process and the other one to the response of grains. The capacity associated to these processes ($\sim 10^{-8}$ and $\sim 10^{-11}$ F, respectively) in an impedance complex plots confirms these results.⁵³ In this case, the dc conductivity is associated to the total response of the film, including grain and grain boundary behavior. The conductivity is increased in one order of magnitude with respect to that obtained by flash evaporation.³ This result is attributed to dense and smooth films with nanometric size of grains obtained. Similar results were recently obtained in nanostructured YSZ thin films.⁵⁵

The values of dc conductivity were measured at 1 Hz, because this frequency belongs, for all temperatures, to the frequency-independent interval of the ac response. The plot of $\log(\sigma T)$ vs $1/T$ adjusts quite well to straight lines (Fig. 9), which indicates

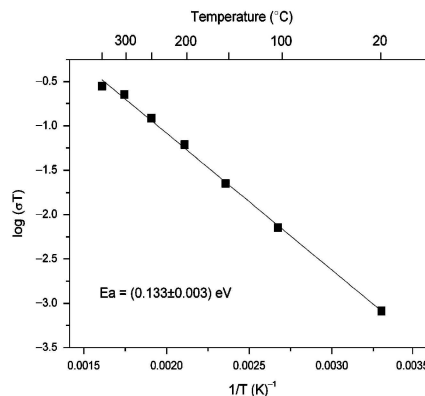


Fig. 9. Arrhenius ionic conductivity plots for total conductivity.

that the conductivity for all these samples can be expressed in the form of the Arrhenius relationship: $\sigma T = A \exp(-E_a/kT)$, where E_a is the activation energy for ion migration, A is the pre-exponential factor, k is the Boltzmann constant, and T is the temperature in Kelvin. The activation energy (0.13 eV) is low with respect to other reports.^{1-3,9,33} Porqueras *et al.*⁹ report activation energy values between 0.28 eV and 0.1 eV in CeO₂ thin films deposited by e-beam PVD, when the temperature is below 100°C. But in that case, this low value is attributed to the loss of water in the heating process, which is not expected at the measurement temperatures in this work. Suzuki *et al.*¹ report an increase of defect concentration with the decrease of grain size. They obtain activation energy of 0.99 eV, but they conclude that the electrical conductivity of nanocrystalline CeO₂ is microstructure dependent, the activation energy decreases with the decreasing of grain size. Similar results were obtained by Rupp *et al.*³³ in gadolinia-doped ceria thin films, where the activation energy decreases linearly from 1.04 to 0.77 eV with a decreasing average grain size from 76 to 29 nm. Anyway, this is not a single phenomenon as the conducting species can be electrons or oxygen ions. Separation of ionic and electronic component using a method recently developed and the analysis of its influence in the total conductivity reported is now in progress.⁵⁴

IV. Conclusions

Smooth, dense, and homogeneous CeO₂ films have been deposited in silicon substrates by ultrasonic spray pyrolysis. Acetic acid was added to the solution for obtaining crack-free films. The use of ultrasonic-generated mist and low concentration of precursor permitted to obtain small droplets. The decrease of droplets diameter allowed the use of low substrate temperature, increasing the deposition rate, and reducing the splashing residues on the surface. With these experimental conditions, nanostructured films with particles sizes < 10 nm were produced. The conductivity of films is increased and the activation energy is reduced with the reduction of porosity and nanoparticles size, which is very important in low-temperature electrochemical devices based on CeO₂.

Acknowledgments

The authors acknowledge Dra. B. M. Monroy for the fruitful discussions and the technical assistance of E. Fregoso-Israel, C. Flores, L. Baños, A. Tejada, O. Novelo, J. Camacho, O. Jiménez, and T. Vázquez of IIM-UNAM.

