



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
MATERIALES ELECTRÓNICOS

**Estudio de las propiedades estructurales y electrónicas en películas delgadas
nanoestructuradas de óxidos metálicos utilizados como conductores iónicos
obtenidas por la técnica de rocío pirolítico**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

M. en C. Adriana Benitez Rico

TUTOR: Dr. Guillermo Santana Rodríguez, IIM , UNAM

COMITÉ TUTOR: Dra. Larissa Alexandrova, IIM, UNAM

COMITÉ TUTOR: Dr. Osvaldo Vigil Gálan, ESFyM, IPN

MÉXICO, D.F. ENERO, 2016



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.

Contenido

LISTA DE TABLAS	III
LISTA DE FIGURAS	V
AGRADECIMIENTOS	VII
DEDICATORIA	IX
RESUMEN	XI
INTRODUCCIÓN	XIII
1. ANTECEDENTES	3
1.1. Energías renovables	3
1.2. Celdas de combustible	3
1.3. Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)	5
1.4. Electrolitos para celdas de combustible: Conductores Iónicos	6
1.4.1. Clasificación de los Conductores Iónicos	7
1.5. Conductores iónicos de oxígeno (CIO)	9
1.5.1. Dependencia de la conductividad con la presión de oxígeno	9
1.5.2. Efecto de la temperatura	11
1.5.3. Efecto de introducción de impurezas	11
1.6. Fundamentos teóricos de la conducción iónica	11
1.7. Conductores iónicos de oxígeno con estructura tipo fluorita	15
1.7.1. Sistemas Estequiométricos	16
1.7.2. Sistemas deficientes de aniones	17
1.7.3. Sistemas con exceso de aniones	17
1.8. Química de defectos en fluoritas	17
1.8.1. Mecanismo de transporte por vacancias en compuestos con estructura tipo fluorita	18
1.9. Óxido de zirconio estabilizado con iterbio (YbSZ)	19
1.10. Método de depósito de películas delgadas por rocío pirolítico	22
1.10.1. Rocío pirolítico ultrasónico	25
1.10.2. Mecanismo de crecimiento de la película delgada	27
1.11. Efecto del espesor y el tamaño de grano en materiales CIO	29
1.11.1. Espesor en películas delgadas	29
1.11.2. Tamaño de grano en películas delgadas	30
2. OBJETIVOS	33
2.1. Objetivos generales y particulares	33
3. DISEÑO EXPERIMENTAL	35
3.1. Preparación de las películas delgadas	35
3.1.1. Disolución precursora	36

3.1.2. Procedimiento del crecimiento por rocío pirolítico	37
3.2. Caracterización de películas delgadas de YbSZ	38
3.2.1. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	38
3.2.2. Difracción de Rayos X (XRD)	38
3.2.3. Microscopía electrónica	39
3.2.4. Espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-vis)	41
3.2.5. Elipsometría de nulidad	43
3.2.6. Perfilometría	44
3.2.7. Espectroscopia Raman	44
3.3. Caracterización eléctrica	45
3.3.1. Espectroscopia de impedancia (IS)	45
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
4.1. Crecimiento de películas delgadas	51
4.1.1. Efecto de la temperatura	51
4.1.2. Efectos de los tiempos de depósito	54
4.1.3. Efecto de la relación de flujos	54
4.1.4. Aditivo	55
4.2. Caracterización	57
4.2.1. Espesores: Perfilometría y Elipsometría de nulidad	57
4.2.2. Razón de depósito	57
4.2.3. Índice de refracción y densidades relativas	58
4.2.4. Difracción de Rayos X	60
4.2.5. Espectroscopia Raman	64
4.3. Caracterización morfológica	65
4.3.1. Microscopía de fuerza atómica	65
4.4. Composición química de películas delgadas	68
4.4.1. Análisis elemental por energía dispersiva de rayos X (EDS)	68
4.4.2. Análisis elemental EDS en un SEM de Ultra-Alta Resolución	69
4.5. Caracterización estructural y morfológica por TEM	71
4.5.1. Esfuerzos mecánicos	75
4.6. Evaluación de la estabilidad térmica	76
4.7. Caracterización eléctrica	78
4.7.1. Ajustes del comportamiento eléctrico	82
4.7.2. Determinación de la magnitud de la banda prohibida	86
5. CONCLUSIONES	89
CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS	91
CONGRESOS Y CONFERENCIAS	109
BIBLIOGRAFÍA.....	111

LISTA DE TABLAS

1.1. Tipos de celdas de combustible y principales características	5
1.2. Energías requeridas para generar defectos en compuestos con estructura tipo fluorita	18
1.3. Energías para mecanismos de conducción intersticial y por vacancias para CIO	18
1.4. Energía asociada durante la migración de átomos por un mecanismo de vacancias	19
1.5. Radios iónicos de de zirconio y los sustituyentes trivalentes más utilizados en un ambiente octaédrico [1]	21
3.1. Valores de capacitancia característica y fenómeno responsable	48
4.1. Resumen de las condiciones experimentales de cada crecimiento (* unidades arbitrarias del flujometro)	52
4.2. Índice de refracción y densidad relativa	60
4.3. Tamaño de cristal y parámetro de red para YbSZ	62
4.4. Tabla de intensidades relativas de las señales de DRX	63
4.5. Señales de Raman para las distintas fases del óxido de zirconio, cm^{-1}	64
4.6. Rugosidad media cuadrada y tamaño de grano por AFM	68
4.7. Distancias interplanares a partir de patrones de difracción de electrones para YbSZ al 10 %	74
4.8. Valores de la la energía de activación (E_a) para grano y frontera de grano de las películas preparadas, A representa el factor pre-exponencial del ajuste.	83
4.9. Resumen de las propiedades eléctricas	86

LISTA DE FIGURAS

1.1. Configuración de una celda de combustible	4
1.2. a) NASICON, conductor iónico, b) y c) Defectos puntuales	8
1.3. Dominios de conductividad iónica, electrónica y por huecos para CIO en diferentes temperaturas	10
1.4. Vacancias generadas por la introducción de impurezas	12
1.5. Efecto de la conductividad iónica, electrónica y por huecos para CIO con diferentes cantidades de dopante	12
1.6. Estructura tipo fluorita, derecha empaquetamiento hecho por aniones, izq. empaquetamiento hecho por cationes	16
1.7. Mecanismo de conducción iónica por vacancias en fluoritas	18
1.8. Polimorfos cristalinos de ZrO_2	20
1.9. Espectros de difracción de rayos X para los polimorfos cristalinos de ZrO_2 : fases cúbica, tetragonal y monoclinica	20
1.10. Conductividad vs cantidad de dopante para Sm^{3+} , Y^{3+} e Yb^{3+} [2]	22
1.11. Energía de activación vs cantidad de dopante para Sm^{3+} , Y^{3+} e Yb^{3+} [2]	23
1.12. Conductividad vs cantidad de dopante para Yb^{3+} , Gd^{3+} e Y^{3+} [3]	23
1.13. Esquema general de un sistema de rocío pirolítico para preparar películas delgadas	24
1.14. Esquema de un equipo de rocío pirolítico ultrasónico	25
1.15. Mecanismo de depósito en función de la temperatura	27
1.16. Conductividad para muestras de YSZ con diferente tamaño de grano[4]	31
3.1. Mapa conceptual del contenido del capítulo de diseño experimental	35
3.2. Diagrama secuenciado de los principales pasos en la técnica de rocío pirolítico ultrasónico para preparar películas delgadas	37
3.3. Interacción de un haz de electrones con la materia	41
3.4. Gráfica tipo Tauc para determinar la magnitud de la becha prohibida, tomada de [5]	43
3.5. Representación esquemática de la respuesta eléctrica de algunas combinaciones de circuitos simples de capacitores C y resistencias R ideales	47
3.6. Esquema de la configuración de los electrodos de Pt para las mediciones de IS	49
3.7. Esquema de la configuración de los electrodos de Pt para las mediciones de IS	50
4.1. Muestra de YbSZ, temperatura de depósito $400^\circ C$, concentración 0.025M disolución precursora. Está imagen muestra que las condiciones de temperatura no son óptimas.	53
4.2. Muestra de YbSZ, la película no presenta grietas, la temperatura es ideal para el depósito ($550^\circ C$)	53

4.3. Tiempo de depósito 30 minutos, se obtienen muestras fracturadas.	54
4.4. Imagen de SEM de películas delgadas crecidas a 550 °C y 0.0.1M	56
4.5. Imagen de sección transversal de YbSZ crecidas a 550 °C y concentración de la disolución precursora de 0.0.1M	56
4.6. Espesor vs tiempo de depósito para YbSZ al 10 %	58
4.7. Índice de refracción de películas delgadas con YbSZ entre 4 y 12 % de dopante	59
4.8. Difractogramas de películas delgadas depositadas por rocío pirolítico de YbSZ (4 y 12 %) .	61
4.9. Difractograma DE 4 % YbSZ, reflexiones de la fase cúbica (rojo) y tetragonal(verde) . . .	63
4.10. Espectros de Raman para YbSZ con 4, 8 y 12 % de dopante	66
4.11. Imágenes de AFM área de 2.5 μm x 2.5 μm a) 8 % b) 12 % de dopante	67
4.12. Imágenes de AFM área de 2.5 μm x 2.5 μm a) 8 % b) 12 % de dopante	67
4.13. EDS de las películas de YbSZ	69
4.14. Mapa de concentración por elemento químico para 4 % YbSZ	70
4.15. Lamela de YbSZ al 10 % por FIB	71
4.16. Imagen de sección transversal de YbSZ al 10 %	72
4.17. Determinación directa del tamaño de cristal por TEM de YbSZ al 10 %	72
4.18. Patrones de difracción de electrones	73
4.19. Transformadas de Fourier e imágenes filtradas para %10 YbSZ a,b y %12 YbSZ c,d	75
4.20. Zonas de estrés a) YbSZ 10 % b) YbSZ 12 %	76
4.21. Efecto del tratamiento térmico monitoreado por SEM, AFM, XRD	77
4.22. Diagrama complejo de parte real vs. parte imaginaria de la impedancia	79
4.23. Capacitancias características para las señales de altas y bajas frecuencias de las mediciones de impedancia de 4YbSZ a 150 °C	79
4.24. Circuitos equivalentes a) bajas temperaturas b) altas temperaturas	80
4.25. Diagrama complejo para 8 % YbSZ a 300 °C	81
4.26. Gráfica de $\ln(\sigma T)$ vs $(1/T)$ para 4 % YbSZ	82
4.27. Energía de activación contra cantidad de dopante para la frontera e interior de los granos	84
4.28. Gráficas de Arrhenius para la conductividad del bulto de YbSZ	85
4.29. Gráficas de Arrhenius para la conductividad de la frontera de grano de YbSZ	86
4.30. Conductividad total a 400 °C con respecto a la cantidad de dopante	87
4.31. Espectro de transmitancia para 4 % YbSZ	88

AGRADECIMIENTOS

Al Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales y al Instituto de Investigación de Materiales por su apoyo con instalaciones, congresos y personal calificado para la realización de mis estudios de doctorado.

Al financiamiento recibido por el CONACyT de los proyectos 179632 y “RTH2” y la beca CVU 177386, a la DGAPA-UNAM PAPIIT por los proyectos IN100914 y IN108215 y al IPN por el proyecto 20150044.

A mi tutor, el Dr. Guillermo Santana por su confianza y cariño a lo largo de estos años y a todo el grupo de investigación por hacer grata mi estancia.

A todos los que me apoyaron con las técnicas de caracterización: Al Ing. Carlos Flores del IIM por las mediciones de microscopía de fuerza atómica, a la Dra. Josefina Arellano por la preparación de las muestras por FIB, a Patricia Altuzar del IER por las mediciones de difracción de rayos X, al Dr. Jaime Santoyo Salazar del Cinvestav por los estudios de microscopía electrónica de transmisión, a Alejandro Esparza de CCADET por el depósito de electrodos de platino, al laboratorio de la Dra. Ma. Elena Villafuerte del IIM por su apoyo con los equipos para las mediciones de espectroscopia de impedancia.

A Eric Iván Sánchez, porque me apoya incondicionalmente, por enseñarme a usar LaTeX, por todo el tiempo, amor y paciencia.

A mis hermanas Angélica y Alejandra, por todo lo que hemos compartido a lo largo de la vida.

Por último a todas mis amistades por darme la oportunidad de crecer como ser humano, en especial a Paola Arévalo con quien compartí estrechamente cada etapa del doctorado.

DEDICATORIA

Para las personas
que hicieron todo en la vida para que yo pudiera lograr mis sueños,
por motivarme y darme la mano cuando sentía que el camino se terminaba,
ahora me toca regresar un poquito de todo lo inmenso que me han otorgado.

Con todo mi cariño esta tesis se las dedico a ustedes.

A papá Odilón
A mamá Ana María
A mi novio Eric Iván
y a mi preciosa hija Sofía

RESUMEN

En las últimas décadas ha existido un importante interés en la proliferación de dispositivos que produzcan energías limpias. Entre ellos, cabe destacar las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), que se han destinado a consumo doméstico, por ejemplo plantas eléctricas de edificios, condominios, etc. Las celdas de combustible que operan actualmente tienen una temperatura de trabajo entre 900 y 1000°C, determinada únicamente por el electrolito.

De cara a proporcionar a estos aparatos mayor autonomía en su distribución, se plantea como reto científico y tecnológico la búsqueda de nuevos materiales que presenten excelentes propiedades eléctricas a temperaturas inferiores a las actualmente utilizadas y que a su vez satisfagan los requerimientos básicos como componente de una celda de combustible como: estabilidad térmica, química y mecánica, bajo costo de producción.

Hasta ahora el principal electrolito utilizado en este tipo de dispositivos es óxido de zirconio estabilizado con ytrio (YSZ), sin embargo la necesidad de mayor capacidad de suministro de energía a menores temperaturas aumenta. En este sentido, en los últimos años muchos grupos de investigación han puesto su atención en el desarrollo de alternativas que disminuyan la temperatura de operación para favorecer la comercialización.

Esta tesis engloba la preparación, caracterización y la evaluación como electrolito sólido del sistema conductor iónico de oxígeno: *óxido de zirconio estabilizado con iterbio (YbSZ)*. A lo largo del trabajo se detallan nuestra propuesta para la preparación, los modelos, teorías y los resultados experimentales que soportan nuestra investigación.

INTRODUCCIÓN

Uno de los pilares para el progreso de la humanidad ha sido la energía eléctrica. Se estima que hoy en día se consume cincuenta veces más energía que hace un siglo y este número sigue en ascenso. El aumento de las necesidades energéticas plantea nuevos retos en investigación y desarrollo tecnológico. En la actualidad, la búsqueda de fuentes alternativas para la producción de energía eléctrica (destinada a uso doméstico e industrial), es tema de importantes búsquedas a nivel mundial[6]. Sabemos que la energía eléctrica en el mundo se produce principalmente (38%) a partir de fuentes primarias como: petróleo, carbón y gas natural. Sin embargo éstas son susceptibles a agotarse y además generan como subproductos la emisión importante de gases que deterioran y contaminan el medio ambiente.

Entre las energías renovables, la producción de electricidad usando celdas de combustible está ganando más interés[7, 8]. En particular, las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) son dispositivos electroquímicos que producen electricidad a partir de la oxidación de hidrógeno a temperaturas de 1000 °C. Algunos problemas relacionados con la temperatura de trabajo son la compatibilidad de los materiales, las reacciones entre componentes de la celda, corrosión metálica, efectos de añejamiento de las cerámicas, interdifusión, entre otros.

La temperatura de operación juega un papel importante en determinar la fisicoquímica y termomecánica de los materiales usados. Disminuir la temperatura de operación al régimen de temperaturas intermedias (500 – 700 °C) [9] se ha convertido en una línea de investigación prioritaria para el desarrollo tecnológico y la comercialización de estos dispositivos. El obstáculo más significativo en la fabricación de una celda de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC) es encontrar el electrolito que presente conductividad aceptable en temperaturas intermedias *IT-SOFC* [9, 10].

La disminución del espesor del electrolito de una SOFC hasta película delgada es una de las alternativas para fabricar IT-SOFC, ya que disminuyen las pérdidas óhmicas a través del electrolito y mejora las propiedades eléctricas por la modificación del factor geométrico[11, 12].

Actualmente existen materiales basados en películas delgadas que son usados en dispositivos en los que la conductividad iónica es de vital importancia, como son electrolito de trabajo de celdas de combustible de óxido sólido planares (SOFC)[13, 14]. Entre la amplia variedad de conductores iónicos se encuentran los conductores iónicos de oxígeno (CIO), de los cuales el más estudiado es el óxido de zirconio estabilizado con itrio (YSZ). Este material presenta altos valores de conductividad iónica, muy baja conductividad electrónica, estabilidad química y excelentes propiedades mecánicas.

Otra alternativa para disminuir la temperatura de operación consiste en usar un electrolito alternativo a YSZ, este proyecto propone el estudio de películas delgadas de óxido de zirconio estabilizado con iterbio (YbSZ) como electrolito sustituto.

Este material conserva las propiedades mecánicas y de estabilidad química que el YSZ, pero se considera que el radio iónico del iterbio es más cercano al de la matriz de zirconio y esta similitud podría favorecer conductividad por factores estructurales. Para esta aplicación el depósito de películas con superficies regulares, homogéneas y densas es indispensable, para lo cual se ha propuesto el uso de la técnica de preparación de películas delgadas de rocío pirolítico ultrasónico por las ventajas que ofrece.

Este trabajo explora las propiedades eléctricas de YbSZ en forma de película delgada para evaluar sus propiedades eléctricas y estructurales como futuro candidato para sustituir a YSZ en una IT-SOFC.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

1.1. Energías renovables

Actualmente es importante producir energía eléctrica a partir de fuentes renovables (provenientes de recursos naturales inagotables o que se regeneran por medios naturales), para contribuir a enfrentar el serio problema ecológico y disminuir la dependencia del abastecimiento de combustibles fósiles. Entre las energías renovables, la producción de electricidad usando celdas de combustible está ganando más interés[7, 8] .

La factibilidad de producción en serie y compatibilidad con el medio ambiente hacen, que las celdas de combustible sean consideradas como una de las alternativas más viables para generación de electricidad a mediana escala, escala comercial, rural y/o doméstica, ya que no produce la contaminación que los sistemas actuales de generación de energía producen.

1.2. Celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico, que convierte la energía de reacciones químicas en energía eléctrica combinando hidrógeno y oxígeno electroquímicamente. En teoría estos dispositivos

no se agotan como lo hace una batería, ya que producirían energía en forma de electricidad y calor en tanto se les provea de combustible. Sin embargo, en la práctica, la degradación de materiales, interconectores y componentes de la celda limitan su vida útil.

Las celdas de combustible se componen de un par de electrodos separados físicamente por un electrolito. En los electrodos (ánodo y cátodo) se llevan a cabo reacciones electroquímicas (oxidación/reducción), utilizando el oxígeno proveniente del aire en el cátodo y el hidrógeno u otro combustible gaseoso pasa a través del ánodo. Con ayuda del electrolito los iones generados en el cátodo se transportan hacia el ánodo, el producto de la reacción electroquímica es la generación de agua. La temperatura a la que operan este tipo de dispositivos está determinada totalmente por el electrolito, ya que deben operar en el intervalo de temperaturas donde el electrolito sea un conductor eficiente. En la figura 1.1 se presenta la configuración general de una celda de combustible.

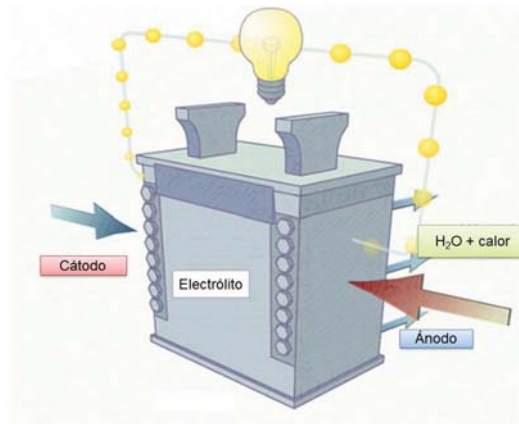


Figura 1.1: Configuración de una celda de combustible

La mayor ventaja de las celdas de combustible es la eficiencia en la conversión de energía química a energía eléctrica. A diferencia de las máquinas de combustión cuya eficiencia está limitada por la temperatura (ciclo de Carnot), la eficiencia de las celdas de combustible está dada por la corriente producida en una reacción electroquímica (leyes de Faraday).

En la actualidad las celdas de combustible son los mejores candidatos para la producción de energía eléctrica ya que presentan mayor eficiencia en la conversión de la energía por la naturaleza de su generación y presentan cero emisiones contaminantes cuando el combustible usado es hidrógeno.

Se puede decir que las celdas de combustible son una familia de tecnologías que usan diferentes elec-

trolitos y que operan a diferentes temperaturas. En la actualidad existen diversos tipos de celdas de combustible: las de membrana polimérica (PEM), las alcalinas (AFC), las de ácido fosfórico (PAFC), las de carbonatos fundidos (MCFC), las de óxido sólido (SOFC). Las eficiencias, las temperaturas de operación y el tipo de combustible que emplean y otros datos se observan en la tabla 1.1.

tipo	PEM	PAFC	MCFC	SOFC
Temperatura de operación °C	50 – 100	150 – 200/	600 – 700/	900 – 1000
Electrolito	Membrana polimérica	H ₃ PO ₄	Li ₂ CO ₃ / K ₂ CO ₃	YSZ
Catalizadores	Pt	Pt	—	—
Combustible	H ₂	H ₂	H ₂ , CO ₂ NH ₄	H ₂ , NH ₄ , etanol
Eficiencia %	30 – 40	35 – 42	45 – 60	45 – 80
Potencia (MW)	0.25	0.2 – 10	1 – 100	1 – 50

Tabla 1.1: Tipos de celdas de combustible y principales características

En general, las celdas de combustible de alta temperatura (MCFC y SOFC) se usan para la generación de energía eléctrica con altas potencias (MW) con aplicaciones de tipo estacionario. La razón principal por la que las celdas de combustible de alta temperatura están diseñadas para aplicaciones de generación de alta potencia es su alta eficiencia, durabilidad y estabilidad comparada con las otras, las de baja temperatura (PEM, PAFC). Esto se debe a que las reacciones que se llevan a cabo en los electrodos no requieren de catalizadores para que los procesos de oxidación y reducción se lleven a cabo.

Para celdas de baja temperatura los catalizadores están basados en metales como el platino, éstos solo se pueden alimentar de hidrógeno con alto grado de pureza ya que la presencia de pequeñas cantidades de contaminantes como CO₂ envenenan a los catalizadores y reducen la vida útil de la celda.

1.3. Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)

Una SOFC está constituida por materiales cerámicos (en estado sólido). El diseño es versátil ya que no tienen ninguna limitación en la configuración de la celda. Existen SOFC tubulares, laminares y recientemente se usan películas delgadas[15]. Como se revisó en la sección anterior la temperatura de operación es alta ($> 900^{\circ}\text{C}$), temperatura en la que el electrolito se activa, los detalles de esta característica se discuten a profundidad en este capítulo.

Los electrodos en una SOFC deben ser porosos para permitir el transporte gaseoso de las moléculas de combustible a los sitios de reacción. En particular cada electrodo tiene características propias en la celda como son:

- El ánodo es capaz de catalizar la oxidación del combustible y presentar conductividad mixta (iónica-electrónica). Usualmente se emplea un compósito de níquel y óxido de zirconio estabilizado con itrio (YSZ) que combina las tres propiedades que se requiere.
- El cátodo es catalíticamente activo para llevar a cabo la reducción de oxígeno, además debe ser un buen conductor mixto y poroso. Materiales cerámicos como las perovskitas de lantano, estroncio y manganeso cumplen con estas demandas (LMSO).

En general los requisitos comunes a todos los componentes de una SOFC :

Los componentes no deben reaccionar entre ellos, ya sea en las condiciones de fabricación o de operación, cada componente debe ser estable química, mecánica y térmicamente, la microestructura no debe evolucionar con el tiempo, los materiales deben tener coeficientes de expansión térmica semejantes para minimizar fracturas, deben tener alta resistencia y tenacidad para resistir a la fatiga mecánica, el electrolito debe ser un sólido denso y permear selectivamente gases.

La principal desventaja de una SOFC es la temperatura de operación, la degradación y la reacción entre los componentes de la celda que reducen el tiempo de vida útil. En la actualidad la búsqueda y mejora del material empleado como electrolito ayudará a disminuir la temperatura de operación y con esto se pueden disminuir los efectos asociados a altas temperaturas.

1.4. Electrolitos para celdas de combustible: Conductores Iónicos

Este proyecto de investigación se enfoca en la mejora de uno de los componentes de la celda de combustible, el electrolito, en particular el de una SOFC. En general, todas las celdas de combustible descritas en la sección anterior usan como electrolito un conductor iónico. Las características y propiedades de los conductores iónicos se detallan en esta sección.

Los materiales en los que la barrera energética entre la banda de conducción y la banda de valencia impiden la conducción de electrones se denominan dieléctricos o aislantes. Existen algunos materiales que presentan propiedades dieléctricas a temperatura ambiente pero al someterse a altas temperaturas presentan conducción eléctrica. Éstos materiales se conocen como conductores iónicos y presentan una conductividad eléctrica comparable con los electrolitos líquidos [16]. Cuando un conductor iónico se le aplica un campo eléctrico presentan movimiento una o varias de las especies iónicas que lo conforman, dando lugar a una corriente eléctrica independiente del tiempo. Los conductores iónicos se caracterizan por:

- Presentar enlace iónico.
- La presencia de conductividad eléctrica entre $10^{-1} - 10^{-4}(\Omega cm)^{-1}$.
- Los portadores de carga son iones, con número de transporte iónico cercano a uno.
- Presentan conductividad electrónica, con número de transporte electrónico menor que 10^{-4} .

1.4.1. Clasificación de los Conductores Iónicos

Desde el punto de vista cristalográfico un cristal iónico perfecto debería ser un aislante, pero la presencia de defectos o algún tipo de desorden estructural genera en la estructura un ordenamiento necesario para lograr el transporte iónico. Podemos clasificar a los conductores iónicos basándonos en el tipo de defectos responsables del transporte iónico:

1. *Por la presencia de una sub-red fundida:* En este caso el ion puede saltar o moverse como un “electrón libre” desde una posición a otra. El número de iones es menor que el número de sitios disponibles en la subred a la que pertenece. Como todos los iones están disponibles para el transporte, la conductividad de este tipo de materiales suele tener bajos valores de energía de activación y altos valores de conductividad iónica. El número de portadores de carga móviles es alrededor de $10^{22}/cm^3$. Generalmente presentan estructuras cristalinas con capas o túneles y el transporte iónico está confinado a una o dos dimensiones, como sucede con los conductores iónicos $Li_3N, \beta - Al_2O_3$ y el ampliamente estudiado NASICON ver figura 1.2 a.

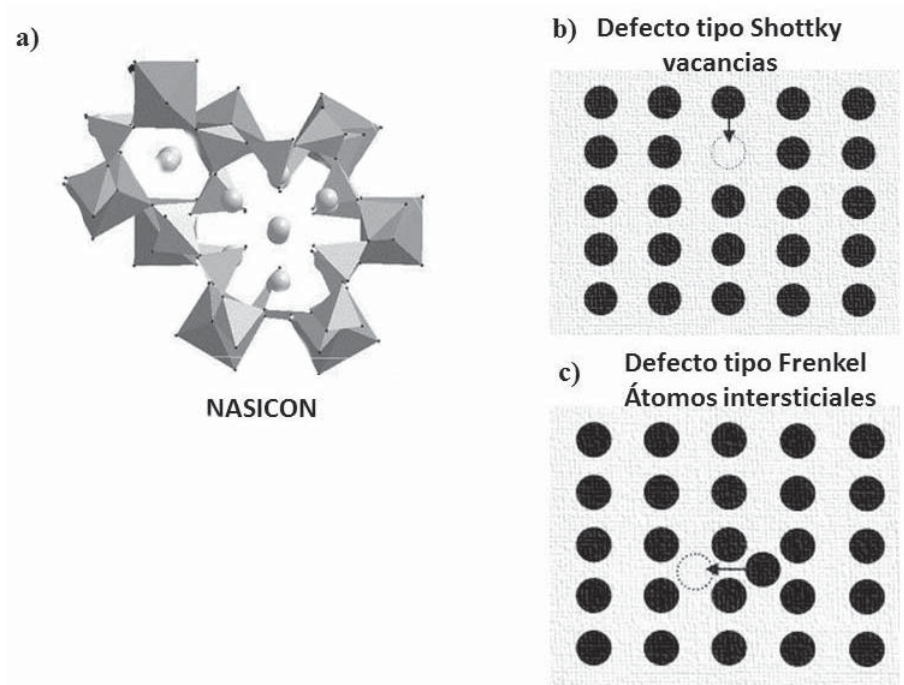


Figura 1.2: a) NASICON, conductor iónico, b) y c) Defectos puntuales

2. *Por defectos puntuales:* En este caso el transporte es a través defectos intrínsecos tipo Frenkel fig. 1.2 c) o Schottky figura 1.2 b) y/o extrínsecos tipo vacancias catiónicas o aniónicas. En ambos casos la cantidad de defectos es dependiente de la temperatura. Los defectos puntuales puede estar diluidos, la concentración de defectos es baja y el número de iones móviles es $10^{18}/cm^3$, como es el caso de NaCl, AgCl, KCl ó concentrados la concentración de defectos es alta aprox. $10^{17}/cm^3$, y pueden ser generados al agregar impurezas, por ejemplo, en estructuras tipo fluorita como óxido de cerio y zirconio dopados. En los conductores iónicos los portadores de carga pueden ser tanto especies catiónicas o aniónicas. En general, en los conductores catiónicos las especies que se transportan por la red son de menor radio iónico que los aniones que forman el compuesto.

Son muy comunes los conductores iónicos de Li, Na, Ag, Cu, monovalentes. En la mayoría los conductores iónicos las especies que se transportan son monovalentes con excepción de los conductores iónicos de oxígeno (CIO). En adelante se hará énfasis en CIO, objeto de estudio de este trabajo.

1.5. Conductores iónicos de oxígeno (CIO)

Los materiales clásicos utilizados como CIO son los óxidos de zirconio, cerio, torio y uranio. El primer conductor iónico de oxígeno (CIO), fue óxido de zirconio estabilizado con iterbio, este descubrimiento fue hecho por Nernst en 1899 y se utilizó para producir luz incandescente [17]. Los CIO presentan altos valores de conductividad en temperaturas cercanas a 1000 °C y algunos muestran conductividad mixta (iónica-electrónica) en atmósferas reductoras. La conductividad de éstos sólidos depende fuertemente de las siguiente variables: temperatura, la cantidad de dopante y la presión parcial de oxígeno.

1.5.1. Dependencia de la conductividad con la presión de oxígeno

La relación entre la conductividad y la presión de oxígeno es una propiedad única de los CIO. En atmósferas reductoras (la presión parcial de oxígeno (PO_2) es menor comparada con la cantidad de oxígeno presente en el ambiente), los iones de oxígeno pueden dejar el sólido y presentar conducción electrónica de acuerdo al mecanismo de la reacción 1, :



En esta notación O_o representa los átomos de oxígeno en las posiciones cristalográficas de oxígeno, $V\ddot{o}$ representa a las vacancias de oxígeno aniónicas y e' representa a los electrones libres que se generan para la conducción. En bajas presiones parciales de oxígeno los CIO liberan oxígeno a la atmósfera, se generan vacancias de oxígeno y electrones libres. En estas condiciones la conductividad sería predominantemente electrónica.

En el caso de que un CIO esté expuesto a una presión parcial de oxígeno (PO_2) alta, el equilibrio de los defectos presentes podría ser expresado de la siguiente manera:



Donde O_i^{\bullet} representa oxígenos intersticiales y h representa huecos electrónicos. En altas presiones parciales de oxígeno, el oxígeno molecular se incorpora a la estructura en posiciones intersticiales y para compensar la neutralidad del cristal se generan huecos electrónicos.

Para CIO la presión de oxígeno presente en la la atmósfera favorene la conducción iónica. Añadiendo dopantes a los CIO se amplía en intervalo en el que el compuesto presenta conducción iónica. Por ejemplo, cuando se lleva a cabo la sustitución de iones trivalentes en fluoritas (MX_2). La reacción 3 ejemplifica la reacción de sustitución de iones M^{3+} en óxido de zirconio, en la que por cada molécula del óxido trivalente que sustituya al zirconio se genera una vacancia de oxígeno y tres átomos se insertan en la estructura del compuesto huésped, :



La figura 1.3, muestra como varia la conductividad en función de la presión parcial de oxígeno para un CIO típico a tres temperaturas diferentes.

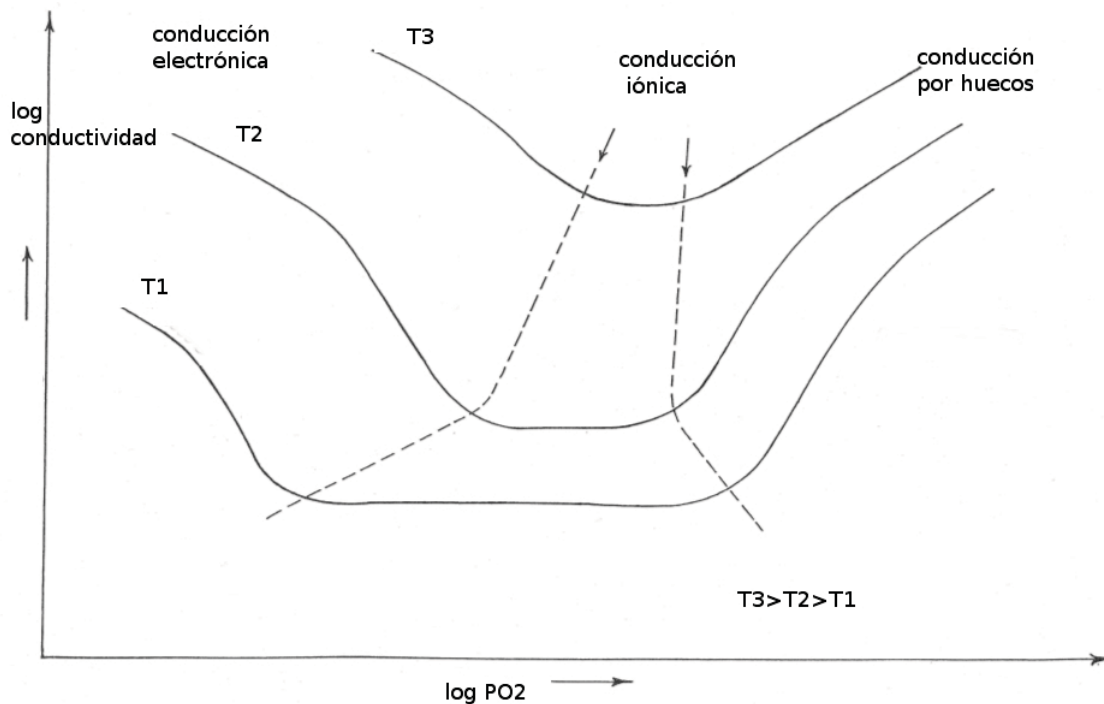


Figura 1.3: Dominios de conductividad iónica, electrónica y por huecos para CIO en diferentes temperaturas

1.5.2. Efecto de la temperatura

La conductividad iónica en CIO, σ , tiene dependencia con la temperatura y sigue un comportamiento dado por la relación de Arrhenius, ecuación 4:

$$\sigma T = Ae^{\frac{E_a}{KT}} \quad (4)$$

donde A se conoce como el factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación, T es la temperatura y K es la constante de Boltzman. Al reescribir la expresión en su forma logarítmica, la gráfica del logaritmo de σT frente al inverso de la temperatura en CIO corresponde a una recta con pendiente relacionada a la energía de activación. Estos gráficos son característicos de los procesos de conducción térmicamente activados.

1.5.3. Efecto de introducción de impurezas

Para favorecer la conductividad iónica podemos aumentar el número de defectos y así aumentar el número de portadores de carga. El aumento de número de defectos se logra por sustitución directa del catión metálico por uno de carga menor, al introducir cationes de menor carga la diferencia de cargas se compensa con la formación de vacancias de oxígeno, como se observa en la figura 1.4. Es a través de estas vacancias que se produce el transporte de iones que da lugar a la conductividad iónica por mecanismos de difusión. La dependencia de la conducción iónica con la concentración de dopantes se muestra en la figura 1.5. Al aumentar la concentración de dopantes es posible ensanchar el intervalo de conducción iónica y desplazar la curva de conductividad electrónica a valores más bajos (en comparación con el material sin dopar).

1.6. Fundamentos teóricos de la conducción iónica

El transporte iónico en general es gobernado por la probabilidad de salto de un ion a una vacancia. Este salto es proporcional a:

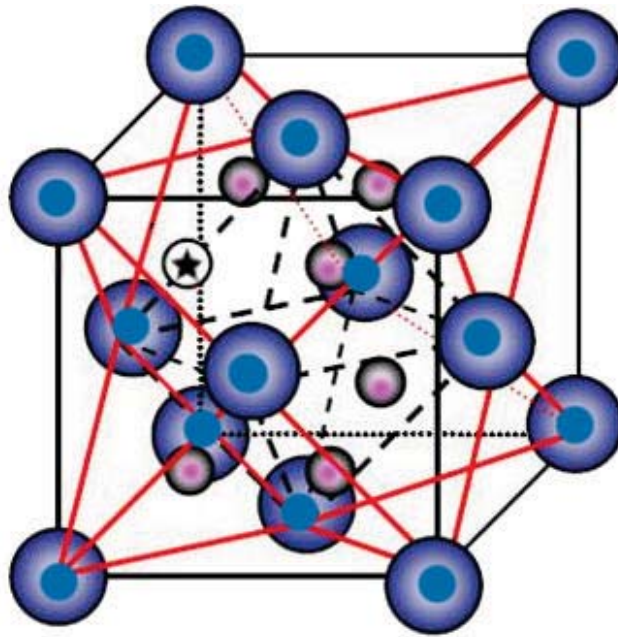


Figura 1.4: Vacancias generadas por la introducción de impurezas

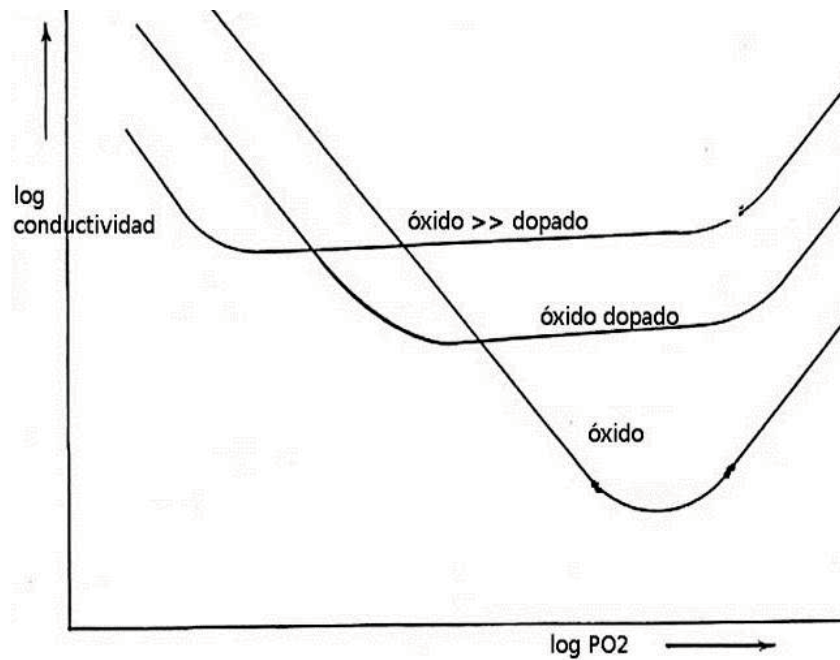


Figura 1.5: Efecto de la conductividad iónica, electrónica y por huecos para CIO con diferentes cantidades de dopante

- La frecuencia de salto ν_0 (probabilidad del salto de un ión a una vacancia por unidad de tiempo).
- La probabilidad de que para un sitio dado exista una vacancia en la vecindad (la fracción molar de los defectos multiplicada por el número de primeros vecinos).

- La frecuencia del salto depende de la barrera de potencial que tienen los iones.