References

- T. Suzuki, I. Kosacki, H. U. Anderson, and P. Colomban, "Electrical Conductivity and Lattice Defects in Nanocrystalline Cerium Oxide Thin Films," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 2007-14 (2001).
- I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrovsky, and H. U. Anderson, "Electrical Conductivity of Nanocrystalline Ceria and Zirconia Thin Films," *Solid State Ion.*, **136-137**, 1225-33 (2000).
- A. Ramirez-Duverger, A. R. Ruiz-Salvador, M. P. Hernández-Sánchez, M. F. García-Sánchez, and G. Rodríguez-Gattorno, "CeO₂ Thin Films by Flash Evaporation," *Solid State Ion.*, **96**, 89-93 (1997).
- R. P. Netterfield, W. G. Sainty, P. J. Martin, and S. H. Sie, "Properties of CeO₂ Thin Films Prepared by Oxygen-Ion-Assisted Deposition," *Appl. Opt.*, **24**, 2267-72 (1985).
- S. Debnath, M. R. Islam, and M. S. R. Khan, "Optical Properties of CeO₂ Thin Films," *Bull. Mater. Sci.*, **30**, 315-9 (2007).
- N. Savvides, A. Thorley, S. Gnanarajan, and A. Katsaros, "Epitaxial Growth of Cerium Oxide Thin Film Buffer Layers Deposited by d.c. Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **388**, 177-82 (2001).
- B. Eldirisi, M. Addou, M. Regragui, C. Monty, A. Bougrine, and A. Kachouane, "Structural and Optical Properties of CeO₂ Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis," *Thin Solid Films*, **379**, 23-7 (2000).
- S. Tsunekawa, T. Fukuda, and A. Kasuya, "Blue Shift in Ultraviolet Absorption Spectra of Monodisperse CeO₂ Nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, **87**, 1318-21 (2000).
- I. Porqueras, C. Person, and E. Bertran, "Influence of the Film Structure on the Properties of Electrochromic CeO₂ Thin Films Deposited by e-Beam PVD," *Thin Solid Films*, **447-448**, 119-24 (2004).
- R. Jose, V. Thavasi, and S. Ramakrishna, "Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 289-301 (2009).

- ¹⁴N. I. Petrova, R. V. Todorovska, and D. S. Todorovsky, "Spray-Pyrolysis Deposition of CeO₂ Thin Films Using Citric or Tartaric Complexes as Starting Materials," *Solid State Ion*, **177**, 613–21 (2006).
- ¹⁵K. Konstantinov, L. Stambolova, P. Peshev, B. Darriet, and S. Vassilev, "Preparation of Ceria Films by Spray Pyrolysis Method," *Int. J. Inorg. Mater.*, **2**, 277–89 (2000).
- ¹⁶S. Wang, W. Wang, Q. Liu, M. Zhang, and Y. Qian, "Preparation and Characterization of Cerium (IV) Oxide Thin Films by Spray Pyrolysis Method," *Solid State Ion*, **133**, 211–5 (2000).
- ¹⁷M. Wei and K. L. Choy, "Deposition of Cerium Oxide Films on Si (100) and Glass Substrates Using the ESAVD Method," *J. Cryst. Growth*, **284**, 464–9 (2005).
- ¹⁸M. A. Durrani, M. F. Al-Kuhaili, and I. A. Bakhtiar, "Carbon Monoxide Gas-Sensing Properties of Electron-Beam Deposited Cerium Oxide Thin Films," *Sens. Actuators B*, **134**, 934–9 (2008).
- ¹⁹P. Jasinski, T. Suzuki, and H. U. Anderson, "Nanocrystalline Undoped Ceria Oxygen Sensor," *Sens. Actuators B*, **95**, 73–7 (2003).
- ²⁰Q. N. Minh, "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 563–88 (1993).
- ²¹D. Perednis and L. J. Gauckler, "Solid Oxide Fuel Cells with Electrolytes Prepared Via Spray Pyrolysis," *Solid State Ion*, **166**, 229–39 (2004).
- ²²L. M. Rupp, T. Drobek, A. Rossi, and L. J. Gauckler, "Chemical Analysis of Spray Pyrolysis Gadolinia-Doped Ceria Electrolyte Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells," *Chem. Mater.*, **19**, 1134–42 (2007).
- ²³C. Chen and B.-H. Hwang, "Microstructure and Properties of the Ni CGO Composite Anodes Prepared by the Electrostatic-Assisted Ultrasonic Spray Pyrolysis Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 97–102 (2008).
- ²⁴V. Esposito and E. Traversa, "Design of Electroceramics for Solid Oxides Fuel Cell Applications: Playing with Ceria," *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 1037–51 (2008).
- ²⁵Y.-P. Fu, S.-B. Wen, and C.-H. Lu, "Preparation and Characterization of Samaria-Doped Ceria Electrolyte Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 127–31 (2008).
- ²⁶P. Gorman and H. U. Anderson, "Processing of Composite Thin Film Solid Oxide Fuel Cell Structures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 1747–53 (2005).
- ²⁷Y. Liu, B. Li, X. Wei, and W. Pan, "Citric-Nitrate Combustion Synthesis and Electrical Conductivity of the Sm³⁺ and Nd³⁺ Co-Doped Ceria Electrolyte," *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 3926–30 (2008).
- ²⁸N. Oishi, A. Atkinson, N. P. Brandon, J. A. Kilner, and B. C. H. Steele, "Fabrication of an Anode-Supported Gadolinium-Doped Ceria Solid Oxide Fuel Cell and Its Operation at 550°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 1394–6 (2005).
- ²⁹Y. Park, H. Yoon, and E. D. Wachsman, "Fabrication and Characterization of High-Conductivity Bilayer Electrolytes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 2402–8 (2005).
- ³⁰S. Suda, K. Kawahara, M. Kawano, H. Yoshida, and T. Inagaki, "Preparation of Matrix-Type Nickel Oxide/Samarium-Doped Ceria Composite Particles by Spray Pyrolysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 1094–100 (2007).
- ³¹L. Zhang, H. Q. He, W. R. Kwek, J. Ma, E. H. Tang, and S. P. Jiang, "Fabrication and Characterization of Anode-Supported Tubular Solid-Oxide Fuel Cells by Slip Casting and Dip Coating Techniques," *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 302–10 (2009).
- ³²G. Linker, R. Smidley, J. Greer, F. Rätzl, R. Schneider, and A. Zaitsev, "The Growth of Ultra-Thin Epitaxial CeO₂ Films on *r*-Plane Sapphire," *Thin Solid Films*, **471**, 320–7 (2005).
- ³³M. Pan, G. Y. Meng, H. W. Xin, C. S. Chen, D. K. Peng, and Y. S. Lin, "Pure and Doped CeO₂ Thin Films Prepared by MOCVD Process," *Thin Solid Films*, **324**, 89–93 (1998).
- ³⁴R. Aguiar, F. Sánchez, C. Ferrater, and M. Varela, "Protective Oxide Coatings for Superconducting YBa₂Cu₃O_{7-x} Thin Films," *Thin Solid Films*, **306**, 74–7 (1997).
- ³⁵I. Chaudhuri, S. Phok, and R. Bhattacharya, "Pulsed-Laser Deposition of Textured Cerium Oxide Thin Films on Glass Substrates at Room Temperature," *Thin Solid Films*, **515**, 6971–4 (2007).
- ³⁶L. M. Rupp and L. J. Gauckler, "Microstructures and Electrical Conductivity of Nanocrystalline Ceria-Based Thin Films," *Solid State Ion*, **177**, 2513–8 (2006).