Si asumimos que los iones vibran alrededor de su posición de equilibrio (ν_0), la frecuencia de salto estaría dada por (5):

$$\omega = \nu_0 e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (5)$$

donde ΔG es la energía libre de migración del ion, es decir, la barrera energética que debe vencer para migrar. La energía libre también puede representarse como (6), donde ΔH y ΔS representan la entalpía y entropía de migración respectivamente.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

Entonces la frecuencia de salto también podría expresarse como 7, esta expresión sería para el equilibrio termodinámico, cuando existe un número igual de saltos hacia la derecha o izquierda.

$$\omega = \nu_0 e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \quad (7)$$

Si consideramos el caso de conducción iónica cuando los iones se mueven por la aplicación de un campo eléctrico \mathbf{E} , se debe considerar un término extra debido al potencial generado por el campo eléctrico, donde \mathbf{a} es la distancia interatómica y \mathbf{q} es la carga del ión. Un salto de la dirección de campo aumentaría la probabilidad de salto de la siguiente manera:

$$\omega_1 = \nu_0 e^{\frac{-\Delta G - 1/2qaE}{RT}} \quad (8)$$

Un salto de la dirección opuesta del campo disminuiría la probabilidad de salto como en la ecuación 9. Si consideramos ω_1 y ω_2 el número neto de iones que se mueven por unidad de volumen en la dirección del campo está dado por:

$$\omega_2 = \nu_0 e^{\frac{-\Delta G + 1/2qaE}{RT}} \quad (9)$$

considerando ω_1 y ω_2 el numero neto de iones que se mueven por unidad de volumen en la dirección del campo está dado por la ecuación 10:

$$n_c = nt(\omega_1 - \omega_2) \simeq \frac{n_t \omega q a E}{kT} \quad (10)$$

Si el producto qaE es mucho menor al producto kT y consideramos el concepto de densidad de corriente (\mathbf{j}), podremos expresar \mathbf{j} como en la ecuación 11. La densidad de corriente se define como la cantidad de cargas por unidad de área por unidad de tiempo y n_t es el número de iones intersticiales por unidad de volumen.

$$j = \frac{n_t q^2 a^2 \omega E}{KT} \quad (11)$$

Tomando en cuenta el desarrollo que se ha hecho desde la ecuación 5 hasta a 11, la conductividad iónica puede expresarse como en la relación entre la densidad de corriente y el campo eléctrico:

$$\sigma = j/E = \frac{n_t q^2 a^2 \omega}{KT} \quad (12)$$

A partir de la ecuación 12 se define la movilidad μ de la especie iónica, ecuación 13, ésta variable depende del camino libre medio de los iones y de la frecuencia de salto,:

$$\mu = \left(\frac{a^2 q \omega}{kT} \right) \quad (13)$$

Finalmente la conductividad iónica se expresa de la siguiente manera:

$$\sigma = nq\mu \quad (14)$$

En el caso de los conductores iónicos de oxígeno la conductividad, (σ), es un proceso térmicamente activado con respecto a la temperatura, la conductividad se puede expresar con la ecuación de Arrhenius : $\sigma T = Ae^{(-E_a/kT)}$, donde E_a es la energía de activación, A es el factor pre-exponencial de, k es la constante de Boltzman y T es la temperatura absoluta.

La representación de la ecuación de Arrhenius en la forma logarítmica presenta un comportamiento lineal, $\ln(\sigma T) = A - E_a/kT$. La energía de activación, corresponde a la pendiente de la recta ajustada y el factor pre-exponencial en la ordenada al origen, dicho factor se relaciona con características intrínsecas del material.

1.7. Conductores iónicos de oxígeno con estructura tipo fluorita

Una fluorita se describe como un empaquetamiento cúbico centrado en las caras por parte del catión, con todos los sitios tetraédricos ocupados por aniones, su fórmula general es AX_2 . El empaquetamiento hecho por aniones se describe como un arreglo cúbico simple con la mitad de los sitios (cúbicos) ocupados por cationes (o bien una subred de cationes fcc), figura 1.6. Los centros de los cubos desocupados juegan un papel primordial en la estructura de defectos ya que proveen de sitios disponibles para defectos tipo Frenkel (intersticiales). En la figura 1.6 se muestra el empaquetamiento por aniones y cationes. La estructuras tipo fluorita deficientes de aniones como ThO_2 , CeO_2 , HfO_2 , ZrO_2 estabilizado y $\delta - Bi_2O_3$ son los mejores CIO conocidos [18]. Presentan una alta movilidad de defectos de vacancias y tolerancia estructural cuando se agregan dopantes. Estos compuestos tienen un enlace con un fuerte carácter iónico con altos números de coordinación[19].

Las fluoritas CIO se pueden clasificar en tres categorías:

1. Sistemas estequiométricos.
2. Sistemas con exceso de aniones.
3. Sistemas deficientes de aniones.

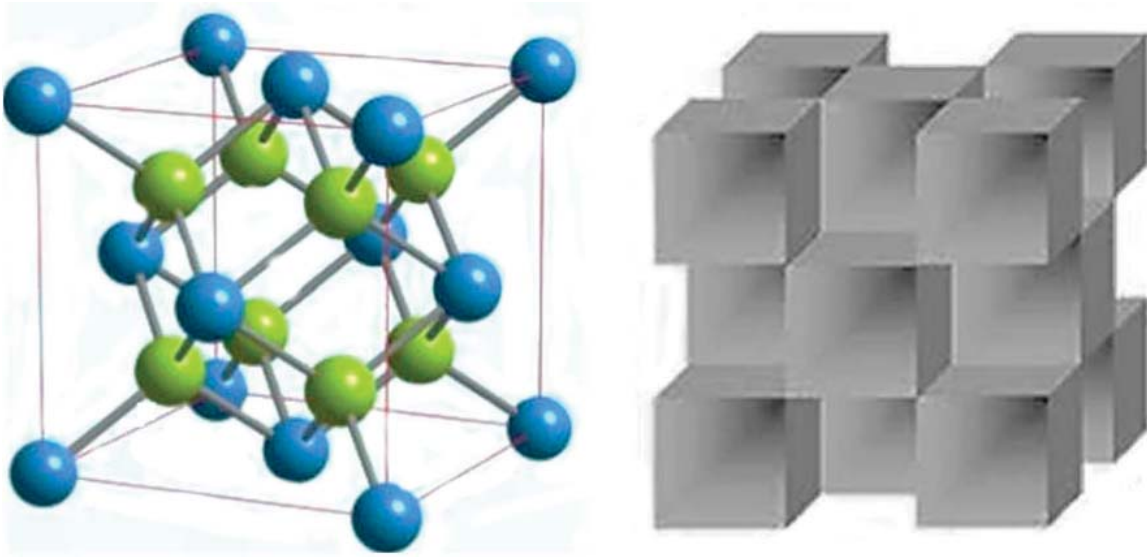


Figura 1.6: Estructura tipo fluorita, derecha empaquetamiento hecho por aniones, izq. empaquetamiento hecho por cationes

1.7.1. Sistemas Estequiométricos

Los defectos son generados térmicamente y se convierten en conductores iónicos eficientes cerca de la temperatura de fusión. Está documentado [20, 21], que los sistemas no dopados presentan una transición de fase difusa [22], que se manifiesta por un exceso en el calor específico alrededor de unos cuantos cientos de grados alrededor del punto de fusión. Esta transición, conocida como “transición superiónica”, tiene como características que:

- a) La movilidad de los cationes es baja, entonces, las propiedades como CIO es debida al transporte aniónico.
- b) La energía de transición de fase es menor que la energía para formar un defecto Frenkel.

Después del aumento de la conductividad con la transición de fase, ésta se mantiene aún a temperaturas mayores.

1.7.2. Sistemas deficientes de aniones

Son los más importantes para aplicaciones tecnológicas, los cambios de composición se generan por dopaje o por reducción de los cationes empacantes, lo que causa un exceso de vacancias y la proliferación en la cantidad de sitios intersticiales.

Para sistemas dopados hay un máximo de conductividad entre el 10 – 20 % de dopante a partir del cual la conductividad disminuye abruptamente (hasta varios órdenes de magnitud). Después del máximo de conductividad, hay una abrupta disminución de la conductividad.

1.7.3. Sistemas con exceso de aniones

Todos presentan un mecanismo de conducción intersticial, una gran variedad de clusters vacancia/dopante son posibles, las energías de transporte iónico son mayores que para un mecanismo de vacancias. La conducción se relaciona con la disociación de estos cluster complejos.

1.8. Química de defectos en fluoritas

En la tabla 1.2, se muestran las energías asociadas [18] a la formación de defectos puntuales como los tipo Schottky y Frenkel para CIO con estructura tipo fluorita. Aquí se puede apreciar que la energía necesaria para la formación de un defecto intersticial en la red de aniones (tipo Frenkel aniónico) es menor que para formar defectos del tipo catiónicos ya sean Schottky o Frenkel, esta diferencia de energías explica que la conductividad en CIO sea principalmente en la subred que forman los aniones.

El transporte iónico es afectado por dos tipos de mecanismos, el intersticial y el de vacancias. Las energías asociadas para cada uno se muestran en la tabla 1.3. Las energías para el transporte iónico por vacancias son menores que la de intersticios. La alta movilidad de las vacancias de oxígeno es el factor decisivo que le da a las fluoritas sus propiedades como CIO. Ambos mecanismos se dan por saltos (modelo jumping, en inglés), a continuación se detallará cada uno de estos.

<i>Compuesto</i>	Defecto Frenkel Aniónico (eV)	Defecto Frenkel Catiónico (eV)	Defecto Shottky (eV)
CaF ₂	2.75	8.0	5.75
SrF ₂	2.38	7.57	5.92
BaF ₂	1.82	7.22	5.64

Tabla 1.2: Energías requeridas para generar defectos en compuestos con estructura tipo fluorita

Compuesto	Mecanismo por Intersticial (eV)	Mecanismo por Vacancias (eV)
CaF ₂	0.77	0.47
CeO ₂	0.78	0.49
UO ₂	0.80	0.50

Tabla 1.3: Energías para mecanismos de conducción intersticial y por vacancias para CIO

1.8.1. Mecanismo de transporte por vacancias en compuestos con estructura tipo fluorita

El transporte iónico se da por saltos directos (*jumping*) del anión vecino a la vacancia a lo largo de la dirección [100] y en algunos casos a lo largo de [110] en fluoritas de altas temperaturas [23] como δ -Bi₂O₃. En la figura 1.7 se muestra en mecanismo de *jumping* de aniones vecinos a posiciones vacantes.

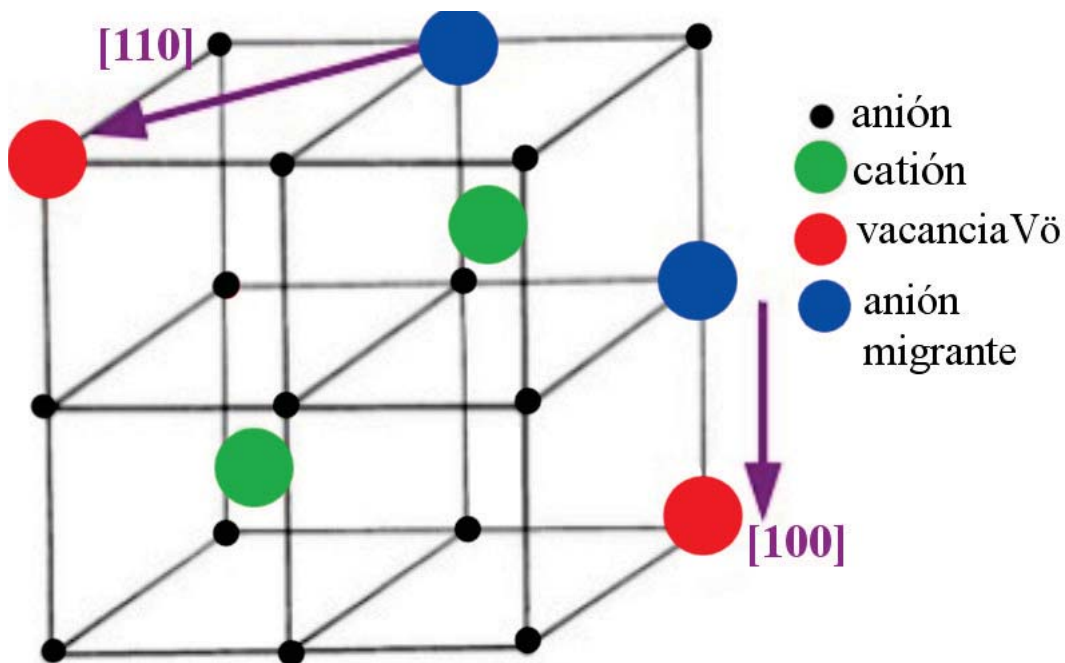


Figura 1.7: Mecanismo de conducción iónica por vacancias en fluoritas

El mecanismo de vacancias presenta un menor costo energético, se debe al balance de varios términos, entre los que se encuentra el cambio en la energía electrostática del defecto, la energía de relajación de la celda y la repulsión a corto alcance. En la tabla 1.4, se encuentran los valores calculados para CeO_2 .

	ΔE (eV)
Cambio en la energía electrostática	0.3
Energía de relajación	-3.08
Repulsión a corto alcance	3.55
Total	0.5

Tabla 1.4: Energía asociada durante la migración de átomos por un mecanismo de vacancias

1.9. Óxido de zirconio estabilizado con iterbio (YbSZ)

Como se ha mencionado a lo largo de este capítulo, entre las aplicaciones de los CIO se encuentran las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), dichos materiales participan como electrolito sólido. Los materiales basados en óxido de zirconio estabilizado S-ZrO_2 son los de mayor demanda, obedeciendo a los mejores parámetros de estabilidad térmica y mecánica así como la menor conductividad electrónica.

El óxido de zirconio, es un óxido cerámico, refractario, el número de oxidación del zirconio es 4^+ y el número de oxidación del oxígeno es 2^- . Este compuesto, presenta tres estructuras cristalinas a saber en estado puro: monoclinica, tetragonal o cúbica tal y como se muestra en la figura 1.8. Los espectros de difracción rayos X para cada una de estas fases se pueden observar en la figura 1.9. La fase monoclinica es estable desde temperatura ambiente hasta 1170°C ; a partir de esta temperatura y hasta 2370°C la fase estable es tetragonal y por encima de 2370°C hasta el punto de fusión se encuentra la estructura cúbica tipo fluorita [24]. Cuando óxido de zirconio es dopado o impurificado con cationes de menor carga (3^+ o 2^+), se estabiliza a temperatura ambiente la fase cúbica.

La fase cúbica es la que presenta los valores más altos de conductividad, es por eso que la estabilización de óxido de zirconio no es solo una necesidad geométrica, si no que la introducción de impurezas de diferentes números de oxidación hace que las cantidad de vacancias de oxígeno presentes en el material aumente así mejorando la conductividad.

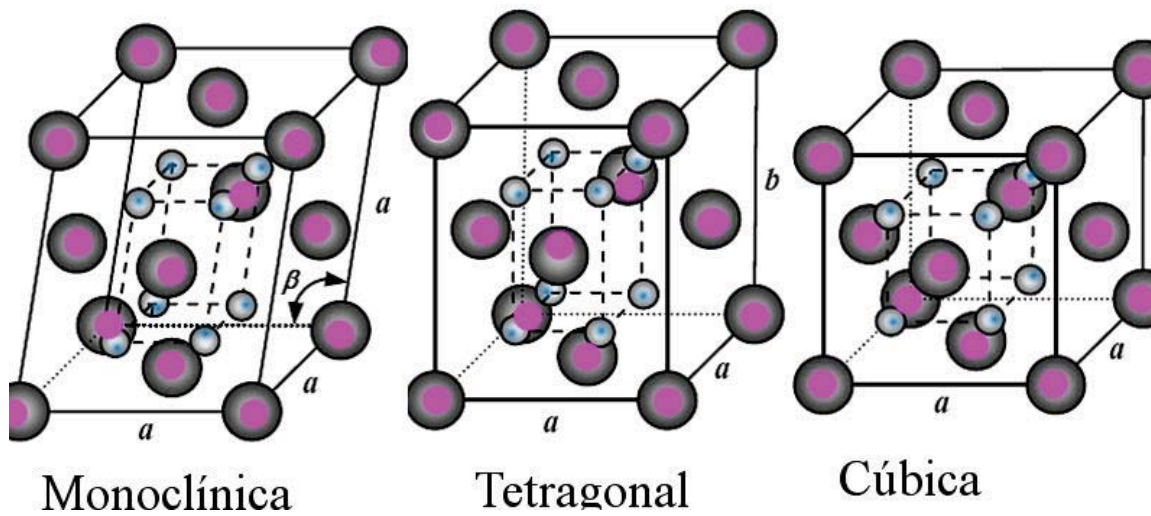


Figura 1.8: Polimorfos cristalinos de ZrO_2

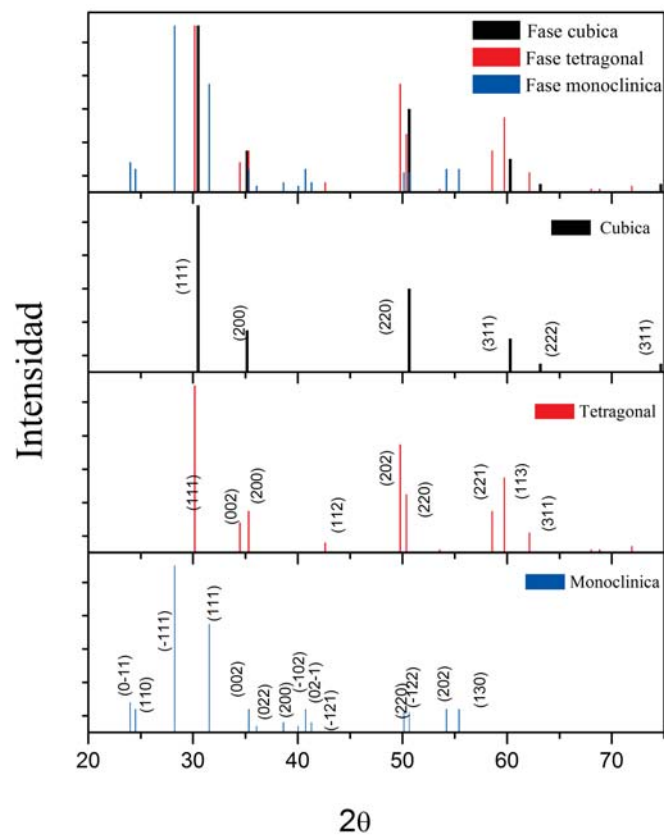


Figura 1.9: Espectros de difracción de rayos X para los polimorfos cristalinos de ZrO_2 : fases cúbica, tetragonal y monoclínica

La conductividad iónica de ZrO_2 estabilizado depende de la concentración y tipo de dopante. En la fase cúbica se ha encontrado que la conductividad iónica aumenta a medida que el radio iónico del catión sustituyente se asemeja al de Zr^{4+} , ya que se generan por efecto de la sustitución estructuras menos distorsionadas, es decir con menos esfuerzos causados por la sustitución [25, 26]. Para la fase cúbica la conductividad máxima se encuentra para estructuras que presentan entre un 8 y 12 % de sustituyente [2]. En la tabla 1.5, se muestran los radios iónicos del Zr^{4+} y los sustituyentes trivalentes que exhiben mejor conductividad iónica, así como la diferencia en tamaño de los radios iónicos.

Catión	Radio iónico Å	Diferencia de radio iónico Å
Zr^{4+}	0.84	0
Sc^{3+}	0.87	0.03
Yb^{3+}	0.98	0.14
Er^{3+}	1.0	0.16
Y^{3+}	1.01	0.17
Sm^{3+}	1.097	0.16

Tabla 1.5: Radios iónicos de de zirconio y los sustituyentes trivalentes más utilizados en un ambiente octaédrico [1]

En los isoterma de conductividad en función de la cantidad de dopante de las figuras 1.10 y 1.12 [2, 26, 3], se observa que la conductividad cambia con la concentración de dopante y la cantidad, el orden decreciente entre la relación conductividad / dopante es el siguiente: Sc^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} e Y^{3+} . En cuanto a las energías de activación se ha reportado que los valores más bajos son para YbSZ [2] para bajas concentraciones de dopante, como se puede observar en la figura 1.11

El conductor iónico más usado en dispositivos es óxido de zirconio estabilizado con itrio (YSZ), pues es económico y posee uno de los mejores valores de conductividad iónica y una insignificante contribución de conductividad electrónica. En la actualidad existen muchas investigaciones dirigidas en la búsqueda de sustitutos o mejoras en YSZ.

La propuesta de nuestro trabajo es estudiar el efecto que tiene usar como dopante Yb^{3+} en óxido de zirconio en forma de películas delgadas nanoestructuradas. En principio, este dopante tiene un radio iónico más parecido a Zr^{4+} que Y^{3+} , lo que generaría estructuras con menos distorsiones causadas por la sustitución. Los gráficos mostrados en esta sección pertenecen a materiales de bulto, en estos YbSZ presenta mejores propiedades de conducción que el sustituyente tradicional, pero pocos estudios sobre electrolitos de conductores iónicos de oxígeno en se han enfocado en explotar el estudio de las propiedades

eléctricas de este sustituyente Yb^{3+} , a pesar de que en el pasado ha demostrado que en materiales de bulto tiene mejores propiedades eléctricas.

A esta propuesta se agrega que en la literatura no se encuentran estudios sobre la preparación y propiedades eléctricas de películas delgadas YbSZ. Por todo lo anterior, consideramos que la fabricación de películas delgadas de YbSZ ofrece ventajas sobre el electrolito típico YSZ. En la siguiente sección se presenta uno de los métodos para preparar películas delgadas de YbSZ.

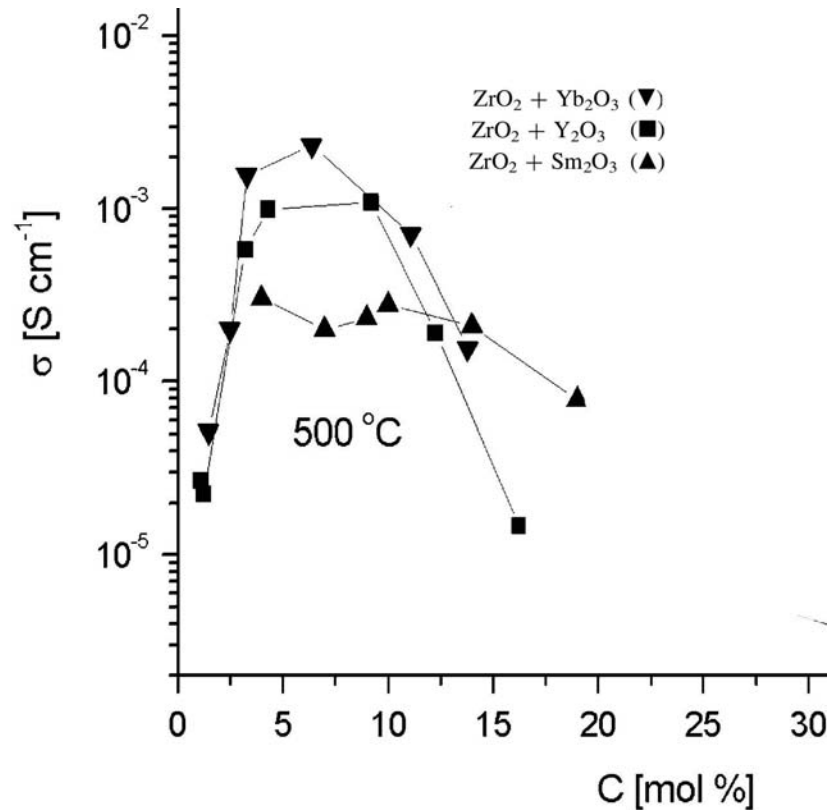


Figura 1.10: Conductividad vs cantidad de dopante para Sm^{3+} , Y^{3+} e Yb^{3+} [2]

1.10. Método de depósito de películas delgadas por rocío pirolítico

El método de rocío pirolítico para producir películas delgadas consiste en la pirólisis de un aerosol que llega a un sustrato donde reacciona químicamente, siendo promovida la reacción por la descomposición térmica de un compuesto. El sistema de calentamiento suministra energía al sustrato para que ocurra la descomposición y la cristalización del material. En la figura 1.13 se representa un esquema general de los sistemas basados en rocío pirolítico.

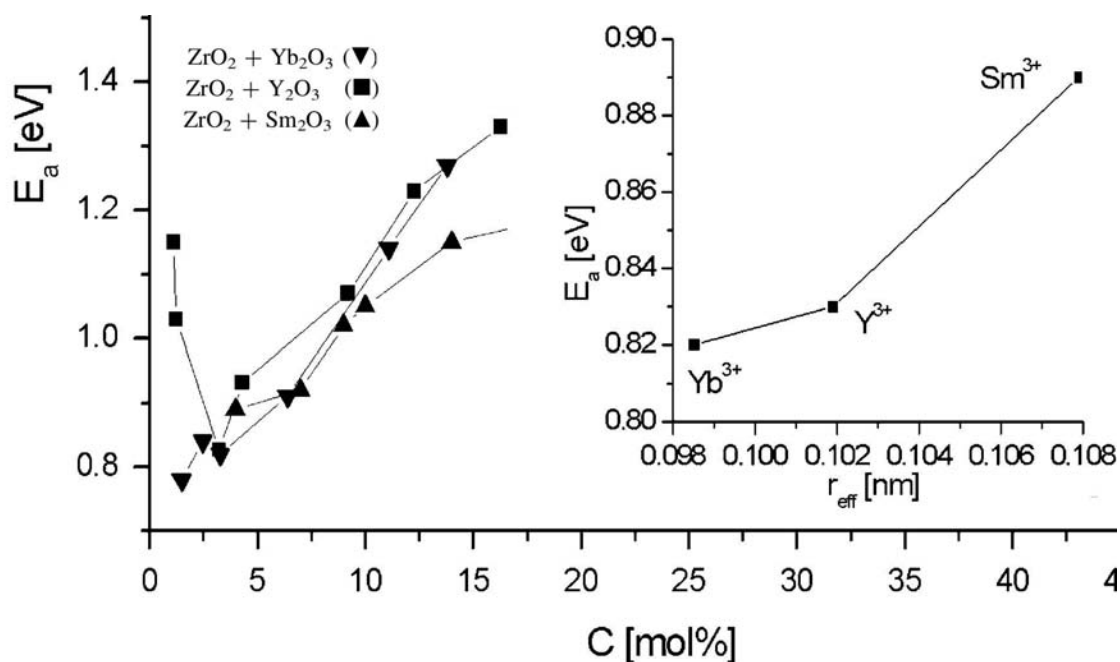


Figura 1.11: Energía de activación vs cantidad de dopante para Sm^{3+} , Y^{3+} e Yb^{3+} [2]

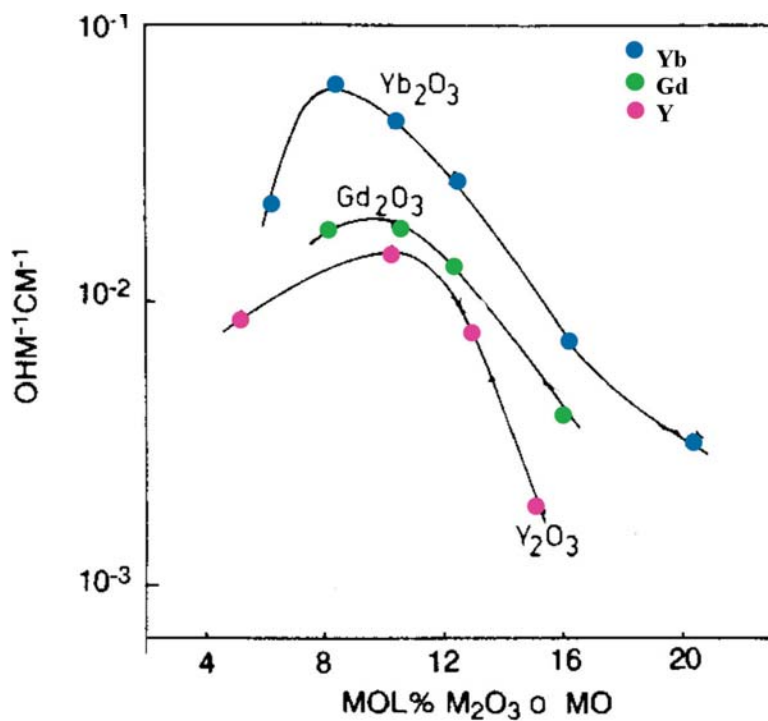


Figura 1.12: Conductividad vs cantidad de dopante para Yb^{3+} , Gd^{3+} e Y^{3+} [3]

Este método ha sido extensamente usado en la producción de películas delgadas que tienen aplicaciones de gran importancia tecnológica como celdas fotoquímicas, dispositivos optoelectrónicos, componentes de celdas solares y de combustible, recubrimientos, en la industria del vidrio, refrigeradores termoeléctricos,

etc. Algunas ventajas que ofrece esta técnica son: es una vía extremadamente sencilla para impurificar o dopar sistemas agregando la cantidad del elemento dopante a la solución precursora, no requieren sistemas de vacío, es reproducible, el espesor de la película y la tasa de depósito se pueden controlar, puede cubrir áreas extensas, el equipo opera a temperaturas moderadas, permite obtener películas delgadas de alta pureza con buena adherencia al sustrato, los materiales que se obtienen presentan composición química homogénea. Dentro de la versatilidad en la producción de materiales, se sabe que es posible depositar una gran variedad de sistemas como óxidos sencillos, binarios, espinelas, superconductores, semiconductores, etc.

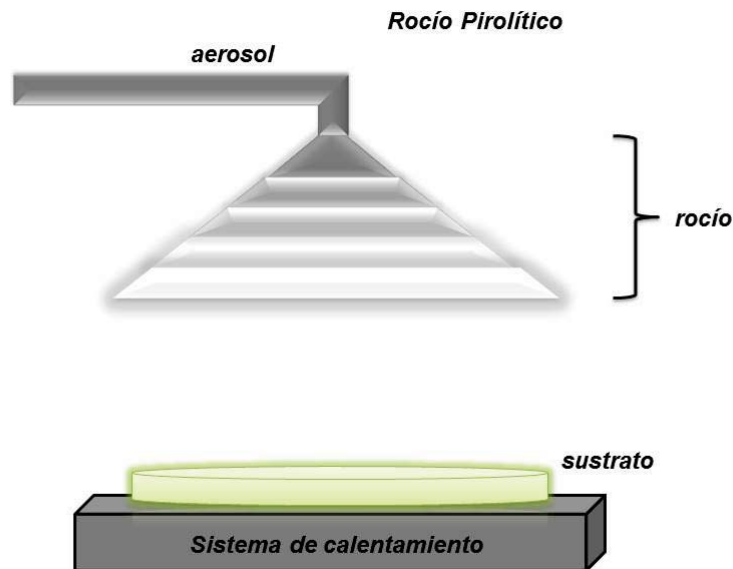


Figura 1.13: Esquema general de un sistema de rocío pirolítico para preparar películas delgadas

Todos las variantes de depósito por rocío pirolítico se basan en la generación de un aerosol fino a partir de una disolución precursora estable, el aerosol es dirigido a la superficie de un sustrato caliente donde se lleva a cabo una reacción de descomposición. La atomización de la disolución es la parte del proceso cuando la disolución se transforma en gotas pequeñas por acción de interacciones como: la energía cinética, la exposición a un gas de alta velocidad, aplicación de energía mecánica, exposición a un campo eléctrico o a un dispositivo vibratorio. El proceso de la atomización de una disolución se puede entender como la ruptura de la tensión superficial causada por fuerzas externas, Los atomizadores usados comúnmente en las técnicas de rocío pirolítico son: ultrasónico y neumático.

El funcionamiento de cualquier atomizador depende de la geometría, tamaño, de las propiedades físicas del líquido y propiedades físicas del medio gaseoso. Las características del rocío dependen principalmente de las características del líquido como la densidad, viscosidad y tensión superficial.

1.10.1. Rocío pirolítico ultrasónico

En este trabajo se usará el método de atomización por ultrasonido. Un equipo típico de rocío pirolítico ultrasónico, ver figura 1.14 , está constituido [27] de dos zonas independientes unidas por una boquilla por la que se transporta el aerosol. Las regiones independientes son:

- Una cámara de atomización, donde se encuentra la solución precursora y es formado un aerosol con ayuda de una fuente de ultrasonido.
- Un reactor, donde se lleva a cabo la reacción de pirólisis sobre un sustrato previamente calentado por un controlador de temperatura.

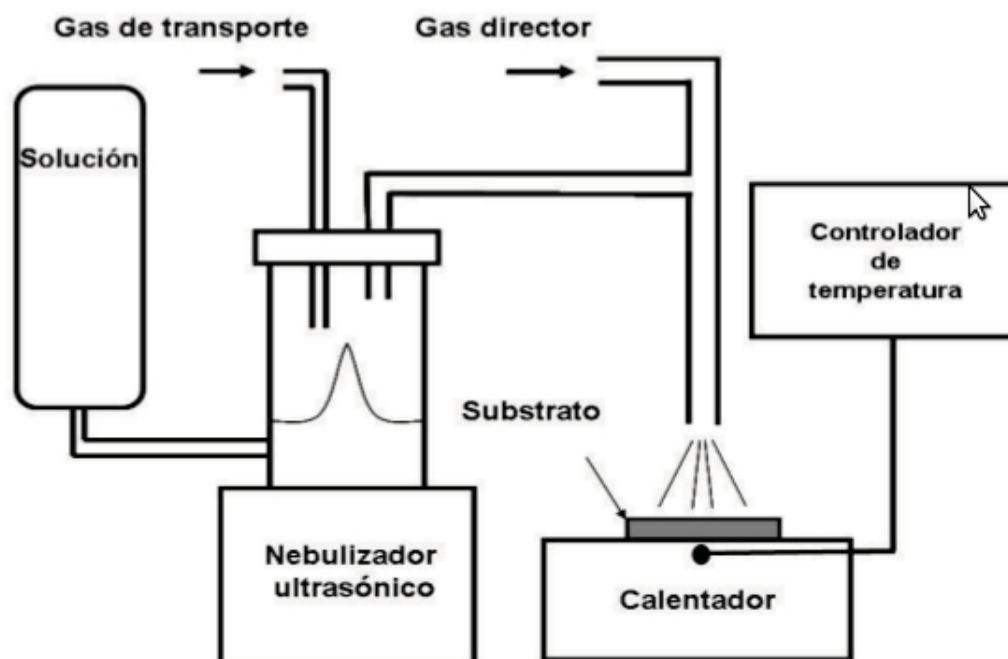


Figura 1.14: Esquema de un equipo de rocío pirolítico ultrasónico

Existen tres etapas principales durante la preparación de películas delgadas por rocío pirolítico ultrasónico:

a) La atomización por ultrasonido: Consiste en colocar en contacto un líquido con una superficie sólida que vibra en altas frecuencias (750-800 KHz). En el líquido se forma un patrón de ondas que se propaga en la capa superficial. Conforme aumenta la amplitud de la vibración la longitud de onda también lo hace. La atomización ocurre [27] [28] cuando el aumento de la vibración y la longitud de onda superficial se vuelven inestables y colapsan, lo que causa una niebla de gotas pequeñas que son eyectadas desde la superficie. El diámetro promedio de estas gotas atomizadas es función de la frecuencia, de la intensidad de la onda acústica y de las propiedades físicas de la solución como la tensión superficial y su densidad. Es prioridad durante este paso que la solución precursora contenga disuelta la especie química que nos interesa depositar. La compatibilidad soluto/disolvente y estabilidad de la disolución precursora permiten que se transporte sin descomposición o sedimentación.

b) El transporte: El aerosol generado en la zona de atomización ultrasónica se transporta con ayuda de gases. Se utiliza un gas de arrastre y un gas director de aire o cualquier gas inerte a la reacción de pirólisis. El gas de arrastre es inyectado en la parte superior de la cámara de atomización. Este gas dispersa el aerosol y lo traslada a través de la boquilla transportadora. El gas de arrastre se encuentra con otro llamado gas director que es encargado de dirigir el aerosol hasta el sustrato. Idealmente es conveniente que los flujos de las gases sean laminares para evitar el aumento del tamaño de la gota o la formación de precipitados en las paredes de la cámara de atomización.

c) La descomposición de la sal precursora o reacción de pirólisis: La reacción de pirólisis cerca del sustrato caliente produce una película, la cinética del depósito depende enormemente de esta reacción. El sustrato juega un rol importante en esta fase, debe elegirse dependiendo de las propiedades térmicas y mecánicas en la temperatura de depósito. En general los sustratos que se utilizan para la técnica de rocío pirolítico presentan una temperatura alta de fusión, excelente conductividad térmica, se debe buscar un sustrato en el que el coeficiente de expansión térmico sea compatible con el depósito. Para un sustrato policristalino, por ejemplo, se inducirá un crecimiento policristalino del material depositado debido a la gran cantidad de centros de nucleación presentes. El sistema de calentamiento debe proporcionar una temperatura homogénea al sustrato. La composición, adherencia y morfología dependen de las condiciones experimentales. La tasa de depósito es un parámetro que depende de la temperatura, de la concentración de la solución y de la cantidad de aerosol que llega al sustrato.

La atomización por ultrasonido ofrece la ventaja de controlar la velocidad de formación del aerosol lo que permite que el proceso de arrastre y transporte del aerosol se pueda realizar de manera controlada y uniforme. También por ultrasonido se produce una atomización muy fina con un tamaño de gota pequeño y controlable, el tamaño de gota tiene una influencia directa en el tamaño de partícula en la película que se forma. Se debe considerar que la facilidad de implementación del rocío pirolítico ultrasónico no excluye que se considere un estricto control de numerosos parámetros experimentales, pues muchos procesos ocurren simultáneamente durante la formación de una película [29][30] .

1.10.2. Mecanismo de crecimiento de la película delgada

El mecanismo por el cual se forma una película delgada usando rocío pirolítico ultrasónico depende principalmente de la temperatura superficial del sustrato, las situaciones que pueden acontecer se pueden observar en 1.15.

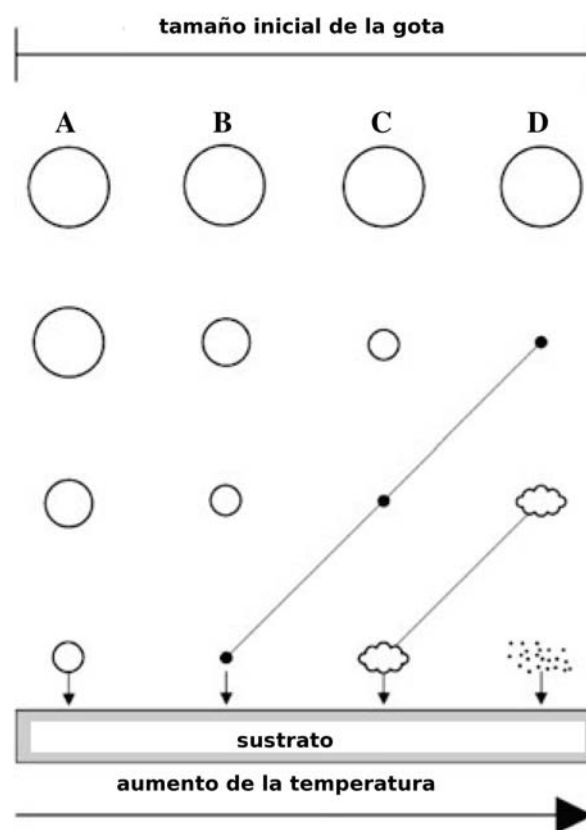


Figura 1.15: Mecanismo de depósito en función de la temperatura

El esquema A ejemplifica la situación de baja temperatura, las gotas llegan al sustrato en estado

líquido. El disolvente en el cual los precursores se han disuelto, se evapora lentamente dejando un fino precipitado fragmentado sobre el sustrato.

El esquema B representa altas temperaturas, el solvente se evapora antes de alcanzar al sustrato, el precursor llega sin descomponerse a la superficie del sustrato donde ocurre la reacción pirolítica, lo que afecta igualmente la morfología de la películas.

El esquema C representa la combinación de una temperatura suficientemente alta y un compuesto precursor volátil, la evaporación del disolvente y la descomposición pirolítica del precursor ocurren sucesivamente. Los vapores obtenidos se transportan hacia el sustrato donde reaccionan químicamente para dar el compuesto final y deposita en el sustrato. El proceso que ocurren estas condiciones es equivalente al Deposito Químico de Vapor (CVD, Chemical Vapour Deposition).

El esquema D muestra una temperatura excesivamente alta, la reacción química que forma el compuesto se lleva a cabo antes de que los vapores alcancen el sustrato. El producto de la reacción química se deposita en el sustrato en forma de polvo fino.

La adherencia en los casos A, B y D no es muy buena aunque puede mejorarse con tratamientos térmicos posteriores. Con el esquema C, las películas depositadas tienen una excelente adherencia al sustrato por conveniencia práctica entonces, lo deseable es trabajar las condiciones del esquema C.

El método de preparación de CIO en forma de películas delgadas influye en las propiedades eléctricas [4]. Cuando los métodos de síntesis de CIO involucran primero la formación de polvos que después se someten a altas presiones y procesos de sinterizado prolongados, las propiedades eléctricas son distintas a las del mismo material en forma de las películas delgadas [31]. Con la técnica de preparación que se ha propuesto en este trabajo las películas delgadas crecen in-situ sobre el sustrato y no sería necesario someterlas a tratamientos térmicos drásticos ni mecánicos para lograr muestras densas, de esta manera se puede estudiar la influencia de los parámetros estructurales como tamaño de grano, cantidad de dopante, etc., y las propiedades eléctricas.

1.11. Efecto del espesor y el tamaño de grano en materiales CIO

1.11.1. Espesor en películas delgadas

Con el desarrollo de la ciencia de materiales, las tecnologías de películas delgadas se han integrado cada vez más a la investigación y la industria. Los materiales obtenidos de esta forma presentan una reducción considerable de la resistencia. Entre otras cosas las películas delgadas ofrecen ventajas sobre los materiales de bulto, por ejemplo, la flexibilidad de procesamiento y consideraciones sobre costos de producción, ya que se requiere menor cantidad de material en su preparación y además los métodos de fabricación permiten bajar las temperaturas de síntesis considerablemente.

Reducir el espesor de CIO hasta películas delgadas es una forma de disminuir la resistencia del material por la manipulación de los factores geométricos. También abre la posibilidad de fabricar electrolitos con estructura de capas [32, 33]. Es un hecho que la reactividad y las propiedades físicas de óxidos conductores iónicos en forma de películas delgadas están gobernadas en gran parte por fenómenos superficiales. En películas delgadas el tamaño de grano, la textura, el grado de cristalinidad, las fases amorfas residuales, etc., toman un papel fundamental.

Actualmente se investigan el desarrollo de conductores iónicos en forma de películas delgadas, en dichos estudios se ha mostrado un aumento de la conductividad [34, 35]. Una de las teorías que explican este aumento de la conductividad de películas delgadas es la "teoría de carga espacial"[36, 4] en la que se expone que la conductividad en la zona conocida como frontera de grano se modifica por una acumulación de carga. El ordenamiento de estas cargas acumuladas en la frontera modifica los mecanismos de conducción tradicionales, en algunos casos el mecanismo de conducción puede modificarse de iónico a mixto [37]. En las fronteras se puede facilitar o bloquear el transporte, ya que en ellas las impurezas, dopantes y defectos tienden a segregarse y acumularse con la finalidad de disminuir esfuerzos y energía electrostática del sistema. El desarrollo de electrolitos de conductores iónicos en forma de películas delgadas, en particular YbSZ es una propuesta que podría ayudar a mejorar las limitaciones que tienen algunos CIO.

1.11.2. Tamaño de grano en películas delgadas

El estudio de materiales con tamaño de partícula en escala nanométrica ha llamado mucho la atención en las últimas dos décadas porque ofrecen propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, ópticas, magnéticas, etc., únicas con respecto a los materiales microcristalinos. Este cambio de comportamiento es resultado de confinar las dimensiones y variar la relación superficie/volumen de los materiales.

Los materiales nanoiónicos (término designado a los conductores iónicos en escala nanométrica), representan un área de investigación en desarrollo. El estudio de sus propiedades eléctricas inició apenas a finales del siglo pasado y existen aún muchas interrogantes que resolver. Los materiales nanoiónicos poseen densidades altas de fronteras de grano y granos (bulto) que pueden llevar a propiedades eléctricas muy diferentes (y en ocasiones mucho mejores).

La microestructura del bulto es diferente a la de la frontera de grano, en esta diferencia radica el cambio de propiedades cuando el material es nanoestructurado. Existe evidencia experimental de que las fronteras de grano muestran un desorden estructural particular que hace que en algunos casos la conductividad se vea favorecida. Los modelos desarrollados para explicar el efecto de las interfases en conductores iónicos son esencialmente [36]:

- Modelo de cargas espaciales
- Modelo de boundary core
- Modelo de pared de ladrillos
- Modelo de impedancia
- Modelo de percolación

El modelo de cargas espaciales explica la formación de zonas de carga espacial [38] para sistemas como YSZ nanoestructurado de la siguiente manera:

En las regiones adyacentes a las fronteras de grano se segregan los defectos con carga efectiva negativa

(dopantes) que forman capas de carga espacial, como compensación de los dopantes acumulados se requiere una redistribución de vacancias de oxígeno, que se acumulan en las fronteras.

Aportar más evidencia experimental es fundamental para entender y mejorar los modelos de conducción iónica en materiales cuando presentan un tamaño de grano nanométrico.

En la figura 1.16, se muestra las gráficas de conductividad en función del tamaño de grano obtenidas a partir de un análisis de impedancia para YSZ con 16% de dopante a 350° C [4]. Las muestras analizadas fueron de diferentes tamaño de cristal entre 6.5 – 1.3 μ m.

El resultado de este estudio mostró que existe un cambio en la conductividad a medida que el tamaño de grano disminuye. Este cambio es asociado a que el valor de de la energía de activación desciende de 1.15 eV a 0.93 eV. En este trabajo esperamos mejorar las propiedades eléctricas de YbSZ al modificar el tamaño de grano como se ha encontrado con YSZ.

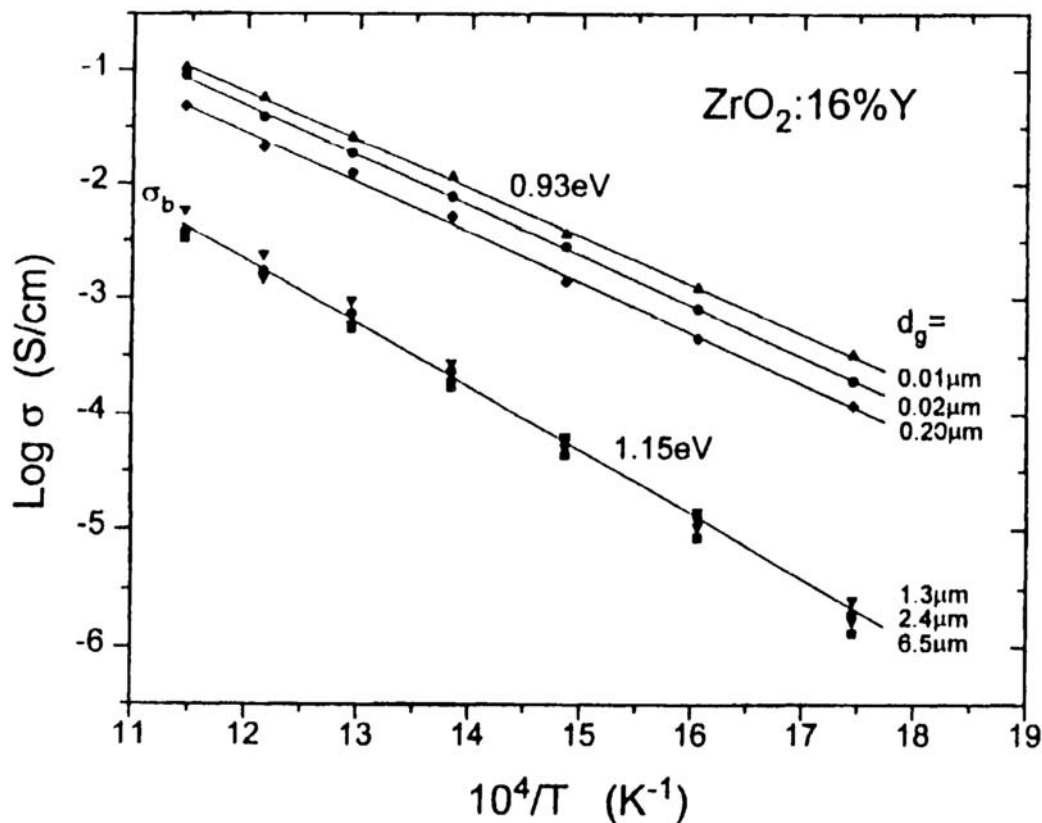


Figura 1.16: Conductividad para muestras de YSZ con diferente tamaño de grano[4]

Capítulo 2

OBJETIVOS

2.1. Objetivos generales y particulares

Objetivo General

Preparar por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico películas delgadas de óxido de zirconio estabilizado con Iterbio (YbSZ) variando la concentración de dopante para estudiar las propiedades de transporte eléctrico.

Objetivos Particulares

- Establecer las condiciones de trabajo para obtener películas delgadas densas, homogénea y con tamaño de grano controlado del sistema YbSZ.
- Caracterizar estructuralmente las películas delgadas obtenidas por diversas técnicas espectroscópicas.
- Estudiar las propiedades de transporte iónico de las diferentes microregiones del material (grano y frontera de grano) y evaluar su peso en las propiedades finales de los materiales..
- Establecer la relación entre parámetros estructurales (composición, tamaño de grano, morfología) y conductividad.

Capítulo 3

DISEÑO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe detalladamente la preparación de películas delgadas de YbSZ por el método de rocío pirolítico ultrasónico. Además se agrega la función y utilidad de cada técnica de caracterización así como los equipos y las condiciones empleadas. El siguiente diagrama esquematiza toda la información contenida en este capítulo figura 3.1.

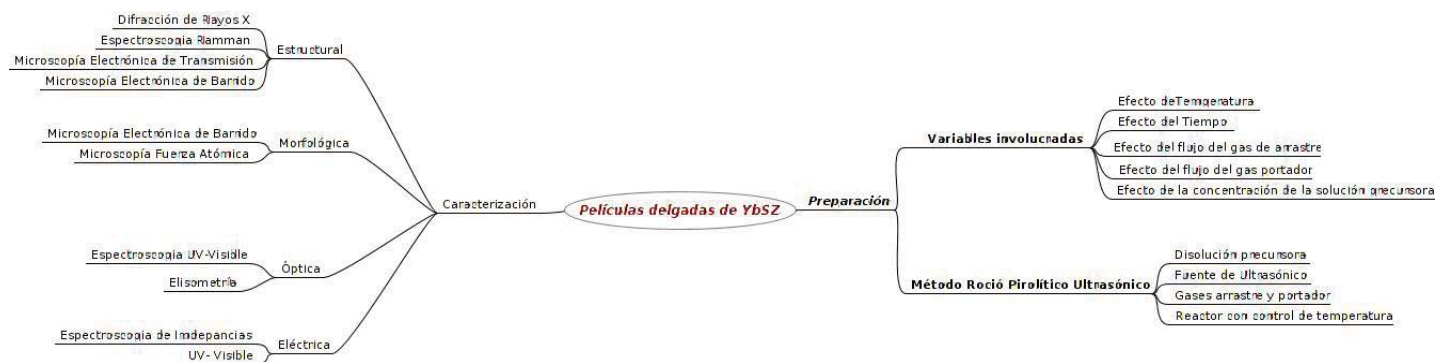


Figura 3.1: Mapa conceptual del contenido del capítulo de diseño experimental

3.1. Preparación de las películas delgadas

La primera meta de este proyecto es procesar películas delgadas de YbSZ densas, homogéneas química y morfológicamente, que además presenten estabilidad ante los cambios de temperatura.

Es fundamental que los materiales producidos sean homogéneos sin poros ni grietas, la importancia de la obtención de materiales con estas características quedó establecida en el capítulo anterior. Para lograr dicha meta se realizó un estudio de los parámetros que influyen en el proceso de depósito, con la finalidad de encontrar las condiciones de crecimiento ideales.

3.1.1. Disolución precursora

El método de rocío pirolítico permite usar una extensa variedad de compuestos químicos como precursores, como sales de cloruros, nitratos, compuestos organometálicos, entre otros. Para este método es importante que la disolución precursora contenga exclusivamente los iones metálicos que nos interesa depositar, estos iones provienen de sales disueltas. Los disolventes más comunes son agua y/o alcoholes. La reacción de descomposición de los precursores generan óxidos a la temperatura de depósito. Para usar este método de depósito el precursor debe:

- Ser soluble en agua y/o alcoholes.
- La reacción de descomposición debe generar óxidos a la temperatura de depósito.

Para elegir el material precursor es necesario considerar las ventajas y desventajas que presenta cada compuesto, considerando aspectos como la solubilidad, el costo, la toxicidad y las características químicas. En este proyecto se usaron precursores organometálicos considerando como ventaja la baja temperatura de descomposición y la generación como productos de la reacción de pirólisis los respectivos óxidos metálicos y los gases CO_2 y H_2O que son inocuos al ambiente. Esto contrasta con otras sales precursoras donde se ha encontrado que el uso de cloruros y nitratos producen películas delgadas con contaminantes (formación de cloruros o nitruros estables) que afectan las propiedades del material depositado.

En este caso las disoluciones precursoras de YbSZ estuvieron constituidas por acetilacetato de zirconio IV y acetato de iterbio III, ambas sales son organometálicas, solubles en disolventes polares y sus temperaturas de descomposición se encuentran entre 350-450°C. Como disolvente se usó metanol anhidro con el cual las sales precursoras forman disoluciones estables. El metanol es un disolvente que favorece la atomización con un nebulizador ultrasónico debido a sus propiedades físicas como su presión de vapor, su baja viscosidad y tensión superficial.

3.1.2. Procedimiento del crecimiento por rocío pirolítico

Antes de iniciar el depósito es necesario limpiar la superficie del sustrato, en este caso se utilizó silicio monocristalino de alta resistencia y vidrio, las impurezas influyen directamente en la calidad de la muestra. Los pasos de la limpieza son: lavar los sustratos con abundante agua, jabón y acetona, se sumergen en una mezcla de ácidos y agua durante 5 minutos con la finalidad de remover el óxido nativo, se enjuagan y se seca la superficie para poder usarse inmediatamente

Todos los pasos a seguir para crecer películas por el método de rocío pirolítico ultrasónico se pueden observar en 3.2

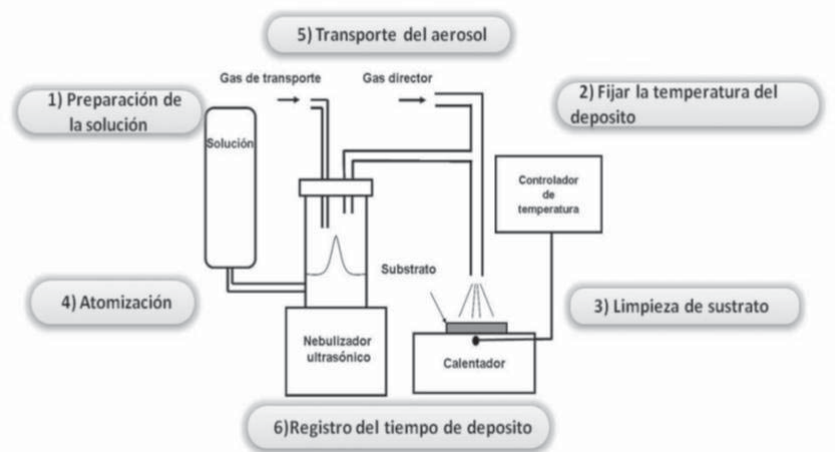


Figura 3.2: Diagrama secuenciado de los principales pasos en la técnica de rocío pirolítico ultrasónico para preparar películas delgadas

Algunas variables de este método son fijas desde el inicio y tienen relación con el diseño del equipo, en este caso la distancia de la boquilla al sustrato y el diámetro de la boquilla no cambia. En este proyecto se modificaron: la temperatura del sustrato, la concentración de la disolución precursora, la relación de flujos entre el gas de arrastre y el gas portador, los tiempos de depósito y la influencia de aditivos, los resultados se pueden ver en el siguiente capítulo.

3.2. Caracterización de películas delgadas de YbSZ

Las técnicas de caracterización que se utilizaron se pueden clasificar dependiendo de la información que se obtiene, como puede ser información estructural, morfológica, óptica y eléctrica. En este capítulo se resumen las técnicas usadas, las características de los equipos, las condiciones de trabajo y la información directa o indirecta que fue posible extraer. Los detalles de los resultados se exponen y discuten a profundidad en el siguiente capítulo.

3.2.1. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Esta técnica microscópica que opera con principios mecánico-ópticos capaz de detectar interacciones mínimas entre una punta fina de forma piramidal y una muestra.

El AFM trabaja llevando la punta del cantilever muy cercana o en contacto con la superficie de la muestra, generándose fuerzas repulsivas o atractivas. Esto se refleja en un movimiento de la punta, el cual es medido por un láser que se refleja en ella, el cual a su vez sirve para calcular la magnitud de dicha fuerza. Este tipo de movimientos de la punta se interpreta como la topografía de la muestra.

El equipo utilizado fue un microscopio de fuerza atómica, JSPM 4212 Scanning Probe Microscope JOEL, aplicando el modo contacto (*tapping*) en condiciones atmosféricas de operación. El barrido sobre la superficie de cada muestra se realizó con puntas de alta resolución (MikroMash DP15/HI RES/AIBS/15). Esta técnica microscópica fue útil para estudiar la topografía, la rugosidad de las muestras y el tamaño de partícula. Para los estudios hechos por AFM se hicieron barridos en áreas superficiales entre $1\mu\text{m}^2$ y $0.25\mu\text{m}^2$.

3.2.2. Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés), resulta un método sencillo y fundamental en el análisis estructural de sólidos cristalinos, ya que el conjunto de reflexiones que hacen un patrón de difracción son característicos para cada cristal. Así se puede asignar a un patrón de difracción una

estructura y composición determinada. Las propiedades eléctricas de un sólido cristalino están relacionadas con su estructura.

Gracias a esto se han desarrollado diversas metodologías de trabajo para poder extraer toda la información estructural de la muestra. Los sistemas convencionales de XRD presentan desventajas cuando se emplean en el análisis de películas delgadas puesto que la profundidad de penetración de los rayos X sobre la superficie puede ser mayor que el espesor de la película. Para películas delgadas policristalinas se resuelve este problema con la geometría de haz rasante.

En la geometría de haz rasante el ángulo del haz que incide sobre la superficie de una película delgada es pequeño y permanece fijo durante el análisis. Este método es conocido como difracción de rayos X de haz rasante, el ángulo de incidencia garantiza que la trayectoria recorrida por los rayos X se incremente significativamente, de esta manera la información que se extrae de la muestra proviene de la película y no del sustrato.

Las mediciones se llevaron a cabo en un Rigaku DMAX 2200 con tubo de radiación de CuK_α ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$), los patrones de difracción se generaron en un intervalo de 2° a 70° en 2θ con pasos de 0.020° . Esta técnica se utilizó para determinar fases, parámetros de red y tamaño de cristal

3.2.3. Microscopía electrónica

La microscopía se ha convertido en una fuente importante de información estructural y morfológica en especímenes, no solo por la resolución alcanzada, sino también por las capacidades de análisis de las técnicas asociadas a un microscopio electrónico moderno, como son la espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS de sus siglas en inglés “Energy Dispersive Spectroscopy”), la espectroscopía por dispersión de longitud de onda (WDS, del inglés “Wavelength Dispersive Spectroscopy”) y la espectroscopía Auger, entre otras.

Por su capacidad de proporcionar información morfológica, topográfica, química, cristalina, eléctrica y magnética de los materiales, la han convertido en herramientas indispensables en el dominio de la física del estado sólido, ciencia de materiales, electrónica, polímeros, metales, textiles, biología, medicina, etc.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés “Scanning Electron Microscopy”), permite obtener información morfológica, topográfica y estructural a partir de electrones secundarios y retrodispersados que se generan después de bombardear la superficie de una muestra con un haz de electrones, ver la figura 3.3. En este caso se utilizó el microscopio electrónico de barrido de ultra-alta resolución JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope, X-Max® SDD X-ray Detector. Esta técnica fue útil para determinar la morfología superficial, detectar la presencia de grietas, evaluar los espesores de las muestras y con una sonda acoplada para determinar la composición química de las películas delgadas y mapas superficiales de distribución por elemento químico.

Análisis elemental por espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS)

El microscopio electrónico de barrido anteriormente citado cuenta con una sonda para detectar la radiación emitida por la muestra al ser radiada por un haz de electrones, en particular los rayos X. Los procesos de excitación de la materia con un haz de electrones de alta energía generan emisión y absorción de rayos X característicos para cada elemento químico de la tabla periódica. Dicha sonda es capaz de detectar las longitudes de onda de las emisiones y por lo tanto se puede hacer un mapeo de la distribución de los elementos químicos en la muestra también y un análisis composicional.

En la imagen 3.3 se muestran las interacciones que se generan después de que la radiación con electrones altamente acelerados incide sobre la materia.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En este caso el haz electrónico incidente atraviesa la muestra, por esta razón se puede obtener información estructural al generar los patrones de difracción de electrones de un área seleccionada, además de imágenes de mayor resolución que aquellas obtenidas por otro tipo de microscopias.

La preparación de las muestras para observar por TEM se realizó por micromaquinado asistido por un haz de iones (FIB, Focus Ion Beam) en un JEOL JEM-9329FIB. El desgaste usando iones permite

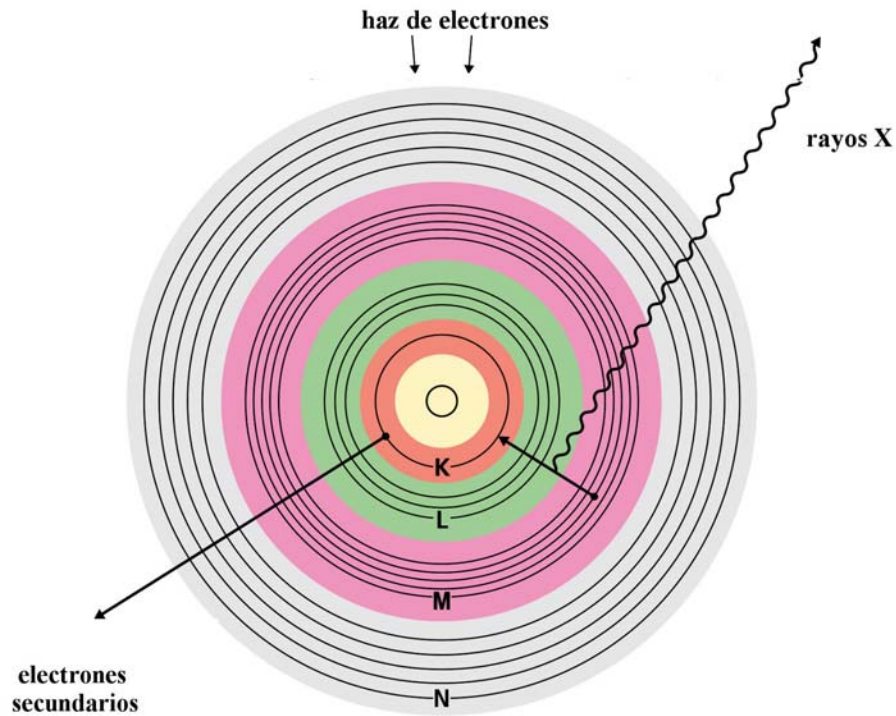


Figura 3.3: Interacción de un haz de electrones con la materia

obtener cortes y desbastes ultrafinos (decenas de nm) con ayuda de un haz de iones de galio focalizado. Se obtuvieron lamelas en zonas previamente seleccionadas para su estudio en TEM. Esta técnica de preparación tiene una resolución de 6 nm.

Después de la preparación de las lamelas para el análisis de TEM se utilizó un microscopio JEOL JEM2010 con un voltaje de aceleración de 200 kV, en las imágenes obtenidas por esta técnica se pudo obtener información acerca de los espesores, tamaños de cristal, orientaciones cristalográficas, fases, entre otros datos estructurales.

3.2.4. Espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-vis)

Esta técnica espectroscópica se fundamenta en la interacción de radiación con longitud de onda entre el ultravioleta-visible con la materia y la generación de una respuesta debida a transiciones electrónicas de orbitales de menor a mayor energía. En el caso de óxidos metálicos como ZrO_2 , el nivel de menor energía corresponde con la banda de valencia y los estados excitados de mayor energía se encuentran en la banda de conducción del material. Al incidir radiación UV-Vis con diferentes longitudes de onda y de

diferentes energías en el óxido metálico se generan transiciones electrónicas entre el estado basal y los estados excitados.

La espectroscopia de ultravioleta-visible se utiliza para determinar la magnitud de la banda prohibida (“band-gap”), este valor representa la energía involucrada en la transición de un electrón de la banda de valencia (máximo en la estructura de bandas) hacia la banda de conducción (mínimo en la estructura de bandas).

Por esta técnica se obtienen espectros de transmitancia que representan la cantidad de radiación que atraviesa un cuerpo, a una longitud de onda. Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo traslúcido, una parte de esa luz es absorbida por el mismo, y otra fracción de ese haz de luz atraviesa el cuerpo, según su transmitancia.

A partir de un espectro de transmitancia se puede calcular la energía de la banda prohibida usando en modelo de Tauc [39]. El porcentaje transmitancia (% T) se relaciona con el coeficiente de absorción (α) del material como se aprecia en la ecuación 1:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T} \quad (1)$$

Los espectros de transmitancia se obtuvieron en un espectrofotómetro de UV-Vis Jasco V-630 con una longitud de onda entre 200 y 900 nm. Posteriormente se hicieron gráficas de coeficiente de absorción contra energía del fotón incidente.

El modelo de Tauc explica que en una gráfica de coeficiente de absorción contra energía de fotón incidente se puede obtener la magnitud de la banda prohibida del material. Estas gráficas presentan una zona distintiva de comportamiento lineal de la absorción del material, extrapolando esta región lineal hacia el eje de las abscisas se obtiene la brecha óptica del material, en la figura 3.4 se muestra una gráfica de Tauc para obtener la magnitud de la banda prohibida [5].

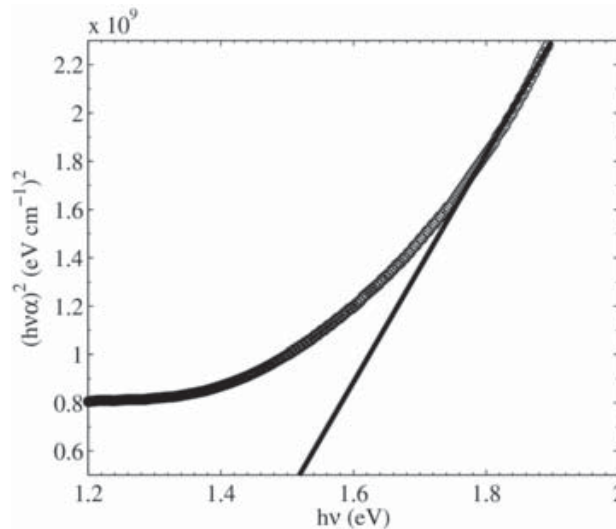


Figura 3.4: Gráfica tipo Tauc para determinar la magnitud de la becha prohibida, tomada de [5]

3.2.5. Elipsometría de nulidad

La elipsometría es una técnica óptica utilizada para estudiar superficies de materiales en bulto y películas delgadas uniformes y poco rugosas. Esta técnica no destructiva mide el cambio en el estado de polarización de la luz, originada por la reflexión en la superficie de un material o por la transmisión a través de él. Estos cambios en la polarización son útiles para determinar el espesor y propiedades ópticas del material como el índice de refracción. Para las mediciones se hace incidir un haz de luz linealmente polarizada sobre una superficie. Esta luz está constituida por una componente paralela a la superficie y otra componente perpendicular a la superficie.

Existen diferentes técnicas elipsométricas, en este trabajo se utilizó la elipsometría de nulidad. En esta modalidad un haz monocromático, colimado y sin polarizar, que proviene de un láser, se hace pasar por un polarizador para quedar linealmente polarizada. Después el haz atraviesa un compensador (o retardador) que cambia el estado de polarización. Los ángulos entre el polarizador y el compensador permiten obtener cualquier estado de polarización incidente, desde lineal hasta circular. Una vez que la luz es reflejada por la muestra, atraviesa otro polarizador, llamado analizador, antes de ser detectada.

Con elipsometría de nulidad y las ecuaciones de Fresnel se obtiene el índice de refracción de la película y el coeficiente de extinción. En este caso se utilizó un elipsómetro de nulidad marca Gaertner 117A en condiciones atmosféricas de operación. La longitud de onda incidente fue de un láser de He-Ne con longitud

de onda de 633 nm. El índice de refracción se calculó tomando los resultados arrojados por el elipsómetro con el programa GEMP acoplado al equipo de medición.

3.2.6. Perfilometría

La perfilometría es una técnica útil para estimar los espesores de películas delgadas. Este tipo de mediciones se basan en el barrido de una punta móvil que se pone en contacto con la muestra. La punta recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante. La punta está conectada a un sistema de medición que graba los desplazamientos verticales que sufre en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra. De esta forma se determinan cambios en el espesor.

Para tener una medida más confiable del espesor de las películas depositadas se cubrió una zona del sustrato durante cada proceso de crecimiento. Después se midió el escalón mediante un perfilómetro. El espesor se calculó a partir de la altura promedio observada en la zona de depósito.

Para las mediciones se utilizó un instrumento Veeco Dektak 150.

3.2.7. Espectroscopia Raman

Esta es una técnica que proporciona información estructural y química de materiales inorgánicos y orgánicos. La espectroscopia Raman se basa en el análisis de la luz que dispersa una muestra después de que incide un haz de luz monocromático. La técnica no necesita preparación especial y es no-destruktiva, el análisis se realiza directamente.

El efecto Raman es el que da nombre a este método de análisis, este fenómeno ocurre cuando un material es irradiado con una fuente de luz de frecuencia ν_0 y se genera un efecto inelástico de dispersión de la luz que permite identificar rotaciones y vibraciones en las moléculas que conforman a la muestra. Justo la luz dispersada con frecuencia distinta a la radiación incidente proporciona información acerca de la estructura y la composición química de la muestra.

Las variaciones de la frecuencia son equivalentes a la energía contenida en los enlaces químicos. Las

oscilaciones en los enlaces como movimientos de rotación y de vibración se realizan a frecuencias fijas que se relaciona con la masa de los elementos que intervienen. Cada modo de vibración en una molécula le corresponde un valor de energía, de modo que cada compuesto químico le corresponde un conjunto de frecuencias características a su estructura y del tipo de enlace que lo forman. Un espectro de Raman representa estos fenómenos de dispersión inelástica de la luz.

En este trabajo se utilizó la espectroscopía Raman como una técnica alternativa para la identificación de la(s) fase(s) cristalina(s) presente(s) en las películas de YbSZ.

Se utilizó un equipo T64000 Jobin-Yvon Horiba con un triple monocromador usando un microscopio óptico a 100x. La fuente de excitación fue un láser de Ar^+ a 514.5 nm. Todas las mediciones se llevaron a temperatura ambiente. Las muestras se irradiaron con una potencia de 200mW en el láser. El espectro se corrió desde 10 a 1200 cm^{-1} con un tiempo de integración de 1 minuto, la señal de Raman se detectó por un dispositivo de carga acoplada (CCD) que transforma fotones a señal eléctrica digital.

3.3. Caracterización eléctrica

Las mediciones de conductividad eléctrica de películas delgadas de óxidos conductores normalmente se realizan usando técnicas de corriente alterna ya que nos proporcionan información sobre los procesos de transporte de carga de diferentes regiones del material como pueden ser los electrodos, fases secundarias, la frontera de los granos y el bulbo del material.

3.3.1. Espectroscopia de impedancia (IS)

La espectroscopia de impedancia es una técnica de corriente alterna que consiste[37, 40] en aplicar un voltaje variable con el tiempo a electrodos colocados sobre una muestra y observar la respuesta. En la IS se hace la aproximación que las propiedades del sistema electrodo-material son invariantes con el tiempo, entonces, podemos determinar interrelaciones y dependencia de la conductividad controlando variables como la temperatura, atmósfera, etc.

Al estimular eléctricamente un sistema tienen lugar numerosos procesos a nivel microscópico, que en conjunto llevan a una respuesta eléctrica del material (resistencias, inductancias y capacitancias). 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 [40]. El principio de esta espectroscopía es que el tiempo de respuesta (o frecuencia) de cada uno de estos procesos es diferente, por lo cual pueden ser observadas por separado.

En este trabajo se medirá la impedancia de las películas preparadas a lo largo de un intervalo amplio de frecuencias que va desde los Hz hasta MHz. Los valores de impedancia determinados experimentalmente para un sistema electrodo-material pueden ser analizados usando un modelo matemático o mediante circuitos equivalentes.

En este último caso los procesos de transporte de carga presentes en una celda experimental se pueden estudiar como una combinación de resistencias, inductancias y capacitancias, cuyas magnitudes se ajustan para reproducir los espectros de impedancia medidos.

La magnitud de estos parámetros se extrae a partir de la simulación de los diagramas complejos de impedancia, en los que se representa la impedancia real (Z') contra la impedancia imaginaria (Z''). Los valores obtenidos de la simulación son asociados a los distintos procesos físicos que ocurren en el material.

En la figura 3.5 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 para conductores iónicos. En dicha figura se han incluido también los respectivos espectros de permitividad en la última columna, por su importancia en los estudios dieléctricos en general.

Los circuitos se muestran en la primera columna, en la segunda columna se muestran los gráficos de impedancia real contra la parte imaginaria correspondiente y en la tercera los diagramas de permitividad real e imaginaria contra frecuencia.

En el caso 3.5 a y b, la combinación de una resistencia y un capacitor cuando están en paralelo dan como respuesta eléctrica un arco en el gráfico de planos complejos de impedancia, esta respuesta es típica de un proceso conductivo para conductores iónicos de oxígeno como el óxido de zirconio. La respuesta

eléctrica de la impedancia de este arco obedece la ecuación 2:

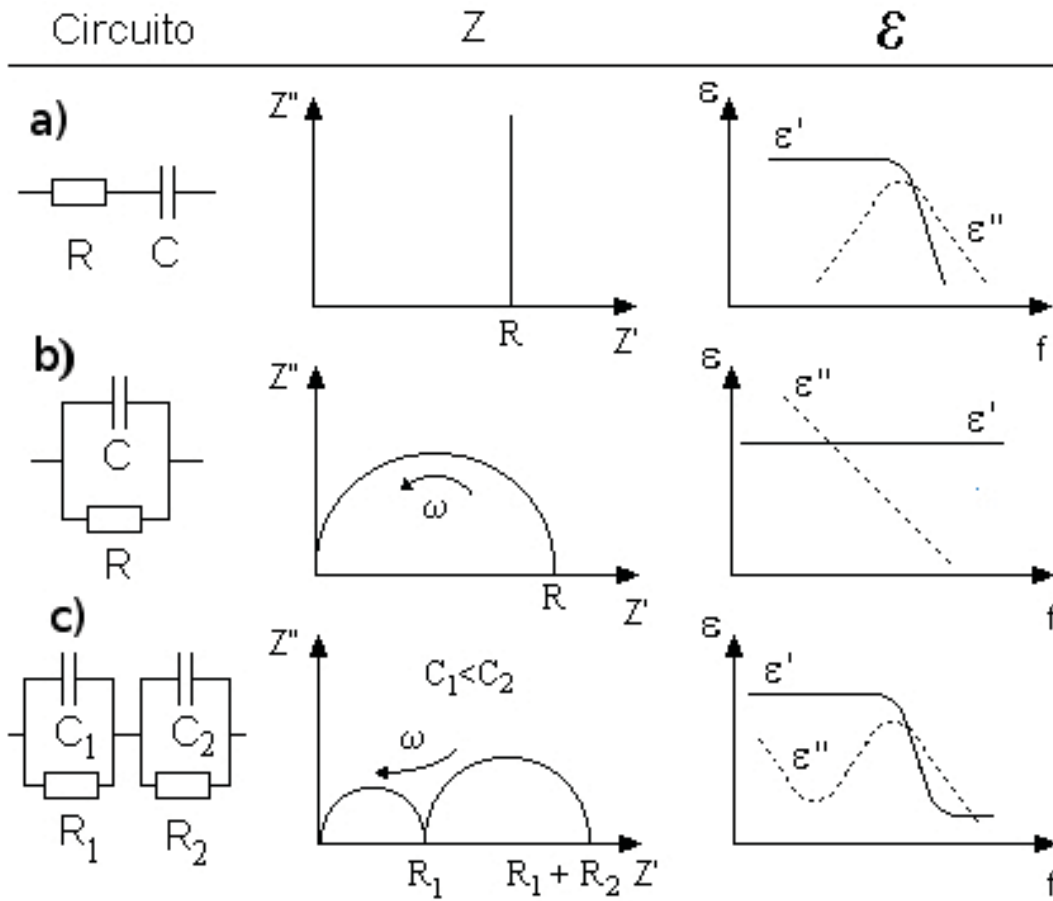


Figura 3.5: Representación esquemática de la respuesta eléctrica de algunas combinaciones de circuitos simples de capacitores C y resistencias R ideales

$$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} - \frac{j\omega^2 c R^2}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \tag{2}$$

donde R y C son la resistencia y la capacitancia asociadas al proceso y la frecuencia de medición. De la ecuación 2 se obtiene el máximo de la parte imaginaria de la impedancia (Z'') cuando se cumple la relación de la ecuación 3

$$\omega_0 RC = 1 \tag{3}$$

Para esta frecuencia (ecuación 3) se cumple que la parte real de la impedancia es $Z' = R/2$, lo que

implica que el diámetro del semicírculo (medido sobre el eje real) es una medida del valor de la resistencia.

En la construcción de un modelo de circuitos equivalentes que ajusta la respuesta eléctrica se lleva a cabo la caracterización cuantitativa de los parámetros eléctricos como resistencias y capacitancias. Los valores experimentales de impedancias para un determinado sistema electrodo-material deben ser analizados usando un modelo matemático o mediante circuitos equivalentes. Los procesos de transporte de carga presentes en una celda experimental sugieren que una combinación en serie o paralelo de capacitores y resistencias pueden ser adecuados para describir la respuesta medida.

En casi todas los CIO la zona conocida como frontera de grano es de gran importancia para las propiedades del material, además suele tener un comportamiento diferente del interior de grano. La contribución de cada una de estas zonas modula el promedio macroscópico de las propiedades eléctricas en forma no despreciable.

Los elementos de los circuitos equivalentes son ideales ya que existen propiedades en los materiales, como la rugosidad, porosidad y no homogeneidades que impiden ajustar con exactitud el comportamiento eléctrico usando solamente resistores y capacitores, entonces, es conveniente introducir elementos que consideren estas desviaciones del comportamiento ideal, estos elementos son los elementos de fase constante o CPE [41] que consideran estas diferencias entre los materiales reales y los ideales. En este trabajo para los ajustes en el modelo de circuitos se tomaron en cuenta los CPE para el ajuste.

La gran cantidad de resultados experimentales en este tema ha permitido establecer un orden de magnitud de la capacitancia según su origen fenomenológico [40] como se puede ver en la tabla 3.1.

Capacitancia(F) orden de magnitud	Fenómeno responsable
10^{-12}	volumen del material (granos)
10^{-11}	fases secundarias (granos)
$10^{-11} - 10^{-8}$	frontera de grano
$10^{-10} - 10^{-9}$	fotoeléctricos
$10^{-9} - 10^{-7}$	efectos superficiales
$10^{-7} - 10^{-5}$	interfase muestra/electrodo
10^{-5}	reacciones electroquímicas

Tabla 3.1: Valores de capacitancia característica y fenómeno responsable

Nótese que los valores de capacitancia son un método de identificación e interpretación de las mediciones dieléctricas. La técnica de espectroscopia de impedancia se puede usar para distinguir entre la

conductividad en diferentes zonas del material, como son la frontera de grano, el interior de los granos o las interacciones electrodo material.

Condiciones experimentales

Las mediciones de espectroscopia de impedancia se llevaron a cabo en un analizador de impedancias SOLARTRON SI 1260 con interfaz dieléctrica, el barrido de frecuencias fue desde 0.01Hz hasta 10MHz la temperatura se estabilizó entre 100 – 450 °C, todas las mediciones se llevaron a cabo en condiciones de presión atmosférica. Para coleccionar la respuesta eléctrica se utilizaron electrodos de platino que se depositaron por erosión catódica (*sputtering*) sobre la superficie de las películas delgadas, ver figura 3.6.

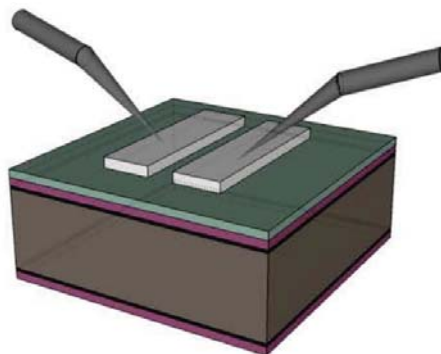


Figura 3.6: Esquema de la configuración de los electrodos de Pt para las mediciones de IS

Las determinaciones experimentales se hicieron con la configuración que se muestra en la figura 3.7. Las muestras con electrodos de platino previamente depositado, se colocan dentro de un horno de calentamiento controlado, la temperatura de las mediciones se confirma con un termopar tipo K, que se encuentra cercano a la muestra.

Los electrodos de la muestra y los electrodos del analizador de impedancias hacen contacto y después de que la muestra logre el equilibrio térmico se ejecuta el barrido de frecuencias, la señal se colecciona y se analiza por con ayuda del software Zview. El reporte de los resultados obtenidos se muestra en el siguiente capítulo.

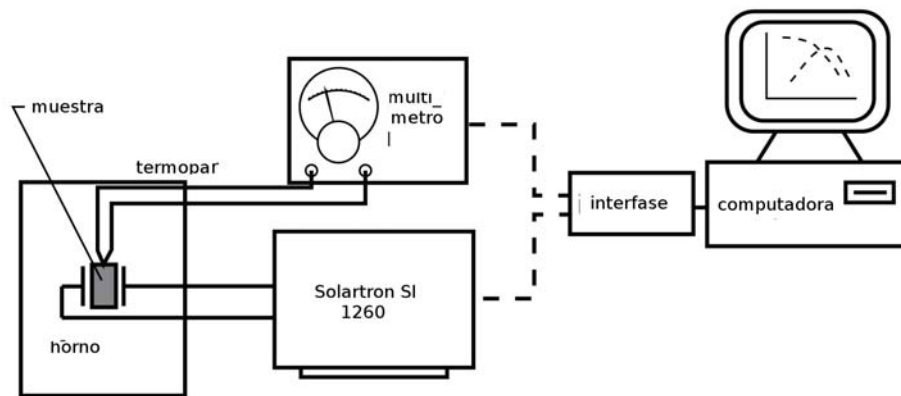


Figura 3.7: Esquema de la configuración de los electrodos de Pt para las mediciones de IS

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Crecimiento de películas delgadas

Como se estableció en los objetivos las películas de YbSZ deben ser homogéneas, densas y libres de grietas. Para determinar las condiciones óptimas de crecimiento se realizó un estudio de la influencia de las variables involucradas. Se realizaron diferentes sesiones de crecimiento, cada una de éstas nos ayudó a identificar el peso de cada variable en la calidad de las películas crecidas. Se exploró la influencia de la concentración de la disolución precursora, la temperatura del sustrato, tiempo de depósito, flujo de gas portador, flujo de gas de arrastre y la influencia de utilizar un aditivo en la disolución precursora. En la tabla 4.1 se resumen las sesiones de crecimiento que nos ayudaron a implantar el método de crecimiento para el sistema YbSZ. En las siguientes secciones se detallan los resultados más relevantes.