- ³⁷L. M. Rupp, A. Infortuna, and L. J. Gauckler, "Thermodynamic Stability of Gadolinia-Doped Ceria Thin Film Electrolytes for Micro-Solid Oxide Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 1792–7 (2007).
- ³⁸M. F. García-Sánchez, J. Peña, A. Ortiz, G. Santana, J. Fandiño, M. Bizarro, F. Cruz-Gandarrilla, and J. C. Alonso, "Nanostructured YSZ Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis," *Solid State Ion*, **179**, 243–9 (2008).
- ³⁹D. Perednis, O. Wilhelm, S. E. Pratsinis, and L. J. Gauckler, "Morphology and Deposition of Thin Ytria-Stabilized Zirconia Films Using Spray Pyrolysis," *Thin Solid Films*, **474**, 84–95 (2005).
- ⁴⁰R. Neagu, D. Perednis, A. Prinsciville, and E. Djurado, "Initial Stages in Zirconia Coatings Using ESD," *Chem. Mater.*, **17**, 902–10 (2005).
- ⁴¹O. Wilhelm, S. E. Pratsinis, D. Perednis, and L. J. Gauckler, "Electrospray and Pressurized Spray Deposition of Ytria-Stabilized Zirconia Films," *Thin Solid Films*, **479**, 121–9 (2005).
- ⁴²Y. Matsuzaki, M. Hishinuma, and I. Yasuda, "Growth of Ytria Stabilized Zirconia Thin Films by Metallo-Organic, Ultrasonic Spray Pyrolysis," *Thin Solid Films*, **340**, 72–6 (1999).
- ⁴³E. Ramirez, A. Huanosta, J. Sebastian, L. Huerta, A. Ortiz, and J. C. Alonso, "Structure, Composition and Electrical Properties of YSZ Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis," *J. Mater. Sci.*, **42**, 901–7 (2007).
- ⁴⁴H. Song, C. Xia, Y. Jiang, G. Meng, and D. Peng, "Deposition of Y₂O₃ Stabilized ZrO₂ Thin Films from Zr(DPM)₄ and Y(DPM)₃ by Aerosol-Assisted MOCVD," *Mater. Lett.*, **57**, 3833–8 (2003).
- ⁴⁵P. Lenormand, M. Rieu, R. F. Cienfuegos, P. A. Julbe, S. Castillo, and F. Ansart, "Potentialities of the Sol-Gel Route to Develop Cathode and Electrolyte Thick Layers: Application to SOFC Systems," *Surf. Coat. Technol.*, **203**, 901–4 (2008).
- ⁴⁶P. Muralidharan, S. H. Jo, and D. K. Kim, "Electrical Conductivity of Submicrometer Gadolinia-Doped Ceria Sintered at 1000°C Using Precipitation-Synthesized Nanocrystalline Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 3267–74 (2008).
- ⁴⁷C. H. Chen, E. M. Kelder, and J. Schoonman, "Effects of Additives in Electro-spraying for Materials Preparation," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 1439–43 (1998).
- ⁴⁸L. Castañeda, A. García-Valenzuela, E. P. Zironi, J. Cañetas-Ortega, M. Terrones, and A. Maldonado, "Formation of Indium-Doped Zinc Oxide Thin Films Using Chemical Spray Techniques: The Importance of Acetic Acid Content in the Aerosol Solution and the Substrate Temperature for Enhancing Electrical Transport," *Thin Solid Films*, **503**, 212–8 (2006).
- ⁴⁹P. Lutz-Müller and S. E. Pratsinis, "Bismuth Oxide Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 1713–18 (2002).
- ⁵⁰A. Maldonado, R. Asomoza, J. Cañetas-Ortega, E. P. Zironi, R. Hernández, R. Patiño, and O. Solorza-Feria, "Effect of the pH on the Physical Properties of ZnO: In Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis," *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells*, **57**, 331–44 (1999).
- ⁵¹M. Harris, H. A. Macleod, S. Ogura, E. Pelletier, and B. Vidal, "The Relationship between Optical Inhomogeneity and Film Structure," *Thin Solid Films*, **57**, 173–8 (1979).
- ⁵²D. R. Shannon, C. R. Shannon, O. Medenbach, and X. R. Fischer, "Refractive Index and Dispersion of Fluorides and Oxides," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31**, 931–70 (2002).
- ⁵³R. Rajan and A. B. Pandit, "Correlations to Predict Droplet Size in Ultrasonic Atomization," *Ultrasonics*, **39**, 235–55 (2001).
- ⁵⁴H. F. Wolf, *Semiconductors*, pp. 342–62. Wiley Interscience, New York, 1971.
- ⁵⁵L. E. Katz, "Oxidation," pp. 98–140 in *VLSI Technology*, Edited by S. M. Sze. McGraw-Hill Book Co, New York, 1988.
- ⁵⁶M. F. García-Sánchez, J.-C. M'Peko, A. R. Ruiz-Salvador, G. Rodríguez-Gattorno, Y. Echevarría, F. Fernández-Gutiérrez, and A. Delgado, "An Elementary Picture of Dielectric Spectroscopy in Solids: Physical Basis," *J. Chem. Educ.*, **80**, 1062–73 (2003).
- ⁵⁷M. F. García-Sánchez, N. Fernández, M.-L. Martínez-Sarrion, I. Mestres, F. Fernández-Gutiérrez, G. Santana, and A. R. Ruiz-Salvador, "Separation of Electronic and Ionic Conductivity in Mixed Conductors from the AC Response: Application to Pr_{0.8}Bi_{0.04}Li_{0.2}TiO₃," *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 034105, 3pp (2008). □