4.1.1. Efecto de la temperatura

La temperatura de depósito modifica el mecanismo de crecimiento de las películas, una temperatura por debajo o encima con respecto a la reacción de pirólisis de la sal precursora tiene como consecuencia la formación de diferentes microestructuras y morfologías [42]. La temperatura del sustrato tiene influencia en el entorno en el que las gotas se van acercando para explorar el efecto se modificó la temperatura desde

Sesión	Disolución precursora [M]	Gas de arrastre (u.a.)*	Gas director (u.a.)*	Temp. (°C)	Tiempo (min.)	Observaciones
1	0.025	20	30	300-550	10	Se forman grietas
2	0.025	20	30	300-550	20	Fracturas y material superficial
3	0.025	20	30	300-550	30	Presencia de grietas
4	0.025	25	15	400-450	20	Presencia de grietas
5	0.025	30	45	400-450	10	Aditivo : ácido acético
6	0.025 a 0.01	30	45	400-450	20	Aditivo: ácido acético
7	0.01	30	45	500-550	10	Aditivo : ácido acético
8	0.01	30	30	500-550	10-30	Aditivo ácido acético
9	0.01	30	30	550	10-40	Aditivo: ácido acético

Tabla 4.1: Resumen de las condiciones experimentales de cada crecimiento (* unidades arbitrarias del flujometro)

300 a 550 °C con un gradiente de 25 °C (sesión de crecimiento 1, ver tabla 4.1). Las muestras obtenidas fueron monitoreadas por SEM para identificar la presencia de grietas y/o algún tipo de defecto.

Para temperaturas desde 300 hasta 475 °C se observaron grietas superficiales. Éstas se forman porque la temperatura del sustrato no es suficiente para evaporar la disolución, de acuerdo con los modelos de crecimiento por la técnica de rocío pirolítico cuando se generan estas microestructuras el rocío llega en forma líquida al sustrato y ebulle sobre él. En la imagen de SEM de la figura 4.1 se puede observar la formación de grietas y las burbujas que se forman por la presencia del líquido sobre el sustrato, por lo que seguimos aumentando la temperatura.

La temperatura óptima para el crecimiento por rocío pirolítico ultrasónico es 550 °C como se aprecia en la figura 4.2, para este valor las gotas diminutas del rocío llegan casi sin disolvente a la superficie del sustrato, al llegar a la superficie, se descomponen y ahí reaccionan las sales precursoras para formar los óxidos metálicos correspondientes. Este proceso puede ser similar al conocido como depósito en fase química, con la ventaja que se realiza en condiciones ambientales. El tratamiento térmico no induce fracturas en el material. Para determinar el peso de las demás variables se estableció 550 °C como temperatura de crecimiento.

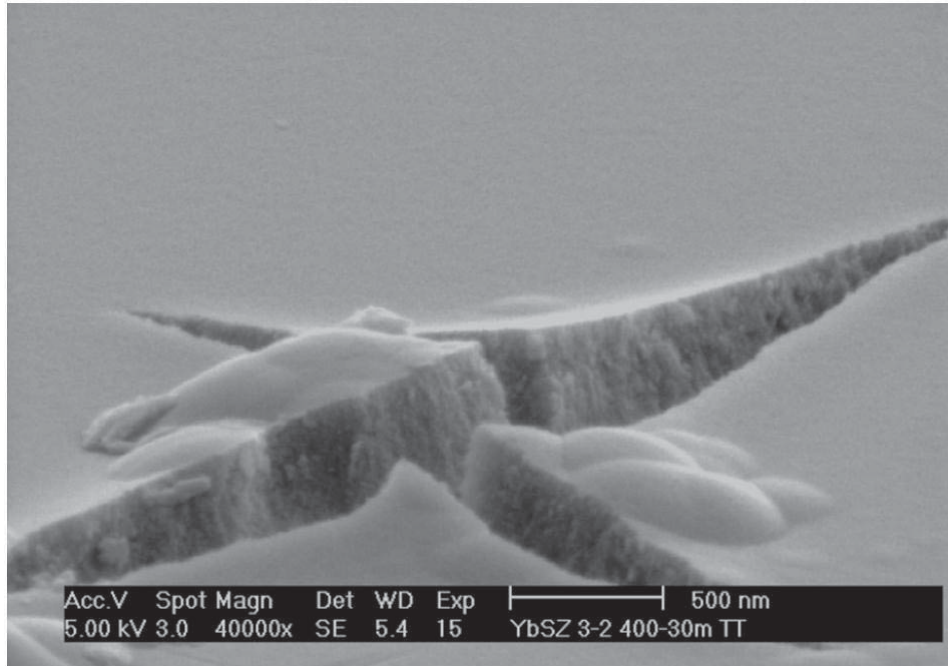


Figura 4.1: Muestra de YbSZ, temperatura de depósito 400 °C, concentración 0.025M disolución precursora. Esta imagen muestra que las condiciones de temperatura no son óptimas.

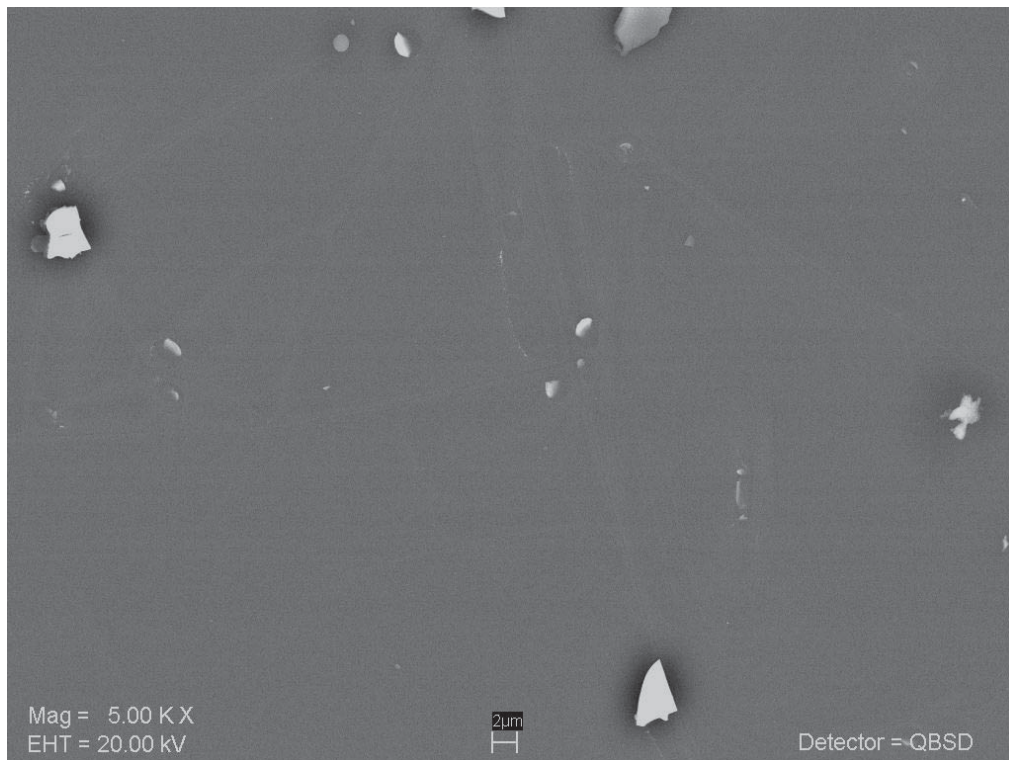


Figura 4.2: Muestra de YbSZ, la película no presenta grietas, la temperatura es ideal para el depósito (550 °C)

4.1.2. Efectos de los tiempos de depósito

Los intervalos de tiempo que se usaron para los depósitos cambiaron desde 5 hasta 40 minutos. Se determinó que en tiempos mayores a 30 minutos se forman películas que presentan fracturas, aun sin hacer tratamientos térmicos, ver figura 4.3. Este efecto se incrementa con los tratamientos térmicos. Los tiempos ideales de depósito son entre 10 y 20 minutos, durante este periodo se forman películas sin fracturas y/o grietas.

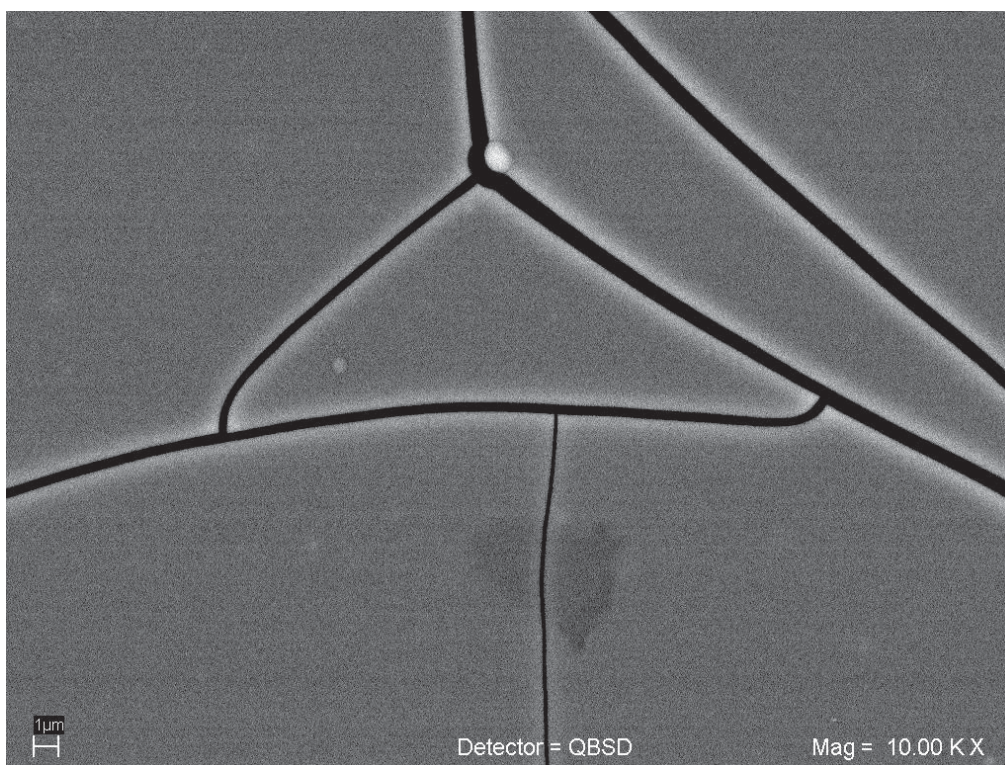


Figura 4.3: Tiempo de depósito 30 minutos, se obtienen muestras fracturadas.

4.1.3. Efecto de la relación de flujos

Las fracturas también se asocian con la presencia de burbujas en el material, para evitar que se formen gotas grandes se modificaron los flujos del gas de arrastre y del gas portador. La velocidad de los flujos es más importante conforme aumenta el tiempo de depósito. Una velocidad de flujo rápida puede disminuir significativamente la temperatura en la superficie donde crece la muestra. La relación de flujos se cambió de la siguiente manera:

- El flujo del gas arrastre cambio entre: 932 – 1453[*ml/min*]
- El flujo del gas portador cambio entre: 352 – 2003[*ml/min*]

Las condiciones óptimas encontradas son que el flujo del gas arrastre y portador sean iguales. En este caso 1435[*ml/min*].

4.1.4. Aditivo

Después de que se fijaron las condiciones óptimas de temperatura, tiempo de depósito y la relación de gases nos percatamos de la presencia de material que no se incorporaba a las películas; en las imágenes de SEM aparecían continuamente aglomerados superficiales, se propuso el uso de algún aditivo para lograr que todo el material que contiene la disolución precursora se incorporase.

Un aditivo es una sustancia química presente en la disolución precursora que modifica las propiedades físicas y químicas de la disolución como puede ser la acidez, viscosidad, tensión superficial, pero no introducen impurezas en la síntesis del material, para mejorar las propiedades de la disolución precursora se utilizó ácido acético como aditivo.

El ácido acético es soluble y se disocia fácilmente en metanol, modificó el pH de la disolución hacia valores ácidos, para valores de pH menores a 4 se favorece la disolución total de los acetilacetatos de zirconio e iterbio, en particular la sal de iterbio es la menos soluble en metanol. Al disminuir la acidez se favorece la formación de una disolución total de los precursores. Después del uso de ácido acético se redujo notoriamente la cantidad de material acumulado en la superficie, como se puede observar en las figuras 4.4 y 4.5, por lo tanto el uso de este aditivo resultó útil en la incorporación de los precursores en la película delgada.

Las condiciones óptimas de crecimiento que nos permitieron obtener películas delgadas con las características deseadas fueron:

Concentración de la disolución precursora 0.01M

Temperatura de depósito 550 °C

Tiempo de deposito 20 minutos
Uso de ácido acético como aditivo

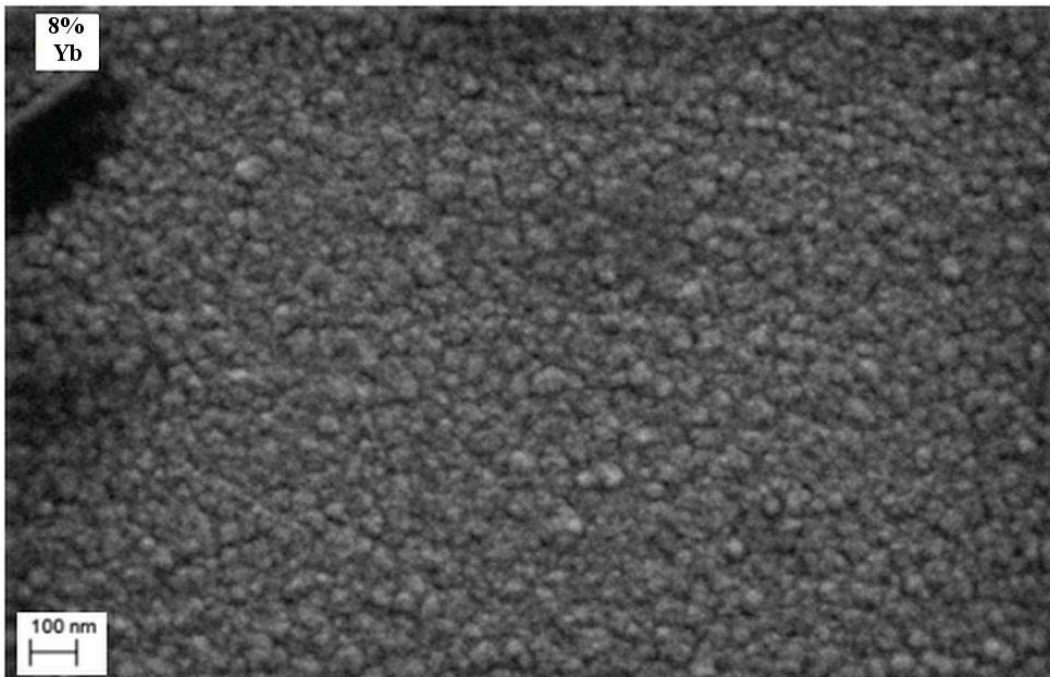


Figura 4.4: Imagen de SEM de películas delgadas crecidas a 550 °C y 0.0.1M

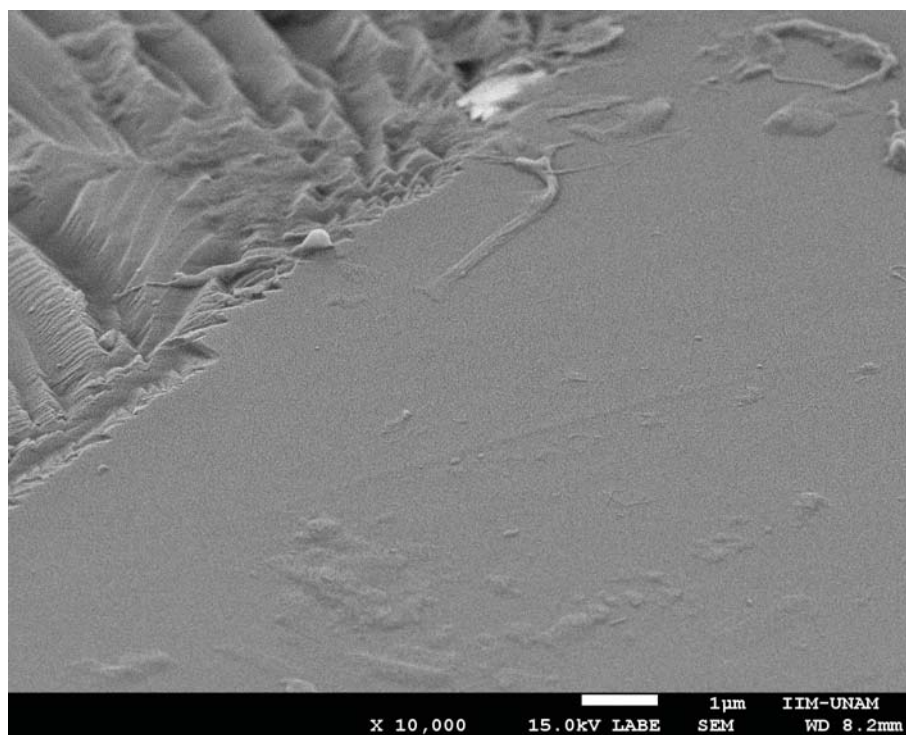


Figura 4.5: Imagen de sección transversal de YbSZ crecidas a 550 °C y concentración de la disolución precursora de 0.0.1M

4.2. Caracterización

4.2.1. Espesores: Perfilometría y Elipsometría de nulidad

Después de determinar las condiciones óptimas de crecimiento se prepararon películas delgadas de YbSZ modificando la cantidad de dopante desde 4 a 12%. Los espesores de las muestras crecidas se midieron por perfilometría de contacto y por elipsometría de nulidad. Para las determinaciones por perfilometría se hicieron mediciones a través de los escalones que quedaron en la superficie, los resultados de ambas técnicas se contrastaron. Después de comparar los resultados de ambas técnicas se establece que ambas son adecuadas para medir los espesores de las películas de YbSZ crecidas.

Las muestras crecidas entre 10 y 20 minutos presentan espesores entre 100 a 300 nm. En la sección anterior se determinó que 20 minutos es el tiempo ideal para los crecimientos, los espesores están alrededor de 200 nm para ese tiempo.

4.2.2. Razón de depósito

El espesor en películas delgadas se puede medir por diferentes métodos como: microscopía electrónica de barrido, elipsometría y perfilometría, cada técnica tiene ventajas y desventajas. Para la técnica de perfilometría es indispensable la presencia de escalones bien definidos entre la película depositada y el sustrato, lo cual es difícil lograr utilizando el método de rocío pirolítico por su naturaleza, al colocar un escalón el rocío que llega al sustrato puede penetrar el escalón.

La medición directa de los espesores por SEM se invierte mucho tiempo en preparación de las muestras aunque es una técnica muy fiable. La elipsometría resulta un método confiable cuando las películas son poco rugosas (en este trabajo se determinó la rugosidad media cuadrática con y sin tratamiento térmico de las películas crecidas y el valor se encuentra entre 1 – 1.5 nm) por lo que la elipsometría se eligió como método de determinación de los espesores.

Para películas delgadas la razón de depósito es definida como el cambio del espesor con respecto al

tiempo. Para determinar la razón de depósito se realizaron crecimientos a 550°C a diferentes tiempos. La dependencia del espesor de las películas con respecto al tiempo se muestra en la figura 4.6, el espesor crece linealmente con el tiempo. La razón de depósito se encuentra entre 25-30 nm/min para todas las composiciones de YbSZ, en la gráfica mostrada en la figura 4.6, la pendiente de la recta nos da la razón de depósito para YbSZ al 10%, en este caso es de 23 nm/min. La razón de depósito reportada por rocío pirolítico para YSZ está entre 15 y 50 nm/min,[43]. Esta velocidad de crecimiento asegura que la temperatura del sustrato sea homogénea y que el gradiente de temperatura entre el sustrato y el rocío no sea pronunciado. Estas condiciones de crecimiento aseguran que los materiales preparados sean homogéneos y poco rugosos en la superficie.

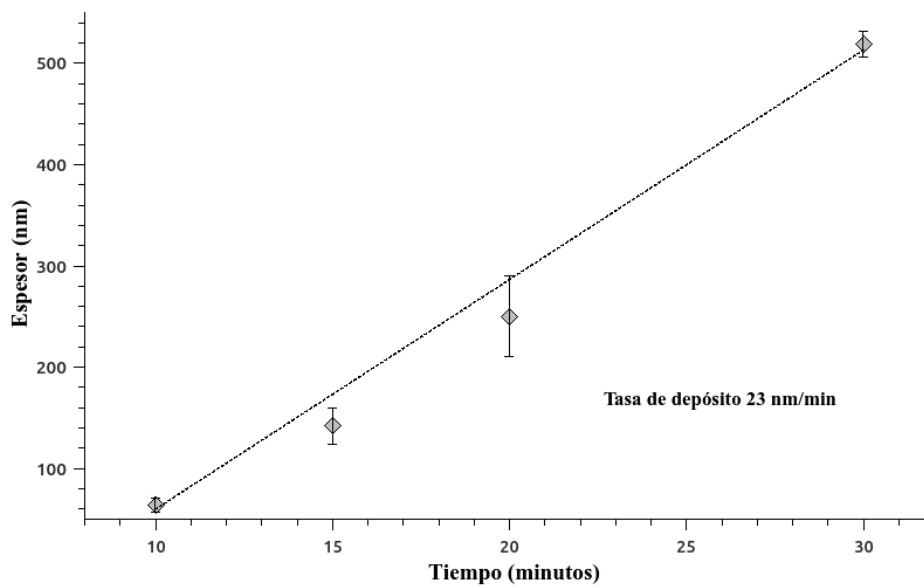


Figura 4.6: Espesor vs tiempo de deposito para YbSZ al 10%

4.2.3. Índice de refracción y densidades relativas

El índice de refracción es un parámetro óptico característico de cada material. Para el óxido de zirconio tiene un valor de 2.14. Cuando un material es preparado en forma de película delgada, la porosidad asociada al método de crecimiento, las características morfológicas y los cambios de la composición química modifican el valor del índice de refracción. En la tabla 4.2 se muestra el índice de refracción que determinamos para las películas de YbSZ depositadas a 550°C durante 20 minutos. [44]

En la figura 4.7 está la gráfica de índice de refracción contra % Yb dopante de nuestro trabajo, también

se muestran los valores reportados en la referencia [45] de películas delgadas de YbSZ con composiciones entre 7 y 16% de Yb que fueron crecidas por inmersión en un sol y un posterior tratamiento térmico a 1050°C. El índice de refracción de las muestras que se crecieron por rocío pirolítico ultrasónico sin tratamiento térmicos es cercano a 2 y en todos los casos es mayor que los reportados por Hartridge [45] para composiciones similares y con tratamientos térmicos. En la imagen 4.7, se aprecia que conforme aumenta el porcentaje de dopante el índice de refracción disminuye, esto puede explicarse por la incorporación de mayores cantidades de Yb en el óxido de zirconio. La presencia de mayor cantidad de dopante induce la formación de más desorden en el material y genera más huecos durante la formación de la película delgada, este efecto reduce la densidad de empaquetamiento. Una estimación de la densidad relativa de películas delgadas se puede obtener de la ecuación 1 :

$$\frac{\rho_f}{\rho_b} = \frac{(n^2 - 1)(n_b^2 + 2)}{(n^2 + 2)(n_b^2 - 1)} \quad (1)$$

ρ_f es la densidad de la película delgada y ρ_b es la densidad del material de bulto, n_b es en índice de refracción del material de bulto y n es el índice de refracción determinado experimentalmente para una $\lambda = 633\text{nm}$. Las densidades relativas para todas las muestras es superior al 85% para todas las composiciones sin tratamientos térmicos. La técnica de rocío pirolítico ultrasónico permite obtener muestras densas. Esta propiedad se puede asociar con la atomización por ultrasónico y de la baja molaridad de los precursores, ambos efectos permiten obtener pequeñas gotas con una estrecha distribución en los tamaños de grano.

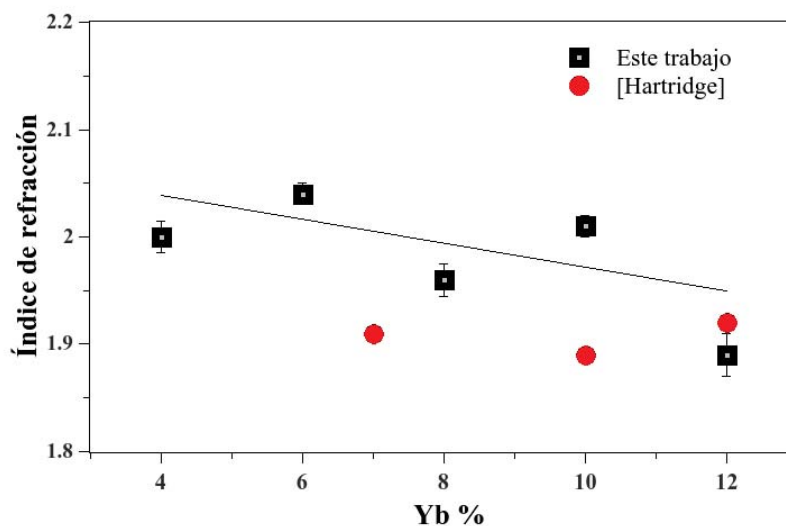


Figura 4.7: Índice de refracción de películas delgadas con YbSZ entre 4 y 12% de dopante

Iterbio(%) (nm)	Índice de refracción	Densidad relativa(%)
4	2.00 ± 0.02	92
6	2.04 ± 0.01	94
8	1.96 ± 0.04	90
10	2.01 ± 0.04	93
12	1.89 ± 0.01	85

Tabla 4.2: Índice de refracción y densidad relativa

4.2.4. Difracción de Rayos X

En la figura 4.8 se muestran los patrones de difracción para las películas depositadas sobre silicio con contenido de iterbio desde 4 a 12% en mol. En la parte inferior de esta imagen se muestran los difractogramas de las tres fases estabilizadas para óxido de zirconio: cúbica, tetragonal y monoclinica con la relación de intensidades, los planos y ángulos de Bragg reportados para policristales. En los espectros no se ven señales asociadas al sustrato o la interacción del sustrato con la película.

En todos los espectros se observa que las señales de las reflexiones son anchas, esto es característico para muestras con un pequeño tamaño de grano. El tamaño promedio de los cristales (D) se puede estimar usando la ecuación de Scherrer, ecuación 2 con la corrección de la contribución instrumental:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad (2)$$

Donde λ es la longitud de onda del haz incidente, B es el ancho de pico a la mitad de la altura para cada hkl y θ es el ángulo de Bragg. Se encontró que el tamaño de los cristales está entre 6 y 11 nm para todas las composiciones, los resultados se aprecian en la la tabla 4.3.

El parámetro de red se calculó a partir de rayos X usando como referencia la fase cúbica. Para todas las composiciones el parámetro de red está alrededor de $5.10 \pm 0.03 \text{ \AA}$, ver tabla 4.3. El ajuste se realizó con el programa CellRef. Como no encontramos una tendencia a aumentar o disminuir el parámetro de red con la composición, este resultado no nos permitió determinar la cantidad de iterbio que se incorpora en el óxido zirconio, la composición de las películas se determinó por una sonda EDS acoplada al sistema de SEM.

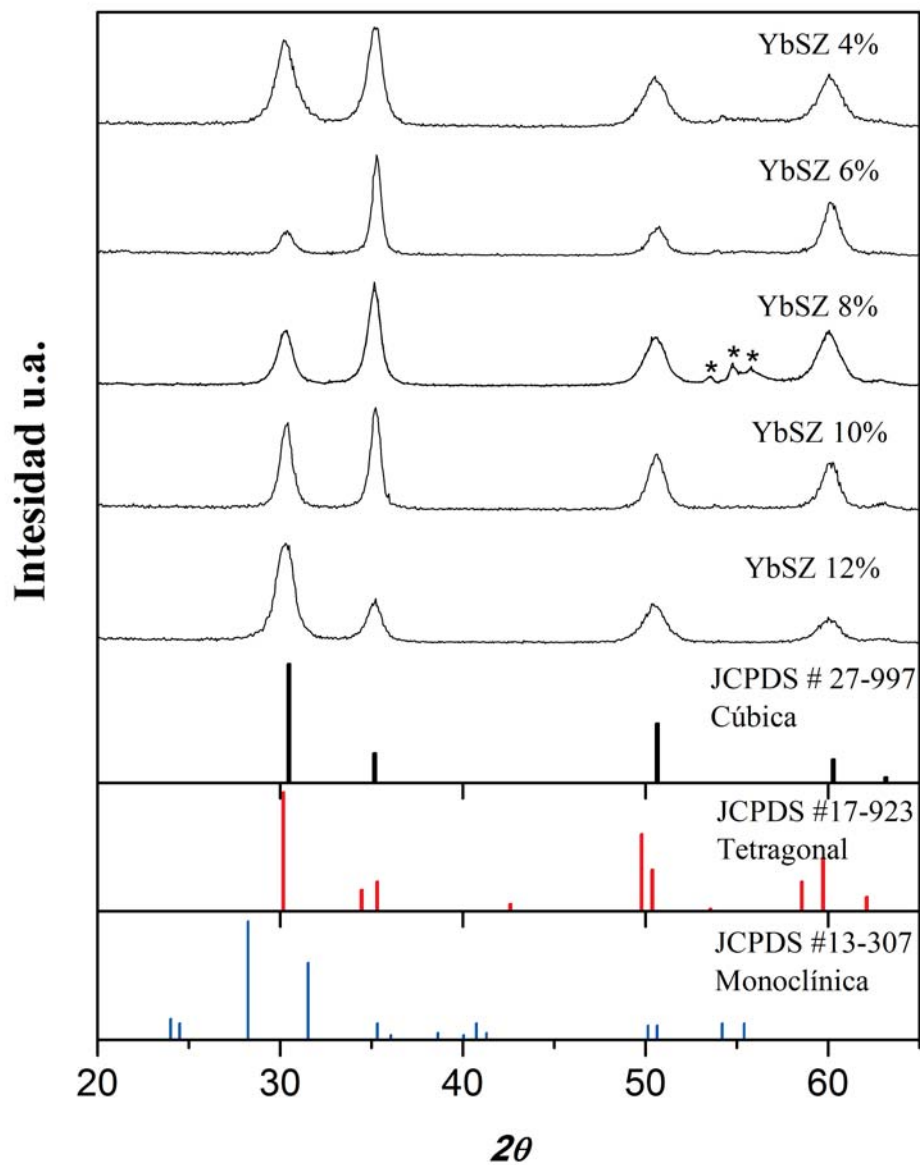


Figura 4.8: Difractogramas de películas delgadas depositadas por rocío pirolítico de YbSZ (4 y 12%)

Los patrones de difracción de la figura 4.8 presentan cuatro reflexiones principales, para ángulos 2θ de aproximadamente 30° , 35° , 50° y 60° . Las reflexiones coinciden con dos fases, pueden ser indexadas para la fase cúbica (JCPDS No. 027-0997) con estructura tipo fluorita (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) y/o tetragonal (JCPDS No. 017-923) en todas las composiciones de las películas de YbSZ. Esto se debe a que los espectros

Iterbio (%)	Parámetro de red (Å)	Tamaño de Grano (nm)
4	5.10 ± 0.03	6.6
6	5.09 ± 0.02	9.7
8	5.10 ± 0.03	5.3
10	5.10 ± 0.02	10.6
12	5.11 ± 0.02	6.9

Tabla 4.3: Tamaño de cristal y parámetro de red para YbSZ

tienen señales anchas y la diferencia entre la fase cúbica y tetragonal se genera por un desplazamiento atómico muy pequeño que alarga la estructura en dirección del eje z.

Los espectros de difracción de rayos X de ambas fases muestran reflexiones para planos cristalinos y ángulos de Bragg muy parecidos como se observa en la figura 4.9. En esta imagen están superpuestos el patrón de difracción de rayos X para 4%YbSZ con las reflexiones de la fase cúbica y tetragonal. En el recuadro superior derecho de la figura se muestran las posiciones en las que entra el dopante (Yb^{3+}) y los sitios en los que las vacancias de oxígeno que se forman. El óxido de zirconio estabiliza en diferentes estructuras cristalinas, algunos factores que intervienen son el tamaño del catión dopante y las vacancias de oxígeno que se forman.

Identificar correctamente la fase presente es importante para posteriormente correlacionar estructura con otras propiedades del material como puede ser el mecanismo de conducción eléctrico, en la figura 4.9, las reflexiones del espectro están traslapadas tanto con la fase cúbica como tetragonal.

Otras señales con intensidades bajas se puede observar para bajas concentraciones de dopante (4-8%) que se pueden indexar con la fase monoclinica (JCPDS No. 013-0307). Anteriormente se ha reportado por Hartmanová la presencia de esta región en la que las fases monoclinica y cúbica coexisten para bajas concentraciones de Yb como dopante de óxido de zirconio [25,26]. Ellos reportan que la fase monoclinica desaparece conforme aumenta la cantidad Yb incorporado, este comportamiento concuerda con el encontrado en este trabajo como se aprecia en la figura 4.8

En las muestras se encontró una fuerte orientación preferencial (textura) para la señal que está a 35° . Se calcularon las intensidades relativas comparando las intensidades de las cuatro primeras señales de los espectros. En la tabla 4.4 se muestra un cuadro comparativo con las intensidades relativas para todas las composiciones. Si comparamos con las intensidades relativas para las fases cúbica y tetragonal

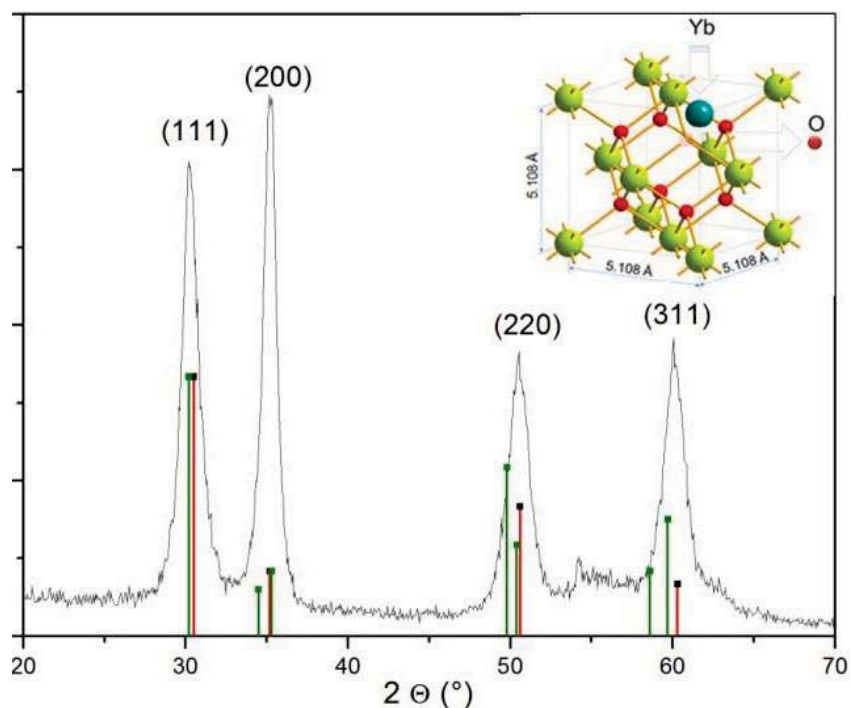


Figura 4.9: Difractograma DE 4% YbSZ, reflexiones de la fase cúbica (rojo) y tetragonal(verde)

de especímenes policristalinos orientados al azar podemos afirmar que para las composiciones entre 4-10% de dopante la muestra se orienta preferencialmente en el plano (200) ya sea la fase cúbica o tetragonal y para 12% de dopante se obtiene una muestra sin textura en la dirección del plano (200) sin embargo la relación de intensidades refleja que también para esta muestra hay una tendencia por dicho plano.

Ángulos (señal)	Muestra 4YBSZ	Muestra 6YBSZ	Muestra 8YBSZ	Muestra 10YBSZ	Muestra 12YBSZ	Fase Cúbica	Fase Tetragonal
30	0.85	0.49	0.51	0.88	1	1	1
35	1	1	1	1	0.42	0.25	0.25
52	0.56	0.44	0.43	0.52	0.40	0.50	0.65
60	0.56	0.46	0.49	0.44	0.26	0.20	0.45

Tabla 4.4: Tabla de intensidades relativas de las señales de DRX

En resumen, la técnica de rocío pirolítico ultrasónico permitió obtener películas delgadas con un tamaño de grano entre 6 y 11 nm, todas las muestras se orientan en algún grado hacia la dirección cristalográfica (200) y para las muestras entre 4-8% de dopante se encontró la presencia de la fase monoclinica. La técnica de DRX no nos permitió identificar si la fase que se estabiliza es la cúbica o la tetragonal y/o una mezcla de éstas, tampoco fue posible a partir del análisis de los parámetros de red identificar si el dopante se incorporaba al óxido de zirconio.

4.2.5. Espectroscopia Raman

Se realizaron mediciones de Raman para identificar claramente la(s) fase(s) presente(s) en las películas crecidas, en la sección de DRX se expuso que tanto rayos X como los patrones de difracción de electrones de TEM (que se muestran más adelante), no permiten identificar claramente la fase principal o la mezcla de fases presentes las muestras .

Los espectros que se generan de espectroscopia Raman contienen información estructural, por ejemplo, las posiciones de las bandas, sus intensidades o sus formas son útiles para resolver estructuras cristalinas en óxidos cerámicos. En el caso del óxido de zirconio los espectros característicos de las fases cúbica, tetragonal y monoclinica presentan diferencias, lo que permite una clara identificación de las fases presentes. En la tabla 4.5 se muestran todas las señales reportadas[46] para las diferentes fases del óxido de zirconio. Para la fase monoclinica hay 13 señales en el espectro que la distinguen, para esta fase en particular se presentan como señales características un pico intenso a 474 cm^{-1} y un doblete a 178 y 190 cm^{-1} que no se observan en los espectros en la figura 4.10.

<i>Cúbica</i>	<i>Tetragonal</i>	<i>Monoclinica</i>
142	142	178
		190
		219
256	256	303
	320	331
		345
		379
466	466	474
		500
		534
		559
		615
628	637	638

Tabla 4.5: Señales de Raman para las distintas fases del óxido de zirconio, cm^{-1}

Los espectros de Raman para la fase tetragonal tienen 5 señales, las señales características se encuentran a: 142 cm^{-1} , otra banda ancha que va desde 250 cm^{-1} a 350 cm^{-1} y otras dos localizadas en 466 cm^{-1} y 638 cm^{-1} En los espectros obtenidos para YbSZ no se observa la banda de 142 cm^{-1} pero las señales de

466 cm^{-1} y 638 cm^{-1} se observan claramente para las muestras que contienen bajas concentraciones de iterbio [4-8 %], lo cual indica la presencia de la fase tetragonal.

Al igual que en DRX los espectros de la fase cúbica y tetragonal son muy parecidos, esto ocurre porque los valores de los parámetros de red son cercanos para ambas fases, en la tabla 4.5 se muestran las señales de Raman reportadas para óxido de zircono se remarcan aquellas que coinciden para ambas. En los espectros que se obtuvieron en este trabajo la diferencia principal es que se detectó un cambio en la posición de la banda de 628 cm^{-1} cuando la cantidad de iterbio aumenta.

La banda reportada a 628 cm^{-1} para la fase cúbica corresponde al modo de vibración de alargamiento F2g del enlace entre los iones oxígeno y zirconio. En los espectros de la figura 4.10 se observa un desplazamiento de la señal de 640 cm^{-1} de la fase tetragonal con tendencia hacia número de onda menores 628 cm^{-1} conforme más iterbio se incorpora en la matriz de óxido de zirconio. Se interpreta que para bajas cantidades de dopante existe una mezcla de la fase cúbica y tetragonal pero para composiciones mayores al 8% de iterbio se estabiliza la fase cúbica. Este resultado concuerda con lo que encontramos en DRX, pero gracias a esta técnica espectroscópica resolvimos la presencia de la fase tetragonal y cúbica bajas cantidades de dopante.

4.3. Caracterización morfológica

4.3.1. Microscopía de fuerza atómica

Con AFM se evaluó la topografía de la superficie de las películas de YbSZ. Uno de los conceptos de topografía que sirven para describir la irregularidad de la superficie es la rugosidad, dependiendo de las aplicaciones de un material en ocasiones es importante que las superficies sean muy rugosas y en otros casos se prefieren superficies más lisas. En este trabajo, la fabricación de películas delgadas de YbSZ requiere que el material tenga una superficie poco rugosa, homogénea y lisa para que en un futuro permita el depósito de otras capas. En este caso mientras menos rugosidad presenten las películas de YbSZ más viable sería su uso en aplicaciones de dispositivos conformados por películas delgadas como las SOFC laminares.

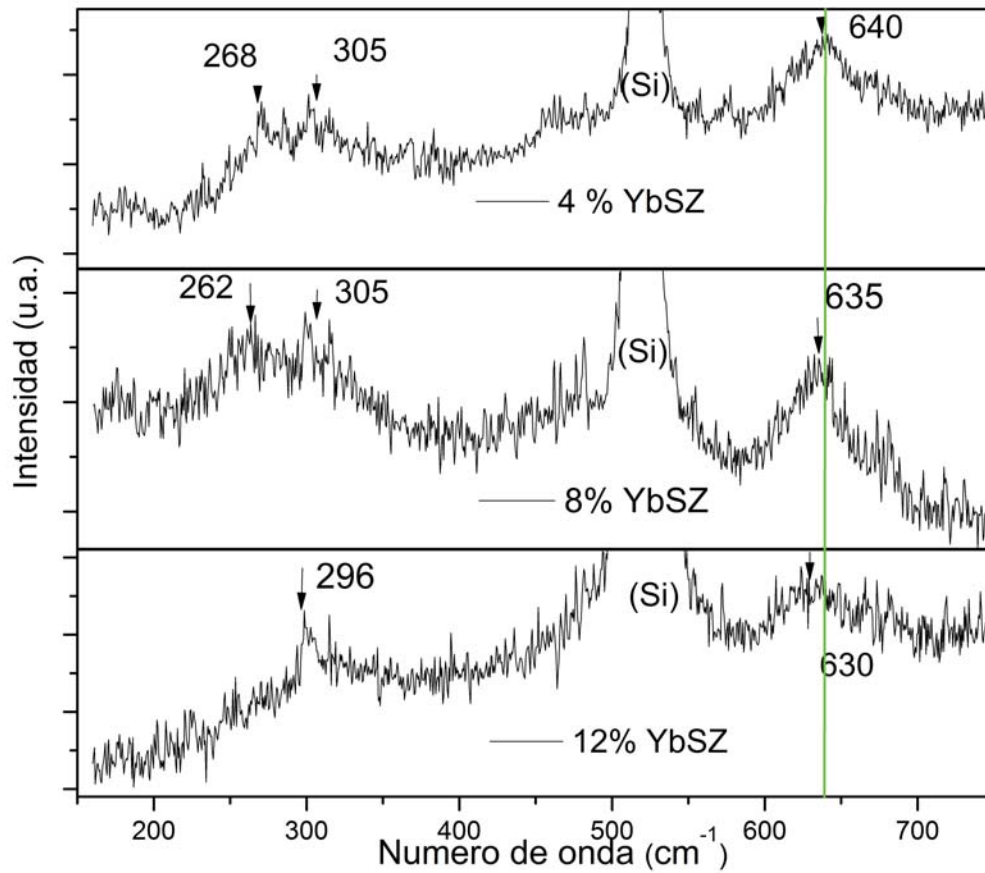


Figura 4.10: Espectros de Raman para YbSZ con 4, 8 y 12% de dopante

La figura 4.11 muestra la superficie de una película de YbSZ al 8%, en la imagen se observa que las superficies están compuestas por granos con una distribución homogénea en el tamaño. En la imagen 4.11 del lado derecho se observan los bordes horizontales y verticales de los granos que remarcan el límite cada uno de ellos, las partículas presentan un contacto íntimo entre ellas. Los cálculos del tamaño de grano promedio se pueden ver en en la tabla 4.6.

Los tamaños de grano estimados se calcularon usando el programa (*WinSPM System Data Processing de Jeol*) y tienen un valor entre 23 – 32 nm para todas las composiciones. En la sección de XRD se calcularon los tamaños de cristal que resultó de algunos nanómetros (6 – 10 nm). Los resultados de AFM y XRD indican que los cristales que conforman las películas delgadas se aglomeran para dar lugar a la formación de granos o partículas de mayor tamaño como los que se estiman en la superficie por AFM. Sin embargo, estos aglomerados también presentan un tamaño de granos nanométrico. Ambas técnicas demuestran que las películas delgadas están constituidas por partículas nanoestructuradas. Los resultados

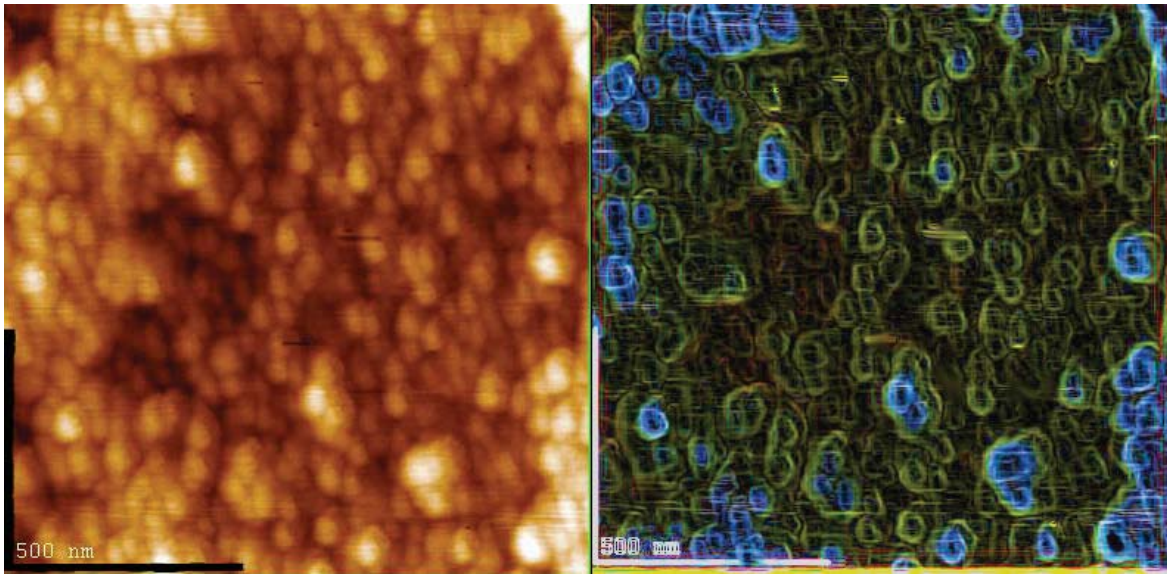


Figura 4.11: Imágenes de AFM área de $2.5\mu\text{m} \times 2.5\mu\text{m}$ a) 8% b) 12% de dopante

mostrados se confirmaron con los obtenidos por otras técnicas microscópicas. (*ver sección de TEM*).

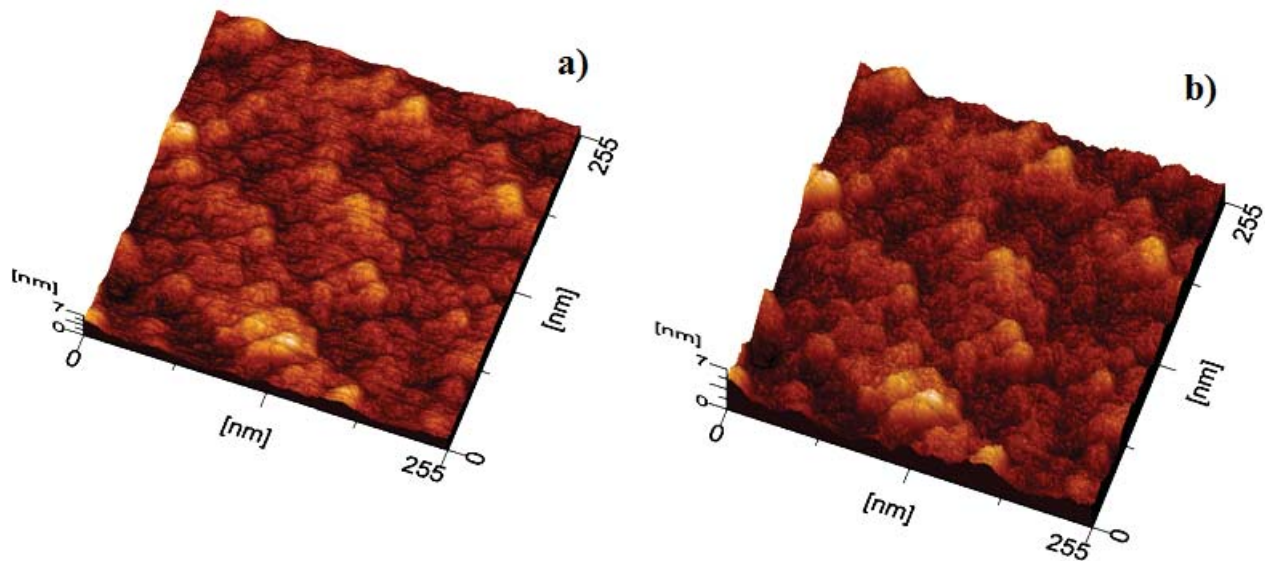


Figura 4.12: Imágenes de AFM área de $2.5\mu\text{m} \times 2.5\mu\text{m}$ a) 8% b) 12% de dopante

La rugosidad RMS (Root Mean Square, por sus siglas en inglés) es una medida estadística de la rugosidad definida como la raíz cuadrada de la media de los cuadrados de un área seleccionada. Una unidad conveniente para la rugosidad RMS son los nanómetros, en general se considera que rugosidades RMS < 1 nm indican que las superficies son suaves (smooth). El área que se consideró para las determinaciones fueron cuadrados de $2.5\mu\text{m} \times 2.5\mu\text{m}$ y se utilizaron puntas de alta resolución para mejorar la calidad del barrido de la muestra y asegurar un error instrumental menor al 10%. Se encontró que la rugosidad para

todas las muestras es aproximadamente de 1 nm, todas las muestras crecidas son de superficies suaves, como se puede apreciar en la figura 4.12. En la tabla 4.6 están los valores calculados para la rugosidad.

Los resultados obtenidos por la técnica de AFM indican que el método de crecimiento de rocío pirolítico ultrasónico genera películas delgadas con distribución homogénea en los tamaños de grano superficiales y con superficies suaves, una de las razones de este comportamiento está asociada con la técnica de preparación. El análisis de la razón de depósito hecho en este trabajo es de 20 nm/min. Este valor es relativamente lento y favoreció el crecimiento homogéneo y ordenado de capas del material. Otras variantes de rocío pirolítico como el neumático o electrostático favorecen el crecimiento de películas con rugosidades mayores ya que la disolución precursora es acelerada por fuerzas mecánicas o campos eléctricos lo que hace que el rocío se impacte con mayor velocidad sobre la superficie del sustrato en contraste con el método de rocío pirolítico ultrasónico.

% Yb	RMS rugosidad (nm)	Tamaño de grano (nm)
4	1.0 ± 0.2	31
6	1.15 ± 0.2	35
8	1.0 ± 0.2	29
10	1.3 ± 0.2	23
12	1.0 ± 0.2	28

Tabla 4.6: Rugosidad media cuadrada y tamaño de grano por AFM

4.4. Composición química de películas delgadas

4.4.1. Análisis elemental por energía dispersiva de rayos X (EDS)

La determinación de la composición de las muestras de YbSZ fue obtenida de mediante una sonda de análisis elemental (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS en el microscopio) conectada a un microscopio electrónico de barrido. El detector para cuantificar la energía está adaptado al software, haciendo posible, realizar una cuantificación de cada uno de los elementos que componen al material. El análisis mostró que los porcentajes presentes en las muestras de zirconio e iterbio están en la misma proporción que en la disolución precursora, en la figura 4.13 se puede ver la gráfica de composición nominal contra composición real, la homogeneidad de las muestras se verificó tomando el análisis elemental de diferentes zonas y se

realizó un análisis estadístico para determinar la desviación estándar. En la gráfica de la figura 4.13 se muestra el ajuste lineal de los resultados obtenidos, la pendiente de la recta corresponde a $m = 1.019\%Yb$, el valor numérico representa que no hay pérdida de dopante durante la generación del aerosol ni en transporte de éste.

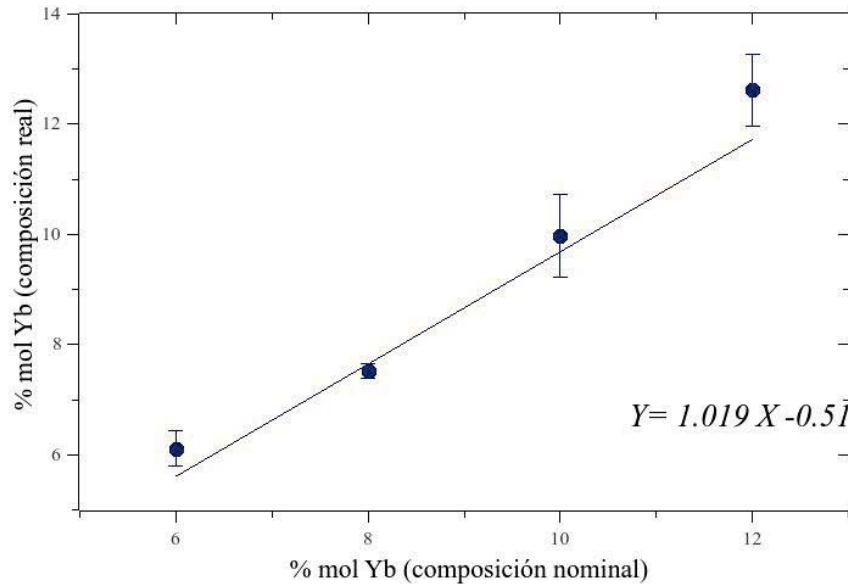


Figura 4.13: EDS de las películas de YbSZ

4.4.2. Análisis elemental EDS en un SEM de Ultra-Alta Resolución

La sonda acoplada para análisis elemental de la sección anterior no resuelve la distribución del dopante. Para verificar dicha distribución se realizó un mapeo elemental con un microscopio de ultra alta resolución. Los mapas de composición química para YbSZ al 4% se muestran en la figura 4.14. En el mapa de la figura se muestra la distribución de oxígeno a) iterbio b) zirconio c) oxígeno.

En este mapa se aprecia que la distribución de oxígeno y zirconio es homogénea en toda la muestra. En contraste cuando al observar el mapa de la distribución de iterbio se aprecia la ausencia de éste en zonas del material o bien huecos negros en el mapa de distribución. Hay resultados reportados sobre la difusión y segregación de dopantes a las fronteras de grano en óxidos metálicos con estructura tipo fluorita, en este trabajo se explica como el proceso de acumulación de dopantes en las fronteras de grano es más rápido (en términos de difusión) que la propagación del dopante a través del bulto del material. Es posible que el hecho de que el iterbio no se encuentre distribuido de manera uniforme es porque parte de él se acumula

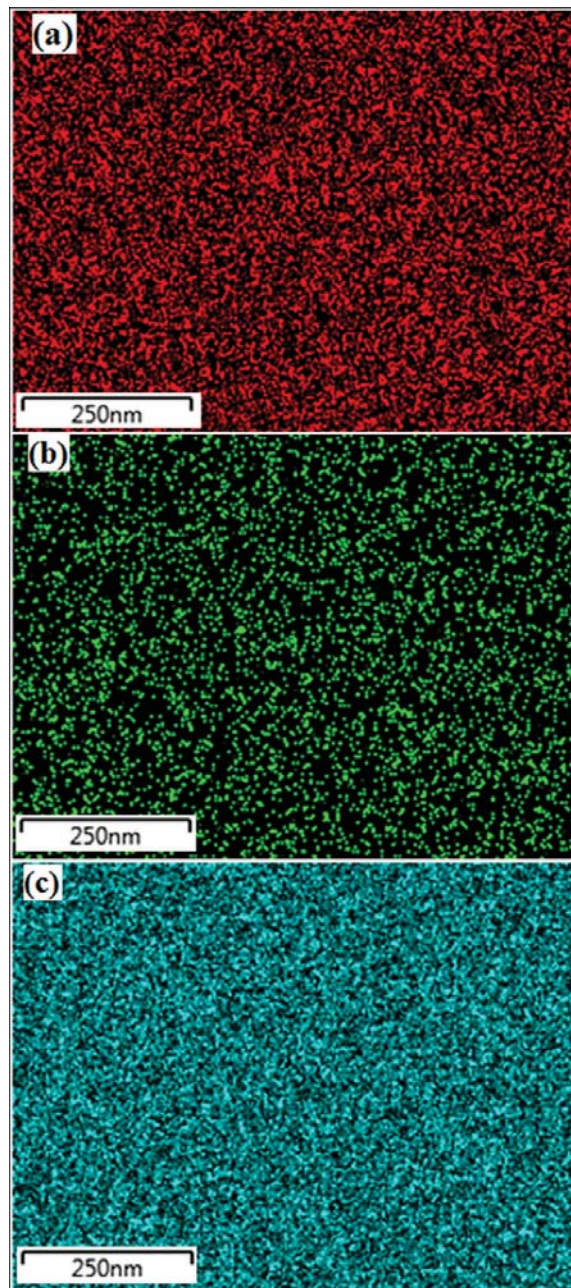


Figura 4.14: Mapa de concentración por elemento químico para 4% YbSZ

en las fronteras de grano. Cabe resaltar que en este resultado fue el mismo para las otras composiciones.

En resumen, por SEM se encontró que no hay pérdidas del dopante durante el proceso de crecimiento de las películas delgadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, ya que la composición real y la composición nominal difieren en un 1.9% con respecto al ajuste lineal que se realizó de la gráfica de la figura 4.13. Sin embargo, un mapeo elemental nos sugiere que posiblemente el dopante no se distribuye uniformemente en el material, o sea, existe la posibilidad de que una fracción de iterbio se deposite en las

fronteras de grano. Este fenómeno tendrá un peso importante en las propiedades eléctricas (*teoría de carga espacial*) de las películas depositadas, más adelante, en la discusión de propiedades eléctricas se retomará este resultado.

4.5. Caracterización estructural y morfológica por TEM

TEM permite obtener información sobre la forma en que las películas están constituidas y también sobre la estructura cristalina local cuando se obtienen patrones de difracción de electrones. Para la observación de las películas delgadas en el TEM se obtuvieron lamelas como la de la figura 4.15 con un espesor de 100 nm preparadas por FIB.

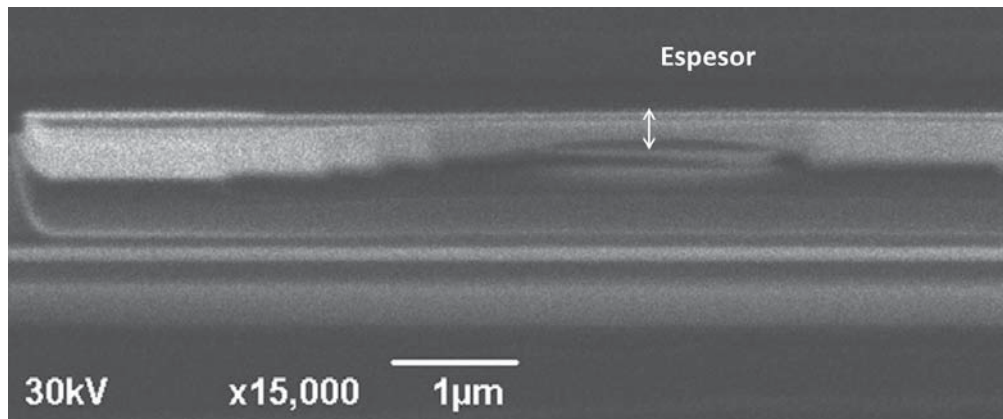


Figura 4.15: Lamela de YbSZ al 10 % por FIB

La figura 4.16 muestra una imagen de sección transversal de una lamela de YbSZ al 10%. En ésta se distingue claramente que la película es homogénea y libre de fracturas a lo largo y ancho de todo el material. El tamaño de cristal se determinó por observación directa en la imagen 4.17, algunos cristales se resaltan con líneas punteadas, el intervalo de tamaño de estos se encuentra entre 6-10 nm. Al compararse los tamaños de cristal obtenidos de TEM con los cálculos hechos a partir de los difractogramas de XRD con la ecuación de Scherrer se obtienen resultados correspondientes, ambas técnicas demuestran la naturaleza poli y nano-cristalina de las películas preparadas.

La difracción de electrones en área selecta (SAED) produjo patrones formados por anillos concéntricos con puntos brillantes que son característicos de un material policristalino. En la figura 4.18 se muestra el patrón de difracción de electrones para las muestras dopadas al 10 (% 4.18a) y 12 % (4.18 b), en dicha

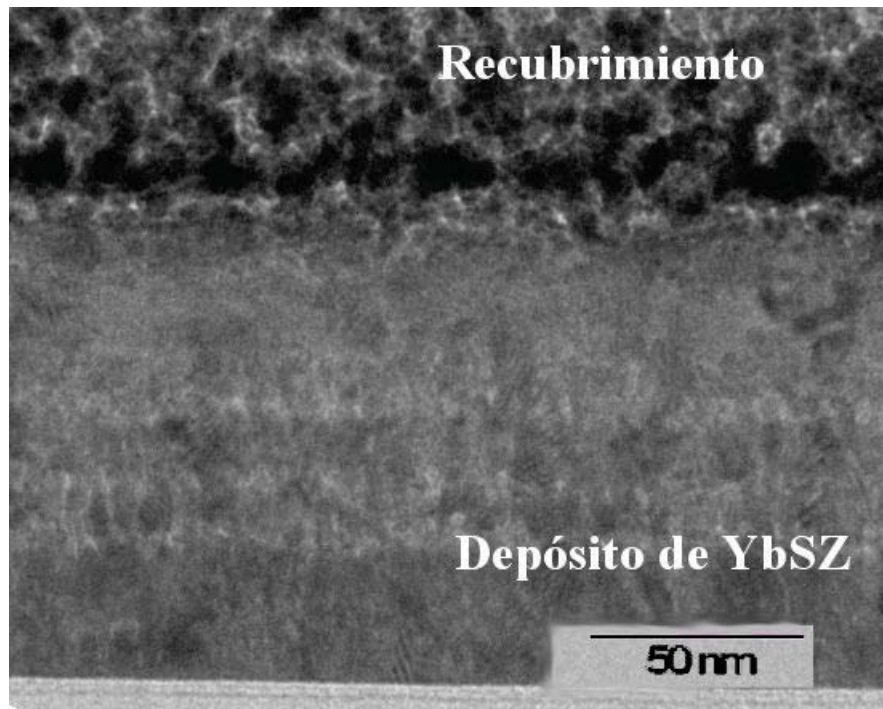


Figura 4.16: Imagen de sección transversal de YbSZ al 10 %

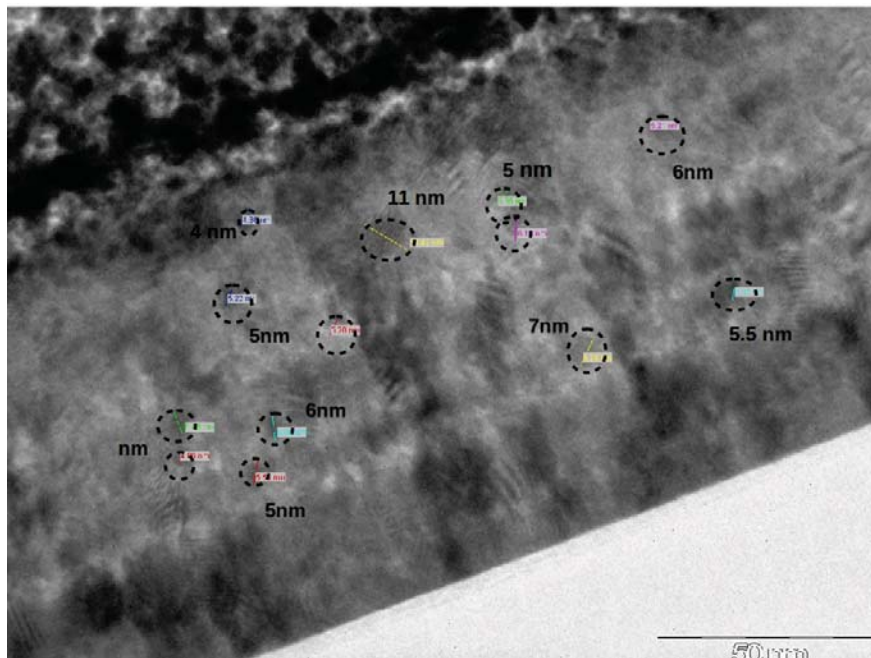


Figura 4.17: Determinación directa del tamaño de cristal por TEM de YbSZ al 10 %

imagen cada círculo de difracción se indexó de acuerdo con los resultados de los cálculos de las distancias interplanares. Como se sabe, los radios de cada círculo están relacionados con las distancias interplanares de acuerdo a la ecuación 3, donde el valor λL es una constante de cámara del TEM, L representa la longitud de cámara y λ es la longitud de onda de los electrones acelerados, el valor depende del voltaje de

aceleración del haz de electrones. El producto $d_{hkl}R$ tiene que ver con parámetros estructurales, R es el radio de cada anillo con respecto al punto central y d_{hkl} representa la distancia interplanar de cada anillo de difracción.

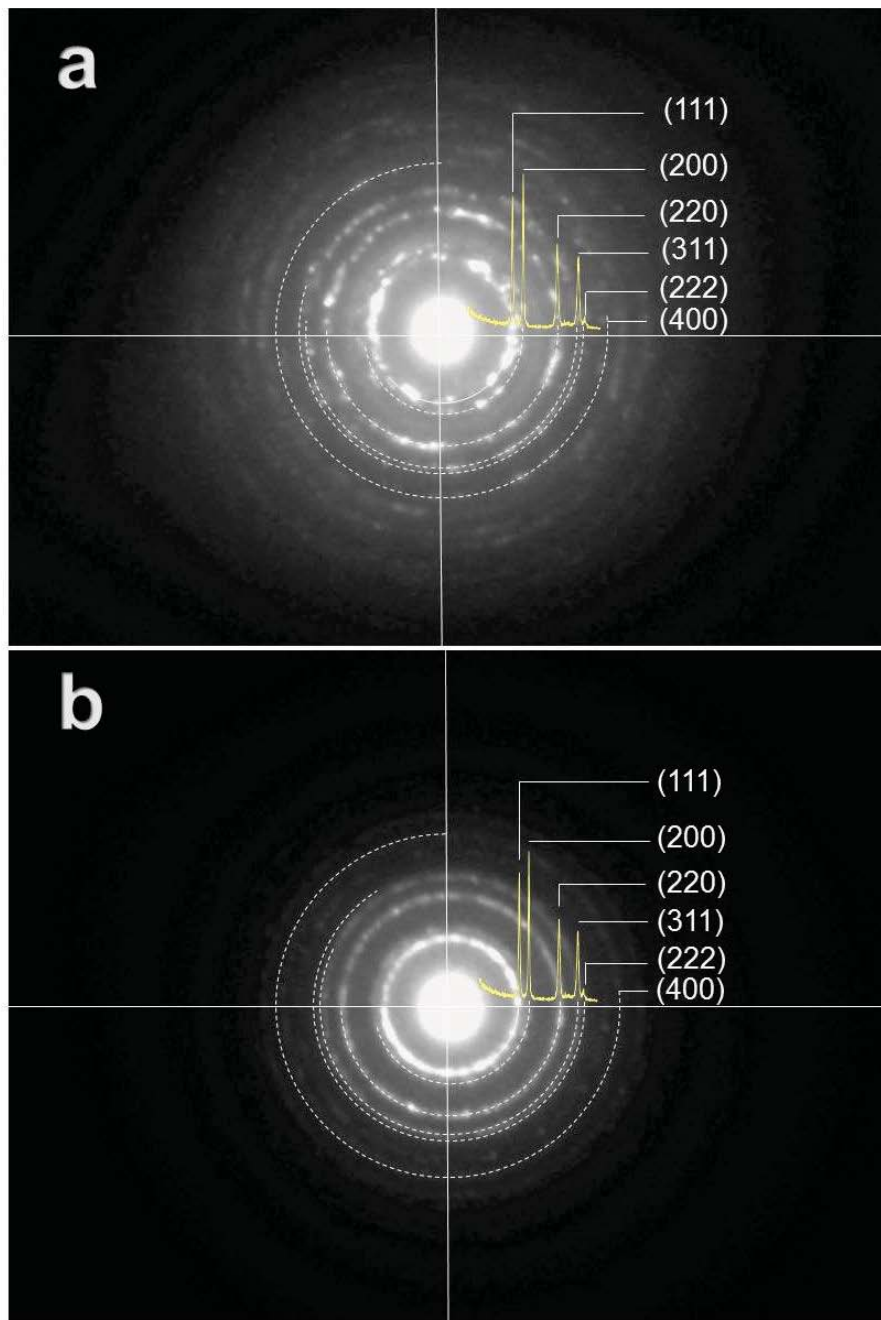


Figura 4.18: Patrones de difracción de electrones

Se usó la relación 3 para calcular las distancias interplanares de los patrones de difracción de electrones para indexar estas distancias con las fases conocidas para óxido de zirconio. Los resultados para 10%YbSZ de los cálculos de las distancias interplanares se pueden observar en la tabla 4.7. Las distancias interplanares

calculadas presentan la misma controversia que los resultados encontrados por XRD, es decir, no se puede asegurar si la fase que se observa corresponde al óxido de zirconio cúbico o tetragonal (ver tabla de distancias interplanares). Es importante remarcar que solo se observan señales que se pueden asociar a éstas dos fases, no se observan señales de difracción para la fase monoclinica o alguna otra fase formada durante el crecimiento de la película delgada. La resolución de la estructura tiene que llevarse a cabo con otra técnica espectroscópica, más adelante se presentará como se resolvió tal problema. Resultados similares se observan para otras composiciones.

$$d_{hkl}R = \lambda L \quad (3)$$

# Señal	Diámetro (cm)	Distancia interplanar (Å)
1	3.31	2.97
2	3.81	2.58
3	3.9	2.52
4	5.49	1.79
5	6.51	1.51
6	7.78	1.26
7	8.37	1.18
8	9.33	1.05

Tabla 4.7: Distancias interplanares a partir de patrones de difracción de electrones para YbSZ al 10 %

En el análisis de TEM, se realizó un acercamiento en el centro de las nanopartículas que constituyen a la película delgada para observar el arreglo cristalino. Para este análisis, a partir de la imagen original se obtuvo la transformada rápida de Fourier (FFT) para identificar los parámetros de estructurales, (Figura 4.19 a,c). Las imágenes fueron filtradas para observar la red de la zona seleccionada. La FFT permitió determinar la distancia interplanar de los cristales de 10YbSZ 4.19 b y 12YbSZ 4.19 d. La distancia encontrada para ambas composiciones se pudo indexar a un cristal orientado en la dirección 200 (tanto en la fase cúbica como tetragonal). Ésta orientación fue observada en varias zonas analizadas. El hecho que se encontrasen preferentemente cristales en esta dirección confirmó los hallazgos determinados por XRD en donde para todos los difractogramas se determinó cualitativamente una fuerte orientación preferencial en dicha dirección.

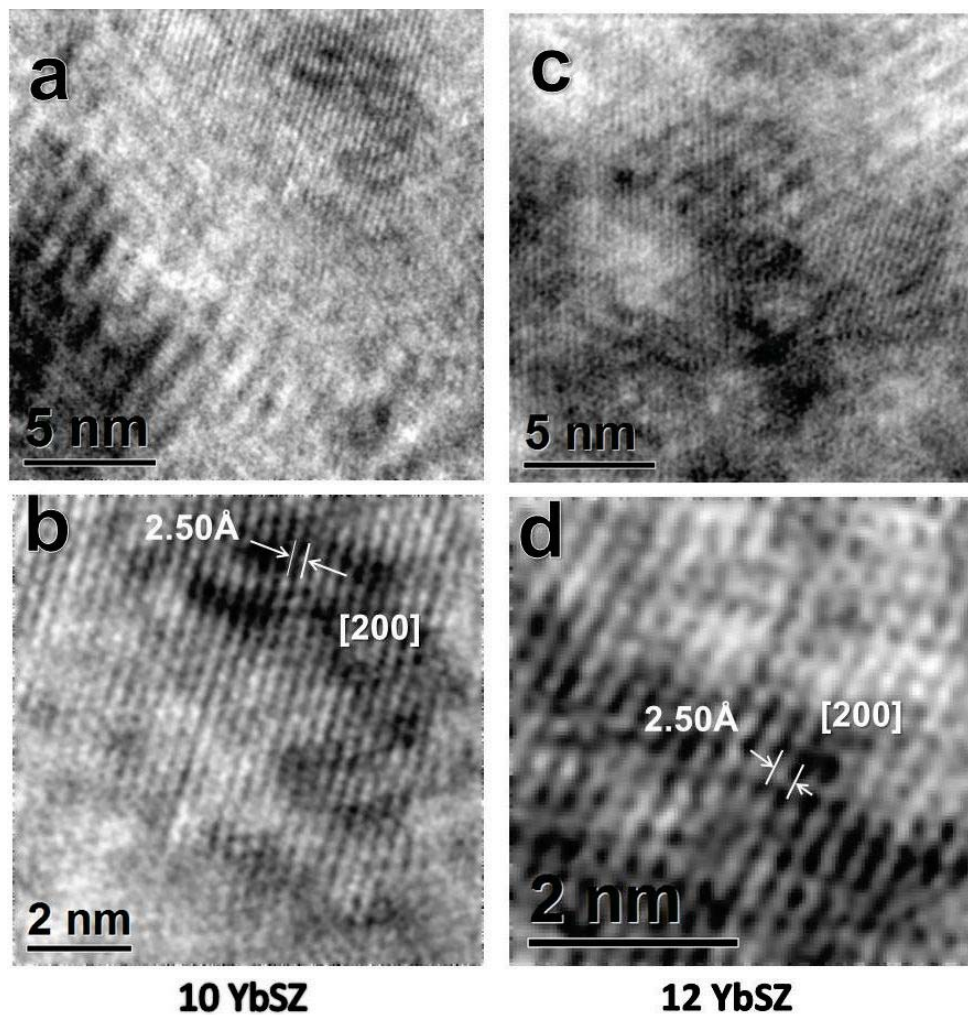


Figura 4.19: Transformadas de Fourier e imágenes filtradas para %10 YbSZ a,b y %12 YbSZ c,d

4.5.1. Esfuerzos mecánicos

Además de las propiedades estructurales y morfológicas encontradas por TEM, se pudieron observar cualitativamente las propiedades mecánicas. En las observaciones directas para las muestras con 10 % y 12 % de dopante, figura 4.20, se aprecia el esfuerzo de las películas que se generan debido a la acumulación de defectos. Las líneas que se remarcan en esta figura a través de la película delgada se identifican como zonas de alta concentración de defectos. Los defectos siguen su camino a través de las fronteras de grano y en los granos, y éstos forman pequeños bloques a lo largo de las películas delgadas. El esfuerzo es probablemente debido a los cambios que se generan en parámetros de red por el efecto de dopaje o puede estar asociado a la alta relación superficie volumen producto del tamaño nanométrico de los materiales.

Por espectroscopia Raman se encontró un corrimiento de las bandas que sugieren también estructuras con esfuerzos mecánicos. A pesar de que la finalidad de este trabajo no es el estudio de las propiedades mecánicas, hemos encontrado que los resultados de dos técnicas pruebas (Raman y TEM) apuntan que las películas crecidas por rocío pirolítico ultrasónico presentan zonas de esfuerzos mecánicos. Es muy probable que esta característica estructural tenga influencia en las propiedades eléctricas como muestran los estudios hechos por Rupp J. [47], en el que presenta que es posible aumentar la conductividad de materiales electrocerámicos como óxido de cerio y zirconio por efecto del tamaño de grano y los esfuerzos mecánicos. Otros estudios que apoyan este efecto se encuentran en las referencias [48, 49].

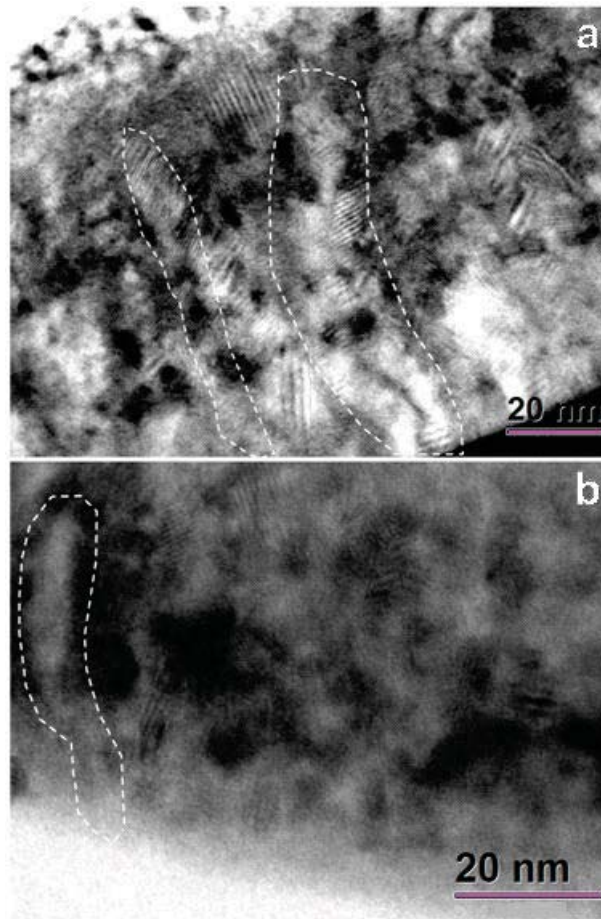


Figura 4.20: Zonas de estrés a) YbSZ 10 % b) YbSZ 12 %

4.6. Evaluación de la estabilidad térmica

Es necesario evaluar la estabilidad estructural, morfológica y mecánica ante los cambios de temperatura ya que las muestras fueron crecidas a una temperatura de 550 °C. Anteriormente se mencionó que las

aplicaciones de estos materiales son para temperaturas cercanas a 600°C , si las películas delgadas de YbSZ presentan la formación de grietas, fracturas o cambios estructurales después de ser sometida a una temperatura mayor que la del depósito no serían adecuadas para su uso como electrolitos en dispositivos como las SOFC de temperatura intermedia.

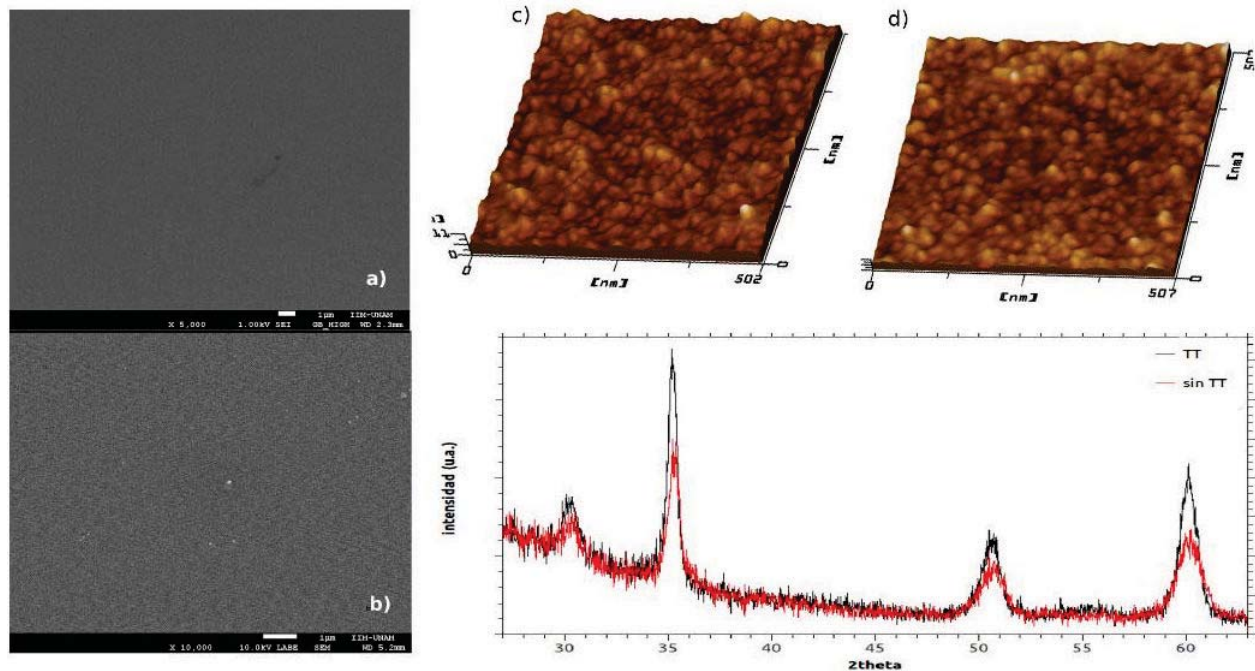


Figura 4.21: Efecto del tratamiento térmico monitoreado por SEM, AFM, XRD

Se evaluó la estabilidad térmica haciendo tratamientos térmicos a 750°C por 250 minutos. Se caracterizaron propiedades de las películas antes y después del tratamiento con XRD, AFM y SEM.