Referencias bibliográficas

1. Chandra, S., *Superionics Solids: Principles and Applications*. 1981: North-Holland Publishing Company.
2. Aniya, M., *A chemical approach for the microscopic mechanism of fast ion transport in solids*. Solid State Ionics, 1992. **50**(1-2): p. 125-129.
3. Hoshino, S., *Structure and dynamics of solid state ionics*. Solid State Ionics, 1991. **48**(3-4): p. 179-201.
4. Catlow, C.R.A., *Atomistic mechanisms of ionic transport in fast-ion conductors*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1990. **86**(8): p. 1167-1176.
5. Maskell, W.C., *Progress in the development of zirconia gas sensors*. Solid State Ionics, 2000. **134**(1-2): p. 43-50.
6. Minh, Q.N., *Ceramic Fuel Cells*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**(3): p. 563-588.
7. Kosacki, I., et al., *Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films*. Solid State Ionics, 2000. **136-137**: p. 1225-1233.
8. Suzuki, T., et al., *Electrical Conductivity and Lattice Defects in Nanocrystalline Cerium Oxide Thin Films*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(9): p. 2007-2014.
9. Moreno, R., et al., *Zirconia oxygen sensors processed via slip casting*. Quimica Analitica, 1999. **18**: p. 132-133.
10. Debnath, S., M.R. Islam, and M.S.R. Khan, *Optical properties of CeO₂ thin films*. Bulletin of Materials Science, 2007. **30** (4): p. 315-319.
11. Elidrissi, B., et al., *Structural and optical properties of CeO₂ thin films prepared by spray pyrolysis*. Thin Solid Films, 2000. **379**(1-2): p. 23-27.
12. Netterfield, R.P., et al., *Properties of CeO₂ thin films prepared by oxygen-ion-assisted deposition*. Appl. Opt., 1985. **24**(14): p. 2267-2272.
13. Ramirez-Duverger, A., et al., *CeO₂ thin films by flash evaporation*. Solid State Ionics, 1997. **96**(1-2): p. 89-93.
14. Savvides, N., et al., *Epitaxial growth of cerium oxide thin film buffer layers deposited by d.c. magnetron sputtering*. Thin Solid Films, 2001. **388**(1-2): p. 177-182.
15. Tsunekawa, S., T. Fukuda, and A. Kasuya, *Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse CeO [sub 2 - x] nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 2000. **87**(3): p. 1318-1321.
16. Nowick, A.S., *Diffusion in ceramic oxides*. Defect and Diffusion Forum, 1989. **66-69**: p. 229-256.
17. Reau, J.M. and P. Hagenmuller, *Correlations between clusterization and electrical properties within fluorite-type anions excess solid solutions: Setting of a model*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 1989. **49**(1): p. 3-12.
18. Yamaguchi, T., *Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support*. Catalysis Today, 1994. **20**(2): p. 199-217.
19. Sakib Khan, M., M. Saiful Islam, and D. R. Bates, *Cation doping and oxygen diffusion in zirconia: a combined atomistic simulation and molecular dynamics study*. Journal of Materials Chemistry, 1998. **8**(10): p. 2299-2307.
20. Durrani, S.M.A., M.F. Al-Kuhaili, and I.A. Bakhtiari, *Carbon monoxide gas-sensing properties of electron-beam deposited cerium oxide thin films*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008. **134**(2): p. 934-939.