En la figura 4.21 se observan los difractogramas de rayos X para YbSZ al 6% de dopante con y sin tratamiento térmico. El tratamiento no induce un cambio estructural, se conservan la relación de intensidades relativas para todas las señales aunque se hacen más intensas después del tratamiento térmico, esto significa que el material cristaliza más. Se utilizó la ecuación de Scherrer para calcular el tamaño de cristal. El tamaño de cristal inicial estimado es de 5 nm y aumenta a 8 nm, este incremento de tamaño es del 37%. Por AFM no hay un cambio en el tamaño de cúmulos superficiales, se mantienen aproximadamente en 28 nm. Se encontró un cambio de rugosidad cuadrática media de 1.09 a 1.15 nm, que representa un aumento del 5%, estos resultados reflejan que no hay cambios importantes en la morfología superficial, figura 4.21 c) y d). Las imágenes de SEM de la figura 4.21 a) y b) muestran las imágenes con y sin tratamiento térmico, donde tampoco se observan cambios importantes en la microestructura y/o la formación de grietas o fracturas.

El tratamiento térmico genera que la muestra mejore su calidad cristalina pero no genera cambios estructurales, por lo tanto, es estable mecánica y térmicamente.

4.7. Caracterización eléctrica

La caracterización por espectroscopia de impedancia se realizó a presión atmosférica en un intervalo de temperaturas de 100 – 450 °C. En la figura 4.22, se muestran los gráficos de impedancia para la muestra con composición 4YbSZ (crecida a 550°C durante 20 minutos). En estos diagramas, cada punto representa los valores de impedancia real ($Z'(\omega)$) e impedancia imaginaria ($Z''(\omega)$) medidos a una frecuencia ω dada ($\omega = 2\pi f$). En esta figura se aprecia que al aumentar la temperatura el diámetro de los semicírculos de los diagramas complejos disminuye, lo que significa que la resistencia eléctrica del material disminuye. La disminución de la resistencia conforme aumenta la temperatura es un efecto esperado para conductores iónicos, ya que el proceso de conducción es térmicamente activado. Para el resto de las composiciones 6-12% de Yb se obtuvo el mismo comportamiento. Para todas las mediciones eléctricas se despreció la contribución del sustrato ya que su resistencia es varios ordenes de magnitud mayor que la película.

La figura 4.25, muestra un diagrama complejo para la medición de impedancia hecha a 300°C para la muestra 8% YbSZ. En esta imagen se observa la presencia de dos semicírculos traslapados. Cuando en un diagrama complejo existe este comportamiento, indica que hay dos procesos que se pueden diferenciar claramente [43], a cada semicírculo se le asocia una zona diferente del material. Para diferenciar estas zonas se calcula la capacitancia característica, en la figura 4.23 se muestra un ejemplo de como se diferenciaron las señales de los diagramas complejos (ver sección de antecedentes). En este trabajo se encontraron dos procesos identificados como la conducción en bulto para altas frecuencias con capacitancias características 10^{-11} F (primer semicírculo de izquierda a derecha) y el otro semicírculo se asoció a la conducción a través de las fronteras de grano con capacitancias características 10^{-9} F segundo semicírculo de izquierda a derecha).

Con el objetivo de hacer un estudio más completo de esta técnica los resultados se ajustaron en un programa que permite hacer la simulación del circuito eléctrico responsable del fenómeno observado. En general, esta operación toma en cuenta los distintos mecanismos de conducción y polarización que pueden tener lugar en el sistema dieléctrico en estudio (YbSZ) dentro del rango de frecuencias de medición.

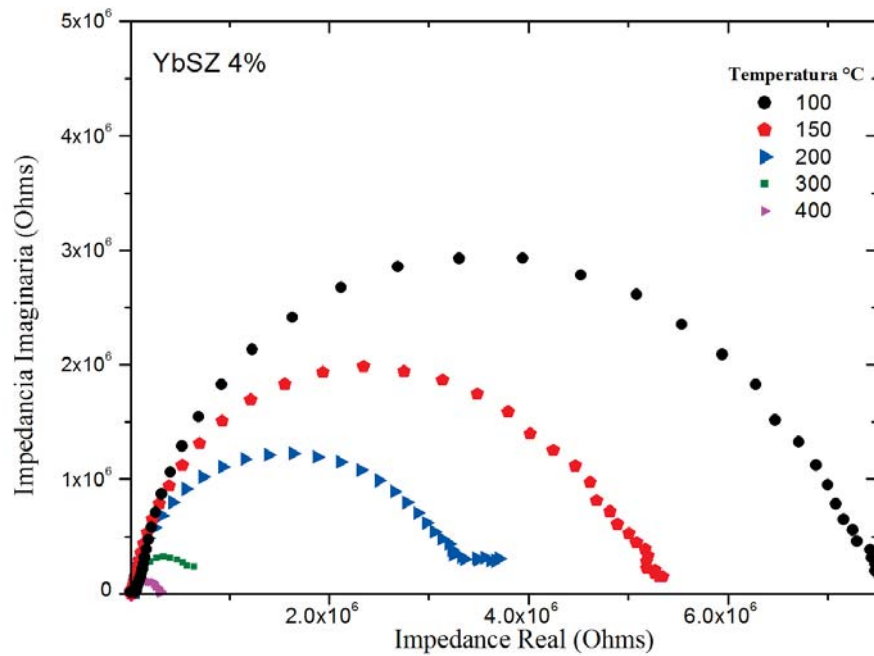


Figura 4.22: Diagrama complejo de parte real vs. parte imaginaria de la impedancia

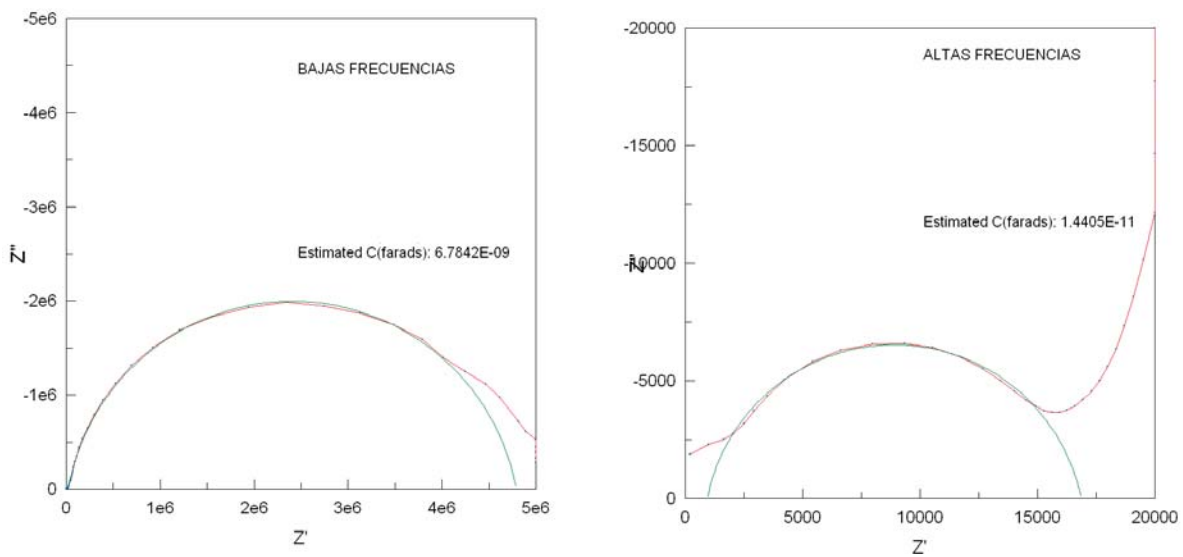


Figura 4.23: Capacitancias características para las señales de altas y bajas frecuencias de las mediciones de impedancia de 4YbSZ a 150°C

Cada arco generado en los planos complejos de impedancia está asociado a un proceso de conducción. Los espectros de impedancia se simularon usando el programa *Zview*. El circuito equivalente que modela

a este sistema consiste de dos elementos en serie. Cada elemento tiene un resistor (R) y un elemento de fase constante (C) conectado en paralelo, ver figura 4.24 a, cada uno de estos arreglos se ajustan al comportamiento de cada zona del material (granos y fronteras de grano). En este trabajo se considero que un ajuste es aceptable cuando el error en la determinación es inferior al 10 %.

El CPE, (por sus siglas en inglés) elementos de fase constante sustituye un capacitor que es el elemento que tradicionalmente se utiliza[36, 50, 51]. En sistemas reales los datos de espectroscopia de impedancia, representados en un diagrama de complejo, suelen mostrar una depresión por debajo del eje real. Este comportamiento no se ha podido explicar totalmente y suele ser asociados a fenómenos tales como: diseño de celda no adecuado, rugosidad superficial, porosidad superficial o reacciones que suceden en varios pasos. A fin de ajustar espectros con depresión a un circuito eléctrico equivalente, suelen utilizarse los CPE. Un CPE es, en realidad, una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos y considera las desviaciones del comportamiento tradicional. 4.25.

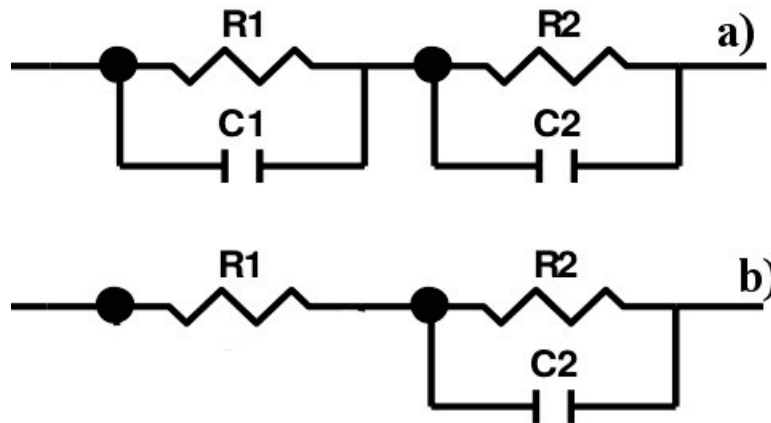


Figura 4.24: Circuitos equivalentes a) bajas temperaturas b) altas temperaturas

Los ajustes para la región de altas temperaturas se realizaron con otro circuito equivalente, porque la señal asociada a la respuesta eléctrica del bulto (semicírculo de la parte inferior izquierda) no se observó. El circuito equivalente usado consiste de una resistencia que sustituye al elemento CPE-R del bulto y la frontera de grano se ajusta con un componente clásico CPE-R 4.24 b.

La resistencia total (R), para cada zona del material se obtuvo de las intersecciones de los semicírculos con el eje de la impedancia real (eje de las abscisas) y la conductividad de las películas delgadas en función de la temperatura de acuerdo a las ecuaciones 4 y 5, la relación $\frac{l}{A}$ es el factor geométrico y ρ es la resistividad, a su vez la conductividad σ es el inverso de la resistividad.

$$R = \rho \left(\frac{l}{A} \right) \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (5)$$

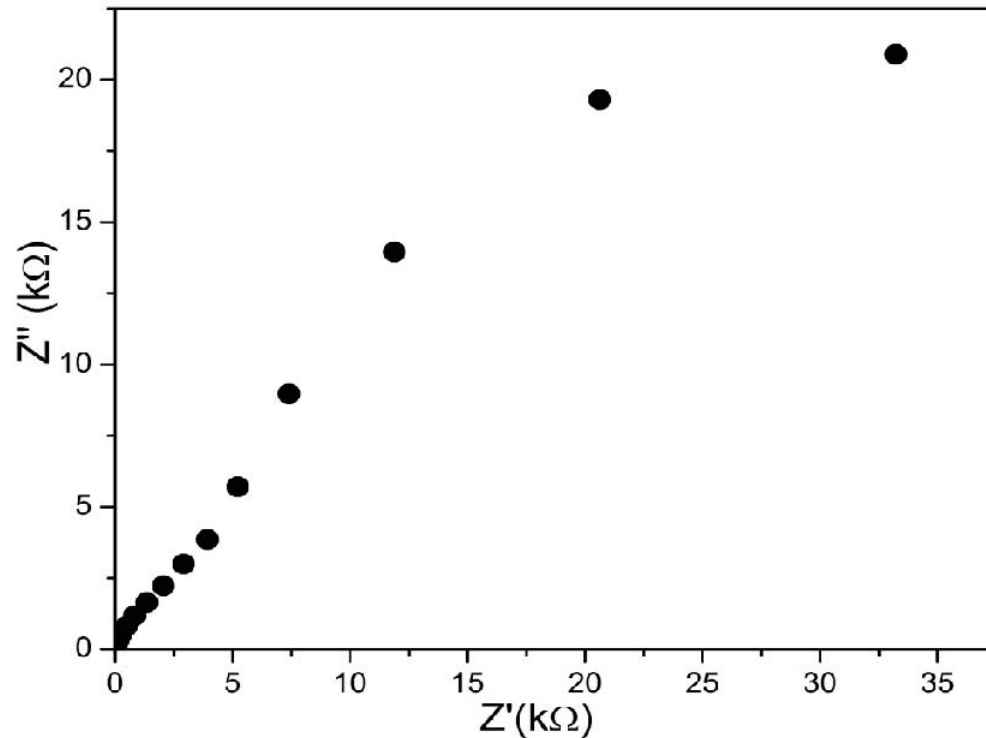


Figura 4.25: Diagrama complejo para 8% YbSZ a 300 °C

Para conductores iónicos monocristalinos en los espectros de impedancia se obtiene solo un arco correspondiente a la polarización del bulto [52]. En los materiales policristalinos la conductividad en frontera de grano y bulto son equiparables y la conductividad de la frontera de grano llega a ser significativamente mayor que la del bulto [53]. En la figura 4.25 el semicírculo del lado derecho corresponde a la frontera de grano y el semicírculo pequeño de la izquierda corresponde al bulto (el diámetro de los semicírculos está asociado con la resistencia y a su vez con la resistividad del material), se observa que la resistencia en el bulto es mucho menor que en frontera de grano.

De acuerdo con los resultados de caracterización estructural obtenida por TEM, XRD y AFM sabemos que las películas obtenidas tienen un tamaño de partícula nanométrico que se reflejan en las propiedades

eléctricas, la resistencia en la frontera de grano es mucho mayor que la resistencia de interior de grano, este comportamiento es clásico en materiales electrocerámicos nanoestructurados [36, 54, 55].

4.7.1. Ajustes del comportamiento eléctrico

Las gráficas de $\ln(\sigma T)$ contra el inverso de la temperatura ($1/T$) presentaron un comportamiento que se pudo ajustar a una línea recta tanto para la frontera de grano como para en interior de ellos. En la figura 4.26 se muestran las gráficas de $\ln(\sigma T)$ vs ($1/T$) para 4% YbSZ. Del ajuste lineal se obtienen las energías de activación para frontera de grano (0.89 eV) y de bulto (0.55 eV). El resumen de las ecuaciones de ajuste se pueden ver en la tabla 4.8.

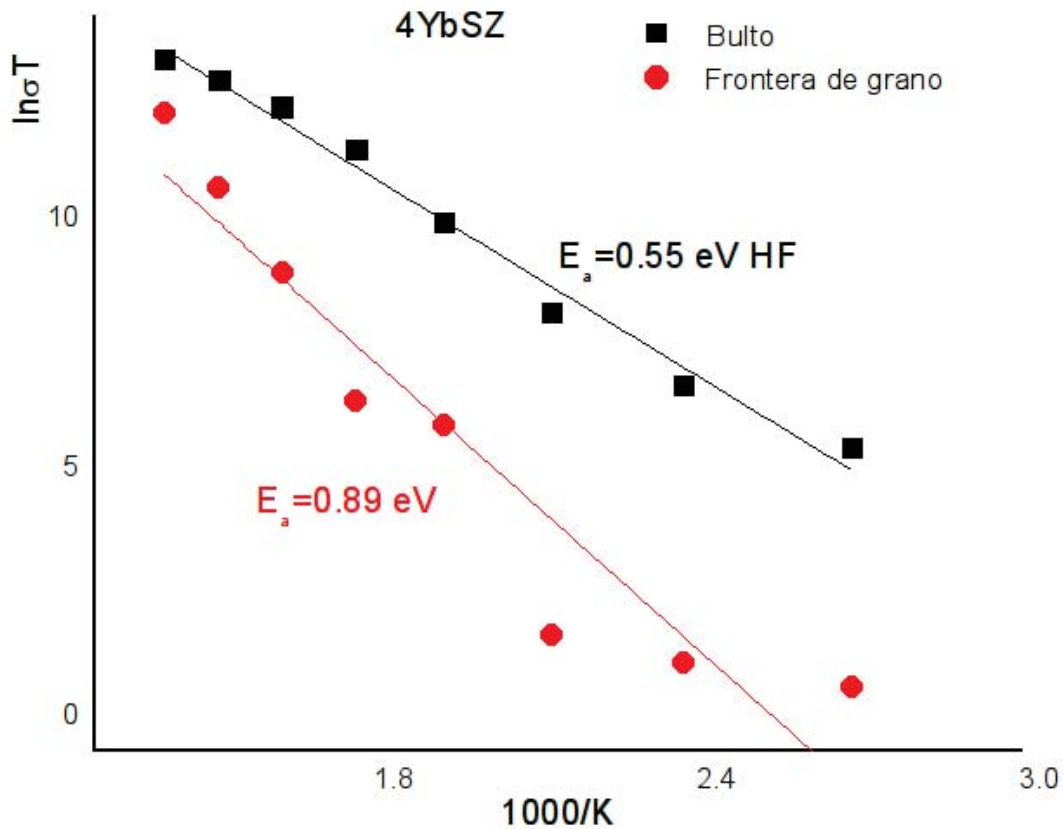


Figura 4.26: Gráfica de $\ln(\sigma T)$ vs ($1/T$) para 4% YbSZ

La energía de activación de los granos es menor a los valores reportados para este material [2]. En este trabajo se esperaba obtener valores similares para la energía de activación, debido a que esta cantidad es un parámetro intrínseco del material y en principio no deberían existir variaciones (independientemente

% de Yb	región	A	E_a (eV)
4	bulto	22.5	0.55
4	frontera de grano	24.1	0.89
6	bulto	23.4	0.68
6	frontera de grano	15.0	0.47
8	bulto	16.3	0.82
8	frontera de grano	6.1	0.25
10	bulto	25.7	0.87
10	frontera de grano	12.5	0.47
12	bulto	33.6	1.45
12	frontera de grano	7.0	0.29

Tabla 4.8: Valores de la la energía de activación (E_a) para grano y frontera de grano de las películas preparadas, A representa el factor pre-exponencial del ajuste.

del método de preparación o las características morfológicas). En este trabajo la disminución de la energía de activación se asocia a varios fenómenos, primero a los estados de esfuerzo que se encontraron por TEM, que existen reportes previos que asocian cambios en las propiedades eléctricas cuando un material esta sometido a un considerable campo de esfuerzos [47, 49].

La gráfica de la energía de activación de grano (bulto) y frontera de grano contra la cantidad de dopante se aprecian en la figura 4.27. En el bulto la energía de activación aumenta conforme aumenta la cantidad de dopante. En lo que respecta al comportamiento de la frontera de grano se encontró que la energía de activación disminuye con el incremento de la cantidad de iterbio, el valor máximo fue para YbSZ y el valor mínimo para YbSZ. En la referencia [2] se reportan resultados similares.

La relación entre la energía de activación y la cantidad de iterbio se puede explicar en términos de las diferentes tipos de energías que están involucradas en el mecanismo de transporte iónico.

La energía de activación asociada al proceso de conducción del bulto, ecuación 6, es la suma de la energía de migración (E_m) de los iones óxido a través de la estructura del óxido de zirconio y la energía de atracción (E_b) entre los cationes y las vacancias de oxígeno que se generan por la sustitución. En este caso cuando se agregan bajas concentraciones de dopante (Yb^{3+}), la energía de migración es el término que domina la energía de activación de todo el sistema.

$$E_a = E_m + E_b \quad (6)$$

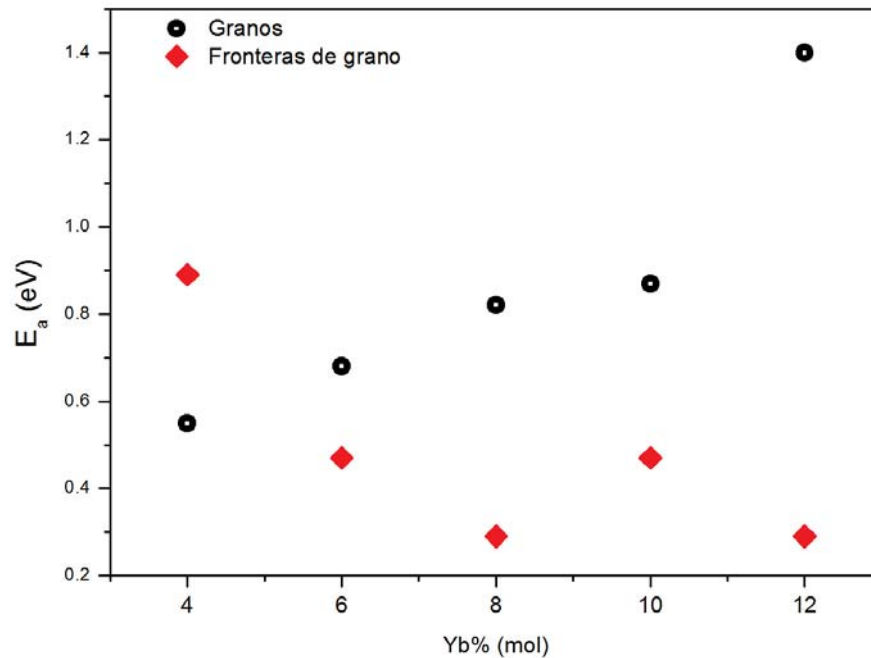


Figura 4.27: Energía de activación contra cantidad de dopante para la frontera e interior de los granos

Cuando la cantidad de dopante aumenta poco a poco la energía de activación crece debido a que la energía del enlace dopante-oxígeno es más fuerte (Yb-O) que el enlace (Zr-O). Si consideramos que la energía de activación depende de dos términos, E_m y E_b , la energía relacionada con la movilidad de las vacancias se ve afectada cuando se introduce un catión que enlaza más fuerte con la especie móvil, en consecuencia E_a del sistema aumenta. También al aumentar la cantidad de dopaje la energía de la atracción vacancia-catión se incrementa y el término E_b es el predominante. Como resultado se obtiene un aumento de E_a con la cantidad de dopaje, como se aprecia de manera remarcada en nuestros resultados.

Las energías de activación de las fronteras de grano resultaron ser menores que en el interior de los granos para bajas concentraciones de dopante. La disminución de la energía de activación de la frontera de grano también ha sido observada en películas delgadas cuando el tamaño de grano es nanométrico [48, 56]. Este comportamiento puede ser explicado por la teoría de carga espacial, según ésta, el potencial acumulado en la frontera de grano se modifica si hay difusión de cationes dopantes en los alrededores de la frontera de los granos. Por ejemplo, una cantidad de cargas negativas se pueden introducir a las fronteras de grano por el efecto de la sustitución de Zr^{4+} por Yb^{3+} . En las imágenes de mapeo elemental de SEM se sugiere que hay acumulación de Yb^{3+} en algunas zonas de la película, este efecto sumado a

los resultados encontrados de E_a apuntan a que en las películas se afecta el potencial de la zona de cargas espaciales.

Otros aspectos se deben considerar en la conducción de las fronteras de grano cuando tenemos muestras nanoestructuradas como los fenómenos de percolación al incrementar la relación de área de las fronteras de grano.

Se encontró que la conductividad con respecto a la cantidad de dopante tiene la siguiente tendencia $4\% > 6\% > 10\% > 12\% > 8\%$. En las figuras 4.28 y 4.29 se puede apreciar directamente la dicho comportamiento tanto para grano, como para frontera de grano.

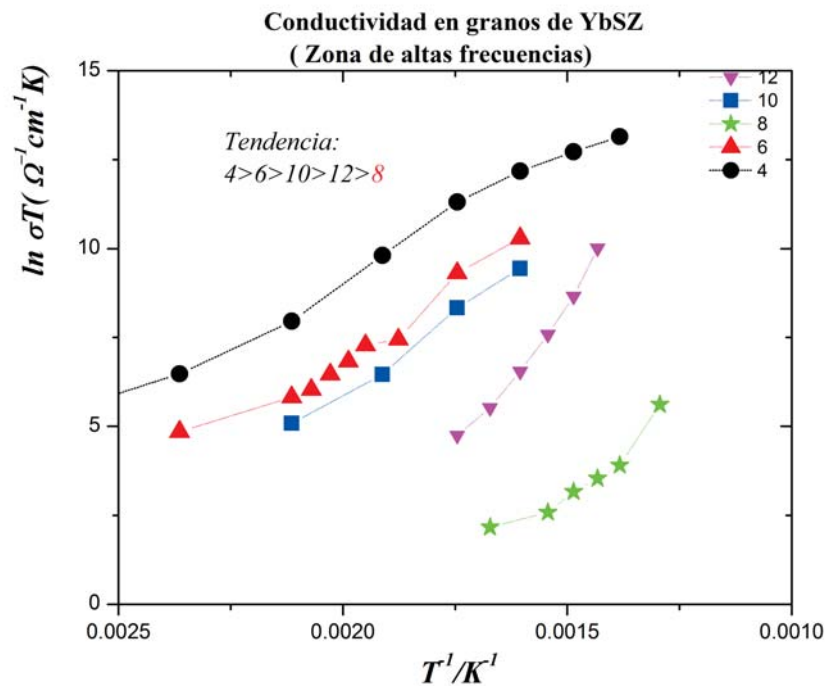


Figura 4.28: Gráficas de Arrhenius para la conductividad del bulto de YbSZ

Se calculó la conductividad total con considerando las contribuciones del grano y de las fronteras de grano. Los valores de conductividad a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ se muestran en la gráfica de la figura 4.30. Conforme aumenta la cantidad de dopante la conductividad total del sistema disminuye, la muestra menos conductora 12% YbSZ y la más conductora 4% YbSZ hay un orden de magnitud de diferencia.

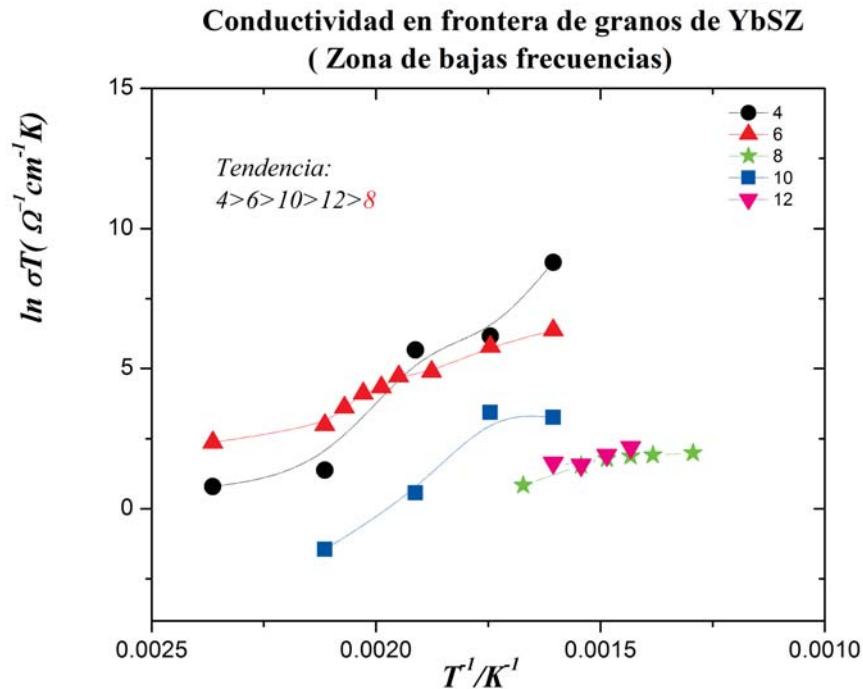


Figura 4.29: Gráficas de Arrhenius para la conductividad de la frontera de grano de YbSZ

Yb (%)	Tamaño de grano (nm)	Ea (eV)* (bulto)	Ea (eV)* (Frontera de grano)	σ_{total}^*
4	6.6	0.55	0.89	0.64
6	9.7	0.68	0.47	0.32
8	5.3	0.82	0.29	0.17
10	10.6	0.87	0.47	0.054
12	6.9	1.4	0.29	0.021

Tabla 4.9: Resumen de las propiedades eléctricas

4.7.2. Determinación de la magnitud de la banda prohibida

En la sección anterior se encuentran los resultados de conductividad para las películas de YbSZ a 400 °C. La conductividad de YbSZ puede tener contribución de procesos iónicos y/o electrónicos, cuando eso ocurre la suma de ambas contribuciones da lugar a un material mixto de conducción iónica-electrónica.

Para descartar o identificar la presencia de conducción electrónica se hicieron mediciones de transmitancia para determinar la magnitud de la banda prohibida entre las bandas de conducción y valencia del material utilizando el modelo de Tauc [57].

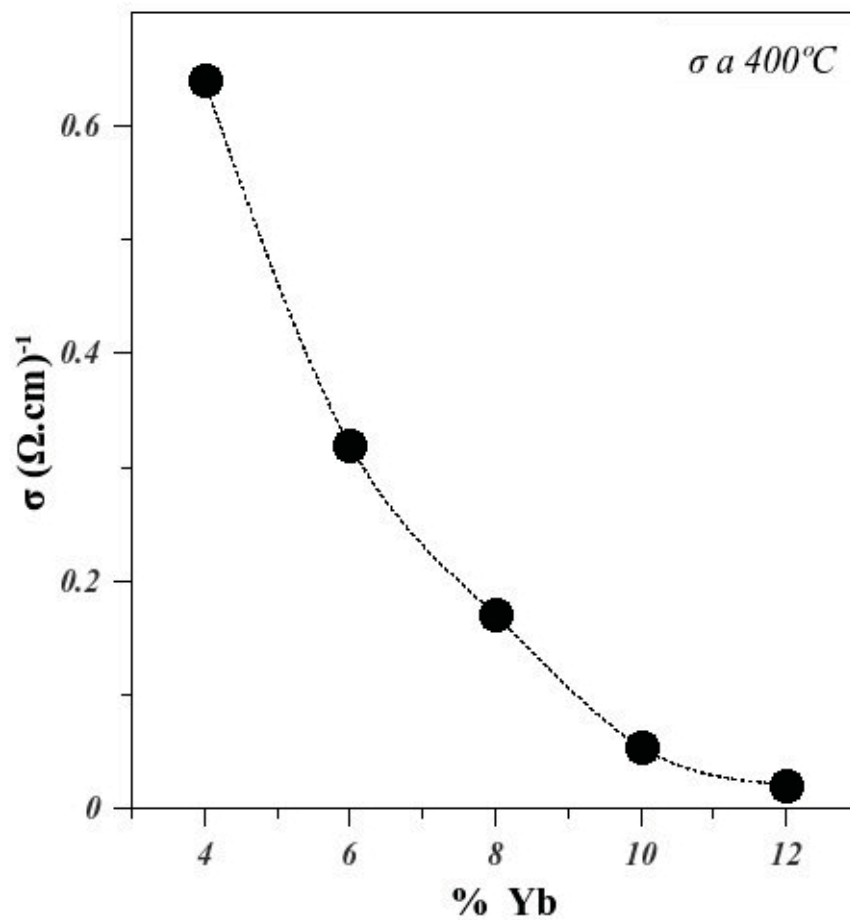


Figura 4.30: Conductividad total a 400°C con respecto a la cantidad de dopante

La magnitud de la banda prohibida permite clasificar los materiales de acuerdo a sus propiedades de conducción, pueden ser aislantes, semiconductores y conductores. En un conductor las bandas de conducción y valencia se encuentran traslapadas, o sea, no hay banda prohibida o es muy pequeña. Los semiconductores en general tienen bandas prohibidas menores a 4 eV y un aislante eléctrico tiene bandas prohibidas mayores a 4 eV.

El modelo de Tauc[57] se puede utilizar para determinar la magnitud de la banda prohibida de materiales cristalinos, el valor de la banda se obtiene de una gráfica de coeficiente de absorción contra la energía de los fotones incidentes.

En la figura 4.31 se presenta una gráfica de Tauc del coeficiente de absorción contra la energía de los fotones incidentes a temperatura ambiente. En esta figura se observa un solo borde de absorción, el cual es asociado a una transición entre bandas de conducción y valencia directa. El espectro que se muestra

en la gráfica corresponde a la muestra 4%YbSZ. En dicha figura se muestra el ajuste lineal en la región del mayor crecimiento exponencial de la absorción. La intersección del ajuste lineal con el eje de las y corresponde con la magnitud de la banda prohibida.

La magnitud de la banda prohibida determinada a partir de la gráfica de la figura 4.31 es de 3.7 eV. El óxido de zirconio puro tiene una magnitud de banda prohibida de 5 eV, la cual puede ser modificada por cambios estructurales y/o de composición química[58]. En este trabajo el valor de la banda prohibida disminuyó hasta 3.7 eV. Para considerar la contribución de conducción electrónica en estas muestras comparamos las energías de activación obtenidas por espectroscopia de impedancia (< 1 eV) y usando modelo de Tauc (> 3 eV). La diferencia de energía considerando como portadores de carga iones o electrones es superior a 2 eV, siendo los iones de oxígeno (O^{2-}) la especie móvil que representa el menor costo energético en el proceso de conducción, este análisis de energías indica que la conducción electrónica no representa un mecanismo de conducción predominante en las películas preparadas. Este resultado apunta a que la conducción de películas de YbSZ corresponde a un proceso térmicamente activado y el mecanismo principal de conducción es iónico.

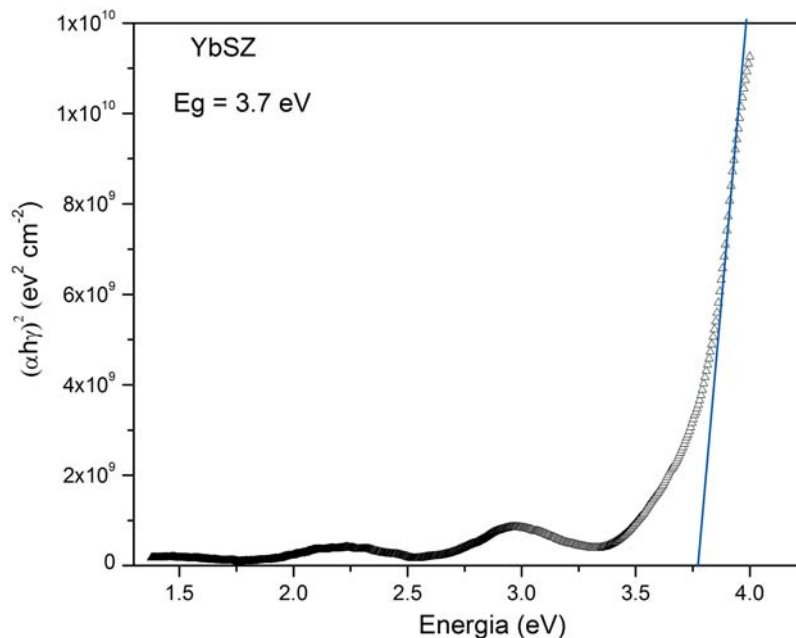


Figura 4.31: Espectro de transmitancia para 4%YbSZ

Capítulo 5

CONCLUSIONES

- Usando la técnica de crecimiento de rocío pirolítico ultrasónico se obtienen películas delgadas del sistema YbSZ con características deseadas para un electrolito sólido como: estabilidad térmica, homogeneidad y densidades altas ($\rho > 90\%$).
- La técnica de rocío pirolítico ultrasónico permite que el iterbio se incorpore proporcionalmente de acuerdo con la concentración de la disolución precursora, las películas producidas tienen una composición química uniforme.
- Las películas son tolerantes a los tratamientos térmicos sin presentar cambios de fase o formación de grietas, por lo que el uso de estos materiales en dispositivos de temperaturas intermedias es posible.
- Las películas obtenidas muestran una mezcla de fases cristalinas cuando la cantidad de iterbio es menor al 8%, para cantidades mayores se estabiliza la fase cúbica.
- El depósito de YbSZ sobre silicio genera zonas de esfuerzos mecánicos que se observaron directamente por TEM, estas zonas tienen alta acumulación de defectos que suelen ser vías rápidas de conducción.
- La suma de las propiedades mecánicas, estructurales y morfológicas dan como resultado películas delgadas de YbSZ con conductividad iónica importante. Se obtuvo un máximo de conductividad para la muestra crecida con un 4 mol de iterbio a 400°C de $0.64 (\text{Ohm.cm})^{-1}$, la conductividad

de esta muestra es un orden de magnitud mayor que su homólogo YSZ.

- Del análisis de transmitancia se obtiene que la magnitud de banda prohibida es de 3.7 eV, este resultado señala que el mecanismo de conducción predominante es por vacancias de oxígeno (ya que la energía de activación determinada por la técnica de espectroscopia de impedancia es de 1 eV).
- Los resultados mostrados en este trabajo abren un nuevo horizonte en el estudio del sistema YbSZ para su uso como sustituto de YSZ, por las mejores propiedades eléctricas encontradas a lo largo de este trabajo de investigación.
- Es necesario hacer estudios más detallados acerca de cada variable que influye en el comportamiento eléctrico de YbSZ, para en un futuro diseñar películas con propiedades eléctricas deseadas a partir de sus propiedades morfológicas y estructurales.

CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS

Research Article

Understanding the High Ionic Conductivity in Nanostructured Ytterbium Stabilized Zirconia Thin Films

**A. Benítez-Rico,¹ M. F. García-Sánchez,² M. Picquart,³
B. M. Monroy-Peláez,¹ and G. Santana-Rodríguez¹**

¹*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito Exterior s/n, A.P. 70-360, Coyoacán, 04510 México, DF, Mexico*

²*Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas, Instituto Politécnico Nacional, Avenida I.P.N. 2580, Gustavo A. Madero, 07340 México, DF, Mexico*

³*Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, A.P. 55-534, Iztapalapa, 09340 México, DF, Mexico*

Correspondence should be addressed to G. Santana-Rodríguez; gsantana1963@yahoo.com.mx

Received 27 February 2015; Accepted 28 July 2015

Academic Editor: Weihua Shen

Copyright © 2015 A. Benítez-Rico et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Recently, high ionic conduction has been reported in nanostructured materials. This increase in conductivity can be important in technological applications, including micro-Solid Oxide Fuel Cells, so the understanding of this phenomenon is essential. In this work, XRD, Raman spectroscopy, SEM, EDS maps, and UV-Visible spectroscopy measurements are used to have an insight into the relationship between structural and electrical properties in nanostructured ytterbium stabilized zirconia (YbSZ) thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. Raman measurements allowed the identification of a mixture of tetragonal and cubic phases at 4% of Yb doping, which cannot be detected by XRD, while the compositional maps suggest that Yb can be located preferentially in the grain boundaries. Changes in the activation energy values in bulk and grain boundaries are related to the small grain sizes (≤ 10 nm). UV measurements support the ionic nature of the charge transport. These results indicate that the high conductivity is a consequence of different physical parameters in the films such as stress in the materials, different crystalline phases, impurities diffusion to the grain boundaries, and the presence or absence of electronic conduction. A model that explains the increase of conductivity in nanostructured materials must include all these aspects.

1. Introduction

The search for clean and renewable energy sources is imperative today. Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) technology has a substantial potential for application in clean and efficient electric power generation. A SOFC is an electrochemical conversion device that produces electricity directly from oxidizing hydrogen (a zero-emission fuel) at temperatures that can be as high as 1000°C. This high temperature is essentially due to the low ionic conductivity of solid electrolytes at lower temperatures. There is significant interest in decreasing the SOFC operating temperature to an intermediate range to improve chemical and mechanical stability and reduce the cost, increasing its competitiveness [1]. Enhancing the ionic transport in the electrolyte and cathode materials is a key factor for this purpose. Recently, it has been demonstrated

that nanostructured materials and nanoscale heterolayered oxides show increased transport properties, which reinforces their potential as electrolytes in SOFC [2–6]. But the physical basis of this phenomenon is not fully understood yet [7–11].

Yttrium stabilized zirconia (YSZ) has long been used as electrolyte in Solid Oxide Fuel Cells. The specific grain boundary conductivity in polycrystalline electrolytes is usually at least two orders of magnitude lower than that of the grain bulk, leading to a blocking effect of oxygen ion transport as well as lower ionic conductivities at low temperatures. In order to improve the conductivity in grain boundaries, the optimization of synthesis processes for such materials is of great importance. During the last years, considerable attention has been focused on the deposition of smooth, homogeneous, and dense nanostructured thin films of YSZ for μ -SOFC applications [1–3, 12–14]. However, it is known

that there are other rare earth dopants that can be used to stabilize zirconia with better electrical performance, in particular, Yb [15]. A lot of previous works have been devoted to studying the properties of bulk ytterbia stabilized zirconia [16–18]; however nanostructured thin films of this material have been little explored as electrolyte for applications in μ -SOFC.

Among the varieties of deposition processes available to prepare ytterbium stabilized zirconia (YbSZ) thin films, the spray pyrolysis techniques are very attractive for industrial applications since they allow the deposition of a wide variety of ceramic films over large areas with a simple process at low costs. In particular, ultrasonic spray deposition (USD) can generate a small and homogeneous droplet size which results in high quality films. Among other benefits, it also offers the possibility to dope thin films just by adding a salt containing the dopant atom to the spray solution precursor. This technique was originally used for production of nanometer-sized powders [20]. However, it can also be optimized to obtain thin films with nanometric grain size [3, 4].

In a previous work, we prepared nanostructured YbSZ thin films with high ionic conduction [5]. Since grain boundaries are the limiting factor in the conductivity of polycrystalline materials and nanostructured materials increase considerably the amount of grain boundaries, this is a contradictory result without explanation. While transport mechanisms in bulk materials are well understood, interfacial transport mechanisms in these materials are still a promising research field. In order to contribute to the understanding of the physical basis behind the increased ionic conductivity in these nanomaterials, in this work we focus on the morphology, compositional homogeneity, and optical band gap of nanostructured YbSZ thin films in order to gain insights to explain the unique electrical properties of these materials.

2. Materials and Methods

The experimental setup shown in García-Sánchez et al. [3] was used. Both (100) n-type, 200 Ω -cm single crystalline silicon slices and Corning glass were used as substrates. The precursor solution was prepared by dissolving calculated mixtures of zirconium (IV) acetylacetonate (98%) and ytterbium acetate tetrahydrate (99.9%) from Sigma-Aldrich Chemicals in anhydrous methanol (Fisher 99.9%). Different ytterbium/zirconium molar ratios (between 0.04 and 0.12 mol percent) were used, the substrate temperature was fixed at 550°C, and the carrier and director gas flow rates were 1.5 L/min and 3.5 L/min, respectively. More details were reported in [5]. Thermal annealing at 700°C was performed to all the samples in order to improve the crystallinity and avoid the presence of organic residues from precursors.

Surface morphology and energy dispersive X-ray analyses were performed with a field-emission scanning electron microscope JEOL-7600F at 1 kV and 15 kV, respectively. The samples were observed in planar view without any further preparation, using low voltages to avoid surface charging. X-ray diffraction patterns were obtained with a Rigaku DMAX 2200 equipment using the $\text{CuK}\alpha$ wavelength, the

XRD spectra were obtained for theta angles from 2° to 70° with steps of 0.020°. The unit cell parameters were calculated using the Celref3 program.

The Raman spectra were recorded using a T64000 Jobin-Yvon Horiba triple monochromator using a microscope objective $\times 100$. The excitation source was the 514.5 nm line from an Ar⁺ Lexcel laser. All measurements were performed at room temperature in open air. The sample was irradiated at a power of 20 mW at the laser head. Ten accumulations with an integration time of 1 min were performed on each sample in the range 10–1200 cm^{-1} . The Raman signal was detected by a cooled CCD. Transmittance measurements were recorded in a UV-Vis spectrometer Jasco V-630 in a two-beam configuration. The optical band gap was calculated by the Tauc model from the UV-Vis transmission data.

AC conductivity was measured using a frequency-response analyzer (SOLARTRON SI 1260 with dielectric interface) in the frequency range 0.01 Hz–10 MHz to investigate the electrical properties for temperatures between 100 and 450°C. A parallel pattern of two platinum electrodes was sputtered on the film surface to be used as electrodes. Impedance diagrams were simulated, using the Zview program, by a series network of two subcircuits, each one consisting of one resistor and one Constant Phase Element (CPE) in parallel, as detailed in our previous work [5].

3. Results and Discussion

Figure 1 presents the XRD pattern for the film grown with 4% of ytterbium. In the same figure the theoretical peaks corresponding to tetragonal (JCPDS file number 017-0923) and cubic (JCPDS file number 013-0307) zirconia phases are presented [5]. It is noteworthy that the XRD signals corresponding to these two phases are overlapped. Three crystalline phases are reported in stabilized zirconia: monoclinic, tetragonal, and cubic. The cubic phase is the most stable one and it is usually assumed to be present in the XRD pattern. But other phases have been reported in nanometric zirconia thin films or for low dopant concentrations [15, 19–22]. The solid solution is substitutional where the Yb^{3+} ions occupy the Zr^{4+} ion sites, creating oxygen vacancies (inset of Figure 1). The presence of different crystalline structures is associated with the differences in cation sizes, along with the possible ordering of Yb^{3+} ions and, consequently, the oxygen vacancies. As the ionic conduction depends directly on the vacancies distribution, precise phase identification is important to analyze the conduction mechanisms in these materials. But this precise phase identification is very difficult by XRD.

Raman measurements were performed in order to clarify the identity of the crystalline phases in these films (Figure 2). The Raman spectra of oxide ceramics typically contain a large amount of information, extracted from the band positions, their intensities, and their shapes. The spectra of the tetragonal, cubic, and monoclinic phases of zirconia are sufficiently different to enable a qualitative analysis [23]. Each structure exhibits specific features that can be assigned to an actual spectral signature of the studied phases. In Table 1 we show all the peaks reported for the different

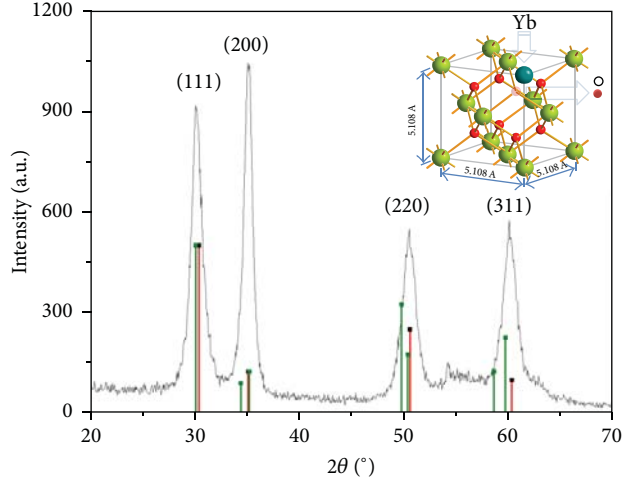


FIGURE 1: XRD pattern of the film grown with 4% of ytterbium. The theoretical reflections of the cubic (red) and tetragonal (green) phases in YbSZ are presented in the figure. The crystalline structure where the Yb positions and vacancies are presented is shown in the inset. Reprinted with permission from [5].

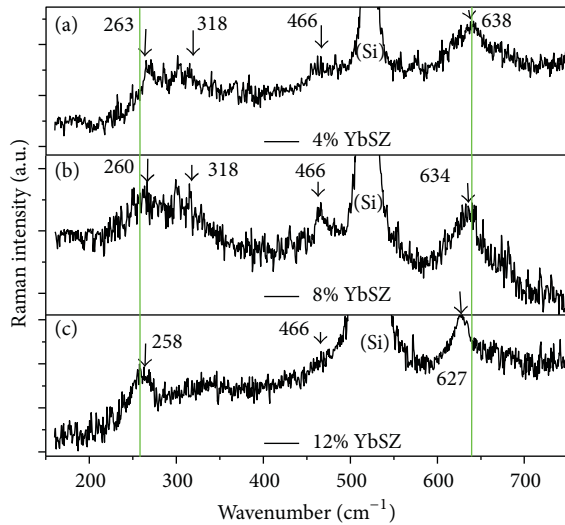


FIGURE 2: Raman spectra of samples with 4, 8, and 12% of ytterbium.

phases of zirconia. For the monoclinic phase, 13 peaks are distinguished, notably a doublet at 178 and 190 cm^{-1} and an intense peak at 474 cm^{-1} , which are not appreciated in the spectra of Figure 2. Nevertheless, small peaks around 303 cm^{-1} are present for low Yb concentrations, indicating that traces of monoclinic phase can be present in the samples, as noted before in XRD measurements [5]. On the other hand, for the tetragonal phase, five peaks are distinguished. The most characteristic are a sharp band at 142 cm^{-1} , a broader band from 250 cm^{-1} to 350 cm^{-1} , and two other peaks localized at 466 and 638 cm^{-1} . The first peak does not appear in the Raman spectra of Figure 2, but the last two peaks are clearly observed for low Yb concentrations

TABLE 1: Reported peaks for different zirconia phases (cm^{-1}) [19].

Cubic	Tetragonal	Monoclinic
142	142	178
		190
		219
256	256	303
	320	331
		345
		379
466	466	474
		500
		534
		559
		615
628	637	638

(Figure 2(a and b)), which indicates the presence of the tetragonal phase. The similarities between the spectra corresponding to cubic and tetragonal phases are explained by the proximity in their crystal lattice parameters. In Table 1 we underline the coincident peaks between tetragonal and cubic phases in bold font. The most representative difference between Figure 2(a, b and c) is the shift observed in the position of the band at 627 cm^{-1} corresponding to the oxygen and cation ions F_{2g} stretching Raman mode of the cubic phase with respect to the position of the band at 638 cm^{-1} corresponding to the tetragonal phase. This indicates that for the samples presented in Figure 2(a and b) mixtures of tetragonal and cubic phases are present. As the ytterbium percent in the zirconia matrix increases, the peak tends towards 627 cm^{-1} demonstrating that with increasing Yb concentrations our samples are stabilized in the cubic phase.

The presence of stress in the network can cause shifts of the Raman frequencies. Therefore, the observed Raman shifts corresponding to the different bands shown in Figure 2(a and b) can be induced by the residual stress caused by the change in network parameters between cubic and tetragonal phases. The largest shifts are observed at lower Yb impurity concentrations due to the mixture of phases existing in these materials while a minor shift in the peaks is observed for the samples stabilized in the cubic phase as shown in Figure 2(c). But the latter can only be analyzed from a qualitative point of view because it is very difficult to quantify how stressed the films are based on the observed shifts due to multiple factors involved during Raman measurements.

XRD and Raman results evidenced a mixture of phases at low concentrations of ytterbium in the films. In order to relate these results with the electrical properties, the lattice parameter, grain size, activation energy, and total conductivity at 450 $^{\circ}\text{C}$ reported in our previous work [5] are presented

TABLE 2: Structural and electrical properties of prepared films. Reprinted with permission from [5].

Yb (%)	Grain size (nm)	Lattice parameter (nm)	E_a (eV)* (grains)	E_a (eV)* (grain boundaries)	σ_{total} * (Ωcm) ⁻¹
4	6.6	5.10 ± 0.03	0.55	0.89	0.64
6	9.7	5.09 ± 0.02	0.68	0.47	0.32
8	5.3	5.10 ± 0.03	0.82	0.29	0.17
10	10.6	5.10 ± 0.02	0.87	0.47	0.054
12	6.9	5.11 ± 0.02	1.40	0.29	0.021

* E_a represents the activation energy and σ_{total} the total conductivity at 450°C.

in Table 2. With grain sizes between 5.3 and 10.6 nm and a lattice parameter of 0.51 nm, around 28 to 55% of the unit cells in the grain are located in the surface. Then, stress in the lattice, inferred from the Raman spectra, is a very important factor. However, the link between grain size, lattice-strain state, and ionic transport remains unclear. The presence of stress in the grains influences two important conduction processes: the migration space, quantified as the cation-cation distance that represents a bottleneck for the oxygen migration, and the bond strength between the oxygen and the nearest cation preventing the oxygen from migrating. Recent theoretical studies indicate that the macroscopic oxygen diffusivity increases exponentially in YSZ up to a critical value of biaxial tensile strain, with a more significant impact at lower temperatures [8]. In strained regions, the cationic or anionic lattice positions can be off-centred compared to the zero-strained bulk ceramics. Moreover, the electrical conductivity of polycrystalline thin films is influenced by the intrinsic space charge effect and extrinsic segregation of impurities to the grain boundaries [24]. Keppner et al. [11] developed a model where they can estimate the thickness of the strained interface due to mismatch between YSZ/ Y_2O_3 thin films. The interface thickness, which determines the point at which the initial strain is relaxed to a value $1/e$, is between 8 and 11 nm. Even when taking into account the differences in preparation, we note that the reported interface thicknesses are in the order of the grain sizes reported in this work.

The maximum conductivity is obtained for films with 4% of Yb (Table 2), which contrasts with the results in bulk materials where the maximum of conductivity is reported at 8–10% of Yb. Moreover, the activation energy of grains increases with the ytterbium percent, while the activation energy of grain boundaries decreases [5]. Even when the presence of stress partially explains the conductivity in grains, other morphological and compositional aspects must be considered. Figure 3 shows SEM images of films with 4, 8, and 12% of ytterbium precursor. The figure shows that the morphology presents important changes with the Yb compositions at the nanometric scale. Films with 4% of Yb are dense and smooth, although some nanocracks are observed in the surface. When the Yb composition increases to 8%, a rougher surface is observed. For compositions higher than 12%, the amount and size of cracks increase. It is important to mention that the cracks cannot be observed at lower resolutions. As all

samples were measured in the same conditions and the cracks are specifically located in between grains, we speculate that these changes in morphology are related to differences in the grain boundaries, in the intergrain connection, and maybe in the composition.

Figure 4 shows a compositional map of Yb, Zr, and O in the film with 4% of Yb. A homogeneous distribution of O and Zr in the film can be observed (Figures 4(a) and 4(c)). In contrast, the ytterbium distribution shows black holes (Figure 4(b)). This distribution can be due to the fact that there is only 4% of Yb in the film. On the other hand, it could also be related with a preferential location of Yb in the grain boundaries. Even though EDS analysis is not conclusive, Yb migration to the grain boundaries has an important effect in the electrical properties as discussed in the following part. Research about elements diffusion (Si, Fe) has demonstrated that grain boundary diffusion of cations is commonly many orders of magnitude faster than bulk diffusion in metal oxides with fluorite structure [24]. The increment in conductivity and the decrease in activation energy for grain boundaries can be explained in the context of the space charge effect theory. The space charge potential can be changed by the doping or in-diffusion of aliovalent ions along the grain boundary. For example, effective negative charges can be introduced into the grain boundaries through substitution of Zr^{4+} by Yb^{3+} , resulting in a decrease of the space charge potential. Meng et al. [24] reported an increase of 6-7 times in conductivity for YSZ columnar films after Fe diffusion into the grain boundaries. It is not possible to quantify the elemental composition in grain boundaries by EDS, but it can be a very important aspect that affects the reported increase in conductivity. There are other aspects which must be considered in the understanding of high ionic conduction in grain boundaries. If a percent of the grain boundaries block totally the ionic conduction, increasing the amount of grain boundaries also increases the percolative ways of conduction, which can be another cause for the high ionic conduction in nanocrystalline materials.

In some cases, the increase in conductivity is associated with the presence of electronic conduction in the material. Figure 5 presents the absorption coefficient for the sample with 4% of ytterbium deposited onto a Corning glass substrate. It is the sample with higher conductivity. The obtained optical gap is too high (3.7 eV) compared to the conduction activation energy reported in Table 2 [5]. This indicates that

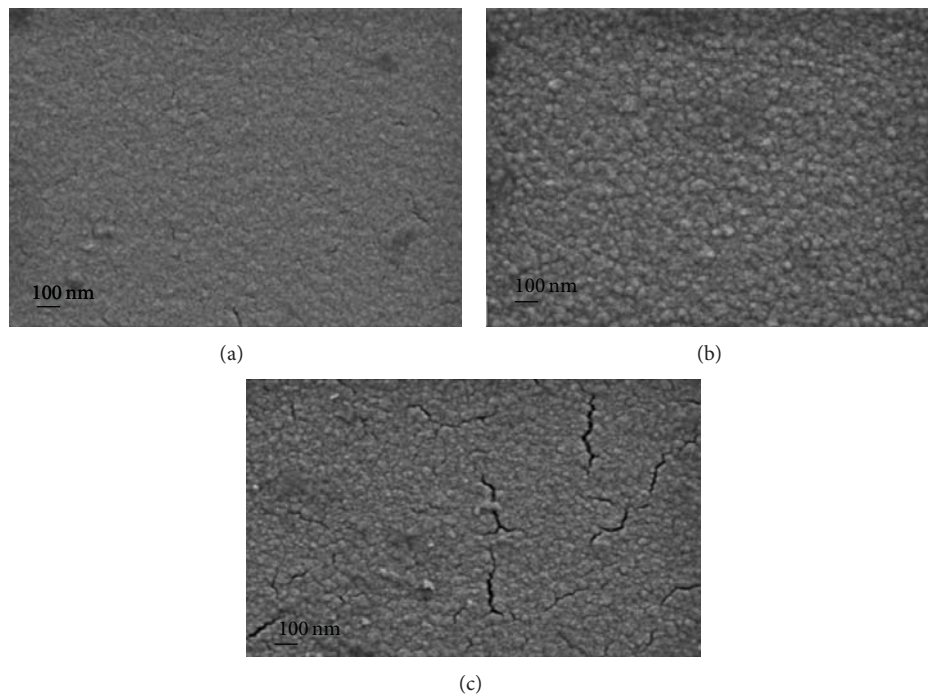


FIGURE 3: SEM images of films with 4 (a), 8 (b), and 12% (c) of ytterbium.

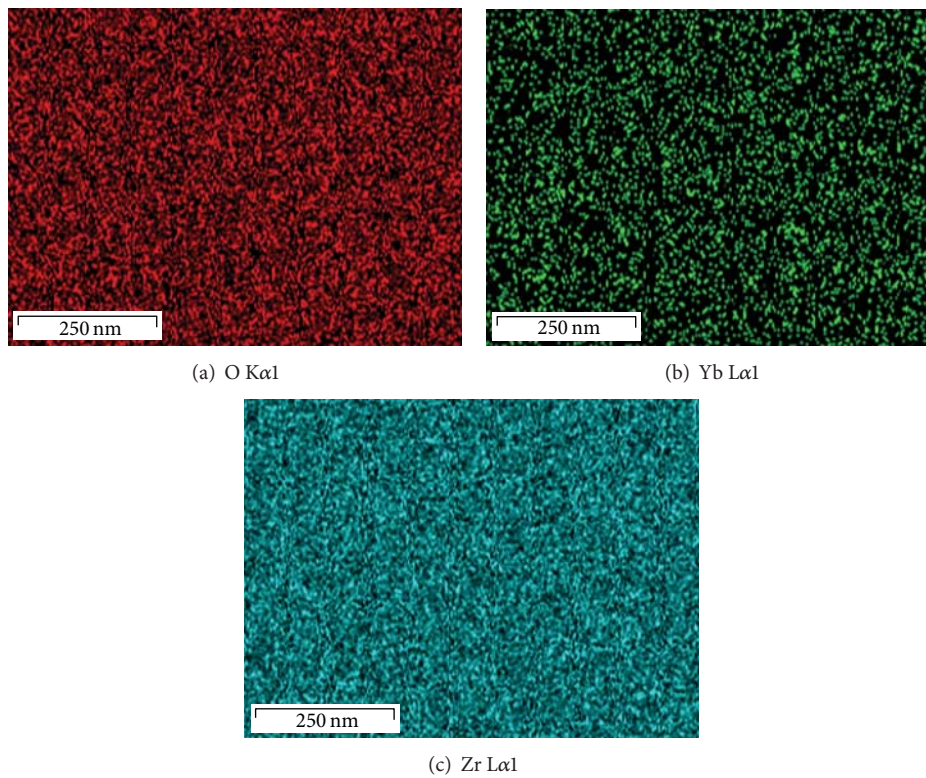


FIGURE 4: EDS map of (a) oxygen, (b) ytterbium, and (c) zirconium.

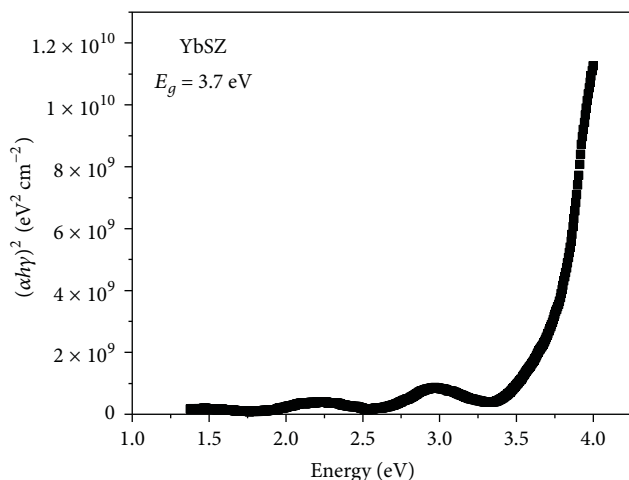


FIGURE 5: Absorption coefficient spectra for sample with 4% of ytterbium.

the electronic conduction should not be representative in the conductivity values reported in Table 2.

4. Conclusions

In this work, Raman spectroscopy measurements allowed the identification of a mixture of zirconia tetragonal and cubic phases with 4–8% of Yb, which cannot be detected by XRD. Compositional maps suggest that Yb can be located preferentially in the grain boundaries, which can decrease the space charge potential in these regions and be one of the causes of the anomalous increase of grain boundary conductivities. Changes in the activation energy values in grain and grain boundaries are related to the small grain sizes. The fact of obtaining the maximum conductivity at 4% of ytterbium (which is lower than the one reported in bulk materials) may be related with the stress and the mixture of phases (cubic and tetragonal). However, the changes in morphology and composition have a very important influence, especially in the analysis of the grain boundaries conduction, which determines the total conduction in these materials. UV measurements show that the films have a wide electronic band gap, higher than 3.5 eV in all samples. On the other side, the conductivity activation energy is lower than 1 eV, which indicates the ionic nature of the charge transport.

These results indicate that the high conductivity in nanostructured ionic conductors is a consequence of different physical parameters in the films. Therefore, the stress in the materials, different crystalline phases, impurities diffusion to the grain boundaries, and the presence of electronic conduction can all affect the electric properties of nanostructured thin films. They are not independent variables, as the stress induces changes in the crystalline phase and can modify the electronic conduction or favours the impurities diffusion. A model that explains the increase of conductivity in nanostructured materials must include all these aspects. Divergences in the published results can be related to the fact that all these parameters change with the deposition technique, the analyzed material, and the sintering conditions.

Conflict of Interests

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this paper.

Acknowledgments

The authors acknowledge the technical assistance of J. E. Romero-Ibarra, C. Flores, O. Novelo, and M. E. Villafuerte's Laboratory of IIM-UNAM, A. Esparza of CCADET-UNAM, and P. Altuzar of IER-UNAM. The authors acknowledge financial support for this work from CONACYT-SENER under Contract No. 151076 and PAPIIT-UNAM projects IN108215 and IN100914. This work was partially supported from IPN with research Project 20140321 and CONACYT, Mexico, under Projects 153948 and 179632. The author Benítez-Rico wishes to acknowledge the financial support provided by the Grant CONACYT CVU/177386.

References

- [1] Z. Shao, W. Zhou, and Z. Zhu, "Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells," *Progress in Materials Science*, vol. 57, no. 4, pp. 804–874, 2012.
- [2] I. Kosacki, C. M. Rouleau, P. F. Becher, J. Bentley, and D. H. Lowndes, "Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films," *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 13-14, pp. 1319–1326, 2005.
- [3] M. F. García-Sánchez, J. Peña, A. Ortiz et al., "Nanostructured YSZ thin films for solid oxide fuel cells deposited by ultrasonic spray pyrolysis," *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 7-8, pp. 243–249, 2008.
- [4] M. F. García-Sánchez, A. Ortiz, G. Santana et al., "Synthesis and characterization of nanostructured cerium dioxide thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, no. 1, pp. 155–160, 2010.
- [5] A. Benitez-Rico, M. F. García-Sánchez, B. M. Monroy-Pelaez, J. Santoyo-Salazar, M. López-López, and G. Santana-Rodriguez, "High ionic conduction in nanocrystalline ytterbium stabilized zirconia grown by ultrasonic spray pyrolysis," *International Journal of Engineering Science and Innovative Technology*, vol. 3, no. 3, pp. 156–165, 2014.
- [6] J. Garcia-Barriocanal, A. Rivera-Calzada, M. Varela et al., "Colossal ionic conductivity at interfaces of epitaxial $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures," *Science*, vol. 321, no. 5889, pp. 676–680, 2008.
- [7] X. Guo, "Can we achieve significantly higher ionic conductivity in nanostructured zirconia?" *Scripta Materialia*, vol. 65, no. 2, pp. 96–101, 2011.
- [8] A. Kushima and B. Yildiz, "Oxygen ion diffusivity in strained yttria stabilized zirconia: where is the fastest strain?" *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 23, pp. 4809–4819, 2010.
- [9] J. L. M. Rupp, "Ionic diffusion as a matter of lattice-strain for electroceramic thin films," *Solid State Ionics*, vol. 207, pp. 1–13, 2012.
- [10] W. Shen, J. Jiang, C. Ni, Z. Voras, T. P. Beebe Jr., and J. L. Hertz, "Two-dimensional vacancy trapping in yttria doped ceria," *Solid State Ionics*, vol. 255, pp. 13–20, 2014.
- [11] J. Keppner, C. Korte, J. Schubert, W. Zander, M. Ziegner, and D. Stolten, "XRD analysis of strain states in epitaxial YSZ/ RE_2O_3

- (RE = Y, Er) multilayers as a function of layer thickness,” *Solid State Ionics*, vol. 273, pp. 2–7, 2015.
- [12] M. V. F. Schlupp, B. Scherrer, H. Ma et al., “Influence of microstructure on the cross-plane oxygen ion conductivity of yttria stabilized zirconia thin films,” *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*, vol. 209, no. 8, pp. 1414–1422, 2012.
- [13] D. Beckel, A. Bieberle-Hütter, A. Harvey et al., “Thin films for micro solid oxide fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 173, no. 1, pp. 325–345, 2007.
- [14] A. Evans, A. Bieberle-Hütter, J. L. M. Rupp, and L. J. Gauckler, “Review on microfabricated micro-solid oxide fuel cell membranes,” *Journal of Power Sources*, vol. 194, no. 1, pp. 119–129, 2009.
- [15] P. S. Patil, “Versatility of chemical spray pyrolysis technique,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 59, no. 3, pp. 185–198, 1999.
- [16] T. Pramananda Perumala, V. Sridharb, K. P. N. Murthyb, K. S. Easwarakumarc, and S. Ramasamy, “Molecular dynamics simulations of oxygen ion diffusion and superionic conduction in ytterbia-stabilized zirconia,” *Computational Materials Science*, vol. 38, no. 4, pp. 865–872, 2007.
- [17] J. Feng, X. Ren, X. Wang, R. Zhou, and W. Pan, “Thermal conductivity of ytterbia-stabilized zirconia,” *Scripta Materialia*, vol. 66, no. 1, pp. 41–44, 2012.
- [18] O. Yamamoto, “Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects,” *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 15-16, pp. 2423–2435, 2000.
- [19] M. Jouanne, J. F. Morhange, M. A. Kanehisa et al., “Structural transformations in nanosized zirconium oxide,” *Physical Review B*, vol. 64, no. 15, Article ID 155404, 2001.
- [20] B. S. Vasile, O. R. Vasile, C. Ghitulica et al., “Yttria totally stabilized zirconia nanoparticles obtained through the pyrosol method,” *Physica Status Solidi (A)*, vol. 207, no. 11, pp. 2499–2504, 2010.
- [21] M. Hartmanova, F. Kubel, V. Buršíková et al., “Phase composition-dependent physical and mechanical properties of $\text{Yb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ solid solutions,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, no. 4, pp. 805–814, 2008.
- [22] V. Barbashov, E. Nesova, N. Pismenova, and O. Radionova, “Evidence of induced structural and conduction anisotropy in scandia-stabilized zirconia ceramics,” *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*, vol. 209, no. 4, pp. 727–729, 2012.
- [23] G. Pezzotti, K. Yamada, S. Sakakura, and R. P. Pitto, “Raman spectroscopic analysis of advanced ceramic composite for hip prosthesis,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 4, pp. 1199–1206, 2008.
- [24] B. Meng, M. Kong, Q. Q. Yang, H. Zhang, Y. J. Zhu, and Z. L. Lin, “Effects of grain-boundary diffusions and modifications on the electrical conductivities of YSZ coatings with columnar microstructure,” *Solid State Ionics*, vol. 268, pp. 48–53, 2014.



ISSN: 2319-5967

ISO 9001:2008 Certified

International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT)

Volume 3, Issue 3, May 2014

High ionic conduction in nanocrystalline ytterbium stabilized zirconia grown by ultrasonic spray pyrolysis

Adriana Benítez-Rico¹, Mario F. García Sánchez², Betsabée M. Monroy-Pelaez¹, Jaime Santoyo-Salazar³, M. López-López, Guillermo Santana-Rodríguez^{1,3*}.

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. A.P. 70-360, Coyoacán, C.P. 04510, México, D.F.

² Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas. Instituto Politécnico Nacional, Av. I.P.N. 2580, Gustavo A. Madero, 07340, México .D.F.

³ Departamento de Física, CINVESTAV-IPN, A.P. 14-740, C.P. 07000, México, D.F.

Abstract— Nanocrystalline thin films of ytterbium stabilized zirconia (YbSZ) have been grown on single-crystalline silicon substrates by ultrasonic spray pyrolysis using ytterbium acetate and zirconium acetylacetonate as metallo-organic precursors dissolved in anhydrous methanol. The morphology, structure and electrical properties were studied by atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and impedance spectroscopy (IS). The precursor solution and the spray conditions were optimized for obtaining smooth, dense and homogeneous nanocrystalline films with grains sizes smaller than 10 nm. The cubic phase was considered to make the XRD analyses of the spectra as this phase is more stable in these types of materials. The activation energy in grains is similar to the reported values in YbSZ, and increases with the increase of ytterbium content. On the other side, activation energy of the grain boundaries decreases with the increase of ytterbium content. These activation energy values are related to the small grain sizes and the close boundaries obtained at the optimized conditions. A high conductivity of the order of 0.64 S/m at 400 °C was obtained for 4% of ytterbium.

Index Terms— Ionic conduction, ultrasonic spray pyrolysis, XRD, YbSZ.

I. INTRODUCTION

In recent years, nanoscale structures were shown as means for potentially increasing the transport properties in oxides of relevance to solid oxide fuel cells (SOFC) and sensors [1,2]. These results will allow a meaningful decrease of the operation temperature of these devices to the intermediate range (500-700°C) and increase its competitiveness. The causes of this enhancement in the conductivity are not yet understood and there are still many scientific interests in the analysis of this phenomenon [3-6]. Yttrium stabilized zirconia (YSZ) has long been used as the electrolyte of choice in solid oxide fuel cells [1]. During the last years, considerable attention has been focused on the deposition of smooth, homogeneous and dense thin films of YSZ [7-15]. Recently, enhanced conductivity of nanostructured YSZ thin films has been reported [16-18]. There are other rare earth dopants that can be used to stabilize zirconia with better electrical performance, in particular Sc and Yb and some papers report the electrical performance in nanocrystalline scandium stabilized zirconia [19, 20]. To our knowledge there are no reports in nanocrystalline ytterbium stabilized zirconia (YbSZ). Among thin film deposition techniques, ultrasonic spray pyrolysis offers the possibility to produce nanostructured and dense thin films of different materials at atmospheric pressure [21,22]. The deposition temperature, flow rates and initial droplet size are the main parameters controlling film properties. Recently, nanocrystalline microstructures of YSZ and CeO₂ with grain sizes lower than 10 nm have been reported using ultrasonic spray pyrolysis deposition [18,23].

In this work, ultrasonic spray pyrolysis was used to grow YbSZ thin films with nanometric grain size. The influence of different deposition parameters in the structural and electrical properties for different chemical compositions are discussed and compared with previous reports.



ISSN: 2319-5967

ISO 9001:2008 Certified

International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT)

Volume 3, Issue 3, May 2014

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The experimental setup shown in García Sánchez et al. [18] 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 Ω -cm single crystalline silicon slices. The substrates were ultrasonically cleaned with trichloroethylene, acetone and methanol for surface removal of dirt and degreasing. Also, etching with 5% HF solution was used in order to remove the Si native oxide. The precursor solution was prepared by dissolving calculated mixtures of zirconium (IV) acetylacetonate [$\text{Zr}(\text{acac})_4 = \text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$] 98% and ytterbium acetate tetrahydrate [$\text{Yb}(\text{ac})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] 99.9% from Sigma-Aldrich Chemicals in anhydrous methanol (Fischer 99.9%). These salts were chosen as precursors of YbSZ films with different ytterbium/zirconium molar ratios (between 0.04 and 0.12 mol percent). 1 ml of acetic acid (CH_3COOH) was added for each 0.5 l of anhydrous methanol. The precursor solution was nebulized in a custom-made spray setup based on a commercially available ultrasonic nebulizer (YUE HUA WH-802) operating at a frequency of 107 MHz. The carrier gas flow rate was fixed at 1.5 l/min and directing gas (air in both cases) was varied between 1.5 and 3.5 l/min. The substrate temperature (T_s) was controlled in the range of 300–550°C, and the deposition time (t_d) was varied between 5 and 25 min. Surface morphology and energy dispersive X-ray (EDS) analyses were performed with a field-emission scanning electron microscope JEOL-7600F at 15 kV. An atomic force microscope (Jeol JSPM-4210) in tapping mode with high resolution tips (MikroMasch DP15/HIRES/AIBS/15) under normal pressure conditions was employed to evaluate the surface of the films. X-ray diffraction patterns were obtained with a Rigaku DMAX 2200 equipment using the $\text{CuK}\alpha$ wavelength, the XRD spectra were obtained for theta angles from 2° to 70° with steps of 0.020°. The unit cell parameters were calculated using the Celref3 program. TEM specimens with a thickness around 100 nm were prepared using a fine energetic beam of gallium ions (JEOL JEM-9329FIB). Particle size, nanoparticle distribution and electron diffraction patterns were determined by transmission electron microscopy TEM using a JEOL JEM2010 operating at 200 kV. The thickness of the films was measured with a profilometer by contact stylus method (VeecoDektak 150). For this purpose, a small part of the substrate was covered with one little piece of Pyrex glass to form a step during deposition. The thickness of film was also measured by null ellipsometry (Gaertner 117A ellipsometer) using the 632.8 nm line from a He-Ne laser. Both methods, ellipsometry and profilometry, gave similar thickness values for films deposited at the same conditions. The room-temperature refractive index was calculated using the GEMP™ software provided by the ellipsometer. AC conductivity was measured using a frequency–response analyzer (SOLARTRON SI 1260 with dielectric interface) in the frequency range 0.01Hz–10MHz to investigate the electrical properties for temperatures between 100–450°C. A parallel pattern of two platinum electrodes was sputtered on the film surface. Impedance diagrams were fitted by equivalent circuit method.

III. RESULTS AND DISCUSSION

(1) Influence of solution.

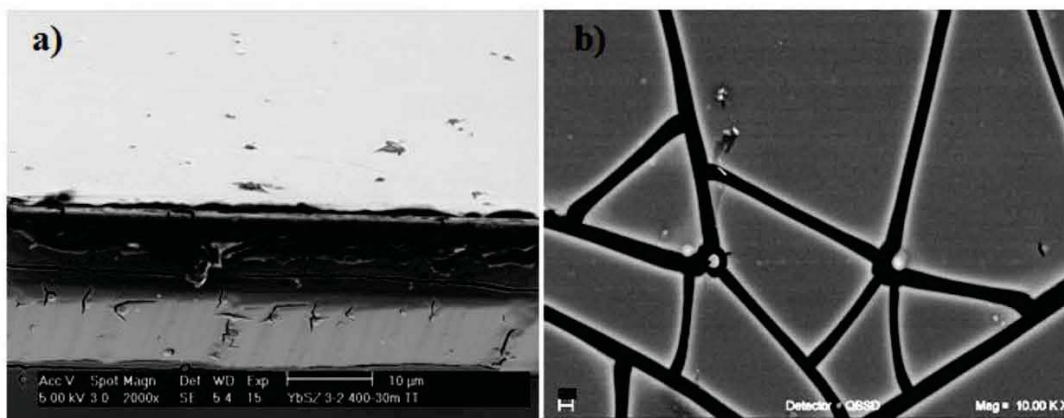


Fig. 1. SEM images of YbSZ films grown at 450 °C and 0.025 M solution: a) cross section of a grown film and b) sample with thermal annealing at 600 °C for 2 h.



ISSN: 2319-5967

ISO 9001:2008 Certified

International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT)

Volume 3, Issue 3, May 2014

First, samples were grown with a 0.025 M solution at temperatures between 300 and 500 °C, according to previous results obtained for YSZ [18] with flow rates of 1.5 l/min for both, directing and carrier gas. All films presented particles in the surface. Figure 1a shows a SEM cross section image where it can be observed that microscopic particles are distributed inside the film. These particles produce severe cracks when a thermal annealing was conducted onto the films (figure 1b). This effect was associated to undissolved precursors in solution. To allow the complete solubility of precursors, solution molarity was reduced to 0.01 M. Additionally, in concordance to previous results, acetic acid was added to avoid the formation of hydroxides in solution [23,24].

(2) Optimization of films growth conditions.

Film quality is influenced by several parameters. The decrease of solution molarity also decreases the deposition rate of films, which is not desired. Once a stable solution was obtained, directing gas flow rates were increased to 3.5 l/min searching to not greatly affect the deposition rate. Higher flow rates avoid the formation of a constant mist. Unlike those reported in CeO₂ [23], splashes were not observed in any films, maybe due to the low precursor molarity in the solution. As CVD conditions were desired, this increase in the flow rate required increasing the substrate temperature. TGA analysis shows that the decomposition temperature of precursors was around 400 °C, therefore, substrates temperature were varied from 400 °C to 550 °C. Finally, the optimal conditions to obtain dense, smooth and crack free films which are shown in figures 2a and 2b, were: solution precursor concentration, 0.01 M and pH ~ 4; substrate temperature, 550 °C; deposition time, 20 minutes. In figure 2b it can be observed that smooth and crack free films are obtained, even with a thermal annealing at 700 °C for 2 h.

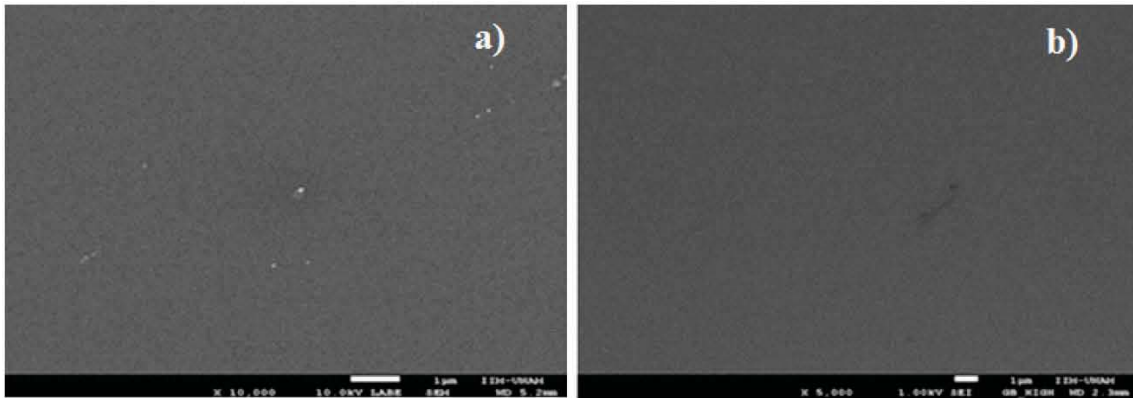


Fig. 2. SEM images of YbSZ films grown at 550 °C and 0.01 M solution: a) as grown and b) with thermal annealing at 700°C for 2 h.

(3) Influence of composition

Once experimental growth conditions were established, YbSZ thin films with Yb mol percents 4, 6, 8, 10 and 12% were grown. Figure 3 shows the relative concentrations of ytterbium with respect to zirconium obtained by EDS. This analysis shows that Zr and Yb in the film were almost in the same proportion as in the precursor solution. Chemical homogeneity of samples was also verified scanning different zones by EDS.

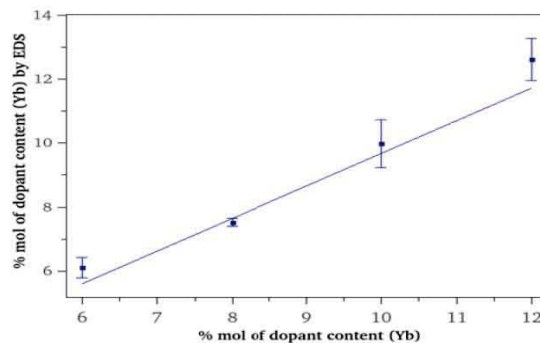


Fig. 3. Yb to Zr ratios obtained by EDS.

Figure 4a shows typical XRD patterns for the as grown films with different ytterbium contents. In this figure the presence of four main peaks can be observed which are associated to the cubic phase of YbSZ (JCPDS file No. 027-0997) with a fluorite structure (space group $Fm\bar{3}m$). Other peaks with low intensity can be observed at lower concentrations of Yb (4-8%), which can be associated to a monoclinic phase (JCPDS file No. 013-0307). The two phase region (monoclinic + cubic) has been previously reported by Hartmanová et al. at low Yb molarity using a Rietveld analysis of the XRD data [25,26]. They report that the monoclinic phase is reduced with the increase of molarity, which is in concordance to the present results. A tetragonal phase has also been reported in nanometric zirconia thin films or for low ytterbium concentration [19,27], but the peaks corresponding to these phases are overlapped and it is very difficult to differentiate them. The cubic phase was considered to make the analyses of the XRD spectra as this phase is more stable in these materials [18]. In general, reflections could be indexed by the cubic or tetragonal structure due to the combined actions of the crystallite size effect and the existence of adequate stabilizers (Yb^{3+} ions). Additionally, no extra peaks associated with ytterbia and m-ZrO₂ were observed in these samples. In the considered phase, Yb^{3+} ions replace Zr^{4+} ions in the structure creating O^{2-} vacancies (figure 4b), which allows the ionic conduction (figure 4c).