21. Appleby, A.J., *Issues in fuel cell commercialization*. Journal of Power Sources, 1996. **58**(2): p. 153-176.
22. Oishi, N., et al., *Fabrication of an Anode-Supported Gadolinium-Doped Ceria Solid Oxide Fuel Cell and Its Operation at 550°C*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(6): p. 1394-1396.
23. Jiang, Y., et al., *Fabrication and characterization of Y2O3 stabilized ZrO2 films deposited with aerosol-assisted MOCVD*. Solid State Ionics, 2007. **177**(39-40): p. 3405-3410.
24. Matsuzaki, Y., M. Hishinuma, and I. Yasuda, *Growth of yttria stabilized zirconia thin films by metallo-organic, ultrasonic spray pyrolysis*. Thin Solid Films, 1999. **340**(1-2): p. 72-76.
25. Barsoukov, E. and J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, And Applications*. 2005, New Jersey: Wiley Interscience.
26. García-Sánchez, M.F., et al., *An elementary picture of dielectric spectroscopy in solids: physical basis*. J. Chem. Educ., 2003. **80**(9): p. 1062-1073.
27. Julien, C. and G.-A. Nazri, *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization*. Electronic materials: Science and technology, ed. H.L. Tuller. 1994: Kluwer Academic Publishers. 629.
28. Macdonald, J.R., *Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems*. 1987: John Wiley & Sons. 346.
29. Cole, K.S. and R.H. Cole, *Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics*. The Journal of Chemical Physics, 1941. **9**(4): p. 341-351.
30. Glarum, S.H., *Dielectric Relaxation of Polar Liquids*. The Journal of Chemical Physics, 1960. **33**(5): p. 1371-1375.
31. Debye, P., *Polar molecules*. 1945, New York: Dover Publ.
32. Jonscher, A.K., *Dielectric relaxation in solids*. 1983, London: Chelsea Dielectric Press.
33. Jonscher, A.K., *Universal relaxation law*. 1996, London: Chelsea Dielectric Press. 415.
34. Bauerle, J.E., *Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1969. **30**(12): p. 2657-2670.
35. Chiang, Y.M., et al., *Defect and transport properties of nanocrystalline CeO [sub 2 - x]*. Applied Physics Letters, 1996. **69**(2): p. 185-187.
36. García-Sánchez, M.F., et al., *Nanostructured YSZ thin films for solid oxide fuel cells deposited by ultrasonic spray pyrolysis*. Solid State Ionics, 2008. **179**(7-8): p. 243-249.
37. García-Sánchez, M.-F., et al., *Separation of electronic and ionic conductivity in mixed conductors from the ac response: Application to Pr [sub 0.56] Bi [sub 0.04] Li [sub 0.2] TiO [sub 3]*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(3): p. 034105.
38. Muralidharan, P., S.H. Jo, and D.K. Kim, *Electrical Conductivity of Submicrometer Gadolinia-Doped Ceria Sintered at 1000°C Using Precipitation-Synthesized Nanocrystalline Powders*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(10): p. 3267-3274.
39. García-Sánchez, M.F., et al., *Synthesis and Characterization of Nanostructured Cerium Dioxide Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis*. Journal of the American Ceramic Society, 2010. **93**(1): p. 155-160.
40. Cullity, B.D., *Elements of X-Ray diffraction*. 2001, New Jersey: Addison-Wesley ERS B.V. 664.
41. Rietveld, H.M., *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of Applied Crystallography, 1969. **2**(2): p. 65-71.