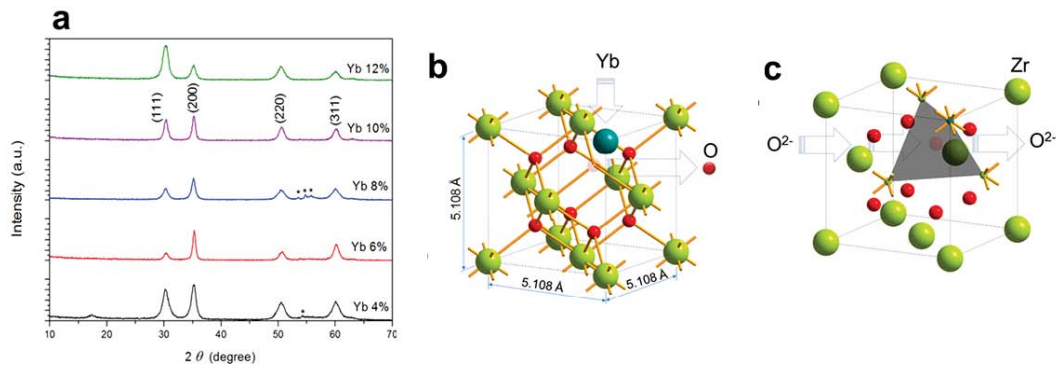


Fig 4. a) XRD pattern of deposited samples. b) Yb added to ZrO₂ cubic structure FCC and O vacancies. c) Indicates the ionic conductivity through O vacancies in tetrahedral positions.

Lattice parameters (a) calculated from the XRD peak positions are presented in Table I. Lattice parameters reported in reference [28] increase with Yb concentration. However, no major changes were observed in this parameter within the margin of error of our experiments, unlike those reported by Harmanová et.al. [26]. This could be a consequence of the low resolution of the diffractogram or the small grain sizes obtained in our case. The average crystallite sizes (D) were estimated from XRD patterns for the (200) peak, using the Scherrer formula corrected for the instrument contribution, as:

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

Here, 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. Average crystallite sizes less than 11 nm were obtained in all cases, which are reported in table I. The nanometric crystallite size can be associated to the low precursor solution concentration and the ultrasonic generated aerosol [18].

Table I. Optical and structural parameters of prepared samples.

Ytterbium (%)	Lattice parameter (Å)	Grain size (nm)	RMS roughness (nm)	Refractive index	Relative density
4	5.10 ± 0.03	6.6	1.00 ± 0.20	2.00 ± 0.02	0.92
6	5.09 ± 0.02	9.7	1.15 ± 0.18	2.04 ± 0.01	0.94
8	5.10 ± 0.03	5.3	1.00 ± 0.10	1.96 ± 0.04	0.90
10	5.10 ± 0.02	10.6	1.30 ± 0.13	2.01 ± 0.04	0.93
12	5.11 ± 0.02	6.9	1.01 ± 0.2	1.89 ± 0.01	0.85

Figure 5 shows a TEM cross section of film YbSZ-10%. It can be observed that samples are homogeneous throughout all the film's thickness (figure 5a), where the particle size is lower than 10 nm, in correspondence with the particle size calculated previously. TEM analysis shows the interatomic distances corresponding to the cubic structure in the nanoparticles at [200], (figure 5b and 5c). Selected Area Electron Diffraction, SAED is characterized by diffracted rings from nanoparticles distributed along the film. The distance between these rings corresponds to interatomic distances and crystalline planes of cubic phase YbSZ. The description of the structure is compared with calculated values in XRD (figure 5d) and these have the same structural correspondence.

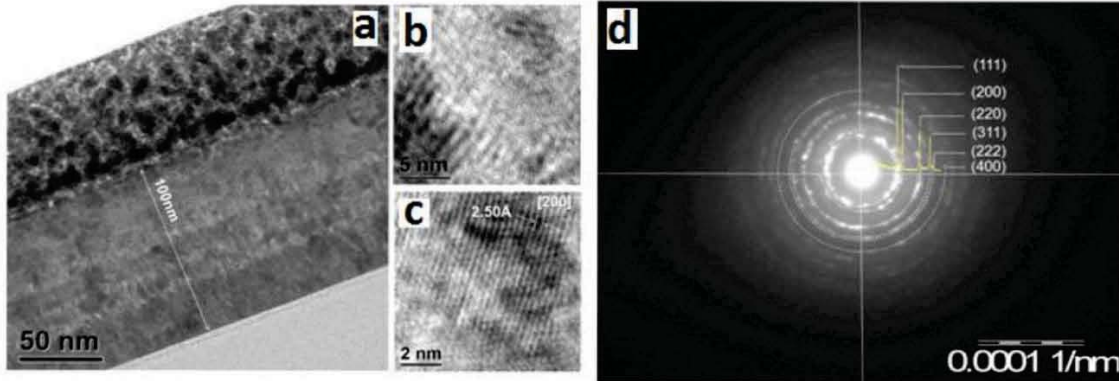


Fig. 5. TEM image of YbSZ-10% thin films.

A very important result to be noticed is the stress due to the defect states in the surfaces of grains observed in the films directly by TEM (figure 6a). Some lines formed across the thin film are identified as the contribution of high concentration of defects. The defects follow their path over the grain and grain boundaries, and these form small blocks along the thin films (figure 6b). This stress has been recently associated to the high ionic conductivity reported in these nanostructured materials [3-6]. The stress is likely due to the changes in lattice parameters and grain sizes aroused by the Yb^{3+} doping effect.

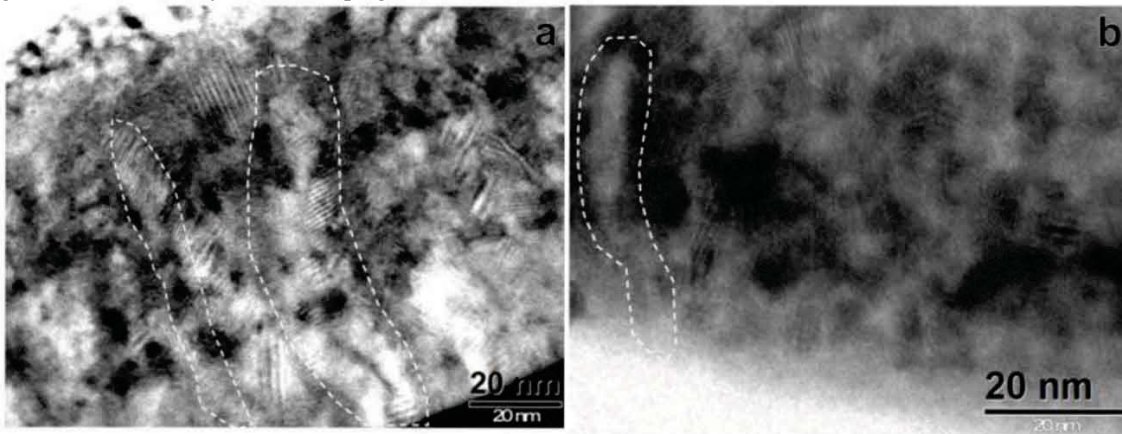


Fig. 6. TEM images where the stress in the film can be observed in the middle of dashed areas.

Figure 7 shows the variation of film thickness with deposition time for YbSZ-10% at 550 °C. The film thickness increases linearly with deposition time. The film deposition rate is 23 nm/min, which is similar to previous reports in films grown by this technique at higher molarities [18,23]. This is a consequence of increasing the directing gas flow rate and the deposition temperature. Similar results were obtained for the other Yb compositions.

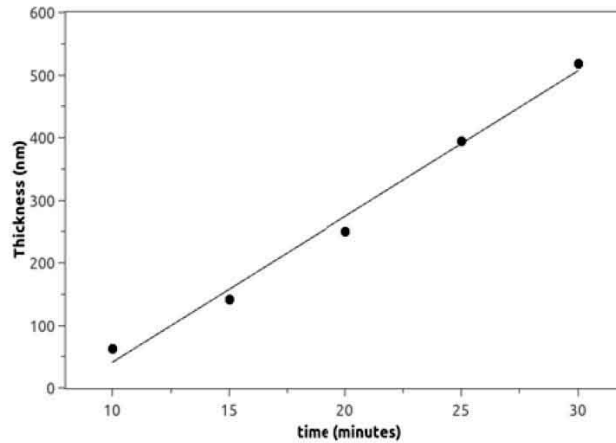


Fig. 7. Growth rate for YbSZ-10% at 550°C, calculated from slope ~ 23 nm/s.

Figure 8a shows AFM morphology of YbSZ-8% film. A smooth and homogeneous surface can be observed. Table I reports the RMS roughness values calculated for all prepared compositions. A RMS roughness of around 1 nm was obtained in all cases. When composition of Yb is incremented to 12% (figure 8b), the surface is more irregular, while the roughness is maintained. Surface clusters of around 23 nm are observed, but these seem to consist of smaller grains. Similar results were observed in the other compositions.

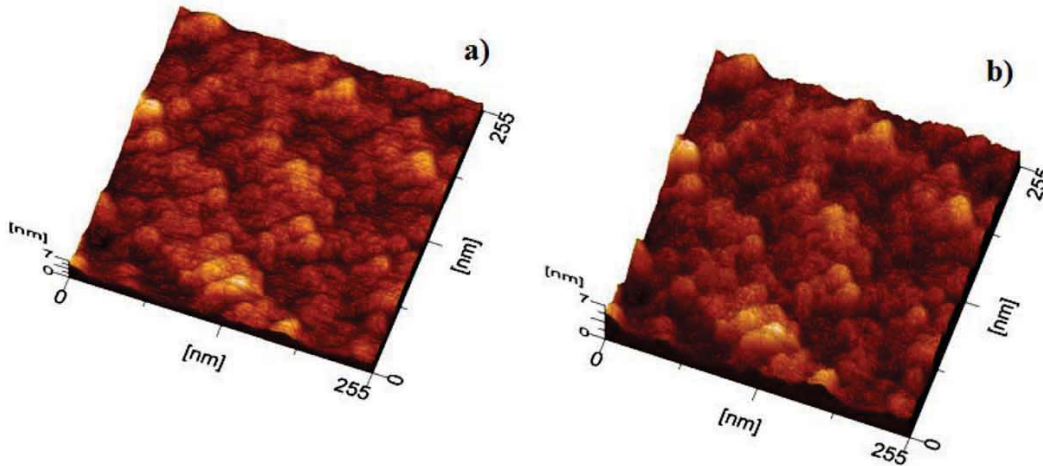


Fig. 8. Atomic force microscopy images of films with a) 8% and b) 12% mol of Yb.

Figure 9 shows the refractive index values for films prepared in this work. Values reported by Hartridge et.al. are presented in the same graph for comparison [28]. Refractive index values around 2 are obtained for all compositions, excepting YbSZ-12%. Refractive index of ZrO_2 with cubic structure is around 2.1-2.2. Porosity decreases the refractive index of films, which indicates a lower density for the 12% composition. In any case, the expected density of our samples is higher than reported by Hartridge et. al in thin films grown by dipping of a solution and then annealed at 1050 °C. Table I reports the relative density obtained using the Lorentz-Lorentz law to relate the film density with refractive index [29]. The high homogeneity and density of the films have been associated to the use of an ultrasonic mist and lower molarity of precursors in the solution, which permitted to obtain small droplets in the mist with homogeneous ratios [18].



ISSN: 2319-5967

ISO 9001:2008 Certified

International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT)

Volume 3, Issue 3, May 2014

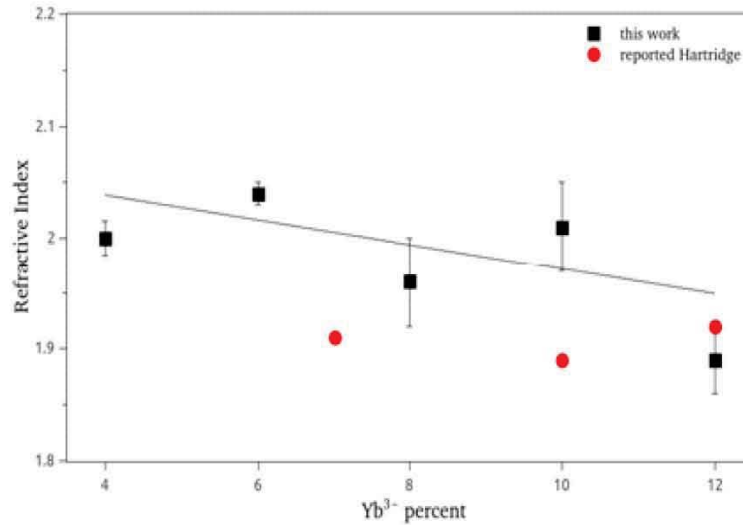


Fig. 9. Refractive index vs. Yb content.

(4) Electrical properties.

Figure 10 shows a representative impedance complex plane plot of sample YbSZ-8% measured at 300 °C. Two overlapping and slightly compressed semicircles were observed in the impedance complex plane plot. This behavior is indicative of two processes and it was associated with the electrolyte bulk (grain) and the grain boundary, in correspondence with previous reports [18, 27]. The impedance diagrams were simulated, using the Zview program, by a series network of two sub-circuits, each one consisting of one resistor and one Constant Phase Element (CPE) in parallel. The CPE is incorporated for adjusting the depression below the baseline of semicircles, typical in ionic conductors [30-33]. From this simulation the total resistance, R , was determined for each impedance diagram from the interceptions of the observed semicircle on the real axis of the impedance spectra 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 various orders of magnitude lower. A maximum value of total conductivity at 400 °C, 0.64 S/cm, was obtained for films with 4% of ytterbium. The low value of conductivity can be associated with the decrease of activation energy, the high density of samples, or maybe the stress in the nanostructures. More studies are necessary to understand the relationship between the nanoparticles sizes and the conductivity in these materials.

The plot of $\log(\sigma T)$ versus $1/T$ adjust quite well to straight lines (not shown), 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 Boltzman constant and T is the temperature in Kelvin.

The activation energy of grains (figure 11) is slightly lower than the reported values in bulk for this material [27,28]. We expected to obtain similar values as the activation energy is an intrinsic parameter of the material and it is not supposed to change with the way of preparation of the material [18]. The differences may be associated to the stress in the nanometric grains [4,5]. The dependence of E_a on the Yb^{3+} doping concentration observed in this study could be explained by the energy variations involved in the ion-transport behavior. Generally, the grains E_a is the sum of the migration energy for oxide anions migrating through the zirconia lattice and the binding energy between oxygen vacancies and doping cations. At low Yb^{3+} doping concentration, the migration energy is the dominant term, which comprises the energy required to break a lattice cations-oxygen bond and an energy term dependent on oxide ion mobility between vacancies. When the doping is increased slowly the activation energy is increased too due to the fact that the Yb-O bond is stronger than the Zr-O bond [34]. Under this condition, considering that the effect of the energy term related to the oxide ion mobility between vacancies is slight, an increase in the doping concentration impacts on an increase in E_a . At higher Yb concentration, since the



ISSN: 2319-5967

ISO 9001:2008 Certified

International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT)

Volume 3, Issue 3, May 2014

concentration of vacancies is increased drastically, the binding energy for Yb cations and vacancies become the dominant term. As a result, the activation energy E_a increases remarkably for 12%. But the activation energy of the grain boundary is lower, even than the values obtained for grains at higher compositions (figure 11). The decrease in the grain boundaries activation energy is in correspondence with previous reports in thin films and it is related to the nanometric grain size [3,6,16-18,25]. The activation energy of bulk increases with the increase of ytterbium in the structure. Similar results were reported by Hartmanová et.al [25,26]. But in our case the grain boundary activation energy decreases when the content of ytterbium increases.

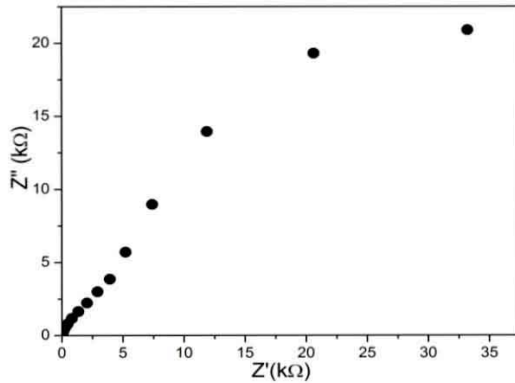


Fig. 10. Representative impedance response measured at 300 °C for the film YbSZ-8%.

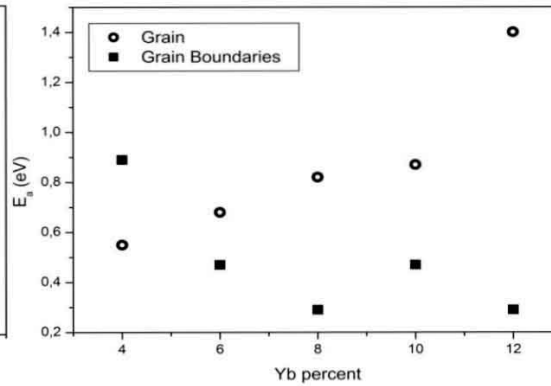


Fig. 11. Activation energy vs. molarity for a) grain and b) grain boundaries

IV. CONCLUSION

Smooth, dense and homogeneous YbSZ 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 solution 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 smaller than 10 nm were produced. The conductivity of films is increased and the activation energy is reduced with the reduction of porosity and nanoparticles size. Activation energy values in grains increase with the increase of ytterbium content, while the grain boundary has an opposite behavior. This behavior is attributed to the fact that the Yb-O bond is stronger than the Zr-O bond, increasing the binding energy between oxygen vacancies and doping cations. Maximum conductivity was obtained for 4% ytterbium in the films.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge the technical assistance of Carlos Flores, Josefina Arellano, Omar Novelo and Maria Elena Villafuerte's Laboratory of IIM-UNAM, Alejandro Esparza of CCADET-UNAM, Patricia Altuzar of IER-UNAM. The authors acknowledge financial support for this work from CONACYT-SENER under contract No.151076 and ICyTDF PICCO 10-29. This work was partially supported by DGAPA-UNAM PAPIIT projects IN102411 and IB101612 and CONACyT México under project 153948. Partial support from IPN with research project 20140321 is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- [1] Z. Shao, W. Zhou, Z. Zhu, "Advanced synthesis of materials for solid oxide fuel cells", Prog. Mater. Sci., 57 804 – 874, 2012.
- [2] C. López-Gándara, F. M. Ramos, A. Cirera "YSZ-based oxygen sensors and the use of nanomaterials, A review from classical models to current trends", J. Sens., 258489 (15 pages), 2009.
- [3] X. Guo "Can we achieve significantly higher ionic conductivity in nanostructured zirconia?" Scripta Mater., 65 96 – 101, 2011.



ISSN: 2319-5967

ISO 9001:2008 Certified

International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT)

Volume 3, Issue 3, May 2014

- [4] J. L. M. Rupp "Ionic diffusion as a matter of lattice-strain for electro ceramic thin films" *Solid State Ionics*, 207 1-13, 2012.
- [5] A. Kushima, B. Yildiz "Oxygen ion diffusivity in strained stabilized zirconia: where is the fastest strain?", *J. Mater. Chem.*, 20 4809 – 4819, 2010.
- [6] N. H. Perry, T. O. Mason "Grain core and grain boundary electrical/dielectric properties of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystal (TZP) nanoceramics", *Solid State Ionics*, 181 276–284, 2010.
- [7] R. Frison, S. Heiroth, J. L. M. Rupp, K. Conder, E. J. Barthazy, E. Müller, M. Horisberger, M. Döbeli, L. J. Gauckler "Crystallization of 8 mol% yttria-stabilized zirconia thin-films deposited by RF-sputtering", *Solid State Ionics*, 232 29-36, 2013.
- [8] T. Falcade, G. Barbosa de Oliveira, D. Pereira Tarragó, V. Caldas de Sousa, C. de Fraga Malfatti "Influence of substrate temperature in the morphology and microstructure of YSZ films obtained on LSM porous substrate via spray pyrolysis", *Mater. Sci. Forum*, 691 727-728, 2012.
- [9] S. T. Palisoc, R. A. Tegio, M. Natividad, S. G. Mendiola, B. Tuason, K. Kaw, Stephen Tadios "Morphology of YSZ thin films on Ag substrate", *Int. J. Scientific & Engineering Research*, 3 1-5, 2012.
- [10] M. V. F. Schlupp, M. Prestat, J. Martynczuk, J. L. M. Rupp, A. Bieberle-Hütter, L. J. Gauckler "Thin film growth of yttria stabilized zirconia by aerosol assisted chemical vapor deposition", *J. Power Sources*, 202 47-55, 2012.
- [11] Y. Wang, L. Liu, H. Liu, X. Song, D. Hong, D. Xu, S. Zhu, Y. Li "Control of self-assembled particles on thin YSZ film deposited by PLD", *J. Supercond. Nov. Magn.*, 25 11-16, 2012.
- [12] P. Amézaga-Madrid, A. Hurtado-Macías, W. Antúnez-Flores, F. Estrada-Ortiz, P. Pizá-Ruiz, M. Miki-Yoshida "Synthesis, microstructural, optical and mechanical properties of yttria stabilized zirconia thin films", *J. Alloys Compd.*, 536S S412– S417, 2011.
- [13] B. Scherrer, S. Heiroth, R. Hafner, J. Martynczuk, A. Bieberle-Hütter, J. L. M. Rupp, L. J. Gauckler "Crystallization and microstructure of yttria-stabilized-zirconia thin films deposited by spray pyrolysis", *Adv. Funct. Mater.* 21 3967–3975 (2011).
- [14] T. Falcade, D. Pereira Tarragó, C. MeloHalmenschlager, V. Caldas de Sousa, C. Trindade de Oliveira, C. de FragaMalfatti "Elaboration of yttria-stabilized zirconia films on porous substrates", *Mater. Sci. Forum*, 660-661 707-711 (2010).
- [15] F. Smeacetto, M. Salvo, L. ChandruAjitdoss, S. Perero, T. Moskalewicz, S. Boldrini, L. Doubova, M. Ferraris "Yttria-stabilized zirconia thin film electrolyte produced by RF sputtering for solid oxide fuel cell applications", *Mat. Lett.*, 64 2450-2453, 2010.
- [16] T. Talebi, M. Haji, B. Raissi, "Effect of sintering temperature on the microstructure, roughness and electrochemical impedance of electrophoretically deposited YSZ electrolyte for SOFCs" *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 9420-9426, 2010.
- [17] I. Kosacki, C.M. Rouleau, P.F. Becher, J. Bentley, D.H. Lowndes, "Nanoscale Effects on the Ionic Conductivity in Highly Textured YSZ Thin Films", *Solid State Ionics*, 176 1319-1324, 2005.
- [18] M. F. García-Sánchez, J. Peña, A. Ortiz, G. Santana, J. Fandiño, F. Cruz, J. C. Alonso, "Nanostructured YSZ thin films for solid oxide fuel cells by ultrasonic spray deposition", *Solid State Ionics*, 179 243-249, 2008.
- [19] O. Yamamoto, Y. Arachi, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura "Electrical conductivity of stabilized zirconia with ytterbia and scandia", *Solid State Ionics*, 79 137-142, 1995.
- [20] V. Vijaya Lakshmi, R. Bauri, S. Paul "Effect of fuel type on microstructure and electrical property of combustion synthesized nanocrystalline scandia stabilized zirconia", *Mater. Chem. Phys.*, 126 741-746, 2011.
- [21] B. G. Pollet "The use of ultrasound for the fabrication of fuel cell materials", *International J Hydrog. Energy*, 35 11986-12004, 2010.
- [22] W. Mwakikunga "Progress in ultrasonic spray pyrolysis for condensed matter sciences developed from ultrasonic nebulisation theories since Michael Faraday" *Critical Reviews in Solid State Mater. Scien.*, 39 46-80, 2014.
- [23] M. F. García-Sánchez, A. Ortiz, G. Santana, M. Bizarro, F. Cruz Gandarilla, M. A. Aguilar-Frutis, J. C. Alonso "Nanostructured CeO₂ thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis", *J. Am. Ceram. Soc.* 93 155-160, 2010.
- [24] L. 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.



ISSN: 2319-5967

ISO 9001:2008 Certified

International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT)

Volume 3, Issue 3, May 2014

- [25] M. Hartmanová, F. Kubel, V. Buršíková, E. E. Lomonova, J. P. Holgado, V. Navrátil, K. Navrátil, F. Kundracik “Phase composition-dependent physical and mechanical properties of $\text{Yb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ solid solutions”, *J. Phys. Chem. Solids*, 69 805-814, 2008.
- [26] M. Hartmanová, E. E. Lomonova, F. Kubel, J. Schneider, V. Buršíková, M. Jergal, V. Navrátil, F. Kundracik “Relationship between effective ionic radii, structure and electro-mechanical properties of zirconia stabilized with rare earth oxides M_2O_3 (M = Yb, Y, Sm)”, *J. Mater. Sci.*, 44 234-243, 2009.
- [27] M. Jouanne, J.F. Morhange, M.A. Kanehisa, E. Haro-Poniatowski, G.A. Fuentes, E. Torres, E. Hernández-Tellez, “Structural transformations in nanosized zirconium oxide”, *Phys. Rev. B* 64 155404, 2001.
- [28] A. Hartridge, M. Ghanashyam Krishna and A. K. Bhattacharya “Optical properties of nanocrystalline ytterbia doped zirconia thin films”, *Int. J. Mod Phys*, 14 1017-1024, 2000.
- [29] M. Harris, H.A. Macleod, S. Ogura, E. Pelletier, B. Vidal, “The relationship between optical inhomogeneity and film structure”, *Thin Solid Films*, 57 173–178, 1979.
- [30] M. F. García Sánchez, J.C. M’Peko, A.R. Ruiz Salvador, F. Fernández Gutierrez, G. Rodríguez Gattorno, A. Delgado, Y. Echevarría Inastrilla “An elementary picture of the dielectric spectroscopy in solids: Physical Basis”, *J. Chem. Educ.*, 80, [9] 1062-1074, 2003.
- [31] J.-C. M’Peko, J. S. C. Francis, R. Raj “Impedance spectroscopy and dielectric properties of flash versus conventionally sintered yttria-doped zirconia electroceramics viewed at the microstructural level”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 3760-3767, 2013.
- [32] M.-F. García-Sánchez, N. Fernández, M.-L. Martínez-Sarrión, L. Mestres, G. Santana, A. R. Ruiz-Salvador “Chemical insertion in the perovskite solid solutions $\text{Pr}_{0.5+x-y}\text{Li}_{0.5-3x}\text{Bi}_{y-2x}\text{TiO}_3$: implications on the electrical properties”, *Mater. Sci. Eng. B*, 177 563-569, 2012.
- [33] N. Fernández, P. Escribano, E. Cordoncillo, H. Beltrán, M.F. García-Sánchez, I.C. Romero-Ibarra, N. Masó. “Crystal structure and electrical properties of $\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.1}\text{Li}_{0.27}\text{TiO}_3$ synthesized by sol-gel technique”, *New J. Glass Ceram.*, 2 59-64, 2012.
- [34] S. Dikmen, P. Shuk, M. Greenblatt, “Hydrothermal synthesis and properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ solid solutions”, *Solid State Ionics*, 126, [1] 89-95, 1999.

CONGRESOS Y CONFERENCIAS

- Participación: 4° Taller de Física de la Materia condensada y Molecular Presentación de la plática: "Síntesis y caracterización de películas delgadas de conductores iónicos para celdas de combustible" Fecha: 11 - 13 enero 2011 Lugar: Cuernavaca, Morelos Tipo de acreditación: Constancia
- Participación: 1° feria de innovación tecnológica de la Ciudad de México, Vanguardia Tecnológica 2011. Presentación del trabajo: .El silicio polimorfo nanoestructurado como un nuevo material para el desarrollo de estructuras fotovoltaicas a películas delgadas y en bulto." Fecha: 14 - 17 de marzo 2011 Lugar: WTC, Ciudad de México. Tipo de acreditación: Constancia
- Participación: 11th International Conference on Sustainable Energy Technologies (SET 2012) Presentación del trabajo: "Ionic conductors thin films for solid oxide fuel cells" Fecha: 2 - 5 de septiembre del 2012 Lugar: Vancouver, Canada Tipo de acreditación: Constancia
- Participación: 224th Meeting of The Electrochemical Society Presentación del trabajo: "Growth and Electrical Properties of Nanostructured Ytterbium Stabilized Zirconia Thin Films" Fecha: 27 de octubre al 1º de noviembre del 2013 Lugar: San Francisco California. Tipo de acreditación: Constancia.
- Participación: 4 th International Congress on Alternative Energies, Presentación del trabajo: "Nanostructured ionic conductors thin films for solid oxide fuel cells deposited by ultrasonic spray pyrolysis" Fecha: 15 - 18 de octubre del 2013 Lugar: Ciudad de México Tipo de acreditación: Constancia.
- Participación: VI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum Presentación del trabajo: "Nanostructured Ytterbium Stabilized Zirconia Thin Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis" Fecha: 23 - 27 de septiembre del 2013 Lugar: Mérida, Yucatán. Tipo de acreditación: Constancia.

- Presentación de la plática: "Óxidos metálicos utilizados como conductores iónicos en celdas de combustible de óxido sólido." Fecha: 18 de Noviembre 2010 Lugar: UAM Iztapalapa Tipo de acreditación: Constancia
- Presentación de la plática: "Preparación de películas delgadas de conductores iónicos preparadas por el método de rocío pirolítico ultrasónico." Fecha: 1º de agosto del 2013

Bibliografía

- [1] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5):751–767, Sep 1976.
- [2] M. Hartmanová, E.E. Lomonova, F. Kubel, J. Schneider, V. Buršíková, M. Jergel, V. Navrátil, and F. Kundracik. Relationship between effective ionic radii, structure and electro-mechanical properties of zirconia stabilized with rare earth oxides m_2O_3 ($m=yb, y, sm$). *Journal of Materials Science*, 44(1):234–243, 2009.
- [3] Osamu Yamamoto, Yoshinori Arati, Yasuo Takeda, Nobuyuki Imanishi, Yasumobu Mizutani, Masayuki Kawai, and Yasuhisa Nakamura. SOLID STATE Electrical conductivity of stabilized zirconia with ytterbia and scandia. 79:137–142, 1995.
- [4] H Tuller. Ionic conduction in nanocrystalline materials. *Solid State Ionics*, 131(1-2):143–157, June 2000.
- [5] Malkeshkumar Patel, Indrajit Mukhopadhyay, and Abhijit Ray. Study of the junction and carrier lifetime properties of a spray-deposited czts thin-film solar cell. *Semiconductor Science and Technology*, 28(5):055001, 2013.
- [6] Nicolae Scarlat, Jean-François Dallemand, Fabio Monforti-Ferrario, Manjola Banja, and Vincenzo Motola. Renewable energy policy framework and bioenergy contribution in the European Union – An overview from National Renewable Energy Action Plans and Progress Reports. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51:969–985, 2015.
- [7] Theo Elmer, Mark Worall, Shenyi Wu, and Saffa B. Riffat. Fuel cell technology for domestic built environment applications: State of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42:913 – 931, 2015.

- [8] A. Boudghene Stambouli. Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(9):4507 – 4520, 2011.
- [9] Albert Tarancón. Strategies for Lowering Solid Oxide Fuel Cells Operating Temperature. *Energies*, 2(4):1130–1150, November 2009.
- [10] Minfang Han, Xiuling Tang, Huiyan Yin, and Suping Peng. Fabrication, microstructure and properties of a ysz electrolyte for sofcs. *Journal of Power Sources*, 165(2):757 – 763, 2007.
- [11] Masaya Yano, Atsuko Tomita, Mitsuru Sano, and Takashi Hibino. Recent advances in single-chamber solid oxide fuel cells: A review. *Solid State Ionics*, 177(39–40):3351 – 3359, 2007.
- [12] Anna Evans, Anja Bieberle-Hütter, Jennifer L.M. Rupp, and Ludwig J. Gauckler. Review on micro-fabricated micro-solid oxide fuel cell membranes. *Journal of Power Sources*, 194(1):119 – 129, 2009. {XIth} Polish Conference on Fast Ionic Conductors 2008.
- [13] I. Garbayo, A. Tarancón, J. Santiso, F. Peiró, E. Alarcón-LLadó, A. Cavallaro, I. Gràcia, C. Cané, and Neus Sabaté. Electrical characterization of thermomechanically stable {YSZ} membranes for micro solid oxide fuel cells applications. *Solid State Ionics*, 181(5–7):322 – 331, 2010.
- [14] S. Heiroth, T. Lippert, A. Wokaun, M. Döbeli, J.L.M. Rupp, B. Scherrer, and L.J. Gauckler. Yttria-stabilized zirconia thin films by pulsed laser deposition: Microstructural and compositional control. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(2):489 – 495, 2010. Electroceramics {XI} Special Issue.
- [15] Daniel Roehrens, Feng Han, Markus Haydn, Wolfgang Schafbauer, Doris Sebold, Norbert H. Menzler, and Hans Peter Buchkremer. Advances beyond traditional {SOFC} cell designs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(35):11538 – 11542, 2015.
- [16] N. Preux, A. Rolle, and R.N. Vannier. 12 - electrolytes and ion conductors for solid oxide fuel cells (sofcs). In John A. Kilner, Stephen J. Skinner, Stuart J.C. Irvine, and Peter P. Edwards, editors, *Functional Materials for Sustainable Energy Applications*, Woodhead Publishing Series in Energy, pages 370 – 401. Woodhead Publishing, 2012.
- [17] Nernst lamp glower. *Journal of the Franklin Institute*, 155(2):102 –, 1903.
- [18] W. Hayes. Crystals with the fluorite structure : electronic, vibrational, and defect properties. *Clarendon Press, Oxford*, 1974.

- [19] Tarancón. A. Strategies for Lowering Solid Oxide Fuel Cells Operating Temperature. *Energies*, 2(4):1130–1150, November 2009.
- [20] D. Beckel, a. Bieberle-Hütter, a. Harvey, a. Infortuna, U.P. Muecke, M. Prestat, J.L.M. Rupp, and L.J. Gauckler. Thin films for micro solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 173(1):325–345, November 2007.
- [21] S. Chandra. Superionics solids: Principles and applications. *North Holland Publishing Company*, 1981.
- [22] D. Bingham. An approximation to the calculation of the force in molecular dynamic simulations. *Computer Physics Communications*, 43(2):203 – 207, 1987.
- [23] C. Richard A. Catlow. Atomistic mechanisms of ionic transport in fast-ion conductors. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 86:1167–1176, 1990.
- [24] E.R. Andrievskaya. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(12):2363 – 2388, 2008. Papers Presented at the Second International Workshop on Directionally Solidified Eutectic Ceramics Directionally Solidified Eutectic Ceramics Workshop {II}.
- [25] M. Mogensen, D. Lybye, N. Bonanos, P.V. Hendriksen, and F.W. Poulsen. Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides. *Solid State Ionics*, 174(1–4):279 – 286, 2004. Solid State Ionics Dokiya Memorial Special Issue.
- [26] Nguyen Q. Minh. Ceramic fuel cells. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(3):563–588, 1993.
- [27] B.R. Pamplin. Spray pyrolysis of ternary and quaternary solar cell materials. *Progress in Crystal Growth and Characterization*, 1(4):395 – 403, 1979.
- [28] J.C. Joubert M. Langlet. Chemistry of advanced materials. *Blackwell Scientific Publications, Oxford*, 1993.
- [29] Peredins D, Wilhelm O., and Gauckler L. Pratsinis S. Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 474(1-2):84–95, 2005.
- [30] Wilhelm O., Pratsinis S., Perednis D., and Gauckler L. Electrospray and pressurized spray deposition of yttria-stabilized zirconia films. *Thin Solid Films*, 479(1-2):121–129, 2005.

- [31] Kosacki I. Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films. *Solid State Ionics*, 136-137(1-2):1225–1233, November 2000.
- [32] J. S. Ahn, M. A. Camaratta, D. Pergolesi, K. T. Lee, H. Yoon, B. W. Lee, D. W. Jung, E. Traversa, and E. D. Wachsman. Development of high performance ceria/bismuth oxide bilayered electrolyte sofc's for lower temperature operation. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(3):B376–B382, 2010.
- [33] Anil V. Virkar. Theoretical Analysis of Solid Oxide Fuel Cells with Two-Layer, Composite Electrolytes: Electrolyte Stability. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(5):1481–1487, 1991.
- [34] Jennifer L.M. Rupp and Ludwig J. Gauckler. Microstructures and electrical conductivity of nanocrystalline ceria-based thin films. *Solid State Ionics*, 177(26-32):2513 – 2518, 2006. Solid State Ionics 15: Proceedings of the 15th International Conference on Solid State Ionics, Part {II}.
- [35] Mario F. García-Sánchez, Armando Ortiz, Guillermo Santana, Monserrat Bizarro, Juan Peña, Francisco Cruz-Gandarilla, Miguel A. Aguilar-Frutis, and Juan C. Alonso. Synthesis and characterization of nanostructured cerium dioxide thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(1):155–160, 2010.
- [36] P Knauth. Ionic and electronic conduction in nanostructured solids: Concepts and concerns, consensus and controversies. *Solid State Ionics*, 177(26-32):2495–2502, October 2006.
- [37] I Riess. Mixed ionic–electronic conductors—material properties and applications. *Solid State Ionics*, 157(1-4):1–17, February 2003.
- [38] J Jamnik and J Maier. Defect chemistry and chemical transport involving interfaces. *Solid State Ionics*, 119(1-4):191–198, April 1999.
- [39] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, 15(2):627–637, 1966.
- [40] John T. S. Irvine, Derek C. Sinclair, and Anthony R. West. Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy. *Advanced Materials*, 2(3):132–138, 1990.
- [41] Jean-Baptiste Jorcin, Mark E. Orazem, Nadine Pébère, and Bernard Tribollet. {CPE} analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51(8-9):1473 – 1479, 2006. Elec-

trochemical Impedance Spectroscopy Selection of papers from the 6th International Symposium (EIS 2004) 16-21 May 2004, Cocoa Beach, FL, {USA}.

- [42] R. Rajan and A.B. Pandit. Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomisation. *Ultrasonics*, 39(4):235 – 255, 2001.
- [43] Santana G. Fandino J. Bizarro S. M García-Sánchez M., Ortiz J. and Alonso J. Cruz G. Nanostructured YSZ thin films for solid oxide fuel cells deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Solid State Ionics*, 179(7-8):243–249, 2008.
- [44] M. Harris, H.A. Macleod, S. Ogura, E. Pelletier, and B. Vidal. The relationship between optical inhomogeneity and film structure. *Thin Solid Films*, 57(1):173 – 178, 1979.
- [45] A. Hartridge, M. Ghanashyam Krishna, and A. K. Bhattachayra. Optical properties of nanocrystalline ytterbia doped zirconia thin films. *International Journal of Modern Physics B*, 14(09):1017–1024, 2000.
- [46] M. Jouanne, J. F. Morhange, M. A. Kanehisa, E. Haro-Poniatowski, G. A. Fuentes, E. Torres, and E. Hernández-Tellez. Structural transformations in nanosized zirconium oxide. *Phys. Rev. B*, 64:155404, Sep 2001.
- [47] Jennifer L.M. Rupp. Ionic diffusion as a matter of lattice-strain for electroceramic thin films. *Solid State Ionics*, 207:1–13, January 2012.
- [48] Xin Guo. Can we achieve significantly higher ionic conductivity in nanostructured zirconia? *Scripta Materialia*, 65(2):96–101, July 2011.
- [49] Akihiro Kushima and Bilge Yildiz. Oxygen ion diffusivity in strained yttria stabilized zirconia: where is the fastest strain? *J. Mater. Chem.*, 20:4809–4819, 2010.
- [50] M Mogensen, D Lybye, N Bonanos, P Hendriksen, and F Poulsen. Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides. *Solid State Ionics*, 174(1-4):279–286, October 2004.
- [51] B Steele. Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C. *Solid State Ionics*, 129(1-4):95–110, April 2000.

- [52] E. Ruiz-Trejo, J.D. Sirman, Yu.M. Baikov, and J.A. Kilner. Oxygen ion diffusivity, surface exchange and ionic conductivity in single crystal gadolinia doped ceria. *Solid State Ionics*, 113–115(0):565 – 569, 1998.
- [53] Jin-Ha Hwang, D.S. McLachlan, and T.O. Mason. Brick layer model analysis of nanoscale-to-microscale cerium dioxide. *Journal of Electroceramics*, 3(1):7–16, 1999.
- [54] Gauckler L. RUPP J. Microstructures and electrical conductivity of nanocrystalline ceria-based thin films. *Solid State Ionics*, 177(26-32):2513–2518, 2006.
- [55] Joachim Maier. Defect chemistry and ion transport in nanostructured materials: Part ii. aspects of nanoionics. *Solid State Ionics*, 157(1–4):327 – 334, 2003. Proceedings of the 6th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT).
- [56] Effect of sintering temperature on the microstructure, roughness and electrochemical impedance of electrophoretically deposited ysz electrolyte for sofc. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(17):9420 – 9426, 2010. The 1st Iranian Conference On Hydrogen and Fuel Cell.
- [57] J. Tauc.
- [58] Xiaoli Zhao, Jie Jin, Jui-Ching Cheng, Jyh-Wei Lee, Kuo-Hong Wu, Kuo-Cheng Lin, Jung-Ruey Tsai, and Kou-Chen Liu. Structural and optical properties of zirconia thin films deposited by reactive high-power impulse magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 570, Part B(0):404 – 411, 2014. {TACT} 2013 International Thin Films Conference.