42. Funke, K., *Ion transport and relaxation studied by high-frequency conductivity and quasi-elastic neutron scattering*. Philosophical Magazine A, 1991. **64**(5): p. 1025 - 1034.
43. Bennett, J.M., *Precision metrology for studying thin films and surfaces*. Thin Solid Films, 1992. **220**(1-2): p. 227-233.
44. Geiss, R.H., *Analytical electron microscopy of thin films and interfaces*. Thin Solid Films, 1992. **220**(1-2): p. 154-159.
45. Dell, R.M., *Batteries fifty years of materials development*. Solid State Ionics, 2000. **134**: p. 139 - 158.
46. Yamamoto, O., *Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(15-16): p. 2423-2435.
47. Corp., M., *Celref*. 1995.
48. Team, G.S., *Digital Micrograph (TM) 3.7.0*. 1999: Pleasanton.
49. Nguyen, T. and E. Djurado, *Deposition and characterization of nanocrystalline tetragonal zirconia films using electrostatic spray deposition*. Solid State Ionics, 2001. **138**(3-4): p. 191-197.
50. Neagu, R., et al., *Initial Stages in Zirconia Coatings Using ESD*. Chem. Mater., 2005. **17**(4): p. 902-910.
51. Neagu, R., et al., *Influence of the process parameters on the ESD synthesis of thin film YSZ electrolytes*. Solid State Ionics, 2006. **177**(19-25): p. 1981-1984.
52. Neagu, R., et al., *Zirconia coatings deposited by electrostatic spray deposition. Influence of the process parameters*. Surface and Coatings Technology, 2006. **200**(24): p. 6815-6820.
53. Perednis, D. and L.J. Gauckler, *Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis*. Solid State Ionics, 2004. **166**(3-4): p. 229-239.
54. Perednis, D., et al., *Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis*. Thin Solid Films, 2005. **474**(1-2): p. 84-95.
55. Ramírez, E., et al., *Structure, composition and electrical properties of YSZ films deposited by ultrasonic spray pyrolysis*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(3): p. 901-907.
56. Chen, C.H., et al., *ELECTROSTATIC SOL-SPRAY DEPOSITION OF NANOSTRUCTURED CERAMIC THIN FILMS*. Journal of Aerosol Science, 1999. **30**(7): p. 959-967.
57. Neagu, R., et al., *Initial Stages in Zirconia Coatings Using ESD*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(4): p. 902-910.
58. Ruiz, H., et al., *Zirconia coatings by spray pyrolysis*. Surface and Coatings Technology, 1997. **89**(1-2): p. 77-81.
59. Wilhelm, O., et al., *Electrospray and pressurized spray deposition of yttria-stabilized zirconia films*. Thin Solid Films, 2005. **479**(1-2): p. 121-129.
60. Wang, H.B., et al., *Deposition and characterization of YSZ thin films by aerosol-assisted CVD*. Materials Letters, 2000. **44**(1): p. 23-28.
61. Inc., S.A., *Zview for Windows*. 1999: Charlottesville, Virginia, USA.
62. García-Sánchez, M.F., *Estudio de materiales conductores de oxígeno por espectroscopía dieléctrica*, in *IMRE-Facultad de Física*. 1999, Universidad de la Habana: Habana.
63. García-Sánchez, M.F., et al., *Comparison of the electrical properties of the new conductor $Pr_{0.5}Bi_{0.05}Li_{0.35}TiO_3$ prepared by sol-gel and ceramic methods*. Physica Status Solidi (b), 2005. **242**(9): p. 1924-1927.
64. M'Peko, J.-C., *Estudios de correlación entre propiedades dieléctricas y características microestructurales en materiales ferroeléctricos mediante la*

- espectroscopía dieléctrica*, in *IMRE-Facultad de Física*. 1998, Universidad de la Habana: Habana.
65. Irvine, J.T.S., D.S. Sinclair, and A.R. West, *Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy*. *Advanced Materials*, 1990. **3**(2): p. 132-138.
 66. Hartmanova, M., et al., *Effect of structural imperfections on the characteristics of YSZ dielectric layers grown by e-beam evaporation from the crystalline targets*. *Acta Physica Slovaca*, 2005. **55**(3): p. 247-260.
 67. Kosacki, I., et al., *Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films*. *Solid State Ionics*, 2005. **176**(13-14): p. 1319-1326.